

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

**EFFECTOS DE LA CONTAMINACION ATMOSFERICA  
SOBRE EL PATRIMONIO HISTORICO**

**Dèposición de compuestos orgánicos y formación de costras  
negras sulfatadas**

**BERNARDO HERMOSIN CAMPOS**

TESIS DOCTORAL

Facultad de Química

Noviembre de 1995



**EFFECTOS DE LA CONTAMINACION ATMOSFERICA SOBRE EL  
PATRIMONIO HISTORICO**

**Deposición de compuestos orgánicos y formación de costras negras  
sulfatadas**

Tesis presentada por Bernardo Hermosín Campos  
para optar al Grado de Doctor en  
Ciencias Químicas por la Universidad de Sevilla

Sevilla, a 17 de Noviembre de 1995

Vº Bº El Director

Fdo. *Cesáreo Sáiz Jiménez*  
Profesor de Investigación  
del Consejo Superior de  
Investigaciones Científicas

Vº Bº El Tutor

Fdo. *Manuel Gómez Guillén*  
Catedrático de Química Orgánica  
Facultad de Ciencias Químicas  
Universidad de Sevilla

*A mi familia*

## AGRADECIMIENTOS

*Este trabajo ha sido realizado en el Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla del Consejo Superior de Investigaciones Científicas.*

*El autor desea expresar su más sincero agradecimiento a las siguientes personas:*

*Al Prof. Dr. D. Cesáreo Sáiz Jiménez porque con su esfuerzo y argumentos hizo posible que pudiera trabajar a su lado y bajo cuya dirección se ha efectuado el presente trabajo, habiendo constituido sus orientaciones piezas fundamentales para su realización. Le agradezco su inestimable ayuda en la elaboración y discusión de los resultados así como su constante apoyo moral y material durante la realización de los mismos.*

*Al Prof. Dr. D. Manuel Gómez Guillén, Catedrático de Química Orgánica de la Universidad de Sevilla, por actuar gentilmente como Ponente de esta Tesis.*

*Al Dr. D. Manuel Hoyos Gómez, Investigador Científico del Consejo Superior de Investigaciones Científicas y Director del Instituto de Ciencias Naturales de Madrid por su inestimable participación en la realización de los análisis petrográficos y mineralógicos de las muestras.*

*A mis compañeros, el Dr. D. José Julio Ortega Calvo, reciente Colaborador Científico del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, y a D. Xavier Ariño Vila por su colaboración y apoyo en todo momento.*

*A los Dres. D. Juan Cornejo Suero y D<sup>a</sup>. M<sup>a</sup> del Carmen Hermosín Gaviño por su cariño y afecto, así como por ser las personas responsables que pusieron los pilares para que me dedicara a las tareas investigadoras dentro del Consejo Superior de Investigaciones Científicas.*

*A todos mis compañeros del Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla, que de una manera u otra contribuyeron a la realización de este trabajo, y en especial al Dr. D. José Carlos del Río, por sus consejos y por su reiterada insistencia en la finalización de esta Tesis.*

I. INTRODUCCION .....	5
I.1. DEPOSICION SUPERFICIAL DE CONTAMINANTES ATMOSFERICOS. ....	8
I.1.1. Mecanismo de deposición seca .....	9
I.1.2. Deposición húmeda .....	10
I.1.3. Importancia de las características superficiales de la piedra .....	11
I.1.4. Mecanismo de deterioro de la piedra y formación de costras negras .....	11
I.2. COMPUESTOS ORGANICOS EN LA ATMOSFERA Y SU ORIGEN .....	14
I.2.1. Gases .....	16
I.2.2. Compuestos volátiles (C <sub>4</sub> a C <sub>15</sub> ) .....	17
I.2.3. Lípidos (C <sub>10</sub> a > C <sub>40</sub> ) .....	18
I.2.3.1. Hidrocarburos (Ceras, terpenos) .....	18
I.2.3.2. Hidrocarburos policíclicos aromáticos .....	19
I.2.3.3. Acidos y Cetonas .....	20
I.2.3.4. Alcoholes .....	20
I.2.3.5. Otras clases de compuestos .....	21
I.2.4. Acidos fúlvicos y húmicos .....	21
I.2.5. Humina, Kerógeno, Detritus o Materia Orgánica Residual .....	22
I.3. CRITERIOS DIAGNOSTICOS PARA EL ORIGEN DE LOS COMPUESTOS ORGANICOS EN LA ATMOSFERA .....	22
I.3.1. Comparación de series homólogas .....	23
I.3.2. Marcadores moleculares .....	26
I.4. ANALISIS DE COMPUESTOS ORGANICOS .....	27

I.4.1. Cromatografía de gases. . . . .	28
I.4.2. Espectrometría de masas . . . . .	30
I.4.3. Cromatografía de gases-espectrometría de masas . . . . .	34
I.4.4. Análisis de muestras complejas, insolubles y/o poli- méricas . . . . .	37
I.4.5. Pirólisis . . . . .	40
I.4.6. Pirólisis/metilación simultánea . . . . .	48
I.5. OBJETIVO DE LA TESIS . . . . .	53
II. MATERIALES Y METODOS . . . . .	55
II.1. MATERIALES . . . . .	57
II.1.1. Costra negra de la balaustrada superior del edificio Custom House (Dublín) . . . . .	57
II.1.2. Costra negra de la escalinata anexa a la estatua del Conde de Belliard (Bruselas) . . . . .	57
II.1.3. Costra negra de los pilares de la verja del Palacio Barberini (Roma) . . . . .	57
II.1.4. Costra negra de la Puerta del Príncipe de la Catedral de Sevilla . . . . .	58
II.1.5. Hollín de diesel . . . . .	58
II.2. METODOS . . . . .	63
II.2.1. Técnicas petrográficas . . . . .	63
II.2.2. Técnicas de identificación mineralógica . . . . .	63
II.2.3. Análisis orgánico . . . . .	64
II.2.4. Cuantificación . . . . .	65
II.2.5. Reactivos . . . . .	66



IV. DISCUSION .....	139
IV.1. EFECTOS DE LA CONTAMINACION ATMOSFERICA SOBRE LOS MONUMENTOS .....	141
IV.2. FORMACION DE COSTRAS NEGRAS .....	149
IV.3. COMPUESTOS ORGANICOS EN HOLLIN Y COSTRAS NEGRAS .....	154
V. CONCLUSIONES .....	167
VI. BIBLIOGRAFIA .....	171



## **I. INTRODUCCION**

Hoy en día, existe una gran preocupación en la sociedad en todo lo referente a la conservación del patrimonio cultural e histórico que ha llegado hasta nuestros días.

Es evidente que, para poder abordar adecuadamente un proceso de conservación o restauración, es necesario efectuar previamente un estudio del material deteriorado, así como de las causas y mecanismos que han ocasionado (u ocasionan) la alteración. Esto obliga a un análisis exhaustivo del material, de los agentes causantes de la alteración y de los productos que se hayan podido formar como consecuencia de la interacción entre los elementos agresivos y el material original.

En los últimos años, el deterioro de edificios y monumentos históricos es uno de los problemas que más está sensibilizando a la sociedad. Los edificios y monumentos están sometidos a la acción continua de los agentes atmosféricos (acción mecánica), animales y plantas (acción biológica) y de todos los compuestos que se encuentran en la atmósfera que los rodea y que puedan interaccionar con ellos (acción química).

Rosvall (1988) cuantificó los daños en los materiales empleados en edificios históricos y monumentos, tales como piedras, ladrillos, tejas, morteros, vidrieras, etc., concluyendo que la contaminación atmosférica era una importante fuente de pérdidas económicas en áreas urbanas.

La piedra se ha utilizado ampliamente desde hace siglos como material básico en la construcción de obras monumentales. Las estructuras de piedra, aún siendo más duraderas que las de otros materiales están sometidas al ataque por agentes naturales, si bien los daños se producen generalmente en el transcurso de largos períodos de tiempo. Sin embargo, las actividades de la sociedad industrializada han contribuido a una aceleración drástica de la degradación de estructuras pétreas pertenecientes a obras históricas, hasta el punto que, en muchos casos, es posible percibir claramente en una sola generación, la alteración de monumentos construidos hace centurias e incluso milenios.

Ello se debe a que cientos de compuestos químicos son emitidos directa o indirectamente a la atmósfera debido a las actividades industriales y urbanas. Estos contaminantes atmosféricos son, finalmente, transferidos a diversos reservorios como las aguas continentales y marinas, los sedimentos y los suelos.

Se sabe que el destino de los contaminantes atmosféricos está determinado por procesos físicos, químicos y fotoquímicos que tienen lugar en la atmósfera durante su tiempo de residencia. Estos procesos atmosféricos influyen en la naturaleza de la captura de estos contaminantes en sumideros o reservorios, donde son transformados, inmovilizados o encapsulados (Schroeder y Lane, 1988).

Los edificios, monumentos y estatuas expuestos al aire libre también actúan como reservorios de compuestos químicos atmosféricos, los cuales se acumulan en las superficies en zonas frecuentemente mojadas por el agua de lluvia pero no lavadas por ella. Los procesos de deposición húmeda y seca combinadas con el crecimiento de los cristales de yeso da lugar a la formación de eflorescencias, pátinas o costras negras, en las cuales los aerosoles, las esporas, el polen, el polvo y toda clase de materia particulada se encuentra atrapada por la matriz mineral.

### **I.1. DEPOSICION SUPERFICIAL DE CONTAMINANTES ATMOSFERICOS.**

El conocimiento de la dispersión y transporte por los vientos de los contaminantes atmosféricos cerca de los edificios y su transferencia a las superficies de los monumentos receptores es esencial para el estudio del deterioro de la piedra. La característica de un aerosol atmosférico está determinada fundamentalmente por el tamaño aerodinámico de las partículas. El tiempo de residencia depende predominantemente de este parámetro; los procesos físicos, la agregación y la sedimentación igual que los procesos químicos como la interacción gas-sólido y la solubilidad son también importantes. La deposición superficial de contaminantes atmosféricos se

atribuye generalmente a deposición química por precipitación. La deposición directa en áreas contaminadas de  $\text{SO}_2$  (deposición seca) puede ser el proceso dominante de eliminación. En superficies expuestas de monumentos localizados cerca de las fuentes de los contaminantes, donde los niveles de contaminación son elevados, podemos predecir que los mecanismos de deposición seca depositan al menos la misma cantidad de material que los húmedos, reteniéndose especialmente en capiteles, superficies labradas y bajo cornisas, que se encuentran protegidas del impacto directo de la lluvia.

### 1.1.1. Mecanismo de deposición seca

El fenómeno de deposición seca consiste en la acumulación en la superficie de la piedra del contaminante atmosférico desde la atmósfera, transportado por los vientos y por turbulencias. El mecanismo de transporte depende fundamentalmente del tamaño de partícula. Para partículas muy pequeñas, menores de  $0,1 \mu\text{m}$ , la aproximación a la superficie es por difusión molecular (browniano). Para aquellas la superficie de la pared es un perfecto sumidero y una vez que entra en contacto con ella son eficientemente retenidas por fuerzas de van der Waals. Las partículas mayores de  $20 \mu\text{m}$  se depositan por sedimentación gravitacional cuando el aire no está en movimiento o por impacto inercial cuando está en movimiento. La eficiencia de su captura depende de su forma y la estructura de la superficie en el punto de impacto. Para partículas de tamaño intermedio desde  $0,5 \mu\text{m}$  a  $10 \mu\text{m}$ , el coeficiente de deposición turbulenta prevalece sobre el browniano.

La integridad del proceso de deposición de partícula puede modificarse si las partículas transportan carga electrostática.

Según Garland (1978), la deposición seca es capaz de eliminar las partículas grandes de la atmósfera en 2 ó 3 días, pero requieren varias semanas para eliminar la fracción más importante del orden del submicras. Hay mecanismos para la eliminación de tales partículas por la lluvia y esto determina el tiempo de vida del sulfato en la atmósfera. La deposición seca de estas partículas es de poca importancia.

### I.1.2. Deposición húmeda

La deposición húmeda comprende la incorporación de trazas de sustancias en las gotas de las nubes (lluvia) y eliminación por precipitación en la caída (lavado). La incorporación de ciertas sustancias trazas en las nubes y precipitación de elementos lleva a la formación de precipitación ácida, un fenómeno observado durante mucho tiempo en Europa, Estados Unidos y Canadá (Pack, 1974; Georgii et al., 1980). La eficiencia de la lluvia y del lavado depende de la intensidad de la precipitación, del tamaño de gota, su pH y su temperatura, así como de la distribución vertical de las sustancias en la atmósfera. Los procesos de conversión química en la atmósfera juegan un papel importante en la química de la precipitación y en la deposición húmeda. Si la acidez de la precipitación está por debajo del valor de pH de equilibrio con el  $\text{CO}_2$  atmosférico (pH de 5,6) aquella se encuentra generalmente asociada a niveles elevados de sulfatos y nitratos.

Betz (1976) encontró que la concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  en la lluvia era causada principalmente por la incorporación de partículas en la nube y no por disolución del  $\text{SO}_2$  gaseoso por debajo de la nube. Georgii et al. (1980) asumieron que en atmósferas sin contaminar el  $\text{SO}_2$  eliminado por la lluvia y el lavado es insignificante comparado con la incorporación de aerosoles conteniendo sulfato en la nube y la precipitación de elementos.

La teoría de la limpieza de gases por la lluvia ha sido descrita por Hales (1972). Según esta, el lavado de  $\text{SO}_2$  por la lluvia es función de diversos factores:

- 1.- El tamaño de las gotas y la velocidad de la lluvia.
- 2.- El pH inicial de la lluvia.
- 3.- La concentración de  $\text{SO}_2$ .
- 4.- La magnitud absoluta de la concentración de  $\text{SO}_2$ .

En general, las gotas de lluvia pequeñas  $< 1\text{mm}$  de diámetro se saturan con  $\text{SO}_2$ , mientras las grandes gotas no alcanzan la saturación.

Los procesos de eliminación húmeda en general pueden descomponerse en varios pasos individuales. Estos incluyen la depuración directa de  $\text{SO}_2$ , depuración directa de sulfato y una combinación de reacciones químicas y depuración.

### **I.1.3. Importancia de las características superficiales de la piedra**

Las características de porosidad y rugosidad en la superficie de la piedra juega un papel importante en la eficiencia de la deposición de las partículas. Además, el movimiento de las partículas atmosférica hacia la superficie puede estar fuertemente influenciada por la evaporación o condensación del vapor de agua. Para difusión turbulenta, la velocidad de deposición de las partículas atmosféricas está más influenciada por la presencia de una superficie rugosa que una más lisa. De hecho, la aspereza modifica la turbulencia local, y aumenta sustancialmente el intercambio entre el aire y la superficie y consecuentemente la deposición.

Las partículas del aerosol pueden ser retenidas en la superficie de varias formas, según la rugosidad o tersura de la superficie. En presencia de altas turbulencias, las partículas grandes pueden ser eliminadas de la superficie y volver a la atmósfera. La adhesión de partículas también depende de la cantidad de sustancias adhesivas depositadas en la superficie. Finalmente, si consideramos una superficie en evaporación, la deposición de partículas es despreciable, debido a la capa superior casi laminar que es penetrable solo por difusión browniana. En superficie en condensación, por el contrario, la deposición aumenta fuertemente.

### **I.1.4. Mecanismo de deterioro de la piedra y formación de costras negras**

Tanto la deposición seca como húmeda de contaminantes pueden causar un deterioro significativo de la piedra expuesta. Cuando las concentraciones atmosféricas de contaminantes es elevada, los flujos secos y húmedos pueden ser mayores. Esto es especialmente válido para mecanismos secos, los cuales

están íntimamente relacionados con la calidad del aire en la vecindad inmediata de los receptores superficiales. La deposición seca es más lenta pero más continua que la deposición húmeda. También es posible que la precipitación incidente lave el material previamente depositado por los procesos secos, y en áreas muy contaminadas la lluvia que cae pueda promover la subsiguiente deposición de gases solubles y pequeñas partículas de aquellas áreas que permanecen húmedas.

Durante el día, la fijación de los contaminantes en la piedra pueden ser mayores en las partes frías de las superficies expuestas. La presencia de gradientes de temperatura y humedad cerca de la superficie pueden también promover u obstruir la deposición de partículas. La capa delgada de agua presente en la superficie de la piedra es muy dañina fundamentalmente por dos razones:

- 1.- La concentración del contaminante es muy alta porque la cantidad de agua implicada es pequeña.
- 2.- Estas soluciones contaminadas de elevada concentración y sus productos de reacción pueden quedar durante mucho tiempo en la superficie porque no se eliminan con el lavado.

En las superficies de edificios el agua de lluvia acidificada por  $\text{CO}_2$  y  $\text{SO}_2$  del aire disuelve lentamente la caliza, permitiendo que la suciedad sea lavada. En lugares protegidos de la lluvia, la suciedad puede acumularse como polvo o como estratificación incoherente, que se adhieren a la piedra o se presentan como incrustaciones en la superficie englobadas en una matriz de carbonato y sulfato cálcicos. Estas situaciones diferentes dan un cuadro que llevan a marcados contrastes entre las zonas lavadas y las no lavadas. La deposición por la lluvia es varias veces mayor en las zonas superiores y laterales de las fachada expuestas de un edificio que en el resto de las paredes debido a la deflección del aire y la lluvia. El agua depositada en las superficies de los edificios tienden a ser absorbidas en primer lugar por el material poroso, pero más tarde como la velocidad de deposición excede a la velocidad de absorción, el agua comenzará a resbalar fuera de la pared.

El principal hecho visible en las superficies de las piedras es el grado de oscurecimiento en la superficie. En las superficies expuestas pueden observarse áreas negras, grises y blancas. Las áreas negras se encuentran en zonas protegidas de la acción directa de la lluvia y las superficies se cubren de una costra negra dura compuesta por cristales de sulfato cálcico dihidratado (yeso) mezclado con diversos materiales de origen atmosférico. Entre estos los más abundantes son las partículas carbonáceas negras originadas por la combustión de derivados del petróleo y carbón (tráfico, sistemas de calefacciones domésticas y centrales térmicas), las cuales son activas en la transformación de carbonato cálcico en sulfato cálcico. El mecanismo químico tiene lugar más eficientemente en la superficie de las piedras humedecidas, donde las gotas de lluvia no alcanzan la superficie directamente. La formación de una costra estable depende de la exposición de la superficie a la lluvia. Las superficies ideales son aquellas afectadas por condensación y son fácilmente reconocibles en edificios porque la costra dura está impregnada de hollín. Las costras son raramente contínuas e impermeables al agua; siendo frecuente en ellas las grietas o poros y no suelen constituir una capa de protección. La alta solubilidad del sulfato cálcico con respecto al carbonato cálcico origina grandes cristales de yeso permitiendo la penetración del agua al interior de la piedra. A menudo, bajo la costra aparece la piedra aparentemente sin afectar aunque el deterioro puede continuar bajo la costra, al sufrir recristalizaciones.

Las superficies directamente expuesta a la lluvia presentan el color de la roca original, puesto que los productos de deterioro formados en la superficie de la piedra son lavados continuamente. Estas áreas blancas están aparentemente inalteradas, pero están cubiertas por una muy delgada capa de calcita recristalizada.

Finalmente, de las observaciones de las áreas grises parece que las piedras están cubiertas por un deposito grueso y compacto de partículas de polvo y productos de degradación similares a los observados en las áreas negras. La morfología de la piedra original se mantiene, y la superficie de la piedra esta aparentemente inalterada. En este caso el grosor y la dureza de la capa es menor con respecto a la costra dura negra descrita anteriormente.



Las grandes cantidades de sulfato encontrados en los productos de deterioro depositados en la piedra sugiere que la formación de sulfato se debe a la presencia de compuestos de azufre agresivos. Entre las especies de azufre, la más abundante es el  $\text{SO}_2$  y en áreas urbanas sus emisiones superan en varios ordenes de magnitud las de fuentes naturales. Por lo que está claro que es el  $\text{SO}_2$  el contaminante primario implicado en la formación de sulfato en la piedra.

Hay tres posibles rutas en este proceso:

- 1.- Deposición seca de  $\text{SO}_2$ , que es un mecanismo lento pero continuo.
- 2.- Deposición húmeda de  $\text{SO}_2$  siguiendo las siguientes etapas:
  - a) conversión en sulfato en la fase gas;
  - b) agregación con el sulfato existente en el aerosol por precipitación;
  - c) deposición en la superficie.
- 3.- Deposición húmeda de  $\text{SO}_2$  siguiendo las etapas:
  - a) absorción en agua por precipitación;
  - b) oxidación en la fase acuosa del  $\text{SO}_2$  disuelto;
  - c) deposición en la superficie.

## **I.2. COMPUESTOS ORGANICOS EN LA ATMOSFERA Y SU ORIGEN**

Los compuestos orgánicos presentes en la atmósfera pueden estar en forma gaseosa o formando parte de los aerosoles. El origen de estos compuestos puede derivar de fuentes biogénicas naturales, geológicas (combustibles fósiles) y sintéticas (antropogénicas) (Simoneit y Mazurek, 1981). La composición de los compuestos orgánicos en los aerosoles atmosféricos depende de las fuentes de emisiones.

Los aerosoles que se encuentran en la troposfera se originan principalmente a partir de:

- 1.- Materiales de origen biológico de los continentes y océanos, incluyendo los principales componentes antropogénicos.
- 2.- Materiales de origen inorgánico de la litosfera, incluyendo la volcánica.
- 3.- Una contribución menor de material extraterrestre, el cual es fundamentalmente material inorgánico.

Las emisiones naturales constituyen el 90 % de los aerosoles atmosféricos totales frente a los aerosoles antropogénicos. Así, la erosión del viento y la emisión de gases de origen biológico son los mecanismos dominantes que introducen materia orgánica biogénica natural en la atmósfera. Solapada con este fondo está la materia orgánica derivada de actividad antropogénica como son las emisiones y los vertidos, los procesos industriales y agrícolas, y la combustión.

La materia orgánica en la geosfera, es decir, en la atmósfera, hidrosfera y litosfera (en este caso, fundamentalmente sedimentos y suelos), puede dividirse en las siguientes categorías:

- Gases: comprende hidrocarburos de 1 a 8 átomos de carbono, constituye una cantidad minoritaria del carbono orgánico.
- Lípidos (bitumen): hidrocarburos mayores de 8 átomos de carbono, comprende una cantidad minoritaria, con un máximo de un 10 %.
- Humatos (y fulvatos): componentes macromoleculares de peso molecular entre  $10^3$  a  $10^6$ . Representa una cantidad variable de materia orgánica en la geosfera.
- Kerógeno (humina o detritus): de estructura macromolecular, de mayor peso molecular que los humatos. Representa la mayor cantidad de carbono de la geosfera.

Naturalmente estas categorías se basan en los límites impuestos para la separación e identificación de los compuestos por los procedimientos analíticos usuales.

### I.2.1. Gases

Consideramos gases aquellos compuestos que tienen un número de átomos de carbono entre  $C_1$  a  $C_6$ . No se considera el CO ni el  $CO_2$ . Los compuestos mal olientes como el  $H_2S$  biogénico y los mercaptanos tampoco se tienen en cuenta por considerarse inorgánicos.

El compuesto orgánico gaseoso más abundante es el metano. Alrededor del 80 % del metano total es de origen biogénico reciente y el resto procede de fuentes fósiles.

También se han detectado en la atmósfera hidrocarburos gaseosos de mayor peso molecular (Graedel, 1978); sin embargo, las fuentes de los hidrocarburos saturados de  $C_2$  a  $C_6$  átomos de carbono son fundamentalmente de origen antropogénico. La actividad microbiana genera así mismo trazas de hidrocarburos gaseosos de  $C_2$  a  $C_4$  (Babich *et al.*, 1974).

Los hidrocarburos gaseosos reactivos también tienen un origen múltiple y constan de olefinas e hidrocarburos aromáticos de bajo peso molecular. Las fuentes predominantes son de origen antropogénico, especialmente de la combustión incompleta y de emisiones de microorganismos y plantas superiores (Rasmussen, 1972; Babich *et al.*, 1974; Rasmussen *et al.*, 1975). Las principales emisiones biológicas son etileno e isopreno (Rasmussen, 1970).

Los gases orgánicos polares se han identificado tanto procedentes de fuentes naturales como antropogénicas. Se han detectado acetona y *n*-butanol en masas de aire ártico, atribuidos a la fermentación microbiológica de la biomasa de la tundra (Cavanagh *et al.*, 1969). Las plantas emiten compuestos volátiles o aromas, como aldehidos de  $C_2$  a  $C_4$ , cetonas cíclicas y ácidos de  $C_1$  a  $C_4$  y sus ésteres (Chester *et al.*, 1970).

El cloruro de metilo es muy ubicuo en el ambiente y es el halocarbonado más abundante en la atmósfera (Lovelock, 1975; Singh *et al.*, 1979), siendo un producto de fermentación microbiana.

### I.2.2. Compuestos volátiles (C<sub>4</sub> a C<sub>15</sub>)

Went (1960) sugirió hace más de treinta años la importancia potencial de la vegetación como principal fuente de los hidrocarburos atmosféricos, indicando que el isopreno y sus derivados, los terpenos, eran emitidos por las plantas y reaccionaban en la atmósfera, lo que fue confirmado posteriormente por Rasmussen y Went (1965).

Diversas especies de plantas emiten cantidades apreciables de compuestos orgánicos volátiles a la atmósfera (Rasmussen, 1972; Robinson, 1978). El hemiterpeno isopreno (2-metil-1,3-butadieno) ha sido identificado como una emisión de los bosques de árboles dominantes en América de Norte, y también de otras especies de plantas (Rasmussen, 1970). Otros compuestos importantes emitidos son los monoterpenos (C<sub>10</sub>), donde el  $\alpha$ -pineno,  $\beta$ -pineno, limoneno, cineol, mirceno, *p*-cimeno,  $\alpha$ -felandreno y canfeno son los constituyentes predominantes (Rasmussen, 1972; Holzer *et al.*, 1977). Estas emisiones varían según las especies y dependen de la madurez de la planta y de la temperatura ambiente (Rasmussen, 1972).

A pesar del predominio de tales emisiones, la dilución atmosférica y las reacciones evitan la acumulación de estos compuestos. Los terpenos sufren reacciones fotoquímicas con NO<sub>x</sub>, originando una gran cantidad de productos de reacción en los aerosoles. Entre ellos se encuentran aldehidos, alcoholes, ácidos, peróxidos, ésteres y también dímeros y trímeros. De esta forma, los terpenos pueden fotooxidarse y polimerizarse rápidamente, causando la eliminación de la carga total de los aerosoles. Esta polimerización produce carbón orgánico particulado (Jaenicke, 1978). También pueden eliminarse mediante metabolismo microbiano (Rasmussen y Hutton, 1972).

Otros componentes orgánicos volátiles de origen biogénico pueden llegar a ser importantes bajo ciertas condiciones ambientales. Los hidrocarburos con número par de átomos de carbono tales como 2-metilbutano, 2- y 3-metilpentano, y hexano principalmente se consideran como volátiles de plantas (Nicholas, 1973). Sin embargo, estos alcanos y otros análogos entre C<sub>4</sub> y C<sub>15</sub> (hidrocarburos del rango de la gasolina) derivan fundamentalmente de fuentes antropogénicas (Graedel, 1978). Se han caracterizado aldehidos y

olefinas en el rango de  $C_1$  a  $C_{14}$ , metilalcan-2-onas, alcanonas ramificadas, alcoholes grasos, y ácidos grasos en el rango de  $C_4$  a  $C_{18}$  y diversos ésteres, en mezclas de compuestos volátiles de plantas (Graedel, 1978; Nicholas, 1973). Estos pueden distinguirse de los no biogénicos por su rango de distribución y por el número de carbonos predominantes.

### I.2.3. Lípidos ( $C_{10}$ a $> C_{40}$ )

Los lípidos de aerosoles comprenden la materia orgánica soluble en solventes. Están constituidos por:

#### I.2.3.1. Hidrocarburos (*Ceras, terpenos*)

La primera caracterización química de los hidrocarburos de ceras de plantas epicuticulares superiores fue realizada por Arpino *et al.* (1972). Estos identificaron *n*-alcanos en el rango de  $C_{21}$  a  $C_{33}$  con un predominio de número de carbonos impares, siendo las cutículas de las agujas de pinos y no las condensaciones o reacciones en fase vapor la fuente propuesta. Estas partículas son liberadas en la atmósfera directamente por agitación mecánica. Posteriormente se ha demostrado que la distribución de *n*-alcanos en el rango de  $C_{16}$  a  $C_{35}$ , con un fuerte predominio de número de carbonos impares sobre pares y concentraciones máximas a  $C_{27}$ ,  $C_{29}$  o  $C_{31}$ , es típica de las ceras de plantas superiores (Simoneit, 1977a; Simoneit *et al.*, 1977; Simoneit y Eglinton, 1977).

Se han identificados, así mismo, terpenos en aerosoles. Los diterpenoides se han encontrado en la geosfera y algunos diterpenoides tricíclicos han sido propuestos como marcadores moleculares de resinas de plantas (Simoneit, 1977b). En aerosoles rurales del norte de California se han encontrado dehidroabietano y dehidroabietina, con trazas de sesquiterpenoides derivados del cadaleno y tetrahidrocadalenos, reteno, simonelita, bisnordehidroabietina, 13-metilpodocarpa-9,11,13-trieno y abietano (Simoneit, 1980). Estos terpenos tienen su origen en las resinas de coníferas.

Aunque se han identificado triterpanos en aerosoles, estos son residuos geológicamente maduros derivados del petróleo y no tienen un origen biológico reciente.

#### *1.2.3.2. Hidrocarburos policíclicos aromáticos*

Los hidrocarburos policíclicos aromáticos tienen principalmente un origen antropogénico, petrogénico o pirogénico. Sin embargo, el perileno puede ser un producto diagenético de origen biológico (Simoneit y Mazurek, 1988).

En aerosoles se han identificado los principales hidrocarburos policíclicos aromáticos de elevado peso molecular: fluoranteno, pireno, benz(a)antraceno, criseno, benzofluorantenos, benzo(e)pireno, benzo(a)pireno, dibenzantracenos, benzo(ghi)perileno y coroneno. Los análogos sin sustituir son siempre dominantes. Los hidrocarburos policíclicos aromáticos de más bajo peso molecular (volátiles) de los aerosoles comprenden sobre todo los derivados sin sustituir y los mono- y dialquil-naftaleno, fenantreno, acenafteno, bifenilo, fluoreno y algunas especies heterocíclicas como los dibenzofuranos y dibenzotiofenos.

Los hidrocarburos policíclicos aromáticos de atmósferas urbanas derivan fundamentalmente de la combustión de gasolinas y gasoil y son emitidos por los escapes de los motores de explosión (Colucci y Begeman, 1971) y secundariamente de procesos de combustión de madera y carbón. La eliminación de los hidrocarburos policíclicos aromáticos de los aerosoles parece que ocurre principalmente por fotooxidación más que por ozonización (Fox y Olive, 1979). Los hidrocarburos policíclicos aromáticos también reaccionan con  $\text{NO}_x$  para formar nitro derivados los cuales presentan actividad mutagénica (Pitts *et al.*, 1978). Alrededor de 20 aza-arenos en el rango de la quinolina al azapireno han sido identificados en la fracción básica de aerosoles de la ciudad de Nueva York (Dong *et al.*, 1977a). Los cianoarenos se han identificado en hollín de combustibles ricos en nitrógeno (Krishnan *et al.*, 1979).

### 1.2.3.3. *Ácidos y Cetonas*

Los ácidos grasos se han identificado en materia particulada atmosférica (Simoneit, 1977a; Simoneit, 1980). Aerosoles recogidos sobre el Océano Atlántico y en áreas rurales contenían *n*-ácidos grasos en el rango de C<sub>12</sub> a C<sub>32</sub>, con concentraciones máximas a C<sub>16</sub> y C<sub>24</sub> o C<sub>26</sub> y un fuerte predominio de número de carbonos par sobre impar. El patrón de distribución de los ácidos grasos se ajusta a una fuente dual de residuos microbianos lacustres y/o marinos y de ceras de plantas superiores. También están presentes ácidos grasos insaturados, consistentes en los homólogos C<sub>14:1</sub>, C<sub>16:1</sub>, C<sub>18:1</sub> y C<sub>20:1</sub> que son indicadores de biogénesis reciente.

Los ácidos dicarboxílicos alifáticos en el rango del C<sub>3</sub> al C<sub>10</sub> han sido identificados en aerosoles recogidos durante episodios de smog fotoquímico (Grosjean *et al.*, 1978), cuyos precursores parecen ser diversos hidrocarburos cíclicos y olefinas.

De entre los terpenos oxigenados, solo el ácido dehidroabiético ha sido detectado como un componente significativo de los aerosoles rurales de California (Simoneit, 1980). Este es un marcador derivado de la resina de coníferas.

Puesto que las ceras epicuticulares están colonizada por bacterias (Nicholas, 1973; Dong *et al.*, 1977a), es de esperar que los productos de degradación microbiana de las ceras pueda contribuir a los aerosoles. La fracción cetónica de aerosoles de California contienen series homólogas de *n*-aldehidos y *n*-alcan-2-onas (> C<sub>10</sub>) y una cantidad significativa de 6,10,14-trimetilpentadecan-2-ona. Las fuentes de estos compuestos en los aerosoles no es cierta, aunque parecen ser productos de alteración microbiana.

### 1.2.3.4. *Alcoholes*

Los alcoholes han sido encontrados en aerosoles recogidos sobre el Océano Atlántico (Simoneit, 1977a; Simoneit *et al.*, 1977; Simoneit y Eglinton, 1977). Los *n*-alcoholes están en el rango de C<sub>12</sub> a C<sub>14</sub>, con

concentraciones máximas a  $C_{18}$  y  $C_{28}$  y un fuerte predominio de número de carbonos pares sobre impares. La fuente de estos alcoholes es las ceras de las plantas vasculares.

No se han encontrado esteroides en aerosoles oceánicos, pero son componentes del humo del tabaco (Jhonstone *et al.*, 1959) y pueden estar presentes en aerosoles rurales.

#### *1.2.3.5. Otras clases de compuestos*

Otros compuestos lipídicos y clases de compuestos que pueden ser componentes de los aerosoles son ésteres de ceras y fosfolípidos procedentes de detritus microbiano; pigmentos tetrapirrólicos, purinas y pirimidinas; y también aminoácidos, péptidos y carbohidratos de células lisadas y detritus biológico. Estos materiales orgánicos han sido identificados y caracterizados en la geosfera, especialmente en sedimentos recientes (Simoneit, 1978), pero no se han detectado en aerosoles con excepción de los carbohidratos.

Los plaguicidas, aplicados en la agricultura, pasan a la atmósfera directamente durante la aplicación o por volatilización. Son eliminados por diversos mecanismos (Glutfelty, 1978). La reacción fotoquímica es el mecanismo de eliminación primario de los residuos de pesticidas de los aerosoles. Los bifenilos policlorados pasan a los aerosoles y se incorporan al agua y sedimentos sobre amplias áreas geográficas (Eisenreich *et al.*, 1979).

Los ésteres del ácido ftálico han sido encontrados en aerosoles marinos (Giam y Chan, 1976; Giam *et al.*, 1977; Giam *et al.*, 1978). La cafeína también ha sido identificada en muestras de aires de ciertas zonas (Dong *et al.*, 1977b). Su origen se ha atribuido a la ubicuidad de las plantas tostadoras de café en áreas urbanas.

#### **1.2.4. Ácidos fúlvicos y húmicos**

Los ácidos fúlvicos y húmicos se extraen del suelo mediante soluciones de agentes alcalinos como NaOH, y no se han aislados de los aerosoles. Puesto



que el suelo y paleosuelos pueden formar aerosoles por la acción erosiva del viento, es bastante probable que algo de materia orgánica en forma de ácidos fúlvicos y húmicos sea un componente de tales aerosoles, especialmente en vientos o tormentas de elevada intensidad.

### **I.2.5. Humina, Kerógeno, Detritus o Materia Orgánica Residual**

La fracción de carbono orgánico macromolecular presente en aerosoles no se ha clasificado en función de las fuentes. Es probable que esta fracción de carbono orgánico residual (por ejemplo la materia orgánica que queda después de la extracción de lípidos y la eliminación de ácido fúlvico y húmico) consista principalmente en hollín y detritus biogénico.

La introducción de carbón en la atmósfera procedente del incendio de bosques y otros restos biológicos ha sido estudiado por Fahnestock (1979) y Griffin y Goldberg (1979). El residuo carbonáceo de la combustión consiste en carbón elemental que aún retiene algo de su morfología original. Se ha utilizado la microscopía electrónica de barrido para la elucidación parcial de tales partículas carbonáceas y la determinación de su origen.

Otros componentes de los aerosoles, transportados por el viento, son polen, bacterias, virus, esporas de líquenes y hongos, algas microscópicas y protozoos.

## **I.3. CRITERIOS DIAGNOSTICOS PARA EL ORIGEN DE LOS COMPUESTOS ORGANICOS EN LA ATMOSFERA**

Los compuestos orgánicos y partículas de carbón orgánico residual (hollín) son las fracciones dominantes en áreas urbanas y remotas. Las fracciones de lípidos tienen concentraciones elevadas en áreas urbanas, concentraciones intermedias en áreas rurales, y bajas sobre los océanos. Lo mismo sucede con el carbono orgánico residual y el carbono orgánico total en fase vapor. Esta gran carga de contaminación urbana es fundamentalmente

debida a los residuos de la combustión incompleta de los combustibles fósiles y a los procesos industriales.

Los materiales biogénicos pueden distinguirse de los residuos pirogénicos y antropogénicos mediante diversos criterios diagnósticos:

- por comparación de series homólogas,
- identificación de marcadores moleculares, y
- por las propiedades de la materia orgánica macromolecular.

Distintas fuentes antropogénicas de los aerosoles pueden también distinguirse mediante el análisis de lípidos y el carbón orgánico residual. Hay, sin embargo, algún solapamiento de categorías como, por ejemplo, emisiones de vehículos de diesel y aceites frente a calefacciones de combustibles fósiles.

### I.3.1. Comparación de series homólogas

La identificación de series de compuestos homólogos (ejemplo, *n*-alcanos, *n*-ácidos grasos, *n*-alcoholes) y la determinación de la proporción de componentes resueltos frente a compuestos sin resolver son usados conjuntamente para definir la magnitud y fuentes probables de los compuestos orgánicos observados. Diversos criterios diagnósticos pueden usarse para este fin (Mazurek y Simoneit, 1984):

- Índice de carbonos preferentes (CPI) (Simoneit, 1978).
- Número máximos de carbonos ( $C_{MAX}$ ).
- Relación de compuestos sin resolver cromatográficamente frente a resueltos (U:R).

En la identificación de las series homólogas de compuestos presentes en los extractos de lípidos, el CPI y el  $C_{MAX}$  son muy útiles para definir una serie homóloga.

El CPI para hidrocarburos y cetonas se define como:

$$CPI = \frac{\sum \text{Homólogos con número de carbonos impar}}{\sum \text{Homólogos con número de carbonos par}}$$

Para el petróleo se toma el rango total:

$$CPI = \frac{\sum C_{13} - C_{35}}{\sum C_{12} - C_{34}}$$

Sin embargo, si se quiere discriminar el origen en los casos de aporte biológico, el rango se divide entre mayor y menor de  $C_{26}$ .

Para algas y bacterias, el rango se divide, y queda:

$$CPI = \frac{\sum C_{11} - C_{25}}{\sum C_{10} - C_{24}}$$

Para las ceras de plantas superiores, el rango se divide entre los siguientes valores:

$$CPI = \frac{\sum C_{27} - C_{35}}{\sum C_{26} - C_{34}}$$

Para ácidos grasos o alcoholes grasos:

$$CPI = \frac{\sum \text{Homólogos con número de carbonos par}}{\sum \text{Homólogos con número de carbonos impar}}$$

El CPI es una medida definitiva de los compuestos sintetizados biológicamente. En el caso de los  $n$ -alcanos se observa el predominio de número de carbonos impar sobre par en cualquier rango, mientras para los  $n$ -ácidos grasos y  $n$ -alcoholes grasos es evidente un predominio par sobre impar. Estas distribuciones proceden de las rutas metabólicas catalizadas por enzimas. Las modificaciones en las estructuras de los  $n$ -ácidos grasos (número de átomos de carbono par) por  $\beta$ -descarboxilación con posterior reducción, o por

reducción parcial del carboxilo terminal, produce los *n*-alcanos (números impares de carbonos) y los *n*-alcoholes (números pares de carbonos), respectivamente.

El CPI es una herramienta de diagnóstico: un valor de CPI elevado ( $> 3$ ) indica una incorporación principal de constituyentes biológicos recientes en las muestras de aerosoles. La mezcla con contaminantes antropogénicos reduce el valor de CPI, de tal forma que valores cercanos a la unidad reflejan una incidencia significativa de compuestos de origen petrogénico.

La determinación del  $C_{MAX}$  también da una indicación del origen de los compuestos. Un  $C_{MAX} \geq C_{27}$  para hidrocarburos refleja una incorporación importante de ceras de plantas superiores, mientras un máximo en número de carbonos más bajo puede indicar una mayor incidencia de fuentes microbiológicas o petrolíferas.

El  $C_{MAX}$  de ácidos grasos y alcoholes grasos puede reafirmar incidencia biogénica reciente debido a que estas clases de compuestos son los componentes principales de las ceras de las plantas. Pero, lo que es aún más importante, puede servir como parámetros regionales de contribuciones de plantas vasculares al ambiente de atmósferas específicas.

Otra herramienta de diagnóstico que puede usarse para evaluar la magnitud de las contribuciones del petróleo a los aerosoles es la relación de los componentes de hidrocarburos sin resolver cromatográficamente frente a los resueltos (U:R). Esta relación está determinada en cromatografía de gases por el área de los compuestos sin resolver por encima del ruido de fondo frente a la suma del área cromatográfica de los *n*-alcanos y otros componentes importantes resueltos. Ejemplos de compuestos sin resolver son las series de naftalenos cíclicos ramificados, mientras las especies resueltas incluyen hidrocarburos isoprenoides y *n*-alcanos. Generalmente, los aerosoles urbanos contienen mayor relación de compuestos derivados del petróleo, mientras los ambientes rurales y mezcla de rurales/urbanos presentan contribuciones variables de origen biológico.

Combinando los datos de CPI,  $C_{MAX}$  y U:R con las cuantificaciones de las fracciones individuales, es posible compilar una información razonablemente discriminante de la cantidad y fuentes probables de los compuestos orgánicos presentes en una región dada.

### I.3.2. Marcadores moleculares

Los marcadores moleculares son compuestos indicadores que pueden utilizarse en correlaciones de fuentes genéticas. Estos compuestos marcadores deben tener:

- 1.- Una aparición restringida y una fuente específica.
- 2.- Estabilidad molecular.
- 3.- Concentraciones adecuadas para la detección analítica.

Los marcadores moleculares se han utilizado como indicadores precisos para residuos de petróleo y para los residuos de ceras de plantas superiores y resinas, los cuales forman parte de los lípidos de aerosoles (Simoneit, 1980; Simoneit *et al.*, 1983; Simoneit y Mazurek, 1981; Simoneit y Mazurek, 1982; Cox *et al.*, 1982).

Las fracciones de hidrocarburos de aerosoles pueden contener marcadores moleculares característicos del petróleo. Estos compuestos son geológicamente maduros y relativamente estables en diversos ambientes. Ejemplos de estos son los triterpanos tricíclicos extendidos, los  $17\alpha(H)$ -hopanos,  $17\alpha(H)$ ,  $18\alpha(H)$ ,  $21\beta(H)$ -28,30-*bis*norhopano y los hidrocarburos isoprenoides pristano y fitano. Los marcadores moleculares pirogénicos que pueden estar presentes en las fracciones de hidrocarburos son los hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAH), donde los análogos sin sustituir son siempre las especies dominantes (Cox *et al.*, 1982).

A diferencia de los hidrocarburos mencionados anteriormente, las fracciones de ácidos y alcoholes grasos contienen compuestos que diagnostican la presencia de material biogénico de origen reciente. Por ejemplo, en la fracción de ácidos grasos, el ácido dehidroabiético, un compuesto derivado de

la resina de coníferas, se usa como un indicador de fuente biogénica (Simoneit, 1977b). Los ácidos grasos de elevado peso molecular ( $C_{24}$  -  $C_{30}$ ) son marcadores moleculares de la contribución de las ceras de plantas superiores. También, en la fracción cetona, cantidades minoritarias de  $C_{12}$  -  $C_{25}$  *n*-alcan-2-onas con predominio de número de carbonos impares indican restos de degradación microbiana de cera de plantas (Simoneit y Mazurek, 1981; Simoneit y Mazurek, 1982).

En muestras de aerosoles también se han observado compuestos más polares como fitosteroles y diversos triterpenoles que son indicadores de ceras de plantas superiores (Simoneit *et al.*, 1983).

#### I.4. ANALISIS DE COMPUESTOS ORGANICOS

El análisis de compuestos orgánicos simples se suele resolver mediante el empleo de técnicas analíticas diversas, tales como la espectroscopía infrarroja, espectroscopía Raman, resonancia magnética nuclear de  $^1H$  o de  $^{13}C$  o espectrometría de masas, que proporcionan la suficiente información molecular, estructural y funcional como para llegar a una elucidación del compuesto en cuestión.

Las mezclas poco complejas también se resuelve de forma adecuada mediante la solubilización en disolventes orgánicos, separación o fraccionamiento de los componentes (cromatografía en capa fina, cromatografía en columna, etc.) y su posterior estudio por cualquier técnica analítica anteriormente mencionada.

