



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

PIRÓLISIS Y
DESCOMPOSICIÓN DEL
TABACO, EFECTOS DEL
USO CATALIZADORES
MESOPOROSOS SBA-15

Emilio Calabuig Belda



Tesis **Doctorales**

UNIVERSIDAD de ALICANTE

Unitat de Digitalització UA

Unidad de Digitalización UA



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

INSTITUTO UNIVERSITARIO DE INGENIERÍA DE LOS PROCESOS QUÍMICOS

ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR

**PIRÓLISIS Y DESCOMPOSICIÓN DEL TABACO,
EFECTOS DEL USO DE CATALIZADORES
MESOPOROSOS SBA-15**

EMILIO CALABUIG BELDA

Tesis presentada para aspirar al grado de

DOCTOR POR LA UNIVERSIDAD DE ALICANTE

DOCTORADO EN INGENIERÍA QUÍMICA

Dirigida por:

Antonio Marcilla Gomis

María Isabel Beltrán Rico

Estudios financiados por el Vicerrectorado de Investigación de la Universidad de Alicante (UAFPU2018- 013), por la Conselleria d'Educació, Investigació, Cultura i Esport (IDIFEDER 2018/009 and PROMETEO2020/093) y por el Ministerio de Economía, Industria y Competitividad (CTQ2015-70726/P).

D. ANTONIO FRANCISCO MARCILLA GOMIS, Catedrático del Departamento de Ingeniería Química de la Escuela Politécnica Superior de la Universidad de Alicante, y

Dña. M^a ISABEL BELTRÁN RICO, Catedrática del Departamento de Ingeniería Química de la Escuela Politécnica Superior de la Universidad de Alicante.

CERTIFICAN:

Que D. EMILIO CALABUIG BELDA, Graduado en Ingeniería Química, ha realizado bajo nuestra dirección en el Departamento de Ingeniería Química de la Escuela Politécnica Superior de la Universidad de Alicante, el trabajo que con título “PIRÓLISIS Y DESCOMPOSICIÓN DEL TABACO, EFECTOS DEL DE USO CATALIZADORES MESOPOROSOS SBA-15” constituye su memoria para aspirar al Grado de Doctor, reuniendo, a nuestro juicio, las condiciones necesarias para ser presentada y defendida ante el Tribunal correspondiente.

Y para que conste a los efectos oportunos, en cumplimiento de la legislación vigente, firmamos el presente certificado en Alicante, a 9 de noviembre de 2021.

Antonio Marcilla Gomis M^a Isabel Beltrán Rico

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

AGRADECIMIENTOS

Esta tesis no hubiera sido posible sin el apoyo de varias personas a las que quisiera mostrar mi agradecimiento.

En primer lugar, quiero dar las gracias a mis directores, Antonio Marcilla y Maribel Beltrán, por su dedicación y apoyo incondicional durante estos años y que sin sus conocimientos y guías no hubiera sido posible este trabajo.

En segundo lugar, dar las gracias a todos los compañeros que han estado mi lado durante este período, tanto del grupo de investigación como del departamento. A Javi y Nerea, mis primeros compañeros de trabajo, que me inspiraron a seguir; a Desi, Isa, Mila e Inma, porque siempre han estado ahí para ayudarme; y a Sergio, que se incorporó al grupo como si hubiera estado siempre y ha ayudado en todo lo posible. Gracias por vuestra ayuda y apoyo, ha sido un placer compartir experiencias e inquietudes con vosotros. Gracias también al resto de miembros del departamento de Ingeniería Química: Manolo A., Monolo R., Estefanía, Fran, Pilar, David y Ana por proporcionarme su ayuda técnica cuando la he necesitado y por su buen trato durante todo este tiempo.

No quiero olvidarme de dar las gracias a mi familia. A mi madre, porque no hubiera podido llegar tan lejos sin tu apoyo, sin tu amor y sin tu confianza en mí. A mi padre, por ser un referente de constancia y trabajo duro para mí. Y a mi hermano Ximo, por su apoyo en todo momento y por las insufribles tardes y mañanas que ha tenido que aguantarme.

Finalmente, agradecer al resto de miembros de mi familia y a amigos, que han servido de apoyo moral y emocional durante este trayecto. Muchas gracias a todos.

ÍNDICE

RESUMEN	3
1. INTRODUCCIÓN	9
1.1. EL TABACO	9
1.1.1. El tabaco y su historia	9
1.1.2. Tratamientos del tabaco	10
1.1.3. Tipos de tabaco	11
1.1.4. Productos del tabaco	13
1.1.5. Tabaquismo	15
1.1.6. Legislación	19
1.2. QUÍMICA DEL TABACO	20
1.2.1. Composición del tabaco	20
1.2.2. Proceso de fumado	22
1.2.3. Composición de la corriente principal y toxicidad	27
1.3. ESTRATEGIAS PARA LA REDUCCIÓN TOXICIDAD DEL HUMO DEL TABACO	31
1.3.1. Reducción alquitrán / nicotina	31
1.3.2. Reducción compuestos tóxicos del humo del tabaco	33
1.3.3. Cigarrillos que se calientan, pero no se queman	36
2. OBJETIVOS	41
3. METODOLOGÍA	45
3.1. MATERIALES EMPLEADOS	45
3.1.1. Tabacos	45
3.1.2. Catalizador Mesoporoso (SBA-15)	48
3.2. EQUIPOS Y MÉTODOS ANALÍTICOS	55
3.2.1. Análisis Termogravimétrico acoplado a espectrofotómetro Infrarrojo por Transformada de Fourier (TGA-FTIR)	55
3.2.2. Pirolizador (EGA/PY) unido a cromatógrafo de gases acoplado a espectrómetro de masas (GC/MS)	56
3.2.3. Máquina de fumado	62
4. RESULTADOS	75
4.1. PUBLICACIÓN I: <i>“TG-FTIR study of evolved gas in the decomposition of different types of tobacco. Effect of the addition of SBA-15”</i> . E. Calabuig, N. Juárez-Serrano, A. Marcilla. <i>Thermochimica Acta</i> . 671 (2019) 209–219. https://doi.org/10.1016/J.TCA.2018.12.006	75
4.2. PUBLICACIÓN II: <i>“The effect of the addition of SBA-15 to the slow pyrolysis of tobacco studied by heart-cutting GC/MC”</i> . E. Calabuig, A. Marcilla. <i>Journal of Thermal Analysis and Calorimetry</i> , 144 (2021) 1623–1634. https://doi.org/10.1007/s10973-020-09674-z	77

4.3.	PUBLICACIÓN III: <i>“Effect of a mesoporous catalyst on the flash pyrolysis of tobacco”</i> . E. Calabuig, A. Marcilla. <i>Thermochemica Acta</i> . 705 (2021) 179032. https://doi.org/10.1016/j.tca.2021.179032	79
4.4.	TRABAJO EN FASE DE PREPARACIÓN <i>“Efecto de la SBA-15 sobre la materia particulada total generada durante el fumado de cigarrillos”</i> . E. Calabuig, M.I. Beltrán y A. Marcilla.....	81
4.5.	Comparación de todas las técnicas	97
5.	CONCLUSIONES	105
6.	OTRAS CONTRIBUCIONES CIENTÍFICAS	113
	ANEXO I: RESULTADOS NO PUBLICADOS	119
	BIBLIOGRAFÍA	153



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Ilustración de la planta <i>Nicotiana tabacum</i> . Reproducida de [1].....	10
Figura 1.2. Hojas de tabaco después de los distintos procesos de curado. Reproducida de [2].	13
Figura 1.3. Productos derivados del tabaco.	15
Figura 1.4. Mortalidad acumulativa relacionada con el tabaquismo, 2005-2030. Reproducida de [3].....	16
Figura 1.5. Evolución de población y países con al menos una política de control del tabaco. Reproducido de [4].	17
Figura 1.6. Situación de determinadas políticas de control del tabaco en el mundo en 2019. Reproducido de [4].	17
Figura 1.7. Prevalencia estandarizada de consumo de tabaco en los países europeos, entre personas de 15 años o más, estimaciones de 2018. Reproducido de [5].....	18
Figura 1.8. Evolución del consumo diario de tabaco en la población de 15 y más años según sexo, 1987-2017. Reproducido de [6].....	18
Figura 1.9. Composición química aproximada de las hojas de tabaco.	21
Figura 1.10. Composición química de una mezcla de tabaco para un cigarrillo.	22
Figura 1.11. Esquema de los principales procesos que ocurren durante el fumado de un cigarrillo. Reproducida de [10].	23
Figura 1.12. Distribución de temperaturas del a) gas y b) sólido en la brasa durante la calada. Reproducida de [11].....	24
Figura 1.13 Representación de los procesos que tienen lugar durante la calada de un cigarrillo.	25
Figura 1.14. Máquina de fumar lineal de la marca Cerulean con 8 puertos.....	26
Figura 1.15. Máquina de fumar lineal de la marca Cerulean con 20 puertos.	27
Figura 1.16. Distribución y composición aproximada de la MSS total del fumado de un cigarrillo.	28
Figura 1.17. Contribución al índice de riesgo de cáncer del humo de los cigarrillos por clase química según la Agencia de Protección Ambiental de California.	30
Figura 1.18. Valores de alquitrán y nicotina de cigarrillos estadounidenses obtenidos con el método de fumado FTC entre 1954-1998. Reproducida de [20].....	31
Figura 1.19. Efecto del aumento del número de cigarrillos fumados por día al cambiar a cigarrillos de bajo contenido en alquitrán en la medición del riesgo relativo en estudios epidemiológicos. Reproducida de [20].	32
Figura 1.20. Diferentes estructuras de los poros de materiales mesoporosos. Reproducida de [25].....	34
Figura 1.21. Ilustración del mecanismo de formación sugerido por Beck <i>et al.</i> [29].....	35
Figura 1.22. Canales meso y microporosos que conforman el material SBA-15. Reproducido de [36].	35
Figura 1.23. Esquema de los cigarrillos THP1.0 de BAT y THS2.2 de PMI. Reproducido de [50].....	37
Figura 1.24. Esquema del dispositivo Ploom TECH de la empresa JTI. © Copyright JTI.....	38
Figura 3.1. Tabacos molidos “RT2” y “RTDFC” del CPTR de la Universidad de Kentucky. .	47

Figura 3.2. Tabacos en hoja tipo Oriental y Burley de la empresa Altadis S.A.	47
Figura 3.3. Ilustración esquemática de la difracción según la ley de Bragg.....	50
Figura 3.4. Difractograma del material SBA-15 sintetizado.....	50
Figura 3.5. Ilustración esquemática de una estructura hexagonal con la separación d_{100} y el parámetro de celda unitaria a	51
Figura 3.6. Clasificación de la isoterma de fisisorción según IUPAC [79].....	52
Figura 3.7. Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno para la SBA-15 sintetizada.	53
Figura 3.8. Distribuciones de tamaño de poro BJH para la rama de desorción.....	53
Figura 3.9. Micrografía SEM del catalizador SBA-15 sintetizado.	54
Figura 3.10. Termobalanza TGA/DSC 1 STARe System acoplado al espectrómetro Tensor-27.	56
Figura 3.11. Esquema de un cromatógrafo de gases.....	57
Figura 3.12. Esquema de los componentes principales de un espectrómetro de masas.....	58
Figura 3.13. Diagrama del equipo de pirólisis EGA/PY-GC/MS.	59
Figura 3.14. Diagrama de temperaturas del análisis Heart-Cut EGA.....	60
Figura 3.15. Curva de DTG del tabaco 3R4F con las marcas de análisis para el Heart-Cut EGA.	61
Figura 3.16. Máquina de fumar utilizada en los experimentos de fumado.	63
Figura 3.17. Portafiltros (Plastic filter holder FP 050/01) y filtro tipo Cambridge utilizados en los experimentos de fumado.....	64
Figura 3.18. Bolsa de gases Tedlar de la casa Sigma Aldrich.	64
Figura 3.19. Modificación del fumado utilizando solamente un puerto de la máquina de fumar.	66
Figura 3.20. Condensación de la TPM utilizando un estrechamiento en la conducción.	66
Figura 3.21. TPM total obtenido del experimento de fumado y su mezcla con catalizador.	67
Figura 4.1. Curvas de TGA y DTG para el TPM y TMP+SBA en atmósfera inerte.	86
Figura 4.2. Curvas de TGA y DTG para el TPM y TMP+SBA en atmósfera oxidante.	87
Figura 4.3. Área total de los cromatogramas de la pirólisis catalítica de la TPM a) en atmósfera inerte y b) atmósfera oxidante.	87
Figura 4.4. Áreas de pico de la nicotina, glicerina, dióxido de carbono y agua de la pirólisis catalítica del TPM en a) atmósfera inerte y b) atmósfera oxidante.	88
Figura 4.5. Áreas de pico de los compuestos de la pirólisis catalítica de la TPM por familias químicas en a) atmósfera inerte y b) atmósfera oxidante.	90
Figura 4.6. Áreas de pico de los compuestos químicos en la lista de los HPHC por la FDA detectados en la pirólisis catalítica de la TPM en a) atmósfera inerte y b) atmósfera oxidante.	92
Figura 4.7. Distribución de compuestos por familias químicas de la fracción gas y del TPM-T con y sin catalizador.....	94
Figura 4.8. Rendimientos de algunos compuestos analizados en el TPM-T y la fase gaseosa obtenidos del fumado del cigarrillo 3R4F con y sin catalizador.....	95
Figura I.1. Cromatogramas de la pirólisis catalítica de la TPM en atmósfera inerte.	134
Figura I.2. Cromatogramas de la pirólisis catalítica de la TPM en atmósfera oxidante.	146

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Métodos de fumado	27
Tabla 1.2. Ejemplos de tecnologías utilizadas para reducir las emisiones de sustancias tóxicas del humo del tabaco. Reproducida de [23].....	33
Tabla 3.1. Composición del cigarrillo de referencia 3R4F	46
Tabla 3.2. Resultados del fumado del 3R4F.....	46
Tabla 3.3. Reactivos empleados en la síntesis de SBA-15.....	48
Tabla 3.4. Características texturales principales de la SBA-15 sintetizada.	54
Tabla 3.5. Condiciones de operación utilizadas en el GC para la pirólisis “flash”.....	59
Tabla 3.6. Condiciones de operación utilizadas en el GC para el HC-EGA.....	61
Tabla 3.7. Condiciones de operación del MS.....	62
Tabla 3.8. Condiciones de operación utilizadas en el GC para el análisis de la TPM.....	71
Tabla 4.1. Compuestos detectados en la lista de HPHC de la FDA en ambas atmósferas y su clasificación según IARC.	90
Tabla 4.2. Materia particulada retenida en los filtros y trampas para el cigarrillo 3R4F y su mezcla con SBA-15.....	93
Tabla 4.3. Contenido de CO y CO ₂ del humo del tabaco y nicotina contenida en la TPM-T.	93
Tabla 4.4. Reducciones en % del área total en experimentos de pirólisis lenta (HC-EGA).....	97
Tabla 4.5. Reducciones en % del área total en experimentos de pirólisis flash del tabaco y la TPM generada.	97
Tabla 4.6. Reducciones en % de las TPM en experimentos de fumado.....	97
Tabla 4.7. Porcentajes de reducción de las familias y nicotina que aparecen en la TPM-T y en la fracción gas como consecuencia de la adición de SBA-15 en experimentos de fumado.	98
Tabla 4.8. Porcentajes de reducción de las familias de compuestos consideradas y nicotina en los experimentos de pirólisis lenta (HC-GC/MS) catalítica del 3R4F con SBA-15 en atmósfera inerte y oxidante.	99
Tabla 4.9. Porcentajes de reducción de las familias y nicotina que aparecen la pirólisis flash catalítica del 3R4F con a varias concentraciones SBA-15 en atmósfera inerte.....	101
Tabla 4.10. Porcentajes de reducción de las familias y nicotina que aparecen la pirólisis flash catalítica del 3R4F con a varias concentraciones SBA-15 en atmósfera oxidante.....	101
Tabla 4.11. Porcentajes de reducción de las familias y nicotina que aparecen en la pirólisis flash catalítica del TPM con SBA-15 en atmósfera inerte y oxidante.....	102
Tabla I.1. Áreas de pico de los compuestos de la pirólisis catalítica de la TPM en atmósfera inerte.	119
Tabla I.2. Áreas de pico de los compuestos de la pirólisis catalítica de la TPM en atmósfera oxidante.	135
Tabla I.3. Cantidades de los componentes (µg / g de tabaco fumado) identificados del experimento de fumado en la TPM-T del 3R4F y el 3R4F+SBA-15.	147
Tabla I.4. Cantidades de los componentes (µg / g de tabaco fumado) identificados del experimento de fumado en la fracción gas del 3R4F y el 3R4F+SBA-15.....	149

LISTA DE ABREVIACIONES

3R4F	Cigarrillo de referencia de la Universidad de Kentucky
A/N	Alquitrán/Nicotina
ATSDR	Agencia para el Registro de Sustancias Tóxicas y Enfermedades
BAT	British American Tobacco
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barret-Joyner-Halenda
CPTR	Centro para Productos de Tabaco Referencia
DRX	Difracción de Rayos X
EPA	Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos
FDA	U.S. Food and Drug Administration
FTC	U.S Federal Trade Commission
FTIR	Espectroscopía de Infrarrojos por Transformada de Fourier
GC	Cromatografía de Gases
HC-EGA	Heart-Cut Evolved Gas Analysis
HNB	Heat-Not-Burn
HPHCs	Componentes nocivos y potencialmente nocivos
IARC	Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer
IQUOS	I Quit Ordinary Smoking
ISO	International Organization for Standardization
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
JTI	Japan Tobacco International
MPOWER	Mesure, Protect, Offer, Warn, Enforce, Raise
MS	Espectrómetro de Masas
MSS	MainStream Smoke
NIST	National Institute of Standards and Technology
NNK	4-(metilnitrosamino)-1-(3-piridil)-1-butanona
NNN	N-nitrosornicotina
OMS	Organización Mundial de la Salud
PAHs	Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos
PMI	Philip Morris International
PTC	Productos de Tabaco Calentado
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
SSS	SideStream Smoke
TEOS	Tetraetil ortosilicato
TGA	Análisis Termogravimétrico
THS	Tobacco Heating System
TPM	Total Particulate Matter
TSNAs	Nitrosaminas Específicas del Tabaco
VP	Fase Vapor

RESUMEN



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

RESUMEN

El trabajo de investigación desarrollado en la presente tesis versa sobre la profundización de los mecanismos de acción de catalizadores mesoporosos en la reducción de la toxicidad del tabaco para disponer de bases más sólidas para el diseño de nuevos catalizadores.

Recientemente, una de las preocupaciones sociales ha sido el impacto del consumo de tabaco en la salud de los fumadores activos y pasivos. De esta forma, varios debates se centraron en la importancia de eliminar esta práctica. Sin embargo, las medidas tomadas por los distintos gobiernos claramente no han sido suficientes. No pudieron evitar los efectos negativos del tabaco y sin alcanzar los niveles esperados en la reducción del consumo. En este sentido, los procesos de adsorción y catálisis pueden proporcionar una alternativa válida para reducir la toxicidad del humo del tabaco, lo que puede constituir un campo importante para una nueva aplicación en el uso de catalizadores y contribuir a paliar los negativos efectos del consumo de tabaco.

En los últimos 15 años y particularmente en los últimos 5, el grupo de investigación de Procesado y Pirólisis de Polímeros ha desarrollado una intensa labor de investigación en el estudio y desarrollo de catalizadores para la reducción de la toxicidad de los humos del tabaco, así como del efecto de determinados catalizadores sobre la nicotina y distintos aditivos. Recientemente se ha adquirido un equipo de EGA (Evolved Gas Analysis) con el que se ha podido desarrollar el presente trabajo que ha permitido un conocimiento más preciso de los compuestos generados en distintas condiciones y atmósferas, aportando una información muy valiosa, que no se puede obtener con los equipos anteriormente utilizados, sobre los procesos que tienen lugar en la pirólisis y combustión del tabaco y el efecto de catalizadores.

En primer lugar, se estudió el efecto del catalizador en las distintas variedades de tabaco existente además de la mezcla de tabaco que se utiliza como referencias en experimentos de termogravimetría a una velocidad de calefacción lenta. En este trabajo se observaron diferencias y similitudes entre la descomposición de los tipos de tabaco y el efecto de la adición del catalizador. Se observaron diferencias al añadir el catalizador principalmente en el proceso de combustión a temperaturas elevadas y en el residuo generado en los experimentos en atmósfera inerte.

A continuación, para obtener más información sobre la descomposición a velocidades de calefacción lentas, se realizó el mismo tipo de experiencia, pero analizando las distintas fracciones generadas por tramos de temperatura por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas. En este caso se observó que el catalizador tiene un mayor efecto de reducción a temperaturas bajas (<300 °C), y un efecto contrario al aumentar la temperatura. Además, se observó que los efectos de reducción también fueron mayores en atmósfera oxidante.

A continuación, se realizó un estudio de la pirólisis “flash” (velocidad de calentamiento elevada) del tabaco a varias temperaturas, así como la influencia de la cantidad de catalizador añadido a su mezcla. En este estudio se obtuvo que, al igual que a velocidad lenta, el efecto del catalizador es mayor a temperaturas bajas y en atmósfera oxidante. Sin embargo, también se obtuvieron reducciones significativas en la pirólisis a 500 °C en atmósfera oxidante. El efecto del catalizador no es tan relevante en otros casos, provocando incluso un aumento de los compuestos aromáticos y nitrogenados en atmósfera inerte a temperaturas elevadas. Se verificó que a temperaturas bajas la generación de los compuestos más tóxicos es prácticamente nula y estos se ven reducidos por el catalizador. Igualmente, se observó una selectividad específica del catalizador cuando la pirólisis se realiza bajo atmósfera oxidante y a bajas temperaturas de pirólisis, manteniendo la liberación de nicotina y disminuyendo la generación de otros componentes. Se obtuvieron efectos más significativos a medida que aumenta la cantidad de catalizador utilizada.

Aunque en los experimentos anteriores se obtuvieron resultados de reducción en la generación de compuestos procedentes de la descomposición de tabaco, estas fueron significativamente menores que las que sistemáticamente se han obtenido por nuestro grupo de investigación en los experimentos de fumado. Por tanto, no se puede concluir que ninguna de las técnicas utilizadas pueda considerarse representativa de lo que el catalizador es capaz de hacer en el proceso de fumado. Todos los experimentos descritos comparten una característica común y diferente a los experimentos de fumado. En todos ellos los volátiles generados son eliminados rápidamente de la zona caliente del sistema y no tienen opción de entrar en contacto con el catalizador, por lo que se están estudiando casi exclusivamente las reacciones primarias. Sin embargo, al fumar un cigarrillo, los volátiles y alquitranes generados en una calada pueden condensar o ser adsorbidos sobre el tabaco y el catalizador (si lo hay), de modo que pueden experimentar posteriores reacciones secundarias. Estos procesos pueden ser mucho más

significativos en presencia del catalizador, donde, además, la proporción catalizador/alquitrán condensado puede ser marcadamente mayor que la relación nominal catalizador/tabaco.

Por ello, se realizó un estudio del efecto del catalizador en la pirólisis de la materia particulada total (TPM) generada durante el proceso de fumado, con objeto de analizar el efecto del catalizador en las reacciones secundarias de los alquitranes condensados sobre el mismo. Se obtuvo que el catalizador retrasa la descomposición de la TPM a temperaturas más elevadas. Además, se observa una mayor reducción de la nicotina liberada, posiblemente por el mejor contacto entre TPM-catalizador. En este caso también se observa un comportamiento similar a los anteriores, con mayores reducciones al añadir el catalizador a temperaturas bajas y en atmósfera oxidante.

Finalmente, se comparan todos los resultados anteriores con los obtenidos en experimentos de fumado, observando que los resultados que más se asemejan son los realizados a temperaturas bajas y en atmósfera oxidante, teniendo en cuenta los resultados de la descomposición de la TPM. Por tanto, se podría afirmar que el catalizador actúa principalmente a temperaturas bajas con presencia de aire y este efecto es combinación de las reacciones principales y secundarias que tiene lugar durante el fumado.

1. INTRODUCCIÓN



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

1. INTRODUCCIÓN

1.1. EL TABACO

1.1.1. El tabaco y su historia

El Diccionario de la Real Academia Española define el tabaco como la planta de la familia de las solanáceas, originaria de América, de raíz fibrosa, tallo de 50 a 120 cm de altura, veloso y con médula blanca, hojas alternas, grandes, lanceoladas y glutinosas, flores en racimo, con el cáliz tubular y la corola de color rojo purpúreo o amarillo pálido, y fruto en cápsula cónica con muchas semillas menudas. Toda la planta tiene olor fuerte y es narcótica.

La planta de tabaco pertenece al género *Nicotiana* que abarca más de 60 especies, clasificadas en tres subgrupos; *Nicotiana Petunoides* con 45 especies, *Nicotiana Rústica* con 9 especies y *Nicotiana Tabacum* con 4 especies: havanesis, brasilensis, virgínica y purpúrea, que son el origen de las distintas variedades usadas para comercializar. La *Nicotiana Petunoides* no tiene ningún interés comercial, la *Nicotiana Rústica* produce tabacos fuertes y *Nicotiana Tabacum* (Figura 1.1) es la que proporciona el 90% de todos los tabacos que se cultivan en el mundo.

El nombre de *Nicotiana Tabacum* fue dado en 1565 por Jean Nicot, embajador francés en Lisboa por aquella época. La especie fue descrita por el naturalista Carlos Linneo cuando publicó el tratado *Species Plantarum*, y en ella denominó al tabaco *Nicotiana Tabacum* en homenaje a Nicot.



Figura 1.1. Ilustración de la planta *Nicotiana tabacum*. Reproducida de [1].

La especie *Nicotiana Tabacum* es originaria de América del sur, en la zona andina. Otras plantas de tabaco pertenecientes a este género son nativas de América del Norte y América del Sur, Australia, de África suroccidental y del sur del Pacífico.

Se estima que entre cinco mil y tres mil años a. C. ya se cultivaba el tabaco. Al colonizar América, su consumo ya estaba extendido. Las primeras semillas que llegaron a Europa se sembraron en las cercanías de Toledo, desde donde se extendió al resto de Europa y el Mundo.

1.1.2. Tratamientos del tabaco

La hoja del tabaco es sometida a distintos procesos desde que se cultiva, hasta que llega a ser un producto que puede ser comercializado.

Primeramente, se produce la **clasificación** de las hojas del tabaco, ya que según el lugar en el que se encuentran las hojas de tabaco en la planta, éstas tendrán cualidades especiales que darán características diferentes al tabaco elaborado. A continuación, se procede con el proceso de **curado**, que consiste en el proceso de secado o pérdida de agua en condiciones controladas para que las plantas o las hojas separadas de las mismas, mantengan el mayor tiempo posible su actividad biológica, a fin de que los cambios químicos y bioquímicos se produzcan del modo más apropiado para conseguir un producto de alta calidad. Después se lleva a cabo la **fermentación** de las hojas, proceso natural consistente en transformaciones bioquímicas y

físicas de las hojas, llevado a cabo con condiciones determinadas de humedad y temperatura. Seguidamente se lleva a cabo el proceso de **despalillamiento**, que consiste en quitar los palillos o venas gruesas de la hoja del tabaco antes de torcerlo o picarlo. Posteriormente el tabaco es **cortado** y **mezclado** dependiendo del tipo de producto al que se destine: cigarrillos, puros o puritos, tabaco para liar, tabaco de mascar u otras variedades. Finalmente tiene lugar el **salseo** del tabaco, que consiste en impregnar las hojas de tabaco con una solución denominada salsa, con el fin de dar aroma, suavidad y una mejor combustión al producto. La salsa está formada por aromatizantes, conservantes, flexibilizantes y de productos que mejoran la combustión. Además, en algunos casos se realiza su posterior **expansión** para conseguir un tabaco expandido con mayor relación volumen/masa, consiguiendo hacer más cigarrillos, con la misma cantidad de gramos de tabaco.

1.1.3. Tipos de tabaco

La estructura, la morfología y la composición química de la hoja son las propiedades que determinan la calidad de un tabaco. Entre las variedades y tipos comerciales de tabaco objeto de cultivo existen importantes diferencias cuantitativas, en lo que se refiere a su composición química. Tales diferencias reflejan la diversidad de gustos, aromas, etc. que distinguen entre sí los tipos de tabaco y los diferentes tipos de productos elaborados.

Existe una gran disparidad a la hora de definir los tipos de tabaco existentes. Es posible realizar una clasificación u otra dependiendo del sistema de producción, el suelo de cultivo o el clima, siendo la más destacada la basada en el proceso de curado de las hojas.

En la Figura 1.2 se muestran las hojas de tabaco después de someterse a los tipos de curado descritos a continuación:

- **Curado en atmósfera artificial (*Flue-cured*)**

Especialmente utilizado para el tabaco **Virginia** y con la variedad *Nicotiana Tabacum Virgínica*. Para este tipo de curado se utilizan locales especiales, dotados de fuentes de calor y ventilación, que permitan mantener uniforme la temperatura y la humedad del aire.

El aire caliente se introduce en los secaderos partiendo de una caldera exterior. El proceso tarda alrededor de una semana y el calor se controla para permitir que las hojas adquieran un color

amarillo/anaranjado (aproximadamente 7 días). El tabaco contiene un alto contenido en azúcares y niveles medios a altos de nicotina.

- **Curado al aire (*Air-cured*)**

Este tipo de curado se utiliza para los tabacos de los tipos **Burley**, Maryland y tabacos negros y se suele utilizar con la variedad *Nicotiana Tabacum Brasiliensis*.

Durante este proceso, el tabaco se cuelga en graneros sin calefacción y con buena ventilación, para que se seque naturalmente hasta que la hoja alcance un color marrón claro medio (de 4 a 8 semanas). El tabaco secado al aire es bajo en azúcares y presenta un alto contenido de nicotina.

- **Curado al fuego (*Fire-cured*)**

Este curado es típico de los tabacos tipo **Kentucky**, utilizando la misma variedad que los tabacos Virginia, la *Nicotiana Tabacum Virgínica*. En este proceso se queman distintos tipos de maderas debajo de las hojas de tabaco, lo que las seca y les otorga una fragancia ahumada. El tipo de aroma viene determinado por la naturaleza de la madera utilizada.

Cuando el tabaco lleva de 3 a 5 días en el secadero, se encienden fogatas, hasta que se logre una temperatura de 25 °C y se complete el proceso de amarillamiento. Finalmente, la temperatura se eleva hasta los 50 °C y se mantiene hasta que las hojas se hayan secado totalmente.

- **Curado al sol (*Sun-cured*)**

Este método de secado al sol se utiliza con el tabaco **Oriental** y con la variedad *Nicotiana Tabacum Purpúrea*. Este proceso de curado es uno de los más utilizados en los países orientales, ya que su clima es el apropiado para ello.

Las hojas de tabaco se cuelgan expuestas al sol directamente. El proceso tarda de 12 a 30 días. El calor directo del sol produce que las hojas tengan un alto contenido de azúcares y adquieran un color que oscila del amarillo al anaranjado.



Figura 1.2. Hojas de tabaco después de los distintos procesos de curado. Reproducida de [2].

1.1.4. Productos del tabaco

El tabaco puede utilizarse de varias formas, y la popularidad de cada forma varía a lo largo del tiempo y en los diferentes entornos. Así, puede ser ingerido por vía gastrointestinal, respiratoria y percutánea, empleando distintos métodos, entre los que se cuentan:

- Cigarrillos: Producto del tabaco en forma de tubo que se fabrica con hojas de tabaco curadas, cortadas finamente, enrolladas y envueltas en un papel delgado.
- Tabaco de liar: Es un tabaco de corte fino que se utiliza para fabricar cigarrillos hechos por uno mismo, enrollando el tabaco a mano en papel de liar o introduciéndolo en tubos para rellenar tabaco.
- Cigarros y cigarritos: Producto del tabaco en forma de tubo que se fabrica con hojas de tabaco curadas, firmemente enrolladas en una envoltura de hoja de tabaco o una envoltura que contiene tabaco.
- Tabaco de pipa: es un tipo de tabaco cortado en hilos o hebras más largas y gruesas que en la picadura de liar de tabaco, está fermentado y prensado, con el que se precisa de una pipa para fumar que se rellena con el tabaco. La pipa para fumar consiste básicamente en una cazoleta para la combustión y un tubo con boquilla.
- Tabaco de pipa de agua: Combinación de tabaco, un agente aglutinante como la miel, la glicerina o la melaza y aromatizantes como zumos de frutas. La pipa de agua es el instrumento se utiliza para fumar este tipo de tabaco. Consta de un recipiente superior

para el tabaco, un envase que contiene agua y un largo tubo flexible acabado en una boquilla. El tabaco se coloca en el recipiente superior y se calienta mediante el uso de carbones especiales colocados encima del tabaco.

- Tabacos sin combustión

Es un producto del tabaco que se consume sin que tenga lugar el proceso de combustión:

- *Tabaco de mascar*: producto del tabaco sin combustión, exclusivamente para ser mascado. Los pedazos se ponen entre la mejilla y las encías; el jugo se escupe.
- *Tabaco de uso nasal*: un producto del tabaco sin combustión, que se puede administrar a través de la nariz.
- *Tabaco de uso oral*: todos los productos destinados al uso oral, con excepción de los productos de tabaco para inhalar o mascar, constituidos total o parcialmente por tabaco en forma de polvo, de partículas finas o en cualquier combinación de esas formas, en particular los presentados en sobres de dosis o en sobres porosos.
- Cigarrillos electrónicos: También llamados e-cigarettes, vaporizadores electrónicos o sistemas electrónicos de administración de nicotina. Son dispositivos calentados por medio de una resistencia, alimentada por una batería, con los que se inhala un vapor que comúnmente contiene nicotina, saborizantes y otras sustancias químicas.
- Productos de tabaco calentados (PTC): Son productos de tabaco que producen aerosoles con nicotina y otras sustancias químicas. Los PTC calientan el tabaco hasta 350 °C mediante sistemas de calentamiento alimentados por baterías. El sistema de calentamiento incorporado en un dispositivo puede ser una fuente de calor externa para vaporizar la nicotina de un cigarrillo específicamente diseñado (por ejemplo, iQOS y Glo), o una cámara de calentamiento sellada para vaporizar directamente la nicotina de la hoja de tabaco (por ejemplo, Ploom y Pax).



Figura 1.3. Productos derivados del tabaco.