Cuando nos encontramos con mezclas más complejas, constituidas por diversos tipos de familias diferentes de compuestos, a veces incluso con una parte no soluble o una matriz mineral o inorgánica, se requiere un proceso de extracción y un posterior fraccionamiento de los diversos componentes del extracto antes de su análisis. Por consiguiente, es de vital importancia la elección de un método de separación adecuado.

La cromatografía es una técnica que nos permite separar una mezcla de compuestos en sus componentes. De los diversos tipos de cromatografía, la cromatografía de gases es el mejor método de separación de mezclas complejas. Otras técnicas cromatográficas como la cromatografía en columna con gradiente de elución o la cromatografía líquida de alta resolución preparativa, pueden ayudar a obtener fracciones menos complejas que permitan un análisis más fácil.

#### I.4.1. Cromatografía de gases.

El principio común de todas las técnicas cromatográficas es la circulación de un fluido, que se denomina fase móvil, a través de una fase estacionaria, que puede ser líquida o sólida. Cuando una muestra se introduce en el sistema, se produce una serie de equilibrios de distribución entre las dos fases, generalmente de distinta magnitud para cada componente de la mezcla, por lo que cada uno de ellos se desplazará con diferente velocidad a lo largo del sistema. En la cromatografía de gases la fase móvil es un gas en el cual se introduce la muestra a separar. Esta debe ser gas, líquido y/o sólido volátil, y la fase estacionaria es un líquido que impregna un sólido o bien un sólido, aunque lo más usual en cromatografía de gases es que la fase estacionaria sea líquida. Los compuestos separados emergen a diferentes intervalos de tiempo, y pasan a través de un detector, obteniéndose el tiempo de retención, siendo aquel el parámetro fundamental que se obtiene mediante esta técnica.

Básicamente un cromatógrafo de gases consta de un sistema de inyección, una columna donde tiene lugar la separación de la mezcla en sus componentes y un detector. El sistema de inyección suele ser una cámara termostatazada donde se introduce la muestra a analizar, normalmente en estado líquido o gaseoso, la cual es volatilizada y se mezcla con la fase móvil, antes de ser arrastrada al interior de la columna.

La columna está situada en un horno, el cual puede trabajar isotérmicamente o bien con temperatura programada, para facilitar la separación de los diferentes componentes de la mezcla.

La elección de una fase estacionaria adecuada para una muestra en cuestión, es decisiva para obtener una buena separación. Esta elección deberá realizarse en función de los límites de temperatura de la fase elegida, la posibilidad de reacciones irreversibles en la columna y las fuerzas de interacción soluto-solvente. Lo ideal suele ser elegir una fase con una polaridad similar a la de los componentes de la muestra a separar.

Las columnas cromatográficas se clasifican en dos grupos fundamentales: columnas de relleno y columnas capilares.

Actualmente, las columnas cromatográficas más usadas, para la separación de mezclas complejas, son las columnas capilares abiertas, las cuales fueron descritas por primera vez por Golay y Martin (1958). Estas columnas están constituidas por un tubo capilar metálico, de vidrio o de sílice fundida, con un diámetro interior de 0,1 a 0,5 milímetros y una longitud de 10 a 200 metros o más. En estas columnas, la fase estacionaria está recubriendo la pared interior de la columna, y son columnas de un gran poder de resolución en un tiempo de análisis más corto.

El flujo que sale de la columna cromatográfica debe pasar por un sistema que sea capaz de revelar cuando sale un compuesto y en qué cantidad, esto es, pasarlo a través de un detector. Generalmente, miden una propiedad física que da la variación de la concentración de las sustancias eluidas en el seno del gas portador. Los sistemas de detección empleados en cromatografía de gases son muy diversos: de conductividad térmica, de balanza de densidad de gases, de ionización de llama, termoiónico de sodio, de captura electrónica, de sección eficaz, etc. El empleo de uno u otro tipo dependerá del tipo de muestra a estudiar.

Es interesante resaltar como esencial, que cualquier columna cromatográfica no es un instrumento analítico en sí mismo, sino tan solo un medio de separación físico. Asimismo, descontando ciertos detectores específicos (por ejemplo, detector de captura de electrones, detector de nitrógeno-fósforo) los detectores cromatográficos solo responden en general a la cantidad de componente eluido de la columna. Por ello, la utilización de los datos basados en el tiempo de retención, ya sea absoluto o relativo, puede



ser un método adecuado para la identificación de ciertos compuestos o mezclas relativamente simples o para los cuales se dispone de los correspondientes patrones, pero no pueden dar más que una información preliminar sobre su estructura.

#### I.4.2. Espectrometría de masas

La espectrometría de masas es, en principio, un método analítico basado en la separación y medida de las masas de los iones ( $m/z$ ) que se obtienen al someter las moléculas a determinadas radiaciones. El comportamiento de los iones con relación a su masa es fácilmente influible por campos eléctricos y magnéticos, y puede dirigirse de forma que permita una separación de masas suficientemente rápida y precisa. Los diferentes espectrómetros de masas, difieren unos de otros en:

- a.- Sistemas de introducción de muestras.
- b.- Procesos o condiciones de ionización de la muestra (características de la fuente).
- c.- Sistemas de análisis iónico.
- d.- Sistemas de registro del espectro.

Las características del espectro de masas pueden estar afectadas por cualquiera de estos aspectos instrumentales.

La introducción de la muestra es uno de los factores más decisivos en cuanto a las limitaciones de la técnica. Las muestras tienen que introducirse en forma de vapor para poderlas analizar. Los compuestos que no tengan una presión de vapor mínima de  $10^{-6}$  torr no pueden analizarse directamente por espectrometría de masas.

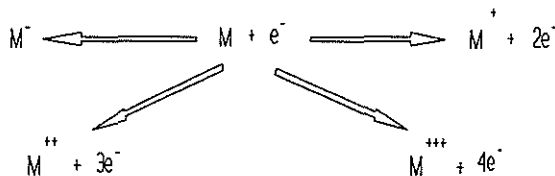
Para la producción de iones existen muchos procedimientos: radiaciones o partículas ricas en energía (electrones, fotones, partículas  $\alpha$ ), campos eléctricos intensos (fuentes de emisión de campo), descargas eléctricas

(fuentes de chispas, descargas luminiscentes), calor (fuentes térmicas, láser, ionización de superficie), intercambio iónico (ionización química).

En análisis orgánico, el método de producción de iones más usado es la ionización por impacto electrónico donde se producen emisiones de electrones mediante un filamento incandescente. Estos electrones son acelerados y se concentran magnéticamente de forma que impacten sobre la muestra, produciendo iones positivos y negativos, cuyas masas se analizan. El rendimiento en iones positivos es función de la energía de los electrones.

El vapor de la muestra que se somete a un análisis espectrométrico de masas se ioniza positivamente a baja presión ( $10^{-5}$ - $10^{-7}$  mm Hg) por bombardeo con electrones de baja energía. Para que este proceso tenga lugar, el electrón debe poseer una energía igual o superior al potencial de ionización de la molécula. Para la mayoría de las moléculas orgánicas dicho potencial oscila entre los 7 y los 15 eV. Por encima de estos valores todo exceso de energía del ión molecular ( $M^+$ ) dará lugar a disociaciones unimoleculares y reordenamientos intramoleculares hasta formar un cuadro característico de fragmentos iónicos positivos. Normalmente, se trabaja con potenciales que alcancen el rendimiento máximo de iones y una reproducibilidad óptima de los espectros. Esto ocurre en la región de los 70 eV aproximadamente.

Los procesos primarios más importantes que se presentan en la fuente de iones son los siguientes:



El proceso más favorable es sencillamente la formación de iones cargados positivamente. El rendimiento es aproximadamente mil veces superior al de los iones negativos.

Una vez formados los iones, el siguiente paso es la separación de estos en función de su masa y de su carga, basándose en las propiedades dependientes de la masa de los iones, considerados como portadores de carga en movimiento. Esta separación de masas se realiza siempre mediante una aceleración de los iones por campos eléctricos, transformándose la energía electrostática en energía cinética de los iones.

En los instrumentos de enfoque simple, los iones una vez acelerados, son focalizados mediante un sistema de lentes electrostáticas, y pasan a través de un campo magnético en ángulo a la dirección de los iones. El efecto del campo magnético en óptica iónica es análogo al del prisma en óptica luminosa. Iones de diferentes relaciones masa/carga son deflectados siguiendo trayectorias circulares, de diferentes radios, en un plano normal al campo magnético.

El poder de resolución de un espectrómetro de masas depende de como pueden concentrarse todos los iones de un determinado número de masa, para distinguirlos de iones cuyo número de masa difiere poco. Se define el poder de resolución  $A$  como la mínima diferencia de masa que un ion de masa  $m$  tiene que tener con relación a otro, para poder observarlo como una señal separada:

$$A = \frac{m}{\Delta m}$$

En un instrumento de enfoque simple, que enfoca los iones sólo en cuanto a dirección, el poder de resolución está limitado por la dispersión de energía del campo magnético. Estos espectrómetros tienen en la práctica un poder de resolución de 1.000 a 2.000.

La perturbación por dispersión de energía se puede eliminar intercalando un campo eléctrico sectorial. Este actúa sobre los portadores de carga en movimiento, enfocando direccionalmente y dispersando la energía. Si se sincroniza la dispersión de energía del campo eléctrico sectorial exactamente con la del campo magnético sectorial, se compensan los dos

efectos de dispersión. Como resultado, los iones se enfocan tanto con respecto a su dirección como a su energía. El poder de resolución de estos instrumentos de doble enfoque es mucho mayor, alcanzando entre 20.000 y 100.000.

Otros tipos de espectrómetros de masas son los llamados de tiempo de vuelo lineal, estos no usan un campo magnético para separar las masas del haz iónico. Los iones producidos en la fuente son acelerados a lo largo de un tubo por un campo eléctrico de pulso de tal forma que todos los iones formados adquieren energías cinéticas casi idénticas y, de esta forma, las velocidades dependen de sus relaciones masa/carga. Al final del tubo, los iones son detectados por un multiplicador electrónico. La determinación de la relación masa/carga es medida por el tiempo de vuelo de los diferentes iones en el haz. Estos instrumentos, respecto a los de sector magnético, tienen la ventaja de la rapidez en el análisis de muestras y el inconveniente de tener menos poder de resolución y menos sensibilidad.

El espectrómetro de masas de cuadrupolo es otro instrumento que no usa un campo magnético. Se basan en la modificación del movimiento de los iones mediante un campo eléctrico de radiofrecuencia, de tal forma que solo los que tengan un rango muy estrecho de velocidades o de masas pueden permanecer en una cierta región del espacio.

Un cuadrupolo está constituido por cuatro electrodos en forma de barra situados en los vértices de un cuadrado. Los electrodos opuestos están conectados entre sí, teniendo un par de ellos un voltaje de corriente continua, y el otro par el mismo voltaje pero de signo contrario. A estos voltajes continuos se le superponen unos voltajes de radiofrecuencia. El haz de iones se introduce entre estos campos en dirección paralela a los electrodos oscilando los iones en determinadas direcciones determinadas por el campo electrostático, pero con una amplitud que aumenta exponencialmente con la distancia en la dirección de la inyección. Eligiendo unos campos electrostático y de radiofrecuencia adecuados permite a los iones, de una relación masa/carga dada, salir del filtro de cuadrupolo y ser detectados, mientras que otros iones caen sobre la superficie y se pierden.

Las principales ventajas son la independencia de la distribución energética del haz iónico, alto grado de transmisión que se traduce en alta sensibilidad, alta velocidad de barrido, tolerancia a presiones más altas que las normales en otros espectrómetros y escala lineal, además de su menor coste económico.

Estos equipos se han desarrollado mucho en los últimos años, alcanzándose resoluciones de 1.000 y rango de masas hasta de 800  $m/z$ .

La obtención de resultados exige la detección de los iones separados según su  $m/z$ , de forma que sea posible una medida de la masa y la abundancia de la misma. En los espectrómetros de tipo cuadrupolo, los iones inciden sobre un fotomultiplicador, con lo que se consigue un aumento de sensibilidad y una respuesta rápida. La señal procedente del fotomultiplicador va a un convertidor analógico/digital, pudiendo almacenarse en cualquier sistema de memoria computerizado. En un espectro, cada señal viene definida por dos parámetros: tiempo al que aparece la señal e intensidad en número de cuentas. Mediante una calibración adecuada estos datos se traducen en valores de  $m/z$  e intensidades relativas. La ventaja más importante de estos sistemas estriba en la rapidez de la obtención de resultados y en la gran capacidad de almacenamiento de datos, lo cual lo hace idóneos para sistemas integrados cromatógrafo de gases-espectrómetro de masas, donde el número de espectros registrados es muy alto.

#### I.4.3. Cromatografía de gases-espectrometría de masas

Se han visto las limitaciones de la cromatografía de gases en cuanto a la información estructural que puede proporcionar, debido a los detectores usuales empleados. Este inconveniente puede evitarse mediante la conexión de un cromatógrafo de gases, como técnica de gran poder de resolución en mezclas complejas, con otra técnica analítica que proporcione información cualitativa de los diferentes compuestos.

Puesto que la cromatografía de gases es un sistema dinámico, el sistema analítico conectado con el cromatógrafo debe tener capacidad rápida

de análisis, pues un pico cromatográfico, correspondiente a un compuesto de la muestra, puede tardar en eluir entre fracciones de segundo hasta un máximo de 3-4 segundos, cuando se trabaja con columnas capilares.

Otro factor a tener en cuenta es la sensibilidad del detector, esta debe ser del mismo orden de magnitud que las cantidades de los compuestos eluidos de la columna cromatográfica.

Mediante la conexión de la salida de una columna de un cromatógrafo de gases a la cámara de ionización de un espectrómetro de masas se puede obtener información estructural de cada uno de los componentes de la mezcla original, previamente inyectada en el cromatógrafo, a medida que estos son eluidos de la columna cromatográfica. De esta forma, las limitaciones inherentes de la cromatografía de gases quedan considerablemente reducidas en el análisis cualitativo.

Puesto que el espectrómetro de masas es capaz de proporcionar información estructural sobre muestras de diversa índole, incluso cuando solo se dispone de cantidades del orden de  $10^6$  a  $10^{-11}$  g de las mismas, resulta en particular adecuado para el análisis directo de los compuestos eluidos de la columna de un cromatógrafo de gases. Sin embargo, la cromatografía de gases y la espectrometría de masas son básicamente incompatibles en relación a sus presiones de operación. Típicamente un sistema de cromatografía de gases opera a presión atmosférica. Por otra parte, un espectrómetro de masas requiere un vacío de unos  $10^{-5}$ - $10^{-7}$  torr con objeto de evitar procesos de colisión de iones con moléculas de aire, lo cual produciría una pérdida considerable de sensibilidad y resolución.

Por el contrario, ambos sistemas tienen dos importantes características en común por el hecho de que los dos trabajan con muestra en fase vapor y con cantidades del orden del microgramo, picogramo o inferiores. Afortunadamente, la incompatibilidad en las presiones de trabajo se pueden resolver de modo eficaz por medio de interfases para la reducción de la presión colocadas como conexión entre los dos instrumentos, lo cual hace posible la operación combinada y simultánea de un cromatógrafo de gases y un espectrómetro de masas. Debido a la baja presión necesaria en el

espectrómetro de masas, es necesario una restricción del flujo de gas que entra en la fuente de iones. Esto, en el caso de trabajar con columnas capilares, debido al caudal de flujo tan pequeño que se emplea, no interfiere, pues se puede introducir todo el caudal directamente en el espectrómetro de masas.

Entre las ventajas más importantes del uso de un sistema combinado de cromatografía de gases-espectrometría de masas, cabe destacar:

- Las muestras no necesitan ser aisladas o purificadas antes del análisis.
- Admite cualquier tipo de muestra mientras esta se pueda volatilizar.
- Permite una confirmación precisa y/o determinación de la estructura de la sustancia que se estudia.
- Es una técnica sensible y rápida.
- Permite adquirir información sobre la composición de cualquier sección de un pico cromatográfico no homogéneo. Por ejemplo, en el caso de dos compuestos que no se hayan separado completamente en la columna cromatográfica, es posible determinar su naturaleza a partir del espectro de masas.

Entre las limitaciones se pueden mencionar las siguientes:

- El flujo de la columna de cromatografía de gases viene limitado por el tipo de interfase utilizado y la capacidad de evacuación del sistema de vacío.
- La elección de la fase líquida de la columna cromatográfica depende de su estabilidad térmica por cuestiones de sangrado de la fase estacionaria.
- Cualquier ruido de fondo excesivo debido, por ejemplo, a una fuga de aire o demasiado sangrado de la fase estacionaria limita el nivel de detección del sistema.
- Requiere que la muestra sea soluble en disolventes orgánicos y que sea volátil o fácilmente volatilizable, por consiguiente, las muestras

insolubles, de elevado peso molecular, polímeros o macromoléculas, no pueden ser analizadas.

- Los compuestos polares se resuelven mal, dando grandes colas, o no se resuelven, pudiendo adsorberse en el portal de inyección e incluso sufrir en él degradación térmica.

#### **I.4.4. Análisis de muestras complejas, insolubles y/o poliméricas**

Ya se ha referido que tanto la cromatografía de gases como otras técnicas analíticas requieren la solubilidad y/o volatilidad de los compuestos para que se puedan separar y analizar. De esta forma, muchos de los trabajos con diferentes tipos de materiales se han limitado a los análisis de moléculas orgánicas con un peso molecular relativamente bajo o aquellas que se puedan volatilizar por derivatización (por ejemplo, metilación). A este respecto, las muestras pueden extraerse con un solvente orgánico y fraccionarse por cromatografía en columna, antes del análisis, para separar las diferentes clases de compuestos y facilitar la identificación.

Existen muchos esquemas de fraccionamiento, según la naturaleza de los compuestos a estudiar. Así, Cautreels y van Cauwenberghe (1977) describen un método para la determinación de compuestos orgánicos en materia atmosférica particulada, en el cual, tras someter las partículas a extracción en Soxhlet, el extracto obtenido lo divide en tres fracciones, atendiendo al carácter neutro, ácido o básico de los componentes. La fracción ácida es derivatizada con diazometano, lo cual convierte los ácidos carboxílicos en ésteres metílicos y los grupos hidroxilos en éteres metílicos.

Sin embargo, las fracciones eluidas de la columna cromatográfica con mezcla de solventes de polaridad creciente, a menudo contienen cientos de compuestos, los cuales son todavía difíciles de resolver por cromatografía de gases. Además, las fracciones finales, constituidas por los compuestos más polares, contaminan el instrumento, y como las especies polares se resuelven mal o no se resuelven, dan lugar a picos con grandes colas o pueden perderse al quedar adsorbidos en zonas frías o con cierta reactividad.



En general, el fraccionamiento y la separación de compuestos orgánicos resultan tediosos y consumen bastante tiempo. Además, es probable que tenga lugar la contaminación de las muestras con compuestos introducidos durante esta preparación (por ejemplo, dialquil ftalatos). Por otra parte, puede perderse información cuando se aplican métodos inadecuados al análisis de la materia orgánica insoluble.

De cualquier forma, mientras que el análisis de compuestos de bajo peso molecular, que sean solubles en disolventes orgánicos y fácilmente volatilizables no es un gran problema, sí lo es el de compuestos de elevado peso molecular, polímeros y macromoléculas. La principal dificultad radica, generalmente, en la insolubilidad de estas macromoléculas en disolventes orgánicos convencionales, pero aún en el caso de que fueran solubles, su naturaleza polar y polimérica, en la mayoría de los casos, no permiten su resolución en un cromatógrafo de gases, debido a las limitaciones de este tipo de instrumentos.

Por un lado, la temperatura del horno está limitada por la temperatura máxima permitida para la fase estacionaria de la columna, por encima de la cual la fase deja de ser estable. Si se sobrepasa esta temperatura la fase puede descomponerse o bien superar la presión de vapor de la misma dando lugar al sangrado de la columna, lo cual repercute directamente en la pérdida de sensibilidad del detector, así como en la vida de la columna.

Otro factor importante a tener en cuenta es el rendimiento del transporte cualitativo de la muestra, es decir, el que los compuestos eluidos del cromatógrafo no sufran ninguna alteración en su estructura al atravesar el portal de inyección, la columna cromatográfica o la línea de conexión con el detector. En muchos casos, es muy significativa la cantidad de muestra que se pierde por adsorción o quimisorción sobre las superficies de vidrio o metal de las diferentes partes del cromatógrafo. Está comprobado que el grado de adsorción de una superficie dada está, en general, en función de la polaridad de la muestra (McLeod y Nagy, 1968).

Como consecuencia de estos hechos, el análisis de la estructura química de polímeros y macromoléculas se ha resuelto usualmente mediante la

degradación a unidades menos complejas, de menor peso molecular y susceptibles de ser analizadas por los sistemas tradicionales, de tal forma que, una vez identificados estos compuestos, se relacionan las estructuras obtenidas con el material de partida. Así, por ejemplo, en el análisis de un polisacárido, la hidrólisis con ácido sulfúrico permite liberar los azúcares, que posteriormente tras reducción de las aldosas a alditoles seguida de la acetilación a acetatos de alditol, permiten identificar y cuantificar sus componentes (Moers, 1989). De forma similar se pueden investigar los componentes de proteínas.

Biomacromoléculas más complejas como la lignina, requieren métodos más drásticos, ya que una simple hidrólisis solo libera una pequeña cantidad de las unidades estructurales. Por ejemplo, en las ligninas, se han realizados muchos intentos para obtener componentes monoméricos y oligoméricos que permitan elucidar la estructura química de las mismas. Así, se han intentado oxidaciones, que por su elevado poder de degradación originaban productos de reacción muy alterados, como ocurre con la oxidación con permanganato en solución alcalina, dando lugar a una mezcla de ácidos bencenopolicarboxílicos (Chang y Allan, 1971).

Procedimientos menos drásticos, como la oxidación con nitrobenzenu en solución alcalina, produce una mezcla de aldehidos aromáticos, comprendiendo vanillina, siringaldehido y *p*-hidroxibenzaldehido. Las cantidades de cada aldehido contenido en esta mezcla permiten conocer las unidades estructurales de la lignina, y su estimación es de importancia en estudios estructurales.

Otros procedimientos empleados han sido la oxidación con óxidos metálicos en medio alcalino. Se emplea como oxidantes óxidos de cobre, plata y cobalto. Los principales productos de oxidación obtenidos son aldehidos aromáticos, ácidos carboxílicos aromáticos o una mezcla de ambos, y sus relaciones dependen del oxidante que se use. Entre estos óxidos metálicos, el óxido de plata es el de mayor poder oxidante, y produce ácidos como principal producto de oxidación.

Hasta ahora nos hemos referido al caso de que estas macromoléculas estén aisladas, y no en su estado natural, es decir, unidas a otras macromoléculas formando un complejo, como sucede con la lignina y la celulosa que, en su estado natural, se encuentran formando un complejo lignocelulósico en la madera. En estos casos, el empleo de cualquier técnica para un tipo de macromolécula puede interferir o sus resultados ser enmascarados por la otra macromolécula, por consiguiente, se requiere un aislamiento previo de las diferentes macromoléculas que forman el complejo.

#### I.4.5. Pirólisis

Para evitar estos problemas, una de las técnicas más usadas en las últimas décadas para la caracterización de muestras insolubles, o de baja volatilidad y biomacromoléculas complejas es la pirólisis analítica.

La pirólisis es la conversión de una muestra en otra sustancia u otras sustancias empleando únicamente el calor. Este proceso puede llevar a moléculas de masas más bajas debido a la fisión térmica (Levy, 1966) o puede igualmente llevar a un aumento de peso molecular como consecuencia de reacciones intermoleculares, dependiendo de las condiciones elegidas. La técnica se aplica normalmente a sustancias de baja volatilidad, como combustibles fósiles, polímeros sintéticos, biopolímeros, etc..

Generalmente, se distinguen dos tipos pirólisis según sus aplicaciones:

- cuando la pirólisis se emplea en el campo industrial, se la llama "Pirólisis Aplicada",
- cuando la pirólisis se utiliza como análisis, se la llama "Pirólisis Analítica".

El principal objetivo de la Pirólisis Aplicada es la obtención de los productos de pirólisis en sí mismo. Hay muchas aplicaciones industriales a gran escala las cuales están relacionadas con la producción de materias primas. Es clásico el empleo de la pirólisis en la obtención de productos más simples a partir de las fracciones pesadas del petróleo. Pero la búsqueda de fuentes

alternativas de materias primas ha llevado también a los estudios de pirólisis en carbones, pizarras bituminosas, kerógeno, madera, algas marinas y residuos (Irwin, 1979).

Por el contrario, la Pirólisis Analítica, está más relacionada con la caracterización de biopolímeros y geopolímeros a partir del análisis de los productos de pirólisis. La pirólisis de aquellos materiales, por ejemplo las paredes de la células microbianas y vegetales, suelos, sedimentos, kerógenos, etc., produce roturas de enlaces inducidas térmicamente, lo cual da como resultado la conversión de una parte de las macromoléculas en mezclas complejas de productos de pirólisis volátiles. Esta técnica que, generalmente requiere un sistema integrado de análisis controlado para obtener resultados reproducibles, se ha empleado en el análisis de materiales poliméricos de origen sintético, biológico o geológico y en estudios taxonómicos de microorganismos (Irwin, 1979).

Desde que Williams publicó en 1862 el primer estudio sobre pirólisis analítica, tuvieron que transcurrir más de ochenta años antes de que se publicaran nuevos desarrollos en el campo de la pirólisis analítica. Fue en 1947 cuando Bachman *et al.* combinaron por primera vez la pirólisis analítica con la espectrometría de masas lo cual facilitaba la identificación de los productos de pirólisis. Entre los años cuarenta y cincuenta se realizaron muchos estudios combinando estas dos técnicas (Irwin, 1982).

Con la introducción de los sistemas de pirólisis-cromatografía de gases se hizo posible separar las mezclas complejas de los productos de pirólisis volátiles en sus componentes individuales y efectuar una somera identificación mediante los tiempos de retención (Radell y Strutz, 1959; Lehrle y Robb, 1959; Martin, 1959). La combinación de la pirólisis-cromatografía de gases con la espectrometría de masas es reconocida como un método analítico valioso (Gibson, 1964), pues permite no solo la separación de los compuestos en función de los tiempos de retención en una columna cromatográfica, sino también su identificación en el espectrómetro de masas, produciendo fragmentos característicos para cada compuesto. Desde entonces, la pirólisis analítica se ha desarrollado rápidamente, fundamentalmente debido al

perfeccionamiento de la instrumentación usada (Meuzelaar e In't Veld, 1972; Meuzelaar y Kistemaker, 1973; Meuzelaar *et al.*, 1973; Schulten *et al.*, 1973; Oertli *et al.*, 1973; Tyden-Ericsson, 1973; Lüderwald y Ringsdorf, 1973; Meuzelaar *et al.*, 1975).

Se han desarrollado muchos tipos de unidades de pirólisis. Levy (1966) los clasificó en dos grupos, basándose en el tipo de dispositivo de calentamiento:

- pirolizadores de horno,
- pirolizadores de pulso.

Entre el grupo de pirolizadores de pulso se distinguen dos tipos de unidades de pirólisis:

- pirolizadores de filamento,
- pirolizadores de punto de Curie.

En el caso de pirolizadores de filamento, este es calentado resistivimétricamente por medio de una corriente eléctrica. En el caso de los pirolizadores de punto de Curie, el filamento ferromagnético es inductivamente calentado debido a su interacción con un campo electromagnético de alta frecuencia.

La pirólisis de punto de Curie fue descrita inicialmente por Giacobbo y Simon (1964). Un alambre ferromagnético, en el cual se deposita la muestra, se calienta inductivamente por una bobina de inducción de alta frecuencia hasta que se alcanza su temperatura de Curie, que es aquella a la cual el alambre pierde su ferromagneticidad y pasa a paramagnético. Esto causa una drástica pérdida en la absorción de energía desde el campo de alta frecuencia, la temperatura de equilibrio del alambre se estabiliza en la temperatura del punto de Curie, el punto donde la absorción de energía residual por la corriente de Eddy está equilibrada por la pérdida de calor a través de la radiación y la conducción (Bühler y Simon, 1970).

El requerimiento esencial de una unidad de pirólisis es que sea reproducible: tanto la formación de los productos como la introducción de

estos al instrumento analítico. La distribución del producto final depende de las características de calentamiento del pirolizador. Así, el parámetro más importante es el perfil temperatura-tiempo, el cual depende del tiempo en alcanzar la temperatura, de la temperatura de equilibrio y del tiempo que se mantiene a la temperatura de equilibrio.

El tiempo en alcanzar la temperatura de equilibrio está determinado por el diámetro del alambre, la composición de la aleación, la fuerza del campo de alta frecuencia y la frecuencia del campo. Puesto que bajo las condiciones prácticas de pirólisis, esta tiene lugar dentro del tiempo en que alcanza la temperatura, se piensa que, generalmente, la velocidad de calentamiento del alambre tiene una influencia crítica en los productos de pirólisis obtenidos (Farré-Rius y Guiochon, 1968). La temperatura de equilibrio, cuando se ha fijado las dimensiones del alambre y el campo de alta frecuencia, depende solo de la aleación del alambre, pues ésta se estabiliza en su punto de Curie.

La transferencia de los productos de pirólisis al instrumento analítico es también de vital importancia, pues debe evitarse la pérdida de productos, generalmente por deposición de los productos menos volátiles sobre zonas frías, o que estos sufran degradación o reacciones secundarias incontroladas. Uno de los principales problemas que se pueden presentar, es la deposición de los productos de pirólisis menos volátiles sobre las superficies de vidrio frías de la cámara de pirólisis. Esto puede evitarse mediante el calentamiento de esta superficie a una temperatura que impida la deposición de estos productos y que no sea lo suficientemente alta como para dar lugar a otras reacciones secundarias de recombinación o de rotura de enlaces.

La pirólisis de punto de Curie se realiza en un sistema abierto, usando una velocidad de calentamiento rápida y los productos de pirólisis son eliminados rápidamente con objeto de evitar la formación de productos de pirólisis secundarios. Por lo tanto, la ventaja más importante de la pirólisis de punto de Curie es que se producen productos de pirólisis primarios los cuales son característicos de los materiales de los que derivan.

La conexión directa de un pirolizador de punto de Curie con un cromatógrafo de gases y un espectrómetro de masas, está actualmente aceptado

como un buen método para analizar y caracterizar con detalle una gran variedad de sustancias solubles o insolubles de elevado peso molecular, al igual que compuestos puros o mezclas increíblemente complejas como se encuentran en las macromoléculas del tipo de sustancias húmicas, y otros polímeros naturales y sintéticos. Durante los últimos años se han realizado considerables estudios para conocer los mecanismos de la depolimerización durante la pirólisis. Como resultado de estos se conocen las características pirolíticas de biomacromoléculas comunes, permitiendo así una reconstrucción aproximada de las biomacromoléculas.

La pirólisis de los poliésteres vegetales cutina y suberina producen casi exclusivamente los monómeros que forman la macromolécula. Los ácidos grasos  $C_{16}$  y  $C_{18}$  mono- y di-insaturados se forman a través de una recombinación de un anillo de seis miembros; estos compuestos son fácilmente separados e identificados por cromatografía de gases-espectrometría de masas (Tegelaar *et al.*, 1989a). Si los grupos hidroxilos del centro de la cadena no están esterificados (unidades que no tengan enlaces cruzados), se generan los ácidos grasos  $C_{16}$  y  $C_{18}$  mono-insaturados hidroxilados en medio de la cadena. Las cantidades relativas de estos productos de pirólisis indican el grado de enlaces cruzados. Estas características pirolíticas de los poliésteres naturales, parecen ser comunes ya que se han observado en ceras de bacterias (Wieten *et al.*, 1984).

La pirólisis de ligninas indican que la depolimerización produce unidades monoméricas y diméricas de la estructura, siendo este el mecanismo dominante (Sáiz-Jiménez y De Leeuw, 1984, 1986; Scheijen y Boon, 1989, 1991). Las características de la lignina tales como sus unidades estructurales (*p*-hidroxil, guayacil o siringil) y su grado de biodegradación pueden estudiarse mediante el análisis del pirolisado. Estos resultados están totalmente de acuerdo y son complementarios con las caracterizaciones de las ligninas mediante procedimientos de degradación química y análisis espectroscópicos (Sáiz-Jiménez *et al.*, 1987).

El estudio de la pirólisis de esporopoleninas (Schenck *et al.*, 1981) indican que existen al menos dos tipos de esporopoleninas: una altamente

alifática que genera series homólogas de  $\alpha$ ,  $\omega$ -alcadienos,  $n$ -alqu-1-enos y  $n$ -alcanos, y otra de tipo fenilpropanoico las cuales se relacionan con alquilfenoles y benzaldehidos parcialmente comparables con los productos de pirólisis de la lignina. Estos resultados están igualmente de acuerdo con los recientes estudios espectroscópicos y degradación química de esporopoleninas (Osthoff y Wierman, 1987; Guilford *et al.*, 1988).

Recientemente Tegelaar *et al.* (1989b) descubrieron una nueva clase de biomacromoléculas alifáticas en las paredes celulares de algas (algenano), en cutículas de plantas (cutano) y en cortezas (suberano). Este tipo de polímeros produce mediante pirólisis, series homólogas de  $\alpha$ ,  $\omega$ -alcadienos,  $n$ -alqu-1-enos y  $n$ -alcanos en el rango de  $C_6$  a  $C_{32}$ . El carácter polimetilénico, altamente alifático, de estas biomacromoléculas también se determinó mediante espectrometría de  $^{13}C$  NMR y FT-IR.

Las estructuras poliméricas presentes en angiospermas y gimnospermas, producen unidades muy características mediante pirólisis (Van Aarssen *et al.*, 1990). Se han identificado cadinenos, bicadinenos y tricadinenos, a partir de pirólisis de resinas de angiospermas y sesquiterpenoides tricíclicos específicos en pirolizados de resinas de gimnospermas.

Los polihidroxicanoatos son poliésteres lineales que aparecen como material de reserva en eubacterias y están compuestos de unidades  $\beta$ -hidroxibutanona y pentanoato (Capon *et al.*, 1983). Sus productos de pirólisis consisten en una serie limitada de ácidos butenoicos y metilbutanales en el caso del poli- $\beta$ -hidroxibutanoato (Boon *et al.*, 1986). Estos resultados están de acuerdo con las reacciones de degradación química.

Se han efectuado muchos trabajos para comprender los mecanismos generales de la pirólisis de polisacáridos de diferentes orígenes. Pouwels *et al.* (1989) caracterizaron los productos de pirólisis de la celulosa por diferentes métodos de pirólisis, encontrando que la formación de anhídrido-oligosacáridos es la degradación más importante. En otros estudios realizados con almidón, dextrano, laminarina y agar, también se han identificado anhídridoazucares como principal producto de pirólisis (Helleur y Guevremont, 1989). Su estudio indicó que la información sobre enlaces y diferenciación de monosacáridos



estereoisómeros es posible por este método y demostraron que los métodos de pirólisis proporcionan abundante información acerca de la naturaleza de los polisacáridos que no es posible obtener por otras vías.

Las proteínas producen unos productos muy característicos mediante pirólisis, que proporcionan información sobre la secuencia (Boon y De Leeuw, 1987; Munson y Fetterolf, 1987).

Por consiguiente, la pirólisis-cromatografía de gases de alta resolución-espectrometría de masas, es un método adecuado para el estudio de macromoléculas y otras sustancias complejas insolubles o aún en el caso de que fueran solubles, que requieran tratamientos laboriosos de extracción y fraccionamiento antes del análisis. Las ventajas que presenta, son, fundamentalmente:

- menor tiempo, pues se evitan todas las etapas previas de preparación de la muestra, como pueden ser degradación química, extracción, fraccionamiento, purificación y concentración.
- se evitan problemas de contaminación introducidos durante los tratamientos previos, debido fundamentalmente a las impurezas de reactivos.
- igualmente, se evita la pérdida de algunos compuestos durante estos tratamientos, sobre todo, los compuestos más volátiles.
- menor coste económico, sobre todo en cuanto al consumo de reactivos y al tiempo empleado.
- la alta sensibilidad del método, requiriendo, por consiguiente, menor cantidad de muestra para el análisis; cuando se trata de mezclas complejas, que además tengan una matriz inorgánica, se requiere entre 20 y 100 gramos de muestra para abordar con garantía todos los procedimientos previos y obtener unos extractos finales, con la suficiente concentración de los compuestos, para proporcionar una información fiable sobre los compuestos originales de la muestra. Con la pirólisis-cromatografía de gases-

espectrometría de masas es suficiente cantidades del orden de  $\mu\text{g}$  o  $\text{mg}$  para obtener información suficiente sobre la muestra.

Las limitaciones que presenta la técnica son atribuibles a las tres partes que componen el equipo de análisis, unidad de pirólisis, columna cromatográfica y espectrómetro de masas:

- debido a la práctica imposibilidad que representa el saber exactamente la cantidad de producto depositada en el alambre, así como la cantidad de materia que se volatiliza y pasa al cromatógrafo, es muy difícil cuantificar.
- en la pirólisis de macromoléculas, se forman un amplio rango de compuestos en cuanto a su polaridad, desde no polares como alcanos y alquenos hasta muy polares como alcoholes y ácidos carboxílicos. Los compuestos polares pueden ser parcial o totalmente adsorbidos en las paredes del tubo de cuarzo que rodea el alambre de pirólisis.
- en la pirólisis de macromoléculas también se pueden formar compuestos de elevado peso molecular, que quedan igualmente adsorbidos sobre la superficie fría del tubo de cuarzo y no pasan al cromatógrafo.
- estos compuestos que quedan sobre la superficie del tubo de cuarzo, pueden actuar como centros activos y retener otras clases de compuestos no polares o de bajo peso molecular, impidiendo que pasen a la columna cromatográfica.
- los ácidos carboxílicos pueden descarboxilarse por efecto de la pirólisis, y estos compuestos pueden no relacionarse fácilmente con la estructura del ácido carboxílico original (Mulder *et al.*, 1992). Por otra parte estos no se resuelven, o se resuelven mal, en la columna cromatográfica.
- aún cuando compuestos de elevado peso molecular puedan eluirse de la columna cromatográfica, no se pueden estudiar compuestos

que tengan un peso molecular por encima de 800 u.a., por la propia limitación del instrumento.

- al no obtenerse espectros de masas de alta resolución con el cuadrupolo, en algunos compuestos es difícil hacer una elucidación estructural de los mismos.

#### I.4.6. Pirólisis/metilación simultánea

La pirólisis de macromoléculas produce un amplio rango de compuestos en cuanto a su polaridad, desde no polares, como son alcanos y alquenos, hasta los de polaridad elevada, como alcoholes y ácidos carboxílicos. Los compuestos polares, en particular, suelen dar un diagnóstico bastante útil acerca de la estructura del material. Así, la pirólisis de poliésteres producen ácidos polibásicos y alquenos (Sugimura y Tsuge, 1979), los epóxidos compuestos fenólicos (Peltonen, 1986), y las poliamidas aminas y ácidos carboxílicos (Senoo *et al.*, 1971).

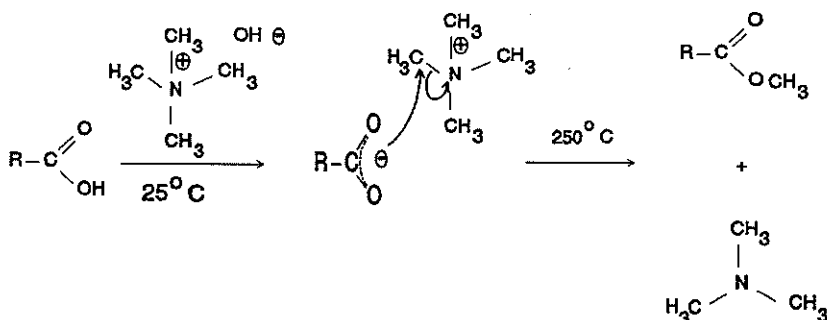
Los productos de pirólisis polares son normalmente difíciles de resolver por pirólisis-cromatografía de gases, como ya se ha visto, debido a su adsorción parcial o completa en la zona de pirólisis, sistema de inyección o columna capilar. Los compuestos polares a menudo presentan picos con colas características, mala reproducibilidad, tiempos de elución grandes o, en algunos casos, no se obtienen picos cromatográficos. La solución a este problema en cromatografía de gases convencional es la derivatización de los compuestos polares externamente o por co-inyección para dar compuestos que se puedan separar eficientemente. Un procedimiento de alquilación con reactivos derivatizantes emplea el hidróxido de tetrametil amonio (TMAH) (Kossa *et al.*, 1979; Abraham y Criddle, 1985).

En el contexto de la cromatografía de gases, la metilación pirolítica puede definirse como el proceso en el cual se forma un derivado metílico volátil de un compuesto ácido en el bloque de inyección de un cromatógrafo de gases por descomposición térmica de la sal de N-metil amonio cuaternaria del ácido. El derivado metilado y los otros productos volátiles de la reacción

son introducidos dentro de la columna por el gas portador y se eluyen de la manera usual. Este fenómeno forma la base de un método rápido y versátil en cromatografía de gases útil para el análisis de una variedad de compuestos conteniendo grupos funcionales ácidos N-H y O-H.

La química del proceso de metilación pirolítica implica dos reacciones secuenciales:

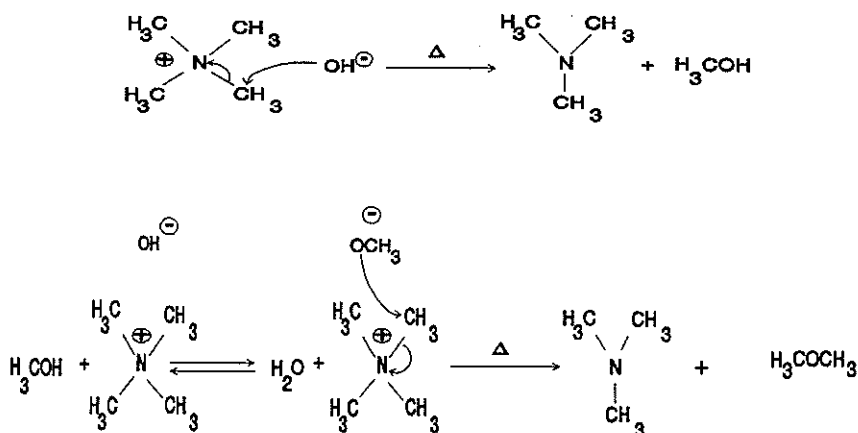
- A.- Formación de la sal de N-metilamonio cuaternaria por desprotonación del ácido con un hidróxido de N-metilamonio cuaternario fuertemente básico.
- B.- Descomposición térmica de la sal para producir una amina terciaria y el derivado metilado del ácido.



La desprotonación, para la cual se emplea un exceso de N-hidróxido de N-metil amonio cuaternario, tiene lugar generalmente en solución acuosa o metanólica a temperatura ambiente. Bajo tales condiciones, los ácidos orgánicos más ácidos ( $pK_a < 12$ ) son desprotonados rápida y cuantitativamente. Ejemplos de tales ácidos son los ácidos carboxílicos ( $pK_a = 4-5$ ) y fenoles ( $pK_a = 9-12$ ). Los ácidos orgánicos débiles ( $pK_a > 12$ ) no

se desprotonan bajo tales condiciones, y consecuentemente, no sufren, en general, metilación pirolítica. De estos, son representativos los alcoholes alifáticos ( $pK_a = 16-19$ ) y las aminas ( $pK_a = 25$ ). Sin embargo, para algunos ácidos débiles que sufren metilación pirolítica, la formación cuantitativa de la sal de N-metilamonio a temperatura ambiente no siempre es necesaria. En cada caso, es razonable asumir que tanto la desprotonación del ácido como la descomposición térmica de la sal resultante tiene lugar en el bloque de inyección, rápida y simultáneamente.

La descomposición térmica de la sal de N-metilamonio cuaternario (un ataque nucleofílico del anión sobre el catión de N-metilamonio cuaternario) tiene lugar a la temperatura del bloque de inyección del cromatografo, la cual depende, en principio, de la estructura del catión. Para el hidróxido de tetrametil amonio la temperatura mínima requerida es de  $290^\circ\text{C}$ .



Cualquier exceso del hidróxido de N-metilamonio cuaternario que esté presente en la muestra también se descompone térmicamente produciendo la amina terciaria y cantidades variables de metanol y dimetil éter (Musker, 1964). Los dos últimos compuestos se producen por el ataque del ión hidróxido

y del ión metóxido, respectivamente, sobre el catión de N-metilamonio cuaternario.

Aunque todos los productos de descomposición del reactivo son eluidos con el solvente o inmediatamente después, pueden interferir con algunos análisis.

Una descomposición similar, pero mucho más lenta, del reactivo tiene lugar a temperatura ambiente. Un estudio (Harlow, 1962) de los factores que afectan a la estabilidad de tales compuestos sugiere:

- A.- Dentro de un mismo solvente, las soluciones diluidas son más estables que las concentradas.
- B.- Las soluciones acuosas de un reactivo dado son más estables que las metanólicas de la misma concentración.
- C.- La refrigeración a 5-15°C prolonga mucho la vida de almacenamiento.
- D.- La estabilidad disminuye en función de la estructura del catión en orden tetrametil amonio, feniltrimetil amonio, (*m*-trifluorometil-fenil)trimetilamonio.

En el campo de la Pirólisis Analítica, fue Challinor (1989) quien primero describió un procedimiento de derivatización simultáneo a la pirólisis usando una sal de amonio cuaternario. Empleó el método para la elucidación estructural de algunos polímeros sintéticos. El procedimiento consiste en depositar unos  $\mu\text{g}$  de muestra sobre un alambre de pirólisis de punto de Curie de 770°C y añadirle el reactivo derivatizante, hidróxido de tetrametil amonio o hidróxido de tetrabutil amonio disuelto en agua. Una vez secada la muestra, se introduce en el piroizador y se procede a la pirólisis-cromatografía de gases/espectrometría de masas.