1.1.5. Tabaquismo

La Organización Mundial de la Salud (OMS) estima que en la actualidad más de 1000 millones de personas fuman tabaco en todo el mundo y su consumo ocasiona la muerte de más de cinco millones cada año [3]. Como se muestra en la Figura 1.4, para el 2030 el tabaco se prevé que serán más de ocho millones de personas cada año y para finales de este siglo, podría haber ocasionado la muerte de 1000 millones de personas.

Universidad de Alicante

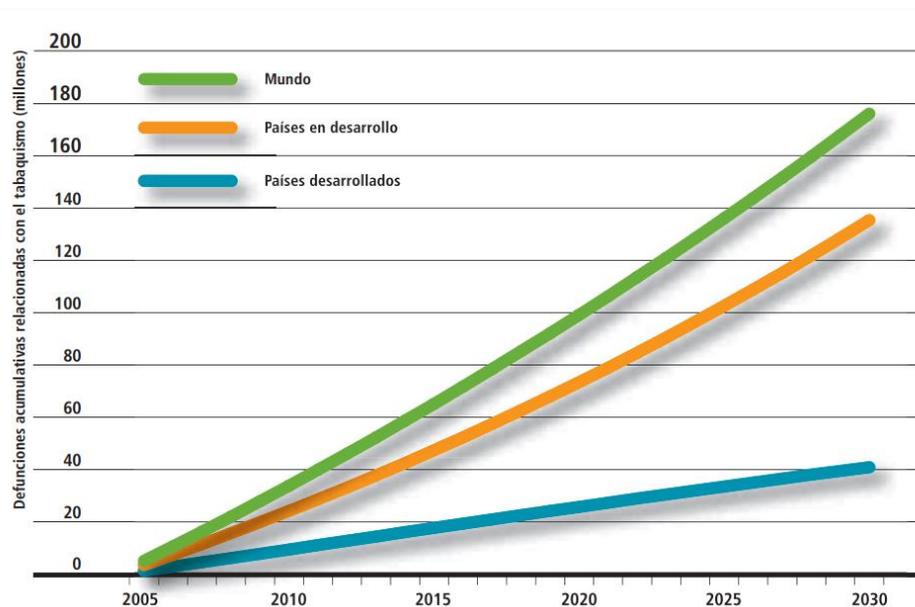


Figura 1.4. Mortalidad acumulativa relacionada con el tabaquismo, 2005-2030. Reproducida de [3].

Es por esto que en 2008, la OMS introduce el paquete de medidas **MPOWER** (*M*esure, *P*rotect, *O*ffer, *W*arn, *E*nforce, *R*aise) [3] como instrumento para ayudar a los países a aplicar medidas para reducir la demanda de productos de tabaco contenidas en el Convenio Marco para el Control del Tabaco. Este plan de medidas proporciona el entorno propicio para ayudar a los fumadores actuales a dejar el tabaco, proteger a las personas del humo ajeno e impedir que los jóvenes adopten el hábito.

Según el informe OMS sobre la epidemia mundial de tabaquismo de 2019 [4], aproximadamente 5000 millones de personas (alrededor del 65% de la población mundial) están protegidas por al menos una medida MPOWER en su máximo nivel de aplicación. Esta cifra se ha quintuplicado desde el 2007, cuando solo 1000 millones de personas estaban protegidas (Figura 1.5).

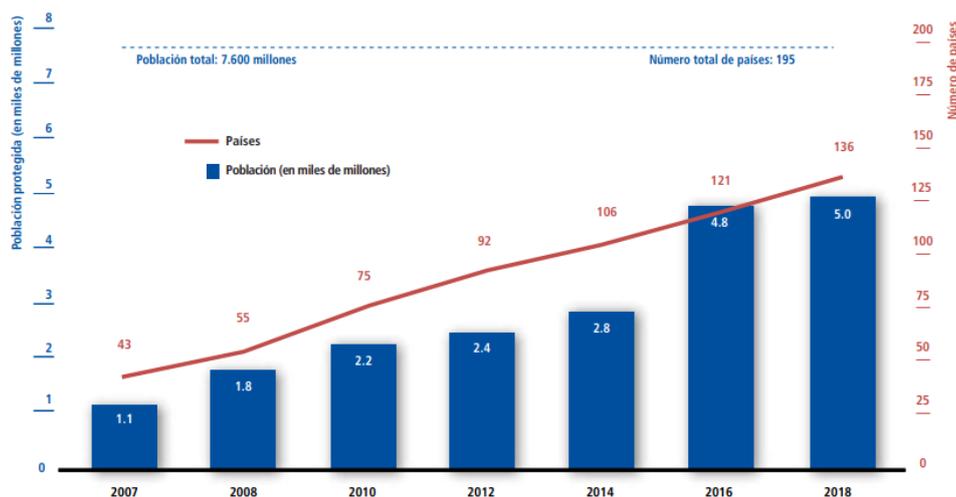


Figura 1.5. Evolución de población y países con al menos una política de control del tabaco. Reproducido de [4].

En la Figura 1.6 se muestra la situación de determinadas políticas de control del tabaco en el mundo en 2019, observándose que la mayoría de los países del mundo han prestado alguna atención a cada una de las medidas MPOWER, aunque todavía no hayan alcanzado el nivel de las mejores prácticas.

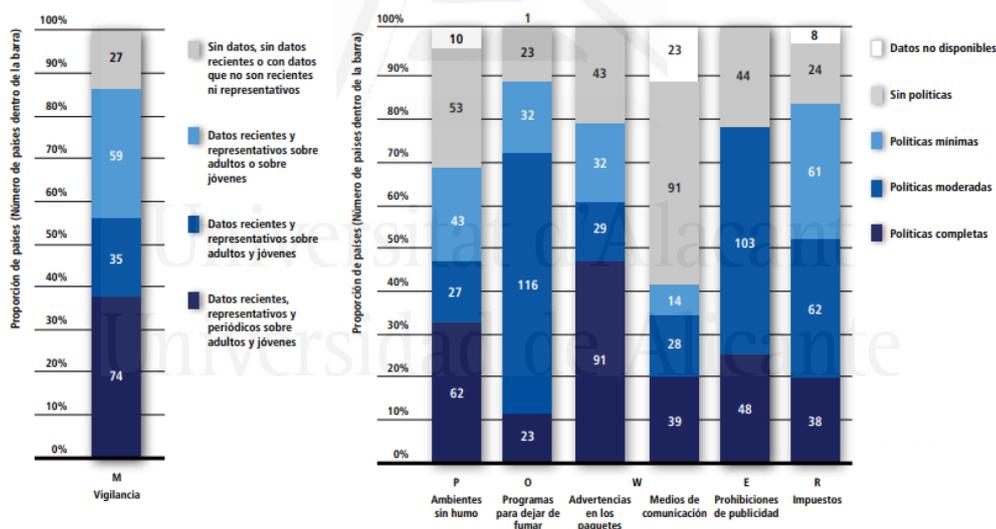


Figura 1.6. Situación de determinadas políticas de control del tabaco en el mundo en 2019. Reproducido de [4].

La prevalencia estandarizada de consumo de tabaco en los países europeos entre personas de 15 años o más [5] se muestra en la Figura 1.7. Donde se observa una mayor prevalencia del tabaquismo, de más del 30% en los países de Europa central y oriental, mientras que se notifican niveles inferiores al 20% en los países nórdicos y en Asia central (Uzbekistán), situando a España sobre la media europea con un 27.9%.

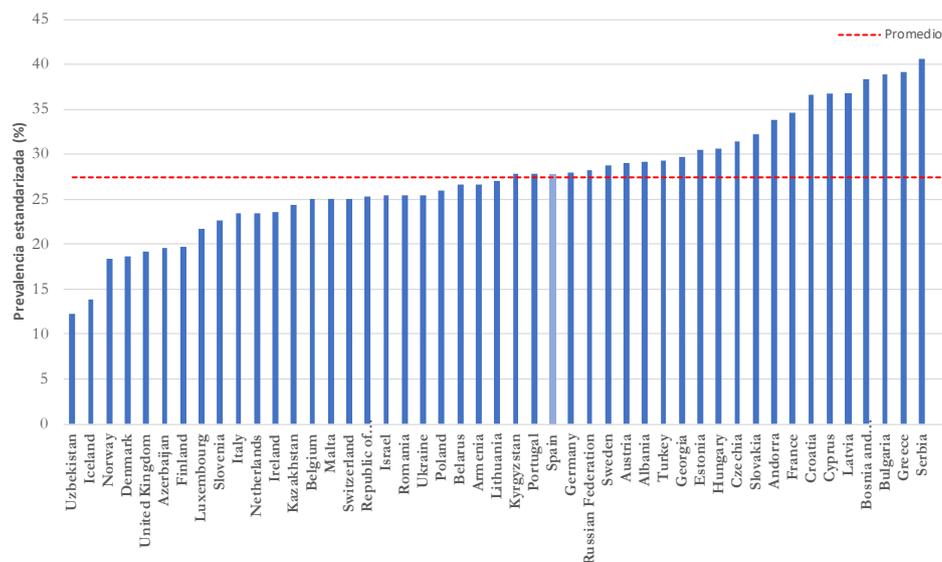


Figura 1.7. Prevalencia estandarizada de consumo de tabaco en los países europeos, entre personas de 15 años o más, estimaciones de 2018. Reproducido de [5].

Según los datos de la última Encuesta Nacional de Salud de 2017 (Figura 1.8) la prevalencia del consumo de tabaco en la población de 15 y más años es del 24,4%, lo que representa un marcado descenso respecto a la prevalencia de 1987 que fue del 38,4%. Además, el comportamiento es distinto en hombres y en mujeres, observándose en mayor porcentaje de fumadores varones que mujeres, aunque también se observa una mayor disminución de fumadores entre 1987 y 2017, la proporción de hombres que fuma a diario ha caído 27 puntos, mientras que la proporción de mujeres ha caído 2.

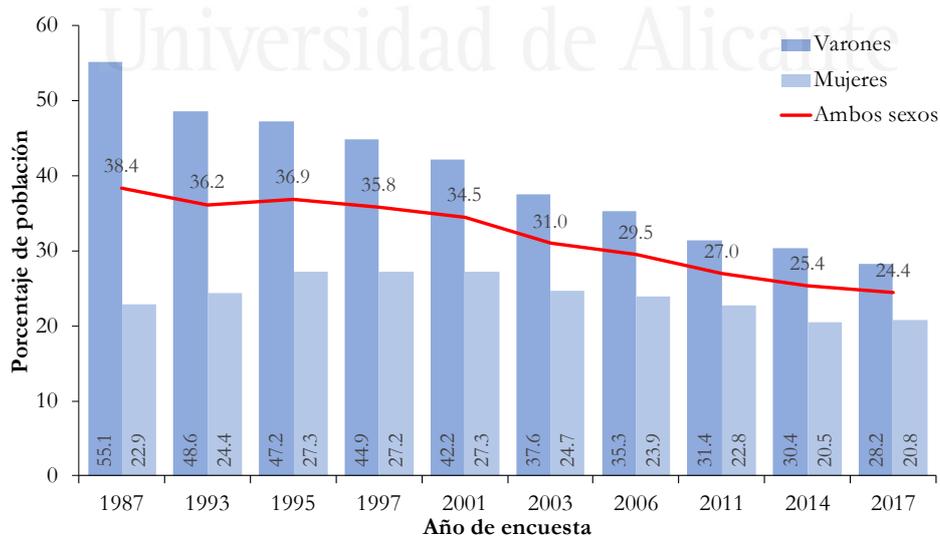


Figura 1.8. Evolución del consumo diario de tabaco en la población de 15 y más años según sexo, 1987-2017. Reproducido de [6].

1.1.6. Legislación

El uso y venta del tabaco se empieza a limitar en España con el Real Decreto 192/1988 del 4 de Marzo. En este Real Decreto, se prohíbe fumar en lugares donde exista mayor riesgo a la salud del trabajador y cualquier área laboral donde trabajen mujeres embarazadas. Además, también se prohíbe en centro públicos como centros docentes, salas de teatro y salas de uso público general.

En 2002 entra en vigor el Real Decreto 1079/2002, por el que se regulan los contenidos máximos de nicotina, alquitrán y monóxido de carbono de los cigarrillos, el etiquetado de los productos del tabaco, así como las medidas relativas a ingredientes y denominaciones de los productos del tabaco. El objeto de este Real Decreto es la incorporación al ordenamiento jurídico español de la Directiva 2001/37/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 5 de junio de 2001, relativa a la aproximación de las disposiciones legales, reglamentarias y administrativas de los Estados miembros en materia de fabricación, presentación y venta de los productos del tabaco. En este Real Decreto se limita el contenido por cigarrillo del alquitrán, nicotina y monóxido de carbono a 10 miligramos de alquitrán, 1 miligramo de nicotina y 10 miligramos de monóxido de carbono, medidos según las normas de la “International Organization for Standardization” (ISO) 4387, 10315 y 8454, respectivamente.

El 1 de enero de 2006 entra en vigor la Ley 28/2005, de 26 de diciembre, de medidas sanitarias frente al tabaquismo y reguladora de la venta, el suministro, el consumo y la publicidad de los productos del tabaco, esta ley implanta nuevas medidas de restricción del consumo en espacios determinados y de publicitación de los productos derivados del tabaco. Más tarde, se aprueba la Ley 42/2010 de 30 de diciembre que modifica la anterior y aplica medidas más restrictivas a la distribución y el consumo, prohibiendo fumar en espacios públicos.

Finalmente se aprueba en 2017 el Real Decreto-ley 17/2017, de 17 de noviembre, por el que se modifica la Ley 28/2005, para transponer la Directiva 2014/40/UE del Parlamento Europeo y del Consejo, del 3 de abril. Esta directiva pretende facilitar el buen funcionamiento del mercado interior de los productos del tabaco y de los productos relacionados, sobre la base de un nivel elevado de protección de la salud humana, así como dar cumplimiento a las obligaciones contraídas en el Convenio Marco de la Organización Mundial de la Salud para el Control del Tabaco. El ámbito de aplicación de la nueva directiva europea se extiende también a los

cigarrillos electrónicos, que deberán cumplir una serie de garantías. En esta directiva se hace referencia por primera vez a los productos que se pudieran generar durante la combustión de los aditivos, además de establecer la prohibición de la comercialización de los productos del tabaco con aroma característico (sabor u olor distinto del tabaco debido a algún aditivo, incluidos frutas, especias, caramelo, mentol...). Además, con respecto a los niveles máximos de emisiones, esta directiva establece que **“podría resultar necesario y adecuado en un futuro reducir los niveles de emisiones de alquitrán, nicotina y monóxido de carbono o fijar niveles máximos para otras emisiones de los productos del tabaco, habida cuenta de su toxicidad o de la adicción que provocan.”**

1.2. QUÍMICA DEL TABACO

1.2.1. Composición del tabaco

En 1960, se identificaron sobre 200 constituyentes químicos en la hoja del tabaco [7], y actualmente se han identificado más de 5500 [8].

La hoja del tabaco está compuesta principalmente por compuestos oxigenados (75,70%), seguida de los compuestos nitrogenados (12,98%), “compuestos varios” (10,61%, incluida la categoría "Otros" con un 1,21%) y, por último, los hidrocarburos (0,71%).

Dentro de los componentes que contienen oxígeno, la mayor subclase son los hidratos de carbono, con un 40,2%, distribuidos en 15,15% de azúcares, 12,12% de celulosas, 10,36% de pectinas y 3,03% de almidón.

En el tabaco hay un 9,8% de ácidos carboxílicos y un 9,0% de lípidos. Los compuestos fenólicos suponen un 8,3% de la masa seca del tabaco, mientras que alrededor del 2,25% del peso de los compuestos fenólicos es lignina. El resto del peso de la categoría oxigenada del tabaco se compone de alcoholes, fitoesteros (y sus derivados), aldehídos, cetonas, aminoácidos, ésteres, lactonas, anhídridos, quinonas y éteres, con niveles que van del 2,0% al 0,0001%.

Los principales compuestos nitrogenados del tabaco se pueden dividir en dos categorías, las proteínas y aminoácidos (6,4%) y los compuestos nitrogenados heterocíclicos, que incluye a los alcaloides del tabaco y derivados (6,5%). El resto del peso de los compuestos nitrogenados contenidos en el tabaco está compuesto por amidas, imidas, N-nitrosaminas, nitroalcanos,

nitroarenos, nitrofenoles, lactamas, oxazoles y azaarenos. La masa de todos estos compuestos restantes es sólo el 0,08% del peso seco del tabaco.

Los compuestos denominados como “componentes varios” son la tercera clase mayoritaria e incluye una amplia gama de clases químicas: compuestos azufrados (0.7%), halogenados (1.5%), metálicos, no metálicos e iones (7.2%). Los alquenos y alquinos (0,09%), los aromáticos monocíclicos (0,08%) y los aromáticos policíclicos (0,000002%) completan los demás hidrocarburos.

En la Figura 1.9 se muestra un resumen la composición química aproximada de las hojas del tabaco [8].

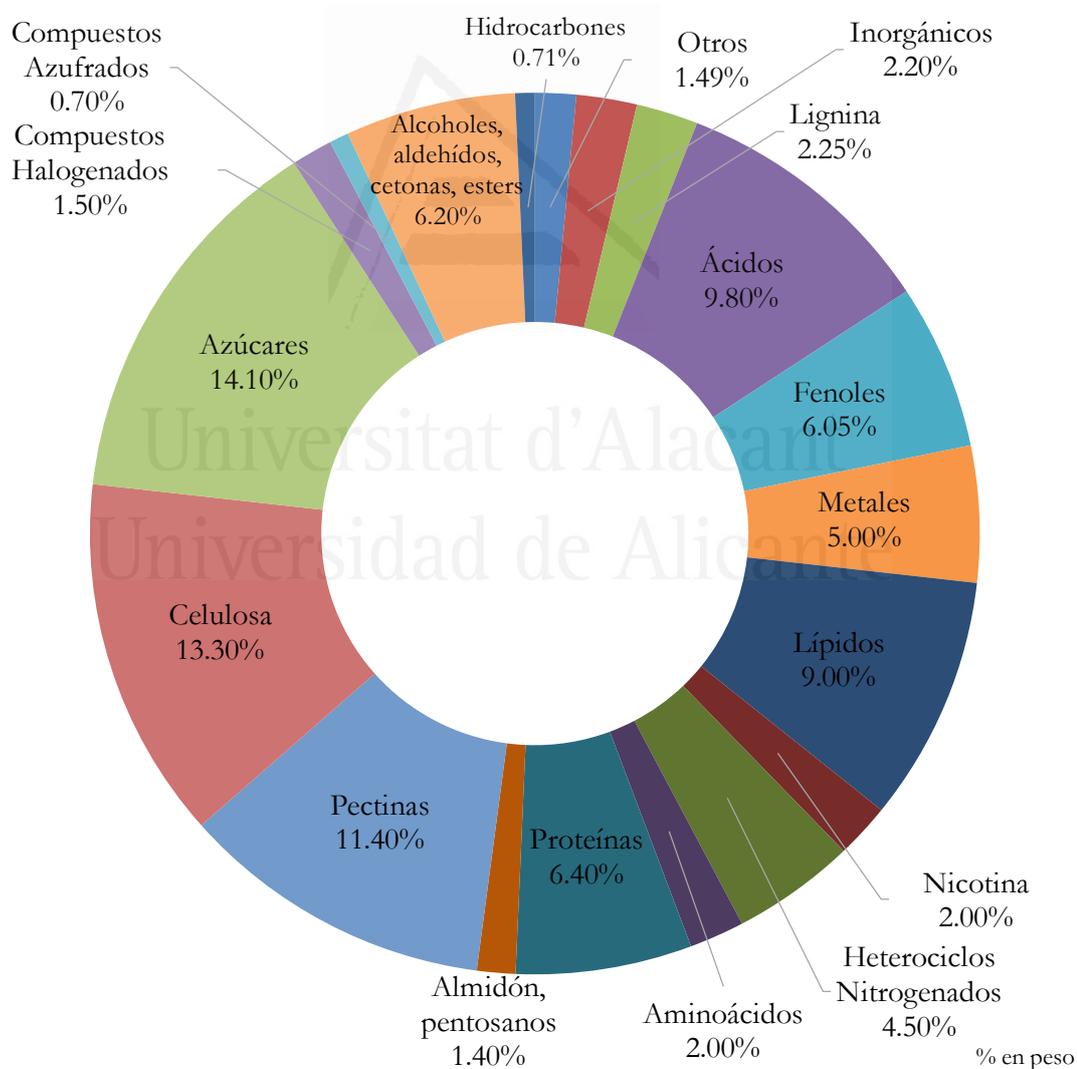


Figura 1.9. Composición química aproximada de las hojas de tabaco.

Tras el curado, se formula la mezcla de tabacos con hojas de diferente procedencia, se pican y se impregnan con una serie de aditivos, entre los que se encuentran los aromas (vainilla, cacao, caramelo, menta, etc.), agentes humectantes (glicerol o sorbitol), aglutinantes, cargas, etc. [9]. Llegando a suponer hasta un 25% del peso final del tabaco contenido en un cigarrillo. Un ejemplo de la composición química de una mezcla de tabaco para un cigarrillo se muestra en la Figura 1.10 [8].

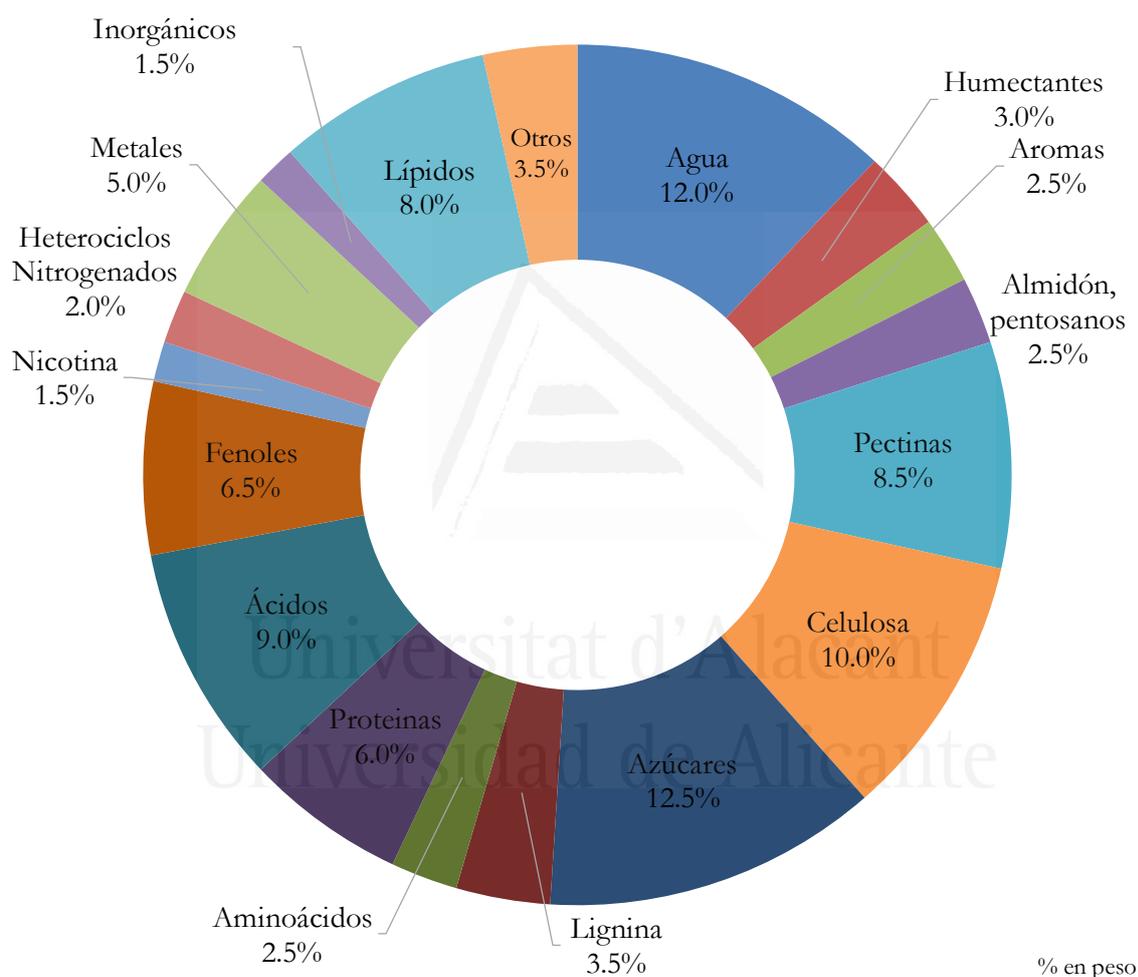


Figura 1.10. Composición química de una mezcla de tabaco para un cigarrillo.

1.2.2. Proceso de fumado

Durante el fumado del cigarrillo aparecen fenómenos de pirólisis-destilación y de combustión responsables de la formación del humo del tabaco, cuya mezcla de compuestos químicos es extraordinariamente compleja y está formada por más de 8000 compuestos diferentes [8].

Muramatsu [10] propone un esquema, véase Figura 1.11, de los diferentes procesos que tiene lugar durante el fumado. Debido a que en el interior de la zona de combustión hay un déficit de oxígeno, esta zona puede ser dividida en dos regiones: la zona de destilación-pirólisis endotérmica y la zona de combustión exotérmica:

En el *proceso de destilación-pirólisis*, cuando el tabaco se calienta, la humedad y los componentes volátiles se vaporizan o destilan. A continuación, se produce la pirólisis de los componentes del tabaco, generando varios volátiles, dejando un residuo carbonoso. En el *proceso de combustión*, este residuo carbonoso se oxida generando las cenizas, calor y productos gaseosos como CO, CO₂ y H₂O. Finalmente, parte de este calor generado se transfiere de nuevo a la zona de destilación-pirólisis, formando un ciclo de combustión autosostenida en el cigarrillo.

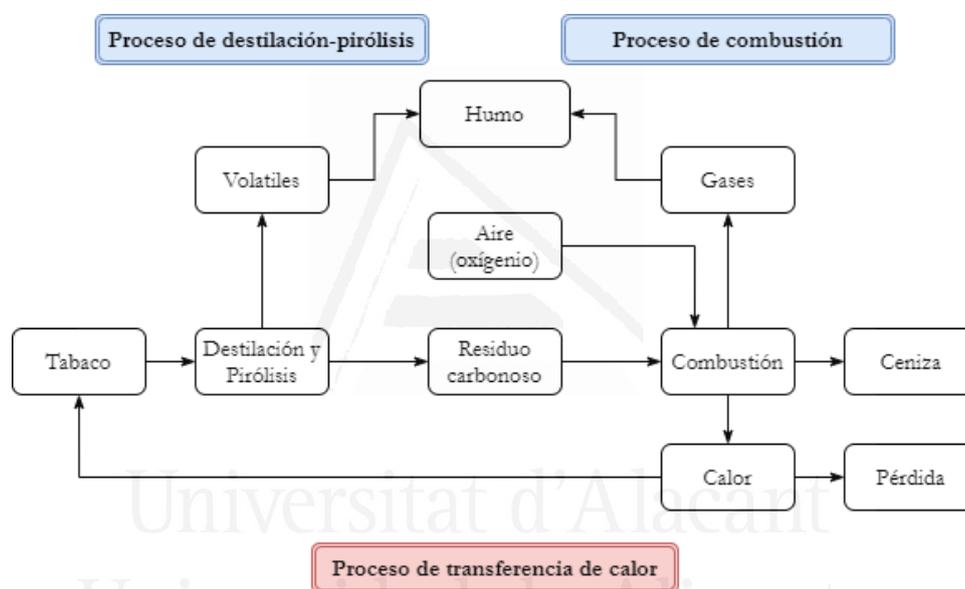


Figura 1.11. Esquema de los principales procesos que ocurren durante el fumado de un cigarrillo. Reproducida de [10].

La velocidad de combustión está controlada por la transferencia de oxígeno hacia la superficie del tabaco. Como se observa en la Figura 1.12a y 1.12b, durante la calada, las dos fases tienen distribuciones de temperatura diferentes cerca de la superficie, mientras que son similares (entre 800 y 850 °C) en la región central. La temperatura más alta de la fase sólida (> 900 °C) se produce en la periferia de la brasa, justo en la línea de combustión del papel, donde la entrada de aire es mayor. La temperatura del gas en la misma región es relativamente fría, variando entre 600 y

770 °C. Una vez finalizada la calada, ambas fases alcanzan el cuasi-equilibrio térmico en toda la brasa.

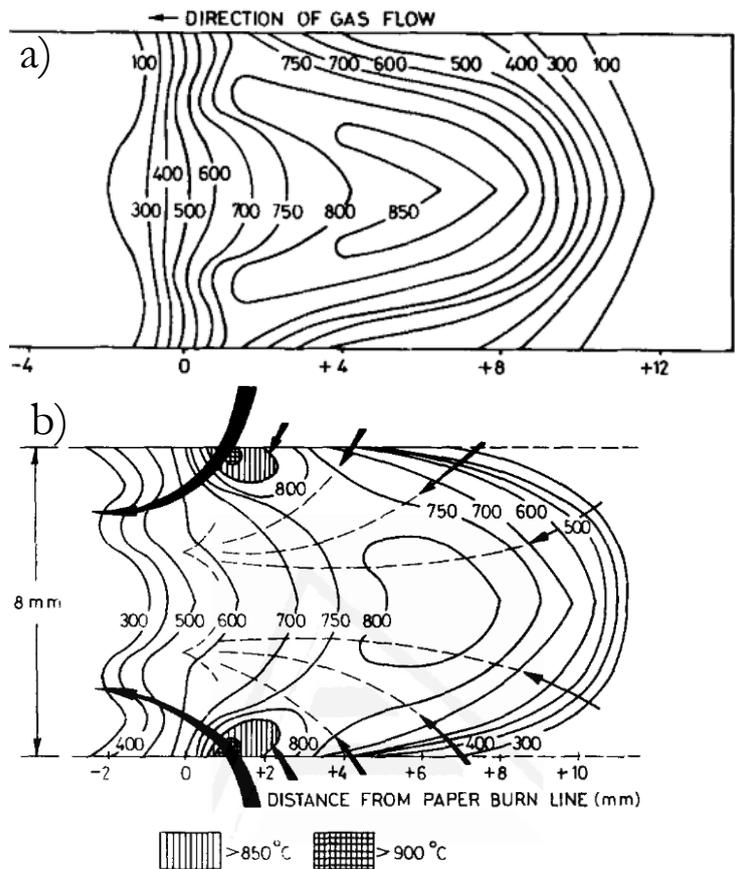


Figura 1.12. Distribución de temperaturas del a) gas y b) sólido en la brasa durante la calada. Reproducida de [11].

El humo formado cuando se aspira el aire a través de un cigarrillo se conoce como corriente principal (MainStream Smoke o MSS), es el humo que inhalan los fumadores. Por otro lado, el humo que sale del cigarrillo mientras está encendido se define como la corriente secundaria (SideStream Smoke o SSS). Tanto la MSS como la SSS están formadas por una fase vapor (también llamada fase gas) y por materia particulada en forma de aerosol, que se conoce comúnmente como TPM (Total Particulate Matter).

En un cigarrillo, la velocidad de combustión del tabaco está controlada por la tasa de transferencia de masa de oxígeno a la superficie del tabaco. La viscosidad y la velocidad de los gases en la zona de combustión aumentan con la temperatura, mientras que en la brasa hay una resistencia al flujo de gas relativamente alta. En consecuencia, durante una calada, el aire tiende a entrar en el cigarrillo por la base de la brasa, cerca de la línea de combustión del papel, donde

la resistencia a la combustión es menor, véase la Figura 1.12b. Durante la calada, la liberación de calor en la base de la brasa por la combustión exotérmica del tabaco es mayor que las pérdidas de calor, y las temperaturas periféricas de la fase sólida aumentan. Por tanto, es principalmente la periferia de la brasa la que avanza durante la calada. Además, a medida que avanza la calada, el volumen del cigarrillo consumido tiende a un valor constante, y una proporción cada vez mayor del humo principal está formada por el aire que ha entrado a través del papel y de la brasa.

El vapor que se forma de esta manera reduce su temperatura rápidamente hasta casi temperatura ambiente, diluyéndose con el aire que atraviesa el papel, de modo que una buena parte de estos compuestos rápidamente alcanzan la sobresaturación y condensan sobre las hebras del tabaco o sobre el aerosol ya formado. De esta forma, y mediante coalescencia, el tamaño de las partículas de aerosol crece. Aquellas que presenten un tamaño relativamente grande no podrán ser transportadas por la corriente de aire aspirado y condensarán, impactando sobre las hebras del tabaco. Todo este proceso se representa en la Figura 1.13.

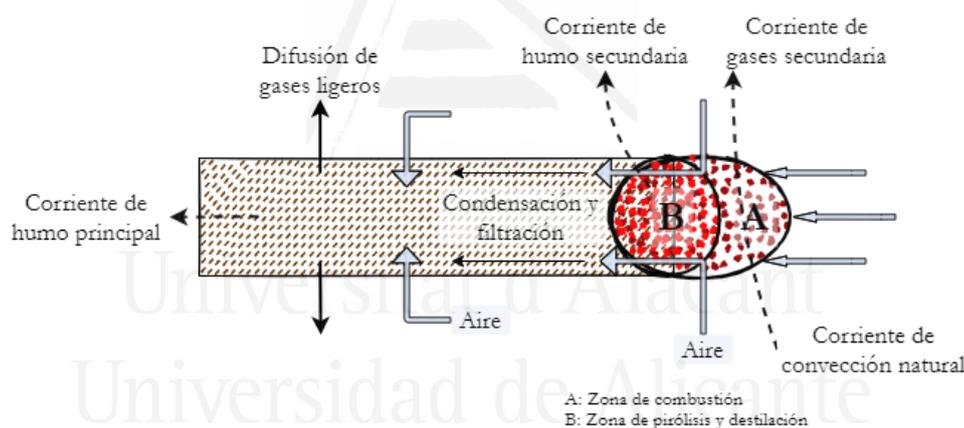


Figura 1.13 Representación de los procesos que tienen lugar durante la calada de un cigarrillo.