Dworzanski *et al.* (1990) han aplicado esta técnica satisfactoriamente al estudio de perfiles de ésteres metílicos de ácidos grasos de bacterias, aplicando directamente sobre el alambre ferromagnético cantidades del orden de microgramos de células bacterianas y añadiéndole una simple gota de

solución metanólica de hidróxido de tetrametil amonio. Los resultados que obtienen son similares a los obtenidos por los métodos clásicos de pretratamiento de muestras. En un trabajo posterior (Dworzanski *et al.*, 1991) establecen el mecanismo de la reacción. En el caso del metanol, es de esperar que el ataque nucleofílico por el ion metoxi debe llevar reversiblemente a la transesterificación de los fosfolípidos (u otros tipos de ácidos grasos esterificados) con la formación de ésteres metílicos.

Simultáneamente, el ataque por el anión hidroxilo debe llevar a las reacciones de saponificación irreversible de todos los tipos de ésteres (tanto los fosfolípidos como los ésteres formados previamente por la transesterificación) con la formación de sales de tetrametil amonio de los ácidos grasos. Debido a que el proceso tiene lugar en el alambre ferromagnético expuesto a la atmósfera ambiental a humedad normal, ambos mecanismos deben tener lugar. Las reacciones que ocurren en la siguiente etapa, durante la pirólisis en una atmósfera de helio, puede considerarse como la desorción de los ésteres previamente formados así como los formados vía metilación pirolítica por rotura térmica de las sales de tetrametil amonio.

Anderson y Winans (1991) aplicaron la pirólisis/metilación al análisis de ácidos carboxílicos diterpenoides en resinas naturales y resinitas y obtuvieron indicación exacta de la composición de estos materiales excepto de aquellos compuestos con funcionalidad adicional hidroxilo y/o carbonilo. Sin embargo, observaron deshidratación de alcoholes, y los ésteres metílicos de resinas conteniendo grupos hidroxilo o carbonilos sufrieron reacciones secundarias indeseables con el reactivo metilante, dando lugar a la formación de productos conteniendo nitrógeno.

Mulder *et al.* (1992) utilizaron el método para discriminar entre ácidos fenólicos y alcoholes en matrices biológicas. La pirólisis-cromatografía de gases/espectrometría de masas de los ácidos fenólicos, revelaron solo los compuestos descarboxilados, pero este producto puede también derivar de los monómeros alcohólicos de la lignina. La discriminación entre el fenol ácido y alcohólico puede obtenerse por estabilización del ion molecular de los dos

compuestos. Tratando la muestra con hidróxido de tetrametil amonio discriminaron entre los alcoholes y los ácidos fenólicos.

De Leeuw y Baas (1993) estudiaron diversos modelos de compuestos y llegaron a la conclusión que no se puede discriminar entre productos de pirólisis en sentido estricto y productos resultantes de la rotura de enlaces inducida por reactivos químicos a elevadas temperaturas, llamando a este último proceso quemólisis, concluyendo que la pirólisis convencional y la pirólisis/metilación simultánea proporcionan datos complementarios y que ambos datos combinados pueden facilitar el estudio de estructuras macromoleculares.

Sáiz-Jiménez *et al.* (1993) investigaron la estructura de las sustancias húmicas acuáticas, comparando pirólisis/metilación con pirólisis convencional. Aplicando la pirólisis/metilación simultánea con hidróxido de tetrametil amonio, protegieron los grupos carboxilos mediante la formación de ésteres metílicos. Al mismo tiempo se produjo una metilación parcial de los grupos hidroxilos.

## I.5. OBJETIVO DE LA TESIS

Aunque el deterioro de los edificios históricos y monumentos es, hasta el momento, objeto de amplias investigaciones, el análisis químico orgánico raras veces ha sido aplicado a la investigación del deterioro de materiales pétreos. El estudio e identificación de compuestos orgánicos presentes en las superficies de las piedras, pátinas y depósitos es de gran interés porque interaccionan con materiales inorgánicos favoreciendo los procesos de deterioro químicos y biológicos. Además, para los propósitos de restauración, la distinción entre degradación antropogénica y biogénica es de gran importancia en orden a determinar los procedimientos de limpieza y consolidación.

El objetivo fundamental es:



- 1.- El estudio de los compuestos orgánicos presentes en las costras negras sulfatadas de diversos edificios y monumentos localizados en diferentes ciudades de la Comunidad Europea, ya que se ha demostrado que existen una gran cantidad de compuestos englobados en los cristales de yeso.
- 2.- Establecer el origen y la relación de estos compuestos con la atmósfera en las cuales se encuentran inmersos estos edificios, y
- 3.- La validación de técnicas analíticas rápidas, que necesiten poca cantidad de material y que requieran poca manipulación de la muestra, como la pirólisis convencional y la pirólisis/metilación simultánea que se espera puedan proporcionar una información suficiente sobre la naturaleza y características de los compuestos orgánicos presentes.

## **II. MATERIALES Y METODOS**

## **II.1. MATERIALES**

Para el estudio petrográfico de las costras negras sulfatadas se seleccionaron diversas muestras obtenidas de los edificios en estudio, los cuales se encontraban ubicados en diversas ciudades europeas representativas de regiones geográficas con condiciones ambientales diferentes. Se procuró que el tamaño de la muestra fuera suficiente de forma que bajo la costra negra también se encontrara la roca original, a fin de poder distinguir la discontinuidad entre aquella y la costra negra, lo que no siempre fue posible ya que en casos la costra se desprendía limpiamente.

### **II.1.1. Costra negra de la balaustrada superior del edificio Custom House (Dublín)**

La Custom House es un edificio público de Dublín que data de 1791. Durante dos siglos, además del daño causado por la atmósfera agresiva de Dublín y por la corrosión de metales ferrosos, el edificio ha sufrido el efecto de dos incendios importantes.

Las costras negras se obtuvieron de la balaustrada superior retirada de la fachada este del edificio durante los trabajos de restauración (Figura 1). Las muestras fueron recogidas entre el 30 de Junio y el 2 de Julio de 1988.

### **II.1.2. Costra negra de la escalinata anexa a la estatua del Conde de Belliard (Bruselas)**

La estatua de Augustin Daniel, Conde de Belliard, es un monumento que se encuentra en la calle del Baron de Horta, en el centro de la ciudad de Bruselas (Figura 2). Las muestras se tomaron en Junio de 1990.

### **II.1.3. Costra negra de los pilares de la verja del Palacio Barberini (Roma)**

El palacio Barberini es un edificio del siglo XVII que se encuentra en Roma. Este edificio está rodeado por una verja soportada por pilares de

piedra. De uno de estos pilares se tomó una porción de costra negra sulfatada en 1991, antes de su restauración y limpieza, que ha eliminado totalmente los depósitos existentes (Figura 3).

#### **II.1.4. Costra negra de la Puerta del Príncipe de la Catedral de Sevilla**

La Catedral de Sevilla se encuentra ubicada en el centro urbano y ha estado rodeada por vías de alta densidad de tráfico; los valores de  $\text{SO}_2$  y de otros contaminantes atmosféricos en los alrededores del edificio superan con creces la media anual de la ciudad.

En el entorno de la Catedral se alcanzaron medias diarias de  $225 \mu\text{g}/\text{m}^2$  de partículas sedimentables,  $64 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de  $\text{SO}_2$  y  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de humos. Los mayores valores de  $\text{SO}_2$  se alcanzaban en la fachada sur del edificio, debido fundamentalmente a las paradas de autobuses y al elevado número de vehículos de motor de diversa potencia que aparcaban en sus proximidades. Valores igualmente elevados se alcanzan en la fachada principal, debido al intenso tráfico en la Avenida de la Constitución.

La muestra de costra negra sulfatada se tomó de los pilares de la verja de la Puerta del Príncipe, en la fachada sur de la Catedral, durante el mes de Enero de 1988 (Figura 4).

#### **II.1.5. Hollín de diesel**

La muestra de hollín de diesel se tomó en el año 1992 del tubo de escape de un autobús urbano de la ciudad de Sevilla, marca Pegaso matriculado el año 1981.



Figura 1.- *a*: Vista general de la balastrada superior del edificio Custom House (Dublín). *b*: Detalle de la balastrada donde puede observarse la costra negra formada.

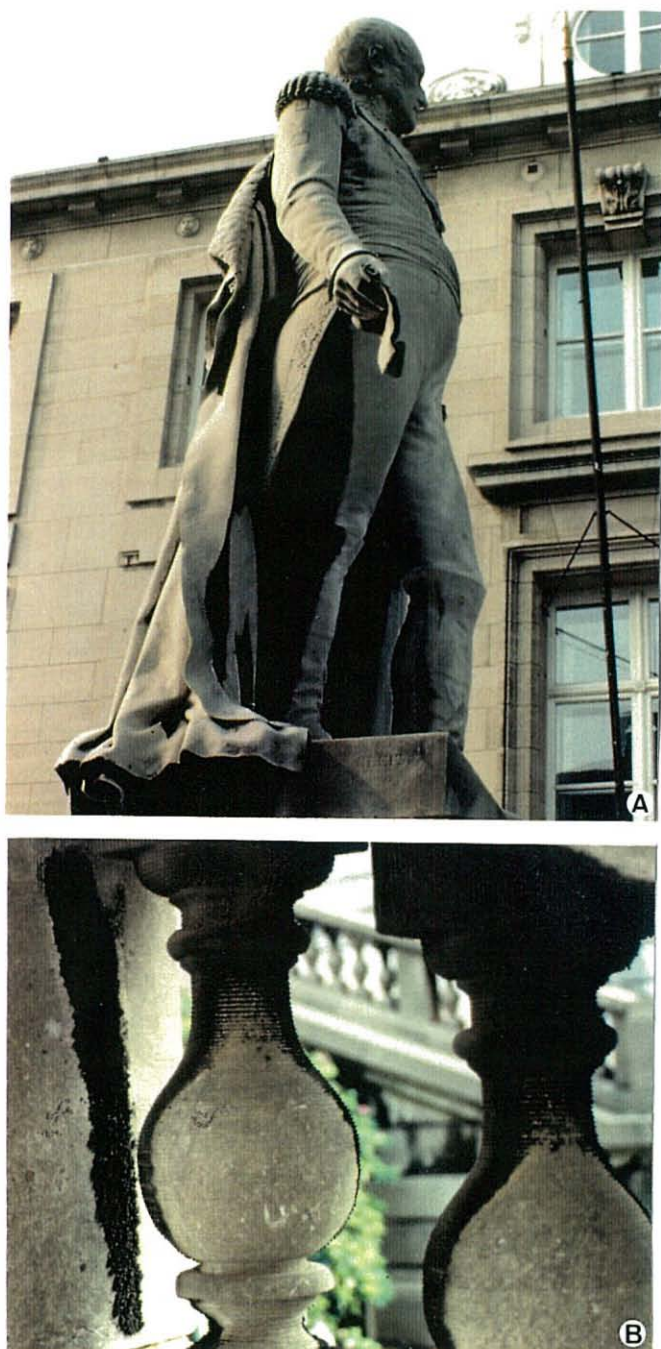


Figura 2.- *a*: Estatua del Conde de Belliard (Bruselas). *b*: Detalle de costra negra sulfatada formada en la balastrada de la escalinata adyacente a la estatua.





Figura 3.- *a*: Fachada del Palacio Barberini (Roma). *b*: Detalle de la costra negra formada en una de las figuras de los pilares de la verja.

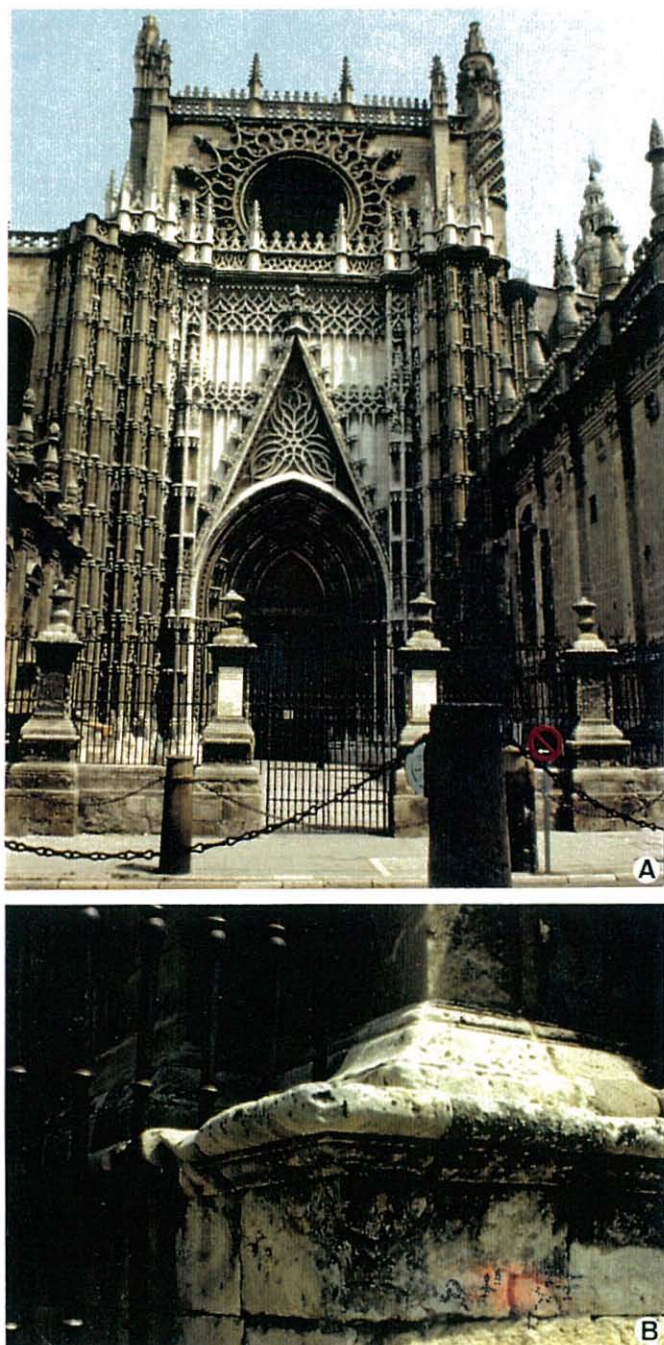


Figura 4.- *a*: Puerta del Príncipe, Catedral de Sevilla. *b*: Detalle de la costra negra formada en los pilares de la verja.



## II.2. METODOS

### II.2.1. Técnicas petrográficas

Para el estudio petrográfico de las muestras, se utilizaron técnicas de microscopía óptica de baja resolución (microscopio petrográfico convencional de luz transmitida) y de microscopía óptica de alta resolución (microscopio electrónico de barrido, M.E.B.).

En el microscopio petrográfico se estudiaron láminas delgadas de las diferentes muestras de costras de 25 micras de espesor, elaboradas mediante técnicas estándar.

En el microscopio electrónico de barrido se estudiaron las muestras de las diferentes costras, que fueron metalizadas mediante pulverización con Bio-Rud SC515 (20 nm de espesor de oro) y montadas en pedestales de aluminio con pintura de plata, cinta de cobre o resinas de grafito. Las observaciones se realizaron con un voltaje de aceleración de 15 a 20 Kv. Asimismo se realizaron microanálisis químicos elementales semicuantitativos por medio de un analizador EDS. El microscopio utilizado es un Philips XL-20 del Laboratorio de Microscopía Electrónica del Museo Nacional de Ciencias Naturales (C.S.I.C.).

### II.2.2. Técnicas de identificación mineralógica

La composición mineralógica de las muestras estudiadas ha sido determinada mediante difracción de Rayos X, usando como patrón estándar interno el cuarzo.

Los análisis mineralógicos han sido realizados en un Difractómetro de RX Philips PW-1710 en el Laboratorio de Difracción de Rayos X del Departamento de Geología del Museo Nacional de Ciencias Naturales (C.S.I.C.).

### II.2.3. Análisis orgánico

Los análisis de pirólisis/cromatografía de gases-espectrometría de masas se realizaron en un pirolizador de punto de Curie Fisher modelo 0316, un cromatógrafo de gases Fisons modelo 8000, equipado con una unidad criogénica Fisons modelo Cryo 820 y acoplado a un detector de masas de cuadrupolo Fisons modelo MD800.

La columna cromatográfica empleada fue una columna capilar de sílice fundida SPB-5 (30 m x 0,32 mm) de 1,0  $\mu\text{m}$  de espesor de fase; el gas portador usado fue helio.

Para su análisis, las diferentes muestras fueron trituradas lo más finamente posible en un mortero de ágata. Del polvo resultante se tomaron 10 mg, en cada caso, y fueron depositados en un cilindro de pirólisis para realizar los respectivos análisis.

Las condiciones de análisis fueron las siguientes:

- Temperatura de pirólisis . . . . . 700 °C
- Tiempo de pirólisis . . . . . 10 s
- Temperatura de la cámara de pirólisis . . . . . 280 °C
- Temperatura del inyector . . . . . 280 °C

Temperatura del horno:

- Temperatura inicial . . . . . 25 °C
- Temperatura final . . . . . 280 °C
- Incremento de temperatura . . . . . 5 °C/min
- Temperatura de la interfase . . . . . 280 °C
- Temperatura de la fuente de ionización . . . . . 250 °C

La pirólisis/metilación simultánea se realizó de la misma forma, excepto que a la muestra, una vez depositada en el cilindro, se le añadieron 5  $\mu\text{l}$  de solución de hidróxido de trimetil amonio al 25 %, en metanol.

El control de los diferentes parámetros cromatográficos así como la adquisición de datos se realizó informáticamente mediante el software Mass-Lab de Fisons Instruments.

La identificación de los espectros de masas de los diferentes productos de pirólisis eluidos de la columna se realizó comparandolos con una librería de espectros del National Bureau of Standards (NBS) con alrededor de 54.000 espectros de masas y mediante la comparación con espectros de colección propia de nuestro laboratorio.

#### II.2.4. Cuantificación

La desventaja generalmente reconocida de la pirólisis de punto de Curie es que es virtualmente imposible cuantificar la cantidad de sustancia que se deposita en el alambre ferromagnético, así como la cantidad absoluta de los productos de pirólisis generados. Las ventajas y desventajas de los diversos métodos de pirólisis de pulso ya fueron discutidos por Irwin (1982) y por Meuzelaar *et al.* (1982).

Durante la pirólisis se producen tres tipos de materiales: productos volátiles, alquitrán, y un residuo carbonáceo. Los productos volátiles son una pequeña cantidad del total de la muestra pirolizada, el alquitrán son compuestos inicialmente volátiles, pero generalmente polares o de mayor peso molecular que suelen quedar adsorbidos a las paredes de cuarzo y que además no suelen ser resueltos por la fase estacionaria. La materia carbonácea suele estar compuesta por un elevado porcentaje de carbono, y es el equivalente a las partículas carbonáceas que se desprende en la combustión del carbón, petróleo y biomasa en general.

En líneas generales, se puede afirmar que aproximadamente un 50 % de las muestras con estructura macromolecular se recoge como carbón en pirólisis efectuadas en unidades del tipo Pyroprobe, cantidad que es imposible calcular en los cilindros utilizados, ya que en la pirólisis se desprende parte del material. Por otra parte en el tipo de muestras estudiadas tendrá lugar más una evaporación o desorción térmica que una pirólisis.

Aún a pesar de las limitaciones impuestas por el método, el análisis de los compuestos volátiles presentes en las costras y hollín proporcionan una adecuada información sobre la composición de aquellos.

### **II.2.5. Reactivos**

El único reactivo empleado en toda la experiencia fue hidróxido de tetrametil amonio pentahidratado, suministrado por Sigma Chemical Co. La concentración de trabajo fue al 25 % en metanol.

### **III. RESULTADOS**

### **III.1. CARACTERISTICAS PETROGRAFICAS DE LAS COSTRAS NEGRAS**

La composición de las costras negras sulfatadas, características de monumentos urbanos ubicados en centros urbanos con atmósfera contaminada, puede estudiarse mediante la aplicación de técnicas petrográficas. La composición original de la roca madre sobre la que se depositan estas costras es objeto de otro tipo de estudio, no incluido en este trabajo, y que, en algunos casos, ya se encuentran publicadas en la literatura científica (Esbert et al., 1988).

#### **III.1.1. Descripción macroscópica**

Las costras negras presentan una superficie irregular, de tipo dendrítico, con abundantes protuberancias en forma de montículos y valles (Figura 5), una textura granular, rugosa, y un color que varía generalmente sobre los tonos de grises. La estructura es aparentemente porosa, con un grosor medio de unos pocos a varios milímetros, que modela perfectamente en la mayoría de los casos, los relieves de la piedra original. Frecuentemente se suele desprender con facilidad de la piedra (Sevilla), aunque en otros casos estaba fuertemente adherida a ella (Roma).

#### **III.1.2. Mineralogía**

Las costras negras están formadas, fundamentalmente, por yeso, cuarzo y calcita. El análisis mineralógico semicuantitativo de las muestras estudiadas, para lo que se empleó el diagrama de polvo obtenido por difracción de rayos X, se muestra en la Tabla 1.

La diferencia de resultado entre las costras de los restantes monumentos y la de la catedral de Sevilla, en la que se aprecia una importante cantidad de calcita y cuarzo debe atribuirse a que la costra de Sevilla llevaba

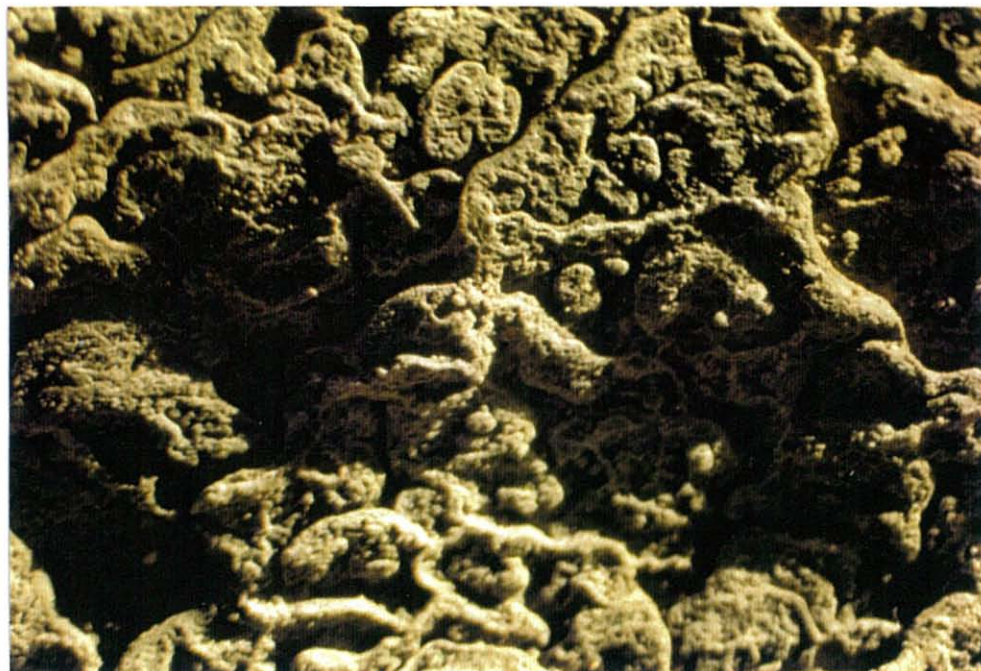


Figura 5.- Detalle de la superficie de la costra negra sulfatada.

una fracción importante de calcita de neoformación, mientras que las restantes sólo presentaban una fracción enriquecida en yeso.

**TABLA 1**  
Análisis mineralógico semicuantitativo de las costras negras sulfatadas

Costras	% Yeso	% Cuarzo	% Calcita
Balaustrada del piso superior de la Custom House, Dublín . . . . .	79	21	0
Escalinata anexa a la estatua del Conde de Belliard, Bruselas . . . . .	82	18	0
Pilares de la verja del Palacio Barberini, Roma . . . . .	84	16	0
Puerta del Príncipe, Catedral de Sevilla . . . . .	23	27	50

La Figura 6 muestra los diagramas de polvo de las costras de la catedral de Sevilla y del Palacio Barberini.

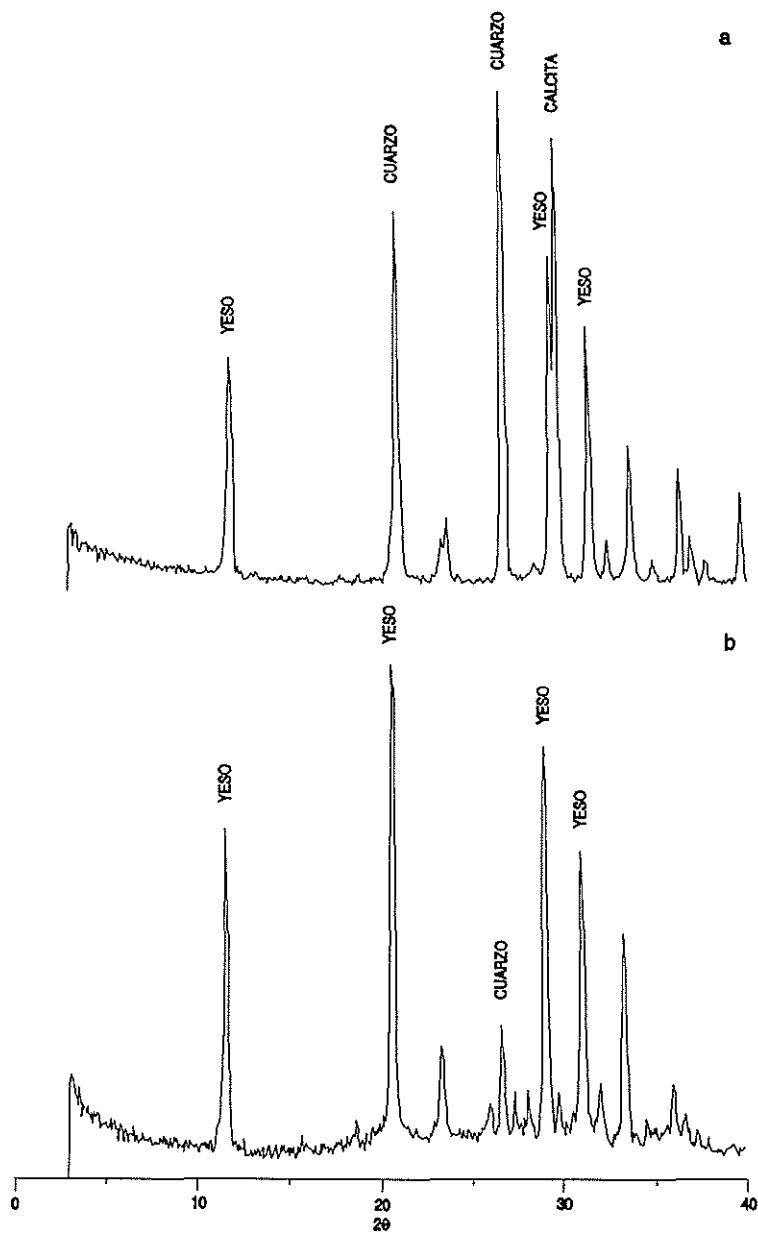


Figura 6.- Difractogramas de polvo de las costras negras sulfatadas de: a) Puerta del Príncipe (Sevilla); b) balastrada de la verja del Palacio Barberini (Roma).



Para el estudio petrográfico, las costras, poco consistentes, se embutieron en resinas para realizar láminas delgadas. Su estudio permitió observar que:

La costra de la balaustrada de la Custom House, Dublín, presenta una pasta grumelar formada por yeso, óxidos, partículas carbonáceas, que engloba granos de cuarzo de tamaño centimicrométrico, distribuidos irregularmente, generalmente agrupados (Figura 7a y b). Se han reconocido texturas fibroso-radiales en los yesos de la pasta (Figura 7c y d).

La costra de la escalinata anexa a la estatua del Conde Belliard, Bruselas, tiene una textura arenosa como se observa en la Figura 8a y b. Clastos muy angulosos, poco seleccionados, con tamaños variables que oscilan entre 100  $\mu\text{m}$  a más de 1 mm. Su aspecto es de pasta grumelar formada principalmente por yesos microcristalinos, donde se reconocen cementos isópacos tipo rim de yeso bordeando especialmente los cantos (Figura 8c y d). Su composición presenta cuarzo monocristalino, cemento calcítico (microesparfíticos) y fragmento de algas (Figura 9a y b), dolomíticos (rómicos euhedrales) como se aprecia en la Figura 9c y óxidos (opacos, isótropos). El borde externo es del tipo anterior, pero menos desarrollado.

La costra de los pilares del Palacio Barberini, Roma, es semejante a la anterior, pero prácticamente sin esqueleto (granos o clastos). Los pocos granos que hay son de tamaño muy pequeño ( $< 50 \mu\text{m}$ ) y de naturaleza silíceo (cuarzo). La pasta presenta un aspecto grumelar formado por yesos, óxidos y partículas carbonáceas.

La costra de la catedral de Sevilla, está formada por una pasta compuesta por yesos microcriptocristalinos (Figura 10a y b), a veces con hábitos fibrosos, óxidos de hierro, carbonatos (cemento microcristalino calcítico y matriz micrítica) y partículas carbonáceas. Esta pasta engloba fragmentos de terrígenos (cuarzos monocristalinos) y de calizas (fragmentos de algas) como se observan en la Figura 10c y d. La pasta carbonatada (cemento calcítico) está corroyendo los

granos de cuarzo. El borde externo de la costa es más rica en óxidos y partículas carbonáceas lo que está en relación con la deposición superficial de estas partículas.

El estudio al microscopio electrónico de barrido con microsonda, para lo que las muestra previamente secadas al aire se metalizaron para hacerlas conductoras, mostró que las superficies de las costras estaban compuestas de yeso. En las Figuras 11a y b, se muestra la costra de la escalinata anexa a la estatua del Conde de Belliard, Bruselas, a la que correspondió la detección de azufre y calcio, como principales elementos. También se pusieron de manifiesto cantidades comparativamente inferiores de sodio, aluminio, silicio y cloro (Figura 12). Interesantemente, se detectó de forma ocasional la presencia de cristales de barita. (Figura 11c).

En resumen, el estudio petrográfico indica que el principal componente inorgánico de las costras negras es el sulfato cálcico dihidratado o yeso, a los que se añade un variado porcentaje de cuarzo, bien procedente de la propia piedra original (catedral de Sevilla) o procedente de transporte atmosférico, como parece sugerir los existentes en la costra del Palacio Barberini, Roma. La calcita procede de la roca original, como se ha puesto de manifiesto en la costra de la catedral de Sevilla. La abundancia de partículas carbonáceas en superficie indica que en el proceso de formación-cristalización, aquellas quedan englobadas en la matriz inorgánica.

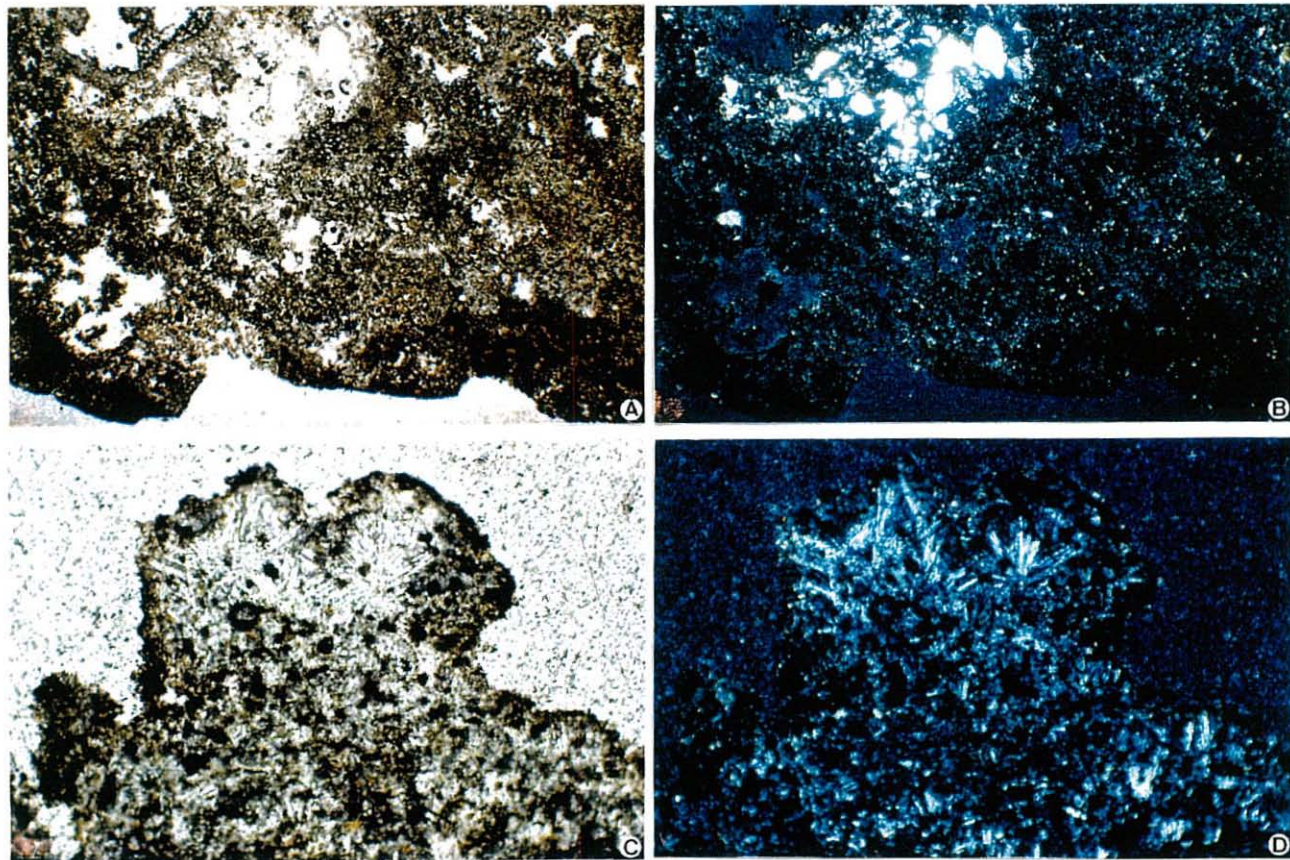


Figura 7.- Costra de la balaustrada de la Custom House, Dublín. a y b: pasta grumelar formada por yeso, cuarzo y partículas carbonáceas. c y d yesos de texturas fibroso-radiales. a y c: Nícoles paralelos y b y d Nícoles cruzados.



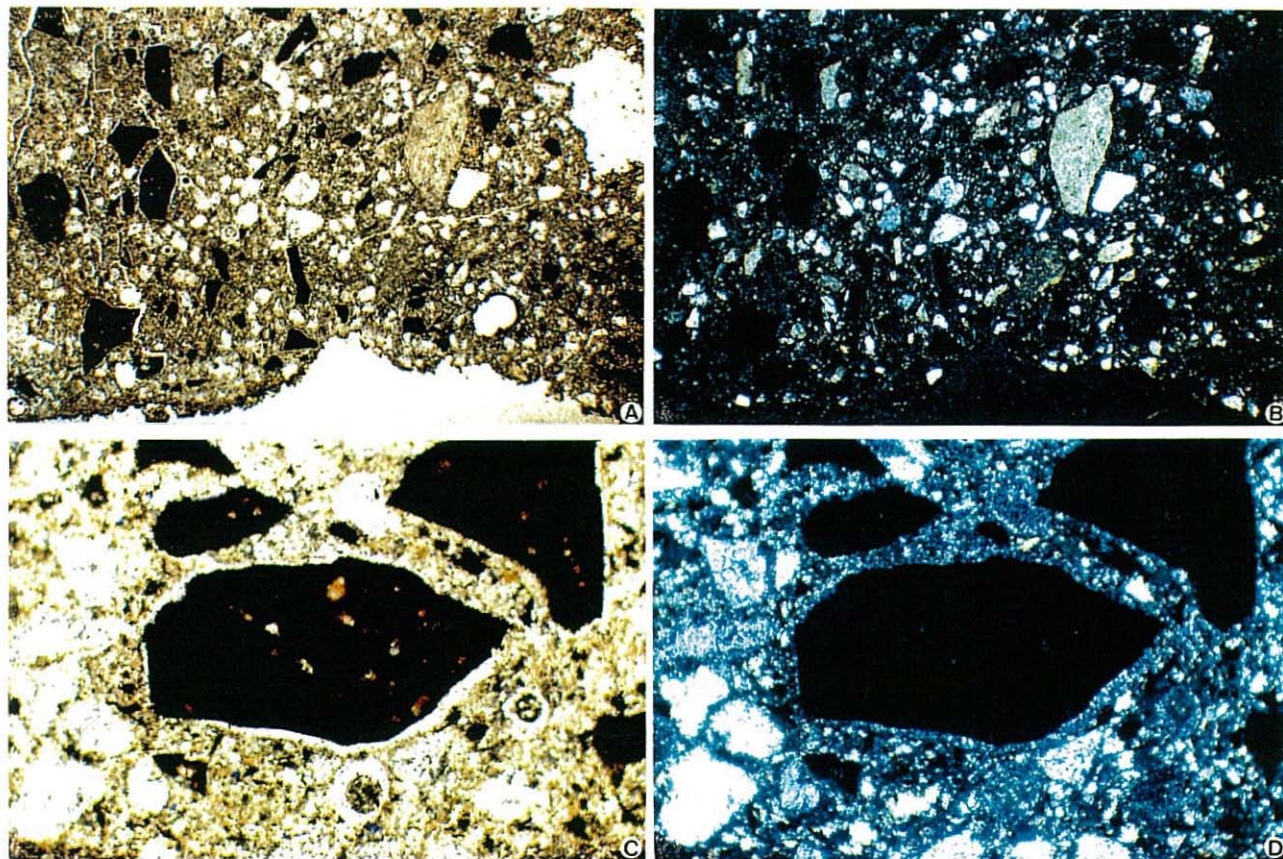


Figura 8.- Costra de la escalinata anexa a la estatua del Conde de Belliard, Bruselas. a y b: textura arenosa con clastos muy angulosos y yesos microcristalinos. c y d: cementos isópacos tipo rim bordeando los cantos de clastos. a y c Nícoles paralelos y b y d Nícoles cruzados.



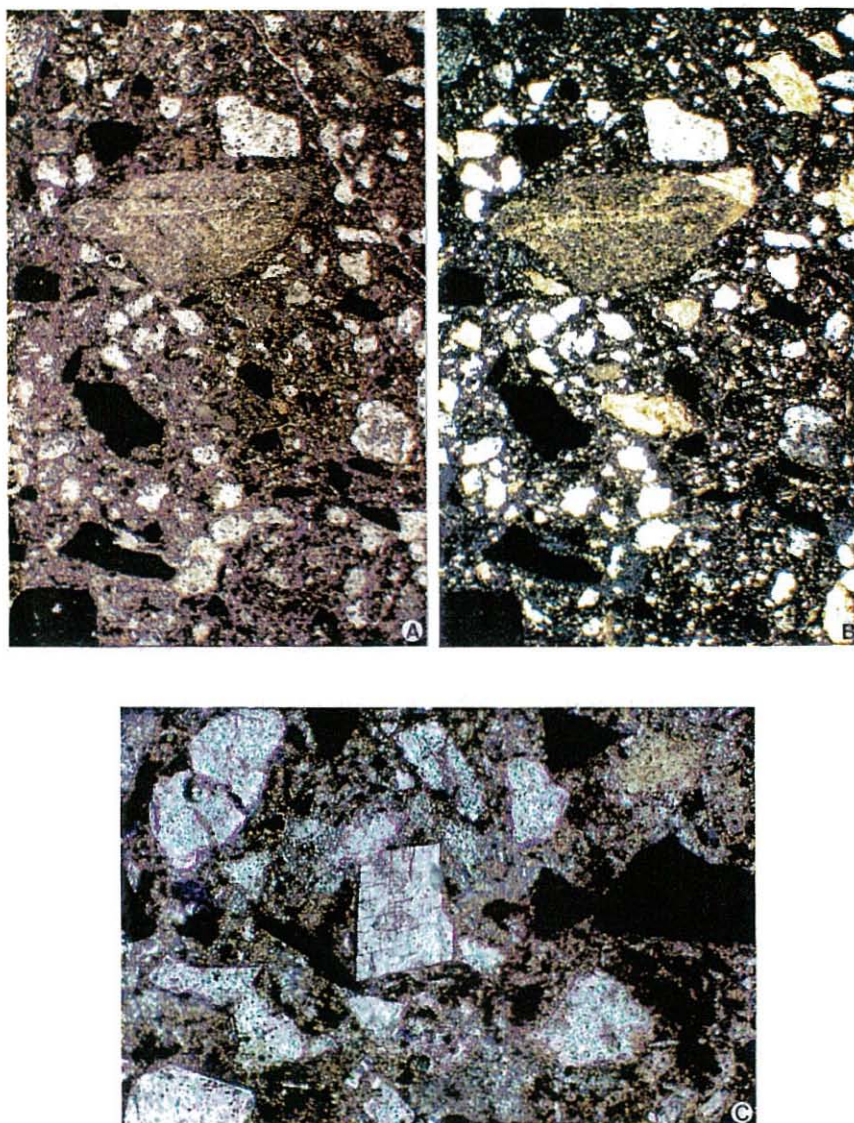


Figura 9.- Costra de la escalinata anexa a la estatua del Conde de Belliard, Bruselas. *a* y *b*: cuarzo monocristalino y cemento calcítico microesparítico. *c*: cemento dolomítico rómbico euhedral. *a* Nícoles paralelos y *b* Nícoles cruzados.



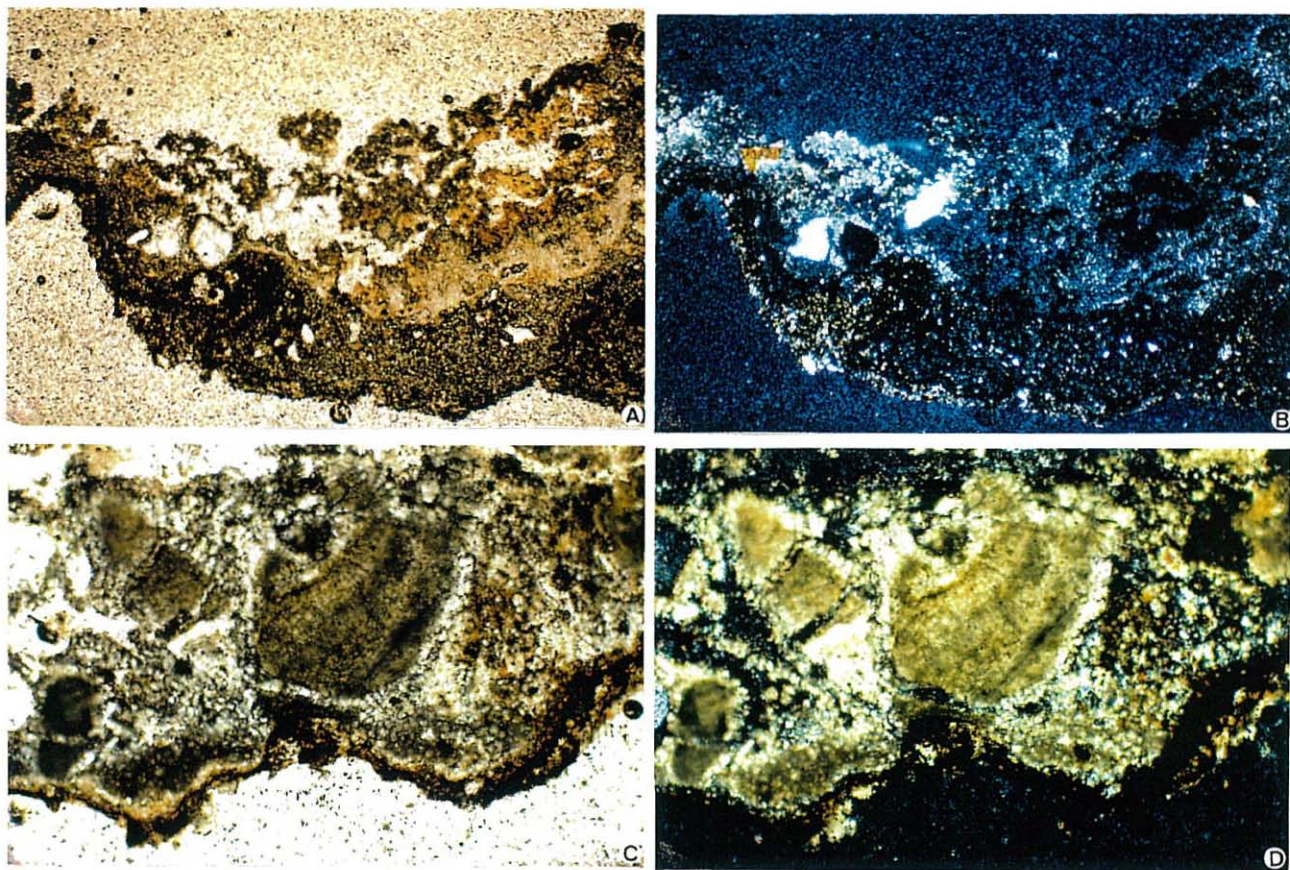


Figura 10.- Costra de la Puerta del Príncipe, Catedral de Sevilla. *a* y *b*: yesos microcriptocristalinos. *c* y *d*: pasta englobando fragmentos de cuarzo monocristalinos y resto de algas. *a* y *c* Nícoles paralelos y *b* y *d* Nícoles cruzados.