1.2.2.1. Fumado con máquina de fumar

A medida que la metodología analítica para el análisis del humo del tabaco se fue perfeccionando, surgieron las primeras sugerencias de que el humo del tabaco debería generarse mediante un método que imitara el comportamiento de un fumador habitual de la forma más completa y cercana posible. Esto desencadenó en el desarrollo de las máquinas analíticas de fumar. Actualmente se utilizan de dos tipos:

- Máquina de fumar lineal: Los cigarrillos se disponen horizontalmente en los puertos y realizándose simultáneamente la calada en todos los puertos y recogiendo los gases en trampas individuales o una trampa central. La Figura 1.14 muestra un ejemplo de máquina de fumar lineal con 8 puertos.



Figura 1.14. Máquina de fumar lineal de la marca Cerulean con 8 puertos.

- Máquina de fumar rotatoria: Los puertos para introducir los cigarrillos están dispuestos horizontalmente en el exterior de un anillo giratorio, que da una vuelta en un periodo de tiempo definido. El humo generado por todos los puertos se recoge en una trampa central. Cada vez que un puerto que contiene un cigarrillo se conecta a la trampa se produce la calada. La Figura 1.14 muestra un ejemplo de máquina de fumar rotatoria con 20 puertos.



Figura 1.15. Máquina de fumar lineal de la marca Cerulean con 20 puertos.

En cuanto a las condiciones de fumado, se han establecido tres métodos que se resumen en la Tabla 1.1, siendo las más utilizadas la ISO/FTC regido por la norma ISO 3308:2012 [12] y la “Canadian Intense” por Tobacco Reporting Regulations SOR/2000-273 [13].

Tabla 1.1. Métodos de fumado

Método	Organización	Parámetros de fumado
ISO / FTC	International Organization for Standardization / U.S Federal Trade Commission	Volumen de calada: 35 mL Duración de calada: 2 s Intervalo entre caldas: 60 s Bloqueo de ventilación: no
Canadian Intense	The Government of Canada	Volumen de calada: 55 mL Duración de calada: 2 s Intervalo entre caldas: 30 s Bloqueo de ventilación: 100%
Massachusetts / Texas	The Commonwealth of Massachusetts / State of Texas	Volumen de calada: 45 mL Duración de calada: 2 s Intervalo entre caldas: 30 s Bloqueo de ventilación: 50%

1.2.3. Composición de la corriente principal y toxicidad

De acuerdo con Rodgman y Perfetti [8], del análisis de la MSS de un cigarrillo de aproximadamente 1000 mg de tabaco y fumado con las condiciones marcadas por la norma FTC, se obtiene un total de 500 mg en el MSS. El 95.5% en peso obtenido forma la fase gas (VP) del humo, del cual el 59 % es N₂ y el 13% es O₂. El CO₂ supone un 12.5% y el CO del

4%. Finalmente, la fase gas está compuesta por otros compuestos de bajo peso molecular (1.5%) entre los que se encuentran hidrocarburos, aldehídos y cetonas, nitrilos, etc.

Por tanto, sólo el 4.5% en peso del humo generado es materia particulada (TPM). El alquitrán del humo del tabaco se define como la cantidad de TPM descontando los componentes la cantidad de agua y la nicotina. El agua supone el 15.6% de la TPM y la nicotina el 16.2%. Finalmente, el "alquitrán" es el 78.2% y está formado por gran variedad de compuestos entre los que se encuentra diferentes tipos de alcanos, ésteres, policíclicos aromáticos, furanos, piridinas, etc. La distribución y composición aproximada del MSS total del fumado de un cigarrillo se resumen en la Figura 1.16.

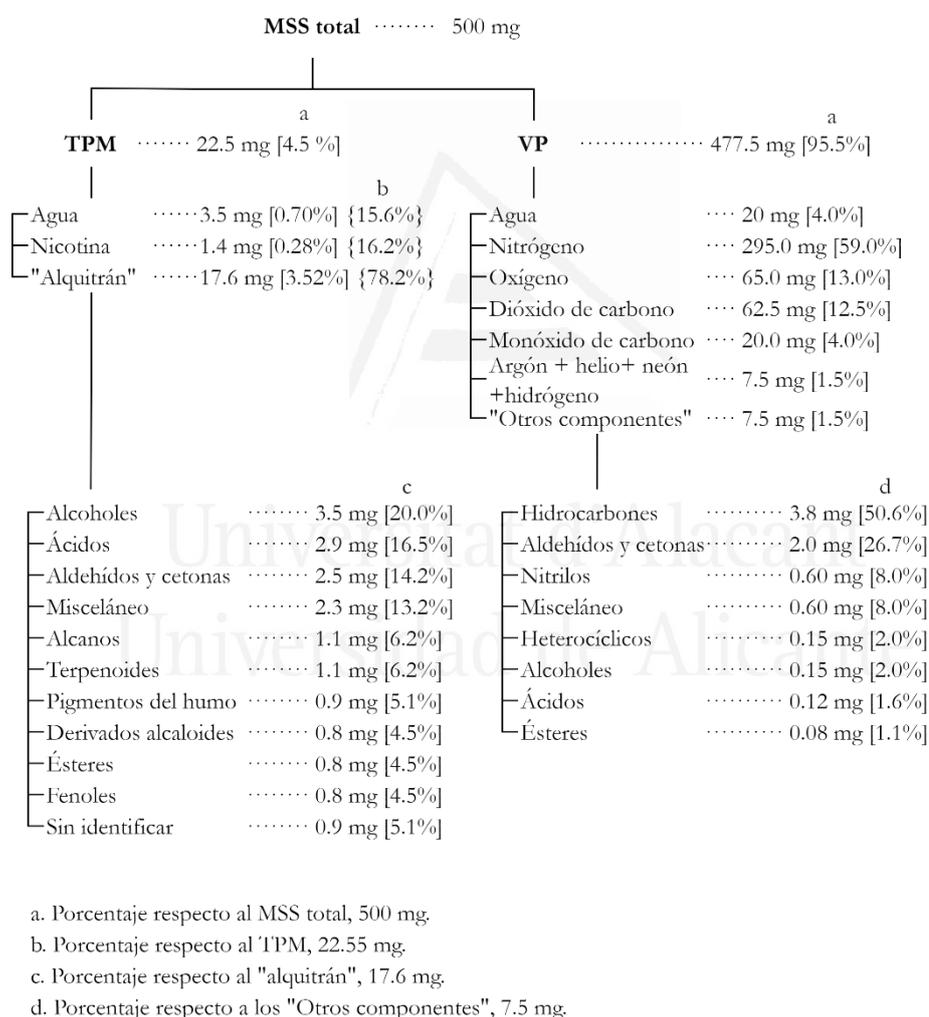


Figura 1.16. Distribución y composición aproximada de la MSS total del fumado de un cigarrillo.

Las sustancias que componen el humo del tabaco han sido analizadas y catalogadas debido al alto riesgo de toxicidad que suponen estas para la salud de las personas. La lista más conocida se publicó en 1998 como la lista de “analitos de Hoffmann” [14] que contiene los 82 compuestos que se consideró que deberían controlarse en el humo del tabaco debido a su toxicidad. Más tarde Fowles y Dybing [15] también publicaron una lista con 158 compuestos tóxicos presentes en el humo del tabaco, clasificando los compuestos tóxicos de acuerdo con su índice de riesgo de cáncer y por su riesgo de potenciar enfermedades diferentes al cáncer como enfermedades coronarias, pulmonares y cerebrovasculares.

Varias organizaciones gubernamentales empezaron a regular los compuestos tóxicos del tabaco, por ejemplo, el grupo de estudio de la OMS sobre la regulación de los productos del tabaco ha propuesto la reducción obligatoria de los niveles de emisión de los cigarrillos de nueve tóxicos específicos: CO, formaldehído, acetaldehído, acroleína, 1,3-butadieno, benceno, benzo[a]pireno, N-nitrosornicotina (NNN) y 4-(metilnitrosamino)-1-(3-piridil)-1-butanona (NNK) [16].

Por lado, la Administración de Alimentos y Medicamentos de los Estados Unidos (FDA) ha establecido una lista de componentes nocivos y potencialmente nocivos (HPHCs) en los productos del tabaco y humo del tabaco [17] siguiendo los siguientes criterios:

- Constituyentes identificados como cancerígenos, probables/posibles cancerígenos en humanos por la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC), la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) o el Programa Nacional de Toxicología;
- Componentes identificados por la EPA o por la Agencia para el Registro de Sustancias Tóxicas y Enfermedades (ATSDR) por tener efectos respiratorios o cardíacos adversos;
- Componentes identificados por la Agencia de Protección Ambiental de California como tóxicos para la reproducción o el desarrollo;
- Constituyentes que tienen evidencia de adicción;
- Componentes prohibidos en los alimentos.

Obteniendo un total de 93 HPHCs divididos entre cancerígenos, adictivos y tóxicos cardiovasculares, respiratorios y para la reproducción.

Las familias de compuestos que más contribuyen a estas listas son las nitrosaminas, los metales, los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) y la de los aldehídos, junto con otras pequeñas

moléculas orgánicas como el 1,3-butadieno o el benceno. La contribución al índice de riesgo de cáncer del humo de los cigarrillos de estas familias se muestra en la Figura 1.17 [15].

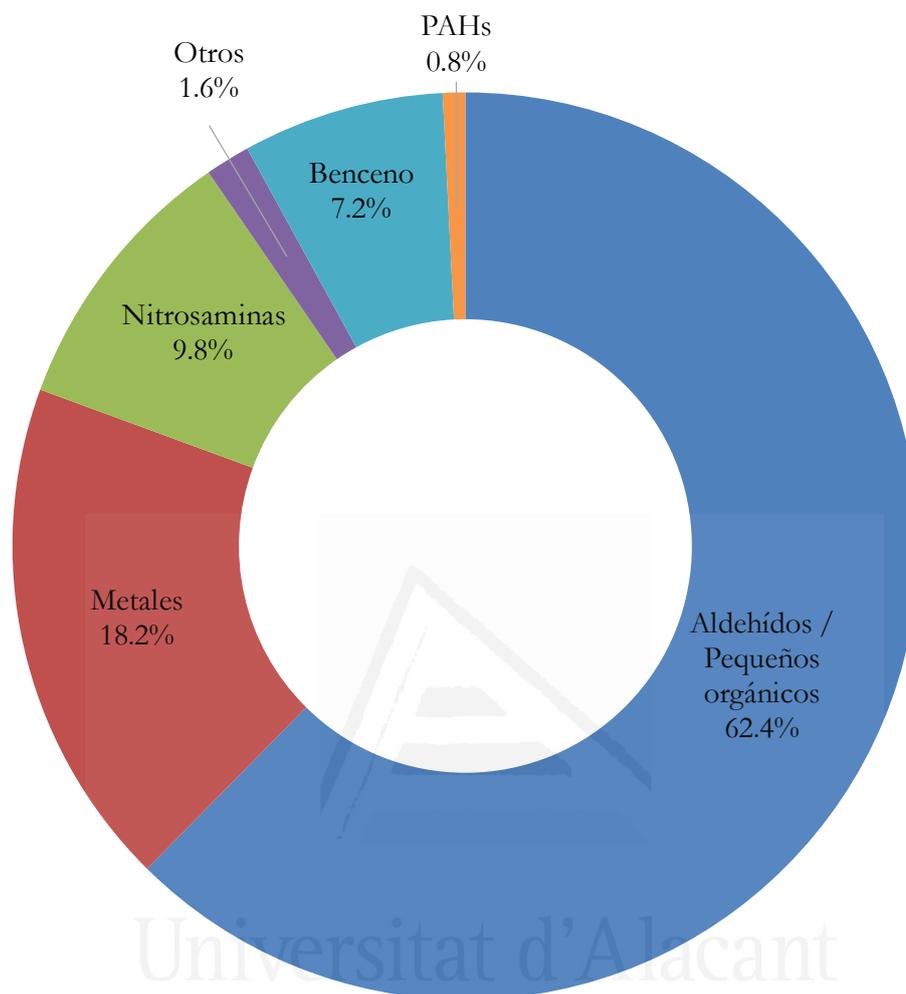


Figura 1.17. Contribución al índice de riesgo de cáncer del humo de los cigarrillos por clase química según la Agencia de Protección Ambiental de California.

1.3. ESTRATEGIAS PARA LA REDUCCIÓN TOXICIDAD DEL HUMO DEL TABACO

1.3.1. Reducción alquitrán / nicotina

Durante los años 60 y 70, expertos médicos recomendaron a los fumadores que no podían dejar de fumar que cambiaran a cigarrillos con menor contenido de alquitrán y nicotina [18]. Las tabacaleras por tanto se esforzaron en reducir los rendimientos de alquitrán y nicotina que producían sus cigarrillos. Los estudios realizados a lo largo de los años han demostrado que el empleo de diferentes tipos de filtros, la inclusión de ventilación en la zona de los filtros, la adición o eliminación de nicotina al tabaco, el empleo de papeles modificados con aditivos, y de diferentes tipos de tabaco, tabaco reconstituido, y de mezclas de tabaco, permiten a las tabaqueras controlar y reducir el contenido en alquitrán de los cigarrillos [19]. Estos cambios han permitido reducir en más de un 60% el contenido de alquitrán en el periodo del 1950-2000 (véase la Figura 1.18).

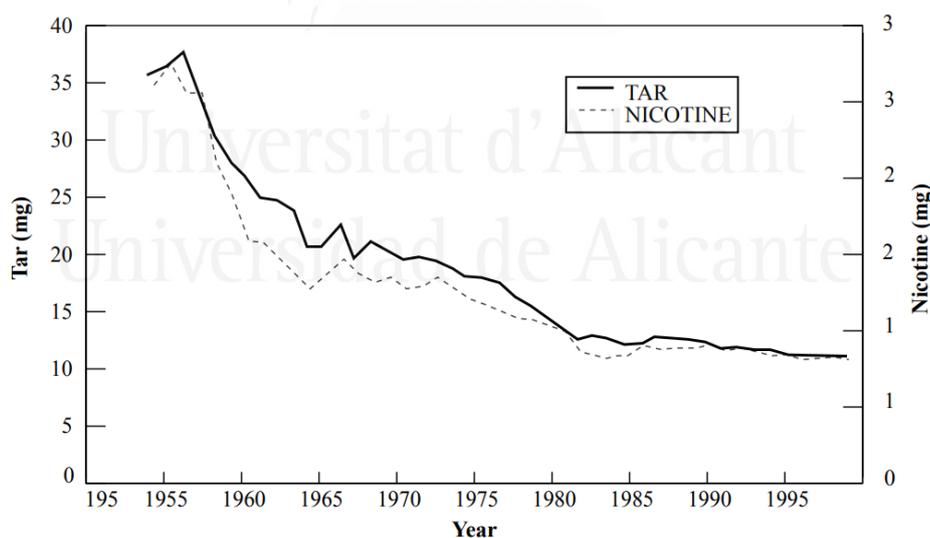


Figura 1.18. Valores de alquitrán y nicotina de cigarrillos estadounidenses obtenidos con el método de fumado FTC entre 1954-1998. Reproducida de [20].

Aunque los estudios epidemiológicos realizados por la comunidad científica apoyaban que los fumadores de cigarrillos con menor contenido en alquitrán presentaban menor riesgo de

contraer cáncer y otras enfermedades asociadas al tabaquismo. Otros estudios realizados apuntan que no se aprecia una reducción significativa de la enfermedad en los consumidores de cigarrillos de bajo contenido en alquitrán [20,21]. Principalmente debido al “mecanismo de compensación”, según el cual los fumadores modifican sus hábitos de fumado para conseguir siempre la misma cantidad de nicotina (frecuencia entre caladas, volumen aspirado, número de cigarrillos), (véase la Figura 1.19).

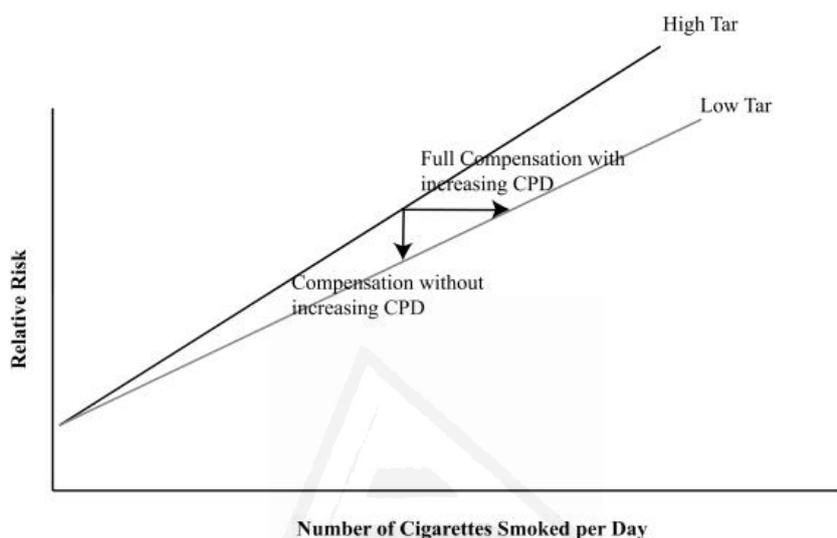


Figura 1.19. Efecto del aumento del número de cigarrillos fumados por día al cambiar a cigarrillos de bajo contenido en alquitrán en la medición del riesgo relativo en estudios epidemiológicos. Reproducida de [20].

Por tanto, posteriormente se postuló una alternativa impulsada por algunas empresas tabaqueras [20–22], que consistió en el desarrollo de cigarrillos de relación alquitrán/nicotina (A/N) reducida. Siendo la nicotina el componente más adictivo del humo y encontrándose la mayoría de los compuestos tóxicos en el alquitrán, los fumadores de cigarrillos con A/N reducida inhalarían menor cantidad de alquitrán manteniendo la cantidad de nicotina demandada.

Por otro lado, también han surgido otros estudios cuyo objeto es justo el contrario; reducir la cantidad de nicotina, manteniendo el alquitrán (aumentar la relación A/N). Esta hipótesis se basa en que al reducir la cantidad de nicotina inhalada, es más fácil para los fumadores dejar de fumar o al menos reducir la cantidad de cigarrillos consumida [21] lo que contradice la idea anterior basada en el “mecanismo de compensación”. Todo esto lleva a una gran controversia entre estudios.

1.3.2. Reducción compuestos tóxicos del humo del tabaco.

Otra vertiente que ha sido promovida por la comunidad científica ha sido la reducción selectiva de los compuestos considerados más tóxicos. Aunque esta sería la situación ideal desde el punto de vista de la incidencia en las enfermedades derivadas del tabaquismo, desde el punto de vista técnico es muy complicada debido a la complejidad de la matriz en la que se encuentran estos compuestos además de encontrarse presentes algunos de ellos en cantidades muy pequeñas (nanogramos por cigarrillo).

Los trabajos que buscan la reducción selectiva se han basado en el empleo de filtros que eliminan o reducen la presencia de algunas sustancias, modificaciones en el diseño del cigarrillo, la extracción de los precursores de los compuestos tóxicos de la hoja o la adición de sustancias que modifican la combustión del tabaco [21,23]. Un ejemplo de estas prácticas se muestra en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2. Ejemplos de tecnologías utilizadas para reducir las emisiones de sustancias tóxicas del humo del tabaco. Reproducida de [23].

Toxicant	Examples of technologies examined to reduce emissions
NNN, NNK	Reduce combustion gas exposure at flue curing Switch to blend consisting primarily of flue-cured tobacco Decrease nitrogen fertilisation of Burley tobacco fields Improve curing and storage conditions for air-cured tobacco to decrease microbial activity
Acetaldehyde	Reduced sugar content Charcoal filter Filter additives (bauxite; Duolite; hydrogen peroxide) Higher paper porosity
Acrolein	Reduced humectant (particularly glycerol) content Charcoal filter
Formaldehyde	Reduced sugar content Charcoal filter Higher paper porosity Urea/glycine rod additives Aminopropylsilane-silica gels in filter
Benzene	Charcoal filters Reduce tobacco mass
Benzo[a]pyrene	Extraction of tobacco Increased nitrate content of tobacco rod Rod additives (palladium/nitrate salts) Filter additives
1,3-Butadiene	Charcoal filters Extraction of tobacco
Carbon monoxide	Filter additives (platinum; haemoglobin; manganese dioxide) Molecular sieves Increased paper porosity

Siguiendo esta línea, se ha estudiado también el efecto de catalizadores, incluidos en el filtro o mezclados con el tabaco, siendo capaces de reducir el contenido de alquitrán, y en algunos casos también de manera selectiva los compuestos carbonílicos, aromáticos y PAH.

1.3.2.1. Uso de materiales mesoporosos

Los materiales mesoporosos son materiales con poros en el rango de 2-50 nm según la clasificación de la IUPAC [24] donde:

microporos tienen un diámetro < 2 nm

mesoporos tiene un diámetro entre 2 y 50 nm

macroporos tienen un diámetro > 50 nm

Los poros pueden tener distintas formas, como esférica o cilíndrica, y estar dispuestos en diversas estructuras, véase la Figura 1.20.

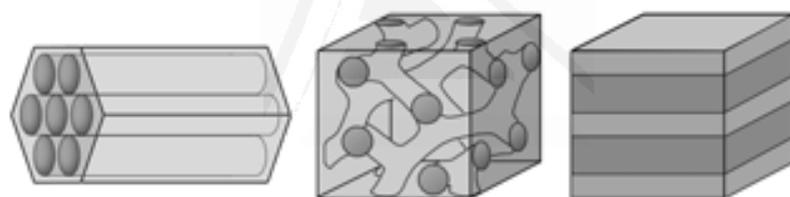


Figura 1.20. Diferentes estructuras de los poros de materiales mesoporosos. Reproducida de [25].

Los materiales mesoporosos pueden tener una amplia gama de composiciones, pero principalmente consisten en óxidos como SiO_2 , TiO_2 , ZnO_2 , Fe_2O_3 o combinaciones de óxidos metálicos [25–27]. La síntesis de este tipo de materiales se basa en un proceso “sol-gel” donde el precursor inorgánico precipita sobre el surfactante que actúa como plantilla y dirige la formación de la estructura. El surfactante genera micelas que a través de un proceso de autoensamblaje supramolecular forman la plantilla sobre la que condensa el precursor [28]. Finalmente, el surfactante restante es eliminado por calcinación. Las etapas principales los mecanismos de formación de estos compuestos se muestran esquemáticamente en la

Figura 1.21.

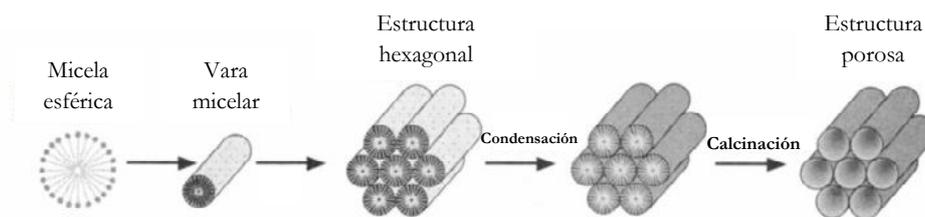


Figura 1.21. Ilustración del mecanismo de formación sugerido por Beck *et al.* [29]

En 1998 se sintetizaron las primeras sílices mesoporosas con polímeros tribloque no iónicos por Zhao *et al.* [30,31]. Estos materiales se denominaron SBA-X (Santa Barbara Amorphous) donde X es un número que corresponde a la estructura de poros y al tensioactivo utilizado.

La SBA-15 es una sílice mesoporosa (SiO_2) que tiene poros cilíndricos dispuestos en un orden hexagonal sintetizados con el polímero tribloque pluronic P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$). Para este material, el tamaño de poro se refiere a la anchura de los poros cilíndricos, que puede ajustarse entre 4 y 30 nm [30–32], aunque son raros los tamaños de poro superiores a 12 nm. La longitud de los poros varía de ~ 200 nm [33] a varias micras. Alrededor de cada mesoporo hay una red microporosa llamada corona [34,35], véase la Figura 1.22. Esta red interconecta los mesoporos entre sí y es responsable de la elevada superficie ($400\text{--}900$ m^2/g) de la SBA-15.

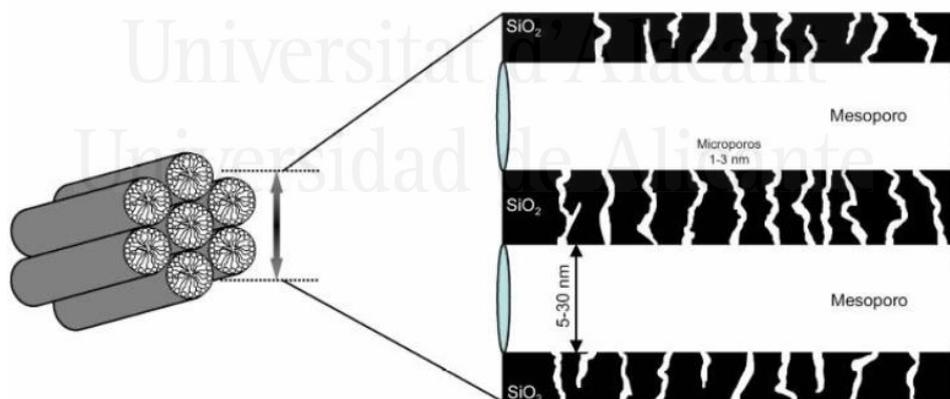


Figura 1.22. Canales meso y microporosos que conforman el material SBA-15. Reproducido de [36].

Li *et al.* [37] describieron el uso de nanopartículas de Fe_2O_3 , CuO , TiO_2 , Al_2O_3 , para aumentar el grado de conversión de CO a CO_2 y disminuir la cantidad de NO . Lin *et al.* [38] estudiaron el efecto de varios catalizadores tales como NaZSM-5, NaY, MCM-41 o SBA-15 en la reducción de

nitrosaminas (TSNAs), CO y TPM en la corriente principal del humo del tabaco. Cvetovic *et al.* [39] utilizaron la zeolita Cu-ZSM-5 para disminuir el NO y NO_x del humo del tabaco.

Dentro del Grupo de Pirólisis y Procesado de Polímeros, del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Alicante, en 2004 se pensó en mezclar los catalizadores que se estaban empleando en la pirólisis de polímeros sintéticos, tales como HZSM-5, HUSY, H β y MCM-41, con tabaco.

Se estudió el efecto de la adición de catalizadores HUSY, H β , MCM-41, SBA-15 sobre el humo de distintas marcas comerciales de cigarrillos [40,41] y de tabaco de liar [42]. También se estudió el efecto de la concentración de MCM-41 y SBA-15 en el tabaco [43]. De los estudios realizados se solicitaron dos patentes [44,45], obteniéndose resultados mejores al utilizar el catalizador mesoporoso tipo SBA-15, debido a su morfología fibrosa y baja densidad aparente, la cual le otorga una mejor adherencia y contacto al tabaco y maximiza el contacto con la materia particulada durante el fumado. Con concentración nominal del 8%, se obtuvieron reducciones del: 42% de CO, 90% de TPM, 51% de propionaldehído, 53% de acetaldehído, 83% de nicotina, y desaparición de los demás compuestos [45]. Se ha realizado también una tesis doctoral donde se estudió la influencia de las variables de síntesis de la SBA-15 en sus propiedades y su efectividad como catalizador para reducir la toxicidad del humo del tabaco [46].

En general, se observó que el empleo de estos materiales puede ser muy beneficioso para la salud, ya que reduce la concentración de compuestos tóxicos producidos durante el proceso, lo que puede ser una ventaja tanto por el fumador pasivo como por el fumador activo.

1.3.3. Cigarrillos que se calientan, pero no se queman

Otra iniciativa que se desarrolló en los años 90 fueron los cigarrillos que calentaban tabaco en lugar de quemarlo, conocidos como cigarrillos HNB (Heat-Not-Burn). En este tipo de cigarrillos tiene lugar un calentamiento del tabaco en lugar del proceso de combustión, alcanzándose temperaturas muy inferiores (<350 °C), de modo que los productos que forman el humo proceden en su mayor parte de la evaporación de volátiles del tabaco y una pequeña parte de la pirólisis del mismo. Por lo que se obtienen una composición química mucho menos compleja y se elimina prácticamente la generación de CO, reduciendo hasta un 50% dos terceras partes de los componentes del aerosol y muchos compuestos en un 90%, aunque aumenta la formación de formaldehído [47–49].

Al principio este tipo de cigarrillos tuvo un rechazo por los fumadores ya que detectaban dificultades en la aspiración del humo, no les gustaba su sabor o rechazaban el dispositivo empleado para calentar. Las tecnologías se fueron actualizando, y actualmente la empresa Philip Morris International (PMI) tiene en circulación los cigarrillos IQOS (I Quit Ordinary Smoking). Estos cigarrillos se basan en la tecnología THS2.2 (Tobacco Heating System), donde el tabaco es calentado mediante una resistencia que se inserta dentro del tabaco, véase la Figura 1.23. Otra marca desarrollada por la British American Tobacco (BAT) es los cigarrillos Glo basados en su tecnología THP1.0, donde el tabaco es calentado externamente con una resistencia, véase la Figura 1.23.

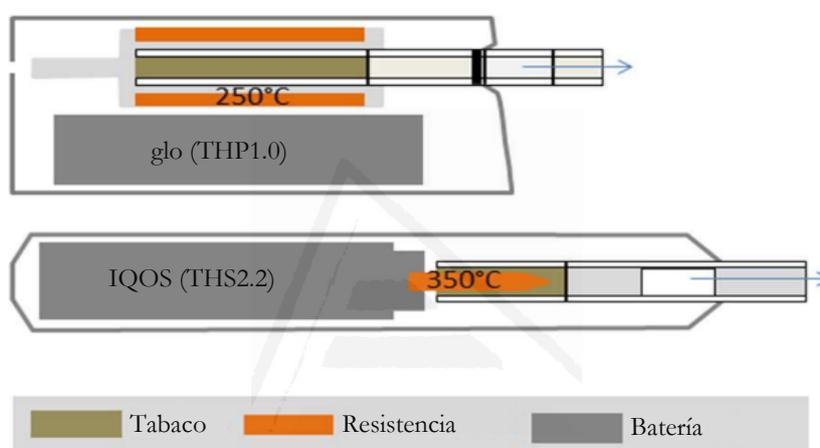


Figura 1.23. Esquema de los cigarrillos THP1.0 de BAT y THS2.2 de PMI. Reproducido de [50].

El tabaco utilizado en los sistemas HNB también difiere de las de los cigarrillos convencionales y entre las propias marcas de HNB. Estos tabacos están formulados para ser capaces de formar el aerosol a temperaturas bajas/moderadas, para lo que incluyen proporciones relativamente grandes de sorbitol o glicerol y una proporción elevada de tabaco reconstituido al que, en algunos casos, se le añaden aromas y nicotina libre [51,52].

La Japan Tobacco International (JTI) también tiene su dispositivo denominado como Ploom TECH. Este dispositivo tiene un diseño híbrido, en el que un líquido (usualmente glicerina) es calentado para formar un aerosol, que pasa a través del tabaco extrayendo el sabor y nicotina, reduciendo según JTI hasta un 99% de los compuestos. La Figura 1.24 muestra un esquema del funcionamiento de este tipo de dispositivos.

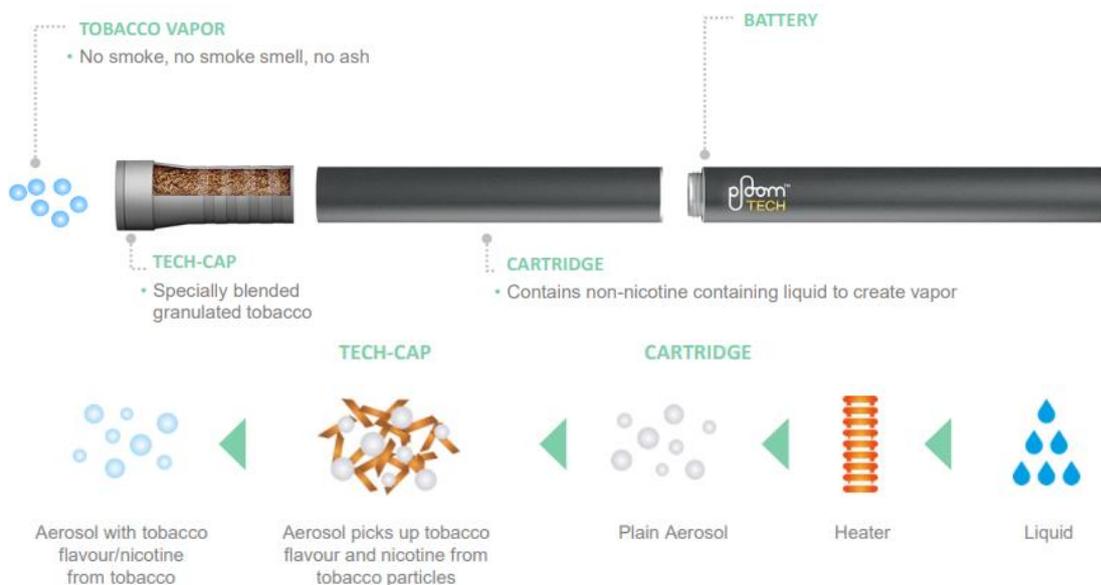


Figura 1.24. Esquema del dispositivo Ploom TECH de la empresa JTI. © Copyright JTI

2. OBJETIVOS



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

2. OBJETIVOS

En el grupo de investigación de Procesado y Pirólisis de Polímeros se ha estudiado el efecto de diversos catalizadores en la composición de los humos del tabaco. Entre ellos, la SBA-15 ha resultado ser uno de los más efectivos, conduciendo a una importante reducción de la toxicidad de los humos del tabaco. También se ha estudiado el efecto sobre la nicotina, las nitrosaminas específicas del tabaco y varios aditivos del tabaco, conduciendo a la elaboración de una tesis doctoral. Asimismo, recientemente se presentó la tesis sobre el estudio de la influencia de en las variables de síntesis de la SBA-15 en sus propiedades y su efectividad en la reducción de la toxicidad del humo del tabaco y su posterior escalado del proceso de síntesis.

Aunque se ha visto la eficacia de este tipo de catalizador, todavía se desconocen las condiciones en las que esté es más eficaz y el porqué. Por tanto, los objetivos concretos del presente trabajo se centran en:

Profundizar en el estudio de los mecanismos de acción de los catalizadores (SBA-15) sobre el tabaco, con lo que disponer de bases más sólidas para el diseño de nuevos catalizadores para reducir la toxicidad de los humos del tabaco.

Este objetivo general se puede dividir a su vez en los siguientes objetivos específicos.

- Continuación de la actualización bibliográfica sobre los procesos de pirólisis de tabaco y aditivos, catalizadores para la reducción de toxicidad de los humos del tabaco y temas relacionados.
- Aplicación de la técnica Py/EGA-GC/MS para el estudio de la influencia de la concentración de los componentes de la mezcla y la velocidad de calefacción.
- Aplicación de la técnica Py/EGA-GC/MS para el estudio de la influencia de la temperatura en las reacciones de la TPM y la TPM depositada sobre el catalizador.
- Análisis y comparación de los resultados obtenidos por las técnicas de pirólisis utilizadas con los resultados obtenidos en experimentos de fumado.

3. METODOLOGÍA



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

3. METODOLOGÍA

En este capítulo se van a describir las características de los materiales empleados en cada uno de los estudios realizados, así como los equipos en las que se han llevado a cabo los experimentos. Además, se hace una descripción de los experimentos y de los métodos analíticos utilizados.

3.1. MATERIALES EMPLEADOS

3.1.1. Tabacos

El tabaco referencia utilizado en todos los estudios ha sido el 3R4F del Centro para Productos de Tabaco Referencia (CPTR) de la Universidad de Kentucky. El CPTR ofrece productos de referencia del tabaco como estándares para las investigaciones no clínicas desde 1968. La misión principal del CTRP es diseñar y suministrar productos de tabaco de referencia certificados y dirigir un programa de ensayos de aptitud para atender mejor las necesidades de la industria de la investigación del tabaco.

El cigarrillo de referencia 3R4F de Kentucky ha sido empleado por nuestro grupo de investigación en diversos estudios previos [43,53–55] y se ha utilizado regularmente en ensayos para el análisis de los componentes del de la corriente principal del humo del tabaco [56–58], o en el desarrollo de nuevos métodos de análisis [59–61], como comparador para los análisis de cigarrillos [42,62–64] o productos del tabaco calentados [48,65–67]. Además, se ha utilizado en nuevos productos del tabaco y cigarrillos electrónicos [68–71] y como comparador para ensayos toxicológicos [72–75].

Las principales características de los cigarrillos 3R4F del CPTR de la Universidad de Kentucky, así como la composición general de los productos obtenidos al fumar [76] se muestran en las Tablas 3.1 y 3.2.

Tabla 3.1. Composición del cigarrillo de referencia 3R4F

Resumen de la mezcla	3R4F (%)
Virginia	35.41
Burley	21.62
Maryland	1.35
Oriental	12.07
Reconstituido	29.55
Glicerina	2.67
Azucares	6.41

Tabla 3.2. Resultados del fumado del 3R4F.

Número de caladas	9
Materia particulada total (TPM)	11.0 mg/cig.
“Alquitrán”	9.4 mg/cig.
Nicotina	0.73 mg/cig.
Monóxido de carbono	12.0 mg/cig.

Además del tabaco de referencia 3R4F también se han utilizado 4 tipos de tabaco diferenciados por el tipo de curado que se listan a continuación:

- Tabacos molidos del CPTR (Figura 3.1).
 - “RT2” tabaco curado en atmósfera artificial (Virginia)
 - “RTDFC” tabaco curado al fuego (Kentucky)
- Tabacos de la empresa Altadis S.A. en hoja (Figura 3.2):
 - Tabaco curado al sol (Oriental)
 - Tabaco curado al aire (Burley)

Todos los tabacos además han sido molidos y tamizado con un tamaño de partícula menor que 70 μm para evitar la heterogeneidad asociada a la fibras del tabaco.



Figura 3.1. Tabacos molidos “RT2” y “RTDFC” del CPTR de la Universidad de Kentucky.



Figura 3.2. Tabacos en hoja tipo Oriental y Burley de la empresa Altadis S.A.

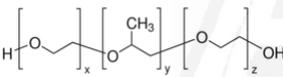
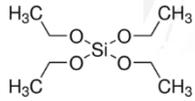
3.1.2. Catalizador Mesoporoso (SBA-15)

Como catalizador se ha seleccionado el silicato mesoporoso tipo SBA-15 que ha sido sintetizado como parte del trabajo experimental desarrollado durante la presente tesis doctoral. A continuación, se expone el procedimiento llevado a cabo para la síntesis del silicato mesoporoso tipo SBA-15 con una morfología fibrosa y su caracterización.

3.1.2.1. Síntesis

Los reactivos empleados en la síntesis de la SBA-15 y sus características se muestran en la Tabla 3.3:

Tabla 3.3. Reactivos empleados en la síntesis de SBA-15.

Nombre	Estructura	Características	CAS	Casa comercial
Pluronic P-123 ¹		M _n medio ~5,800 g/mol	9003-11-6	Merck
TEOS ²		Pureza ≥99.0%	78-10-4	Wacker
Ácido clorhídrico	$\text{H} - \text{Cl}$	37% p/p	7647-01-0	Merck

1. 20:70:20 (EO:PO:EO). Copolímero de Poli(óxido de etileno)-Poli(óxido de propileno)-Poli(óxido de etileno)

2. Tetraetil ortosilicato

La muestra fue sintetizada siguiendo el procedimiento descrito por Zhao *et al.* [77]. Donde 4 g de Pluronic P-123 se disuelven en 30 ml H₂O destilada y 120 ml HCl 2M durante 1 hora a 40 °C. A continuación, se añade 8.4 g de TEOS y se mantiene en agitación magnética (700 rpm) a 40 °C durante 24 h. Finalizado el tiempo de síntesis, la mezcla obtenida se pasa a un bote de plástico hermético y se somete al proceso de hidrotérmal en estufa durante a 100 °C durante 24 horas. Una vez finalizado, se filtra y lava la torta con H₂O destilada para eliminar la acidez restante. A continuación, se seca la torta durante a 100 °C durante 1 hora y después se procede a la eliminación del surfactante restante (P123) mediante calcinación a 550 °C durante 5h. La SBA-15 se tamiza para obtener un tamaño de partícula inferior a 70 μm.

3.1.2.2. Caracterización

No existe una técnica de análisis universal que proporcione toda la información necesaria para caracterizar un material poroso. Normalmente se utiliza la fisisorción de N_2 , de donde se obtiene el área superficial, el tamaño de poro, el volumen de poro. La difracción de rayos X que permite obtener parámetros relativos al ordenamiento espacial y espesor de pared de los poros. La morfología superficial del material es obtenida mediante la microscopía electrónica de barrido.

- **Difracción de Rayos X**

La Difracción de Rayos X (DRX) está basada en las interferencias ópticas que se producen cuando una radiación monocromática atraviesa una rendija de espesor comparable a la longitud de onda de la radiación. Los rayos X tienen longitudes de onda del mismo orden que las distancias interatómicas de los componentes de las redes cristalinas. Al ser irradiados sobre la muestra a analizar, los rayos X se difractan con ángulos que dependen de las distancias interatómicas. Al incidir un haz de rayos X sobre un material sólido, parte de este haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto, pero el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción, que tiene lugar si existe una disposición ordenada de átomos. La periodicidad de los planos de la red da lugar a una interferencia constructiva de los rayos X, véase la Figura 3.3, y la intensidad de los rayos X dispersos se representa en función del ángulo 2θ . A partir de los picos trazados se puede calcular la distancia entre los planos interatómicos mediante la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$$

en la que n es el orden de difracción, λ la longitud de onda, d_{hkl} es la distancia entre los planos interatómicos y θ el ángulo de incidencia.

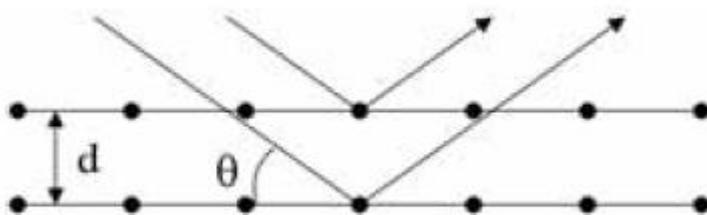


Figura 3.3. Ilustración esquemática de la difracción según la ley de Bragg.

En el difractograma de la SBA-15 (Figura 3.4) se observan los tres picos característicos de los planos de difracción (100), (110) y (200) correspondientes a la estructura ordenada del grupo de espaciado hexagonal 2D (p6mm) [78].

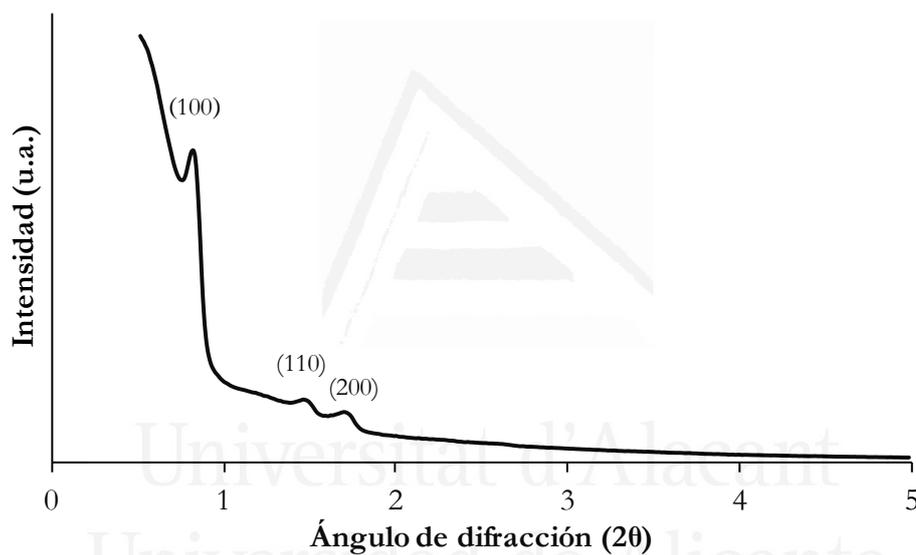


Figura 3.4. Difractograma del material SBA-15 sintetizado.

Como se observa en la Figura 3.5, el parámetro de celda unitaria, a , puede ser calculado a partir la posición del primer pico de Bragg, obteniendo un valor de $a = 12.43 \text{ nm}$.

$$a = \frac{2}{\sqrt{3}} d_{100}$$

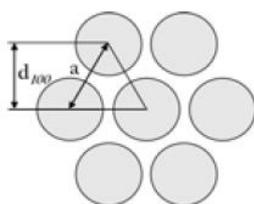


Figura 3.5. Ilustración esquemática de una estructura hexagonal con la separación d_{100} y el parámetro de celda unitaria a .

Para la obtención de los difractogramas se utilizó un difractómetro de Rayos X de polvo Bruker D8-Advance, que incluye un generador de Rayos-X KRISTALLOFLEX K 760-80F con un tubo de rayos-X con ánodo de Cu. La señal de radiación es una emisión de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). El espectro se registra entre $0,5$ y 5° (2θ) cada $18,87 \text{ s}$ con una variación en ángulo de $0,0131^\circ$.

- **Adsorción física de gases**

La adsorción física (o fisisorción) de gases y vapores (adsorbatos) en sólidos (adsorbentes) es una de las técnicas más usadas para el estudio de la textura porosa de sólidos de todo tipo.

En la caracterización de la textura porosa de un sólido los parámetros a determinar son el área superficial (o superficie específica) y el volumen y la distribución de tamaño de poros.

Para la determinación de estos parámetros se puede recurrir, entre otros, a la adsorción de un gas (N_2 , CO_2 , entre otros) a temperatura constante (para N_2 77K , para CO_2 normalmente 273K), obteniéndose así la isoterma de adsorción. Dicha isoterma puede determinarse gravimétricamente (se mide la ganancia de peso experimentada por la muestra, como consecuencia de la adsorción, a cada presión relativa de gas) y/o volumétricamente (la cantidad adsorbida se calcula mediante la aplicación de las leyes de los gases a la presión y volumen de adsorbato antes y después de la adsorción). Las isotermas pueden agruparse según la IUPAC en ocho tipos [79] que se muestran en la Figura 3.6.

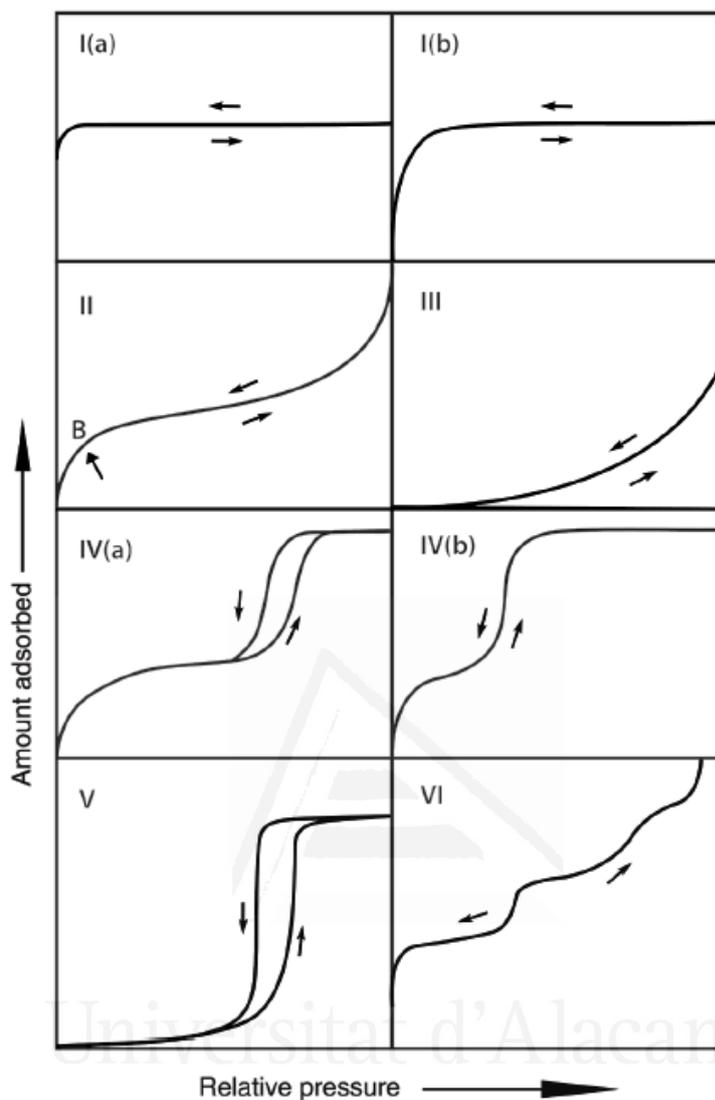


Figura 3.6. Clasificación de la isothermas de fisisorción según IUPAC [79].

La Figura 3.7 muestra la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno para la SBA-15 sintetizada. Se trata de una isoterma de tipo IV(a), típica de adsorbentes mesoporosos. El punto de inflexión a bajas presiones indica aquí, al igual que en las isothermas de tipo II, la capacidad de adsorción en monocapa del material. Mientras que a presiones más altas, hay un bucle de histéresis, característico de materiales mesoporosos con canales cilíndricos en arreglo hexagonal [78,80].

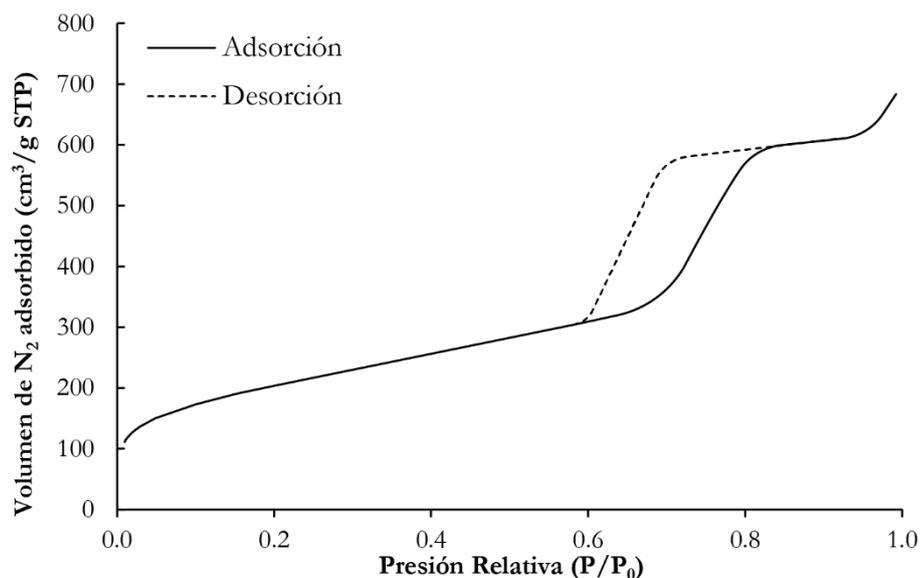


Figura 3.7. Isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno para la SBA-15 sintetizada.

Las isotermas de fisisorción se obtuvieron con un equipo volumétrico automático de adsorción física de gases Autosorb-6 y degasificador Autosorb Degasser, ambos de la marca Quantachrome Instruments, utilizando como gas N₂ a 77 K. Las áreas superficiales fueron calculadas utilizando el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) [81]. El volumen total de poro se obtuvo a partir de la isoterma de nitrógeno para $P/P_0 = 0,958$ y las distribuciones de tamaño de poro fueron determinadas empleando el modelo Barret-Joyner-Halenda (BJH) [82], véase la Figura 3.8, para la rama de desorción de la isoterma.

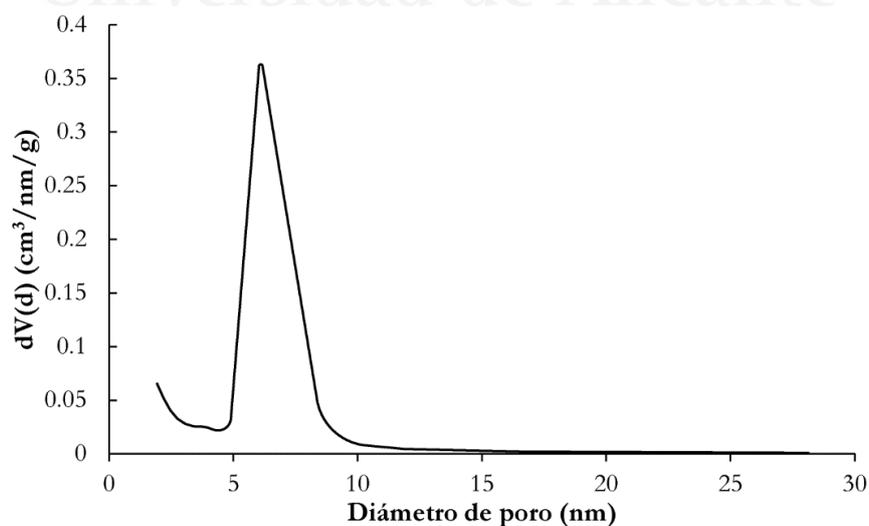


Figura 3.8. Distribuciones de tamaño de poro BJH para la rama de desorción.

En la Tabla 3.4 se muestran características texturales principales de la SBA-15 sintetizada. Las elevadas áreas superficiales y volúmenes de poro son típicas de este tipo de materiales mesoporosos ordenados y confirman la buena relación pared/sólido y la alta porosidad de la red.

Tabla 3.4. Características texturales principales de la SBA-15 sintetizada.

Area superficial BET (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Diámetro de poro (nm)
728	0.954	6.091

- **Microscopía Electrónica de Barrido**

En la microscopía electrónica de barrido (SEM) se barre la muestra con un haz de electrones. Las imágenes corresponden a electrones secundarios, que proporcionan información acerca de la topografía, o electrones retrodispersados, que aportan información sobre las diferencias en composición.

Las micrografías se obtuvieron empleando un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-840 (Tokio, Japón), el cual operaba a 15 kV. Se tomaron ampliaciones de imágenes a x250, x1000, x5000 y x10000 aumentos para obtener imágenes del orden de 100 μm, 10 μm y 1 μm.

En la Figura 3.9 se muestran las micrografías a los diferentes aumentos para el SBA-15 sintetizada.

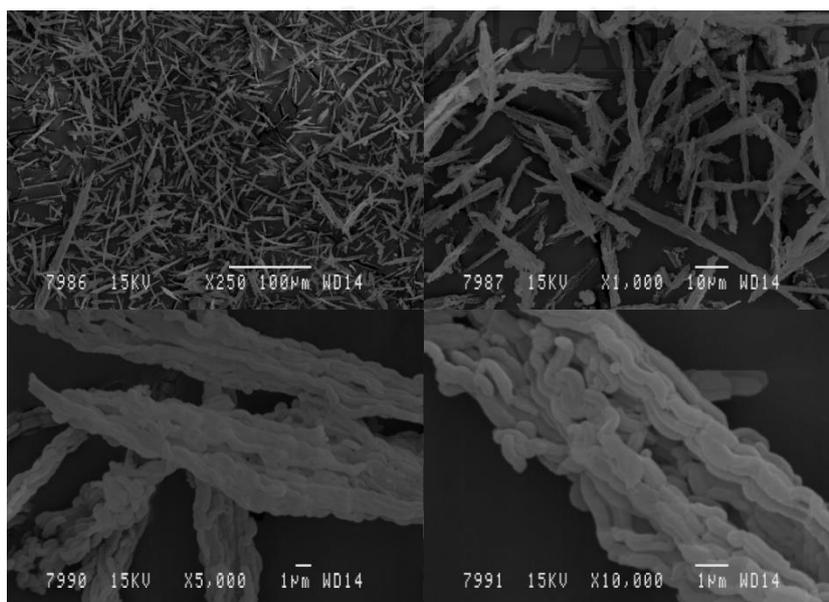


Figura 3.9. Micrografía SEM del catalizador SBA-15 sintetizado.

En las imágenes se observan la formación de cilindros (x10000) consecutivos y alineados los cuales se van “apilando” formando estructuras a modo de bastocillos (x5000 y x1000) que se aglutinan y entrelazan unos con otros (x250). Este tipo de morfología es la más común y estudiada de los materiales con estructura SBA-15.

3.2. EQUIPOS Y MÉTODOS ANALÍTICOS

3.2.1. Análisis Termogravimétrico acoplado a espectrofotómetro Infrarrojo por Transformada de Fourier (TGA-FTIR)

El Análisis Termogravimétrico (TGA) se basa en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando es sometida a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. Esta técnica proporciona información sobre fenómenos físicos, tales como transiciones de fase, absorción, adsorción y desorción; así como fenómenos químicos que incluyen reacciones químicas y descomposición térmica.

El analizador termogravimétrico utilizado ha sido el modelo *TGA/DSC 1 STARe System* de Mettler Toledo. Los experimentos se han realizado bajo un flujo de gas de 80 ml/min de N₂ (99,999% de pureza mínima) para atmósfera inerte y aire sintético (21% de O₂ en N₂) para atmósfera oxidante y el programa de temperaturas se ha dividido en tres etapas:

- Isoterma de 5 min a 25 °C.
- Rampa de calentamiento de 25 a 850 °C a una velocidad de 35 °C/min.
- Isoterma de 20 min a 850 °C.

La espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) es una técnica de medición que permite registrar espectros de infrarrojos. Cuando se hace pasar la radiación infrarroja a través de una muestra, parte de la radiación es absorbida por la muestra y otra parte la atraviesa (se transmite). La señal resultante en el detector es un espectro que representa una "huella" molecular de la muestra, lo que permite la identificación de grupos funcionales de compuestos orgánicos. El analizador termogravimétrico está acoplado al espectrómetro de transformada de Fourier *Tensor-27* de Bruker, véase la Figura 3.10, mediante una línea de transferencia calefactada a 200 °C para prevenir la condensación, lo que permite analizar los gases generados durante los

experimentos de TGA. Las mediciones se realizaron en longitudes de onda de 600 a 4000 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} , realizando 16 barridos por espectro.



Figura 3.10. Termobalanza TGA/DSC 1 STARe System acoplado al espectrómetro Tensor-27.

3.2.2. Pirolizador (EGA/PY) unido a cromatógrafo de gases acoplado a espectrómetro de masas (GC/MS)

■ Cromatografía de gases

En cromatografía de gases (GC), la muestra se volatiliza y se inyecta en la cabeza de una columna cromatográfica. La elución se produce por el flujo de una fase móvil de un gas inerte, y a diferencia de la mayoría de los tipos de cromatografía, la fase móvil no interacciona con las moléculas del analito; su única función es la de transportar el analito a través de la columna hasta el analizador. Figura 3.11 muestra un esquema de un cromatógrafo de gases

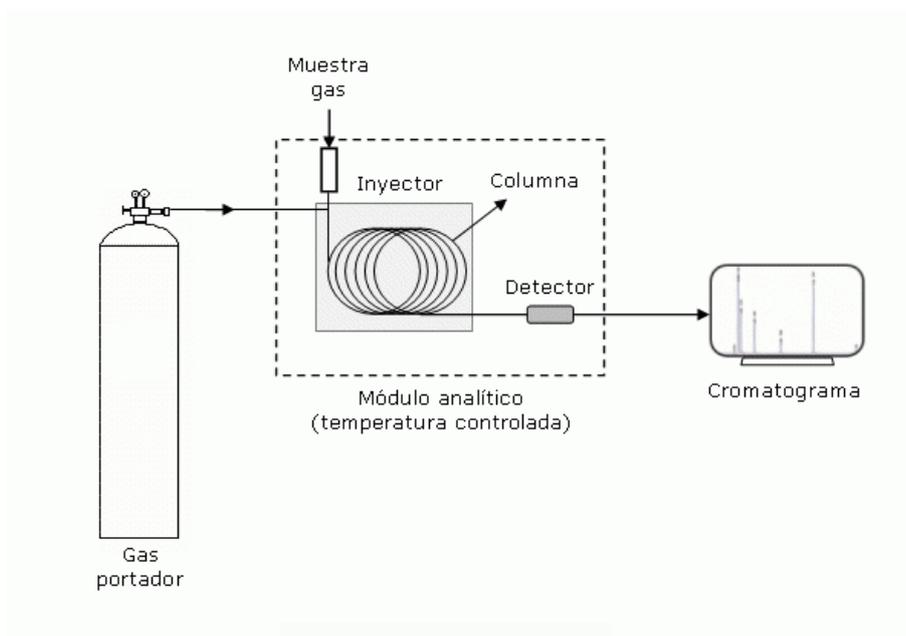


Figura 3.11. Esquema de un cromatógrafo de gases

■ Espectrometría de masas

La Espectrometría de masas es una técnica analítica que permite estudiar compuestos de naturaleza diversa: orgánica, inorgánica o biológica y obtener información cualitativa o cuantitativa. Mediante el análisis por espectrometría de masas es posible obtener información de la masa molecular del compuesto analizado, así como obtener información estructural del mismo, o simplemente detectar su presencia y/o cuantificar su concentración. Para ello es necesario ionizar las moléculas, utilizando si fuera preciso una separación cromatográfica (UPLC, GC) previa, y obtener los iones formados en fase gaseosa. Este proceso tiene lugar en la fuente de ionización. Los iones generados son acelerados hacia un analizador y separados en función de su relación masa/carga (m/z) mediante la aplicación de campos eléctricos, magnéticos o simplemente determinando el tiempo de llegada a un detector. Los iones que llegan al detector producen una señal eléctrica que es procesada, ampliada y enviada a un ordenador. El registro obtenido se denomina espectro de masas y representa las abundancias iónicas obtenidas en función de la relación masa/carga de los iones detectados. El diagrama de bloques de la Figura 1.12 muestra los componentes principales un espectrómetro de masas descritos anteriormente.

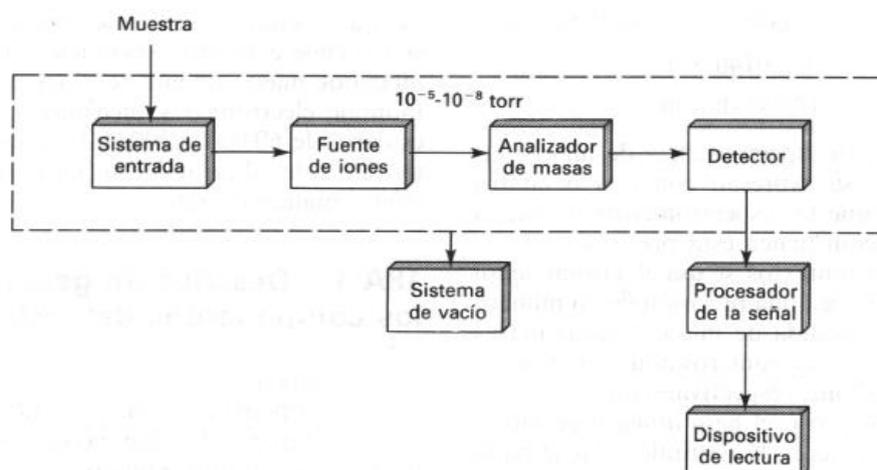


Figura 3.12. Esquema de los componentes principales de un espectrómetro de masas.

■ Pirolizador

Para los experimentos de pirólisis/combustión se ha utilizado un pirolizador (*Multi-Shot Pyrolyzer*) de la marca Frontier Laboratories modelo EGA/PY-3030D. El pirolizador consiste en un horno cerámico capaz de calentar hasta 1050 °C, con inserción de muestra en caída libre en un tubo de cuarzo (d.i. 4.6 mm), que está unido mediante una interfaz calefactada hasta 300 °C a un cromatógrafo de gases (GC) Agilent modelo 7890B acoplado a un espectrómetro de masas (MS) de Agilent modelo 5977B MSD. Disponiendo además de diferentes módulos complementarios al pirolizador:

- *Auto-Shot Sampler*: Que permite la inserción y análisis automático de hasta 48 muestras.
- *Carrier gas selector*: Permite cambiar la atmósfera de pirólisis entre He (pureza: 99.9992% v/v) y Aire (20.9% O₂).
- *Selective Sampler*: Permite introducir selectivamente los gases a analizar en la columna de separación.
- *MicroJet Cryo-Trap*: Permite atrapar completamente los compuestos de C₄ o superiores mediante el enfriamiento en la de la columna con un chorro de nitrógeno líquido en el horno del GC.

En la Figura 3.13 se muestra un diagrama de las diferentes partes descritas anteriormente:

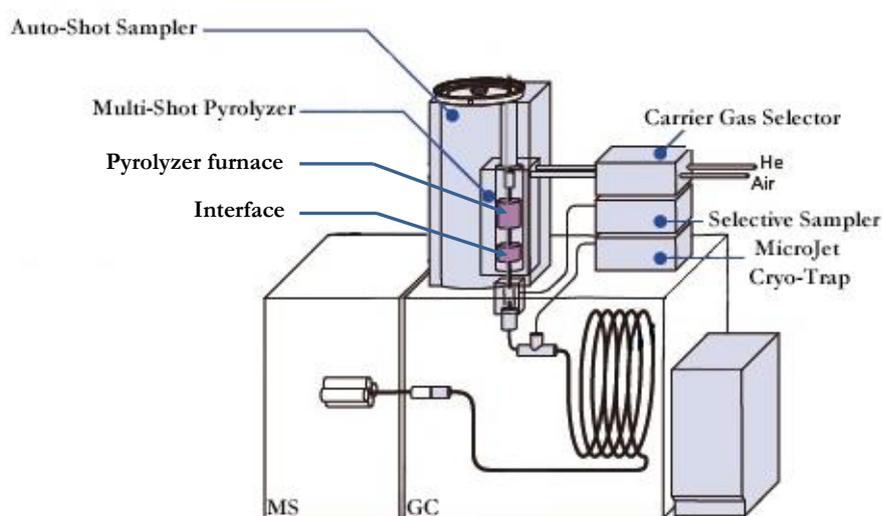


Figura 3.13. Diagrama del equipo de pirólisis EGA/PY-GC/MS.

De los diferentes métodos de análisis que dispone el pirólizador se han utilizado 2 para los trabajos presentados:

- **Single-Shot analysis**

Este método es el equivalente a una pirólisis “flash”. Una cantidad de muestra (sobre 0.2 mg) se coloca en una cápsula y la pirólisis se produce cuando la cápsula se suelta y “cae libremente” en el horno de pirólisis que está a la temperatura de pirólisis preseleccionada. Después del tiempo de pirólisis seleccionado (12 segundos) los gases generados en el horno son arrastrados al GC. Los experimentos se han realizado en atmósfera inerte (He) y oxidante (Aire) utilizando el módulo *Carrier gas selector*. También se ha utilizado el módulo *MicroJet Cryo-Trap* para retener los compuestos más volátiles al inicio de la columna.

Las condiciones de análisis del cromatógrafo se muestran en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5. Condiciones de operación utilizadas en el GC para la pirólisis “flash”.

Parámetro	Valor
Modo de inyección	Split, 1:50
Temperatura inyector	280 °C
Flujo He en la columna	2 ml/min
Temperatura inicial horno	45 °C (5 min)
Velocidad de calefacción	12 °C/min
Temperatura final	285 °C (10 min)

Temperatura interfaz GC/MS	300 °C
Columna	HP-5MS UI (30 m x 250 μm x 0.25 μm) (5%-phenyl)-methylpolysiloxane phase

- **Heart-Cut Evolved Gas Analysis (HC-EGA)**

Se trata de una técnica en la que los gases generados en una zona de temperatura del termograma se introducen selectivamente en la columna de separación para su análisis. La Figura 3.14 muestra un ejemplo del perfil de temperaturas del horno durante un experimento de HC-EGA, donde las zonas A, B y D son analizadas y la C no. Durante el análisis de GC la temperatura del horno se disminuye y la cápsula que contiene la muestra se extrae del horno. Cuando termina el análisis del GC la muestra vuelve a “caer” al horno y continua el programa de calentamiento.

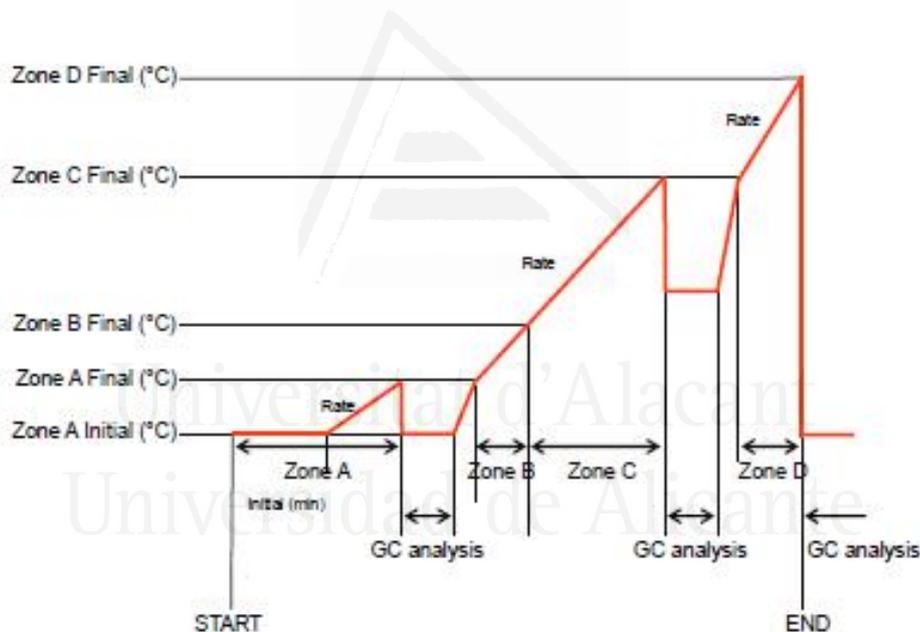


Figura 3.14. Diagrama de temperaturas del análisis Heart-Cut EGA.