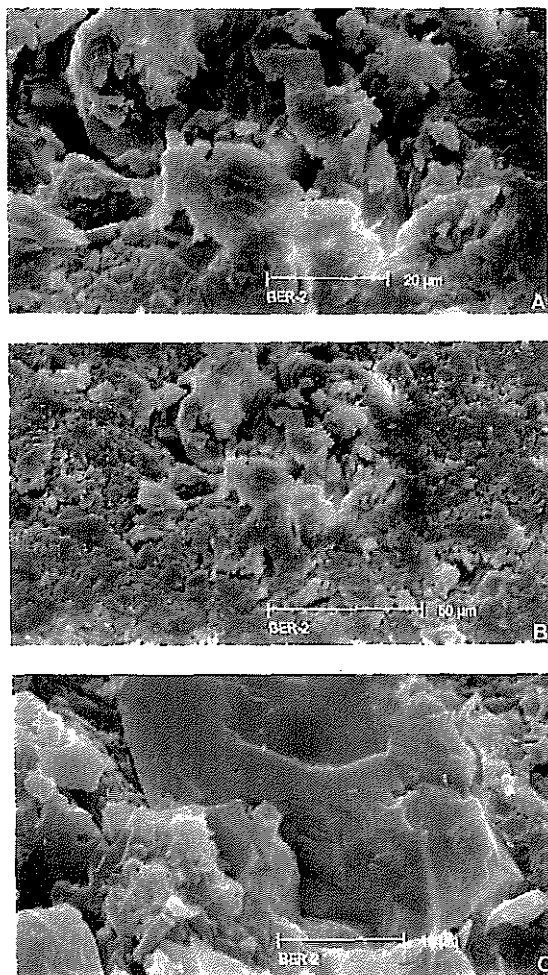


Figura 11.- Costra de la escalinata anexa a la estatua del Conde de Belliard (Bruselas) observada al microscopio electrónico de barrido. *a* y *b* cristal de yeso, *c* cristales de barita

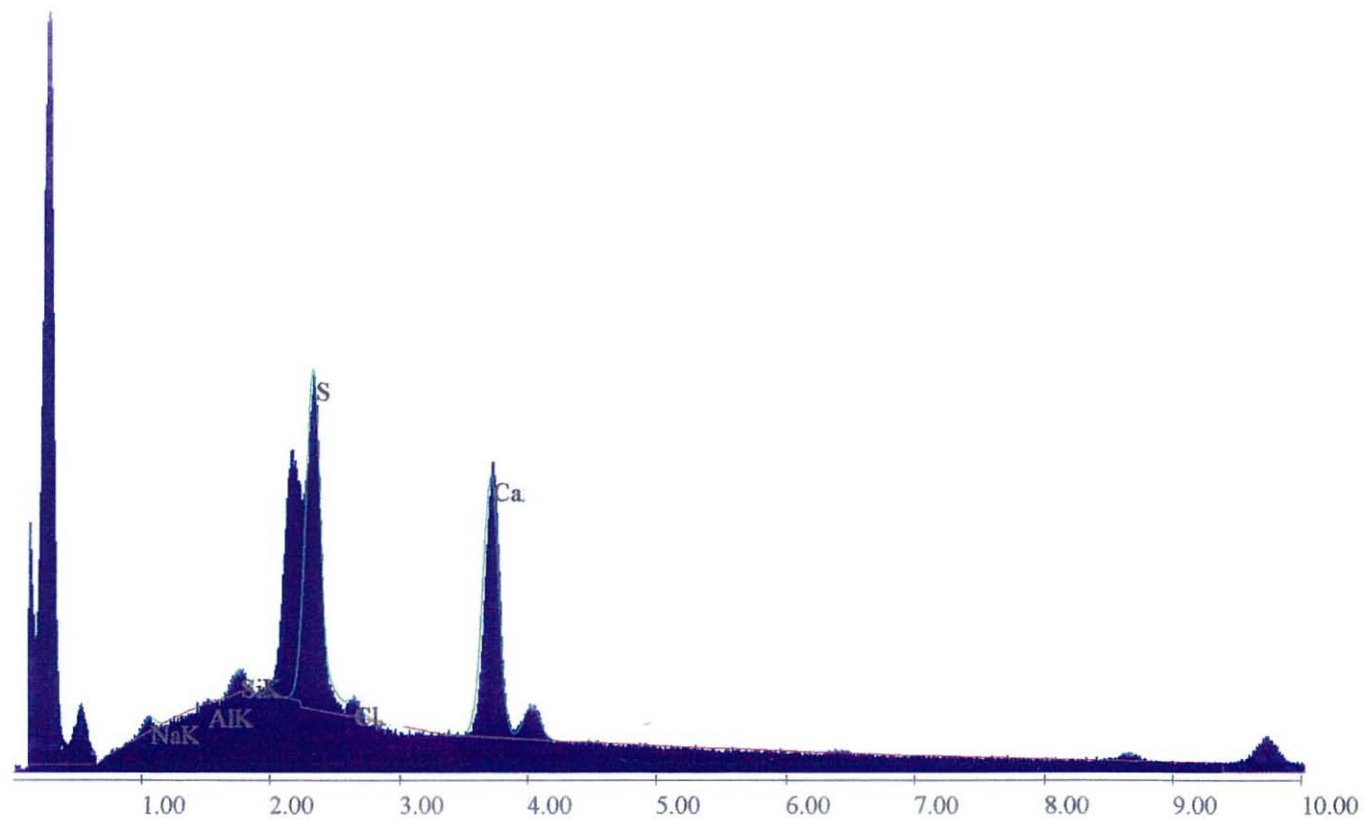


Figura 12.- Diagrama del análisis cualitativo de la costra de la escalinata anexa a la estatua del Conde de Belliard (Bruselas).



## III.2. ANALISIS ORGANICO

### III.2.1. Pirólisis convencional

Los cromatogramas de ion total (TIC) obtenidos de la evaporación/pirólisis de las costras negras sulfatadas procedentes de la balaustrada superior de la Custom House de Dublín, la escalinata anexa a la estatua del Conde de Belliard en Bruselas y de los pilares de la verja del Palacio Barberini en Roma y de la Puerta del Príncipe de la Catedral de Sevilla pueden observarse en las Figuras 13 a 16. El TIC obtenido de la evaporación/pirólisis de hollín obtenido del tubo de escape de un autobús municipal de motor diesel se muestra en la Figura 17. Los diferentes compuestos identificados en las cuatro muestras de costras, al igual que los compuestos detectados en la muestra de hollín, se relacionan en la Tabla 2, correspondiendo los números de picos de los diferentes cromatogramas con los que figuran en la misma Tabla.

Los productos identificados en las cuatro costras están constituidos por una gran diversidad de compuestos, algunos de los cuales constituyen series homólogas, como se observa cuando se realiza una monitorización de iones característicos para una serie homóloga concreta. Así, se presenta la serie de hidrocarburos alifáticos y olefínicos, alquilbencenos y alquiltoluenos. Otras familias de compuestos presentes en las muestras son furanos, tiofenos, benzonitrilos, piridinas, quinolinas e hidrocarburos policíclicos aromáticos. En la Tabla 3 se relacionan aquella parte de compuestos detectados en las diferentes muestras que pueden ser agrupados por familias.

Los TIC de las costras de Dublín, Bruselas y Roma son muy similares, correspondiendo los picos mayoritarios a alquilbencenos e hidrocarburos policíclicos aromáticos. Igualmente aparecen con intensidad los hidrocarburos olefínicos. En cambio, en la costra de la Catedral de Sevilla, el perfil del cromatograma es diferente, ya que, además de estar presentes los compuestos anteriores, existe una mayor intensidad de los picos correspondientes a compuestos oxigenados y nitrogenados; en esta muestra aparece quinolina y

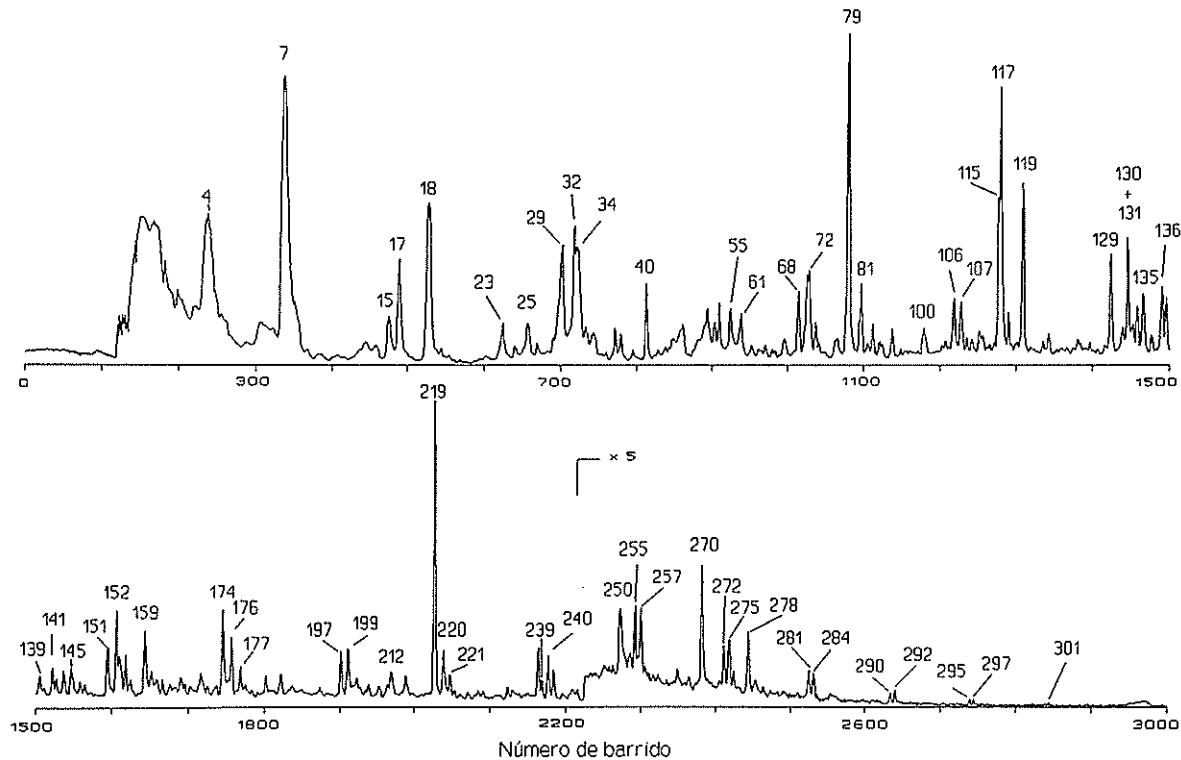


Figura 13.- Cromatograma de ion total (TIC) de evaporación/pirólisis de costra negra sulfatada de la balaustrada superior de la Custom House (Dublín).

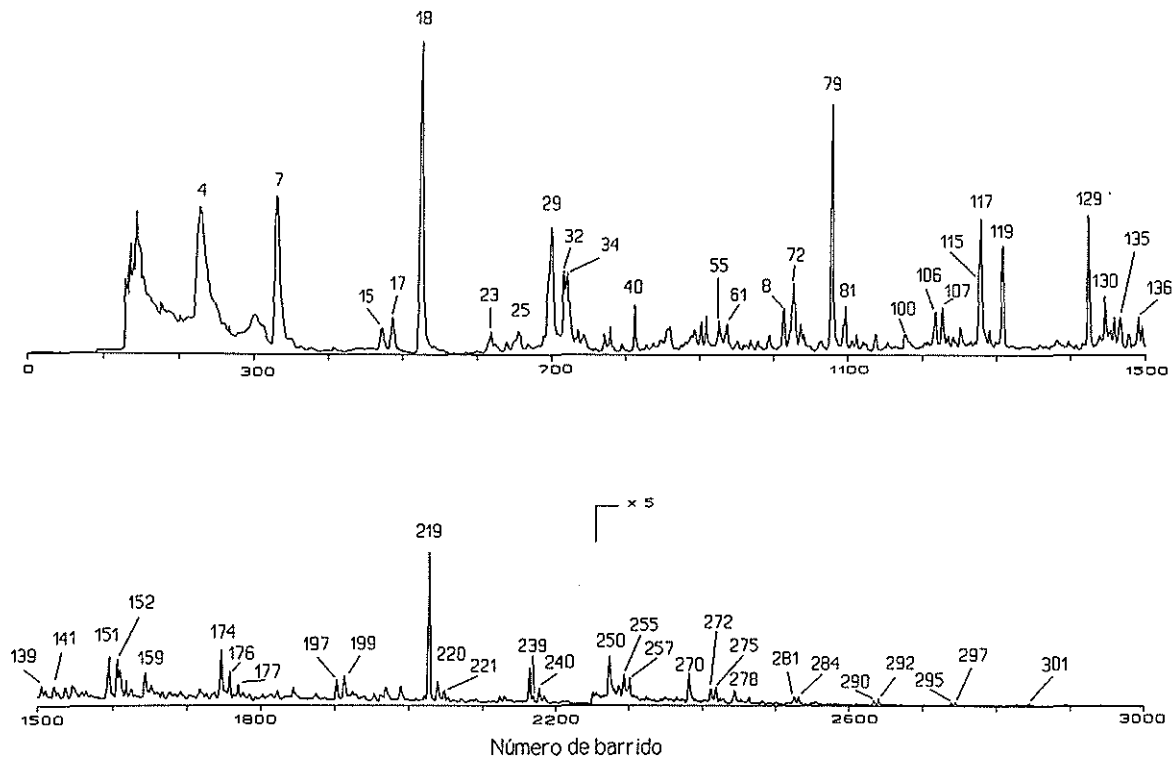


Figura 14.- Cromatograma de ion total (TIC) de evaporación/pirólisis de costra negra sulfatada de la escalinata anexa a la estatua del Conde de Belliard (Bruselas).

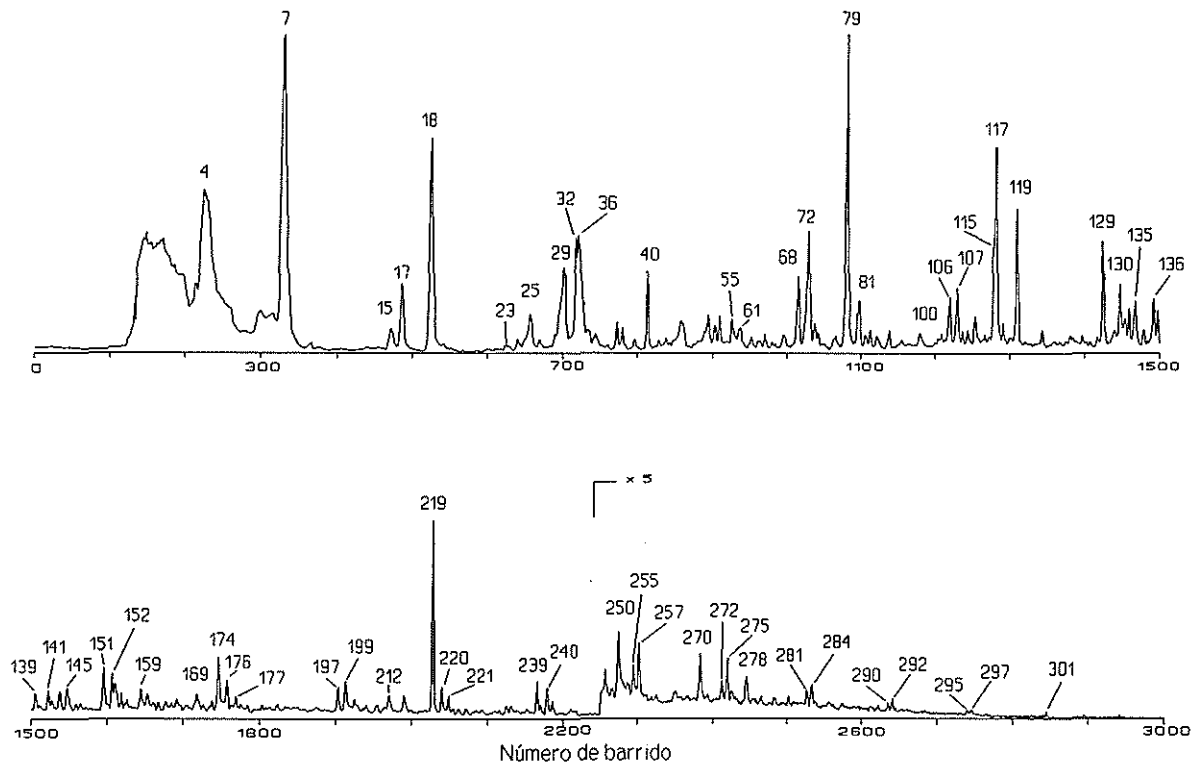


Figura 15.- Cromatograma de ion total (TIC) de evaporación/pirólisis de costra negra sulfatada de los pilares de la verja del Palacio Barberini (Roma).

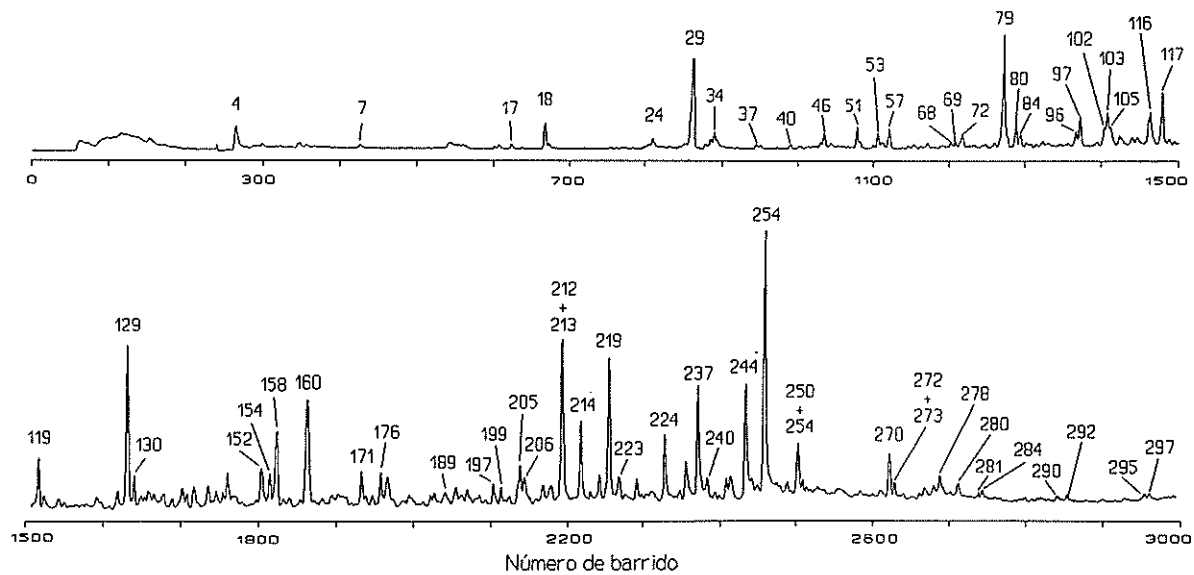


Figura 16.- Cromatograma de ion total (TIC) de evaporación/pirólisis de costra negra sulfatada de los pilares de la Puerta del Principe de la Catedral de Sevilla.

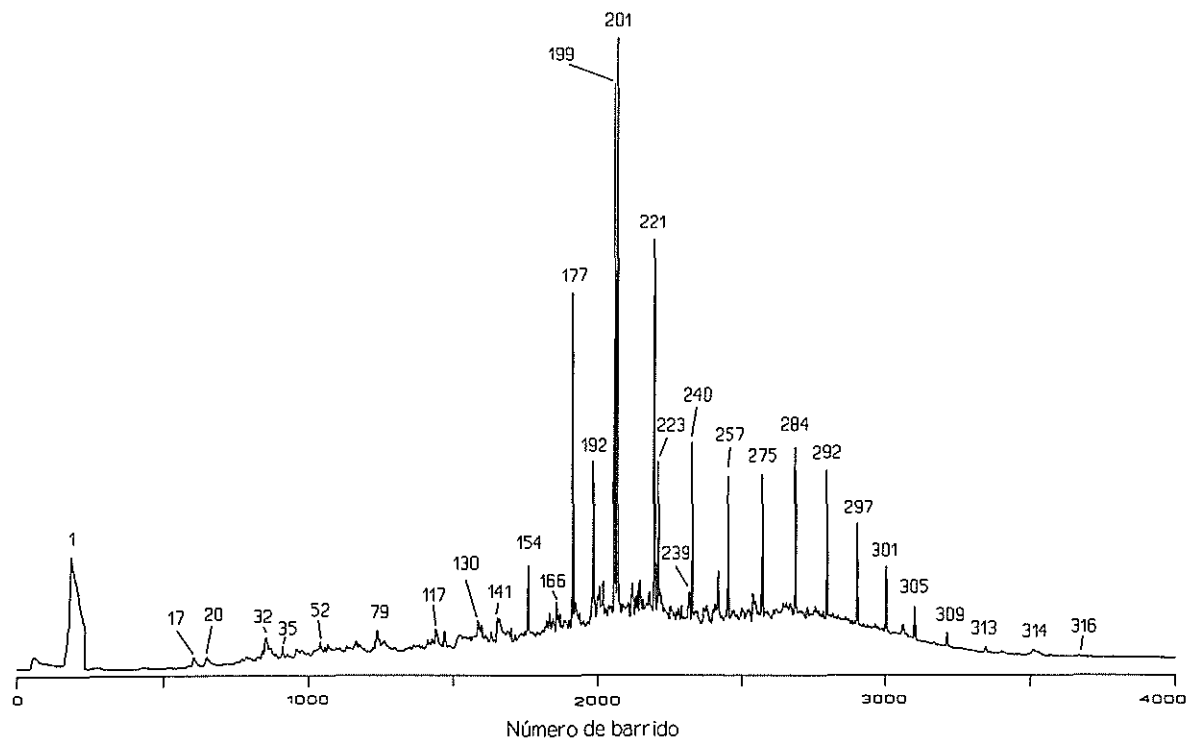


Figura 17.- Cromatograma de ion total (TIC) de evaporación/pirólisis de hollín extraído de un tubo de escape de autobús urbano con motor diesel.

alquilquinolinas, que no aparecen en las muestras de costras de las otras ciudades. Por último, es de destacar en la costra de Sevilla la presencia de ácidos grasos libres siendo el pico correspondiente al ácido hexadecanoico el de mayor intensidad en el TIC.

Valorando las intensidades relativas de los diferentes picos dentro de un mismo cromatograma, se observa que el pico correspondiente al estireno es el pico mayoritario en la costra de Bruselas, en cambio, en las costras de Dublín y Roma es el naftaleno, y en el caso de Dublín, además del naftaleno, el fenantreno es también de similar intensidad. Por el contrario, en la costra de Sevilla, el pico mayoritario es el correspondiente al ácido hexadecanoico, destacando también por su intensidad fluorenona, bifenilo, naftaleno, fenantreno y benzonitrilo, entre otros. También es de resaltar la intensidad del pico correspondiente al tolueno en las tres costras primeras, no así en la costra de Sevilla.

#### *III.2.1.1. Hidrocarburos*

En el TIC de las cuatro costras, los picos correspondientes a los *n*-alcanos y *n*-alquenos no son muy destacables, siendo superados por otros compuestos que se encuentran en cantidades proporcionalmente mayores.

Para poner de manifiesto la presencia de estos hidrocarburos alifáticos saturados e insaturados, se realizó una monitorización de los iones cuya relación de *m/z* es 83 y 85, simultáneamente, características de las series homólogas de alquenos y alcanos respectivamente. En la Figura 18 podemos ver una porción del fragmentograma de *m/z* 83 + 85 para las pirólisis de las costras de Dublín, Bruselas y Roma y en la Figura 19 de la pirólisis de la costra de Sevilla y el hollín de diesel.

En los cuatro casos se puede observar una distribución en forma de campana de los *n*-alcanos desde el *n*-octano al *n*-octacosano, estando el máximo entre el *n*-tridecano y el *n*-heptadecano para las costras de Dublín, Bruselas y Roma, y entre *n*-pentadecano y *n*-eicosano para la costra de Sevilla.

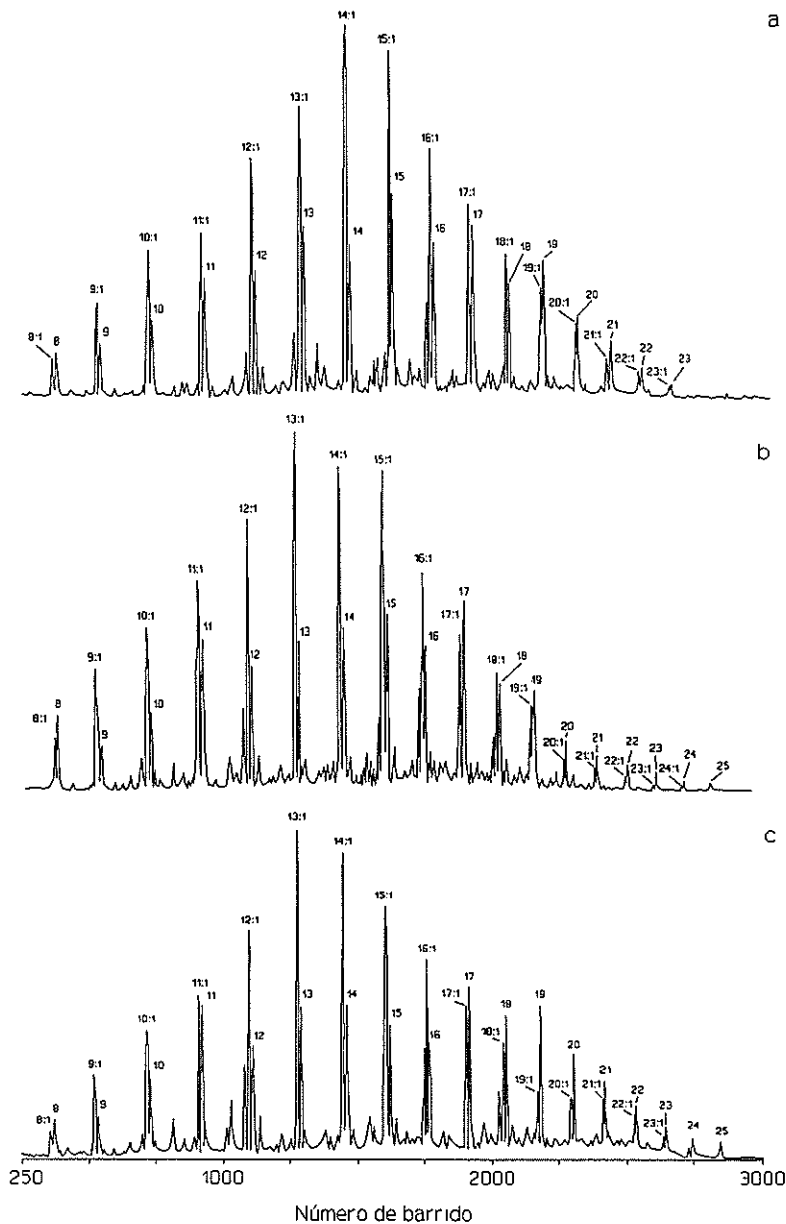


Figura 18.- Fragmentograma de masas ( $m/z$  83 + 85) que representa la distribución de  $n$ -alquenos y  $n$ -alcanos en costras de: a) Custom House (Dublín), b) escalinata anexa a la estatua del Conde de Belliard (Bruselas), y c) pilares de la verja del Palacio Barberini (Roma). Los números indican el número de átomos de carbono de los  $n$ -alcanos y  $n$ -alquenos.



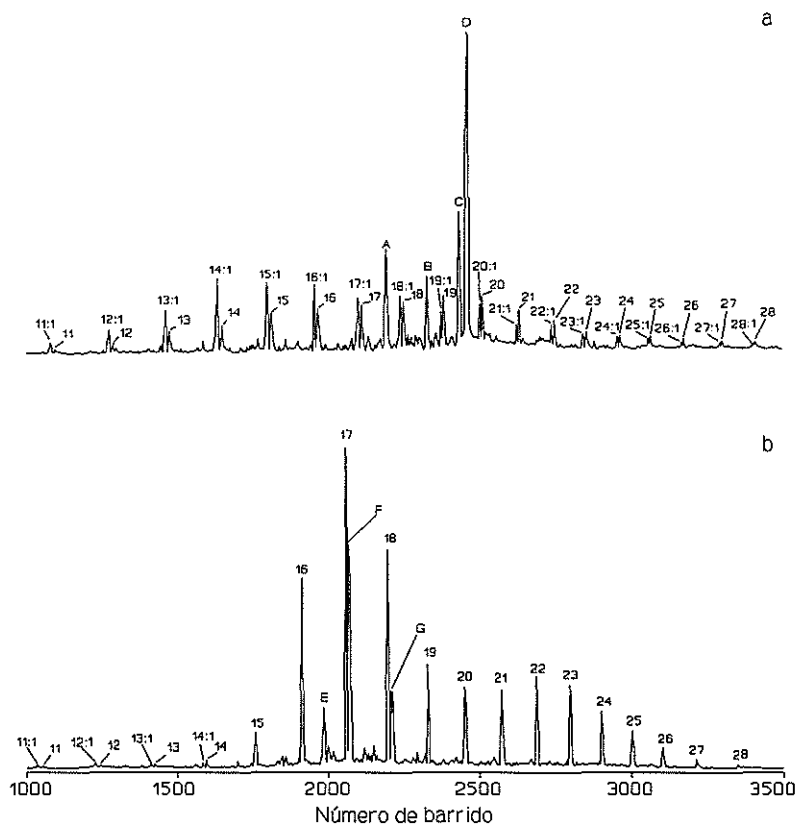


Figura 19.- Fragmentograma de masas ( $m/z$  83 + 85) que representa la distribución de *n*-alquenos y *n*-alcanos en costras de: a) Puerta del Príncipe (Catedral de Sevilla), y b) hollín de tubo de escape de motor diesel. Los números indican el número de átomos de carbono de los *n*-alcanos y *n*-alquenos. A: ácido tetradecanoico; B: ácido pentadecanoico; C: ácido 9-hexadecenoico; D: ácido hexadecanoico.

En general, en las costras de Dublín, Bruselas y Roma los hidrocarburos con número de átomos de carbonos pares tienen menor intensidad que los de número de carbono impares que le anteceden y le suceden.

En la costra de Dublín, la distribución de los *n*-alcanos es regular, y la intensidad de los picos va aumentando conforme aumenta el número de átomos de carbono hasta el *n*-pentadecano, donde alcanza el máximo, y a partir de este, comienzan a disminuir. El *n*-tetradecano, *n*-hexadecano y *n*-octadecano

tienen una intensidad menor que la que le correspondería según la distribución regular de la serie homóloga.

En la distribución de los *n*-alcanos de la costra de Bruselas, a pesar de ser regular, se observa que los picos correspondientes al *n*-undecano, y *n*-heptadecano son de mayor intensidad que los que les correspondería en esta distribución regular.

En la costra del Palacio Barberini (Roma), la distribución de los *n*-alcanos es menos regular, siendo los picos mayoritarios los comprendidos entre el *n*-undecano y el *n*-nonadecano, siendo diferentes a las dos anteriores.

En la costra de la Puerta del Príncipe de la Catedral de Sevilla la distribución es aún mas regular que en las muestras anteriores, aumentando uniformemente desde el *n*-octano hasta el *n*-nonadecano, que es el mayor, y disminuyendo regularmente a partir de este hasta el final de la serie.

En el fragmentograma de Sevilla, se observa también los picos correspondientes a los ácidos tetradecanoico, pentadecanoico, 9-hexadecenoico y hexadecanoico, pues estos compuestos, al tener el esqueleto de una cadena de hidrocarburos alifáticos, presentan también en su espectro de masas el ion de  $m/z$  85.

Un criterio diagnóstico para determinar la fuente de estos hidrocarburos es la determinación del índice de carbonos preferentes (CPI) calculado, según Mazurek y Simoneit (1984), del cociente entre el número de carbonos impares y el número de carbonos pares en un rango determinado.

Si calculamos el CPI para las cuatro muestras, este es de 1,3 para la costra de Dublín de 1,2 para las de Roma y Bruselas, y de 1,0 para la costra de Sevilla, lo cual nos indica una fuerte incidencia de hidrocarburos de origen petrogénico, siendo en el caso de Sevilla la más evidente, ya que un CPI de 1 es típico de petróleo.

En cuanto al  $C_{MAX}$ , en el caso de Dublín es el *n*-pentadecano, en el de Bruselas el *n*-heptadecano y con una intensidad apreciable el *n*-pentadecano, *n*-tridecano y *n*-undecano, en el caso de Roma, prácticamente los mayoritarios

son el *n*-undecano, *n*-tridecano y *n*-heptadecano y en la costra de Sevilla la distribución es la más uniforme, estando el máximo en el *n*-nonadecano.

En el hollín de diesel la distribución es bimodal, siendo el pico mayoritario el correspondiente al *n*-heptadecano, disminuye hasta el *n*-eicosano y vuelve a aumentar hasta el *n*-docosano, bajando a partir de aquí hasta el *n*-octacosano. En este fragmentograma se detecta también hidrocarburos isoprenoides acíclicos entre 15 y 20 átomos de carbonos.

El CPI para los *n*-alcanos del hollín de diesel es de 1,00, siendo el  $C_{MAX}$  en la primera parte el  $C_{17}$  y en la segunda el  $C_{22}$ .

Delante de los *n*-alcanos aparecen los *n*-alquenos con el mismo número de átomos de carbonos, en los fragmentogramas de las cuatro muestras de costras. Las intensidades de los *n*-alquenos es superior a la de los *n*-alcanos, hasta el *n*-nonadeceno, en la costra de Dublín y Sevilla, y el *n*-heptadeceno en las de Bruselas y Roma, donde se invierte y son de mayor intensidad los *n*-alcanos.

### III.2.1.2. Alquibencenos

La serie de alquibencenos se encuentran en las cuatro costras, detectándose desde el tolueno hasta sustituyentes con diecinueve carbonos en la de Dublín, con quince carbonos en la costra de Bruselas, diecisiete en la de Roma y dieciocho en Sevilla. También se detectan los correspondientes metilalquibencenos o alquiltoluenos, inmediatamente detrás de los alquibencenos correspondientes, junto a algunos sustituyentes alquilados ramificados.

En la Figura 20 podemos ver los fragmentogramas de las costras negras sulfatadas de Dublín, Bruselas y Roma y en la Figura 21 de Sevilla y del hollín de diesel, obtenidos mediante la monitorización del  $m/z$  92, característicos de los alquibencenos lineales.

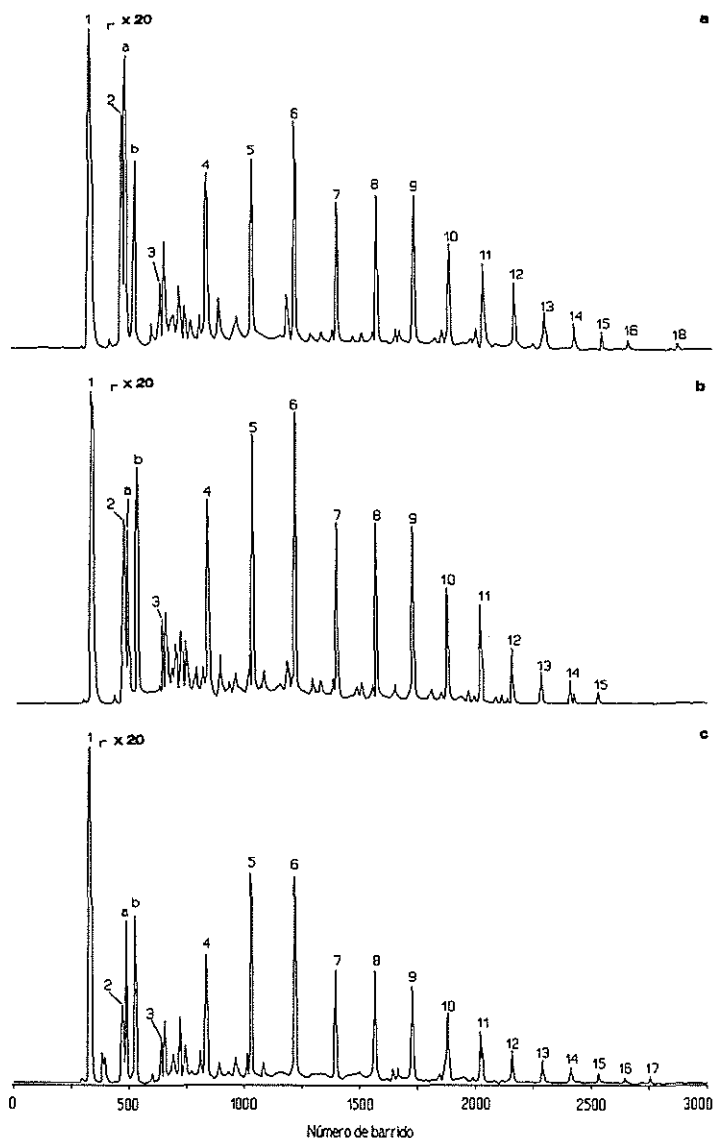


Figura 20.- Fragmentograma de masas ( $m/z$  92) que representa la distribución de alquilbencenos en costras negras sulfatadas de: a) Custom House (Dublín), b) escalinata anexa a la estatua del Conde de Belliard (Bruselas), y c) pilares de la verja del Palacio Barberini (Roma). Los números indican el número de átomos de carbono del radical *n*-alquilo, a: *m/p*-xileno, b: *o*-xileno.

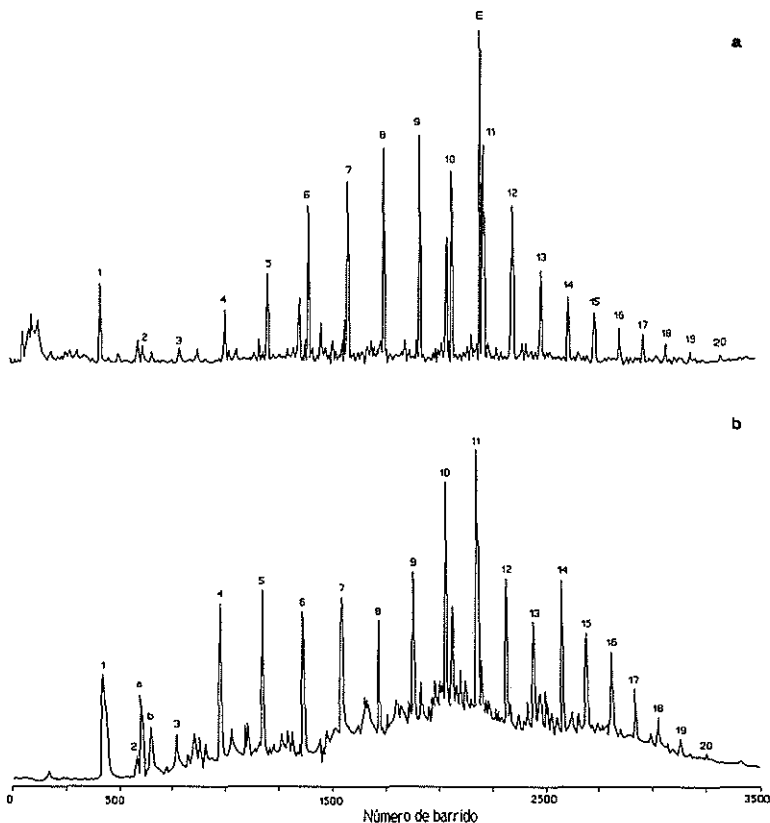


Figura 21.- Fragmentograma de masas ( $m/z$  92) que representa la distribución de alquilbencenos en costras negras sulfatadas de: a) Puerta del Príncipe (Catedral de Sevilla), b) hollín de diesel. Los números indican el número de átomos de carbono del radical  $n$ -alquilo, a =  $m/p$ -xileno, b =  $o$ -xileno y E = dibenzotiofeno.

En las costras de Dublín, Bruselas y Roma, la señal mas intensa corresponde al tolueno, de tal forma que para poder observar bien la distribución de la serie de alquilbencenos ha sido necesario amplificar, multiplicando por 20, el resto del fragmentograma. En cambio, en la costra de Sevilla, no se tuvo que realizar esta multiplicación, pues los alquilbencenos se observan con suficiente intensidad, presentando una distribución uniforme aumentando desde el etilbenceno hasta el nonilbenceno y a partir de aqui

comienza a disminuir hasta el eicosilbenceno, no siendo el tolueno el compuesto de mayor intensidad.

En el hollín de diesel, también se presenta una distribución similar a la costra de la Puerta del Principe, aún cuando no es tan uniforme como en ésta. Los picos de mayor intensidad son los correspondientes al decilbenceno y al undecilbenceno.

También aparecen los primeros miembros de la serie de alquilestirenos en todas las muestras, comenzando con el estireno, que tiene una intensidad importante, similar a la del C<sub>2</sub> alquilbenceno.

### *III.2.1.3. Hidrocarburos policíclicos aromáticos*

En todas las muestras aparecen un gran número de hidrocarburos policíclicos aromáticos constituidos desde dos a seis anillos, además, con sustituyentes laterales alifáticos de hasta cuatro átomos de carbono.

Así, se identifica el naftaleno con dos anillos, tanto sin sustituir, como con radicales alquílicos desde uno hasta cuatro átomos de carbonos. Con tres anillos se encontró el fenantreno y el antraceno, estando tanto sin sustituir, como con radicales alquílicos desde uno hasta cuatro átomos de carbono (Roma).

Con cuatro anillos se identificaron el criseno y pireno, no observandose, en estos, compuestos sustituidos. Además, también están presentes otros policíclicos con anillos de cinco y seis carbonos, como el fluoreno y acenafteno.

También se detectaron en las cuatro costras y en el hollín de diesel compuestos heterocíclicos tipo indeno y derivados alquilados del mismo.

### *III.2.1.4. Compuestos oxigenados*

En las cuatro costras se detectan compuestos oxigenados de diversos tipos, encontrandose compuestos con oxígeno heterocíclico, como el furano y

sus derivados metilfurano, benzofurano, metilbenzofurano, dibenzofurano y metildibenzofurano.

El fenol y los cresoles aparecen en las cuatro costras; también se detectó el trimetilfenol en la costra de Bruselas. El trimetoxibenceno, se detectó en las costras de Dublín, Bruselas y Roma, pero no así en la de Sevilla. Este compuesto podría proceder de la combustión de madera o carbón (Standley y Simoneit, 1987).

En la costra de Sevilla es donde unicamente se detectaron ácidos grasos libres, y con una intensidad importante, desde el tetradecanoico al hexadecanoico. Esto es de interés por detectarse sin esterificar, lo cual denota una gran cantidad de los mismos, ya que en caso contrario los ácidos grasos libres serían difícilmente cromatografiable debido tanto a su polaridad como a su decarboxilación por efecto de la pirólisis.

Por último, también aparecen compuestos policíclicos aromáticos con función cetona en las cuatro costras como la benzofenona, fluorenona y antracenona y con función alcohol como el naftalenol en la costra de la Puerta del Principe. Estos compuestos oxigenados son habituales en combustión de diesel (Yu y Hites, 1981; Rogge *et al.*, 1993).

#### *III.2.1.5. Compuestos azufrados*

Los compuestos azufrados que aparecen en las costras son todos derivados del tiofeno: metiltiofeno, benzotiofeno, metilbenzotiofeno, dibenzotiofeno, metildibenzotiofeno y dimetildibenzotiofeno. En el hollín de diesel aparecen el metil y dimetildibenzotiofeno y el dióxido de azufre. Este último se encuentra adsorbido a las partículas carbonáceas generadas y son núcleos de formación de yeso (Del Monte *et al.*, 1984).

#### *III.2.1.6. Compuestos nitrogenados*

En las cuatro costras aparecen derivados alquilados del pirrol y de la piridina. También se detectan derivados alquilados del bencenonitrilo, siendo

en la costra de la Puerta del Principe donde mayor número se detectan.

Además, en la costra de la Puerta del Principe se detectan quinolina, isoquinolina y derivados de ellas, siendo la única de las muestras estudiadas en la que se han detectado estos compuestos. Estos compuestos han sido identificados en aerosoles emitidos por automóviles y vehículos diesel (Rogge *et al.*, 1993).

Finalmente, en la costra de Sevilla también se identificó tentativamente colestanol. Rogge *et al.* (1993) identificaron esteranos (colestanos, ergostanos y sitostanos) en las emisiones de vehículos de gasolina y diesel. La presencia de esteranos en costras no es sorprendente dado el origen de sus componentes orgánicos y también el aporte biogénico.