Para este experimento se han utilizado condiciones similares a la utilizadas en los experimentos de TG-FTIR. Las muestras se han calentado desde los 100 °C hasta los 600 °C a 35 °C/min, y se han dividido las fracciones de análisis cada 100 °C. La Figura 3.15 muestra un DTG del tabaco 3R4F analizado con las divisiones realizadas.

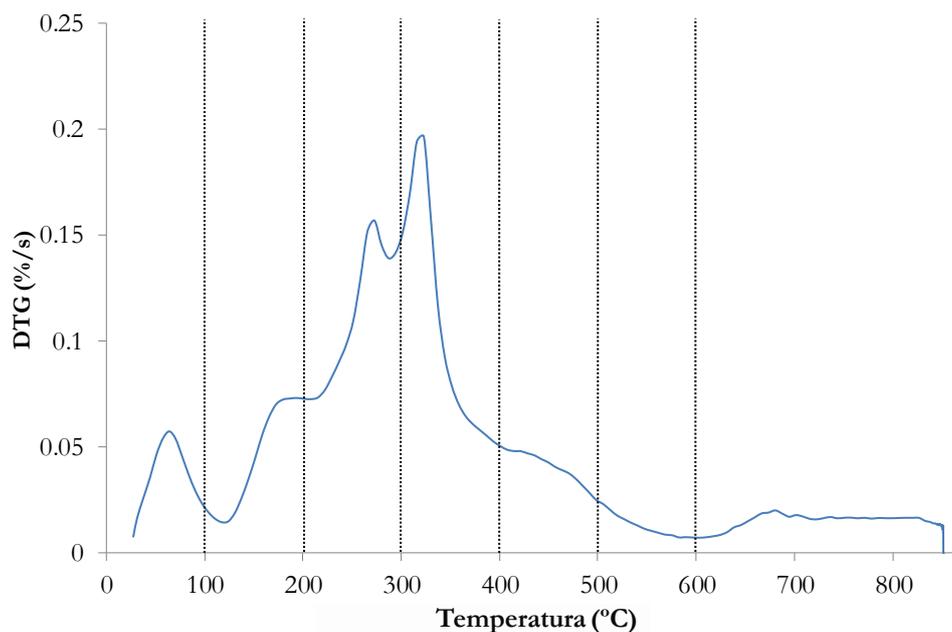


Figura 3.15. Curva de DTG del tabaco 3R4F con las marcas de análisis para el Heart-Cut EGA.

Los experimentos se han realizado en atmósfera inerte (He) y oxidante (Aire) utilizando el módulo *Carrier gas selector*. También se ha utilizado el módulo *MicroJet Cryo-Trap* para retener los compuestos más volátiles al inicio de la columna. Los gases generados en cada etapa se han analizado en el cromatógrafo con las condiciones que se muestran en la Tabla 3.6.

Tabla 3.6. Condiciones de operación utilizadas en el GC para el HC-EGA.

Parámetro	Valor
Modo de inyección	Split, 1:50
Temperatura inyector	300 °C
Flujo He en la columna	2 ml/min
Temperatura inicial horno	45 °C (5 min)
Velocidad de calefacción	12 °C/min
Temperatura final	285 °C (5 min)
Temperatura interfaz GC/MS	300 °C
Columna	UA5-30M-0.25F (30 m x 250 μm x 0.25 μm) 5% diphenyldimethylpolysiloxane

Para el análisis de gases y volátiles el espectrómetro de masas se utilizó la detección en modo “Scan” (la suma de todos los iones en un rango de masas) ya que no se quería analizar ningún compuesto en concreto sino obtener todos los compuestos gaseosos y volátiles que se liberan

en los procesos de pirólisis y combustión. Las condiciones y características del espectrómetro de masas se muestran en la Tabla 3.7.

Tabla 3.7. Condiciones de operación del MS.

Parámetro	Valor
Fuente de ionización	Impacto Electronico (70 eV)
Rango de masas	15-450 m/z
Temperatura fuente de ionización	230 °C
Temperatura filtro de masas cuadrupolo	150 °C

El análisis de los cromatogramas se llevó a cabo mediante el programa informático MassHunter de Agilent. La identificación de estos compuestos se realizó por comparación de los espectros de masas experimentales de cada uno de estos compuestos con los espectros de masas disponibles en la bases de datos de NIST 08 (National Institute of Standards and Technology, USA) y Wiley7n (Wiley Registry of Mass Spectral Data, 7th Edition), escogiendo el compuesto que presentaba un espectro de mayor similitud.

3.2.3. Máquina de fumado

Para la determinación del efecto del catalizador sobre la composición del humo del tabaco se han realizado experimentos de fumado en condiciones estandarizadas. Empleando una máquina de fumado, véase la Figura 3.16, construida en el departamento de Ingeniería Química para trabajar en las condiciones establecidas en la norma ISO 3308 [12].

La máquina consta de 5 puerto paralelos, donde se colocan cinco cigarrillos. Los cigarrillos se colocan en un tubo de vidrio, el cual contiene en su interior un filtro de acetato de celulosa de 8 mm de diámetro, a continuación, el tubo se une a una válvula de 2 vías conectada a una jeringa de 50 mL (6% Luer, Marca Turemo). Las salidas de las válvulas confluyen en una conducción conectada a un portafiltros (Plastic filter holder FP 050/01, Figura 3.17) que contiene un filtro tipo Cambridge, que retiene el 99.9 % de la materia total particulada de tamaño igual o superior a 0.7 μm . El humo que atraviesa el filtro se recoge en una bolsa de gases Tedlar de 5 litros de capacidad (Supelco, Sigma Aldrich, Figura 3.18). Las jeringuillas se accionan durante la calada

mediante un émbolo actuado por aire comprimido (2 bares), que al retroceder realiza la aspiración del humo, quedando recogido en las jeringuillas. A continuación, se cambia la posición de las válvulas y el émbolo avanza de modo que el humo es enviado al portafiltros. El volumen de gas aspirado es controlado haciendo que el émbolo retroceda hasta que las jeringuillas recojan el volumen deseado.

El humo del tabaco por tanto quedaría dividido en dos fracciones, la condensada y recogida en las trampas de acetato de celulosa y filtro Cambridge, definida como materia particulada total (TPM), y la porción gaseosa recogida en la bolsa de gases Tedlar.

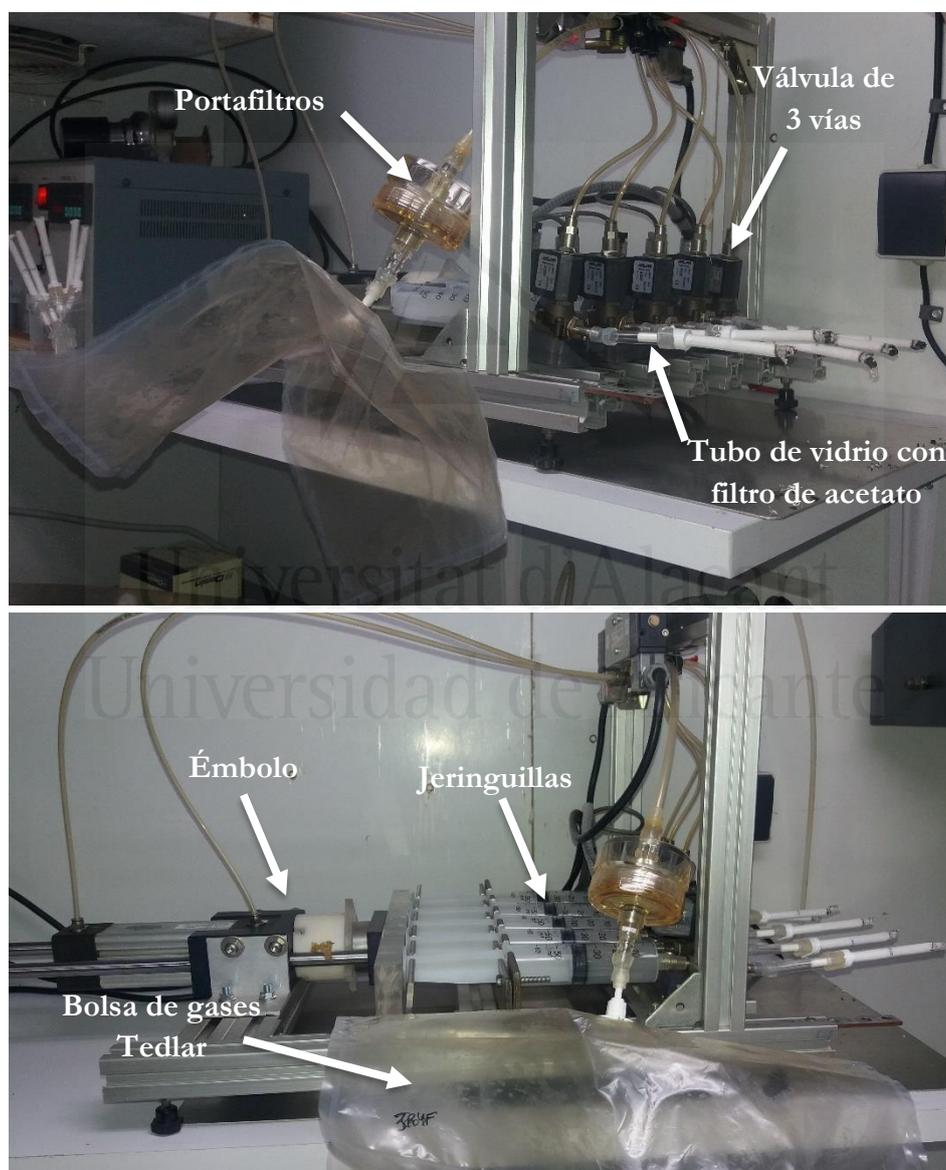


Figura 3.16. Máquina de fumar utilizada en los experimentos de fumado.



Figura 3.17. Portafiltros (Plastic filter holder FP 050/01) y filtro tipo Cambridge utilizados en los experimentos de fumado.



Figura 3.18. Bolsa de gases Tedlar de la casa Sigma Aldrich.

3.2.3.1. Condiciones de fumado

El régimen de fumado utilizado es el especificado por la norma ISO 3308 [12]:

- Volumen de calada: 35.0 ± 0.3 mL
- Duración de la calada: 2.0 ± 0.02 s
- Frecuencia de calada: 60 ± 0.5 s

La norma ISO 4387 [83] establece que las dimensiones de la colilla una vez acabado el experimento debe ser de:

- Longitud del filtro: +8 mm
- Longitud de la envoltura: +3 mm
- Longitud de colilla: 23 mm

En este sentido, se ha fijado el número de caladas (8) de los experimentos dado que las dimensiones y contenido de tabaco de todos los cigarrillos empleados es similar.

3.2.3.2. Procedimiento experimental del fumado

Para la realización del experimento de fumado, previamente se vacían sobre 22 cigarrillos y el tabaco es acondicionado durante al menos 48 h a 22 ± 0.2 °C y 60 ± 5 % de humedad relativa según la norma ISO 3402 [84]. Para el acondicionamiento el tabaco es almacenado en un desecador el cual contiene una disolución saturada de nitrito sódico.

Después del acondicionamiento se pesa el tabaco suficiente para llenar 10 cigarrillos y a continuación se humedece con 0.1 g de etanol por cigarrillo para favorecer el contacto entre el catalizador y el tabaco durante el mezclado. Posteriormente, se añade el catalizador para tener una concentración aproximada de 4.8 % (p/p). Finalmente, los tubos vacíos de 3R4F se llenan con la mezcla (alrededor de 0.77 mg de tabaco + 0.038 mg de SBA-15). Con el fin de reproducir las condiciones experimentales y obtener el mismo grado de compactación y tabaco por cigarrillo, los 10 cigarrillos sin catalizador también son preparados siguiendo el mismo procedimiento.

El experimento de fumado se realiza fumando los 10 cigarrillos correspondientes a cada muestra y referencia en dos tandas, dado que la máquina de fumado solamente tiene 5 puertos. Los filtros correspondientes a las dos tandas se analizan conjuntamente y los gases de los 10 cigarrillos se recogen en una misma bolsa.

Las cantidades de las fracciones generadas se obtiene por diferencia de pesada de filtros y trampas antes y después del experimento. La cantidad de tabaco fumado se calcula como la diferencia entre el tabaco inicial añadido y el tabaco que ha quedado sin fumar en cada cigarrillo.

- **Modificación del experimento para obtener el TPM total.**

Con el fin de obtener el TPM total que se genera durante el proceso de fumado (tanto el que es retenido en las trampas y llega al fumado como el que es retenido por filtro del cigarrillo) se modifican las condiciones de fumado.

La primera modificación consiste en eliminar el filtro del cigarrillo para el experimento de fumado, además el experimento se realiza utilizando solamente un puerto de la máquina (Figura 3.19), ya que al eliminar el filtro la concentración de los gases aumenta considerablemente bloqueando las conducciones.

Los gases generados son retenidos por condensación al pasar por un estrechamiento (Figura 3.20) y seguidamente se hacen pasar por el portafiltras para comprobar que se ha condensado la mayor parte de la TPM. Obteniendo que se ha conseguido condensar un 95% del TPM generado.



Figura 3.19. Modificación del fumado utilizando solamente un puerto de la máquina de fumar.



Figura 3.20. Condensación de la TPM utilizando un estrechamiento en la conducción.

Para el experimento se realiza el fumado completo de 15 cigarrillos acondicionados previamente, y el TPM total recogido (Figura 3.21) se mezcla finalmente con el catalizador SBA-15 en proporción 2:1 (el doble de catalizador que de TPM) para su posterior análisis. Se ha escogido

esta relación ya que para un cigarrillo promedio, de 0.8200 g de tabaco, se recogen 20 mg de TPM en total, que al añadir el 5% de catalizador al tabaco del cigarrillo (41 mg), se obtiene esta relación.



Figura 3.21. TPM total obtenido del experimento de fumado y su mezcla con catalizador.

3.2.3.1. Análisis del humo del tabaco

La corriente principal del humo generado durante el proceso de fumado se recoge en dos fracciones: la materia particulada total recogida en los filtros y la trampa y los compuestos gaseosos recogidos en la bolsa de gases Tedlar.

○ Análisis de la fase vapor

Los compuestos de la fase vapor recogidos en la bolsa de gases Tedlar se analizan mediante GC/FID (con metanizador) y con GC/FID.

- *Cromatografía de gases acoplada a detector de ionización de llama (FID)*

El fundamento de este detector de ionización de llama se basa en la ionización por combustión de compuestos cuya estructura está basada en el carbono. Tras la combustión con aire e hidrógeno tiene lugar la producción de iones y electrones capaces de conducir la electricidad. La corriente eléctrica resultante de la aplicación de una diferencia de potencial entre el quemador y un electrodo colector es registrada para ser cuantificada mediante un amplificador operacional de alta impedancia. Por tanto, el FID no es sensible a todo tipo de compuestos, gases no combustibles tales como NO_x , CO_2 , SO_2 y H_2O no pueden ser detectados.

El equipo empleado para el desarrollo del análisis fue un cromatógrafo Agilent 6890N con una columna GS-GASPRO. El gas portador utilizado es He. Las condiciones de análisis fueron:

- Flujo del gas portador: 14,5 mL/min
- Volumen de muestra inyectado: 150 μ L
- Temperatura del inyector: 150 °C
- Temperatura del detector: 210 °C
- Temperatura inicial del horno: 35 °C

El programa de temperatura del horno:

- Isoterma a 35 °C durante 10 min
- Rampa de calentamiento a 5 °C/min hasta 100 °C
- Rampa de calentamiento a 15 °C/min hasta 200 °C
- Isoterma a 200 °C durante 10 min

Para la cuantificación de los gases se emplearon patrones gaseosos de Supelco Analytical con número de referencia 22567, 501662 y 501816, formados por diferentes compuestos gaseosos que se pueden encontrar en el humo del tabaco: 1,3-butadieno, n-butano, 1-buteno, cis-2-buteno, isobutano, trans-2-buteno, etano, n-hexano, metano, n-pentano, propano o etileno. Las rectas de calibrado se llevaron a cabo inyectando 50, 100, 150, 200 y 250 μ L de cada uno de los patrones. Para los patrones cuyo estado de agregación es líquido a temperatura ambiente tales como, el benceno, el tolueno, el acetonitrilo, la acroleína, el acetaldehído o el propionaldehído se introdujo una cantidad de sustancia determinada en un vial cerrado herméticamente y, tras alcanzar el equilibrio líquido-vapor a temperatura de 8 °C, se inyectaron los volúmenes necesarios para proceder a su análisis. La pendiente obtenida de la representación gráfica de la cantidad de un compuesto dado en gramos respecto del área del pico obtenido en el análisis da como resultado el factor de respuesta (FR) del mismo como gramos de compuesto/área de pico.

La asignación de los picos cromatográficos se realizó comparando los tiempos de retención de los compuestos con los obtenidos en un análisis de gas mediante GC/MS, donde se asignaron los picos con la librería Wiley7n (Wiley Registry of Mass Spectral Data, 7th Edition).

Sólo algunos de los compuestos analizados presentaban un FR notablemente diferente al resto, por lo que estos fueron tratados de forma individual, mientras que para los demás, se obtuvo un FR medio que fue aplicado a todas las sustancias analizadas.

Los factores de respuesta obtenidos fueron:

$$FR_{1,3\text{-butadieno}} = 5.20 \cdot 10^{-10} \text{ g/área}$$

$$FR_{\text{benceno}} = 1.90 \cdot 10^{-10} \text{ g/área}$$

$$FR_{\text{tolueno}} = 1.30 \cdot 10^{-10} \text{ g/área}$$

$$FR_{\text{acetonitrilo}} = 9.06 \cdot 10^{-10} \text{ g/área}$$

$$FR_{\text{acroleína}} = 8.40 \cdot 10^{-10} \text{ g/área}$$

$$FR_{\text{acetaldehído}} = 4.84 \cdot 10^{-9} \text{ g/área}$$

$$FR_{\text{propionaldehído}} = 8.30 \cdot 10^{-9} \text{ g/área}$$

$$FR_{\text{medio}} = 4.71 \cdot 10^{-10} \text{ g/área}$$

- *Metanizador con catalizador de níquel + Cromatografía de gases acoplada a detector de ionización de llama (FID)*

La opción del metanizador permite al detector de ionización de llama detectar niveles bajos de CO y CO₂. El metanizador está lleno de un polvo catalizador de níquel. Durante el análisis, el metanizador se calienta a 375 °C y cuando el efluente de la columna se mezcla con el suministro de hidrógeno del FID y pasa por el metanizador, el CO y el CO₂ se convierten en metano.

Dado que la conversión de CO y CO₂ en metano se produce después de que los compuestos de la muestra hayan pasado por la columna, sus tiempos de retención no se modifican.

Se ha utilizado un cromatógrafo de gases Agilent 7890A GC con un metanizador G2747A acoplado. El gas portador es He y la columna de separación es una columna empaquetada Poropak Q 80-100 mesh.

Las condiciones de análisis fueron:

- Flujo del gas portador: 40 mL/min
- Volumen de muestra inyectado: 100 μ L
- Temperatura del inyector: 150 $^{\circ}$ C
- Temperatura del horno: 60 $^{\circ}$ C
- Temperatura del catalizador: 375 $^{\circ}$ C
- Temperatura del detector: 300 $^{\circ}$ C
- Tiempo de análisis 5 min

Para cuantificar la cantidad de CO y CO₂ se empleó un patrón gaseoso de Supelco Analytical con número de referencia 501670 compuesto por CO, CO₂, H₂, CH₄ y O₂; inyectando alícuotas de 0,05 a 0,25 mL.

Obteniendo los siguientes factores de respuesta:

$$FR_{CO_2} = 2.22 \cdot 10^{-10} \text{ g/área}$$

$$FR_{CO} = 1.40 \cdot 10^{-10} \text{ g/área}$$

○ **Análisis de la materia particulada total (TPM)**

Para el análisis de los compuestos condensados en los filtros de acetato de celulosa y en los microfiltros de fibra de vidrio se precisa de una extracción previa de los compuestos con disolventes orgánicos.

El proceso de extracción se llevó a cabo mediante 3 adiciones sucesivas con 2-propanol. Los filtros y trampas se introdujeron en un matraz esférico de fondo plano y se añadieron 20 mL del disolvente. El balón fue sellado empleando para ello un tapón esmerilado para evitar la evaporación de disolvente y se agitó con agitación magnética durante 20 minutos. Los extractos resultantes fueron recogidos en un mismo recipiente contenedor y analizados por CG/MS.

Para la cuantificación, se prepararon patrones de nicotina (de entre 50 y 600 ppm), con la representación de la cantidad de compuesto inyectado frente al área del pico se obtiene el FR de la nicotina ($2,95 \cdot 10^{-16}$ g/área). Además, se utilizó el mismo FR para determinar los valores de

concentración del resto de compuestos que componen la fracción y que se escogieron para ser seguidos en este estudio.

Para el análisis de las muestras se empleó un cromatógrafo de gases Agilent 6890N con una columna HP5-MS acoplado a un espectrómetro de masas Agilent 5973N.

Las condiciones del análisis se muestran en la Tabla 3.8:

Tabla 3.8. Condiciones de operación utilizadas en el GC para el análisis de la TPM.

Parámetro	Valor
Volumen de inyección	1 μ L
Modo de inyección	Splitless
Temperatura inyector	250 $^{\circ}$ C
Flujo He en la columna	2 ml/min
Temperatura inicial horno	40 $^{\circ}$ C (5 min)
Velocidad de calefacción	5 $^{\circ}$ C/min
Temperatura final	300 $^{\circ}$ C (5 min)
Temperatura interfaz GC/MS	300 $^{\circ}$ C
Columna	HP-5MS (30 m x 250 μ m x 0.25 μ m) (5%-phenyl)-methylpolysiloxane phase

4. RESULTADOS



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

4. RESULTADOS

En este capítulo se recogen los resultados más importantes obtenidos en los diferentes estudios que componen esta tesis doctoral, así como la discusión de los mismos. En total se muestran tres trabajos publicados en revistas científicas de difusión internacional y un trabajo en fase de preparación. A continuación, se listan las publicaciones y los trabajos aceptados para su publicación. Después se muestran los resultados correspondientes al trabajo en fase de preparación y una comparativa de todos los resultados obtenidos.

- **Publicación I:** *“TG-FTIR study of evolved gas in the decomposition of different types of tobacco. Effect of the addition of SBA-15”*.
E. Calabuig, N. Juárez-Serrano, A. Marcilla. *Thermochimica Acta*. 671 (2019) 209–219.
- **Publicación II:** *“The effect of the addition of SBA-15 to the slow pyrolysis of tobacco studied by heart-cutting GC/MC”*.
E. Calabuig, A. Marcilla. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 144 (2021) 1623–1634.
- **Publicación III:** *“Effect of a mesoporous catalyst on the flash pyrolysis of tobacco”*.
E. Calabuig, A. Marcilla. *Thermochimica Acta*. 705 (2021) 179032.

4.1. PUBLICACIÓN I: *“TG-FTIR study of evolved gas in the decomposition of different types of tobacco. Effect of the addition of SBA-15”*.

E. Calabuig, N. Juárez-Serrano, A. Marcilla. *Thermochimica Acta*. 671 (2019) 209–219.

<https://doi.org/10.1016/J.TCA.2018.12.006>

En la actualidad hay varios trabajos reportan el comportamiento térmico de diferentes tipos de tabaco [7,85,86] y el efecto de añadir catalizadores mesoporosos al fumado de tabacos comerciales y de referencia[40,54,87], sin embargo, no se encuentran estudios sobre el efecto que tiene este tipo de catalizador sobre los diferentes tipos de tabaco.

Por ello, el objetivo del presente trabajo es estudiar, mediante TG-FTIR, los procesos de descomposición térmica, así como la evolución de los volátiles generados al someter al tabaco

y sus mezclas con catalizador mesoporoso SBA-15 (15 % p/p) a velocidad de calentamiento lenta (12 °C/min) en atmósfera inerte y oxidante.

Se han utilizado cuatro tipos de tabaco (Virginia, Burley, Kentucky y Oriental) y un tabaco de referencia (3R4F), que es mezcla de tabacos Burley, Virginia y Oriental.

En atmósfera inerte todas las muestras de tabaco presentan patrones de descomposición similares, resultantes de la pirólisis de sus componentes, principalmente hemicelulosa, celulosa y lignina. El tabaco tipo Virginia experimenta una notable pérdida de masa bajo atmósfera inerte en el intervalo de baja temperatura de 125-250 °C. Otra diferencia importante se produce en el último intervalo de 590-850 °C, donde los tabacos Oriental y Burley sufren una mayor descomposición, probablemente debido a los compuestos inorgánicos presentes en las muestras. Mientras que la presencia del catalizador modifica ligeramente el comportamiento térmico en general, afectando levemente la descomposición a bajas temperaturas (rango 125-250 °C), favoreciendo la formación de coque y generando un residuo más estable térmicamente.

En una atmósfera de aire, la influencia del tipo de tabaco es más evidente. Aunque a bajas temperaturas (hasta 300 °C) se observan comportamientos similares a los obtenidos en atmósfera inerte, en el rango entre 370 y 550 °C se observa el proceso de combustión de las muestras, que varía notablemente con la temperatura dependiendo del tipo de tabaco, produciéndose a temperaturas menores con el tabaco de referencia y a temperaturas más elevadas con el tipo Kentucky. Para los tabacos Burley, Oriental y 3R4F, la presencia de catalizador hace disminuir la velocidad de combustión en la zona de 370-550 °C.

A partir del análisis de los datos del IR, se observa que la presencia del catalizador en atmósfera inerte reduce la formación de monóxido de carbono a temperaturas elevadas (>600 °C). En cambio, en atmósfera oxidante reduce notablemente la evolución del metano y modifica fuertemente la del dióxido de carbono, aumentando la presencia de este último durante el primer proceso de descomposición a bajas temperaturas y reduciéndolo a altas temperaturas.

4.2. PUBLICACIÓN II: *“The effect of the addition of SBA-15 to the slow pyrolysis of tobacco studied by heart-cutting GC/MC”*.

E. Calabuig, A. Marcilla. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 144 (2021) 1623–1634. <https://doi.org/10.1007/s10973-020-09674-z>

El TG-FTIR no puede medir especies homodiatómicas [88], y además es difícil distinguir la generación de compuestos con grupos funcionales similares. Por el contrario, la combinación del análisis de gases evolucionados, el muestreo con trampa y purga de las porciones deseadas de la fracción evolucionada y la caracterización por cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS) puede ser un método potente para investigar materiales de biomasa complejos, ya que se puede obtener información sobre los compuestos generados, en lugar de sus grupos funcionales.

En el presente estudio se pretende complementar el trabajo anterior, centrándose en los patrones de evolución de los volátiles y productos de pirólisis del tabaco 3R4F y el efecto de añadir al tabaco el catalizador mesoporos tipo SBA-15 (15 % p/p).

Se han simulado las condiciones utilizadas en el TG en el trabajo anterior, para ello se pirolizan uno 400 µg de tabaco a una velocidad de 35 °C/min, dividiendo las zonas térmicas de pirólisis en intervalos de 100 °C, en dos atmósferas (helio y aire), desde 100 °C a 600 °C (HC-EGA). A continuación, cada zona térmica es analizada mediante GC/MS.

Los resultados obtenidos en atmósfera inerte muestran que la principal descomposición se produce entre 200 y 400 °C, con la evolución de la nicotina y compuestos de la descomposición de la celulosa, hemicelulosa, lignina y otros constituyentes. La adición de SBA-15 al tabaco produce una reducción de la mayoría de los gases evolucionados a temperaturas inferiores a 300 °C, disminuyendo notablemente la formación de ácido quínico, neofitadieno, nicotirina, etc. Por el contrario, a temperaturas superiores a 300 °C, se produce el efecto contrario y la generación de compuestos es mayor, aumentando principalmente la formación de acetaldehído, clorometano y aromáticos.

En una atmósfera oxidante, a temperaturas inferiores a 300 °C, casi todos los compuestos se reducen cuando se añade SBA-15 al tabaco, como el glicerol, el neofitadieno y la nicotina. Los procesos de combustión se producen entre 400 y 500 °C con la generación de CO₂ y H₂O principalmente. Además, a temperaturas superiores a los 300 °C, se produce una reducción

significativa de los gases evolucionados como el acético ácido, el acetonitrilo y algunos aromáticos.

En general se ha observado que el efecto reductor de la SBA-15 es más significativo bajo la atmósfera oxidante que bajo la atmósfera inerte y principalmente a temperaturas inferiores a 300 °C (ambas atmósferas). La adición de SBA-15 provoca una notable disminución de casi todos los compuestos estudiados, confirmando así la utilidad de este material como reductor de la toxicidad del humo del tabaco, a bajas temperaturas. Por el contrario, a altas temperaturas se observa un aumento de los compuestos generados bajo la atmósfera inerte, por lo que cabe suponer que los compuestos retenidos en el catalizador a bajas temperaturas reaccionaron posteriormente. La aplicación de este tipo de material podría ser interesante para los tabacos sin combustión (calentados hasta 300 °C) para reducir aún más las emisiones de estos productos.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

4.3. PUBLICACIÓN III: “*Effect of a mesoporous catalyst on the flash pyrolysis of tobacco*”.

E. Calabuig, A. Marcilla. *Thermochimica Acta*. 705 (2021) 179032.

<https://doi.org/10.1016/j.tca.2021.179032>

El presente estudio se centra en la pirólisis “flash” (<1000 °C/s) catalítica de un tabaco de referencia 3R4F y su respectivas mezclas con 3 concentraciones (5%, 15%, 50% p/p) de catalizador mesoporoso tipo SBA-15. El tabaco se piroliza a 300, 500 y 700 °C en atmósfera inerte (helio) y oxidante (aire), analizando los gases generados mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC/MS).

En general, el catalizador reduce la formación de compuestos al pirolizar a 300 °C, en ambas atmósferas. Esta reducción también se observa a 500 °C en atmósfera de oxidante mientras que a 500 °C en atmósfera inerte se produce un ligero aumento de los compuestos generados. A 700 °C en ambas atmósferas no se observan cambios significativos en la formación de los productos de la pirólisis, observándose principalmente un aumento en los compuestos aromáticos y nitrogenados.

Los compuestos químicos identificados en la lista de componentes nocivos y potencialmente nocivos en los productos del tabaco y humo del tabaco de la FDA; centrada en las sustancias químicas que están relacionadas con los cinco efectos más graves del consumo de tabaco para la salud (cáncer, enfermedades cardiovasculares, problemas respiratorios, reproductivos y adicción), se generan a partir de 500 °C, siendo el catalizador capaz de reducir casi todos los compuestos de la lista detectados a excepción del benzofurano, el benceno y estireno.

Se ha observado también una selectividad específica por parte del catalizador en la pirólisis en atmósfera oxidante y a bajas temperaturas, manteniendo la liberación de nicotina y disminuyendo la generación de otros componentes. Además, la cantidad de catalizador es relevante en los procesos de pirólisis, produciendo efectos más marcados al aumentar la cantidad de catalizador, aunque con el 5% de catalizador es suficiente para obtener resultados significativos.

4.4. TRABAJO EN FASE DE PREPARACIÓN “*Efecto de la SBA-15 sobre la materia particulada total generada durante el fumado de cigarrillos*”.

E. Calabuig, M.I. Beltrán y A. Marcilla

El objetivo de los anteriores trabajos era profundizar en el conocimiento de los distintos procesos que tienen lugar al fumar un cigarrillo y observar el efecto de la presencia del catalizador en los mismos. Como se ha descrito en la introducción, al fumar un cigarrillo tiene lugar una serie de reacciones de pirólisis y combustión de los componentes de la materia prima, unidos a procesos de evaporación de componentes, que se encuentran sometidos a distintas temperaturas, velocidades de calefacción en atmósferas de distinta concentración de oxígeno. Con estos estudios, donde se ha trabajado con dos atmósferas límite (aire y He o N₂) y a distintas velocidades de calefacción, lenta en TG y HC-EGA y flash en Py-GC/MS y distintas temperaturas, tanto sin catalizador como en su presencia, se pretendía obtener una correlación con los experimentos de fumado de cigarrillos en condiciones estándar y determinar los productos generados en cada una de las condiciones ensayadas y establecer la posibilidad de diseñar una metodología alternativa, más sencilla, a los experimentos de fumado. Algunos autores [89–92] indican que la pirólisis flash en atmósfera oxidante es la técnica que mejor conduce a resultados que pueden ser orientativos de los experimentos de fumado. Sin embargo, este objetivo no se había planteado hasta la fecha para estudiar el efecto de la presencia de catalizadores en el proceso de fumado. Los estudios realizados en los anteriores trabajos expuestos ponen de manifiesto un cierto efecto reductor de la emisión de productos tóxicos por la presencia de SBA-15, tanto en atmósfera inerte como en atmósfera oxidante. Sin embargo, a temperaturas elevadas se observa un incremento en la generación de algunos compuestos. En cualquier caso, las reducciones observadas son significativamente menores que las que sistemáticamente se han obtenido por nuestro grupo de investigación en los experimentos de fumado, por lo que no está claro que ninguna de las técnicas utilizadas pueda considerarse representativa de lo que el catalizador es capaz de hacer en el proceso de fumado.