**TABLA 2**  
**Compuestos detectados en evaporación/pirólisis de costras negras sulfatadas y hollín de diesel**

Num.	Compuesto	Dublín	Bruselas	Roma	Sevilla	Hollín
1	Dióxido de azufre	-	-	-	-	+
2	Furano	+	+	+	+	-
3	Metilfurano	+	+	+	+	-
4	Benceno	+	+	+	+	+
5	Tiofeno	+	+	+	+	-
6	Pirrol	+	+	+	+	-
7	Tolueno	+	+	+	+	+
8	Metiltiofeno	+	+	+	-	-
9	Piridina	+	+	+	+	-
10	<i>n</i> -Octeno	+	-	-	-	-
11	<i>n</i> -Octano	+	+	+	+	-
12	Metilpiridina	+	+	+	+	-
13	Metilpirrol	+	+	+	+	-
14	Metilpirrol	+	+	+	+	-
15	Etilbenceno	+	+	+	+	+
16	3-Metilpiridina	+	+	+	+	-
17	<i>m/p</i> -Xileno	+	+	+	+	+
18	Estireno	+	+	+	+	-
19	<i>n</i> -Noneno	+	-	-	+	+
20	<i>o</i> -Xileno	+	+	+	+	+
21	<i>n</i> -Nonano	+	+	+	+	+
22	Etilpiridina	+	+	+	+	-
23	<i>n</i> -Propilbenceno	+	+	+	+	+
24	Benzaldehido	-	-	-	+	-
25	1-Metil-3-etilbenceno	+	+	+	+	+
26	Vinilpiridina	-	-	-	+	-
27	1-Metil-4-etilbenceno	+	+	+	+	+
28	1-Metil-2-etilbenceno	+	+	+	+	+
29	Benzonitrilo	+	+	+	+	-
30	Fenol	+	+	+	+	-
31	<i>n</i> -Deceno	+	+	+	+	+
32	1,2,4-Trimetilbenceno	+	+	+	+	+
33	Metilestireno	+	+	+	+	-
34	Benzofurano	+	+	+	+	+
35	<i>n</i> -Decano	+	+	+	+	+
36	Metiletilpirrol	+	-	-	-	-
37	1,2,3-Trimetilbenceno	+	+	+	+	+

Num.	Compuesto	Tabla 2 (Cont.)				
		Dublín	Bruselas	Roma	Sevilla	Hollín
38	Metilestireno	+	+	+	+	-
39	Metilestireno	+	+	+	+	-
40	Indeno	+	+	+	+	+
41	C <sub>4</sub> Alquilbenceno	+	+	+	-	+
42	<i>n</i> -Butilbenceno	+	+	+	+	+
43	C <sub>4</sub> Alquilbenceno	+	+	+	-	+
44	<i>o</i> -Cresol	+	+	+	+	-
45	<i>n</i> -Propiltolueno	+	+	+	+	+
46	Metilbenzoniitrilo	+	+	+	+	-
47	C <sub>2</sub> estireno	+	+	+	-	-
48	C <sub>4</sub> Alquilbenceno	+	+	+	-	+
49	C <sub>2</sub> estireno	+	+	+	+	-
50	<i>m/p</i> -Cresol	+	+	+	+	-
51	Metilbenzoniitrilo	+	+	+	+	-
52	<i>n</i> -Undeceno	+	+	+	+	+
53	Metilbenzoniitrilo	-	-	-	+	-
54	Metilbenzofurano	+	-	-	+	-
55	<i>n</i> -Undecano	+	+	+	+	+
56	C <sub>4</sub> Alquilbenceno	-	-	-	-	+
57	Metilbenzofurano	+	+	-	+	-
58	C <sub>2</sub> estireno	+	+	-	+	-
59	Bencenoacetoniitrilo	-	-	-	+	-
60	Dimetilbenzoniitrilo	+	-	+	+	-
61	Metilbenzofurano	+	+	+	-	-
62	C <sub>4</sub> Alquilbenceno	-	+	+	-	+
63	C <sub>4</sub> Alquilbenceno	+	+	+	+	+
64	C <sub>2</sub> estireno	+	+	+	-	-
65	C <sub>2</sub> estireno	+	+	+	-	-
66	C <sub>2</sub> estireno	+	+	+	-	-
67	C <sub>2</sub> estireno	+	+	+	-	-
68	Metilindeno	+	+	+	+	+
69	C <sub>4</sub> Alquilbenceno	-	-	+	-	+
70	C <sub>5</sub> Alquilbenceno	+	+	-	-	-
71	Metilindeno	+	+	+	-	-
72	Azuleno	+	+	+	+	-
73	<i>n</i> -Pentilbenceno	+	+	+	+	+
74	Metilindeno	+	+	+	+	-
75	<i>n</i> -Butiltolueno	+	+	+	+	+
76	Dimetilbenzoniitrilo	+	+	-	+	-
77	Etilbenzoniitrilo	-	-	-	+	-
78	C <sub>5</sub> Alquilbenceno	-	-	-	-	+

Num.	Compuesto	Tabla 2 (Cont.)				
		Dublín	Bruselas	Roma	Sevilla	Hollón
79	Naftaleno	+	+	+	+	+
80	Benzotiofeno	+	+	+	+	-
81	<i>n</i> -Dodeceno	+	+	+	+	+
82	Dimetilindeno	+	+	-	-	-
83	<i>n</i> -Dodecano	+	+	+	+	+
84	Propenobenzonitrilo	-	-	-	+	-
85	Dimetilbenzofurano	+	-	-	-	-
86	Etilbenzonitrilo	-	-	-	+	-
87	C <sub>3</sub> Alquilestireno	-	-	-	+	-
88	Dimetilbenzofurano	+	+	+	-	-
89	C <sub>5</sub> Alquibenceno	-	+	-	-	-
90	Dimetilbenzofurano	+	+	+	+	-
91	C <sub>5</sub> Alquibenceno	-	+	-	-	-
92	Dihidrodimetilindeno	+	+	+	+	-
93	Quinolina	-	-	-	+	-
94	Naftalenol	-	-	-	+	-
95	Naftalenol	-	-	-	+	-
96	Propanobenzonitrilo	-	-	-	+	-
97	Isoquinolina	-	-	-	+	-
98	C <sub>6</sub> Alquibenceno	-	-	-	+	+
99	Trimetilfenol	-	+	-	-	-
100	Dimetilindeno	+	+	+	-	-
101	Dimetilindeno	-	+	+	-	-
102	Bencenodicarbonitrilo	-	-	-	+	-
103	Bencenodicarbonitrilo	-	-	-	+	-
104	<i>n</i> -Hexilbenceno	+	+	+	+	+
105	Metilquinolina	-	-	-	+	-
106	Dimetilindeno	+	+	+	-	-
107	Dimetilindeno	+	+	+	-	-
108	Metilazuleno	+	-	+	+	-
109	<i>n</i> -Pentiltolueno	+	+	+	+	+
110	Dimetilindeno	+	+	+	-	+
111	Etilidenindeno	+	+	+	+	-
112	Metilazuleno	+	+	+	-	-
113	Metilbenzotiofeno	+	+	+	+	-
114	Dihidrometilnaftaleno	+	+	+	-	-
115	<i>n</i> -Trideceno	+	+	+	+	+
116	Metilquinolina	-	-	-	+	-
117	2-Metilnaftaleno	+	+	+	+	+
118	<i>n</i> -Tridecano	+	+	+	+	+
119	1-Metilnaftaleno	+	+	+	+	+

Num.	Compuesto	Tabla 2 (Cont.)				
		Dublín	Bruselas	Roma	Sevilla	Hollín
120	Ciclohexilbenceno	-	+	-	-	-
121	Bencenodicarbonitrilo	-	-	-	+	-
122	Metilquinolina	-	-	-	+	-
123	Metilquinolina	-	-	-	+	-
124	Dihidotetrametilindeno	-	+	-	-	-
125	<i>n</i> -Heptilbenceno	+	+	+	+	+
126	<i>n</i> -Hexiltolueno	+	+	+	+	+
127	2,6,10-Trimetildodecano	-	-	-	-	+
128	Trimetilpropadienilbenceno	+	+	-	-	+
129	Bifenilo	+	+	+	+	+
130	<i>n</i> -Tetradeceno	+	+	+	+	+
131	Dimetilnaftaleno	+	+	-	-	-
132	2-Etilnaftaleno	+	+	+	-	-
133	<i>n</i> -Tetradecano	+	+	+	+	+
134	Acenafteno	-	-	-	+	-
135	Dimetilnaftaleno	+	+	+	+	-
136	Vinilnaftaleno	+	+	+	+	-
137	Dimetilnaftaleno	+	+	+	+	+
138	Dimetilnaftaleno	+	+	+	+	-
139	Acenaftileno	+	+	+	+	-
140	Metilbifenilo	+	+	+	-	-
141	Dimetilnaftaleno	+	+	+	+	+
142	Dimetilnaftaleno	+	+	+	-	+
143	Bifenileno	+	+	+	-	-
144	<i>n</i> -Octilciclohexano	-	-	-	-	+
145	Dimetilnaftaleno	+	+	+	-	+
146	2,6,10-Trimetiltridecano	-	-	-	-	+
147	Fenilpiridina	-	-	-	+	-
148	Fenilpiridina	-	+	-	+	-
149	<i>n</i> -Octilbenceno	+	+	+	+	+
150	<i>n</i> -Heptiltolueno	+	+	+	+	+
151	Metilbifenilo	+	+	+	+	+
152	<i>n</i> -Pentadeceno	+	+	+	+	+
153	Propenilnaftaleno	+	+	+	-	-
154	<i>n</i> -Pentadecano	+	+	+	+	+
155	Trimetilnaftaleno	+	+	+	-	+
156	Dihidrotrimetilnaftaleno	+	+	+	-	-
157	Dimetilbifenilo	+	+	+	+	-
158	Naftalenocarbonitrilo	-	-	-	+	-
159	Dibenzofurano	+	+	+	+	-
160	Naftalenocarbonitrilo	-	-	-	+	-

Num.	Compuesto	Tabla 2 (Cont.)				
		Dublín	Bruselas	Roma	Sevilla	Hollín
161	Trimetilnaftaleno	+	+	+	+	+
162	Trimetilnaftaleno	+	+	+	+	+
163	Trimetoxibenceno	+	+	+	-	-
164	<i>n</i> -Nonilciclohexano	-	-	-	-	+
165	Trimetilnaftaleno	+	+	+	-	+
166	Trimetiltetradecano	-	-	-	-	+
167	Trimetilnaftaleno	+	-	+	-	+
168	Fenaleno	+	+	+	-	-
169	Trimetilnaftaleno	+	+	+	-	-
170	Trimetilnaftaleno	+	-	-	-	+
171	<i>n</i> -Nonilbenceno	+	+	+	+	+
172	<i>n</i> -Octiltolueno	+	+	+	+	+
173	Dihidrofluoreno	-	-	+	-	-
174	Fluoreno	+	+	+	+	+
175	Trimetilnaftaleno	+	+	-	+	+
176	<i>n</i> -Hexadecano	+	-	+	+	+
177	<i>n</i> -Hexadecano	+	+	+	+	+
178	Dimetilbifenilo	+	-	-	-	+
179	Metiletilnaftaleno	+	-	-	-	-
180	C <sub>4</sub> Alquilnaftaleno	-	-	-	-	+
181	Dimetilbifenilo	+	+	+	-	-
182	C <sub>4</sub> Alquilnaftaleno	-	-	-	-	+
183	C <sub>4</sub> Alquilnaftaleno	-	-	-	-	+
184	C <sub>4</sub> Alquilnaftaleno	-	-	-	-	+
185	Metildibenzofurano	+	+	+	+	-
186	Dimetilbifenilo	+	+	-	-	-
187	Benzofenona	-	+	+	+	-
188	Naftalenoacetonitrilo	-	-	-	+	-
189	Metildibenzofurano	+	+	+	-	-
190	Metildibenzofurano	+	+	+	+	-
191	Metildibenzofurano	+	+	-	-	-
192	2,6,10-Trimetilpentadecano	-	-	-	-	+
193	<i>n</i> -Decilciclohexano	-	-	-	-	+
194	<i>n</i> -Decilbenceno	+	+	+	+	+
195	<i>n</i> -Noniltolueno	+	+	+	+	+
196	C <sub>4</sub> Alquilnaftaleno	+	-	-	-	-
197	<i>n</i> -Heptadeceno	+	+	+	+	+
198	Metilfluoreno	+	-	-	-	-
199	<i>n</i> -Heptadecano	+	+	+	+	+
200	Metilfluoreno	+	-	-	-	-
201	Pristano	+	+	+	+	+

Num.	Compuesto	Tabla 2 (Cont.)				
		Dublín	Bruselas	Roma	Sevilla	Hollín
202	Metilfluoreno	+	+	+	-	+
203	Metilfluoreno	+	+	+	+	+
204	1-(2-Naftalenil)-1-butanona	-	-	-	-	+
205	Dihidroantraceno	-	-	-	+	-
206	Dietilbifenilo	-	-	-	+	-
207	Dimetilfluoreno	-	-	-	+	-
208	Etildimetilazuleno	-	-	-	-	+
209	Pristeno	-	-	-	+	+
210	Fenantreno	+	+	+	+	+
211	C <sub>4</sub> Alquilnaftaleno	+	+	+	-	-
212	Fluorenona	+	+	+	+	-
213	Acido tetradecanoico	-	-	-	+	-
214	Dibenzotiofeno	+	+	+	+	-
215	Fenilindeno	-	+	+	-	-
216	C <sub>4</sub> Alquilnaftaleno	-	-	-	-	+
217	<i>n</i> -Undecilciclohexano	-	-	-	-	+
218	<i>n</i> -Undecilbenceno	+	+	+	+	+
219	Antraceno	+	+	+	+	+
220	<i>n</i> -Octadeceno	+	+	+	+	+
221	<i>n</i> -Octadecano	+	+	+	+	+
222	<i>n</i> -Deciltolueno	+	+	+	+	+
223	Fitano	+	+	+	+	+
224	Acido pentadecanoico	-	-	-	+	-
225	Metilbenzoquinolina	-	-	-	+	-
226	Dimetilfluoreno	+	-	-	-	-
227	Dimetilfluoreno	+	+	+	-	-
228	<i>n</i> -Dodecilciclohexano	-	-	-	-	+
229	Antracenona	+	+	-	+	-
230	Metiletetilbifenilo	+	-	-	-	-
231	Metilfenantreno/antraceno	+	+	+	-	-
232	Metildibenzotiofeno	+	+	+	+	-
233	Etenilantraceno	+	+	+	+	-
234	Metilfenantreno/antraceno	+	+	+	-	-
235	Metilfenantreno/antraceno	+	+	+	-	-
236	Metildibenzotiofeno	+	+	+	-	+
237	<i>n</i> -Dodecilbenceno	+	+	+	+	+
238	<i>n</i> -Undeciltolueno	+	+	+	+	+
239	<i>n</i> -Nonadeceno	+	+	+	+	+
240	<i>n</i> -Nonadecano	+	+	+	+	+
241	Metilfenantreno/antraceno	+	-	-	+	-
242	Metildibenzotiofeno	+	-	-	+	-

Num.	Compuesto	Tabla 2 (Cont.)				
		Dublín	Bruselas	Roma	Sevilla	Hollín
243	Metilfenantreno/antraceno	+	+	+	+	+
244	Acido 9-hexadecenoico	-	-	-	+	-
245	Metilfenantreno/antraceno	+	+	+	+	+
246	Metilfenantreno/antraceno	+	+	+	+	+
247	Metilfenantreno/antraceno	+	+	+	-	+
248	Acido hexadecanoico	-	-	-	+	-
249	Dimetildibenzotiofeno	+	+	-	-	+
250	Fenilnaftaleno	+	+	+	+	-
251	<i>n</i> -Tridecilociclohexano	-	-	-	-	+
252	Dimetildibenzotiofeno	+	+	+	-	+
253	Dimetilfenantreno/antraceno	-	+	-	-	-
254	<i>n</i> -Tridecibenceno	+	+	+	+	+
255	<i>n</i> -Eicoseno	+	+	+	+	+
256	<i>n</i> -Dodeciltolueno	+	-	-	+	+
257	<i>n</i> -Eicosano	+	+	+	+	+
258	Fenilbenzotiofeno	-	-	-	+	-
259	Dimetildibenzotiofeno	-	+	+	-	+
260	Dimetilfenantreno/antraceno	+	+	+	+	+
261	Dimetilfenantreno/antraceno	+	-	-	+	-
262	Fenilisoquinolina	-	-	-	+	-
263	Dimetilfenantreno/antraceno	+	-	+	-	+
264	Dimetilfenantreno/antraceno	+	+	-	-	+
265	Dimetilfenantreno/antraceno	+	+	+	-	+
266	Dimetilfenantreno/antraceno	+	-	-	-	+
267	<i>n</i> -Tetradecilociclohexano	-	-	-	-	+
268	Dimetilfenantreno/antraceno	+	-	-	-	+
269	Dimetilfenantreno/antraceno	-	-	-	-	+
270	Pireno	+	+	+	+	+
271	<i>n</i> -Tetradecibenceno	+	+	+	+	+
272	<i>n</i> -Heneicoseno	+	+	+	+	+
273	<i>n</i> -Trideciltolueno	+	-	-	+	+
274	Dimetilfenantreno/antraceno	-	-	-	-	+
275	<i>n</i> -Heneicosano	+	+	+	+	+
276	Metilfenilnaftaleno	-	+	-	+	-
277	Dihidropireno	-	-	-	+	-
278	Fluoranteno	+	+	+	+	+
279	Benzonaftofurano	+	+	+	+	-
280	Terfenilo	-	+	+	+	-
281	<i>n</i> -Docoseno	+	+	+	+	+
282	<i>n</i> -Pentadecilociclohexano	-	-	-	-	+
283	<i>n</i> -Pentadecibenceno	+	+	+	+	+

Num.	Compuesto	Tabla 2 (Cont.)				
		Dublín	Bruselas	Roma	Sevilla	Hollín
284	<i>n</i> -Docosano	+	+	+	+	+
285	<i>n</i> -Tetradeciltolueno	+	-	-	+	+
286	Trimetilfenantreno/antraceno	-	-	-	-	+
287	Benzofluoreno	-	+	+	+	-
288	C <sub>4</sub> fenantreno/antraceno	-	-	+	-	-
289	Tetrahidrobenz(A)antraceno	-	-	-	-	+
290	<i>n</i> -Tricoseno	+	+	+	+	+
291	<i>n</i> -Hexadecilciclohexano	-	-	-	-	+
292	<i>n</i> -Tricosano	+	+	+	+	+
293	<i>n</i> -Hexadecilbenceno	+	-	+	+	+
294	<i>n</i> -Pentadeciltolueno	+	-	-	+	+
295	<i>n</i> -Tetacoseno	+	+	-	+	+
296	<i>n</i> -Heptadecilciclohexano	-	-	-	-	+
297	<i>n</i> -Tetacosano	+	+	+	+	+
298	<i>n</i> -Heptadecilbenceno	+	-	+	+	+
299	<i>n</i> -Hexadeciltolueno	-	-	-	+	+
300	<i>n</i> -Pentacoseno	-	-	-	+	+
301	<i>n</i> -Pentacosano	+	+	+	+	+
302	<i>n</i> -Octadecilbenceno	+	-	-	+	+
303	<i>n</i> -Heptadeciltolueno	-	-	-	+	+
304	<i>n</i> -Hexacoseno	-	-	-	+	+
305	<i>n</i> -Hexacosano	-	+	+	+	+
306	<i>n</i> -Nonadecilbenceno	+	-	-	+	+
307	<i>n</i> -Octadeciltolueno	-	-	-	-	+
308	<i>n</i> -Heptacoseno	-	-	-	+	-
309	<i>n</i> -Heptacosano	-	+	+	+	+
310	<i>n</i> -Eicosilbenceno	-	-	-	-	+
311	<i>n</i> -Nonadeciltolueno	-	-	-	-	+
312	<i>n</i> -Octacoseno	-	-	-	+	-
313	<i>n</i> -Octacosano	-	+	+	+	+
314	<i>n</i> -Nonacosano	-	-	-	+	+
315	3 $\beta$ -Colestán-4,6-dien-3-ol	-	-	-	+	-
316	<i>n</i> -Triacotano	-	-	-	+	+
317	<i>n</i> -Henetriacontano	-	-	-	+	+
318	<i>n</i> -Dotriacontano	-	-	-	+	+



Tabla 3.- Principales clases de compuestos identificados en evaporación/pirólisis de costras negras sulfatadas y en hollín de diesel, agrupados por familias.

Clases de compuestos	Rango <sup>1</sup>				
	Dublín	Bruselas	Roma	Sevilla	Hollín
n-Alcanos	C <sub>8</sub> -C <sub>25</sub>	C <sub>8</sub> -C <sub>28</sub>	C <sub>8</sub> -C <sub>28</sub>	C <sub>8</sub> -C <sub>32</sub>	C <sub>9</sub> -C <sub>32</sub>
n-Alquenos	C <sub>8</sub> -C <sub>24</sub>	C <sub>10</sub> -C <sub>24</sub>	C <sub>10</sub> -C <sub>23</sub>	C <sub>9</sub> -C <sub>28</sub>	C <sub>9</sub> -C <sub>26</sub>
Isoprenoides acíclicos saturados	C <sub>19</sub> , C <sub>20</sub>	C <sub>19</sub> , C <sub>20</sub>	C <sub>19</sub> , C <sub>20</sub>	C <sub>19</sub> , C <sub>20</sub> <sup>a</sup>	C <sub>15</sub> -C <sub>20</sub> <sup>a</sup>
Acidos grasos saturados	-	-	-	C <sub>14</sub> -C <sub>16</sub> <sup>b</sup>	-
Alquilbencenos	C <sub>6</sub> -C <sub>25</sub>	C <sub>6</sub> -C <sub>21</sub>	C <sub>6</sub> -C <sub>23</sub>	C <sub>6</sub> -C <sub>24</sub>	C <sub>6</sub> -C <sub>26</sub>
Alquilciclohexanos	-	-	-	-	C <sub>14</sub> -C <sub>23</sub>
Hidrocarburos policíclicos aromáticos	C <sub>10</sub> -C <sub>16</sub>	C <sub>10</sub> -C <sub>16</sub>	C <sub>10</sub> -C <sub>18</sub>	C <sub>10</sub> -C <sub>16</sub>	C <sub>10</sub> -C <sub>17</sub>
Tiofeno y derivados	+	+	+	+	+
Furano y derivados	+	+	+	+	+
Piridina y derivados	+	-	-	+	-
Benzonitrilos	+	+	+	+	-
Quinolinas	-	-	-	+	-

<sup>1</sup> Rango denota el número de átomos de carbono; + detectados; - no detectados.

<sup>a</sup> También se detecta el insaturado pristeno.

<sup>b</sup> También se detecta el insaturado 9-hexadecenoico.

### III.2.2. Pirólisis/metilación simultánea

Los cromatogramas de ion total obtenidos de la pirólisis/metilación simultánea de las costras negras sulfatadas se muestran en las Figuras 22-25, mientras que el de hollín se presenta en la Figura 26. Los diferentes compuestos identificados en las cuatro muestras de costras, así como los detectados en la muestra de hollín de diesel, se relacionan en la Tabla 4, correspondiendo los números de picos de los diferentes cromatogramas con los que figuran en la Tabla 4.

La protección de los grupos carboxilos e hidroxilos de los compuestos presentes en las costras, que no se aprecian en los productos obtenidos en las pirólisis convencional debido a procesos de decarboxilación y dehidroxilación originados por el tratamiento térmico, dan lugar a cromatogramas básicamente distintos en uno y otro método de pirólisis.

Las similitudes que aparecían en los cromatogramas de pirólisis convencional no aparecen en este caso tan claras, ya que los cromatogramas se segregan de dos en dos, es decir, los cromatogramas de las costras de Dublín y Bruselas son relativamente similares, distinguiéndose como productos mayoritarios los ésteres metílicos de los ácidos tetradecanoico, hexadecanoico y octadecanoico, el éster dimetílico del ácido nonanodioico, naftaleno, 2-metilnaftaleno y 1-metilnaftaleno. En la costra de Bruselas son, además, mayoritarios benceno, tolueno y estireno. Por el contrario, en las costras de Roma y Sevilla los ésteres metílicos de los ácidos grasos no son mayoritarios sino que por ejemplo en la primera lo son el benceno, tolueno, xileno, estireno, éster metílico del ácido benzoico, naftaleno, 2-metilnaftaleno y 1-metilnaftaleno. En la costra de Sevilla el estireno es el compuesto más abundante seguido de tolueno, benzonitrilo, 1-metil-metoxibenceno, 1-etenil-metoxibenceno y los ésteres metílicos de los ácidos tetradecanoico, hexadecanoico y octadecanoico.

Por grupos de compuestos, en los cromatogramas de las costras se encuentran alcanos, alquenos, isoprenoides acíclicos, alquilbencenos, ésteres

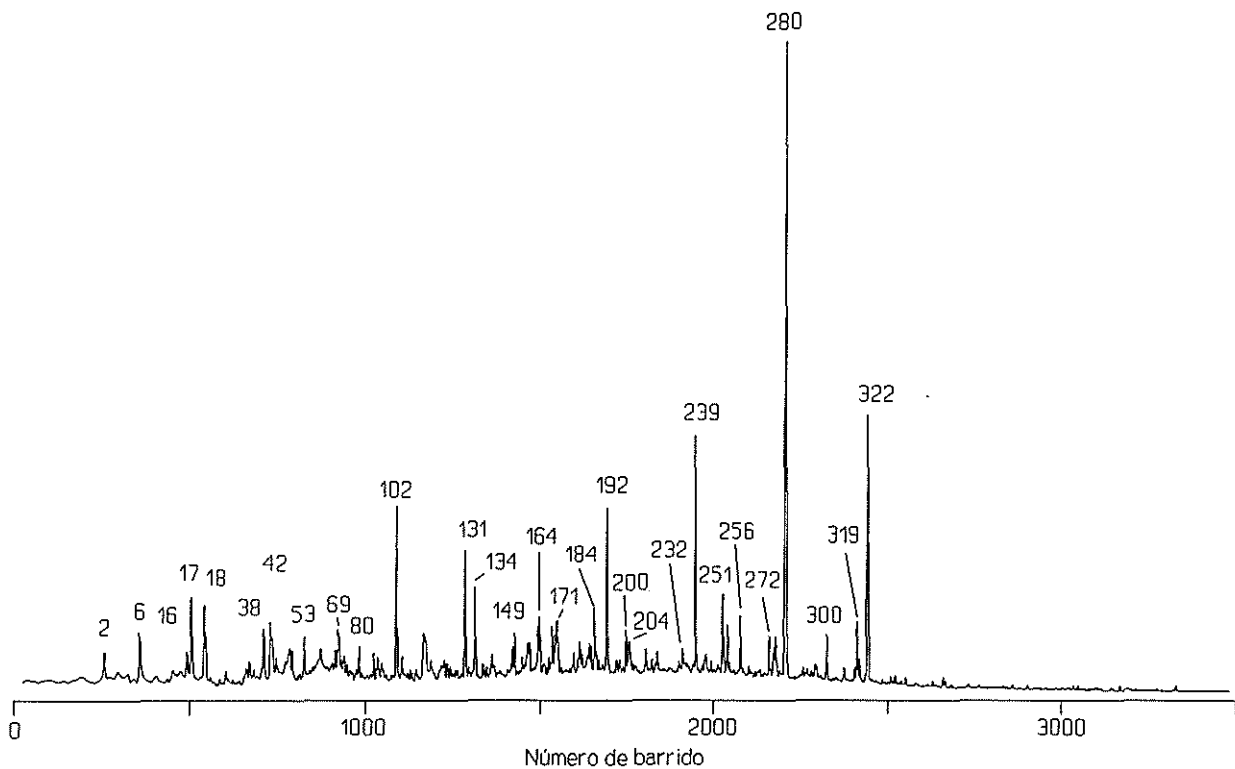


Figura 22.- Cromatograma de ion total (TIC) de pirólisis/metilación simultánea de costra negra sulfatada de la balastrada superior de la Custom House (Dublín).

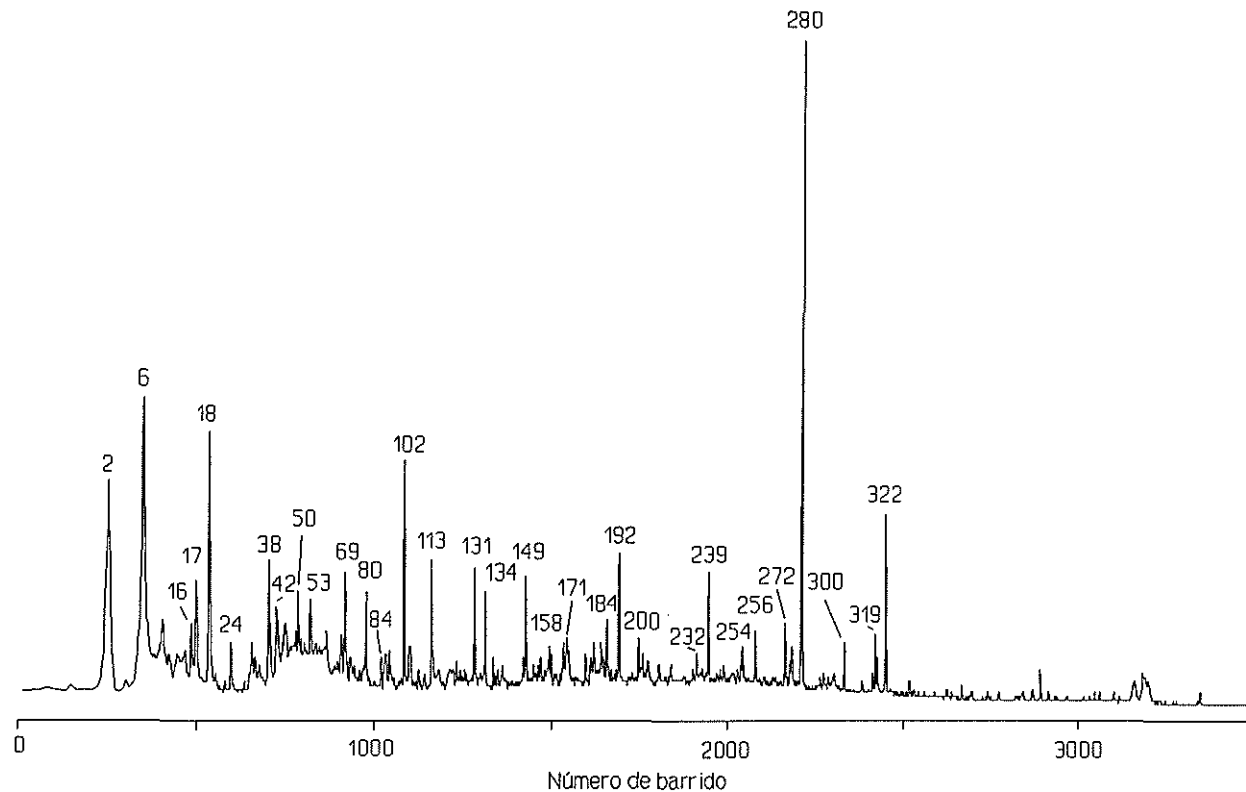


Figura 23.- Cromatograma de ion total (TIC) de pirólisis/metilación simultánea de costra negra sulfatada de la escalinata anexa a la estatua del Conde de Belliard (Bruselas).

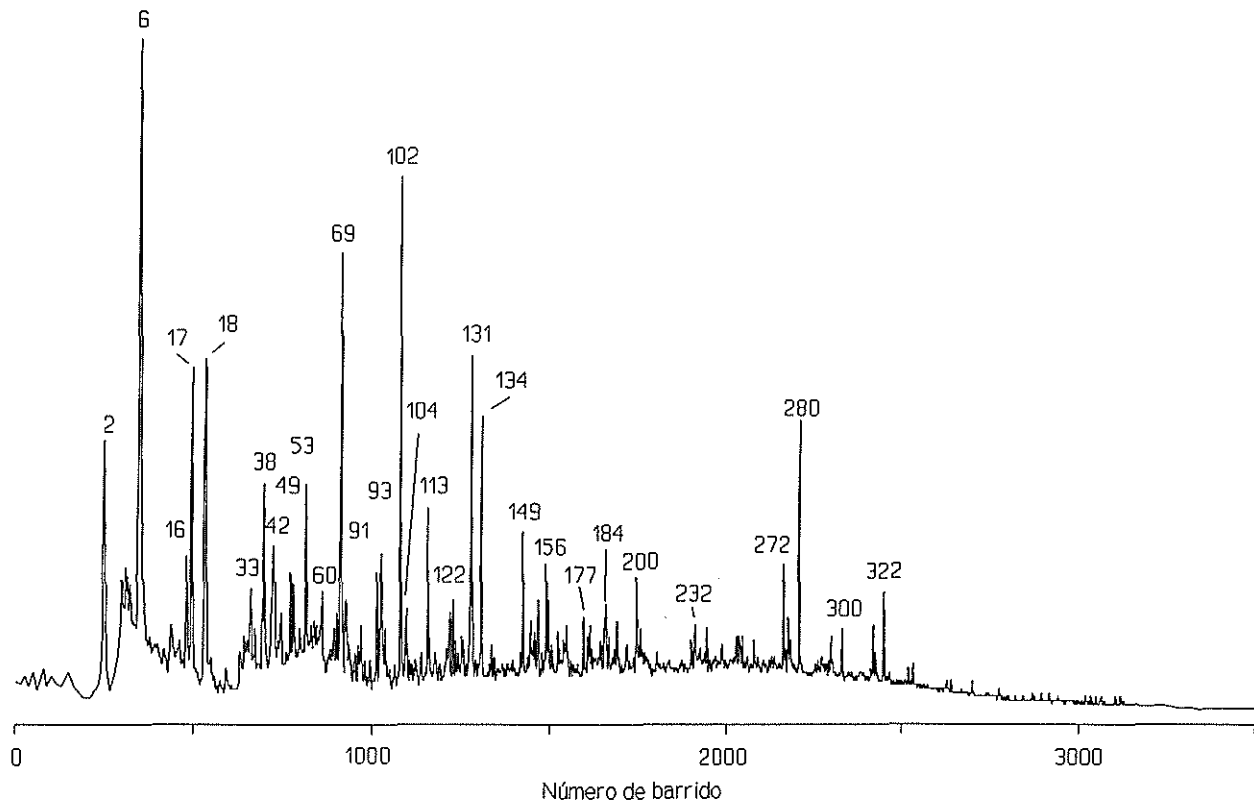


Figura 24.- Cromatograma de ion total (TIC) de pirólisis/metilación simultánea de costra negra sulfatada de los pilares de la verja del Palacio Barberini (Roma).

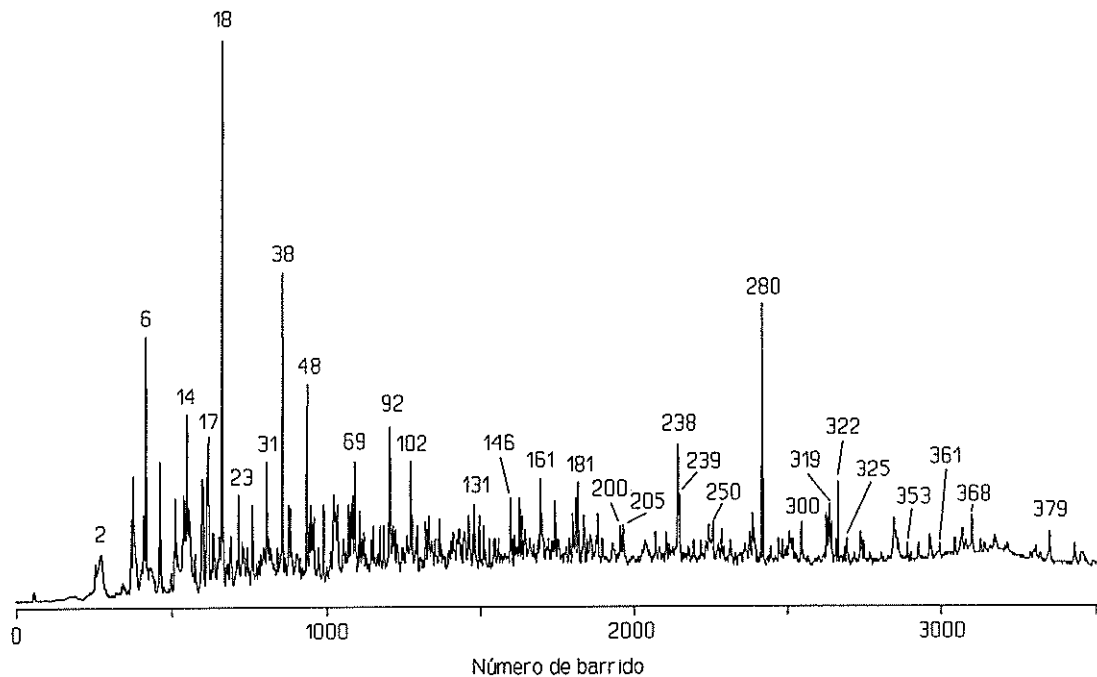


Figura 25.- Cromatograma de ion total (TIC) de pirólisis/metilación simultánea de costra sulfatada de los pilares de la Puerta del Principe de la Catedral de Sevilla.

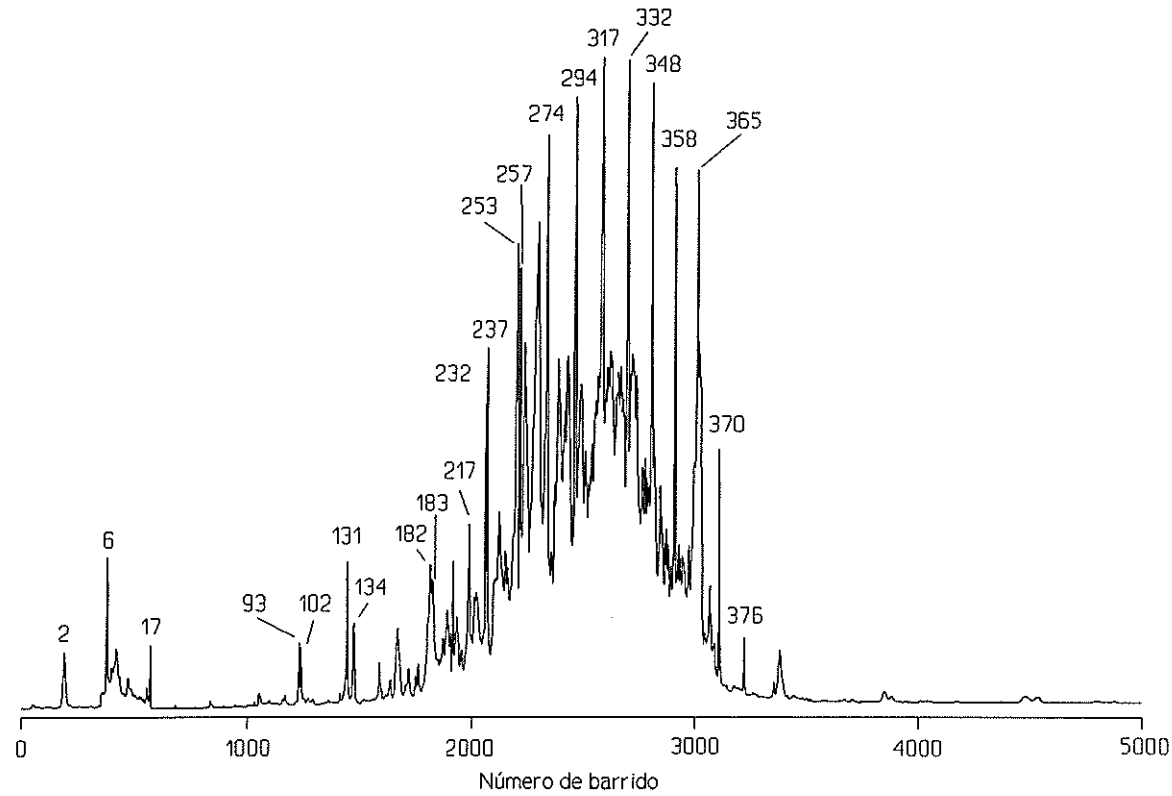


Figura 26.- Cromatograma de ion total (TIC) de pirólisis/metilación simultánea de hollín extraído de tubo de escape de autobús urbano.

metílicos de ácidos grasos, dicarboxílicos y bencenocarboxílicos, hidrocarburos policíclicos aromáticos, compuestos nitrogenados, indenos, benzofuranos, benzotiofenos, metoxibencenos, aldehidos aromáticos, fenoles y quinonas. En la Tabla 5 se presentan los compuestos detectados en la diferentes muestras agrupados por familias.

En la muestra de hollín los compuestos mayoritarios son la serie de alcanos e isoprenoides acíclicos, lo que lo destaca claramente de los componentes de las costras.

### *III.2.2.1. Hidrocarburos*

Al igual que en los casos de la pirólisis convencional, se realizó una monitorización del ion de  $m/z$  85 para poner de manifiesto los hidrocarburos alifáticos saturados. En la Figura 27 se puede ver una porción del fragmentograma de  $m/z$  85 para las pirólisis/metilación simultánea de las costras de Dublín, Bruselas y Roma y en la Figura 28 de la pirólisis/metilación simultánea de la costra de Sevilla y el hollín diesel.

En los costras de Dublín, Bruselas y Roma se puede observar una distribución más o menos uniforme de estos hidrocarburos entre 8 y 29 átomos de carbono, aunque se presentan algunos de ellos que denotan mayor abundancia que los demás.

En el caso de la costra de la balaustrada de la Custom House de Dublín, la intensidad de los picos va aumentando conforme aumenta el número de átomos de carbono de la cadena alifática, hasta el  $n$ -heptadecano, donde a partir del cual comienza a disminuir hasta el  $n$ -nonacosano. El pico correspondiente al  $n$ -pentadecano tiene una intensidad mayor que la correspondería en esta distribución regular. Igual le ocurre al pico correspondiente al  $n$ -heneicosano.

En la costra de la escalinata de la estatua del conde de Belliard de Bruselas, la distribución no es tan regular como en el caso de Dublín, pero a pesar de ello se observa como crece en intensidad los picos correspondientes



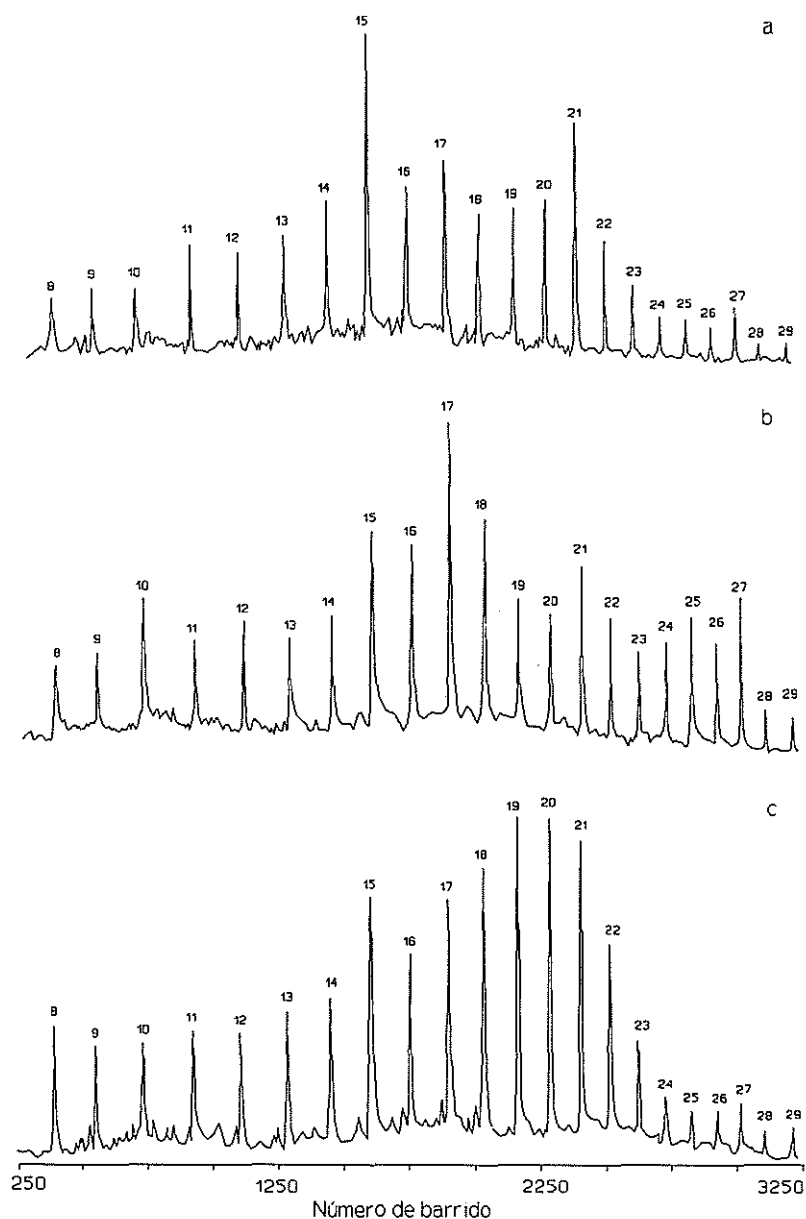


Figura 27.- Fragmentogramas de masas ( $m/z$  85) que representa la distribución de *n*-alcanos en pirólisis/metilación simultánea de costras de: a) Custom House (Dublín), b) escalinata anexa a la estatua del Conde de Belliard (Bruselas), y c) pilares de la verja del Palacio Barberini (Roma). Los números indican el número de átomos de carbono de los *n*-alcanos.

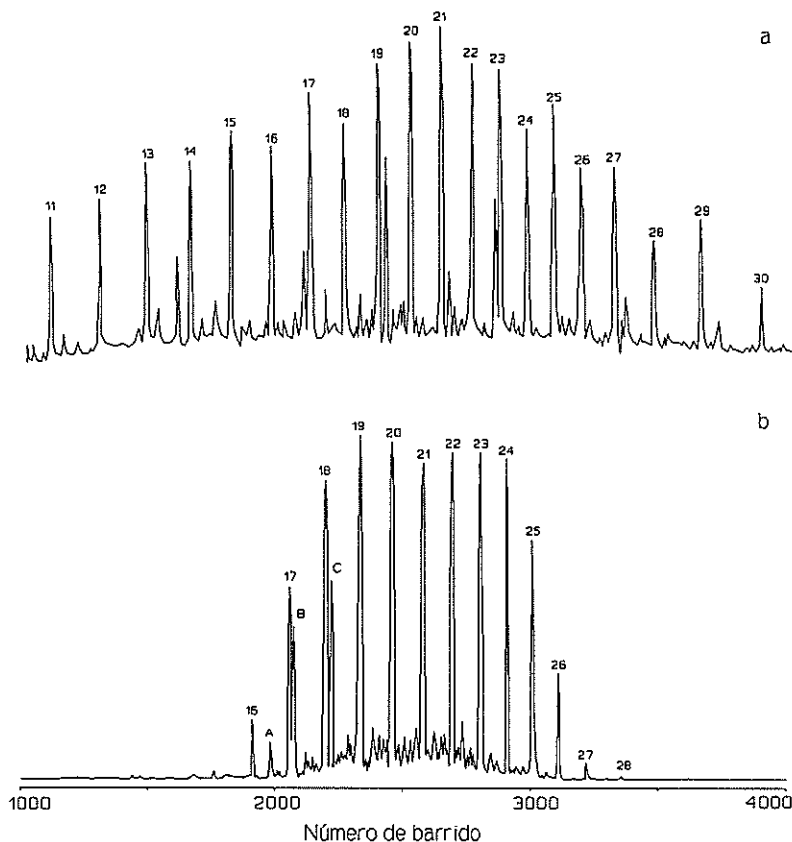


Figura 28.- Fragmentogramas de masas ( $m/z$  85) que representa la distribución de  $n$ -alcanos en pirólisis/metilación simultánea de costras de: a) Puerta del Príncipe (Catedral de Sevilla), y b) hollín de tubo de escape de motor diesel. Los números indican el número de átomos de carbono de los  $n$ -alcanos. A: 2,6,10-Trimetilpentadecano; B: Pristano; C: Fitano.

a los diferentes alcanos cuando aumenta el número de átomos de carbono, alcanzando el máximo entre el  $n$ -pentadecano y el  $n$ -octadecano. Se puede observar que algunos picos tienen una intensidad mayor que la que le correspondería en una distribución regular, este es el caso de los picos correspondientes al  $n$ -pentadecano,  $n$ -heptadecano y  $n$ -heneicosano. En la parte final de la curva parece como si hubiera una nueva distribución en forma de campana comenzando a subir la intensidad de los picos a partir del  $n$ -tetracosano, alcanzando el máximo en el  $n$ -heptacosano.

En la costra del Palacio Barberini de Roma, la distribución es más regular que en los dos casos anteriores, alcanzando el máximo entre el  $n$ -nonadecano y el  $n$ -heneicosano, a pesar de ello, en este caso también destaca el  $n$ -pentadecano por tener una intensidad superior a la que le correspondería en una distribución regular.

La costra de la Puerta del Príncipe de la Catedral de Sevilla es la que presenta la distribución más regular de las cuatro costras, alcanzando el máximo entre el  $n$ -nonadecano y el  $n$ -tricosano. Los picos correspondientes al  $n$ -hexadecano,  $n$ -octadecano,  $n$ -tetracosano,  $n$ -hexacosano y  $n$ -octacosano, tienen una altura algo inferior a la que le correspondería en esta distribución regular.

El CPI para las cuatro muestras de costras es de 1,1 para la costra de la Custom House de Dublín, 1,2 para la costra de la escalinata de Bruselas, 1,0 para la costra de la balaustrada de la verja del Palacio Barberini de Roma y 1,1 para la costra de la Puerta del Príncipe de la Catedral de Sevilla.

El  $C_{MAX}$  para la costra de Dublín es el  $n$ -pentadecano, en la costra de Bruselas es el  $n$ -heptadecano, en la costra de Roma el  $n$ -nonadecano y  $n$ -eicosano y en la costra de Sevilla el  $n$ -heneicosano.

En el hollín de diesel la distribución es uniforme, subiendo la intensidad de los picos a partir del  $n$ -hexadecano y alcanzando el máximo entre el  $n$ -nonadecano y el  $n$ -tetradecano, siendo el CPI de 1,00 y el  $C_{MAX}$  el  $n$ -nonadecano.

### III.2.2.2. Esteres metílicos de ácidos carboxílicos

El procedimiento de pirólisis/metilación simultánea puso de manifiesto los ácidos orgánicos que estaban presentes en las diferentes muestras estudiadas, tanto en las cuatro costras como en el hollín de diesel. Estos ácidos orgánicos eran ácidos grasos saturados, tanto de cadena lineal como los *iso*- y *anteiso*-, ácidos grasos insaturados, ácidos dicarboxílicos y ácidos bencenocarboxílicos y bencenopolicarboxílicos.

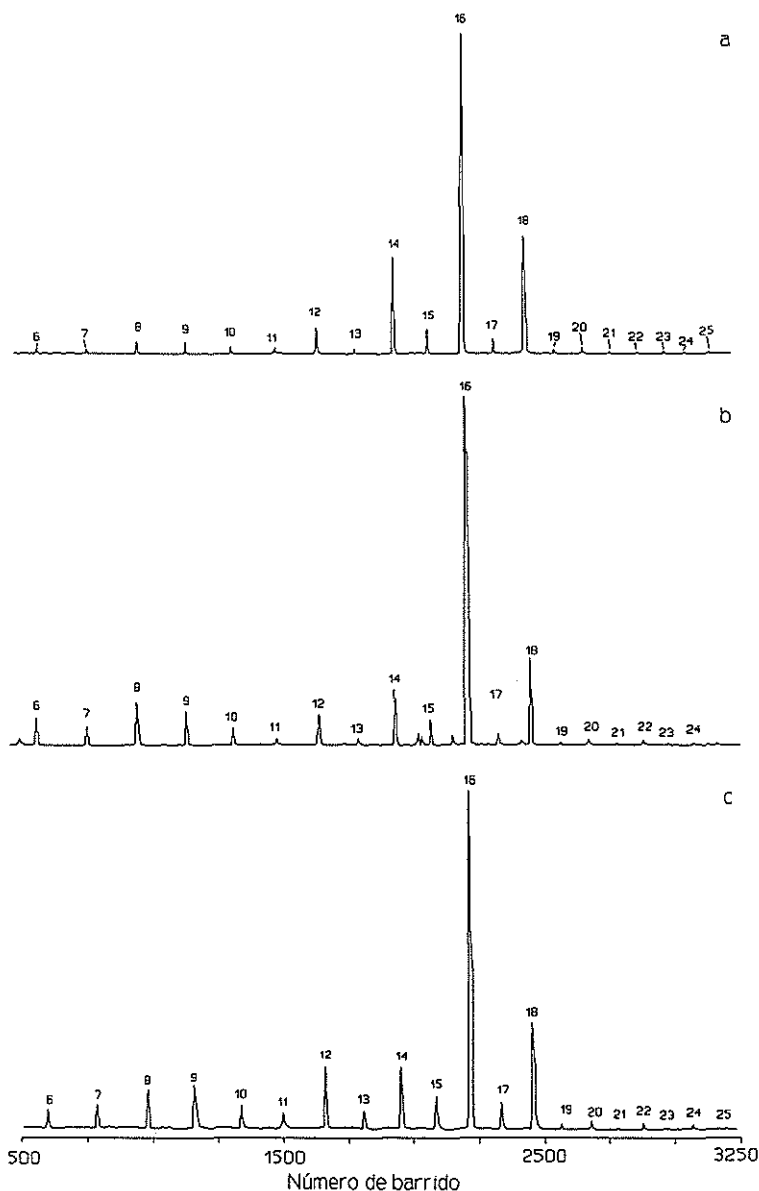


Figura 29.- Fragmentogramas de masas ( $m/z$  74) que representa la distribución de esteres metílicos de ácidos grasos lineales en pirólisis/metilación simultánea de costras de: a) Custom House (Dublín), b) escalinata anexa a la estatua del Conde de Belliard (Bruselas), y c) pilares de la verja del Palacio Barberini (Roma). Los números indican el número de átomos de carbonos del ácido graso.

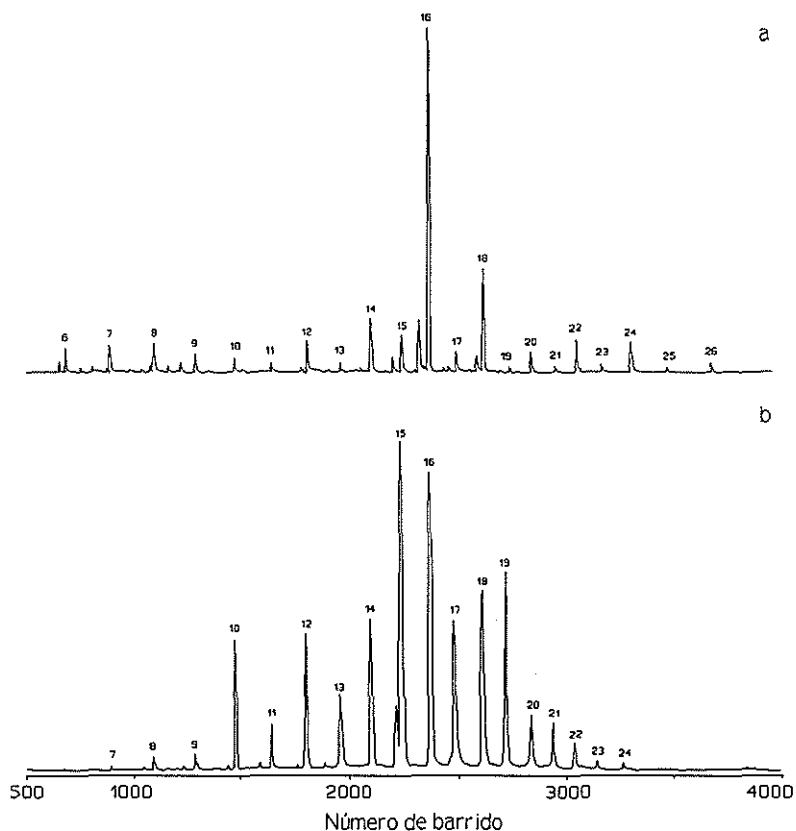


Figura 30.- Fragmentogramas de masas ( $m/z$  74) que representa la distribución de ésteres metílicos de ácidos grasos lineales en pirólisis/metilación simultánea de costras de: a) Puerta del Príncipe (Sevilla), y b) hollín de tubo de escape de motor diesel. Los números indican el número de átomos de carbonos del ácido graso.

Para poner de manifiesto los ácidos grasos monitorizamos el ion de  $m/z$  74, que es característico de los ésteres metílicos de los ácidos grasos. En la Figura 29 se puede observar el fragmentograma de masas de  $m/z$  74 de la pirólisis/metilación simultánea de las costras de la balaustrada de la Custom House de Dublín, de la costra de la balaustrada de la estatua del Conde Belliard de Bruselas y de la costra de la balaustrada de la verja del Palacio Barberini en Roma. En la Figura 30 se presenta los fragmentogramas de masas de  $m/z$  74 de la pirólisis/metilación simultánea de la costra de la Puerta del Príncipe de la Catedral de Sevilla y del hollín de diesel.

Como se puede observar en los diferentes fragmentogramas, el pico correspondiente al éster metílico del ácido *n*-hexadecanoico es el mayoritario, destacando después los correspondientes a los ésteres metílicos de los ácidos *n*-tetradecanoico y *n*-octadecanoico, y algo menos el correspondiente al éster metílico del ácido *n*-docosanoico.

El CPI calculado de los respectivos ésteres metílicos de los ácidos grasos presentes en las diferentes muestras son de 8,8 para la costra de Dublín, 5,7 para la costra de Bruselas, 4,3 para la costra de Roma y 4,7 para la de Sevilla.

En el hollín de diesel, los picos de mayor intensidad están comprendidos entre los ésteres metílicos del ácido *n*-decanoico y el *n*-nonadecanoico, siendo de mayor intensidad los correspondientes a ácidos con número de carbonos pares, excepto el éster metílico del ácido *n*-pentadecanoico, que es el mayoritario y el del ácido *n*-nonadecanoico, que también es superior al de los de número de carbonos pares, exceptuando el éster del ácido *n*-hexadecanoico, que es también mayoritario. El CPI en este caso tiene un valor de 1,1.

En las cuatro costras aparecen los ésteres metílicos de los ácidos *iso*- y *anteiso*-pentadecanoico e *iso*- y *anteiso*-heptadecanoico.

En todas las costras se detectaron ésteres metílicos de ácidos grasos insaturados. En las costras de Dublín, Bruselas y Roma el rango fue del *n*-hexadecenoico al *n*-nonadecenoico. En la de Sevilla el rango fue más amplio, estando entre el *n*-hexenoico y el *n*-hexadecenoico. Además, en Dublín y Bruselas se detectó el *n*-octenoico, y en Sevilla el *n*-butenoico y el *n*-octadecenoico. En el hollín de diesel, el único éster metílico de ácido graso insaturado detectado fue el correspondiente al *n*-octadecenoico.

En cuanto a los ésteres dimetílicos de los ácidos dicarboxílicos estos fueron detectados en las cuatro muestras de costras, siendo el rango determinado entre el *n*-heptanodioico y el *n*-heptadecanodioico para las costras de Dublín y Bruselas, entre el *n*-heptanodioico y el *n*-tridecanodioico para la de Roma y en la costra de Sevilla este rango fue entre el *n*-pentanodioico y el *n*-nonanodioico.

En la pirólisis/metilación simultánea del hollín de diesel no se detectaron ácidos dicarboxílicos; si se detectaron en cambio en el extracto metanólico de este hollín metilado con la sal de amonio cuaternario. En este caso se identificaron los ésteres dimetílicos de los ácidos dicarboxílicos entre el *n*-pentanodioico y el *n*-undecanoico.

### *III.2.2.3. Esteres metílicos de ácidos bencenocarboxílicos*

En las cuatro muestras de costras se encontraron los ésteres metílicos del ácido benzoico, metilbenzoico, y metoxibenzoico. En la costra de Dublín y de Sevilla se encontró también el éster metílico del ácido dimetoxibenzoico.

Los ésteres dimetílicos de los ácidos bencenodicarboxílicos se detectaron en las cuatro costras. En cambio los ésteres dimetílicos de los ácidos metilbencenodicarboxílicos no se encontraron en la costra de Roma y los ésteres dimetílicos de los ácidos metoxibencenodicarboxílicos solo se encontraron en las costras de Dublín y Sevilla.

En el caso de los ésteres trimetílicos de los ácidos bencenotricarboxílicos, estos compuestos se encontraron en las costras de Dublín, Bruselas y Sevilla, y no en la de Roma.

Por último, el éster tetrametílico del ácido bencenotetracarboxílico sólo se encontró en la costra de Sevilla.

En el hollín de diesel se encontraron los ésteres de los ácidos benceno-, di-, tri- y tetracarboxílico, al igual que los derivados metil- y metoxi- de estos ácidos. También se encontró ésteres metílicos de ácidos naftalenocarboxílicos.

### *III.2.2.4. Alquibencenos*

La serie de los alquibencenos se encontraron en las cuatro costras, al igual que en la pirólisis convencional, pero aquí se presentaron rangos de mayor número de átomos de carbono en la cadena alquímica lateral. Así, en la

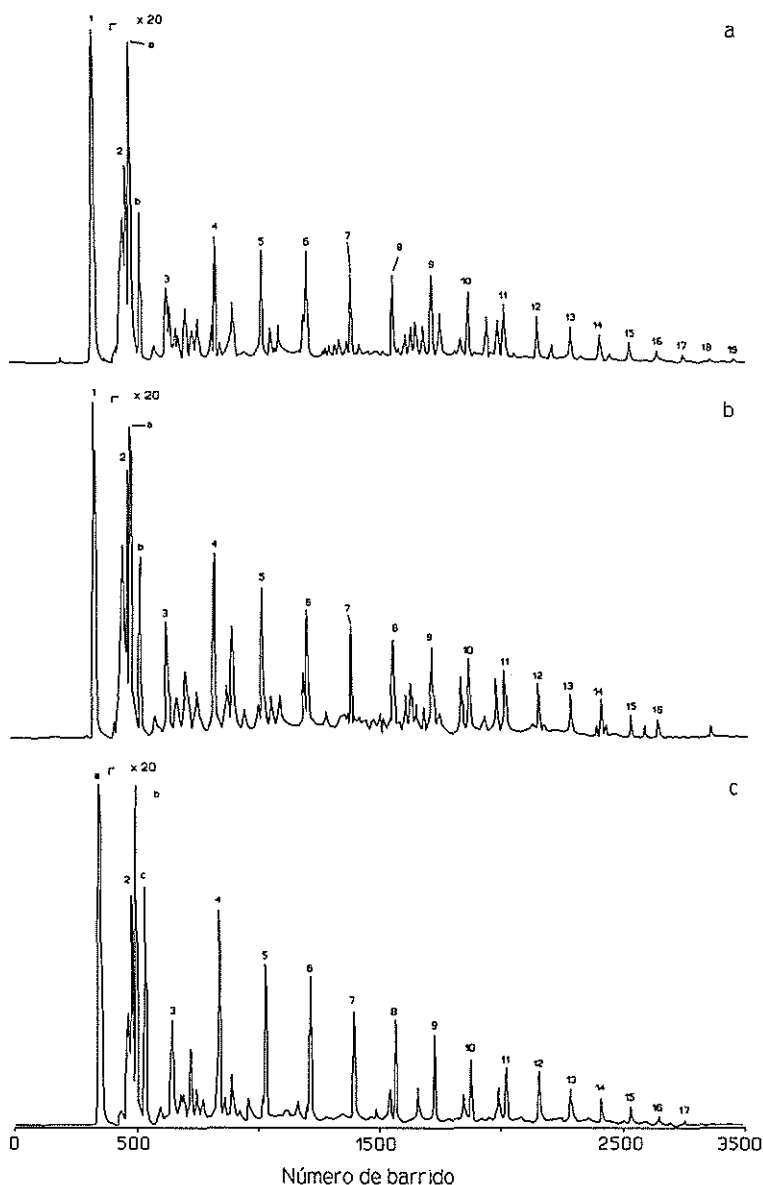


Figura 31.- Fragmentogramas de masas ( $m/z$  92) que representa la distribución de alquilbencenos en pirólisis/metilación simultánea de costras de: a) Custom House (Dublín), b) escalinata anexa a la estatua del Conde de Belliard (Bruselas), y c) pilares de la verja del Palacio Barberini (Roma). Los números indican el número de átomos de carbonos de la cadena lateral. a: *m-/p*-xileno; b: *o*-xileno.



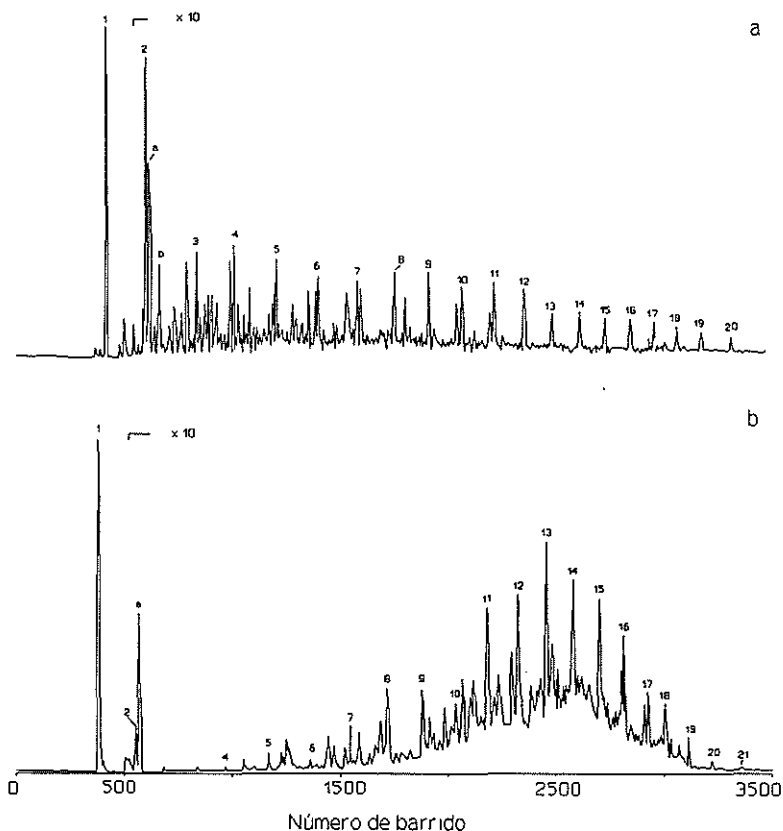


Figura 32.- Fragmentogramas de masas ( $m/z$  92) que representa la distribución de alquilbencenos en pirólisis/metilación simultánea de costras de: a) Puerta del Príncipe (Sevilla), y b) hollín de tubo de escape de motor diesel. Los números indican el número de átomos de carbonos de la cadena lateral. a: *m-p*-xileno; b: *o*-xileno.

costra de Dublín se detectó del tolueno al *n*-pentacosilbenceno, en la costra de Bruselas del tolueno al *n*-docosilbenceno, en la de Roma del tolueno al *n*-tricosilbenceno y por último, en la de Sevilla del tolueno al *n*-hexacosilbenceno. En el hollín de diesel se llegó a detectar hasta el *n*-heptacosilbenceno. Igualmente se detectaron los metilalquilbencenos o alquiltoluenos, que eluían inmediatamente detrás de los correspondientes alquilbencenos lineales.

En la Figura 31 se presentan los fragmentogramas de masas  $m/z$  92 obtenidos en la pirólisis/metilación de las costras de Dublín, Bruselas y Roma, y en la Figura 32 los correspondientes a la costra de Sevilla y del hollín de diesel.

En las cuatro costras y en el hollín de diesel, el alquilbenceno más abundante es el tolueno, seguido por el  $m$ -/ $p$ -xileno, el etilbenceno y el  $o$ -xileno. La distribución del resto de los  $n$ -alquilbencenos es similar en las cuatro costras disminuyendo progresivamente desde el  $n$ -butilbenceno hasta el último miembro detectado de la serie.

En el caso del hollín del diesel esta distribución varía, alcanzándose el máximo en el  $n$ -tridecilbenceno y disminuyendo a partir de aquí hasta el último miembro de la serie.

Igual que ocurría con la pirólisis convencional, en la pirólisis metilación también aparecen el estireno y los alquilestirenos hasta el  $C_2$  estireno.

#### *III.2.2.5. Hidrocarburos policíclicos aromáticos*

En todas las costras, al igual que en la metilación convencional, se detectó gran número de hidrocarburos policíclicos aromáticos, siendo prácticamente los mismos detectados con un sistema y otro.

Así, los más abundantes son el naftaleno y los alquilnaftalenos desde uno hasta cuatro átomos de carbonos en la cadena alifática, fluoreno y metilfluorenos, fenantreno y antraceno y sus respectivos derivados metil-, dimetil- y trimetilfenantreno/antraceno.

Entre los hidrocarburos policíclicos aromáticos con cuatro anillos, sólo se encontró el pireno en la costra de Dublín y en la de Sevilla y metilpireno en la costra de Dublín. En el hollín de diesel también se identificó el pireno.

También se identificaron en todas las costras y en el hollín de diesel compuestos heterocíclicos como el indeno y derivados y derivados metilados y dimetilados del mismo.

### *III.2.2.6. Compuestos oxigenados*

En todas las costras, así como en el hollín de diesel, se encontró furano y derivados del mismo, del tipo metil y dimetilbenzofurano y metildibenzofurano. Otros compuestos de mayor peso molecular como el benzonaftofurano solo se encontraron en la costra de Dublín.

Cetonas como la dimetilbenzofuranona estaban presentes en las costras de Dublín y Roma, se detectó la fluorenona en la costra de Sevilla y en el hollín de diesel, detectándose en este además la dimetilantracenodiona.

El fenol, los cresoles y el trimetilfenol se detectaron en la costra de Sevilla no observándose en las demás costras ni en el hollín de diesel.

El metoxibenceno aparece en las cuatro costras y el metoximetilbenceno en las de Dublín, Bruselas y Sevilla. Todos los demás compuestos del tipo metoxi-, dimetoxi- y trimetoxibenceno, así como derivados alquilados de estos, solo se identificaron en la costra de Sevilla. En el hollín de diesel no se encontró ningún compuesto de este tipo.

### *III.2.2.7. Compuestos azufrados*

El dióxido de azufre solo se detectó en la costra de Sevilla y en el hollín de diesel.

En las diferentes costras y en el hollín de diesel se encontró benzotiofeno, dibenzotiofeno y sus derivados metilados y dimetilados. En la costra de Bruselas se encontró además tritiolano.

### *III.2.2.8. Compuestos nitrogenados*

La costra de Sevilla es la que denotó la presencia de mayor número de compuestos nitrogenados. Estos eran derivados alquilados del pirrol, piridina, benzonitrilo y quinolina.

Las costras de Dublín, Bruselas y Roma denotaron la presencia de benzonitrilo y metilbenzonitrilo. En estas costras también se detectó dimetilindol y en la de Dublín metil- y trimetilindol.

En el hollín de diesel solo se evidenció benzonitrilo y naftalenocarbonitrilo.

**TABLA 4**  
**Compuestos detectados en pirólisis/metilación simultánea de costras negras sulfatadas y hollín de diesel**

Pico	Compuesto	Dublín	Bruselas	Roma	Sevilla	Hollín
1	Dióxido de azufre	-	-	-	+	+
2	Benceno	+	+	+	+	+
3	1-Metilpirrol	-	-	-	+	-
4	Piridina	-	-	-	+	-
5	Metil éster del ác. 2-butenoico	-	-	-	+	-
6	Tolueno	+	+	+	+	+
7	Metil éster del ác. butanoico	-	-	-	+	-
8	<i>n</i> -Octeno	+	-	+	-	+
9	<i>n</i> -Octano	+	+	+	+	+
10	Metil éster del ác. pentanoico	-	+	+	-	+
11	2,5-Dimetilfurano	-	-	-	+	-
12	2-Metilpiridina	-	-	-	+	-
13	Furaldehido	-	-	-	+	-
14	2,4-Dimetilpirrol	+	-	-	+	-
15	3-Metilpiridina	-	-	-	+	-
16	Etilbenceno	+	+	+	+	+
17	<i>m/p</i> -Xileno	+	+	+	+	+
18	Estireno	+	+	+	+	-
19	<i>n</i> -Noneno	+	+	-	+	-
20	<i>o</i> -Xileno	+	+	+	+	-
21	<i>n</i> -Nonano	+	+	+	+	+
22	Metil éster del ác. hexenoico	-	-	-	+	-
23	Metoxibenceno	+	+	+	+	-
24	Metil éster del ác. hexanoico	+	+	+	+	-
25	2,4-Dimetilpiridina	-	-	-	+	-
26	2-Etenilpiridina	-	-	-	+	-
27	2,5-Dimetilpiridina	-	-	-	+	-
28	Metilestireno	+	+	+	+	-
29	<i>n</i> -Propilbenceno	+	+	+	+	+
30	3-Etilpiridina	-	-	-	+	-
31	Benzaldehido	-	-	-	+	-
32	5-Metil-2-furaldehido	-	-	-	+	-
33	1-Metil-3-etilbenceno	+	+	+	+	+
34	1-Metil-4-etilbenceno	+	+	+	+	+
35	Dimetilpiridina	-	-	-	+	-
36	1-Metil-2-etilbenceno	+	+	+	+	-
37	Metilestireno	+	+	+	-	-
38	Benzonitrilo	+	+	+	+	+

Pico	Compuesto	Tabla 4 (Cont.)				
		Dublín	Bruselas	Roma	Sevilla	Hollán
39	Fenol	-	-	-	+	-
40	<i>n</i> -Deceno	+	+	-	+	+
41	1-Metoxi-3-metilbenceno	-	-	-	+	-
42	1,2,4-Trimetilbenceno	+	+	+	+	+
43	Benzofurano	+	-	+	-	+
44	<i>n</i> -Decano	+	+	+	+	+
45	Dimetil éster del ác. butenodioico	+	-	-	-	-
46	1-Metoxi-2-metilbenceno	+	+	-	+	-
47	Metil éster del ác. heptenoico	-	-	-	+	-
48	1-Metoxi-4-metilbenceno	-	-	-	+	-
49	1,2,3-Trimetilbenceno	+	+	+	+	+
50	Metil éster del ác. heptanoico	+	+	+	+	+
51	Metilestireno	+	+	+	+	-
52	Dimetil éster del ác. butanodioico	-	-	-	+	-
53	Indeno	+	+	+	+	+
54	Metil éster del ác. 2-etilhexanoico	-	-	+	-	-
55	Metilpropilbenceno	+	+	+	-	-
56	<i>n</i> -Butilbenceno	+	+	+	+	+
57	<i>o</i> -Cresol	-	-	-	+	-
58	<i>n</i> -Propiltolueno	+	+	+	+	+
59	Metiltiobenceno	-	+	-	-	-
60	Metilbenzocitrilo	+	-	+	+	-
61	C <sub>2</sub> estireno	+	-	+	+	-
62	Metoxifenol	+	-	+	-	-
63	C <sub>2</sub> estireno	+	+	+	-	-
64	C <sub>2</sub> estireno	+	-	+	-	-
65	C <sub>4</sub> benceno	+	+	+	-	-
66	Metilbenzocitrilo	+	+	+	+	-
67	Tritiolano	-	+	-	-	-
68	<i>n</i> -Undeceno	+	+	+	+	+
69	Metil éster del ác. benzoico	+	+	+	+	+
70	Metilbenzofurano	+	+	+	-	+
71	<i>n</i> -Undecano	+	+	+	+	+
72	Metilbenzocitrilo	+	+	+	+	-
73	Metilbenzofurano	+	+	+	-	-
74	Metilindeno	-	-	+	+	-
75	Dimetil éster del ác. pentenodioico	+	+	-	-	-

Pico	Compuesto	Tabla 4 (Cont.)				
		Dublín	Bruselas	Roma	Sevilla	Hollín
76	Metil éster del ác. octenoico	+	+	-	+	-
77	C <sub>4</sub> benceno	+	-	+	-	-
78	C <sub>4</sub> benceno	+	+	+	-	-
79	C <sub>2</sub> estireno	-	+	+	-	-
80	Metil éster del ác. octanoico	+	+	+	+	+
81	C <sub>4</sub> benceno	+	-	-	-	-
82	C <sub>2</sub> estireno	-	-	+	-	-
83	C <sub>2</sub> estireno	-	+	+	-	-
84	Metilindeno	+	+	+	+	+
85	C <sub>4</sub> benceno	+	+	+	-	-
86	<i>m/p</i> -Cresol	-	-	-	+	-
87	Tetrametilpirrol	-	-	-	+	-
88	Dimetil éster del ác. pentanodioico	-	-	-	+	-
89	Bencenoacetitrilo	-	-	-	+	-
90	1,2-Dimetoxibenceno	-	-	-	+	-
91	3-Metil-1H-indeno	+	+	+	+	-
92	1-Etenil-4-metoxibenceno	-	-	-	+	-
93	Azuleno	+	+	+	+	+
94	<i>n</i> -Pentilbenceno	+	+	+	+	+
95	1,4-Dimetoxibenceno	-	-	-	+	-
96	Metilindeno	+	+	+	+	-
97	<i>n</i> -Butiltolueno	+	+	+	+	+
98	Dimetilbenzotrilo	+	-	-	-	-
99	Dimetilmetoxifenol	-	-	-	+	-
100	Metil éster del ác. bencenoacético	+	+	-	-	-
101	Metil éster del ác. metilbenzoico	+	-	-	-	-
102	Naftaleno	+	+	+	+	+
103	Benzotiofeno	+	+	+	+	+
104	<i>n</i> -Dodeceno	+	+	+	+	+
105	4-Hidroxi-3-metoxi- metilbenzaldehido	-	-	-	+	-
106	Dimetilindeno	+	-	+	-	-
107	<i>n</i> -Dodecano	+	+	+	+	+
108	Dimetilbenzofurano	+	-	-	-	-
109	Metil éster del ác. metilbenzoico	+	+	+	+	+
110	Dimetilbenzofurano	+	+	+	-	-
111	Metil éster del ác. nonenoico	-	-	-	+	-

Tabla 4 (Cont.)

Pico	Compuesto	Dublín	Bruselas	Roma	Sevilla	Hollín
112	Metil éster del ác. metilbenzoico	+	+	+	+	+
113	Metil éster del ác. nonanoico	+	+	+	+	+
114	Dimetil éster del ác. hexanodioico	-	-	-	+	-
115	Trimetilfenol	+	-	+	-	-
116	Metildihidronaftaleno	+	+	-	-	-
117	Metildihidronaftaleno	+	+	+	-	-
118	Quinolina	-	-	-	+	-
119	Dimetoximetilbenceno	-	-	-	+	-
120	Dimetilindeno	+	+	+	+	-
121	<i>n</i> -Hexilbenceno	+	+	+	+	+
122	Metildihidronaftaleno	+	+	+	-	-
123	Metilquinolina	-	-	-	+	-
124	2-(4-Metilfenoxi)-etanol	-	-	-	+	-
125	<i>n</i> -Pentiltolueno	+	+	+	+	+
126	4-Metoxibenzonitrilo	-	-	-	+	-
127	Metildihidronaftaleno	+	-	+	+	-
128	Etilidenindeno	-	+	+	-	-
129	Metilindol	+	-	-	+	-
130	Metil éster del ác. bencenopropanoico	+	-	-	-	-
131	2-Metilnaftaleno	+	+	+	+	+
132	<i>n</i> -Trideceno	+	-	+	+	+
133	<i>n</i> -Tridecano	+	+	+	+	+
134	1-Metilnaftaleno	+	+	+	+	+
135	Metilbenzotiofeno	-	+	+	-	+
136	1,2,3-Trimetoxibenceno	-	-	-	+	-
137	Metil éster del ác. decanoico	+	+	+	+	+
138	Metilbenzotiofeno	-	-	-	-	+
139	Metil éster del ác. metoxibenzoico	+	+	+	+	+
140	Dimetil éster del ác. heptanodioico	+	+	+	+	-
141	Dimetil éster del ác. dimetilbenzoico	-	+	-	-	-
142	2,5-Dimetil-1H-indol	+	-	-	+	-
143	Dimetilbenzofuranona	+	-	+	-	-
144	<i>n</i> -Heptilbenceno	+	+	+	+	+
145	<i>n</i> -Hexiltolueno	+	+	+	+	+
146	Trimetoxibenceno	-	-	-	+	-



Píco	Compuesto	Tabla 4 (Cont.)				
		Dublín	Bruselas	Roma	Sevilla	Hollín
147	Dimetilindol	-	+	+	+	-
148	Metil éster del ác. metoxibenzoico	+	+	+	+	-
149	Bifenilo	+	+	+	+	-
150	Metil éster del ác. fenilpropenoico	+	+	-	-	-
151	<i>n</i> -Tetradeceno	+	+	+	+	+
152	<i>n</i> -Tetradecano	+	+	+	+	+
153	Etilnaftaleno	+	+	+	+	+
154	Dimetilbenzotiofeno	-	-	+	-	+
155	Trimetoximetilbenceno	-	-	-	+	-
156	Dimetilnaftaleno	+	+	+	+	-
157	Vinilnaftaleno	+	-	+	-	-
158	Dimetilnaftaleno	+	+	+	-	-
159	Dimetilnaftaleno	+	+	+	-	-
160	Metil éster del ác. undecanoico	+	+	+	+	+
161	2-Metil-1H-isoindol- -1,3(2H)-diona	-	-	-	+	-
162	Vinilnaftaleno	+	+	+	-	-
163	Dimetilnaftaleno	+	+	+	-	-
164	Dimetilnaftaleno	+	+	+	-	-
165	Metilbifenilo	-	+	+	+	-
166	Dimetil éster del ác. octanodioico	+	+	+	+	-
167	Acenaftileno	-	+	+	-	-
168	Metil éster del ác. metoxibencenoacetico	-	+	-	-	-
169	Dimetilnaftaleno	+	+	+	+	+
170	5-Metoxi-2-metil-1H-indol	-	-	-	+	-
171	Dimetil éster del ác. benzenodicarboxilico	+	-	+	+	-
172	Fenilpiridina	-	-	-	+	-
173	<i>n</i> -Octilbenceno	+	+	+	+	+
174	<i>n</i> -Heptiltolueno	+	+	+	+	+
175	Dimetoxibenzaldehido	-	-	-	+	-
176	Dimetil éster del ác. benzenodicarboxilico	+	+	-	-	+
177	Metilbifenilo	+	+	+	-	-
178	<i>n</i> -Pentadeceno	+	+	+	+	+
179	<i>n</i> -Pentadecano	+	+	+	+	+
180	Metilbifenilo	+	+	+	+	-

Pico	Compuesto	Tabla 4 (Cont.)				
		Dublín	Bruselas	Roma	Sevilla	Hollán
181	Dimetil éster del ácido benzenodicarboxílico	+	+	+	+	-
182	Dimetil éster del ácido benzenodicarboxílico	+	+	+	+	+
183	Dibenzofurano	+	+	+	+	+
184	Metil éster del ácido dodecanoico	+	+	+	+	+
185	Etil éster del ácido etoxibenzoico	+	+	+	-	-
186	Metil-2(1H)-quinolinona	-	-	-	+	-
187	<i>n</i> -Nonilciclohexano	-	-	-	-	+
188	Naftalenocarbonitrilo	-	-	-	+	+
189	Trimetilindol	+	-	-	+	-
190	Trimetilnaftaleno	+	-	+	+	-
191	1,3,7-Trimetilnaftaleno	+	+	+	-	-
192	Dimetil éster del ácido nonanodioico	+	+	+	+	-
193	1,3,6-Trimetilnaftaleno	+	+	+	-	-
194	1,3,5-Trimetilnaftaleno	-	-	+	-	-
195	Fenoleno	+	+	+	-	-
196	1,4,6-Trimetilnaftaleno	+	+	+	-	+
197	Dimetil éster del ácido metilbenzenodicarboxílico	+	+	-	+	+
198	<i>n</i> -Nonilbenceno	+	+	+	+	+
199	<i>n</i> -Octiltolueno	+	+	+	+	+
200	Fluoreno	+	+	+	+	+
201	Trimetilnaftaleno	+	+	+	+	-
202	Dimetil éster del ácido metilbenzenodicarboxílico	+	+	-	-	+
203	Metil éster del ácido 11-metildodecanoico	-	+	+	+	-
204	Dimetil éster del ácido metilbenzenodicarboxílico	-	+	-	-	-
205	Metil éster del ácido dimetoxibenzoico	+	-	-	+	-
206	<i>n</i> -Hexadeceno	+	+	+	+	+
207	<i>n</i> -Hexadecano	+	+	+	+	+
208	Dimetil éster del ácido metilbenzenodicarboxílico	+	+	-	-	+
209	Metilfluoreno	+	-	+	-	-

Pico	Compuesto	Tabla 4 (Cont.)				
		Dublín	Bruselas	Roma	Sevilla	Hollín
210	Metil éster del ác. dimetoxibenzoico	+	-	-	-	-
211	Dimetilbifenilo	+	-	+	-	+
212	Dimetilbifenilo	-	-	+	-	-
213	Metildibenzofurano	+	-	-	-	-
214	Trimetilnaftaleno	-	-	+	-	-
215	Metil éster del ác. tridecanoico	+	+	+	+	+
216	Dimetil éster del ác. metilbencenodicarboxílico	-	+	-	-	+
217	2,6,10-Trimetilpentadecano	-	-	-	-	+
218	<i>n</i> -Decilciclohexano	-	-	-	-	+
219	Metil éster del ác. naftalenocarboxílico	+	+	+	-	+
220	Metildibenzofurano	+	+	-	+	-
221	Metil éster del ác. naftalenocarboxílico	+	+	+	-	-
222	Dimetil éster del ác. decanodioico	+	+	+	-	-
223	C <sub>4</sub> naftaleno	-	-	+	-	-
224	Metoxibifenilo	+	-	-	-	-
225	<i>n</i> -Decilbenceno	+	+	+	+	+
226	<i>n</i> -Noniltolueno	+	+	+	+	+
227	Metilfluoreno	-	-	+	-	-
228	Metil éster del ác. metoxifenilpropenoico	+	-	-	-	-
229	Metil éster del ác. 12-metiltridecanoico	+	+	+	+	-
230	Tetrametilnaftaleno	-	-	+	-	-
231	<i>n</i> -Heptadeceno	+	+	+	+	+
232	<i>n</i> -Heptadecano	+	+	+	+	+
233	Metilfluoreno	-	-	+	-	-
234	Metilfluoreno	+	+	+	-	-
235	Metilfluoreno	+	+	+	-	+
236	Dimetil éster del ác. metoxibencenodicarboxílico	+	-	-	-	-
237	Pristano	+	+	+	+	+
238	3,4-Dietil-1,1'-bifenilo	-	-	-	+	-
239	Metil éster del ác. tetradecanoico	+	+	+	+	+
240	Tetrametilnaftaleno	-	-	+	-	-
241	Fluorenol	-	+	+	-	-

Pico	Compuesto	Tabla 4 (Cont.)				
		Dublín	Bruselas	Roma	Sevilla	Hollán
242	Dimetil éster del ácido undecanodioico	+	+	+	-	-
243	Pristeno	-	-	-	+	+
244	<i>n</i> -Undecilciclohexano	-	-	-	-	+
245	Dimetil éster del ácido metoxibencenodicarboxílico	+	-	-	+	+
246	Fluorenona	-	-	-	+	+
247	Dibenzotiofeno	+	+	+	+	+
248	<i>n</i> -Undecilbenceno	+	+	+	+	+
249	<i>n</i> -Deciltolueno	+	+	+	+	+
250	Fenantreno	+	+	+	+	+
251	Metil éster del ácido <i>iso</i> -pentadecanoico	+	+	+	+	-
252	<i>n</i> -Octadeceno	+	+	+	+	+
253	<i>n</i> -Octadecano	+	+	+	+	+
254	Metil éster del ácido <i>anteiso</i> -pentadecanoico	+	+	+	+	-
255	Antraceno	+	-	+	+	+
256	Metil éster del ácido pentadecanoico	+	+	+	+	+
257	Fitano	+	+	+	+	+
258	Metilfluoreno	+	-	-	-	-
259	<i>n</i> -Dodecilciclohexano	-	-	-	-	+
260	Trimetil éster del ácido bencenotricarboxílico	+	+	-	+	+
261	Dimetil éster del ácido dodecanodioico	+	+	+	-	-
262	Trimetil éster del ácido bencenotricarboxílico	-	-	-	+	-
263	Cafeína	-	-	-	+	-
264	Metilfenantreno/antraceno	+	-	+	-	-
265	Metildibenzotiofeno	+	+	+	+	-
266	Dihidropireno	-	+	+	-	-
267	Metilfenantreno/antraceno	+	-	-	-	-
268	Metildibenzotiofeno	+	-	+	-	+
269	<i>n</i> -Dodecilbenceno	+	+	+	+	+
270	<i>n</i> -Undeciltolueno	+	+	+	+	+
271	Metil éster del ácido dimetoxifenilpropenoico	+	-	-	-	-
272	Metil éster del ácido metilpentadecanoico	+	+	+	+	-

Pico	Compuesto	Tabla 4 (Cont.)				
		Dublín	Bruselas	Roma	Sevilla	Hollín
273	<i>n</i> -Nonadeceno	+	+	+	+	+
274	<i>n</i> -Nonadecano	+	+	+	+	+
275	Metilfenantreno/antraceno	+	-	-	-	-
276	Metil éster del ácido hexadecenoico	+	+	+	+	-
277	Metilfenantreno/antraceno	+	-	-	-	-
278	Metilfenantreno/antraceno	+	-	-	-	-
279	Metilfenantreno/antraceno	+	-	+	+	+
280	Metil éster del ácido hexadecanoico	+	+	+	+	+
281	Dimetil éster del ácido tridecanodioico	+	+	+	-	-
282	Trimetil éster del ácido bencenotricarboxílico	-	+	-	-	+
283	Benzofluoreno	-	-	-	+	-
284	Metilfenantreno/antraceno	-	-	-	+	+
285	<i>n</i> -Trideciciclohexano	-	-	-	-	+
286	Metil éster del ácido 15-metilhexadecenoico	-	-	-	+	-
287	Metil éster del ácido 14-metilhexadecenoico	-	-	-	+	-
288	Metil éster del ácido <i>iso</i> -heptadecanoico	+	+	+	+	-
289	Fenilnaftaleno	+	+	+	+	+
290	Metil éster del ácido <i>anteiso</i> -heptadecanoico	+	+	+	-	-
291	<i>n</i> -Tridecibenceno	+	+	+	+	+
292	<i>n</i> -Dodeciltolueno	+	+	+	+	+
293	<i>n</i> -Eicoseno	+	+	+	+	+
294	<i>n</i> -Eicosano	+	+	+	+	+
295	Dimetildibenzotiofeno	-	-	+	-	+
296	Metil éster del ácido metilhexadecanoico	+	+	-	+	-
297	Metil éster del ácido heptadecenoico	+	+	+	-	-
298	Dimetilfenantreno/antraceno	+	-	-	-	-
299	Dimetilfenantreno/antraceno	+	-	-	-	-
300	Metil éster del ácido heptadecanoico	+	+	+	+	+
301	Dimetildibenzotiofeno	-	-	-	-	+
302	Dimetilfenantreno/antraceno	+	-	-	+	-

Pico	Compuesto	Tabla 4 (Cont.)				
		Dublín	Bruselas	Roma	Sevilla	Hollín
303	Dimetilfenantreno/antraceno	+	+	-	-	-
304	Dimetilfenantreno/antraceno	+	-	-	-	-
305	Dimetilfenantreno/antraceno	+	-	+	-	-
306	Dimetil éster del ácido tetradecanodioico	+	+	-	-	-
307	Dimetilfenantreno/antraceno	+	-	-	-	+
308	Dimetilfenantreno/antraceno	+	-	-	-	-
309	Dimetildibenzotiofeno	-	-	-	-	+
310	<i>n</i> -Tetradecilciclohexano	-	-	-	-	+
311	Metil éster del ácido octadecenoico	-	-	-	+	-
312	Dimetilfenantreno/antraceno	+	-	-	+	+
313	Pireno	+	-	-	+	+
314	Dimetilfenantreno/antraceno	+	-	-	-	-
315	<i>n</i> -Heneicoseno	+	+	+	+	+
316	<i>n</i> -Tetradecilbenceno	+	+	+	+	+
317	<i>n</i> -Heneicosano	+	+	+	+	+
318	<i>n</i> -Trideciltolueno	+	+	+	+	+
319	Metil éster del ácido octadecenoico	+	+	-	+	+
320	Metil éster del ácido octadecenoico	+	+	+	+	-
321	Metil éster del ácido 2-metoxihexadecanoico	-	-	-	+	-
322	Metil éster del ácido octadecanoico	+	+	+	+	+
323	Terfenilo	-	+	+	-	-
324	<i>n</i> -Pentadecilciclohexano	-	-	-	-	+
325	Fluoranteno	+	-	-	+	+
326	Benzonaftofurano	+	-	-	-	-
327	Dimetil éster del ácido pentadecanodioico	+	+	-	-	-
328	Benzonaftofurano	+	-	-	-	-
329	Tetrametil éster del ácido bencenotetracarboxílico	-	-	-	+	-
330	Trimetilfenantreno/antraceno	-	-	-	-	+
331	<i>n</i> -Docoseno	+	+	+	+	+
332	<i>n</i> -Docosano	+	+	+	+	+
333	<i>n</i> -Pentadecilbenceno	+	+	+	+	+
334	<i>n</i> -Tetradeciltolueno	+	+	+	+	+
335	Trimetilfenantreno/antraceno	-	-	-	-	+

Pico	Compuesto	Tabla 4 (Cont.)				
		Dublín	Bruselas	Roma	Sevilla	Hollín
336	Trimetilfenantreno/antraceno	-	-	-	-	+
337	Trimetilfenantreno/antraceno	-	-	-	-	+
338	Metil éster del ác. nonadecenoico	+	+	-	-	-
339	Benzofluoreno	+	-	-	+	+
340	Metil éster del ác. nonadecanoico	+	+	+	+	+
341	<i>n</i> -Hexadecilciclohexano	-	-	-	-	+
342	Metilpireno	+	-	-	-	-
343	Dimetil éster del ác. hexadecanodioico	+	+	-	-	-
344	Metilpireno	+	-	-	-	-
345	Metilpireno	+	-	-	-	-
346	Metil éster del ác. metilnonadecanoico	+	-	-	-	-
347	<i>n</i> -Tricoseno	+	+	+	+	+
348	<i>n</i> -Tricosano	+	+	+	+	+
349	<i>n</i> -Hexadecilbenceno	+	+	+	+	+
350	<i>n</i> -Pentadeciltolueno	+	+	+	+	+
351	Dimetilntracenodiona	-	-	-	-	+
352	Metil éster del ác. metilnonadecanoico	+	-	-	-	-
353	Metil éster del ác. eicosanoico	+	+	+	+	+
354	<i>n</i> -Heptadecilciclohexano	-	-	-	-	+
355	Metil éster del ác. pentametil- octahidrofenantrenoarboxílico	+	+	-	-	-
356	Dimetil éster del ác. heptadecanodioico	+	+	-	-	-
357	<i>n</i> -Tetracoseno	+	+	+	+	+
358	<i>n</i> -Tetracosano	+	+	+	+	+
359	<i>n</i> -Heptadecilbenceno	+	-	+	+	+
360	<i>n</i> -Hexadeciltolueno	+	-	-	+	+
361	Metil éster del ác. heneicosanoico	+	+	+	+	+
362	Metil éster del ác. metilheneicosanoico	+	-	-	-	-
363	Benzo(C)fenantreno	+	-	-	+	-
364	<i>n</i> -Pentacoseno	+	+	-	+	+
365	<i>n</i> -Pentacosano	+	+	+	+	+
366	<i>n</i> -Octadecilbenceno	+	-	-	+	+
367	<i>n</i> -Heptadeciltolueno	-	-	-	+	+

Pico	Compuesto	Tabla 4 (Cont.)				
		Dublín	Bruselas	Roma	Sevilla	Hollín
368	Metil éster del ácido docosanoico	+	+	+	+	+
369	<i>n</i> -Hexacoseno	+	+	-	+	-
370	<i>n</i> -Hexacosano	+	+	+	+	+
371	Metil éster del ácido metildocosanoico	+	-	-	-	-
372	<i>n</i> -Nonadecilbenceno	+	-	-	+	+
373	<i>n</i> -Octadecilciclohexano	-	-	-	-	+
374	Metil éster del ácido tricosaicoico	+	+	+	+	+
375	<i>n</i> -Heptacoseno	+	-	-	+	-
376	<i>n</i> -Heptacosano	+	+	+	+	+
377	<i>n</i> -Eicosilbenceno	-	-	-	+	+
378	<i>n</i> -Nonadeciltolueno	-	-	-	-	+
379	Metil éster del ácido tetracosanoico	+	+	+	+	+
380	<i>n</i> -Octacoseno	-	-	-	+	-
381	<i>n</i> -Octacosano	+	+	+	+	+
382	<i>n</i> -Heneicosilbenceno	-	-	-	-	+
383	Metil éster del ácido pentacosanoico	+	+	+	+	+
384	<i>n</i> -Nonacoseno	-	-	-	+	-
385	<i>n</i> -Nonacosano	+	+	+	+	+
386	Metil éster del ácido hexacosanoico	+	+	+	+	-
387	<i>n</i> -Triaconteno	-	-	-	+	-
388	<i>n</i> -Triacontano	+	+	+	+	+
389	Metil éster del ácido heptacosanoico	-	+	+	+	-
390	<i>n</i> -Hentriacontano	+	-	-	-	+
391	Metil éster del ácido octacosanoico	-	+	-	+	-
392	<i>n</i> -Dotriacontano	-	-	+	-	+
393	Metil éster del ácido nonacosanoico	-	+	-	-	-
394	Metil éster del ácido triacontanoico	-	+	-	-	-



Tabla 5.- Principales clases de compuestos identificados en pirólisis/metilación simultánea de costras negras sulfatadas y en hollín de diesel, agrupados por familias.