En todos estos experimentos los volátiles generados son eliminados rápidamente de la zona caliente del sistema y no tienen opción de entrar en contacto con el catalizador, por lo que se están estudiando casi exclusivamente las reacciones primarias. Sin embargo, al fumar un

cigarrillo, los volátiles y alquitranes generados en una calada pueden condensar o ser adsorbidos sobre el tabaco y el catalizador (si lo hay), de modo que pueden experimentar posteriores reacciones secundarias. Estos procesos pueden ser mucho más significativos en presencia del catalizador, donde además, la proporción catalizador/alquitrán condensado puede ser marcadamente mayor que la relación nominal catalizador/tabaco. Así pues, de acuerdo con otros autores, las técnicas de pirólisis flash en atmósfera oxidante a temperaturas del orden de 800 °C pueden ser representativas del proceso de fumado de tabaco, pero lo son mucho menos de los procesos de fumado de tabaco en presencia de catalizadores.

Por ello, se ha realizado un estudio del efecto del catalizador en la pirólisis de la materia particulada total (TPM) generada durante el proceso de fumado, con objeto de analizar el efecto del catalizador en las reacciones secundarias de los alquitranes condensados sobre el mismo, donde, además, el contacto es mucho más íntimo que el de las hebras de tabaco con el catalizador. También se han realizado además experimentos de fumado para su comparación. Por otra parte, podría plantearse la realización de un estudio del efecto del catalizador al hacer circular una corriente de humo caliente sobre el catalizador caliente, es decir las reacciones secundarias en fase gaseosa, sin la condensación previa sobre el catalizador. Sin embargo, es previsible que las diferencias con respecto a los experimentos realizados no deberían ser muy importantes, además de que las condiciones experimentales tampoco serían totalmente equivalentes a las que se dan en los experimentos de fumado.

Además del estudio termogravimétrico a la TPM y su mezcla con el catalizador también se ha realizado la pirólisis de estas muestras a 3 temperaturas (300, 500 y 700 °C) y en dos atmósferas (helio y aire). La mezcla con el catalizador se ha realizado en proporción 2:1, dos partes de catalizador por parte de TPM. El fumado se ha realizado según la norma ISO 3308 y añadiendo un 5% de SBA-15 al tabaco del cigarrillo.

Del experimento de termogravimetría se observa un desplazamiento hacia temperaturas superiores de la descomposición de la TPM debido a la adición del catalizador. En los experimentos de pirólisis flash se observan comportamientos similares a los obtenidos con la pirólisis del tabaco. Con reducción pronunciada a temperaturas bajas (300 °C) mientras que al aumentar la temperatura este efecto es menor, llegando a por ejemplo aumentar la generación de compuestos a 700 °C (principalmente en atmósfera inerte).

En cuanto a los compuestos generados en la pirólisis, en atmósfera inerte los principales compuestos generados son los hidrocarburos, mientras que en atmósfera oxidante hay una distribución entre las familias, siendo la predominante los heterociclos nitrogenados.

La generación de nicotina es menor por efecto del catalizador llegando a reducir su formación hasta un 61% a 300 °C, un 34% a 500 °C y 47% a 700 °C en atmósfera inerte.

En atmósfera inerte, a 300 °C el catalizador reduce la mayoría de compuestos a excepción de la cetonas y compuestos nitrogenados. A 500 °C hay aumento de casi todos los compuestos al igual que a 700 °C, donde además se liberan casi el doble de compuestos aromáticos.

En atmósfera oxidante el comportamiento a temperatura baja (300 °C) es similar al obtenido en atmósfera inerte. A 500 °C se observa un aumento en la generación de compuestos a excepción de los hidrocarburos y ácidos carboxílicos y a 700 °C hay una pequeña reducción en los compuestos a excepción de los compuestos aromáticos que como en atmósfera inerte se ven aumentados.

De los resultados de fumado se observa al añadir el catalizador se reducen significativamente las cantidades de productos condensados, con un 69% de reducción en trampas y un 39% de reducción en filtros, por tanto con una reducción en la de la TPM total del 49%. Además de reducciones en las cantidades de CO y CO₂ (17% y 19%, respectivamente) y del 50% en la nicotina.

- **“Efecto de la SBA-15 sobre la materia particulada total generada durante el fumado de cigarrillos”.** *E. Calabuig, M.I. Beltrán y A. Marcilla*

Al estudiar el efecto de catalizadores sobre el fumado de cigarrillos se ha observado que las reducciones obtenidas durante el fumado son mucho mayores que en otro tipo de experimentos como los de pirólisis “flash”. Esta diferencia puede deberse a un proceso relevante que ocurre durante el fumado, que es la condensación de la materia particulada (TPM) a lo largo del cigarrillo. La TPM que es absorbida por el catalizador puede descomponerse en las siguientes caladas del cigarrillo, interactuando fuertemente con el catalizador. Este tipo de proceso es poco probable que se produzca tanto en los experimentos de pirólisis lenta como en los de pirólisis rápida, donde los gases desprendidos ya no están en contacto con el catalizador.

Por tanto, se va a estudiar el efecto del catalizador en la pirólisis de la TPM generada durante el fumado, para así mejorar la comprensión del efecto de este tipo de catalizadores sobre el tabaco. Además se comparan los resultados con un experimento de fumado según la ISO 3308, con cigarrillos 3R4F y cigarrillos 3R4F con catalizador.

Tanto el TPM generado en el experimento de fumado y su respectiva mezcla con el catalizador han sido sometidos a experimentos de pirólisis lenta (termogravimetría) y pirólisis flash a tres temperaturas (300, 500, 700 °C) en atmósfera inerte y oxidante. Las mezclas con el catalizador han sido realizadas con una proporción 2:1, dos partes de catalizador por parte de TPM.

La Figura 4.1 muestra las curvas de TGA y la primera derivada de la curva TGA (DTG) en atmósfera inerte (N₂) mientras que la Figura 4.2 muestra los resultados en atmósfera oxidante (aire), normalizado respecto a la cantidad de TPM presente, es decir descontando la cantidad de catalizador añadido.

Si comparamos el comportamiento de la descomposición del TPM en ambas atmósferas se observa que hasta los 300 °C no se aprecian diferencias significativas. La primera pérdida de peso observada es debida a la humedad que en ambos casos ronda sobre el 5%. A continuación, entre los 80-300 °C se produce la pérdida de peso mayor (~50%), donde estaría contenida la nicotina (temperatura de ebullición = 247 °C). Al aumentar la temperatura se empiezan a observar diferencias entre atmósferas. En atmósfera inerte se produce el resto de la descomposición en el rango de 300-600 °C, que supone un 33.5% del peso, quedando finalmente un residuo del 6% sin descomponer. Sin embargo, en atmósfera oxidante se observa que la descomposición se divide en tres etapas, una primera entre 300-400 °C que supone el

14% de pérdida de masa, otra entre 400-500 °C con el 13% y una última que estaría asociada a la combustión entre 500-700 °C con una pérdida del 16%, quedado un residuo nulo.

Cuando se añade el catalizador, también se observan comportamientos similares en ambas atmósferas hasta los 300 °C. Sin embargo, se obtiene una pérdida de peso menor (30%) que con la muestra sin catalizador. A partir de de 300 °C se produce una pérdida de peso gradual en atmósfera inerte hasta casi los 700 °C perdiendo el 50.7% de masa y dejando un residuo del 15 % que se va descomponiendo lentamente. Observándose por tanto un retraso en la descomposición por efecto del catalizador y un aumento del residuo restante. En atmósfera oxidante parte de la pérdida de peso (35.5%) se produce entre 300-450 °C y la restante entre 450-700 °C con un 30.5% de pérdida de peso. En este caso se observa también un retraso en la descomposición por efecto del catalizador mientras que entre 500-700 °C no se observa el pico asociado a la combustión.

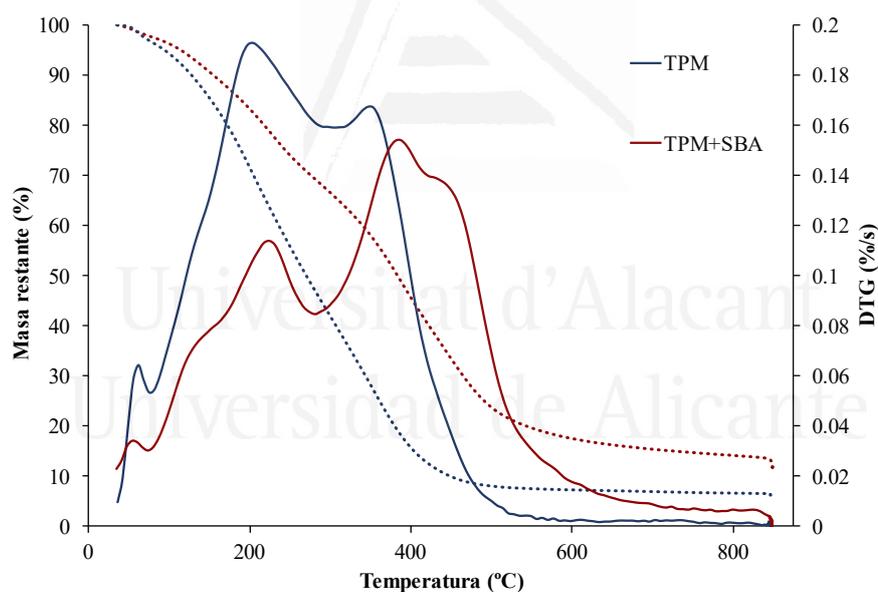


Figura 4.1. Curvas de TGA y DTG para el TPM y TPM+SBA en atmósfera inerte.

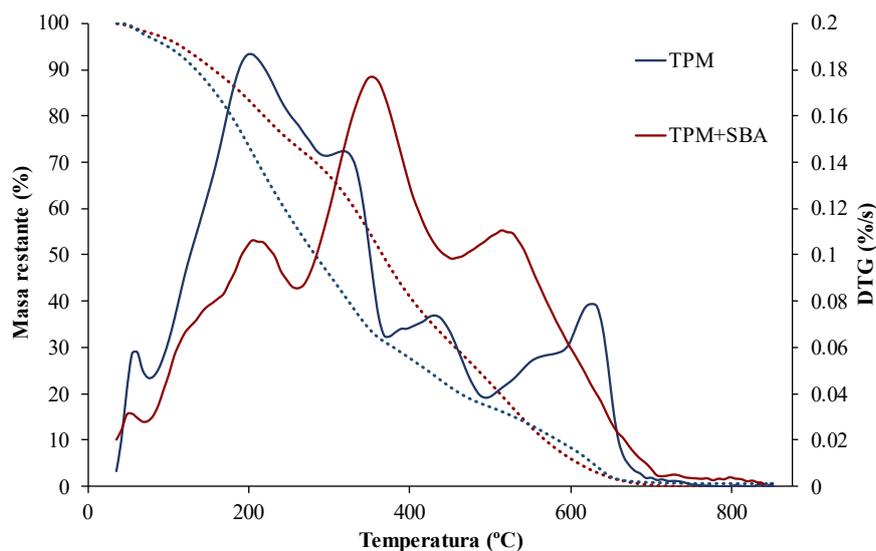


Figura 4.2. Curvas de TGA y DTG para el TPM y TPM+SBA en atmósfera oxidante.

La Figura 4.3 muestra el área total de los cromatogramas obtenidos de la pirólisis catalítica de la TPM en atmósfera inerte y oxidante. Se puede observar una reducción de hasta el 40% en atmósfera inerte y del 50% en atmósfera oxidante al pirolizar a 300 °C. En cambio, al aumentar la temperatura de pirólisis el efecto es menor, de un 5% en ambas atmósferas. Mientras que a 700 °C se producen aumentos en la generación de compuestos en atmósfera inerte y en atmósfera oxidante no se observan cambios destacables.

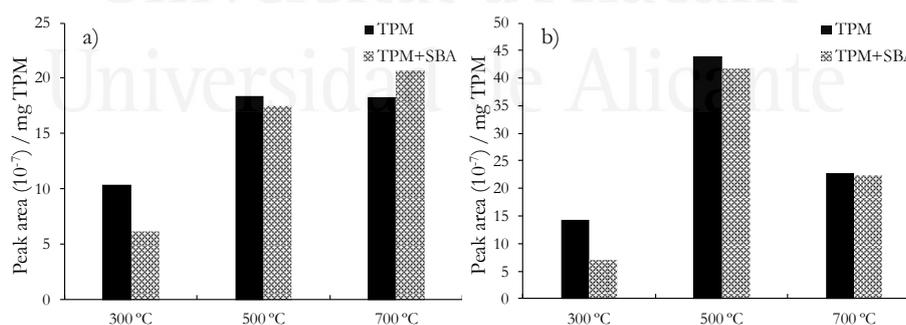


Figura 4.3. Área total de los cromatogramas de la pirólisis catalítica de la TPM **a)** en atmósfera inerte y **b)** atmósfera oxidante.

La Figura 4.4 muestra los compuestos con mayor contribución al área total en la pirólisis catalítica de la TPM, siendo estos la nicotina, glicerina, dióxido de carbono y agua.

En atmósfera inerte (Figura 4.4a) se elimina completamente la glicerina como efecto del catalizador. En cuanto a la nicotina se produce una ligera reducción en su liberación de

aproximadamente 22% a 300 °C y 500 °C, mientras que no se observa ningún efecto a 700 °C. El CO₂ liberado también se ve reducido por efecto del catalizador un 66% a 300 °C.

En atmósfera oxidante (Figura 4.4b) se observa el mismo comportamiento del catalizador con la glicerina, eliminándola completamente. En cambio, con la nicotina se observa un mayor efecto de reducción, llegando a reducir su formación hasta un 61% a 300 °C, un 34% a 500 °C y 47% a 700 °C. El CO₂ generado respecto al generado en atmósfera inerte es mayor debido a las reacciones de combustión, que se dan lugar sobre todo en las temperaturas de 500 °C y 700 °C.

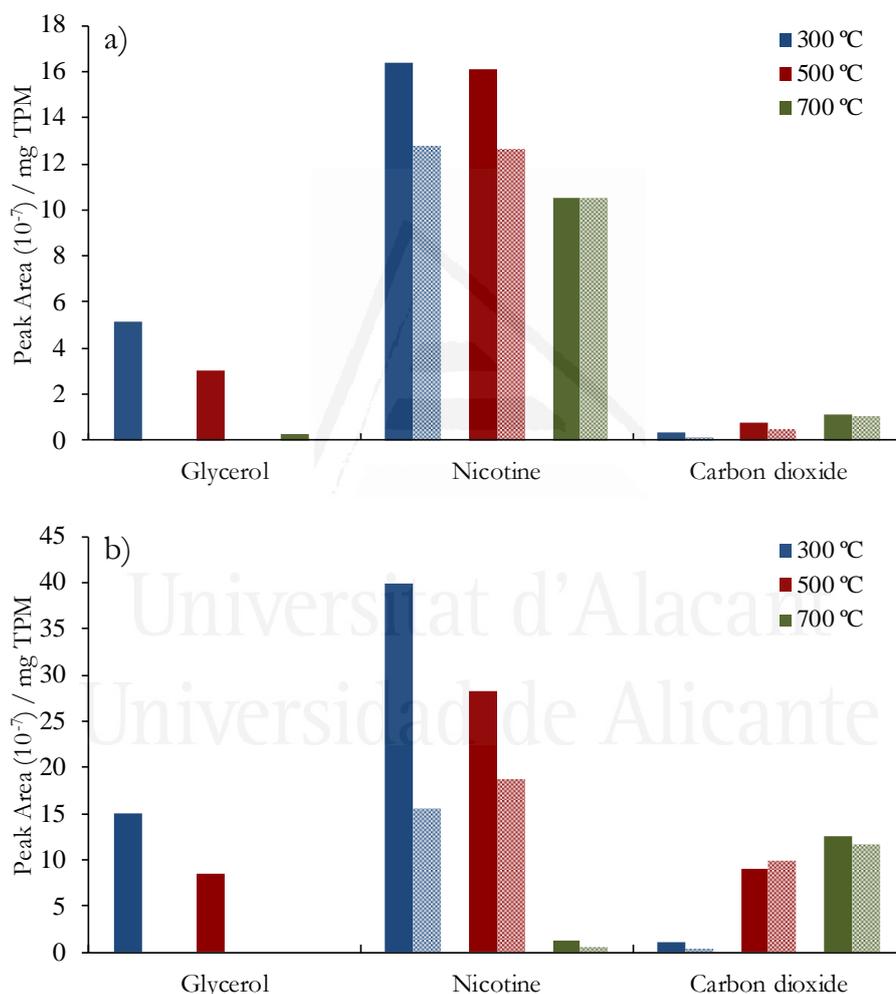


Figura 4.4. Áreas de pico de la nicotina, glicerina, dióxido de carbono y agua de la pirólisis catalítica del TPM en **a)** atmósfera inerte y **b)** atmósfera oxidante.

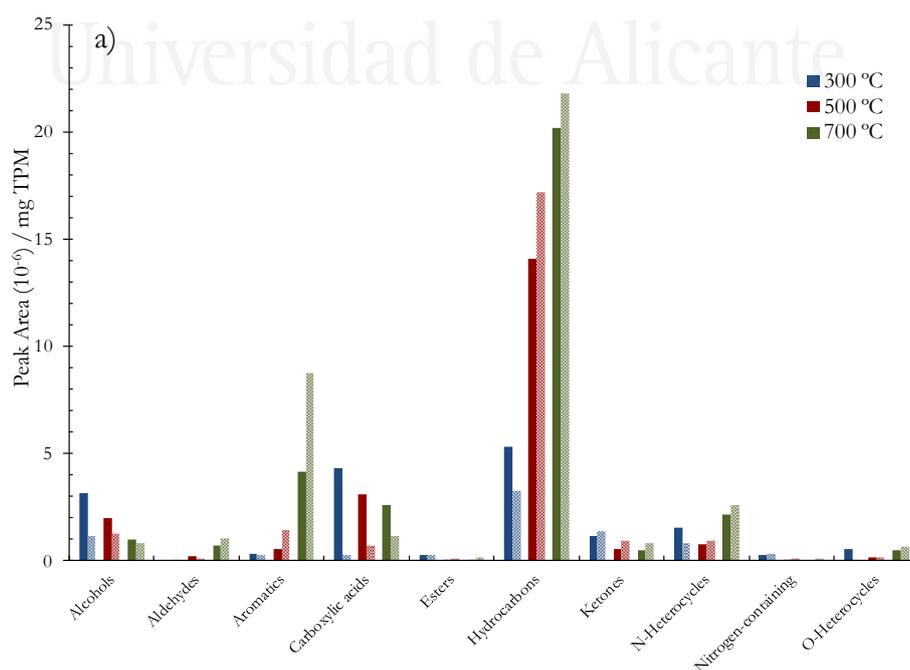
En la Figura 4.5 se analizan los compuestos generados por la pirólisis catalítica en ambas atmósferas del TPM, divididas por familias químicas: alcoholes, aldehídos, aromáticos, ácidos carboxílicos, ésteres, hidrocarburos, cetonas, heterociclos nitrogenados, cetonas, compuestos

nitrogenados, heterociclos oxigenados. Las áreas de pico (Tablas I.1 y I.2) y los cromatogramas (Figuras I.1 y I.2) en ambas atmósferas se muestran en el Anexo I.

En cuanto a la distribución de las familias por atmósferas, se observa que en atmósfera inerte los principales compuestos generados son los hidrocarburos, mientras que en atmósfera oxidante hay una distribución entre las familias, siendo la predominante los heterociclos nitrogenados.

Como se observa en la Figura 4.5a, a 300 °C el catalizador reduce la mayoría de los compuestos a excepción de la cetonas y compuestos nitrogenados. En cambio, a 500 °C se observa un aumento de casi todos los compuestos a excepción de los alcoholes, aldehídos y ácidos carboxílicos. Finalmente, a 700 °C se observa un comportamiento similar que en 500 °C, con un aumento de la generación de todos los compuestos (destacando los aromáticos), a excepción de alcoholes y ácidos carboxílicos.

En atmósfera oxidante (Figura 4.5b) también se observan efectos de reducción en los compuestos generados al añadir el catalizador, siendo sin embargo aumentados los compuestos nitrogenados, heterociclos nitrogenados y cetonas. A 500 °C se observa un aumento de la generación de compuestos a excepción de los hidrocarburos y ácidos carboxílicos. Finalmente, a 700 °C se observa una pequeña reducción en los compuestos a excepción de los compuestos aromáticos que como en atmósfera inerte son aumentados.



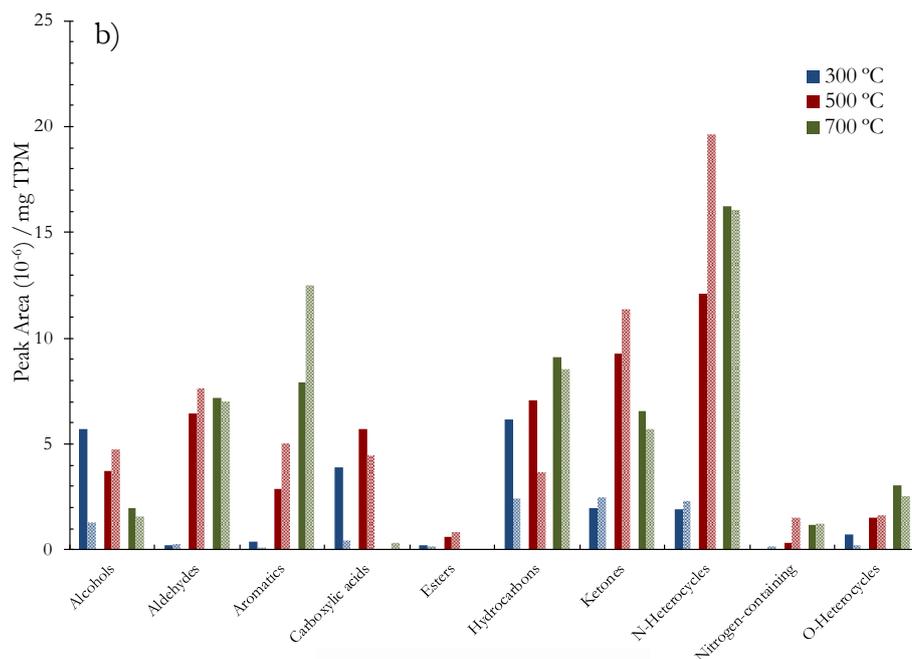


Figura 4.5. Áreas de pico de los compuestos de la pirólisis catalítica de la TPM por familias químicas en a) atmósfera inerte y b) atmósfera oxidante.

La Tabla 4.1 muestra los compuestos detectados en la lista de HPHC de la FDA y sus efectos sobre la salud, además de su clasificación por Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC). La Figura 4.6 muestra las áreas de estos compuestos generados por la pirólisis catalítica de la TPM en ambas atmósferas.

Tabla 4.1. Compuestos detectados en la lista de HPHC de la FDA en ambas atmósferas y su clasificación según IARC.

Componente	Efectos sobre la salud	Clasificación IARC
1,3-Butadieno	Carcinógeno, tóxico respiratorio, tóxico para la reproducción o el desarrollo	1
Acetaldehído	Carcinógeno, tóxico respiratorio, adictivo	2B
Acetona	Tóxico respiratorio	-
Acroleína	Tóxico respiratorio, tóxico cardiovascular	2A
Acrylonitrile	Carcinógeno, tóxico respiratorio	2B
Benceno	Carcinógeno, tóxico cardiovascular, tóxico para la reproducción o el desarrollo	1
Benzofurano	Carcinógeno	2B
Cianuro de hidrógeno	Tóxico respiratorio, tóxico cardiovascular	-
Cresols (o-, m-, y p-)	Carcinógeno, tóxico respiratorio	-
Estireno	Carcinógeno	2A
Etilbenceno	Carcinógeno	2B

Fenol	Tóxico respiratorio, tóxico cardiovascular	3
Formaldehído	Carcinógeno, tóxico respiratorio	1
Isopreno	Carcinógeno	2B
Metiletilcetona	Tóxico respiratorio	2B
Monóxido de carbono	Tóxico para la reproducción o el desarrollo	-
Naftaleno	Carcinógeno, tóxico respiratorio	2B
Nicotina	Tóxico para la reproducción o el desarrollo, adictivo	-
Tolueno	Tóxico respiratorio, tóxico para la reproducción o el desarrollo	3

Como se observa en la Figura 4.6, en general a 300 °C no se generan compuestos en ambas atmósferas y los que se generan se ven reducidos por el efecto del catalizador.

Por otro lado, a partir de 500 °C la generación de estos compuestos aumenta. En atmósfera inerte (Figura 4.6a) se observan que también son reducidos por el catalizador a excepción del CO, acetaldehído, acroleína; mientras que en atmósfera oxidante (Figura 4.6b) se observa un aumento general de los compuestos y en general se observa un aumento de los compuestos por efecto del catalizador a excepción del fenol. Finalmente, a 700 °C se observan aumentos de los compuestos en ambas atmósferas por efecto del catalizador.

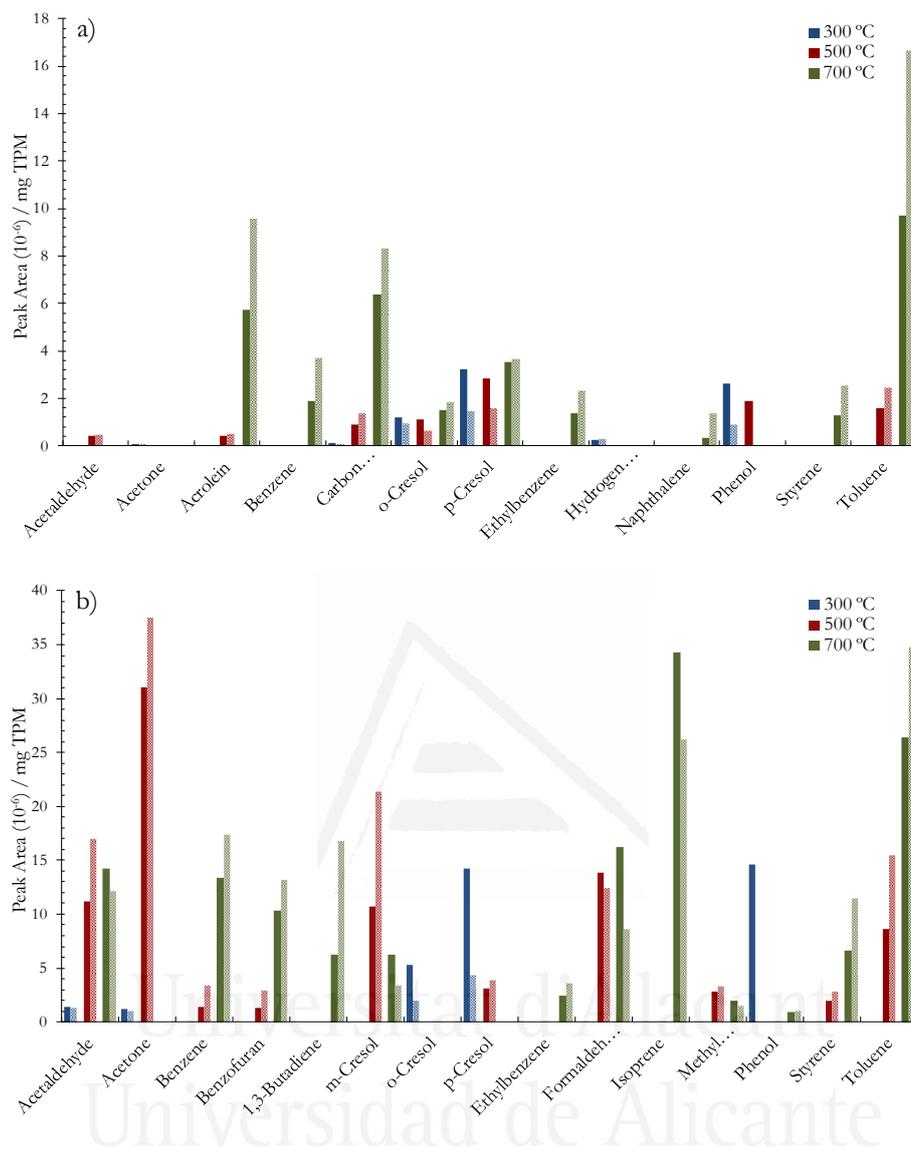


Figura 4.6. Áreas de pico de los compuestos químicos en la lista de los HPHC por la FDA detectados en la pirólisis catalítica de la TPM en **a)** atmósfera inerte y **b)** atmósfera oxidante.

Siendo las condiciones de fumado de la Norma ISO 3308 representativas del comportamiento de los fumadores, el material particulado retenido en las trampas (TPM-T) sería la fracción que inhalaría el fumador. Mientras que la parte retenida en los filtros (TPM-F) no para pasaría al fumador y no es analizada frecuentemente. Sin embargo, para observar el efecto del catalizador en la condensación se va a analizar la cantidad retenido por el filtro. En la Tabla 4.2 se muestra materia particulada total retenida en los filtros y trampas para el 3R4F y el 3R4F+SBA-15.

Tabla 4.2. Materia particulada retenida en los filtros y trampas para el cigarrillo 3R4F y su mezcla con SBA-15.

Muestra	mg/ g tabaco fumado		
	TPM-T	TPM-F	TPM total
3R4F	8.61	17.6	26.2
3R4F+SBA	2.68	10.7	13.4

Comparando los valores de TPM-T y TPM-F al añadir el catalizador se observa que se reducen significativamente las cantidades de productos condensados, con un 69% de reducción en trampas y un 39% de reducción en filtros, por tanto con una reducción en la de la TPM total del 49%.

En la Tabla 4.3 se presentan el contenido de CO y CO₂ del humo del tabaco y la nicotina contenida en la TPM-T. Como puede observarse, se obtienen reducciones en las cantidades de CO y CO₂ (17% y 19%, respectivamente), además de hasta el 50% en la nicotina.

Tabla 4.3. Contenido de CO y CO₂ del humo del tabaco y nicotina contenida en la TPM-T.

Muestra	mg / g tabaco fumado		
	CO ₂	CO	Nicotina
3R4F	60.7	11.7	1.30
3R4F+SBA	48.9	9.69	0.65

A continuación, en la Figura 4.7 se muestra en análisis de tanto la TPM-T (sin la nicotina) como la fracción gas del experimento de fumado dividido por familias químicas, cuyas cantidades por compuesto se encuentran especificadas en Anexo I (Tablas I.3 y I.4).

La familia más importante es la de los hidrocarburos, seguida de los heterociclos nitrogenados y alcoholes en la TPM-T. Mientras que en la fracción gas está formada principalmente por hidrocarburos, seguido muy por debajo por los aldehídos. En ambos casos el catalizador reduce la formación de compuestos, sin embargo, si se comparan los efectos sobre las diferentes fracciones recogidas, se puede observar que el catalizador es más eficaz reduciendo la nicotina y la TPM que el CO y los gases.

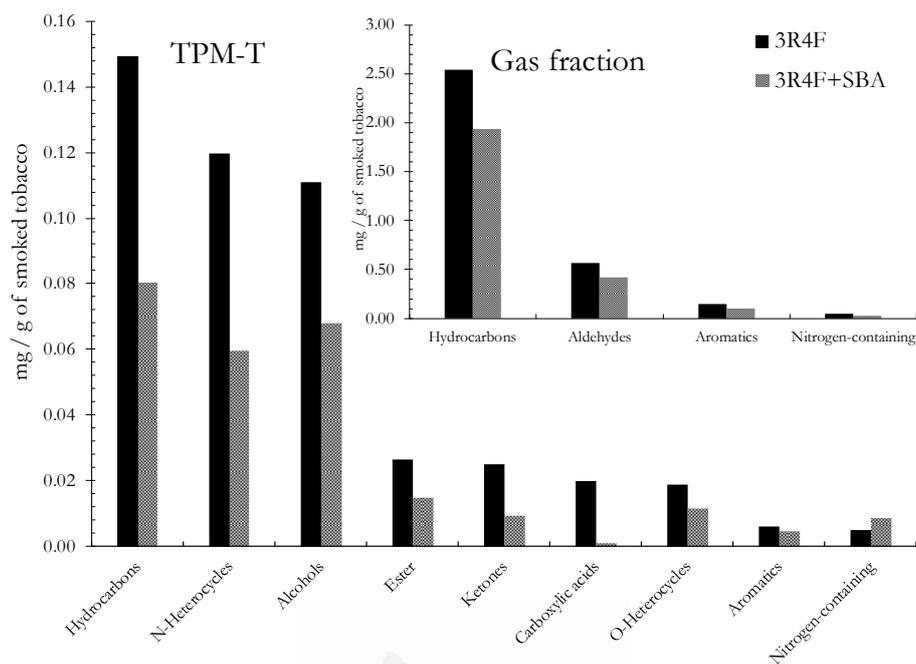


Figura 4.7. Distribución de compuestos por familias químicas de la fracción gas y del TPM-T con y sin catalizador.

La Figura 4.8 muestra la comparación de los rendimientos de algunos compuestos analizados en el TPM-T y la fase gaseosa obtenidos del fumado del cigarrillo 3R4F con y sin catalizador, que además están listados en la lista de HPHC de la FDA, siendo considerados como compuestos peligrosos para la salud.

Como se puede observar, la presencia de catalizador reduce la formación de los diferentes compuestos presentes tanto en la materia particulada como en la fracción gas. Se puede destacar en la fase gas la reducción en la formación de acetaldehído del 27% mientras que en cambio el isopreno es aumentado un 12%. En la TPM-T se observa reducciones en los compuestos fenólicos detectados y el estireno, destacando la reducción del *o*-cresol de hasta el 63%.

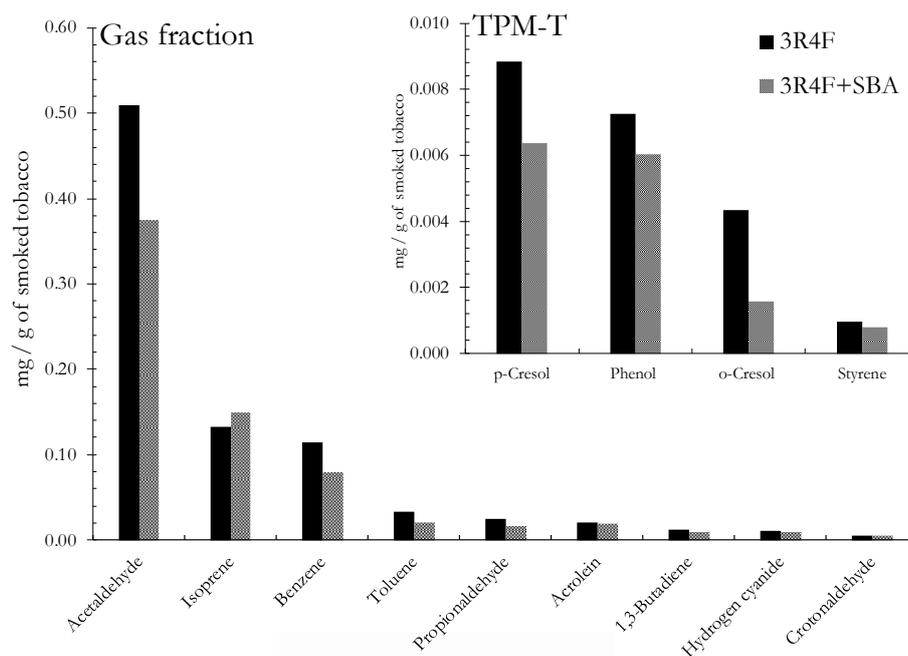


Figura 4.8. Rendimientos de algunos compuestos analizados en el TPM-T y la fase gaseosa obtenidos del fumado del cigarrillo 3R4F con y sin catalizador.

4.5. Comparación de todas las técnicas

A continuación, se muestra un resumen de los resultados obtenidos en todos los trabajos y su interpretación para intentar relacionar el proceso de fumado de los cigarrillos y los cigarrillos mezclados con el catalizador con los diferentes experimentos de pirólisis realizados.

Las Tablas 4.4, 4.5 y 4.6, muestran las reducciones totales debidas a la adición del catalizador SBA-15 en los diferentes experimentos realizados.

Tabla 4.4. Reducciones en % del área total en experimentos de pirólisis lenta (HC-EGA).

3R4F+15% SBA-15	100- 200 °C	200- 300 °C	300- 400 °C	400- 500 °C	500- 600 °C	Total
Inerte	22.2	8.4	-5.7	-7.4	-40.7	1.9
Oxidante	33.4	25.2	7.6	26.1	-60.4	17.8

Tabla 4.5. Reducciones en % del área total en experimentos de pirólisis flash del tabaco y la TPM generada.

<i>Inerte</i>	3R4F+5% SBA-15	3R4F+15% SBA-15	3R4F+50% SBA-15	TPM + 66% SBA-15
300 °C	8.7	18.8	63.3	39.5
500 °C	-7.2	0.4	9.4	7.2
700 °C	-0.6	-3.8	3.4	-13.3
<i>Oxidante</i>	3R4F+5% SBA-15	3R4F+15% SBA-15	3R4F+50% SBA-15	TPM + 66% SBA-15
300 °C	8.8	35.3	78.0	55.0
500 °C	24.4	39.3	48.7	7.3
700 °C	4.2	-0.8	-10.3	-3.6

Tabla 4.6. Reducciones en % de las TPM en experimentos de fumado.

3R4F+5% SBA-15	TPM-T	TPM-F	TPM total
Fumado	68.9	39.3	49.1

Se pueden observar distintas diferencias y similitudes entre experimentos:

El catalizador tiene mayores efectos de reducción a temperaturas bajas de pirólisis, tanto en pirólisis lenta como rápida. En cambio, al aumentar la temperatura se observa el efecto contrario, un aumento de la generación de compuestos. Por otra parte, en la pirólisis lenta, tanto

en atmósfera inerte como oxidante se observan menores reducciones que en la pirólisis flash y en los experimentos de fumado.

La diferencia entra atmósferas también es determinante, siendo la atmósfera oxidante donde se observan un efecto mayor al añadir el catalizador y una mayor reducción de compuestos.

Si se comparan los diversos experimentos de pirólisis del tabaco con el experimento de fumado se observa que las reducciones obtenidas en estos experimentos a temperaturas altas son mucho menores que aquellas observadas durante el fumado. Sin embargo, se obtienen mayores reducciones que en estos experimentos a 300 °C en atmósfera de He, con un 50% de catalizador y a 300 y 500°C en atmósfera de aire con un 50% de catalizador, con un 15% de catalizador en esta atmósfera se obtienen resultados similares aunque algo menores. En cuanto a la TPM, proporcionan resultados similares a 300 °C, aunque algo inferiores en atmósfera de He, esta vez con un 66 % de catalizador.

Por todo ello, se podría concluir que son las reacciones a baja temperatura y en condiciones oxidantes, tanto directamente sobre el tabaco como sobre los alquitranes generados en las reacciones primarias, las principales responsables del efecto del catalizador. Parece ser que en los experimentos de fumado, a pesar de que se alcanzan temperaturas muy elevadas donde el catalizador resultaría contraproducente, predomina el efecto de las reacciones a baja temperatura.

A continuación se muestran los resultados de reducciones del experimento de fumado (Tabla 4.7) y de los diferentes experimentos de pirólisis realizados (Tablas 4.8, 4.9, 4.10 y 4.11):

Tabla 4.7. Porcentajes de reducción de las familias y nicotina que aparecen en la TPM-T y en la fracción gas como consecuencia de la adición de SBA-15 en experimentos de fumado.

Fracción gas	3R4F + 5% SBA-15
Aldehídos	25.6
Aromáticos	32.2
Hidrocarburos	23.7
Nitrogenados	43.5

TPM-T	3R4F + 5% SBA-15
Ácidos carboxílicos	95.4
Alcoholes	38.7
Aromáticos	24.9
Cetonas	63.2
Ésteres	43.5
Heterociclos nitrogenados	50.2
Heterociclos oxigenados	39.1
Hidrocarburos	46.2
Nitrogenados	-81.2
<i>Nicotina</i>	50.22

Tabla 4.8. Porcentajes de reducción de las familias de compuestos consideradas y nicotina en los experimentos de pirólisis lenta (HC-GC/MS) catalítica del 3R4F con SBA-15 en atmósfera inerte y oxidante.

<i>Inerte</i>	100-200 °C	200-300 °C	300-400 °C	400-500 °C	500-600 °C
Ácidos	-	32.66	-11.04	-	-
Alcoholes	54.82	49.03	0.46	7.60	-
Alifáticos	91.39	42.15	9.24	0.06	0.85
Aromáticos	-	-	-29.68	-20.01	-17.55
Carbonilos	60.90	6.37	-14.80	-71.96	25.40
Furanos	-	-15.45	-14.77	-18.44	-
Nitrogenados	96.80	-16.63	-11.76	-14.10	16.73
Fenólicos	-	100	9.57	21.63	-
<i>Nicotina</i>	11.26	5.76	-167.47	-10.14	-

<i>Oxidante</i>	100-200 °C	200-300 °C	300-400 °C	400-500 °C	500-600 °C
Ácidos	18.54	20.23	100.00	-	-
Alcoholes	1.48	42.17	40.76	-	-
Alifáticos	92.92	34.59	7.25	-	-
Aromáticos	-	-166.69	-3.79	70.38	-
Carbonilos	49.40	31.62	5.31	-	29.68
Furanos	-	43.66	11.83	-	-
Nitrogenados	-4.55	15.66	-46.67	1.63	-
Fenólicos	-	27.41	29.08	-	-
<i>Nicotina</i>	35.33	-13.64	-	-	-

Primeramente, se observa (Tabla 4.7) que el catalizador afecta en menor medida a la fracción gas en los experimentos de fumado. Debido principalmente al tamaño elevado de poro (mesoporos) de este tipo de catalizador es probable que la fracción gaseosa sea mucho menos susceptible de ser retenida o condensar sobre el mismo, por lo que las reacciones secundarias sobre el catalizador en caladas posteriores son mucho menos probables que en el caso de la TPM. Esta tendencia no se ve tan clara en los experimentos de pirólisis, aunque se observa un desplazamiento de los picos del cromatograma hacia compuestos más ligeros al utilizar el catalizador.

En cuanto a la liberación de nicotina, en los experimentos de fumado se ha observado una reducción del 50%, mientras que en los experimentos de pirólisis lenta se produce una reducción mucho menor (hasta un 35% a bajas temperaturas en atmósfera oxidante). Sin embargo, en la pirólisis flash a 500 °C en atmósfera inerte de tabaco con catalizador se observan resultados similares a los obtenidos en los experimentos de fumado, con reducciones de hasta el 46% con un 5% de SBA-15, y reducciones del 61% a 300°C en la pirólisis de la TPM (Tabla 4.9).

Como es de esperar, al analizar el efecto del catalizador sobre las distintas familias de compuestos las tendencias son similares a las globales comentadas anteriormente, observándose reducciones tanto en la pirólisis flash como en la lenta y de la TPM a temperaturas menores de 300 °C similares a las obtenidas en los experimentos de fumado. Se puede destacar que en la pirólisis flash a 300 °C (Tablas 4.9 y 4.10) con una cantidad elevada de catalizador (50%) estas reducciones son mucho mayores que la media y que las obtenidas en experimentos de fumado, principalmente en las familias de alcoholes, ácidos carboxílicos o ésteres.

Al aumentar la temperatura de pirólisis, este efecto se ve reducido e incluso compuestos como los aromáticos o cetonas son aumentados, obteniéndose por tanto unas reducciones menores que las obtenidas en el experimento de fumado. Sin embargo, en el caso de la pirólisis flash a 500 °C, continua prevaleciendo la reducción de compuestos como se puede observar en la Tabla 4.10, con valores similares o incluso mayores de reducción que en los experimentos de fumado, como por ejemplo en familias como aldehídos o hidrocarburos.

Tabla 4.9. Porcentajes de reducción de las familias y nicotina que aparecen la pirólisis flash catalítica del 3R4F con a varias concentraciones SBA-15 en atmósfera inerte.

<i>Inerte</i>	300 °C			500 °C			700 °C		
	3R+5%S	3R+15%S	3R+50%S	3R+5%S	3R+15%S	3R+50%S	3R+5%S	3R+15%S	3R+50%S
Alcoholes	11.7	18.8	66.0	-0.1	14.0	70.6	5.3	-15.2	35.8
Aldehídos	0.3	33.3	32.8	-18.8	-27.3	-26.3	-22.2	-17.8	10.1
Aromáticos	-	-	-	-1.8	-16.0	-38.4	-4.2	-24.8	-70.4
Ácidos carboxílicos	22.8	19.0	100.0	3.8	9.7	27.6	0.3	-27.3	57.3
Ésteres	84.6	86.4	90.1	64.6	62.7	45.3	42.1	32.4	64.5
Hidrocarburos	20.7	16.6	76.3	0.0	-8.1	-13.0	8.4	3.9	20.0
Cetonas	7.8	11.9	66.4	-4.3	-0.2	13.8	-3.2	-8.6	19.3
Nitrogenados	20.5	24.7	100.0	-2.9	8.8	12.2	-33.9	-6.3	24.0
Heterociclos oxigenados	-6.7	46.5	100.0	-7.0	-6.4	16.2	6.2	-9.3	-1.4
<i>Nicotina</i>	-1.4	-5.8	16.7	-8.3	-7.4	8.2	4.7	12.4	5.2

Tabla 4.10. Porcentajes de reducción de las familias y nicotina que aparecen la pirólisis flash catalítica del 3R4F con a varias concentraciones SBA-15 en atmósfera oxidante.

<i>Oxidante</i>	300 °C			500 °C			700 °C		
	3R+5%S	3R+15%S	3R+50%S	3R+5%S	3R+15%S	3R+50%S	3R+5%S	3R+15%S	3R+50%S
Alcoholes	36.6	58.5	86.7	20.9	26.4	42.5	1.7	-10.4	-43.8
Aldehídos	-23.4	-54.0	-13.2	36.9	41.8	33.2	-1.0	3.7	6.8
Aromáticos	-5.34	15.98	100.00	3.1	25.3	28.9	-24.3	-55.6	-82.6
Ácidos carboxílicos	34.4	54.5	82.4	28.7	27.0	48.1	-60.0	-276.5	-222.8
Ésteres	90.7	93.6	98.8	86.1	90.2	82.5	-382.3	-779.1	-164.1
Hidrocarburos	65.7	47.9	89.5	43.0	55.9	75.3	8.8	10.8	-10.8
Cetonas	-11.3	3.7	49.4	40.7	41.2	46.9	-4.5	-31.2	-30.9
Nitrogenados	-26.6	-9.3	87.3	24.4	26.2	11.7	-33.6	-21.8	-66.0
Heterociclos oxigenados	27.9	60.5	95.0	28.3	42.3	55.9	-7.9	-11.3	-41.2
<i>Nicotina</i>	-1.2	3.5	67.6	46.1	47.5	66.0	-71.3	-101.4	-195.9

Tabla 4.11. Porcentajes de reducción de las familias y nicotina que aparecen en la pirólisis flash catalítica del TPM con SBA-15 en atmósfera inerte y oxidante.

	<i>Inerte</i>			<i>Oxidante</i>		
	300 °C	500 °C	700 °C	300 °C	500 °C	700 °C
Alcoholes	64.2	34.7	15.1	77.0	-26.5	19.9
Aldehídos	-	54.2	-46.7	-12.7	-18.3	2.4
Aromáticos	15.9	-153.8	-109.5	68.0	-73.4	-57.7
Ácidos carboxílicos	93.7	77.2	56.2	88.4	21.7	-
Ésteres	-16.8	-9.5	-98.2	30.7	-34.9	-
Hidrocarburos	38.5	-22.2	-7.8	60.9	47.9	6.5
Cetonas	-18.9	-65.9	-72.9	-23.3	-22.2	12.8
Heterociclos nitrogenados	46.5	-18.4	-20.5	-20.7	-62.7	0.9
Nitrogenados	-19.7	-123.8	-	-	-377.5	-4.8
Heterociclos oxigenados	92.0	-8.0	-34.9	71.5	-8.7	16.4
<i>Nicotina</i>	21.9	21.4	0.0	60.9	34.0	47.1

5. CONCLUSIONES



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

5. CONCLUSIONES

A la luz de los resultados obtenidos, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

TG-FTIR study of evolved gas in the decomposition of different types of tobacco. Effect of the addition of SBA-15

- El análisis termogravimétrico de las cinco muestras de tabaco estudiadas en atmósfera inerte muestra el comportamiento típico de este tipo de material con ligeras diferencias según el tipo de tabaco.
- En atmósfera de aire, la influencia del tipo de tabaco es más evidente. Hay un proceso adicional de oxidación del residuo de las reacciones de pirólisis entre 370-550 °C. Este proceso se lleva a cabo a diferentes temperaturas según el tipo de tabaco, la más baja para el tabaco 3R4F y la más alta para tabaco tipo Kentucky.
- La presencia del catalizador modifica ligeramente el comportamiento térmico en atmósfera inerte. El efecto del catalizador se incrementa en atmósfera de aire en la zona de oxidación del residuo entre 370-550 °C, especialmente para el 3R4F y los tipos Burley y Oriental.
- Se obtienen residuos carbonosos superiores en presencia de catalizador en atmósfera inerte y estos son menos reactivos en presencia de catalizador en ambas condiciones.
- Los grupos carbonilo e hidroxilo se desprenden de las principales reacciones de pirólisis de la hemicelulosa y la celulosa en atmósfera inerte.
- El monóxido de carbono es generado principalmente a temperaturas altas (600 °C) en atmósfera inerte, debido a la descomposición del residuo y la gasificación del residuo de carbono por el dióxido de carbono proveniente del parte inorgánica de la muestra. La presencia del catalizador en atmósfera inerte parece afectar a esta reacción reduciendo la formación de CO.

- La presencia de catalizador en atmósfera inerte reduce notablemente el desprendimiento de metano y modifica fuertemente la del CO₂. Aumentando su presencia durante el primer proceso de descomposición a bajas temperaturas y disminuyendo y ensanchándola a altas temperaturas.

The effect of the addition of SBA-15 to the slow pyrolysis of tobacco studied by heart-cutting GC/MC

- En la descomposición del tabaco se forman compuestos asociados a la pirólisis de la pectina y la hemicelulosa, como el ácido acético, el metanol y el furfural, entre 200 y 300 °C. Los productos de la pirólisis de la celulosa, como el acetol, el acetaldehído, el levoglucosano, la ciclopentanediona, el pentanal y el furfural, se detectan entre 250-350 °C y los de la lignina, como el p-cresol, el fenol, el guayacol y la hidroquinona, se producen entre 300-400 °C. Mientras que a alta temperatura (>450 °C), se generan pequeñas cantidades de aromáticos.
- En atmósfera inerte, se producen compuestos ligeros a alta temperatura (>450 °C), como alcanos, alquenos y cicloalquenos, que no se generan bajo una atmósfera oxidante. La nicotina y sus derivados (miosmina, nicotirina) se generan por debajo de 300 °C y los compuestos de descomposición, como la piridina, el benzonitrilo y la pirrolidina, se forman por encima de 300 °C.
- El efecto de la SBA-15 es más significativo bajo la atmósfera oxidante que bajo la atmósfera inerte, y a temperaturas inferiores a 300 °C (en ambas atmósferas).
- La adición del catalizador provoca una notable disminución de casi todos los compuestos estudiados, confirmando así la utilidad de este material como reductor de la toxicidad del humo del tabaco y especialmente a bajas temperaturas.
- Por el contrario, a altas temperaturas se observa un aumento de los compuestos generados bajo la atmósfera inerte, por lo que cabe suponer que los compuestos retenidos en el catalizador a bajas temperaturas reaccionaron posteriormente.

Effect of a mesoporous catalyst on the flash pyrolysis of tobacco

- La adición de SBA-15 a la pirólisis flash del tabaco disminuye la generación de casi todos los compuestos cuando se piroliza a 300 °C en ambas atmósferas y a 500 °C en atmósfera oxidante.
- El efecto del catalizador no es tan relevante en otros casos, provocando incluso un aumento de los compuestos aromáticos y nitrogenados bajo atmósfera inerte y a 700 °C.
- Los compuestos químicos de la lista de HPHC de la FDA se generan a partir de los 500°C, lo que verifica las ventajas de los tabacos HNB al calentarse a temperaturas más bajas.
- El catalizador es capaz de reducir a 500 °C y en atmósfera oxidante todos los compuestos de la lista detectados, excepto el benzofurano, el benceno y el estireno.
- Además, se ha observado una selectividad específica del catalizador cuando la pirólisis se realiza bajo atmósfera oxidante y a bajas temperaturas de pirólisis, manteniendo la liberación de nicotina y disminuyendo la generación de otros componentes.
- La cantidad de catalizador utilizada es relevante en los procesos de pirólisis, produciendo efectos más significativos a medida que aumenta la cantidad utilizada.

Efecto de la SBA-15 sobre la materia particulada total generada durante el fumado de cigarrillos

- Del estudio termogravimétrico de la TPM se observa un desplazamiento del proceso de descomposición a temperaturas mayores debido a la adición del catalizador.
- El efecto de reducción del catalizador sobre la TPM es mayor a temperaturas bajas (300 °C) y más pronunciado en atmósfera oxidante que inerte. Al aumentar la temperatura este efecto se ve disminuido, llegando incluso a aumentar la generación de compuestos a 700 °C en atmósfera inerte.

- La generación de nicotina es menor por efecto del catalizador en ambas atmósferas.
- A temperaturas bajas (300 °C) el catalizador es capaz de reducir la mayoría de los compuestos a excepción de las cetonas, compuestos nitrogenados y heterociclos nitrogenados (atmósfera oxidante).
- A partir de 500 °C la mayoría de los compuestos son aumentados a excepción de los alcoholes, ácidos carboxílicos e hidrocarburos (atmósfera oxidante). Hay un destacado aumento de los compuestos aromáticos a 700 °C en ambas atmósferas.
- Los compuestos químicos de la lista de HPHC de la FDA en general no se generan a 300 °C y los generados se ven reducidos por el efecto del catalizador. A partir de 500 °C la generación de estos compuestos aumenta.

Comparación de todas la técnicas

- Mayor efecto de reducción a temperaturas bajas. Al aumentar la temperatura disminuye este efecto reductor y puede aumentar la generación de compuestos.
- En atmósfera oxidante se observan mayores efectos de reducción al añadir el catalizador en que atmósfera inerte.
- Las reducciones obtenidas en los experimentos de pirólisis son mucho menores que aquellas observadas durante los experimentos con máquina de fumar. Siendo similares en los experimentos de pirólisis de la TPM a 300 °C, cuando se añade un 50% de catalizador al tabaco o en los experimentos de pirólisis flash a 500 °C. Por tanto, en los experimentos de fumado con catalizador debe predominar el resultado de las reacciones a bajas temperaturas y en condiciones oxidantes, sobre el observado a temperaturas elevadas, donde la presencia de catalizador conduce a un incremento en la generación de la mayoría de los compuestos analizados, obteniendo en conjunto importantes reducciones durante el fumado.
- El efecto del catalizador es menor en la fracción gas en los experimentos de fumado, debido principalmente a su elevado tamaño de poro (mesoporos).

- En los experimentos de pirólisis el catalizador hace disminuir los compuestos alcohólicos (incluidos fenólicos), ácidos carboxílicos, ésteres y heterociclos oxigenados. En cambio, los compuestos aromáticos y compuestos con grupos carbonilos son aumentados.
- En los experimentos de fumado se ha observado una reducción del 50% en la liberación de nicotina, mientras que en los experimentos de pirólisis lenta se produce una reducción mucho menor y en la pirólisis flash de tabaco solamente se observan resultados relevantes a 500 °C y con el 50% de catalizador en atmósfera oxidante.
- De la comparación de todas las técnicas empleadas se puede concluir que los experimentos que mejor representan los resultados de fumado en presencia de catalizador son los realizados en condiciones de pirólisis flash a temperaturas del orden de 500 °C con concentraciones de catalizador del orden del 50% o superiores.

6. OTRAS CONTRIBUCIONES CIENTÍFICAS



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

6. OTRAS CONTRIBUCIONES CIENTÍFICAS

Además de las publicaciones y trabajos realizados para la elaboración de esta tesis, también se han realizado contribuciones a congresos:

- *Autores:* Emilio Calabuig; Antonio Marcilla; María Isabel Beltrán
Título: “Effect of the addition of SBA-15 in the pyrolysis of a reference tobacco under inert and oxidizing atmosphere”
Entidad organizadora: American Snuff Company & RAI Services Company
Congreso: 72nd Tobacco Science Research Conference
Tipo de participación: Póster
Lugar de celebración: Memphis; Tennessee USA, septiembre 2018.

- *Autores:* Emilio Calabuig; Antonio Marcilla; María Isabel Beltrán
Título: “Tobacco flash pyrolysis. Effect of the addition of mesoporous catalysts”
Entidad organizadora: Altria Client Services
Congreso: 73rd Tobacco Science Research Conference,
Tipo de participación: Póster
Lugar de celebración: Leesburg; Virginia USA, septiembre 2019.

- *Autores:* Isabel Martínez-Castellanos, Antonio Marcilla, María Isabel Beltrán, Desiré Berenguer, Inmaculada Blasco, Nerea Juárez, Javier Asensio, Emilio Calabuig
Título: “Effect of SBA-15 morphology in the composition of the mainstream tobacco smoke”
Entidad organizadora: Altria Client Services
Congreso: 73rd Tobacco Science Research Conference,
Tipo de participación: Póster
Lugar de celebración: Leesburg; Virginia USA, septiembre 2019.

Y a la elaboración de patentes:

- *Inventores:* Marcilla Gomis, Antonio Francisco; Beltrán Rico, María Isabel; Asensio Morant, Javier; Marcilla Pérez, Pedro Salvador; Juárez Serrano, Nerea; Martínez Castellanos, Isabel; Berenguer Muñoz, Deseada; Blasco López, Inmaculada; Calabuig Belda, Emilio

Título: Filtro combinado para la eliminación de alquitranes y compuestos tóxicos del humo del tabaco

Resumen: Filtro combinado para la eliminación de alquitranes y compuestos tóxicos del humo del tabaco, que se aplica sobre cualquier tipo de columna de tabaco que comprende una membrana primaria (M1) ubicada en el extremo de la columna de tabaco constituido por al menos un disco de material impermeable y que está perforada por al menos un orificio que lo atraviesa en dirección perpendicular a la sección transversal de la membrana de tal forma que la superficie perforada presenta una sección libre de paso de entre el 0,2% y el 30% del total de la sección de la membrana; una membrana exterior (M3) ubicada en el extremo en contacto con el fumador y constituida por fibra de acetato de celulosa; y que puede incorporar una membrana intermedia (M2) con forma cilíndrica formada por un material adsorbente entre la membrana primaria (M1) y la membrana exterior (M3).

Nº de publicación: WO/2019/122468 *Fecha de publicación:* 27/06/2019

- *Inventores:* Marcilla Gomis, Antonio Francisco; Calabuig Belda, Emilio; Martínez Castellanos, Isabel; Beltrán Rico, María Isabel

Título: Cigarrillos para dispositivos de calentamiento de tabaco sin combustión

Resumen: La presente invención se refiere a cigarrillos para ser fumados en dispositivos de calentamiento de tabaco sin combustión. Concretamente, se trata de un cigarrillo para ser fumado en un dispositivo de calentamiento de tabaco sin combustión que

comprende tabaco y al menos un catalizador seleccionado de entre un silicato mesoporoso, un material zeolítico y mezclas de los mismos.

Nº de publicación: WO/2021/116513 *Fecha de publicación:* 17/06/2021



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

ANEXO I: Resultados no publicados



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

ANEXO I: RESULTADOS NO PUBLICADOS

Tabla I.1. Áreas de pico de los compuestos de la pirólisis catalítica de la TPM en atmósfera inerte.

Peak no.	Ret. Time	Name of the compound	Family	Match	TPM /Peak Area (count x 10 ⁻⁶)			TPM +SBA-15/ Peak Area (count x 10 ⁻⁶)		
					300 °C	500 °C	700 °C	300 °C	500 °C	700 °C
1	0.45	Carbon monoxide	Others	85	0.12	0.90	6.39	0.09	1.36	8.34
2	0.98	Carbon dioxide	Others	99	3.73	7.58	11.1	1.56	4.74	10.6
3	1.01	Chloromethane	Others	83	0.00	0.17	0.00	0.00	0.21	0.00
4	1.01	Hydrogen cyanide	Nitrogen-containing	80	0.24	0.00	0.00	0.28	0.00	0.00
5	1.03	1-Propene, 2-methyl-	Hydrocarbons	79	0.00	0.89	8.71	0.00	1.11	11.57
6	1.03	Propene	Hydrocarbons	99	0.00	0.00	5.82	0.00	0.00	8.86
7	1.05	Methanethiol	Others	96	0.14	0.00	0.00	0.08	0.00	0.00
8	1.06	Acetaldehyde	Aldehydes	73	0.00	0.40	0.00	0.00	0.47	0.00
9	1.12	1-Butene, 2-methyl-	Hydrocarbons	88	0.00	0.28	1.43	0.00	0.69	2.32
10	1.16	Acrolein	Aldehydes	94	0.00	0.42	5.74	0.00	0.49	9.58
11	1.18	Isoprene	Hydrocarbons	98	0.00	18.38	62.0	0.00	28.9	51.3
12	1.20	1-Pentanol	Alcohols	73	0.00	1.05	0.00	0.00	2.83	0.00
13	1.20	Acetone	Ketones	81	0.08	0.00	0.00	0.08	0.00	0.00
14	1.24	1,3-Cyclopentadiene	Hydrocarbons	95	0.00	0.00	1.46	0.00	0.00	2.21

Peak no.	Ret. Time	Name of the compound	Family	Match	TPM /Peak Area (count x 10 ⁻⁶)			TPM +SBA-15/ Peak Area (count x 10 ⁻⁶)		
					300 °C	500 °C	700 °C	300 °C	500 °C	700 °C
15	1.28	Cyclopentene	Hydrocarbons	86	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.42
16	1.28	2-Propen-1-ol	Alcohols	86	0.00	0.00	0.75	0.00	0.00	0.00
17	1.37	Water	Others	98	9.40	9.96	9.26	16.30	18.50	15.16
18	1.37	1-Hexene	Hydrocarbons	93	0.00	0.00	3.39	0.00	0.00	5.69
19	1.38	3-Buten-2-one	Ketones	84	0.15	0.00	0.00	0.20	0.00	0.00
20	1.38	2,3-Butanedione	Ketones	79	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
21	1.44	2-Pentene, 4-methyl-, (E)-	Hydrocarbons	95	0.00	0.00	7.57	0.00	0.00	5.45
22	1.45	Acetic acid	Carboxylic acids	100	2.83	1.57	2.48	0.56	1.00	2.68
23	1.46	Furan, 3-methyl-	O-Heterocycles	98	0.00	0.24	0.00	0.00	0.31	0.00
24	1.50	Furan, 2,3-dihydro-3-methyl-	O-Heterocycles	91	0.00	0.00	1.60	0.00	0.00	1.47
25	1.60	1,3-Cyclohexadiene	Hydrocarbons	95	0.00	0.00	10.94	0.00	0.00	11.2
26	1.61	1,3-Cyclopentadiene, 1-methyl-	Hydrocarbons	98	0.00	1.33	1.81	0.00	3.41	2.37
27	1.67	Cyclopentene, 1-methyl-	Hydrocarbons	95	0.00	0.00	2.08	0.00	0.00	2.94
28	1.70	Cyclopentene, 4-methyl-	Hydrocarbons	92	0.00	0.46	0.00	0.00	0.59	0.00
29	1.73	Benzene	Aromatics	99	0.00	0.00	1.88	0.00	0.00	3.72
30	1.83	2-Propanone, 1-hydroxy-	Ketones	93	0.00	0.00	0.81	0.00	0.00	0.00
31	1.86	Cyclohexene	Hydrocarbons	91	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.78
32	1.96	1-Heptene	Hydrocarbons	92	0.00	0.21	1.40	0.00	0.56	2.15
33	2.03	2-Hexene, 2-methyl-	Hydrocarbons	94	0.00	0.00	1.61	0.00	0.00	1.32
34	2.09	Furan, 2,5-dimethyl-	O-Heterocycles	93	0.00	0.45	0.51	0.00	0.39	0.75

Peak no.	Ret. Time	Name of the compound	Family	Match	TPM /Peak Area (count x 10 ⁻⁶)			TPM +SBA-15/ Peak Area (count x 10 ⁻⁶)		
					300 °C	500 °C	700 °C	300 °C	500 °C	700 °C
35	2.13	Propanoic acid	Carboxylic acids	89	0.32	0.00	0.00	0.00	0.00	0.77
36	2.46	1,4-Cyclohexadiene, 1-methyl-	Hydrocarbons	89	0.00	0.00	2.16	0.00	0.00	3.32
37	2.50	1-Methylcyclohexa-2,4-diene	Hydrocarbons	91	0.00	0.48	0.00	0.00	0.68	0.00
38	2.62	1,3-Cyclopentadiene, 5,5-dimethyl-	Hydrocarbons	86	0.00	0.23	3.18	0.00	0.64	5.62
39	2.67	3,5-Dimethylcyclopentene	Hydrocarbons	83	0.00	0.37	0.63	0.00	0.61	1.22
40	2.68	Cyclopentene, 3-ethenyl-	Hydrocarbons	93	0.00	0.00	0.68	0.00	0.00	1.40
41	2.75	1,3-Cycloheptadiene	Hydrocarbons	85	0.00	0.00	2.16	0.00	0.00	0.00
42	2.77	1,3-Cyclopentadiene, 1,2-dimethyl-	Hydrocarbons	83	0.00	0.44	0.00	0.00	0.70	0.00
43	2.81	1-Cyclopropyl-3-methyl-allene	Hydrocarbons	80	0.00	0.00	1.30	0.00	0.00	1.62
44	2.84	Toluene	Aromatics	93	0.00	1.58	9.72	0.00	2.47	16.7
45	2.89	Propanoic acid, 2-methyl-	Carboxylic acids	82	0.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
46	3.42	Cyclopentane, 2-propenyl-	Hydrocarbons	77	0.00	0.00	0.50	0.00	0.00	0.00
47	4.06	Pyrazine, methyl-	N-Heterocycles	79	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.78
48	4.12	Pyridine, 2-methyl-	N-Heterocycles	87	0.00	0.00	0.00	0.27	0.00	0.00

Peak no.	Ret. Time	Name of the compound	Family	Match	TPM /Peak Area (count x 10 ⁻⁶)			TPM +SBA-15/ Peak Area (count x 10 ⁻⁶)		
					300 °C	500 °C	700 °C	300 °C	500 °C	700 °C
49	4.33	2-Methylenecyclobutanone	Ketones	87	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.04
50	4.76	1-Heptene, 2,6-dimethyl-	Hydrocarbons	97	0.00	0.00	0.57	0.00	0.00	0.92
51	4.92	Cyclopentadiene, 2,5,5-trimethyl-	Hydrocarbons	87	0.00	0.00	1.02	0.00	0.00	1.14
52	4.98	1,3-Cyclohexadiene, 5,6-dimethyl-	Hydrocarbons	84	0.00	0.27	1.06	0.00	0.47	1.90
53	5.11	Ethylbenzene	Aromatics	90	0.00	0.00	1.39	0.00	0.00	2.33
54	5.16	Butanoic acid, 3-methyl-	Carboxylic acids	92	0.46	0.76	0.00	0.22	1.08	0.00
55	5.36	Benzene, 1,3-dimethyl-	Aromatics	99	0.00	0.00	10.67	0.00	0.00	17.62
56	5.38	p-Xylene	Aromatics	95	0.00	1.72	0.00	0.00	4.18	0.00
57	5.40	Pyridine, 3-methyl-	N-Heterocycles	89	0.00	0.00	0.00	0.35	0.00	0.00
58	5.50	Butanoic acid, 2-methyl-	Carboxylic acids	83	0.47	0.00	0.00	0.38	0.00	0.00
59	5.56	1,5-Dimethyl-1,4-cyclohexadiene	Hydrocarbons	91	0.00	0.00	0.83	0.00	0.00	0.87
60	5.59	2-Propanone, 1-(acetyloxy)-	Ketones	96	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.73
61	5.71	Benzene, 1,2-dimethyl-	Aromatics	81	0.00	0.00	0.51	0.00	0.00	0.64
62	5.79	2-Cyclohexenyl vinyl ether	Ether	87	0.00	0.00	0.65	0.00	0.00	0.84
63	5.84	Cyclohexene,3-(2-propenyl)-	Hydrocarbons	80	0.00	0.36	0.00	0.00	0.56	0.00