Clases de compuestos	Rango <sup>1</sup>				
	Dublin	Bruselas	Roma	Sevilla	Hollín
n-Alcanos	C <sub>8</sub> -C <sub>31</sub>	C <sub>8</sub> -C <sub>30</sub>	C <sub>8</sub> -C <sub>32</sub>	C <sub>8</sub> -C <sub>30</sub>	C <sub>9</sub> -C <sub>32</sub>
n-Alquenos	C <sub>8</sub> -C <sub>27</sub>	C <sub>9</sub> -C <sub>26</sub>	C <sub>8</sub> -C <sub>24</sub>	C <sub>9</sub> -C <sub>30</sub>	C <sub>8</sub> -C <sub>25</sub>
Isoprenoides acíclicos saturados	C <sub>19</sub> , C <sub>20</sub>	C <sub>19</sub> , C <sub>20</sub>	C <sub>19</sub> , C <sub>20</sub>	C <sub>19</sub> , C <sub>20</sub> <sup>a</sup>	C <sub>18</sub> -C <sub>20</sub> <sup>a</sup>
Acidos grasos saturados <sup>b</sup>	C <sub>6</sub> -C <sub>26</sub>	C <sub>5</sub> -C <sub>30</sub>	C <sub>5</sub> -C <sub>27</sub>	C <sub>4</sub> -C <sub>28</sub>	C <sub>5</sub> -C <sub>25</sub>
Acidos grasos insaturados <sup>b</sup>	C <sub>8</sub> , C <sub>16</sub> -C <sub>19</sub>	C <sub>8</sub> , C <sub>16</sub> -C <sub>19</sub>	C <sub>16</sub> -C <sub>19</sub>	C <sub>4</sub> , C <sub>6</sub> -C <sub>16</sub> , C <sub>18</sub>	C <sub>18</sub>
Acidos dicarboxílicos <sup>c</sup>	C <sub>7</sub> -C <sub>17</sub>	C <sub>7</sub> -C <sub>17</sub>	C <sub>7</sub> -C <sub>13</sub>	C <sub>5</sub> -C <sub>9</sub>	-
Alquilbencenos	C <sub>6</sub> -C <sub>25</sub>	C <sub>6</sub> -C <sub>22</sub>	C <sub>6</sub> -C <sub>23</sub>	C <sub>6</sub> -C <sub>26</sub>	C <sub>6</sub> -C <sub>27</sub>
Alquilciclohexanos	-	-	-	-	C <sub>15</sub> -C <sub>24</sub>
Acido benzoico y derivados	+	+	+	+	+
Acidos benzenodicarboxílicos y derivados	+	+	+	+	+
Acidos benzenotricarboxílicos	+	+	-	+	+
Acidos benzenotetracarboxílicos	-	-	-	+	-

Tabla 5 (Cont.)

Clases de compuestos	Rango <sup>1</sup>				
	Dublín	Bruselas	Roma	Sevilla	Hollín
Hidrocarburos policíclicos aromáticos	C <sub>10</sub> -C <sub>16</sub>	C <sub>10</sub> -C <sub>16</sub>	C <sub>10</sub> -C <sub>18</sub>	C <sub>10</sub> -C <sub>16</sub>	C <sub>10</sub> -C <sub>17</sub>
Tiofeno y derivados	+	+	+	+	+
Furano y derivados	+	+	+	+	+
Piridina y derivados	-	-	-	+	-
Benzonitrilos	+	+	+	+	+
Quinolina y derivados	-	-	-	+	-

<sup>1</sup> Rango denota el número de átomos de carbono; + detectados; - no detectados.

<sup>a</sup> También se detecta el insaturado pristeno.

<sup>b</sup> Detectados como ésteres metílicos.

<sup>c</sup> Detectados como ésteres dimetílicos.

#### **IV. DISCUSION**

#### IV.1. EFECTOS DE LA CONTAMINACION ATMOSFERICA SOBRE LOS MONUMENTOS

El deterioro de los monumentos debido a la contaminación atmosférica no es un fenómeno actual sino que ya era común en el pasado. Hipócrates en su tratado "Aire, agua y lugares" considera la salubridad del aire, juzgando su calidad sobre la base de la humedad y olores que contenía, especialmente si estos eran debidos a la putrefacción de la materia orgánica. Séneca observó que a medida que uno se alejaba de la superficie de la tierra, el aire era más puro y menos contaminado (Camuffo, 1992).

La actividad de los volcanes en Europa, que se incrementó notablemente a partir del la segunda mitad del siglo XVI y alcanzaron su máximo en la primera mitad del siglo XX se ha considerado también una fuente importante de contaminación, habiéndose estimado que las emisiones del Etna representan una media de 1000-2000 Tm/día (Loye-Pilot et al. 1986).

Beerhaave en su tratado *Elementa Chemiae*, publicado en 1749, ya indicaba que la combustión de madera producía hollín depositado por el humo en la parte superior de las chimeneas. Smith en 1872, informaba que la lluvia contenía ácido sulfúrico, aumentando su concentración en las proximidades de las ciudades. La contaminación atmosférica había alcanzado tales niveles en las ciudades de Gran Bretaña, en la segunda mitad del siglo XIX, que esta preocupaba seriamente a los habitantes y científicos.

Si bien en el pasado la contaminación atmosférica estaba más o menos localizada, actualmente esta es un problema global, por lo que el aumento en la acidez de las deposiciones secas y húmedas activan el deterioro de los monumentos. Ello ha originado un incremento en los estudios sobre el origen, causas y mecanismos de deterioro del Patrimonio Monumental.

Las estimaciones efectuadas cifran las emisiones antropogénicas de azufre a la atmósfera en 83 millones de Tm (Wainwright, 1980), lo que representan casi un tercio del contenido total de azufre en la atmósfera. La mayoría del azufre antropogénico se libera como SO<sub>2</sub> en la utilización de

combustibles fósiles. El  $\text{SO}_2$  se produce principalmente en la combustión del carbón y petróleo (85 % de las emisiones), mientras que las refinerías de petróleo producen un 4 % y las fundiciones el 11 % restante. El aire de una ciudad fuertemente contaminada como Chicago tiene una media anual de concentración de  $\text{SO}_2$  de  $9.120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , mientras que la de un área no contaminada como Hawaii tiene solo  $0,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Estos incrementos en la concentración de  $\text{SO}_2$  en áreas urbanas tienen una decisiva influencia en la conservación de la piedra y otros materiales, sean orgánicos o inorgánicos.

En el siglo XX existe una abundante documentación fotográfica que permite comparar los estados de deterioro de numerosas estatuas y edificios a principios de siglo y en la actualidad. Basado en tales apreciaciones, realizadas sobre estatuas del Castillo Herten, Alemania, construido en 1702, Winkler (1976) elaboró una curva que expresa de forma semicuantitativa el deterioro del Patrimonio. Similares deterioros a lo largo de los años pueden observarse en la documentación gráfica (Amoroso y Fassina, 1983) existente de la portada de la Basílica de San Marcos en Venecia (Figuras 33-36) que demuestra de forma definitiva la influencia de la contaminación, a lo largo del siglo XX, en el deterioro del Patrimonio.

**TABLA 6**  
Parámetros atmosféricos de ambientes urbanos frente a rurales

Parámetros atmosféricos	Urbano/Rural, en %
temperatura, media anual . . . . .	110
radiación solar, en superficies horizontales . . . . .	85
precipitación, media anual . . . . .	110
frecuencia de niebla, verano . . . . .	130
frecuencia de niebla, invierno . . . . .	200
velocidad del viento . . . . .	75
sulfato en la atmósfera . . . . .	300
dióxido de carbono en la atmósfera . . . . .	200-400

En la Tabla 6 se comparan los parámetros atmosféricos en % de ambiente urbano con respecto al rural, en el que destaca como la presencia de



Figuras 33 y 34.- Esculturas de la fachada de la Basílica de San Marcos, Venecia. Fotos tomadas en 1900 y 1930, respectivamente. (Amoroso y Fassina, 1983).

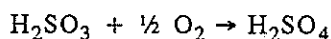
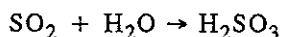


Figuras 35 y 36.- Esculturas de la fachada de la Basílica de San Marcos, Venecia. Fotos tomadas en 1969 y 1970, respectivamente. (Amoroso y Fassina, 1983).

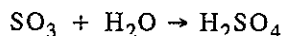
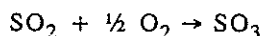
sulfato en la atmósfera se incrementa un 300 % y la de  $\text{CO}_2$  entre un 200 y 400 % (Winkler, 1976). Ello significa una mayor acidez del agua de lluvia y de aerosoles que afectan de forma importante a los materiales pétreos de tipo calizo, contribuyendo a un deterioro acelerado.

Particularmente importante es el incremento en  $\text{SO}_2$  en las atmósferas urbanas. Se ha estimado que 0.15 ppm de  $\text{SO}_2$  (equivalentes a  $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de aire) pueden producir  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de ácido sulfúrico a 50 % de humedad relativa, cantidad que se dobla en una atmósfera con un 100 % de humedad relativa. Se ha considerado que emisiones cercanas a 1 ppm de  $\text{SO}_2$  pueden producir hasta  $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de ácido sulfúrico en la atmósfera (Winkler, 1976), lo que tiene un gran efecto destructor sobre los materiales pétreos.

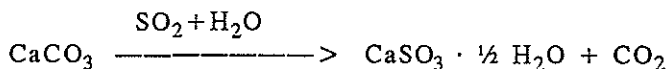
Los mecanismos de formación de ácido sulfúrico en la atmósfera son:



Alternativamente

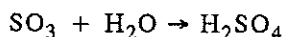
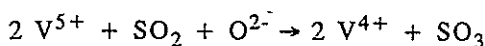


Gauri y Gwinn (1983) consideraron que la reacción de la calcita en presencia de  $\text{SO}_2$  procedía como sigue:

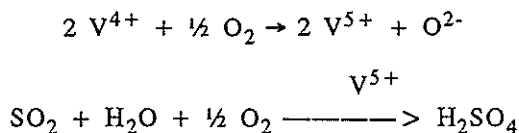


lo que sugiere que el producto inicial es un sulfito que se convierte en sulfato en presencia de agua y oxígeno.

La conversión de  $\text{SO}_2$  en ácido sulfúrico además de agua y oxígeno requiere la presencia de catalizadores. Cheng et al. (1987) consideraron que la reacción que tiene lugar en presencia de vanadio puede ser explicada como sigue:



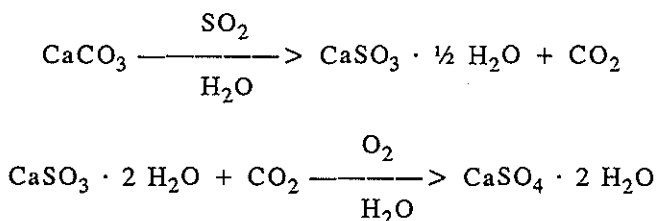




Otros catalizadores de la conversión de  $\text{SO}_2$  en sulfato son los óxidos metálicos de cromo o hierro. Además, Mn (II) y Cu (II) juegan un importante papel en la producción de ácido sulfúrico ambiental.

El hecho que las partículas carbonáceas emitidas en los procesos de combustión de carbones, derivados del petróleo, etc. contengan vanadio, hierro, cobre, cromo y manganeso apoyan la teoría de que tales partículas una vez depositadas en la superficie de los materiales calizos se comporten como catalizadores de la oxidación del  $\text{SO}_2$  a sulfato.

Según Gauri y Holdren (1981) el ataque del  $\text{SO}_2$  a la calcita del mármol se representa como



Sin embargo, Del Monte et al. (1984) demostraron que no solo el  $\text{SO}_2$  gaseoso intervenía en la sulfatación de la piedra, sino que esta también podía producirse a partir de partículas carbonáceas emitidas en la combustión de derivados del petróleo. En efecto, la evaporación/pirólisis de una muestra reciente de hollín obtenido del tubo de escape de un autobús municipal, estudiado en este trabajo, mostró que el compuesto mayoritario era  $\text{SO}_2$ , indicando que se encontraba adsorbido a las partículas carbonáceas del hollín, de las que se desprende debido a la rápida subida de temperatura del proceso analítico ( $770^\circ\text{C}$ ). Este  $\text{SO}_2$  va desapareciendo a medida que aumenta el tiempo de almacenamiento de la muestra.

Junto al  $\text{SO}_2$ , las partículas carbonáceas contienen una serie de óxidos metálicos, que se han puesto de manifiesto mediante SEM-EDAX. La Tabla 7

muestra los componentes de las partículas carbonáceas determinados por del Monte (1981).

**TABLA 7**  
Elementos presentes en partículas carbonáceas

Elementos mayoritarios . . . . .	Si, S, Al, Ca
Elementos minoritarios . . . . .	K, V, Fe, Cu
Elementos trazas . . . . .	Na, Mg, Ti, Cr, Ni, Mn, Zn

Como se puede observar, las partículas carbonáceas presentan en su composición todos los elementos necesarios para producir yeso, reacción anteriormente descrita. Cheng et al. (1987) demostraron experimentalmente que si en una cámara con una atmósfera de 100 ppm de  $\text{SO}_2$  gaseoso y una esponja con agua se depositaba una probeta de mármol con partículas carbonáceas en su superficie, a las 36 horas se podían identificar una substancial cantidad de yeso sobre la superficie del mármol. El mismo experimento, en ausencia de partículas carbonáceas, demostró que también se producía yeso, pero en pequeñas cantidades. Los autores concluyeron que las partículas carbonáceas juegan un papel importante en la formación de yeso. Por todo ello, no es de extrañar que Del Monte et al. (1984) concluyeran que las partículas carbonáceas se comportan como agentes nucleantes en la formación de yeso.

El proceso puede entenderse como que el  $\text{SO}_2$  adsorbido a las partículas carbonáceas, en presencia de agua y aire, y catalizado por los óxidos metálicos que contienen, reacciona formando ácido sulfúrico y posteriormente yeso. El calcio necesario para la reacción se encuentra en las propias partículas, como se muestra en la Tabla 7, en la que es un elemento mayoritario.

Según los resultados expuestos, la formación del yeso sobre la superficie de los materiales calizos puede deberse a dos procesos bien diferenciados, uno en el que intervendría el  $\text{SO}_2$  gaseoso, y otro en el que intervendría el  $\text{SO}_2$  adsorbido a las partículas carbonáceas. El resultado final, en ambos casos, es la formación de un depósito o costra de yeso en la superficie del material atacado. Este último proceso ayudaría también a

entender la presencia de costras de yeso en la superficie de estatuas de bronce, ya que el calcio necesario está presente en la composición de las partículas depositadas.

La importancia que tiene el ataque de ácido sulfúrico sobre los materiales se ilustra en la Tabla 8 (Cheng, 1987).

**TABLA 8**  
Deterioro del mármol por ácido sulfúrico y ácido nítrico

Acido	Concentración ( $\mu\text{M}$ )	Tipo de mármol	Pérdida de peso (mg)
Acido sulfúrico	100	Italiano	56,2
Acido nítrico	100	Italiano	4,3
Acido sulfúrico	100	U.S.	45,9
Acido nítrico	100	U.S.	2,9
Acido sulfúrico	30	Italiano	10,9
Acido nítrico	30	Italiano	4,0
Acido sulfúrico	30	U.S.	6,5
Acido nítrico	30	U.S.	2,3

El ataque de ácido sulfúrico sobre mármol puede representar una pérdida de peso de hasta 17 veces superior al que pueda producir el ácido nítrico.

La magnitud del proceso de deterioro del Patrimonio Monumental puede entenderse con las experiencias de Roekens y Van Grieken (1989) realizadas en la catedral de Malinas. Estos autores determinaron la pérdida anual en la superficie de la caliza y la compararon con la de otros monumentos, donde se utilizaron diferentes materiales y métodos (Tabla 9). Los valores variaron según la naturaleza de la piedra y el método aplicado. Como valores indicativos están los 270  $\mu\text{m}/\text{año}$  para una caliza Portland y los 19 para la caliza de la catedral de Malinas, sometidas ambas al lavado de agua de lluvia.

En el caso concreto de la catedral de Malinas, esos 19  $\mu\text{m}/\text{año}$  de pérdida de superficie se tradujeron en una pérdida anual de 2.660 kg para el edificio completo. En estas pérdidas por lavado no se incluyen, obviamente la

**TABLA 9**  
 Datos de la literatura de pérdida superficial de calizas

Ciudad	Material	Pérdida ( $\mu\text{m/a}$ )	Método
Viena	caliza, mármol, calcarenita	62	exposición de probetas, pérdida de masa
Malinas	Catedral	19	lluvia
Lieja	caliza de Balegem	1,2	micro-erosión en lápidas
	caliza "Petit granit"	(área rural) 3,7 (área industrial)	
Londres	Catedral de San Pablo	270	lluvia
	caliza Portland	139	micro-erosión
Yorkshire		78	micro-erosión en emplomado
		41	
Alpes		15	
Erlangen	caliza Solenhofen	40	exposición de probetas, pérdida de peso
Dublín	caliza Portland, nueva	16	lluvia
	caliza Portland, vieja	22	
Washington, D.C.		10	
	Catedral de S. Pedro y S. Pablo	9	micro-erosión
	caliza Salem de Indiana	43	lavado

pérdida de material como consecuencia de la formación de costras negras de yeso y su posterior desprendimiento de la piedra.

#### IV.2. FORMACION DE COSTRAS NEGRAS

El edificio Custom House, se completó en 1791 y se considera una de las joyas de la arquitectura de Dublín. Sin embargo, este edificio sufrió probablemente más daño que ningún otro de la época, ya que además del deterioro ocasionado a los materiales por la atmósfera agresiva de la ciudad, sufrió tres grandes incendios. El primero ocurrió en 1789 y retrasó su terminación. El segundo, en 1833, dañó no solo la estructura sino los productos almacenados: azúcar, bebidas alcohólicas, sebo y nitrato de Chile. El tercero sucedió el 25 de Mayo de 1921. Este último fue tan grande que aún era activo el 30 de Mayo, durando la ruptura de las piedras, debido al enfriamiento, hasta Octubre. Los mayores daños ocurrieron en las fachadas norte y este, donde los marcos de las ventanas realizados con caliza Portland

se rompieron y calcinaron. La cúpula de madera y cobre desapareció en el fuego. La nueva cúpula se construyó con una base de granito, por encima del nivel del techo, pero el peristilo y otros elementos que originariamente eran de caliza Portland son ahora de caliza irlandesa, más oscura que la original.

Además de caliza, el edificio también tiene partes construidas en granito. Concretamente, en la fachada este, que es la que se ha tenido en cuenta en este estudio la construcción se ha realizado en granito. La balaustrada, sin embargo, es de caliza Portland y fue reemplazada durante los últimos trabajos de restauración en julio de 1988, obteniéndose las muestras de costras negras de la balaustrada vieja.

Según O'Brien et al. (1995) la lluvia recogida en Dublín en el período Octubre 1989 a Diciembre 1990 fue de 760 mm, con un pH de 5,4, la media de  $\text{SO}_2$  de  $26 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . La pérdida total de caliza Portland sometida a lavado por agua de lluvia se estimó en  $21,9\text{-}25,5 \text{ g m}^{-2} \text{ año}^{-1}$  (Cooper et al., 1992). En consecuencia, la atmósfera de Dublín puede considerarse contaminada y las calizas sometidas al efecto de la lluvia tienen una apreciable pérdida de material. Por el contrario, en los lugares protegidos de la lluvia se acumulan depósitos de material particulado, principalmente partículas carbonáceas, que no son lavados por el agua, originando acumulaciones importantes. En estas el yeso presente en las costras tiene las habituales texturas fibroso-radiales típicas en todas las costras estudiadas.

Las costras obtenidas en la ciudades de Bruselas y Roma no pudieron correlacionarse con la contaminación ambiental de las ciudades respectivas, ni se tienen datos del tipo de material sobre el que se habían desarrollado, aunque sí permitió observar que la naturaleza de la costra y del yeso son semejantes a los casos anteriores.

La catedral de Sevilla está construida en su mayor parte con una caliza fosilífera o biocalcarenita de color amarillento, como puede observarse en su interior, al corte, y de color grisáceo en su superficie expuesta a la intemperie. El color grisáceo se acentúa en los casos de formación de costras negras o abundantes pátinas, estas últimas observadas en las estatuas que adornan las puertas.

Según Esbert et al. (1988) la textura de la caliza es granulosa, de grano generalmente grueso, resaltando la presencia de abundantes restos fósiles. Petrográficamente, Esbert et al. (1988) describen la caliza fosilífera como biocalcarenita formada por agregados de algas rojas, otros granos carbonatados (restos fósiles) y en menor proporción granos de cuarzo. Se distinguen dos variedades: una de grano grueso, con componentes algales de hasta 0,5 cm, y otra de grano más fino (250 a 300  $\mu\text{m}$ ), más rica en cuarzo. Dicho cuarzo es mayoritariamente microcristalino, oscilando su tamaño entre 200 y 500  $\mu\text{m}$ . Los agregados algales pueden llegar a representar un 75 % en volumen, adaptándose (por sus formas irregulares) a los espacios intersticiales. Entre los restos fósiles se observan foraminíferos, crinoideos, moluscos, briozoos, corales, etc. Presentan óxidos de hierro que comunican a la roca una tonalidad ocre-amarillenta y, en muy baja proporción, arcillas, feldespatos y chert.

La textura es mayoritariamente tipo "grainstone", estando constituida por restos de algas y bioclastos. Presenta algo de cemento microesparítico en posiciones intra e intergranulares. Los espacios vacíos son de tamaño muy variable, y pueden atribuirse a porosidad primaria intergranular y, en menor proporción, a porosidad secundaria de tipo móldico. Se observan también poros intergranulares en restos de corales.

Esbert et al. (1988) presentan para esta caliza unos porcentajes de calcita y cuarzo que oscilan entre el 45-97 % y 3-55 %, respectivamente. Debido a la contaminación atmosférica existente en la ciudad, parte de esta calcita ha sido atacada y convertida en yeso.

Sáiz-Jiménez y Bernier (1981) estudiaron el proceso de formación de costras negras en la catedral y ayuntamiento de Sevilla, analizando las condiciones climáticas y ambientales de la ciudad en el período 1961-1980. Las décadas 1960-1980, fueron uno de los períodos más agresivos para la integridad de la catedral por la ubicación de paradas de autobuses municipales frente a la fachada de la Puerta del Príncipe, donde un considerable número de autobuses pertenecientes a distintas líneas permanecían frente a la catedral, durante 5-10 minutos casi 18 horas al día, por lo que los gases y hollín

emitidos por sus tubos de escapes impactaban directamente sobre las fachadas, pilares y la Puerta del Príncipe. Ello se tradujo en la formación de unas costras negras, de considerable espesor y las más abundantes encontradas en los distintos monumentos estudiados en los últimos 15 años. Estas costras han sido utilizadas en este estudio y fueron recogidas en diversas ocasiones en los últimos años, siendo la última toma los días anteriores a la limpieza de los pilares que sostienen la verja de la Puerta del Príncipe, que fue realizado en Marzo de 1995 con motivo de los acontecimientos relacionados con la Casa Real.

**TABLA 10**  
Condiciones climáticas y ambientales en Sevilla

Estación	SO <sub>2</sub> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	humo ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	HR (%)	T max (°C)	T min (°C)	lluvia total (mm)
Primavera	93	143	61	25,8	12,4	110
Verano	84	141	54	34,2	17,4	25
Otoño	87	210	74	20,3	9,1	237
Invierno	84	203	76	17,0	6,7	254

La Tabla 10 presenta las medias de las concentraciones de SO<sub>2</sub> y humos desglosadas por estaciones. Los valores de SO<sub>2</sub> son prácticamente constantes a lo largo del año, con variaciones estacionales poco significativas.

Dos aspectos fundamentales influyen en la contaminación de Sevilla, por una parte una climatología que hace prácticamente nulo el empleo de calefacciones contaminantes (carbón o fuel oil) y por otra el bajo nivel de industrialización. Por el contrario, incide desfavorablemente la estabilidad climatológica y que los episodios de inversión térmica abundan.

Se ha encontrado que en otras ciudades, como por ejemplo Milán o Venecia, las concentraciones de SO<sub>2</sub> caen drásticamente durante el verano, lo que confirma que la principal fuente de SO<sub>2</sub> en ellas son las calefacciones (Fassina, 1978). Este no es el caso de Sevilla, donde la calefacción es por electricidad, lo que explica la ausencia de fluctuaciones estacionales y su valor constante, que debe ser atribuido al tráfico existente en la ciudad.

La costra de la catedral de Sevilla es la que presenta un menor porcentaje de yeso de todas las estudiadas, lo que se debería a la presencia de calcita neogénica, que ya fue puesta de manifiesto por Sáiz-Jiménez y García del Cura (1991), donde determinaron que podía alcanzar hasta el 50 % de la costra neogénica. La costra está compuesta por yeso, calcita reprecipitada y cuarzo. Las partículas carbonáceas están englobadas en la matriz de yeso. La superficie externa de la costra es muy irregular, mientras que en la parte más interna presenta características que permiten identificar la biocalcarenita, desintegrada de forma variable, con abundancia de poros rellenos de yeso. El yeso tiene una estructura microcristalina y cristales fibrosos. Los cristales a veces se encuentran orientados perpendicularmente a las paredes de los poros. Las discontinuidades originadas en el borde de los componentes detríticos son los lugares donde preferentemente se deposita el yeso fibroso.

La transición de la capa de yeso a la biocalcarenita es gradual, observándose en su interior estructuras biológicas que indican que la costra está colonizada y soporta una buena actividad biológica. Entre los grupos de microorganismos que se han puesto de manifiesto en la costra negra de la catedral de Sevilla están bacterias heterótrofas (Ortega-Calvo y Sáiz-Jiménez, 1996), hongos (Sáiz-Jiménez, 1993) y cianobacterias y algas (Sáiz-Jiménez et al., 1991).

La capa más externa está formada por yeso microcristalino con calcita microcristalina de origen neógeno y mesocristalina idiomórfica. La costra de yeso es muy poroso (estructura esponjosa) y en algunos poros se pueden encontrar estructuras de calcita biogénica. La coexistencia de yeso neomórfico y de calcita puede explicarse por el incremento de  $p\text{CO}_2$  cuando la atmósfera está contaminada.

En consecuencia, la naturaleza de las costras negras es independiente del tipo de material sobre el que se deposita, ya que en diferentes ambientes y monumentos (distintos tipos de materiales pétreos) se encuentra el mismo tipo de costra. El factor común en todas las atmósferas contaminadas de ciudades europeas es la presencia de  $\text{SO}_2$  y partículas carbonáceas, emitidas por los tubos de escapes de los vehículos o por chimeneas de industrias; en



ambos casos se ha demostrado que producen yeso sobre la superficie de los materiales calizos.

### IV.3. COMPUESTOS ORGANICOS EN HOLLIN Y COSTRAS NEGRAS

Simoneit y Mazurek (1981) compilaron el conocimiento sobre los compuestos orgánicos existentes en la troposfera inferior a fin de reconocer las fuentes, transporte, procesos, destinos y las contribuciones relativas de compuestos orgánicos de origen natural frente a las emisiones antropogénicas. Ellos pusieron de manifiesto que los compuestos volátiles y el carbono orgánico particulado son las fracciones dominantes tanto en áreas urbanas como rurales.

Rosell et al. (1991) investigaron la composición de hidrocarburos presentes en atmósferas urbanas identificando hasta 247 compuestos. En estas abundaban *n*-alcanos, alquilbencenos, alquilnaftalenos y alquilbifenilos, siendo estos derivados de residuos de petróleo. Consecuentemente, los hidrocarburos son los componentes predominantes en las atmósferas urbanas. Cautrels y van Cauwenberghe (1978) discriminaron la distribución de contaminantes orgánicos en fase gaseosa y materia particulada. Los compuestos de bajo peso molecular aparecieron en la fase gaseosa, donde predominaban los *n*-alcanos hasta 20 átomos de carbonos, mientras que a partir de los 30 se encontraron en la materia particulada preferentemente. La misma tendencia se encontró en los ácidos grasos, donde no se detectaron ácidos a partir del docosanoico en la fase gaseosa. Los hidrocarburos policíclicos aromáticos, hasta el benzofluoreno fueron más abundantes en la fase gaseosa, mientras que los más poliaromáticos lo estaban en la materia particulada, aunque todos estos hidrocarburos también se encontraban en la fase gaseosa en cantidades apreciables.

Simoneit (1984) estimó que las partículas carbonáceas de aerosoles derivaban de dos fuentes principales y que se encuentran mezcladas entre ellas, dependiendo su relación del área geográfica. Estas dos fuentes son una de origen biogénica (representada por polen, esporas, microbios, etc.) y otra

antropogénica (compuesta por hollín, carbón, etc.). Ambos tipos de materia particulada contienen compuestos extraíbles con solventes orgánicos, aunque tienen un único y distinguible patrón de distribución. Ello permite establecer, sin lugar a dudas, el origen de los compuestos mediante marcadores moleculares. Los residuos de petróleo, principalmente los hidrocarburos, son el grupo dominante de los lípidos extraídos de aerosoles de áreas urbanas, y se caracterizan por una serie de factores, entre ellos la distribución de compuestos homólogos (CPI 1), la presencia de marcadores moleculares (pristano, fitano, hopanos, esteranos), o la presencia de compuestos nafténicos no resueltos. El CPI del hollín del diesel es de 1, tal como cabe esperar de su procedencia, identificándose también los hidrocarburos isoprenoides citados.

Yu e Hites (1981) consideraron que los motores diesel proporcionaban un 25 % de economía más que los de gasolinas y estimaba que en 1990 se esperaba que en los Estados Unidos hubiera una flota de vehículos diesel del 15 al 20 %. Esta economía estaba, sin embargo, asociada a una más elevada emisión de partículas y compuestos asociados a los motores diesel, estimando que un motor diesel produce 0,5 g de partículas (hollín) por milla. De estas partículas, la mayoría es carbón, pero de un 10-40 % en peso son compuestos orgánicos que pueden extraerse con solventes orgánicos y que presentan una actividad altamente mutagénica. Estos autores identificaron en la fracción de hexano/tolueno de las partículas del tubo de escape de diesel una serie de compuestos, entre los que destacaban los hidrocarburos policíclicos aromáticos de 3 a 5 anillos, entre los cuales fenantreno y fenantrenos substituidos con grupos metilos fueron los más abundantes. Por otra parte, los compuestos oxigenados comprendían aldehídos y cetonas aromáticas, entre ellos fluorenona, antracendiona, etc..

Según Rogge et al. (1993) la contribución de combustibles derivados del petróleo y lubricantes a la formación de aerosoles tiene los siguientes orígenes:

- 1.- Componentes de los combustibles no quemados.
- 2.- Componentes de los lubricantes no quemados.

- 3.- Productos de combustión de los combustibles parcialmente oxidados.
- 4.- Productos de combustión de los aceites lubricantes parcialmente oxidados.
- 5.- Productos de pirólisis de los componentes de los combustibles.
- 6.- Productos de pirólisis de los aceites lubricantes.
- 7.- Combustión de los aditivos de los combustibles.

Las gasolinas tienen un punto de ebullición final de menos de 220°C y consisten en una mezcla compleja de hidrocarburos de entre 4 y 10 átomos de carbono. Los gasoleos tienen puntos de ebullición entre 280 y 360°C y mezclas de hidrocarburos de entre 10 y 25 átomos de carbono. Los aceites lubricantes usualmente tienen puntos de ebullición entre 400 y 550°C y consiste de mezcla de hidrocarburos entre 14 y 45 átomos de carbono. La fracción de elevado punto de ebullición es la principal responsable de la característica formación de materia particulada (hollín) de los vehículos diesel. Se ha estimado que entre un 2 y 25 % de la materia particulada emitida procede de los aceites lubricantes, lo que representa entre el 10 y 88 % de la fracción extraíble con solventes.

Dependiendo del tipo de vehículos los porcentajes y clases de compuestos son diferentes. Así la fracción más importante de compuestos orgánicos identificables emitida por automóviles sin catalizador es la de hidrocarburos policíclicos aromáticos con un 61.2 %, la de automóviles con catalizador es la de ácidos grasos (53.4 %). La de camiones, un 60.8 %, está formada por *n*-alcanos. En otras palabras, la emisión de hidrocarburos policíclicos aromáticos es 26 veces mayor en automóviles sin catalizador que con él. En términos de kilómetro recorrido, la emisión de estos hidrocarburos por camiones es 4 veces mayor que la de automóviles con catalizador, pero 7 veces menos que la de vehículos sin catalizador.

En el presente estudio solo se consideró la materia particulada representada por la muestra de hollín extraída del tubo de escape de un autobús municipal. Los resultados obtenidos confirman los resultados de Cautrels y van Cauwenberghe (1978) y Rosell et al. (1991), demostrando que

existe una relación directa entre la composición de la atmósfera en centros urbanos y la emisión de contaminantes como consecuencia del tráfico de vehículos.

Tanto en la Tabla 1 como en la 3 pueden observarse la enorme variedad de compuestos que el proceso de combustión de gas oil puede producir. En efecto, se han identificado *n*-alcanos desde C<sub>8</sub> a C<sub>32</sub>, *n*-alquenos de C<sub>7</sub> a C<sub>26</sub>, isoprenoides acíclicos de C<sub>15</sub> a C<sub>20</sub>, alquilociclohexanos de C<sub>8</sub> a C<sub>17</sub>, alquilbencenos de C<sub>0</sub> a C<sub>20</sub>, hidrocarburos policíclicos aromáticos desde dos anillos (naftaleno) hasta cuatro (pireno, benzoantraceno), benzofurano, benzotiofenos e indenos.

Una composición semejante fue encontrada por Rogge et al. (1993) en un estudio efectuado sobre las emisiones de 6 automóviles sin catalizador, 7 con catalizador y 2 camiones. Estos identificaron y cuantificaron más de 100 compuestos pertenecientes a las series de *n*-alcanos desde C<sub>9</sub> a C<sub>32</sub>, ácidos grasos desde C<sub>6</sub> a C<sub>21</sub>, hidrocarburos policíclicos aromáticos desde tres (fenantreno, antraceno) a siete (coroneno) anillos, hidrocarburos aromáticos oxigenados (cetonas y quinonas), esteranos (colestanos), triterpanos pentacíclicos (hopanos), azanaftenos (quinolinas), ácidos benzoicos, benzaldehídos, y otros. En el estudio objeto del presente trabajo los rangos de compuestos alifáticos son más amplios y las series más numerosas, aunque algunas, las de los compuestos de mayor peso molecular, tipo esteranos y triterpanos pentacíclicos, no son evidentes. Las diferencias cabe atribuir las a los distintos métodos empleados, pirólisis en nuestro caso y extracción en el de Rogge et al. Ello origina, como es fácilmente comprensible, la eliminación de los compuestos más volátiles en la extracción en caliente por su parte. Sin embargo, el método de extracción permite la concentración de los componentes de las muestras por lo que los compuestos menos abundantes (esteranos y triterpanos) no son identificables en pirólisis.

En el hollín destaca el elevado número de hidrocarburos aromáticos substituidos con grupos metilos. La abundancia de estos alquilhomólogos, semejantes a los obtenidos por Rosell et al. (1991) en la atmósfera de

Barcelona, llevaron a estos autores a considerar que correspondían a residuos petrogénicos no quemados.

Williams et al. (1986) demostraron que los hidrocarburos policíclicos aromáticos no solo se encuentran en la materia particulada producida por motores diesel, sino que también estaba presente en los combustibles utilizados antes de su utilización. De entre todos los compuestos, los mayoritarios fueron metil, dimetil y trimetilnaftalenos, metilfluorenos y metilfenantrenos. Lo más interesante fue la identificación de hidrocarburos nitrogenados y azufrados, entre los que predominaban metil y dimetilcarbazoles, dibenzotiofeno y sus derivados metilados y dimetilados. Asimismo establecieron la concentración de hidrocarburos en los humos y la relación de contaminante frente a combustible quemado. Ello permitió demostrar que determinados hidrocarburos presentaban una mayor concentración en los humos que en el combustible, tal como el fenantreno y sus metil derivados, aunque sin embargo los hidrocarburos de dos a cuatro anillos presentes en los humos son principalmente componentes de los combustibles no quemados, de los que entre el 0,2 y 1 % sobreviven al proceso de combustión.

Actualmente, el mecanismo exacto de la formación de hidrocarburos policíclicos aromáticos no se conoce en detalle (Haynes, 1991). Parece que habría que considerar tres mecanismos diferentes de pirólisis: condensaciones Diels-Adler lentas, reacciones rápidas de formación de radicales, y mecanismos de reacción iónica. Debido a que los procesos de combustión en el interior del motor son muy rápidos, el mecanismo de formación de radicales debe estar favorecido frente a los otros, de forma que radicales de hidrocarburos gaseosos reaccionan rápidamente originando la formación de hidrocarburos aromáticos. La adición de radicales a hidrocarburos aromáticos de bajo peso molecular conduciría vía alquil-aromático a la formación de hidrocarburos más aromáticos. Rogge et al. (1993) observaron que mientras los camiones con motores diesel producían hidrocarburos aromáticos de bajo peso molecular (metil y dimetilfenantrenos y antracenos), los vehículos sin catalizadores emitieron las mayores concentraciones de hidrocarburos de elevado peso molecular (benzo[ghi]perileno y coroneno).

La pirólisis/metilación del hollín muestra los mismos grupos de compuestos que la pirólisis convencional, más otras series de compuestos no puestos de manifiesto anteriormente, y que se caracterizan por presentar grupos funcionales ácidos, hidroxilos y quinonas. Estos son los ésteres metílicos de los ácidos grasos desde  $C_5$  a  $C_{25}$ , ácidos bencenopolicarboxílicos, desde uno a tres grupos ácidos, y ácido naftalenocarboxílico. En este sentido la pirólisis/metilación sería equivalente a una extracción con solvente orgánico y derivatiza del extracto, por lo que el estudio de los compuestos alifáticos utilizando este método analítico resultaría más próximo a la realidad que con la pirólisis convencional, donde parte de estos compuestos alifáticos son secundarios, proceden de la ruptura térmica de unidades originales (ácidos grasos, dicarboxílicos, etc.).

El petróleo, la materia prima para la obtención de gasolina, gasoleos y aceites lubricantes contiene *n*-alcanos hasta cerca de 35 átomos de carbono sin una predominancia de hidrocarburos impares sobre pares, lo que origina un CPI de 1. La gasolina contiene, generalmente, el destilado de bajo peso molecular  $\leq C_{10}$ , por lo que prácticamente los alcanos  $\geq C_{19}$  no deben provenir de gasolina no quemada. Los gasoleos contienen *n*-alcanos hasta  $C_{30}$ , con más del 95 % de estos pertenecientes a  $\leq C_{19}$ . Los aceites lubricantes solo muestran trazas de *n*-alcanos (Rogge et al. 1993). El uso de aceites lubricantes es necesario en los puntos de fricción para asegurar un adecuado funcionamiento del motor. La capacidad de bombear el aceite lubricante depende del contenido en parafinas del aceite, por lo que este ha de estar libre de alcanos. Los procesos comerciales de desparafinado eliminan entre un 92 y 98 % de los *n*-alcanos del aceite, pero no eliminan los derivados alquilnafténicos (Kissin, 1990). A temperaturas elevadas ( $\geq 250$  °C) en el interior del motor estos compuestos sufren un termocracking suave, preferiblemente en los átomos de carbono terciarios, lo que puede explicar porqué pueden aparecer *n*-alcanos de elevado peso molecular en las emisiones de vehículos, a pesar que los combustibles y los aceites no los contengan.

La Figura 37 muestra la distribución de *n*-alcanos en la costra de la catedral de Sevilla y en el hollín de autobús a partir del *n*- $C_9$ , a fin de poder

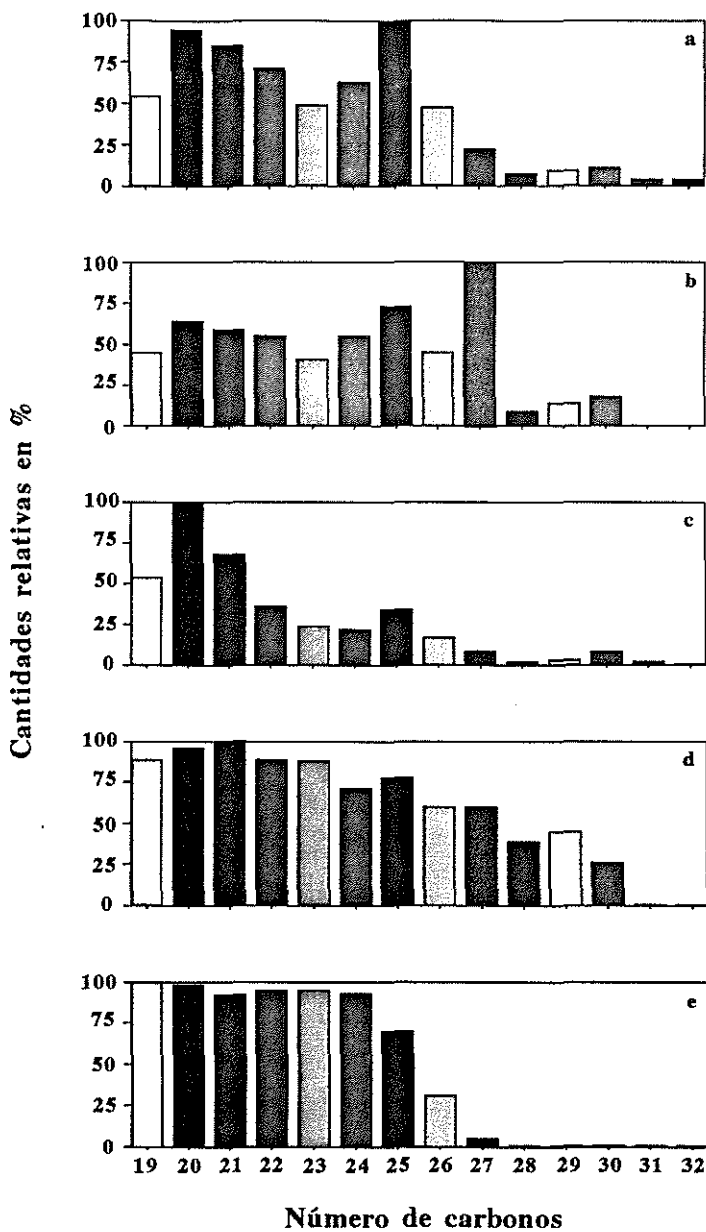


Figura 37.- Distribución de *n*-alcanos en: *a*: costra de la Puerta del Príncipe; *b*: hollín de diesel; *c*: automóvil con catalizador; *d*: automóvil sin catalizador, y *e*: camión diesel.

comparar su distribución con la obtenida por Rogge et al. (1993) para automóviles con y sin catalizador y camiones diesel. En ella se observa una cierta similitud entre la distribución de *n*-alcanos de la costra y el hollín, salvo en lo que respecta al C<sub>27</sub> de hollín. En todas ellas existe una progresiva disminución de la concentración a medida que progresa el número de átomos de carbono. Las distribuciones de los automóviles con y sin catalizador son relativamente semejantes entre sí y distintas a las anteriores, y presentan una distribución bimodal, que también aparece en la costra y hollín. Ello se puede explicar porque prácticamente todos los alcanos emitidos en la combustión de la gasolina provienen del aceite lubricante no quemado. El incremento en alcanos menores ( $\leq C_{22}$ ) en la emisión de motores diesel reflejaría un relativamente alto consumo de aceite lubricante junto a aceite sin quemar.

Ya se ha indicado anteriormente que los automóviles con catalizadores emiten una considerable cantidad de ácidos orgánicos, con todo, los camiones diesel emiten cerca de dos veces más ácidos orgánicos por kilómetro que los automóviles con catalizador, pero 26 veces más que la de automóviles sin catalizador (Rogge et al 1993). Estos ácidos no solo no forman parte de los aceites lubricantes sino que tampoco se encuentran en los combustibles utilizados, por lo que estos autores sugirieron que la serie de C<sub>6</sub> a C<sub>22</sub> encontrada se forma durante los procesos de combustión, incrementándose su formación en el sistema catalítico. Esto ya fue apuntado por Kawamura et al. (1985), quienes determinaron la presencia de ácidos orgánicos en la atmósfera, humos procedentes de los tubos de escape de vehículos y combustibles utilizados. Aquellos incluían ácidos de cadena corta (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>) y ácido benzoico, compuestos presentes en la atmósfera de Los Angeles, sugiriéndose una procedencia directa de los tubos de escapes.

Los ácidos insaturados han sido raramente identificados en aerosoles y emisiones de vehículos. Rogge et al. (1993) solo encontraron ácido octadecenoico y en bajas concentraciones en las emisiones de los vehículos investigados. Este mismo ácido se encontró como único representante en el hollín de autobús estudiado, lo que concuerda totalmente con estudios anteriores. Sin embargo, en la costra de Sevilla se identificaron los ácidos



butenoico y octanoico, más la serie completa desde  $C_{6:1}$  a  $C_{16:1}$ . Ello podría interpretarse como una aporte biogénico a la costra, lo que concordaría con estudios anteriores en los que se pusieron de manifiesto la existencia de una microflora activa sobre y bajo las costras negras, compuesta por bacterias heterótrofas, cianobacterias y algas (Sáiz-Jiménez y García del Cura, 1991; Ortega-Calvo y Sáiz-Jiménez, 1996). Estas últimas producen considerable cantidades de ácidos insaturados (Sáiz-Jiménez, 1995a).

La identificación de ácidos grasos insaturados en las costras tiene su interés, ya que recientemente se ha observado la formación de artefactos en pirólisis a partir de tales ácidos. En efecto, Sáiz-Jiménez (1994) investigó el comportamiento de ácidos grasos insaturados (ácido oléico y linoléico) libres, en forma de sal sódica y formando parte de triglicéridos en pirólisis analítica. La pirólisis de los ácidos grasos libres produjo la evaporación y recogida del mismo ácido como producto mayoritario, mientras que el triglicérido produjo los diferentes ácidos implicados en la formación de la molécula. Sin embargo, las sales sódicas originaron compuestos diferentes, ya que con el oleato sódico aparecieron las series de *n*-alquenos y *n*-alcadienos como compuestos mayoritarios y con el linoleato, no solo estas sino también *n*-alcatrienos y *n*-alquilbencenos. De estos estudios se dedujo que mientras un doble enlace no era suficientemente reactivo para producir la ciclación y aromatización del ácido graso en cantidad apreciable, dos dobles enlaces sí lo eran. En presencia de azufre elemental estas reacciones se acentuaron, de tal forma que los ácidos grasos libres ya produjeron alquilbencenos y alquiltiofenos, aunque en pequeñas proporciones, ya que la mayoría del ácido se evaporaba y escapaba de la cámara de pirólisis, evitando así las reacciones secundarias. Sin embargo, las sales sódicas y los triglicéridos, con un punto de ebullición mayor, fueron transformados en su mayor parte en alquilbencenos y alquiltiofenos. Incluso se pudo detectar la serie de alquilfuranos.

En consecuencia, en los estudios de pirólisis analítica hay que tener en cuenta que no solo se produce evaporación y pirólisis de los compuestos presentes en la muestra, sino que dependiendo también del tipo de compuestos existentes, es posible la formación de productos secundarios. Sáiz-Jiménez

(1995b) demostró que estas reacciones pueden ser eliminadas o reducidas considerablemente si se metilaba la muestra con TMAH. Por tanto, la pirólisis/metilación no solo produce un pirolizado cuyos componentes son más próximos a la realidad, al evitar la decarboxilación de los ácidos grasos, sino que también previene la formación de artefactos impidiendo las reacciones de ciclación y aromatización. En el estudio de las costras de monumentos esto es especialmente importante, ya que se ha demostrado la existencia de ácidos grasos insaturados y también la presencia de derivados azufrados, que pudieran interferir en las reacciones térmicas. Con todo, la presencia de alquilbencenos es consecuencia de las reacciones de combustión de los derivados del petróleo, y aparecen como tales en los análisis de costras. Una pequeña contribución de alquilbencenos a partir de ácidos grasos en la pirólisis convencional de costras no es descartable, aunque en la pirólisis/metilación los alquilbencenos obtenidos tienen claramente un origen ambiental, al eliminarse la posibilidad de reacción mediante la metilación.

Mientras que Rogge et al. (1993) no detectaron ácidos alifáticos dicarboxílicos, Kawamura y Kaplan (1987) identificaron ácidos alifáticos dicarboxílicos ( $C_2$ - $C_{10}$ ) y aromáticos en muestras de aerosoles, humos procedentes de los tubos de escape de vehículos y combustibles utilizados, asignándoles el mismo origen que a los ácidos monocarboxílicos. Estos ácidos fueron también identificados en las costras, pero no en el hollín.

Teniendo en cuenta que la presencia de ácidos alifáticos dicarboxílicos ya había sido puesta de manifiesto en aerosoles por otros autores, se adoptó otra metodología para investigar su presencia en el hollín, ya que era posible que el método de pirólisis no fuera el adecuado para el estudio de este grupo de compuestos. El extracto metanólico del mismo hollín, sin embargo, contenía tanto ácido monocarboxílicos ( $C_4$  a  $C_{26}$ ) como dicarboxílicos ( $C_4$  a  $C_{11}$ ). La única diferencia encontrada entre la pirólisis/metilación y el extracto metanólico fue en el  $C_{MAX}$ , que en el primer método fue el  $C_{15}$  y en el segundo el  $C_{12}$ . Al mismo tiempo, otros grupos de compuestos como los ácidos bencenopolicarboxílicos ampliaron su rango, encontrándose hasta 4 grupos carboxilos y también los naftalenocarboxílicos, con dos grupos carboxílicos.

La presencia de ftalatos en los extractos (dibutil y bis-(2-etil-hexil) ftalatos), ausentes en la pirólisis/metilación, indicaron que estos compuestos, habitualmente extendidos en el ambiente, eran contaminantes de los solventes empleados.

En la pirólisis/metilación se identificaron una serie de metoxibencenos. Su origen puede ser doble, por una parte contaminantes atmosféricos originalmente presente como di- y trihidroxibencenos que han sido metilados durante el proceso, o bien como producto de pirólisis de ligninas (Sáiz-Jiménez y de Leeuw, 1986). Si bien no podría descartarse un origen vegetal para este tipo e compuesto, dada la proximidad de abundante arboleda y parques en la zona, la carencia de otros indicadores de pirólisis de lignina parecen decantar el origen hacia la presencia de hidroxibencenos.

Mención aparte merece la identificación de terpanos en el extracto. Estos han sido identificados en pirólisis de costras (Sáiz-Jiménez y García del Cura, 1991; Sáiz-Jiménez, 1993) pero no en la pirólisis del hollín. Esto se debe, sin lugar a dudas, al proceso de acumulación en las costras, donde posiblemente estos compuestos son resistentes a la degradación microbiana y por tanto presentan una mayor concentración respecto a la que presenta originalmente en los aerosoles y partículas carbonáceas. La extracción con metanol, la concentración de los extractos y su análisis reveló la presencia de unos pocos terpanos tricíclicos, entre los que se identificaron los de 23 a 25 átomos de carbono. Estos compuestos se encuentran en muchos petróleos. Moldowan et al. (1983) y Aquino Neto et al. (1983) consideraron que su ubicuidad está relacionada con un origen microbiano o algal. Simoneit (1985) consideró que las concentraciones de estos compuestos en humos de tubos de escapes y aerosoles eran de 0,02-0,7 ng/m<sup>3</sup> y su rango de C<sub>19</sub> a C<sub>29</sub>, siendo los C<sub>22</sub> y C<sub>27</sub> bajo. Estos compuestos no aparecen en gasolinas pero sí en combustible de motores diesel y aceites lubricantes, así como en aerosoles.

Para concluir, las costras negras sulfatadas deben su color a la deposición de materia particulada y especialmente hollín procedente de los tubos de escapes de los vehículos de transportes. La huella de un elevado número de derivados del petróleo tanto transformados por la combustión como

sin quemar ha quedado impresa sobre las paredes de los monumentos, a modo de un recordatorio de las actividades incontroladas del pasado y aún del presente. El estudio geoquímico orgánico permite establecer el origen de los contaminantes a través de determinados compuestos, considerados como bioindicadores. Debido a la escasez de muestras disponibles en las investigaciones del Patrimonio Histórico, el estudio de la composición orgánica de costras negras sulfatadas y hollín de tubos de escapes de vehículos puede ser elegantemente resuelto mediante la aplicación de técnicas de pirólisis, particularmente recomendables cuando se investigan bienes culturales. La pirólisis convencional ha mostrado algunas serias limitaciones, como es la eliminación de series de compuestos con grupos funcionales polares, que pueden ser superadas por el empleo de la pirólisis/metilación. Este método sería equivalente a la extracción con solventes orgánicos, pero, por el contrario, solo requiere unos pocos miligramos de muestras.

## **V. CONCLUSIONES**

- 1.- Los edificios históricos y monumentos situados en ambientes urbanos contaminados presentan, entre otras muchas, una alteración superficial consistente en la formación de costras negras.
- 2.- El componente inorgánico mayoritario de las costras negras es el yeso, sulfato cálcico dihidratado, que alcanza hasta un 84 % en peso. Asimismo, las costras contienen, en menor cantidad, cuarzo y calcita.
- 3.- El origen de estas costras negras es el ataque que el  $\text{SO}_2$  gaseoso y también adsorbido a las partículas carbonáceas (hollín) produce sobre las superficies calizas donde se depositan. El  $\text{SO}_2$  se oxida, en presencia de agua, oxígeno y distintos catalizadores, a ácido sulfúrico, que reacciona con el carbonato cálcico de la caliza para formar yeso.
- 4.- En el proceso de formación de yeso y entre los cristales queda englobada una gran cantidad de aerosoles y materia particulada, característica de la zona contaminada.
- 5.- El análisis orgánico de las costras negras pone de manifiesto la existencia de una compleja mezcla de compuestos, derivados fundamentalmente de los combustibles y aceites empleados para la alimentación de vehículos de transportes. Esta está compuesta por *n*-alcanos, *n*-alquenos, isoprenoides acíclicos saturados, ácidos grasos saturados e insaturados, ácidos alifáticos dicarboxílicos, ácidos bencenopolicarboxílicos, alquilciclohexanos, alquilbencenos, hidrocarburos policíclicos aromáticos, hidrocarburos policíclicos aromáticos oxigenados, tiofenos, furanos, piridinas, quinolinas, y benzonitrilos. Estos productos proceden de la combustión total o parcial de los combustibles y aceites empleados.

- 6.- Los mismos compuestos y/o grupos de compuestos se han obtenidos del hollín extraído del tubo de escape de un autobús municipal con más de 10 años de servicio, lo que indica la incidencia directa del tráfico sobre los edificios históricos y monumentos y su contribución al deterioro.
- 7.- Los compuestos orgánicos han sido estudiados mediante la aplicación de diversas técnicas: pirólisis-cromatografía de gases-espectrometría de masas, pirólisis/metilación simultánea-cromatografía de gases-espectrometría de masas y extracción con solventes orgánicos y estudio por cromatografía de gases-espectrometría de masas. La aplicación de pirólisis requiere una mínima cantidad de muestra, usualmente inferior a 10 mg, mientras que la extracción con solventes requiere cantidades del orden de gramos.
- 8.- La pirólisis convencional proporciona una idea general de los tipos de compuestos presentes en las costras de monumentos y hollín de autobús. Sin embargo, el proceso de pirólisis produce transformaciones térmicas en las moléculas, principalmente decarboxilación y dehidroxilación de los grupos funcionales, lo que limita su utilidad como técnica de análisis.
- 9.- La alternativa es el empleo de la pirólisis/metilación simultánea, que metila directamente los grupos carboxilos e hidroxilos por medio del hidróxido de tetrametilamonio, protegiéndolos, por lo que los ácidos orgánicos alifáticos y aromáticos y los fenoles pueden identificarse fácilmente.
- 10.- La pirólisis/metilación simultánea y la extracción con solvente orgánico producen los mismos tipos de compuestos, con distribuciones muy similares, por lo que la pirólisis/metilación compite ventajosamente con la extracción con solventes.

## **VI. BIBLIOGRAFIA**



- Abraham, S.J. y Criddle, W.J. (1985). Quantitative studies on the pyrolytic methylation of simple carboxylic acids and phenols. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **9**, 53-64.
- Amoroso, G.G. y Fassina, V. (1983). *Stone decay and conservation: atmospheric pollution, cleaning, consolidation and protection*, Elsevier (ed.), Amsterdam.
- Anderson, K.B. y Winan, R.E. (1991). Nature and fate of natural resins in the geosphere. 1. Evaluation of pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry for the analysis of natural resins and resinates. *Anal. Chem.*, **63**, 2901-2908.
- Aquino Neto, F.R., Trendel, J.M., Restle, A., Connan, J. y Albrecht, P.A. (1983). Occurrence and formation of tricyclic and tetracyclic terpanes in sediments and petroleum. En: *Advances in Organic Geochemistry 1981*, M. Bjoroy *et al.* (eds.), Wiley & Sons, Londres, pp. 656-667.
- Arpino, P.J., van Dorsselaer, A., Sevier, K.D. y Ourisson, G. (1972). Airborne waxes in a pine forest. *C.R. Acad. Sci. Ser. D.* **275**, 2837-2840.
- Babich, H. y Stotzky, G. (1974). Air pollution and microbial ecology. *Crit. Rev. Environ. Control*, **4**, 353-421.
- Bachman, G.B., Hellman, H., Robinson, K.R., Finholt, R.W., Kahler, E.J., Filar, L.J., Heisey, L.V., Lewis, L.L. y Micuci, D.D. (1947). A new method of preparing substituted vinyl compounds. Depolymerization studies on vivyl polymers. *J. Org. Chem.*, **12**, 108-121.
- Betz, M. (1976). Untersuchung über die Absorption und Oxidation von Schwefeldioxid in Regenwasser, Diplomarbeit Univ. Frankfurt.
- Boerhaave, H. (1749). *Elementa Chemiae*. Vol. 1. Coleti, Venice.
- Boon, J.J., Brandt-de-Boer, B., Genuit, W., Dallinga, J. y Turkstra, E. (1986). Characterization of particulate organic matter. En: *Organic Marine Geochemistry*, ACS Symposium Series 305, M.L. Sohn (ed.), Washington, pp. 76-90.
- Boon, J.J. y de Leeuw, J.W. (1987). Amino acid sequence information in proteins and complex proteinaceous material revealed by pyrolysis-capillary gas chromatography-low and high resolution mass spectrometry. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **11**, 313-327.
- Bühler, Ch. y Simon, W. (1970). Curie-point pyrolysis gas chromatography. *J. Chromatogr. Sci.*, **8**, 323-329.
- Camuffo, D. (1992). Acid rain and deterioration of monuments: how old is the phenomenon?. *Atmos. Environ.*, **26**, 241-247.

- Capon, R.J., Dunlop, R.W., Ghisalberti, E.L. y Jeffries, P.R. (1983). Poly-3-hydroxyalkanoates from marine and fresh-water cyanobacteria. *Phytochemistry*, **22**, 1181-1184.
- Cautreels, W. y van Cauwenberghe, K. (1977). Fast quantitative analysis of organic compounds in airborne particulate matter by gas chromatography with selective mass spectrometric detection. *J. Chromatogr.*, **131**, 253-264.
- Cautreels, W. y van Cauwenberghe, K. (1978). Experiments on the distribution of organic pollutants between airborne particulate matter and the corresponding gas phase. *Atmos. Environ.*, **12**, 1133-1141.
- Cavanagh, L.A., Schadt, C.F. y Robison, E. (1969). Atmospheric hydrocarbon and carbon monoxide measurements at Point Barrow, Alaska. *Environ. Sci. Technol.*, **3**, 251-257.
- Challinor, J.M. (1989). A pyrolysis-derivatisation-gas chromatography technique for the structural elucidation of some synthetic polymers. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **16**, 323-333.
- Chang, H.M. y Allan, G.G. (1971). Oxidation. En: *Lignins, Occurrence, Formation, Structure and Reactions*. Sarkanen, K. y Ludwig, C.H. (eds.), Wiley-Interscience, Nueva York, pp. 433-485.
- Cheng, R.J., Hwu, J.R., Kim, J.T. y Leu, S-M. (1987). Deterioration of marble structures. The role of acid rain. *Anal. Chem.*, **59**, 104-106.
- Chester, R. y Elderfield, H. (1970). Dust over the oceans. *New Sci.*, **47**, 432-438.
- Colucci, J.M. y Begeman, C.R. (1971). Polynuclear aromatic hydrocarbons and other pollutants in the Los Angeles air. En: *Proceeding 2nd International Clean Air Congress 1970*, Englund, H.M. y Beery, W.T. (eds.), Academic Press, Londres, pp. 28-35.
- Cooper, T.P., O'Brien, P.F. y Jeffrey, D.W. (1992). Rates of deterioration of Portland limestone in an urban environment. *Stud. Conserv.*, **37**, 228-238.
- Cox, R.E., Mazurek, M.A. y Simoneit, B.R.T. (1982). Lipids in Harmattan aerosols of Nigeria. *Nature*, **296**, 848-849.
- De Leeuw, J.W. y Baas, M. (1993). The behaviour of esters in the presence of tetramethylammonium salts at elevated temperatures; flash pyrolysis or flash chemolysis ?. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **26**, 175-184.
- Del Monte, M., Sabbioni, C. y Vittori, O. (1981). Airborne carbon particles and marble deterioration. *Atmos. Environ.*, **15**, 645-652.

- Del Monte, M., Sabbioni, C. y Vittori, O. (1984). Urban stone sulphation and oil-fired carbonaceous particles. *Sci. Total Environ.*, **36**, 369-376.
- Dong, M.W., Locke, D.C. y Hoffman, D. (1977a). Characterization of aza-arenes in basic organic portion of suspended particulate matter. *Environ. Sci. Technol.*, **11**, 612-618.
- Dong, M., Hoffmann, D., Locke, D.C. y Ferrand, E. (1977b). The occurrence of caffeine in the air of New York City. *Atmos. Environ.*, **11**, 651-653.
- Dworzanski, J.P., Berwald, L. y Meuzelaar, H.L.C. (1990). Pyrolytic methylation-gas chromatography of whole bacterial cells for rapid profiling of cellular fatty acids. *Appl. Environ. Microbiol.*, **56**, 1717-1724.
- Dworzanski, J.P., Berwald, L., McClennen, W.H. y Meuzelaar, H.L.C. (1991). Mechanistic aspects of the pyrolytic methylation and transesterification of bacterial cell wall lipids. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **21**, 221-232.
- Eisenreich, S.J., Hollod, G.J. y Jhonson, T.C. (1979). Accumulation of polychlorinated biphenyls (PCB's) in surficial Lake Superior sediments: atmospheric deposition. *Environ. Sci. Technol.*, **13**, 569-573.
- Esbert, R.M., Ordaz, J., Alonso, F.J., Ruiz de Argandoña, V.G., Montoto, M., Marcos, R. y Valdeon, L. (1988). Caracterización petrofísica y alterabilidad de las piedras de la Catedral de Sevilla. *Mat. Const.*, **38**, 5-23.
- Fahnestock, G.R. (1979). Carbon input to the atmosphere from forest fires. *Comments. Science*, **204**, 209-210.
- Farre-Rius, F. y Guiochon, G. (1968). On the conditions of flash pyrolysis of polymers as used in pyrolysis gas chromatography. *Anal. Chem.*, **40**, 998-1000.
- Fassina, V. (1978). A survey on air pollution and deterioration of stonework in Venice. *Atmos. Environ.*, **12**, 2205-2211.
- Fox, M.A. y Olive, S. (1979). Photooxidation of anthracene on atmospheric particulate matter. *Science*, **205**, 582-583.
- Garland, J.A. (1978). Dry and wet removal of sulphur from the atmosphere. *Atmos. Environ.*, **12**, 349-362.
- Gauri, K.L. y Holdren, G.C. (1981). Pollutant effects on stone monuments. *Environ. Sci. Technol.*, **15**, 386-390.
- Gauri, K.L. y Gwinn, J.A. (1982). Deterioration of marble in air containing 5-10 ppm SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub>. *Durab. Build. Mat.*, **1**, 217-223.

- Geirgii, H.W. y Perseke, C. (1980). Some results on wet and dry deposition of sulphur compounds. En: *Proc. 1st European Symposium on the Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants*, Ispra, October 16-18, 1979, Versino, B. y Ott, H. (eds.), Commission European Communities, pp. 410-418.
- Giacobbo, H. y Simon, W. (1964). Methodik zur pyrolyse und anschliessenden gaschromatographischen analyse von probemengen unter einem mikrogramm. *Pharmac. Acta Helv.*, **39**, 162-167.
- Giam, C.S. y Chan, H.S. (1976). Control of blanks in the analysis of phthalates in air and ocean biota samples. *Natl. Bur. Stand. (U.S.) Spec. Publ.*, pp. 701-708.
- Giam, C.S., Atlas, E., Chan, H. y Neff, G. (1977). Estimation of fluxes of organic pollutants to the environment: phthalate plasticizer concentration and fluxes. *Rev. Int. Oceanogr. Med.*, **47**, 79-84.
- Giam, C.S., Atlas, E. y Chan, H.S. (1978). Measurement of phthalate esters in marine air. *4th Joint Conference Sensors in Environmental Pollution 1977*, 707-708.
- Gibson, C.V. (1964). The identification of polymers and other high molecular weight compounds by a combined Py-Gc technique. *Proceeding of the Society Analytical Chemistry*, **1**, 79-81.
- Glotfelty, D.E. (1978). The atmosphere as a sink for applied pesticides. *J. Air. Pollut. Control Assoc.*, **28**, 917-921.
- Golay, A.T. y Martin A.J.P. (1958). *Gas Chromatography*. Coates, V. J. et al. (eds.), Academic Press, Nueva York.
- Graedel, T.E. (1978). *Chemical compounds in the Atmosphere*. Academic Press, Nueva York.
- Griffin, J.J. y Goldberg, E.D. (1979). Morphologies and origin of elemental carbon in the environment. *Science*, **206**, 563-565.
- Grosjean, D., van Cauwenberghe, K., Schmid, J.P., Kelley, P.E. y Pitts, J.N. (1978). Identification of C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> aliphatic dicarboxylic acids in airborne particulate matter. *Environ. Sci. Technol.*, **12**, 313-317.
- Guilford, W.J., Schneider, D.M., Labovitz, J. y Opella, S.J. (1988). High resolution solid state <sup>13</sup>C NMR investigation of sporopollenin from different plant taxa. *Plant Physiol.*, **86**, 134-136.
- Hales, J.M. (1972). Fundamentals of the theory of gas scavenging by rain. *Atmos. Environ.*, **6**, 635-659.

- Harlow, G.A. (1962). Factors affecting stability of nonaqueous quaternary ammonium titrans. *Anal. Chem.*, **34**, 1487-1491.
- Hata, K. (1966). Investigation on lignins and lignification. XXXIII. Studies on lignins isolated from a spruce wood decayed by *Poria subacida* B11. *Holzforschung*, **20**, 142-147.
- Haynes, B.S. (1991). Soot and hydrocarbons in combustion. En: *Fossil fuel combustion: A source book*, Bartock, W., Sarofim, A.F. (eds.), Wiley & Sons: Nueva York, pp. 261-326.
- Helleur, R.J. y Guevremont, R. (1989). Initial application of desorption chemical ionization-pyrolysis tandem mass spectrometry to structural analysis of carbohydrates. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **15**, 85-95.
- Holzer, G., Shanfield, H., Zlatkis, A., Bertsch, W., Juarez, P., Mayfield, H. y Liebich, H.M. (1977). Collection and analysis of trace organic emissions from natural sources. *J. Chromatogr.*, **142**, 755-764.
- Irwin, W.J. (1979). Analytical pyrolysis-an overview. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **1**, 3-25.
- Irwin, W.J. (1982). *Analytical Pyrolysis*. Marcel Dekker Inc. Nueva York.
- Jaenicke, R. (1978). The role of organic material in atmospheric aerosols. *Pure Appl. Geophy.*, **116**, 283-292.
- Jhonstone, R.A.W. y Plimmer, J.R. (1959). The chemical constituents of tobacco and tobacco smoke. *Chem. Rev.*, **59**, 885-887.
- Kawamura, K., NG L.L. y Kaplan I.R. (1985). Determination of organic acids (C1-C10) in the atmosphere, motor exhaust, and engine oils. *Environ. Sci. Technol.*, **19**, 1082-1086.
- Kawamura, K. y Kaplan, I.R. (1987). Motor exhaust emissions as a primary source for dicarboxylic acids in Los Angeles ambient air. *Environ. Sci. Technol.*, **21**, 105-110.
- Kissin, Y.V. (1990). Acyclic components in dewaxed heavy distillates. *Fuel*, **10**, 1283-1291.
- Kossa, W.C., MacGee, J., Ramachandran, S. y Webber, A.J. (1979). Pyrolytic methylation/gas chromatography: a short review. *J. Chromatogr. Sci.*, **17**, 177-187.
- Krishnan, S., Kaden, D.A., Thilly, W.G. y Hites, R.A. (1979). Cyanoarenes in soot: synthesis and mutagenicity of cyanoaceneaphthylenes. *Environ. Sci. Technol.*, **13**,

1532-1534.

- Lehrle, R.L. y Robb, J.C. (1959). Direct examination of the degradation of high polymers by gas chromatography. *Nature*, **183**, 1671-1673.
- Levy, R.L. (1966). Pyrolysis gas chromatography. A review of the technique. *Chromatogr. Rev.*, **8**, 48-89.
- Lovelock, J.E. (1975). Natural halocarbons in the air and in the sea. *Nature*, **256**, 193-194.
- Loye-Pilot, M.D., Martin, J.M. y Morelli, J. (1986). Influence of Saharan dust on the rain acidity and atmospheric input to the Mediterranean. *Nature*, **321**, 427-428.
- Lüderwald, I. y Ringsdorf, H. (1973). Untersuchungen von polymeren im massenpektrometer. I. Fragmentierungsreaktionen von oligomeren  $\beta$ -alaninen. *Angew. Makromol. Chem.*, **29/30**, 441-452.
- Martin, S.B. (1959). Gas chromatography. Application to the study of rapid degradative reactions in solids. *J. Chromatogr.*, **2**, 272-283.
- Mazurek, M.A. y Simoneit, B.R.T. (1984). Characterization of biogenic and petroleum-derived organic matter in aerosols over remote, rural and urban areas. En: *Identification and analysis of organic pollutants in air*, Keith, L.H. (ed.), Ann Arbor Science/Butterworth Publishers, Boston, pp. 353-370.
- McLeod, W.D. y Nagy, B. (1968). Deactivation of polar chemisorption in a fritted-glass molecular separator interfacing a gas chromatograph with a mass spectrometer. *Anal. Chem.*, **40**, 841-842.
- Meuzelaar, H.L.C. y In't Veld, R.A. (1972). A technique for Curie point Py-GC of complex biological samples. *J. Chromatogr. Sci.*, **10**, 213-216.
- Meuzelaar, H.L.C. y Kistemaker, P.G. (1973). A technique for fast and reproducible fingerprint of bacteria by Py-MS. *Anal. Chem.*, **45**, 587-590.
- Meuzelaar, H.L.C., Posthumus, M.A., Kistemaker, P.G. y Kistemaker, J. (1973). Curie point pyrolysis in direct combination with low voltage electron impact ionization MS. A new method for the analysis of nonvolatile organic materials. *Anal. Chem.*, **45**, 1546-1549.
- Meuzelaar, H.L.C., Ficke, H.G. y den Harink, H.C. (1975). Fully automated Curie point pyrolysis gas-liquid chromatography. *J. Chromatogr. Sci.*, **13**, 12-17.
- Meuzelaar, H.L.C., Haverkamp, J. y Hileman, F.D. (1982). *Pyrolysis mass spectrometry of recent and fossil biomaterials, compendium and atlas*. Elsevier (ed.), Amsterdam.

- Moers, M.E.C. (1989). *Occurrence and fate of carbohydrates in recent and ancient sediments from different environments of deposition*. Tesis doctoral, Universidad Técnica de Delft, Países Bajos.
- Moldowan, J.M., Seifert, W.K., y Gallegos, E.J. (1983). Identification of an extended series of tricyclic terpanes in petroleum. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **47**, 1531-1534.
- Mulder, M.M., van der Hage, E.R.R. y Boon, J.J. (1992). Analytical in source pyrolytic methylation electron impact mass spectrometry of phenolic acids in biological matrices. *Phytochem. Anal.*, **3**, 165-172.
- Munson, T.O. y Fetterolf, D.D. (1987). Evidence for the formation of 2,4-imidazolidinediones and pyrrolidino [1,2a]-3,6-piperazinediones in human hair pyrolysate by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **11**, 15-24.
- Musker, W.K. (1964). A reinvestigation of the pyrolysis of tetramethylammonium hydroxide. *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 960-961.
- Nicholas, H.J. (1973). Miscellaneous volatile plant products. En: *Phytochemistry*, Vol. 2, Miller, L.P. y Van Nostrand Reinhold (eds.), Nueva York.
- O'Brien, P.F., Bell, E., Orr, T.L.L. y Cooper, T.P. (1995). Stone loss rates at sites around Europe. *Sci. Total Environ.*, **167**, 111-121.
- Oertli, Ch., Bühler, Ch. y Simon, W. (1973). Curie point pyrolysis gas chromatography using ferromagnetic tubes as samples supports. *Chromatographia*, **6**, 499-502.
- Ortega-Calvo, J.J. y Sáiz-Jiménez, C. (1996). Microbial degradation of phenanthrene in two European Cathedrals. (en preparación).
- Osthoff, K.S. y Wierman, R. (1987). Phenols as integrated compounds of sporopollenin from Pinus pollen. *J. Plant Physiol.*, **131**, 5-15.
- Peltonen, K. (1986). Gas chromatography-mass spectrometric determination of phenols and heterocyclic nitrogen compounds in the thermal degradation products of epoxy powder paint. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **10**, 51-57.
- Pitts, J.N., Jr., van Cauwenberghe, K.A., Grosjean, D., Schmid, J.P., Fitz, D.R., Belser, W.L., Jr., Knudson, G.B. y Hynds, P.M. (1978). Atmospheric reactions of polycyclic aromatic hydrocarbons: facile formation of mutagenic nitro derivatives. *Science*, **202**, 515-519.
- Pouwels, A.D., Eijkel, G.B., Arisz, P.W. y Boon, J.J. (1989). Evidence for oligomers in pyrolyzates of microcrystalline cellulose. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **15**, 71-84.

- Radell, E.A. y Strutz, H.C. (1959). Identification of acrylate and methacrylate polymers by gas chromatography. *Anal. Chem.*, **31**, 1890-1891.
- Rasmussen, R.A. y Went, F.W. (1965). Volatile organic material of plant origin in the atmosphere. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.*, **53**, 215.
- Rasmussen, R.A. (1970). Isoprene identified as a forest-type emission to the atmosphere. *Environ. Sci. Technol.*, **4**, 669-673.
- Rasmussen, R.A. (1972). What do the hydrocarbons from trees contribute to air pollution?. *J. Air Pollut. Control Assoc.*, **22**, 537-543.
- Rasmussen, R.A. y Hutton, R.S. (1972). Utilization of atmospheric organic volatiles as an energy source by microorganisms in the tropics. *Chemosphere*, **1**, 47-50.
- Rasmussen, K.H., Taheri, M. y Kabel, R.L. (1975). Global emissions and natural processes for removal of gaseous pollutants. *Water, Air Soil Pollut.*, **4**, 33-64.
- Robinson, E. (1978). Hydrocarbons in the atmosphere. *Pure Appl. Geophys.*, **116**, 372-384.
- Roekens, E. y van Grieken, R. (1989). Rates of air pollution induced surface recession and material loss for a cathedral in Belgium. *Atmos. Environ.*, **23**, 271-277.
- Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R. y Simoneit, B.R.T. (1993). Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks. *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 636-651.
- Rosell, A., Grimalt, J.O., Rosell, M.G., Guardino, X. y Albaigés, J. (1991). The composition of volatile and particulate hydrocarbons in urban air. *Fresen. J. Anal. Chem.*, **339**, 689-698.
- Rosvall, J. (1988). Air pollution and conservation. *Durab. Build. Mat.*, **5**, 209-237.
- Sáiz-Jiménez, C. (1993). Deposition of airborne organic pollutants on historic buildings. *Atmos. Environ.*, **27B**, 77-85.
- Sáiz-Jiménez, C. (1994). Production of alkylbenzenes and alkylnaphthalenes upon pyrolysis of unsaturated fatty acids. *Naturwissenschaften*, **81**, 451-453.
- Sáiz-Jiménez, C. (1995a). Deposition of anthropogenic compounds on monuments and their effect on airborne microorganisms. *Aerobiologia*, **11**, 161-175.
- Sáiz-Jiménez, C. (1995b). The origin of alkylbenzenes and thiophenes in pyrolysates of geochemical samples. *Org. Geochem.*, **23**, 81-85.



- Sáiz-Jiménez, C. y Bernier, F. (1981). Gypsum crusts on building stones. A scanning electron microscopy study. En: *6th Triennial Meeting ICOM, Committee for Conservation*, Ottawa, paper 81/10/5 9.
- Sáiz-Jiménez, C. y de Leeuw, J.W. (1984). Pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry of isolated, synthetic and degraded lignins. *Org. Geochem.*, **6**, 417-422.
- Sáiz-Jiménez, C. y de Leeuw, J.W. (1986). Lignin pyrolysis products: their structures and their significance as biomarkers. *Org. Geochem.*, **10**, 869-876.
- Sáiz-Jiménez, C. y Garcia del Cura, M.A. (1991). Sulfated crusts: a microscopic, inorganic and organic analysis. En: *Science, Technology and European Cultural Heritage*, Ed. por Baer, N.S., Sabbioni, C. y Sors, A.I.. Butterworth-Heinemann Ltd., Oxford 527-530.
- Sáiz-Jiménez, C., Boon, J.J., Hedges, J.I., Hessels, J.K.C. y de Leeuw, J.W. (1987). Chemical characterization of modern and buried woods by analytical pyrolysis; comparison of pyrolysis data with NMR and chemical degradation data. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **11**, 437-450.
- Sáiz-Jiménez, C., Hermosin, B., Ortega-Calvo, J.J. y Gomez-Alarcón, G. (1991). Applications of analytical pyrolysis to the study of stony cultural properties. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **20**, 239-251.
- Sáiz-Jiménez, C., Hermosin, B. y Ortega-Calvo, J.J. (1993). Pyrolysis/methylation: a method for structural elucidation of the chemical nature of aquatic humic substances. *Wat. Res.*, **27**, 1693-1696.
- Scheijen, M.A. y Boon, J.J. (1989). Characterization of tobacco lignin preparations by Curie-point pyrolysis-high resolution gas chromatography/mass spectrometry. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **15**, 97-120.
- Scheijen, M.A. y Boon, J.J. (1991). Micro-analytical investigations on lignin in enzyme-digested tobacco lamina and midrib using pyrolysis-mass spectrometry and Curie-point pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **19**, 153-173.
- Schenck, P.A., de Leeuw, J.W., van Graas, G., Haverkamp, J. y Bouman, M. (1981). Analysis of recent spores and pollen and of thermally altered sporopollenin by flash pyrolysis-mass spectrometry and flash pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry. En: *Organic Maturation Studies and Fossil Fuel Exploration*, Brooks, J. (ed.), Academic Press, Londres y Nueva York, pp. 225-237.
- Schroeder, W.H. y Lane, D.A. (1988). The fate of toxic airborne pollutants. *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 240-246.

- Schulten, H.R., Beckey, H.D., Meuzelaar, H.L.C. y Boerboom, A.J.H. (1973). High resolution field ionization mass spectrometry of bacterial pyrolysis products. *Anal. Chem.*, **45**, 191-195.
- Senoo, H., Tsuge, S. y Tekeuchi, T. (1971). Pyrolysis-gas chromatographic analysis of 6-66-nylon copolymers. *J. Chromatogr. Sci.*, **9**, 315-318.
- Simoneit, B.R.T. (1977a). Organic matter in eolian dusts over the Atlantic Ocean. *Mar. Chem.*, **5**, 443-464.
- Simoneit, B.R.T. (1977b). Diterpenoid compounds and other lipids in deep-sea sediments and their geochemical significance. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **41**, 463-476.
- Simoneit, B.R.T. (1978). The organic chemistry of marine sediments. En: *Chemical Oceanography*, Vol. 7, 2nd ed., Riley J.P. y Chester, R. (eds.), Academic Press, Nueva York.
- Simoneit, B.R.T. (1980). Eolian particulates from oceanic and rural areas-their lipids fulvic and humic acids and residual carbon. En: *Advances in Organic Geochemistry 1979*, Douglas, A.G. y Maxwell, J.R. (eds.), Pergamon Press.
- Simoneit, B.R.T. (1984). Application of molecular marker analysis to reconcile sources of carbonaceous particulates in tropospheric aerosols. *Sci. Total Environ.*, **36**, 61-72.
- Simoneit, B.R.T. (1985). Application of molecular marker analysis to vehicular exhaust for source reconciliations. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **22**, 203-233.
- Simoneit, B.R.T. y Eglinton, G. (1977). Organic matter or eolian dust and its input to marine sediments. En: *Advances in Organic Geochemistry 1975*, Campos, R. y Goni, J. (Eds.), ENADIMSA, Madrid.
- Simoneit, B.R.T. y Mazurek, M.A. (1981). Air pollution: The organic components. *Crit. Rev. Environ. Control*, **11**, 219-276.
- Simoneit, B.R.T. y Mazurek, M.A. (1982). Organic matter of the troposphere - II. natural background of biogenic lipid matter in aerosols over the rural western United States. *Atmos. Environ.*, **16**, 2139-2159.
- Simoneit, B.R.T., Chester, R. y Eglinton, G. (1977). Biogenic lipids in particulates from the lower atmosphere over the eastern Atlantic. *Nature*, **267**, 682-685.
- Simoneit, B.R.T., Mazurek, M.A. y Reed, W.E. (1983). Characterization of organic matter in aerosols over rural sites: phytosterols. En: *Advances in Organic Geochemistry 1981*, Bjoroy, M. et al. (eds.), Chichester: Wiley & Sons, Nueva York.

- Singh, H.B., Salas, L.J., Shigeishi, H. y Scribner, E. (1979). Atmospheric halocarbons, hydrocarbons and sulfur hexafluoride: global distributions, sources and sinks. *Science*, **203**, 899-903.
- Smith, R.A. (1872). *Air and Rain, the Beginning of a Chemical Climatology*. Longmans Green, Londres.
- Standley, L.J. y Simoneit, B.R.T. (1987). Characterization of extractable plant wax, resin and thermally matured components in smoke particles from prescribed burns. *Environ. Sci. Technol.*, **21**, 163-169.
- Sugimura, T. y Tsuge, S. (1979). Studies on thermal degradation of aromatic polyesters by pyrolysis-gas chromatography. *J. Chromatogr. Sci.*, **17**, 269-272.
- Tegelaar, E.W., de Leeuw, J.W. y Holloway, P.J. (1989a). Some mechanisms of flash pyrolysis of naturally occurring higher plant polyesters. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **15**, 289-295.
- Tegelaar, E.W., Derenne, S., Largeau, C. y de Leeuw, J.W. (1989b). A reappraisal of kerogen formation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**, 3103-3107.
- Tyden-Ericsson, I. (1973). A new pyrolyzer with improved control of pyrolysis conditions. *Chromatographia*, **6**, 353-358.
- Van Aarssen, B.G.K., Cox, C.H., Hoogendoorn, P. y de Leeuw, J.W. (1990). A cadinene biopolymer in fossil and extant dammar resins as a source for cadinanes and bicadinanes in crude oils from South East Asia. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**, 3021-3031.
- Wainwright, M. (1980). Man-made emissions of sulphur and the soil. *Intern. J. Environ. Studies*, **14**, 279-288.
- Went, F.W. (1960). Organic matter in the atmosphere and its possible relation to petroleum formation. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.*, **46**, 212-221.
- Wieten, G., Boon, J.J., Groothuis, D.G., Portaels, F. y Minnikin, D.E. (1984). Rapid detection of mycobacterial contamination in batches of purified *Mycobacterium leprae* by pyrolysis gas chromatography. *FEMS Microbiol. Lett.*, **25**, 289-293.
- Williams, C.G. (1862). On isoprene and caoutchin. *J. Chem. Soc.*, **15**, 110-125.
- Williams, P.T., Bartle, K.D. y Andrews G.E. (1986). The relation between polycyclic aromatic compounds in diesel fuels and exhaust particulates. *Fuel*, **65**, 1150-1158.
- Winkler, E.M. (1976). Weathering rates of stone in urban atmospheres. En: *The Conservation of Stone*, Rossi-Manaresi, R. (ed.), Bolonia, pp. 27-36.

- 
- Yu, M.L. y Hites, R.A. (1981). Identification of organic compounds on diesel engine soot.  
*Anal. Chem.*, **53**, 951-954.