Peak no.	Ret. Time	Name of the compound	Family	Match	TPM /Peak Area (count x 10 ⁻⁶)			TPM +SBA-15/ Peak Area (count x 10 ⁻⁶)		
					300 °C	500 °C	700 °C	300 °C	500 °C	700 °C
64	5.90	1,5-Heptadiene, 2,6-dimethyl-	Hydrocarbons	84	0.00	0.00	0.41	0.00	0.00	0.00
65	6.01	Styrene	Aromatics	94	0.00	0.00	1.27	0.00	0.00	2.54
66	6.08	1,6-Dimethylhepta-1,3,5-triene	Hydrocarbons	81	0.00	0.61	0.00	0.00	1.31	0.00
67	6.32	2,4,6-Octatrienal	Aldehydes	82	0.00	0.00	0.56	0.00	0.00	0.79
68	6.56	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	Ketones	86	0.00	0.00	0.00	0.23	0.00	1.37
69	6.73	2,5-Dimethylpyrazine	N-Heterocycles	81	0.00	0.00	0.47	0.44	0.48	0.89
70	7.37	2,6-Octadiene, 2,6-dimethyl-	Hydrocarbons	84	0.00	0.46	0.00	0.00	0.00	0.00
71	7.59	1,3,7-Octatriene, 2,7-dimethyl-	Hydrocarbons	79	0.00	0.00	0.00	0.00	0.68	0.00
72	7.66	l-Limonene	Hydrocarbons	95	0.00	1.41	3.20	0.00	2.24	2.48
73	7.77	Benzene, 1-ethyl-2-methyl-	Aromatics	97	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	5.35
74	7.80	Pyridine, 3-ethyl-	N-Heterocycles	96	0.00	0.00	0.00	0.33	0.00	0.00
75	7.80	Benzene, 1-ethyl-4-methyl-	Aromatics	88	0.00	0.61	4.29	0.00	0.75	2.99
76	7.89	Pyridine, 4-ethenyl-	N-Heterocycles	97	0.00	0.00	7.67	0.00	0.00	7.65
77	7.91	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-	Ketones	93	0.00	0.00	0.00	0.83	0.00	1.39
78	7.92	Pentanoic acid, 3-methyl-	Carboxylic acids	90	1.05	0.00	0.00	1.07	0.00	0.00
79	8.14	Benzene, (1-methylethyl)-	Aromatics	76	0.00	0.00	0.63	0.00	0.00	1.32
80	8.22	Vinylfuran	O-Heterocycles	85	0.00	0.57	2.88	0.00	0.67	4.52

Peak no.	Ret. Time	Name of the compound	Family	Match	TPM /Peak Area (count x 10 ⁻⁶)			TPM +SBA-15/ Peak Area (count x 10 ⁻⁶)		
					300 °C	500 °C	700 °C	300 °C	500 °C	700 °C
81	8.40	Phenol	Alcohols	97	2.61	1.90	0.00	0.89	0.00	0.00
82	8.41	Benzene, 1,2,3-trimethyl-	Aromatics	83	0.00	0.00	1.83	0.00	0.00	3.47
83	8.44	Benzene, 1-ethenyl-2-methyl-	Aromatics	87	0.00	0.00	1.66	0.00	0.00	3.43
84	8.47	1,6-Octadiene, 2,7-dimethyl-	Hydrocarbons	90	0.00	2.18	0.00	0.00	1.96	0.00
85	8.48	2-Cyclopenten-1-one, 3,4-dimethyl-	Ketones	85	0.00	0.00	0.00	0.31	0.00	0.00
86	8.50	Indane	Aromatics	72	0.00	0.00	0.67	0.00	0.00	1.28
87	8.57	Benzene, 1,2,4-trimethyl-	Aromatics	76	0.00	0.00	0.58	0.00	0.00	0.00
88	8.57	Cyclopentene, 1-propyl-	Hydrocarbons	76	0.00	0.00	0.00	0.23	0.00	0.00
89	8.62	2,6-Dimethyl-2-trans-6-octadiene	Hydrocarbons	93	0.00	2.54	0.76	0.00	2.02	0.00
90	8.67	Pyrazine, trimethyl-	N-Heterocycles	91	0.00	0.00	0.00	0.24	0.00	0.00
91	8.81	Butanamide, 3-methyl-	Nitrogen-containing	67	0.43	0.00	0.00	0.35	0.00	0.00
92	8.84	Octane, 2,3,7-trimethyl-	Hydrocarbons	90	0.00	0.00	0.66	0.00	0.00	0.97
93	8.95	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-, (R)-	Hydrocarbons	94	0.00	1.40	0.00	0.00	3.14	0.00
94	8.99	Furan, 2-ethyl-5-methyl-	O-Heterocycles	79	0.00	0.00	0.00	0.21	0.00	0.00
95	9.01	Benzene, 1-ethyl-2,3-dimethyl-	Aromatics	90	0.00	0.00	0.83	0.00	0.00	2.21

Peak no.	Ret. Time	Name of the compound	Family	Match	TPM /Peak Area (count x 10 ⁻⁶)			TPM +SBA-15/ Peak Area (count x 10 ⁻⁶)		
					300 °C	500 °C	700 °C	300 °C	500 °C	700 °C
96	9.02	Benzene, methyl(1-methylethyl)-	Aromatics	91	0.00	0.45	0.00	0.00	1.69	0.00
97	9.09	dl-Limonene	Hydrocarbons	98	0.00	22.0	14.4	0.00	28.1	11.9
98	9.13	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-	Ketones	97	1.32	0.79	0.87	1.02	0.91	0.97
99	9.17	1,3-Cyclopentadiene, 5,5-dimethyl-2-propyl-	Hydrocarbons	86	0.00	0.51	0.00	0.00	1.06	0.00
100	9.30	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	Ketones	94	0.00	0.00	0.00	1.26	1.29	1.73
101	9.34	1H-Indene	Aromatics	85	0.00	0.00	0.63	0.00	0.00	1.89
102	9.44	α-Pinene	Hydrocarbons	88	0.00	0.00	0.58	0.00	0.00	0.00
103	9.62	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3,4-dimethyl-	Ketones	89	0.23	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
104	9.66	o-Cresol	Alcohols	96	1.20	1.13	1.51	0.93	0.65	1.82
105	9.71	2-Cyclopenten-1-one, 3,4,5-trimethyl-	Ketones	93	0.00	0.00	0.00	0.33	0.00	0.00
106	9.82	2,4(1H,3H)-Pyrimidinedione, 5-hydroxy-	N-Heterocycles	77	0.53	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
107	9.92	2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-	Ketones	85	0.00	0.00	0.00	0.39	0.00	0.00
108	10.01	p-Cresol	Alcohols	97	3.21	2.82	3.52	1.47	1.59	3.68
109	10.09	Furfural	O-Heterocycles	66	0.00	0.00	0.00	0.22	0.00	0.00
110	10.12	Benzene, methyl(1-methylethenyl)-	Aromatics	92	0.00	0.00	0.99	0.00	1.26	2.96

Peak no.	Ret. Time	Name of the compound	Family	Match	TPM /Peak Area (count x 10 ⁻⁶)			TPM +SBA-15/ Peak Area (count x 10 ⁻⁶)		
					300 °C	500 °C	700 °C	300 °C	500 °C	700 °C
111	10.14	Phenol, 2-methoxy-	Alcohols	90	0.40	0.68	0.00	0.67	0.76	0.00
112	10.34	Mequinol	Alcohols	83	0.00	0.00	0.00	0.40	0.00	0.00
113	10.44	1H-Indole, 2,3-dihydro-	N-Heterocycles	75	0.00	0.00	0.00	0.26	0.00	0.00
114	10.45	Benzene, 4-ethyl-1,2-dimethyl-	Aromatics	84	0.00	0.81	0.00	0.00	2.49	0.00
115	10.52	4H-Pyran-4-one, 3-hydroxy-2-methyl-	O-Heterocycles	69	0.37	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
116	10.60	2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-	Ketones	84	0.44	0.00	0.00	0.43	0.00	0.00
117	10.64	Pentanamide, 4-methyl-	Nitrogen-containing	79	0.37	0.00	0.00	0.37	0.00	0.00
118	10.77	5-Ethyl-2-furaldehyde	Aldehydes	86	0.00	0.00	0.00	0.31	0.00	0.00
119	10.89	Benzonitrile, 3-methyl-	Nitrogen-containing	86	0.00	0.00	0.00	0.24	0.00	0.00
120	10.91	3-Pyridinol	N-Heterocycles	75	4.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
121	10.99	Benzene, 1-methyl-4-(1-propynyl)-	Aromatics	95	0.00	0.00	0.85	0.00	0.00	2.78
122	11.00	4H-Pyran-4-one, 2,3-dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-	O-Heterocycles	70	1.99	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
123	11.08	2-Methylindene	Aromatics	77	0.00	0.00	0.69	0.00	0.00	1.63
124	11.11	Phenol, 2,5-dimethyl-	Alcohols	90	1.27	0.00	0.00	0.76	0.00	0.00
125	11.31	Benzoic acid, ethyl ester	Esters	88	0.00	0.00	0.65	0.00	0.00	1.29
126	11.40	Phenol, 4-ethyl-	Alcohols	70	1.90	1.44	1.20	1.20	1.07	1.12

Peak no.	Ret. Time	Name of the compound	Family	Match	TPM /Peak Area (count x 10 ⁻⁶)			TPM +SBA-15/ Peak Area (count x 10 ⁻⁶)		
					300 °C	500 °C	700 °C	300 °C	500 °C	700 °C
127	11.48	Naphthalene	Aromatics	91	0.00	0.00	0.33	0.00	0.00	1.35
128	11.51	Ethanone, 1-(methylphenyl)-	Ketones	88	0.00	0.00	0.00	0.27	0.43	0.00
129	11.56	Cyclopropane, nonyl-	Hydrocarbons	93	0.00	0.00	0.00	0.00	1.03	0.00
130	11.62	Benzene, 1,4-dimethoxy-	Aromatics	67	0.39	0.00	0.00	0.29	0.00	0.00
131	11.66	1H-Indene, 2,3-dimethyl-	N-Heterocycles	65	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.70
132	11.67	Glycerol	Alcohols	75	51.26	30.1	2.86	0.00	0.00	0.00
133	11.74	Phenol, 3,4-dimethyl-	Alcohols	62	1.91	0.68	0.00	0.16	1.48	0.00
134	11.89	1,4:3,6-Dianhydro-.alpha.-d-glucopyranose	O-Heterocycles	89	1.34	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
135	11.91	4-Hexen-3-one	Ketones	67	0.00	0.46	0.00	0.00	0.00	0.00
136	12.01	Ethanol, 2-phenoxy-	Alcohols	83	0.38	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
137	12.08	Resorcinol	Alcohols	75	2.52	1.40	0.00	0.00	0.00	0.00
138	12.08	4-Vinylphenol	Alcohols	94	0.00	0.00	1.39	0.00	0.00	0.00
139	12.11	Benzaldehyde, 2-methyl-	Aldehydes	81	0.00	1.28	0.00	0.00	0.00	0.00
140	12.12	Benzofuran, 2,3-dihydro-	O-Heterocycles	90	1.73	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
141	12.17	Phenol, 2-(1-methylethyl)-, methylcarbamate	Alcohols	78	0.24	0.00	0.00	0.30	0.00	0.00

Peak no.	Ret. Time	Name of the compound	Family	Match	TPM /Peak Area (count x 10 ⁻⁶)			TPM +SBA-15/ Peak Area (count x 10 ⁻⁶)		
					300 °C	500 °C	700 °C	300 °C	500 °C	700 °C
142	12.21	1H-Pyrrole-2,5-dione, 3-ethyl-4-methyl-	N-Heterocycles	68	0.47	0.00	0.00	0.58	0.54	0.00
143	12.25	Benzenepropanenitrile	Nitrogen-containing	85	0.00	0.00	0.00	0.35	0.42	0.74
144	12.30	Benzene, 1-ethyl-4-methoxy-	Aromatics	80	0.73	0.46	0.00	0.30	0.00	0.00
145	12.40	1H-Indene, 1,3-dimethyl-	Aromatics	88	0.00	0.00	0.65	0.00	0.00	1.49
146	12.48	Naphthalene, 1,2-dihydro-2-methyl-	Aromatics	74	0.00	0.00	0.49	0.00	0.00	1.49
147	12.54	Naphthalene, 1,2-dihydro-4-methyl-	Aromatics	82	0.00	0.00	0.71	0.00	0.00	1.80
148	12.70	Benzenecetic acid	Carboxylic acids	73	0.77	0.65	0.00	0.00	0.00	0.00
149	12.75	1H-Inden-1-one, 2,3-dihydro-	Ketones	92	0.00	0.00	0.00	0.65	0.83	1.10
150	12.91	Naphthalene, 2-methyl-	Aromatics	93	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.59
151	12.96	1H-Indole	N-Heterocycles	83	0.66	1.08	1.08	0.26	0.67	1.10
152	13.06	1H-Inden-1-one, 2,3-dihydro-2-methyl-	Aromatics	86	0.00	0.00	0.00	0.32	0.00	0.00
153	13.12	Naphthalene, 1-methyl-	Aromatics	89	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.98
154	13.17	2-Methoxy-4-vinylphenol	Alcohols	96	0.00	1.29	0.00	0.00	0.56	0.00
155	13.17	Ethanone, 1-(2-hydroxy-5-methylphenyl)-	Aromatics	88	1.02	0.00	0.00	0.52	0.00	0.00

Peak no.	Ret. Time	Name of the compound	Family	Match	TPM /Peak Area (count x 10 ⁻⁶)			TPM +SBA-15/ Peak Area (count x 10 ⁻⁶)		
					300 °C	500 °C	700 °C	300 °C	500 °C	700 °C
156	13.28	2,5-Cyclohexadiene-1,4-dione, 2,3,5,6-tetramethyl-	Ketones	88	0.00	0.00	0.63	0.00	0.00	0.00
157	13.52	Glycerol, diacetate	Esters	78	0.62	0.64	0.00	0.79	0.70	0.00
158	13.58	Nicotine	N-Heterocycles	99	164	161	105	128	126	105
159	13.72	Solanone	Ketones	84	0.57	0.82	0.00	1.84	1.86	0.00
160	14.00	1H-Indole, 3-methyl-	N-Heterocycles	92	1.13	1.53	1.35	0.56	0.89	1.69
161	14.22	7-Methylindan-1-one	Aromatics	80	0.00	0.00	0.00	0.77	0.00	0.00
162	14.40	Naphthalene, 1,6-dimethyl-	Aromatics	91	0.00	0.00	0.45	0.00	0.00	3.92
163	14.43	Myosmine	N-Heterocycles	93	0.79	1.42	8.44	1.18	2.14	8.59
164	14.68	Eugenol	Alcohols	90	0.82	0.00	0.00	0.80	0.00	0.00
165	14.78	Farnesol	Alcohols	76	0.00	0.00	0.00	0.55	0.00	0.00
166	14.83	Pyridine, 2-phenyl-	N-Heterocycles	82	0.00	0.00	0.00	0.25	0.00	0.00
167	15.05	4,5-Dihydro-6H-pyrrolo[3,2,1-de][1,5]naphthyridine	Aromatics	83	0.00	0.00	0.00	0.00	1.45	0.00
168	15.05	Nicotyrine	N-Heterocycles	72	1.37	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
169	15.05	Norsolanadione	Ketones	78	0.00	0.00	0.00	0.85	0.00	0.00
170	15.12	Pentadecane	Hydrocarbons	73	0.00	0.00	0.00	0.28	0.00	0.00
171	15.22	1,6-Anhydro-.beta.-D-glucopyranose (levoglucosan)	Alcohols	89	5.46	2.30	0.00	0.00	0.00	0.00

Peak no.	Ret. Time	Name of the compound	Family	Match	TPM /Peak Area (count x 10 ⁻⁶)			TPM +SBA-15/ Peak Area (count x 10 ⁻⁶)		
					300 °C	500 °C	700 °C	300 °C	500 °C	700 °C
172	15.49	p-Dimethylaminocinnamionitrile	Nitrogen-containing	61	0.40	0.50	0.00	0.23	0.70	0.00
173	15.57	2,3'-Dipyridyl	N-Heterocycles	92	2.43	2.11	1.93	2.53	2.88	3.39
174	15.86	Ethanone, 1-(2,5-dimethoxyphenyl)-	Aromatics	69	0.93	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
175	16.03	Megastigmatrienone	Ketones	87	3.16	2.50	0.00	3.56	3.17	0.00
176	16.50	3,3'-Dimethylbiphenyl	Aromatics	85	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.93
177	16.53	Quinic acid	Carboxylic acids	74	3.33	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
178	16.68	2-Cyclohexen-1-one, 4-(3-hydroxy-1-butenyl)-3,5,5-trimethyl-	Ketones	89	1.61	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
179	16.84	1-Methylindol-2-ylacetonitrile	N-Heterocycles	77	0.64	0.58	0.00	0.44	0.60	0.00
180	17.17	Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-	Alcohols	67	0.40	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
181	17.23	Hexadecanal	Aldehydes	90	0.00	0.00	0.77	0.00	0.00	0.00
182	17.23	1-Octadecanol	Alcohols	76	0.00	0.71	1.48	0.00	0.00	1.75
183	17.30	Cotinine	N-Heterocycles	94	1.77	0.98	0.48	0.63	0.93	1.04
184	17.65	Tetradecanoic acid	Carboxylic acids	91	1.19	1.54	1.04	0.00	0.00	0.73
185	17.78	1,4-Naphthalenedione, 2,3,6-trimethyl-	Ketones	72	0.65	0.98	1.14	0.31	0.69	0.00
186	17.95	Benzenesulfonamide, N-butyl-	Nitrogen-containing	81	1.11	0.00	0.00	0.93	0.00	0.00

Peak no.	Ret. Time	Name of the compound	Family	Match	TPM /Peak Area (count x 10 ⁻⁶)			TPM +SBA-15/ Peak Area (count x 10 ⁻⁶)		
					300 °C	500 °C	700 °C	300 °C	500 °C	700 °C
187	17.98	3-Ethyl-3,4-dihydro-2(1H)-quinoxalinone	N-Heterocycles	76	1.77	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
188	18.02	2-Cyclohexen-1-one, 4-hydroxy-3,5,6-trimethyl-4-(3-oxo-1-butenyl)-	Ketones	71	0.78	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
189	18.33	Neophytadiene	Hydrocarbons	98	19.4	20.6	13.6	18.9	21.2	14.2
190	18.38	2-Pentadecanone, 6,10,14-trimethyl-	Ketones	88	1.69	0.00	1.36	1.07	0.00	0.00
191	18.51	Pentadecanoic acid	Carboxylic acids	79	0.62	0.61	0.00	0.00	0.00	0.00
192	18.69	3,7,11,15-Tetramethyl-2-hexadecen-1-ol	Alcohols	77	0.00	0.48	0.00	0.54	1.11	0.00
193	18.85	Phenol, 3-cyclohexyl-	Alcohols	57	0.51	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
194	18.86	Tetradecanenitrile	Nitrogen-containing	74	0.00	0.00	0.00	0.30	0.00	0.00
195	19.03	Farnesene	Hydrocarbons	70	0.00	0.00	0.00	0.34	0.00	0.00
196	19.03	5,9,13-Pentadecatrien-2-one, 6,10,14-trimethyl-, (E,E)-	Ketones	65	0.67	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
197	19.37	n-Hexadecanoic acid	Carboxylic acids	96	16.1	17.9	14.4	0.51	4.95	6.51

Peak no.	Ret. Time	Name of the compound	Family	Match	TPM /Peak Area (count x 10 ⁻⁶)			TPM +SBA-15/ Peak Area (count x 10 ⁻⁶)		
					300 °C	500 °C	700 °C	300 °C	500 °C	700 °C
198	19.45	Cyclodecacyclotetradecene, 14,15-didehydro-1,4,5,8,9,10,11,12,13,16,17,18,19,20-tetradecahydro-	Hydrocarbons	82	2.16	0.00	0.00	2.24	0.00	0.00
199	19.66	Bicyclo[3.1.1]hept-2-ene, 2,2'-(1,2-ethanediyl)bis[6,6-dimethyl-	Hydrocarbons	76	1.06	0.00	0.00	1.53	0.00	0.00
200	20.01	Bicyclo[10.8.0]eicosa-1(12),14,18-triene	Hydrocarbons	73	0.00	0.00	0.00	0.49	0.00	0.00
201	20.21	Retinol, acetate	Esters	77	1.81	0.00	0.00	2.05	0.00	0.00
202	20.34	Thunbergol	Alcohols	80	6.95	3.76	0.00	2.70	2.77	0.00
203	20.42	4,8,13-Cyclotetradecatriene-1,3-diol, 1,5,9-trimethyl-12-(1-methylethyl)-	Alcohols	81	1.38	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
204	20.55	Phytol	Alcohols	76	0.54	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
205	20.60	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1,6-dimethyl-4-(1-methylethyl)-, (1S-cis)-	Aromatics	70	0.00	0.00	0.00	0.40	0.00	0.00
206	20.75	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-	Carboxylic acids	78	0.00	4.88	6.09	0.00	0.00	0.74
207	20.91	Octadecanoic acid	Carboxylic acids	83	16.1	2.86	2.05	0.00	0.00	0.00

Peak no.	Ret. Time	Name of the compound	Family	Match	TPM /Peak Area (count x 10 ⁻⁶)			TPM +SBA-15/ Peak Area (count x 10 ⁻⁶)		
					300 °C	500 °C	700 °C	300 °C	500 °C	700 °C
208	28.36	Tetracosane	Hydrocarbons	74	30.5	65.3	45.9	8.57	70.3	60.4



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

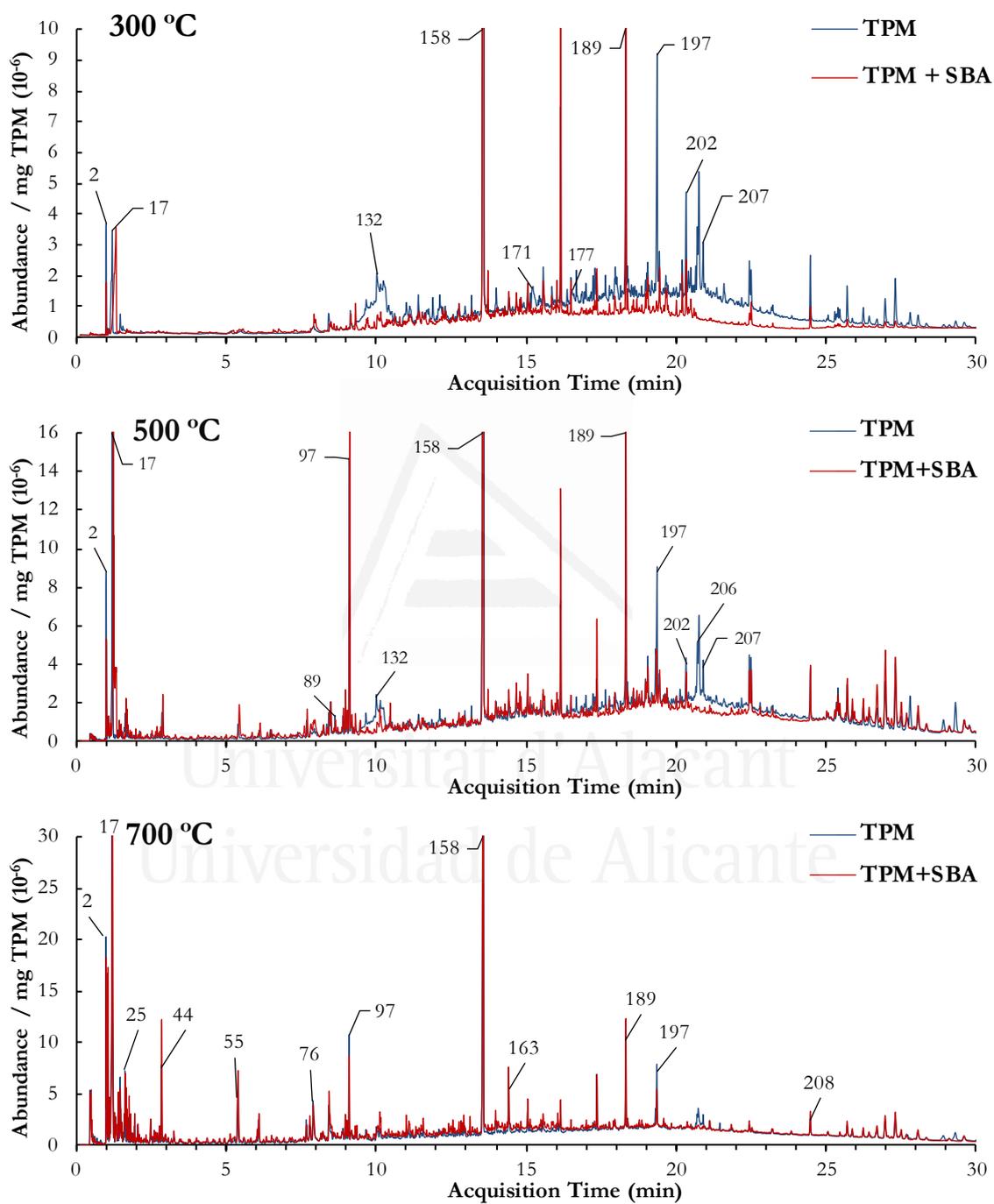


Figura I.1. Cromatogramas de la pirólisis catalítica de la TPM en atmósfera inerte.

Tabla I.2. Áreas de pico de los compuestos de la pirólisis catalítica de la TPM en atmósfera oxidante.

Peak no.	Ret. Time	Name of the compound	Family	Match	TPM /Peak Area (count x 10 ⁻⁶)			TPM +SBA-15/ Peak Area (count x 10 ⁻⁶)		
					300 °C	500 °C	700 °C	300 °C	500 °C	700 °C
1	1.00	Carbon dioxide	Others	99	11.8	91.3	125	3.99	100.1	117
2	1.01	Propene	Hydrocarbons	74	0.00	1.61	9.12	0.00	3.86	8.01
3	1.05	Formaldehyde	Aldehydes	94	0.00	13.87	16.18	0.00	12.4	8.64
4	1.06	Chloromethane	Others	83	0.00	0.00	0.00	0.00	1.32	0.00
5	1.08	Acetaldehyde	Aldehydes	98	1.36	11.18	14.26	1.28	17.0	12.13
6	1.08	1-Propene, 2-methyl-	Hydrocarbons	91	0.00	5.26	17.54	0.00	8.52	11.84
7	1.09	1,3-Butadiene	Hydrocarbons	77	0.00	0.00	6.23	0.00	0.00	16.79
8	1.17	Methanol	Alcohols	100	0.00	15.3	8.39	0.00	14.55	6.67
9	1.20	2-Propanone	Ketones	95	0.89	0.00	25.7	0.86	0.00	21.3
10	1.20	Acetone	Ketones	81	1.22	31.01	0.00	0.99	37.51	0.00
11	1.21	Isoprene	Hydrocarbons	79	0.00	0.00	34.30	0.00	0.00	26.17
12	1.24	Acetonitrile	Nitrogen-containing	92	0.00	0.00	6.94	0.00	0.00	6.97
13	1.29	1,3-Cyclopentadiene	Hydrocarbons	72	0.00	0.00	4.00	0.00	0.00	3.99
14	1.33	Propanal, 2-methyl-	Aldehydes	81	0.17	0.00	0.00	0.20	0.00	0.00
15	1.37	2-Propenal, 2-methyl-	Aldehydes	89	0.37	11.29	7.83	0.27	13.70	6.69
16	1.37	Water	Others	98	34.8	107	126	58.2	147	139
17	1.42	3-Buten-2-one	Ketones	81	0.88	26.1	21.6	0.70	22.7	17.8
18	1.42	1-Hexanol	Alcohols	79	0.00	0.00	2.63	0.00	0.00	2.88
19	1.49	Methyl ethyl ketone	Ketones	80	0.00	2.83	1.96	0.00	3.26	1.47
20	1.50	Furan, 3-methyl-	O-Heterocycles	93	0.00	2.12	0.00	0.00	2.60	0.00

Peak no.	Ret. Time	Name of the compound	Family	Match	TPM /Peak Area (count x 10 ⁻⁶)			TPM +SBA-15/ Peak Area (count x 10 ⁻⁶)		
					300 °C	500 °C	700 °C	300 °C	500 °C	700 °C
21	1.50	1H-Imidazole, 2-methyl-	N-Heterocycles	85	0.00	0.00	3.06	0.00	0.00	2.51
22	1.67	1,3-Cyclohexadiene	Hydrocarbons	80	0.00	0.00	5.85	0.00	0.00	5.95
23	1.67	Acetic acid	Carboxylic acids	99	12.0	19.0	0.00	2.18	30.0	3.24
24	1.72	Cyclopentene, 3-methyl-	Hydrocarbons	92	0.00	0.00	2.35	0.00	0.00	2.05
25	1.77	2-Butenal	Aldehydes	85	0.00	0.00	5.17	0.00	0.00	3.84
26	1.80	Benzene	Aromatics	96	0.00	1.37	13.4	0.00	3.35	17.3
27	1.85	1,3-Cyclopentadiene, 1-methyl-	Hydrocarbons	90	0.00	0.00	2.13	0.00	0.00	1.85
28	1.90	3-Buten-2-one, 3-methyl-	Ketones	94	0.00	0.00	2.96	0.00	0.00	2.37
29	1.92	1,4-Pentadiene, 2-methyl-	Hydrocarbons	90	0.00	0.00	1.08	0.00	0.00	0.98
30	1.98	1-Hexene, 2-methyl-	Hydrocarbons	79	0.00	0.00	3.95	0.00	0.00	2.36
31	2.06	2-Propanone, 1-hydroxy-	Ketones	85	3.72	4.74	0.00	0.00	2.31	0.00
32	2.07	Pentanal	Aldehydes	84	0.00	1.69	1.26	0.00	3.01	2.23
33	2.37	Propanoic acid	Carboxylic acids	96	1.11	0.00	0.00	0.33	0.00	0.00
34	2.43	Butanenitrile, 3-methyl-	Nitrogen-containing	89	0.00	0.00	0.93	0.00	0.00	0.92
35	2.53	3-Penten-2-one	Ketones	93	0.00	2.21	2.51	0.00	3.27	2.18
36	2.57	2-Butenal, 2-methyl-	Aldehydes	96	0.00	1.04	0.98	0.00	2.00	0.92
37	2.74	Pyridine	N-Heterocycles	83	0.00	1.59	2.46	0.63	4.27	3.82
38	2.78	1H-Pyrrole	N-Heterocycles	96	0.00	0.00	1.76	0.00	0.00	1.77
39	2.89	Toluene	Aromatics	98	0.00	8.62	26.4	0.00	15.5	34.8

Peak no.	Ret. Time	Name of the compound	Family	Match	TPM /Peak Area (count x 10 ⁻⁶)			TPM +SBA-15/ Peak Area (count x 10 ⁻⁶)		
					300 °C	500 °C	700 °C	300 °C	500 °C	700 °C
40	3.07	2-Pentanone, 3-methylene-	Ketones	86	0.00	1.36	0.00	0.00	0.00	0.00
41	3.22	2-Butenal, 3-methyl-	Aldehydes	96	0.00	3.07	0.00	0.00	4.51	0.00
42	3.31	1-Octene	Hydrocarbons	89	0.00	0.00	1.36	0.00	0.00	1.07
43	3.51	Hexanal	Aldehydes	94	0.00	1.75	0.57	0.00	2.97	0.50
44	3.73	Butanoic acid	Carboxylic acids	83	0.00	0.00	0.00	0.33	0.00	0.00
45	4.14	Pyrazine, methyl-	N-Heterocycles	90	0.00	0.00	0.96	0.00	0.00	0.87
46	4.20	Pyridine, 2-methyl-	N-Heterocycles	87	0.00	0.00	0.00	0.76	5.61	0.00
47	4.40	Furan, 2-methyl-	O-Heterocycles	90	0.33	1.40	0.00	0.31	2.48	0.00
48	4.41	Furfural	O-Heterocycles	74	0.00	1.35	1.05	0.00	1.44	1.11
49	4.54	Furan, 2-ethyl-	O-Heterocycles	65	0.00	0.00	1.35	0.00	0.00	1.11
50	4.83	1-Heptene, 2,6-dimethyl-	Hydrocarbons	92	0.00	0.00	0.78	0.00	0.00	0.93
51	5.18	Ethylbenzene	Aromatics	99	0.00	0.00	2.48	0.00	0.00	3.57
52	5.31	o-Xylene	Aromatics	84	0.00	0.00	0.74	0.00	0.00	3.59
53	5.36	2-Furanmethanol	O-Heterocycles	81	2.62	0.00	0.00	1.78	0.00	0.00
54	5.42	Pyridine, 3-methyl-	N-Heterocycles	88	0.00	0.00	1.46	2.62	0.00	3.00
55	5.43	p-Xylene	Aromatics	97	0.00	7.33	14.2	0.00	13.5	20.9
56	5.45	2-Hexanone, 3,4-dimethyl-	Ketones	74	0.00	2.79	0.00	0.00	1.67	0.00
57	5.76	2-Propanone, 1-(acetyloxy)-	Ketones	89	0.24	0.00	0.00	0.68	0.00	0.00
58	5.87	Butanoic acid, 2-methyl-	Carboxylic acids	81	1.29	0.00	0.00	1.00	0.00	0.00
59	6.02	2-Cyclopentene-1,4-dione	Ketones	93	1.00	0.00	0.00	1.28	0.00	0.00

Peak no.	Ret. Time	Name of the compound	Family	Match	TPM /Peak Area (count x 10 ⁻⁶)			TPM +SBA-15/ Peak Area (count x 10 ⁻⁶)		
					300 °C	500 °C	700 °C	300 °C	500 °C	700 °C
60	6.02	N-Methylcyclopentane-1,1-dicarboximide	Nitrogen-containing	84	0.00	0.00	0.67	0.00	0.00	1.07
61	6.06	Styrene	Aromatics	87	0.00	1.99	6.61	0.00	2.85	11.43
62	6.11	m-Xylene	Aromatics	86	0.00	0.00	2.06	0.00	0.00	3.34
63	6.42	Heptanal	Aldehydes	90	0.00	1.38	0.00	0.00	1.92	0.00
64	6.55	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	Ketones	88	0.00	1.23	1.17	0.41	2.66	1.40
65	6.63	Pyridine, 2-ethyl-	N-Heterocycles	96	0.00	0.00	0.00	0.37	0.00	0.00
66	6.73	Pyrazine, 2,5-dimethyl-	N-Heterocycles	88	0.00	0.00	0.00	1.13	3.09	0.81
67	6.78	Benzene, methoxy-	Aromatics	88	0.00	0.00	1.07	0.00	0.00	2.15
68	6.89	2,5-Cyclohexadiene-1,4-dione	Ketones	92	0.95	1.55	2.82	0.00	0.00	0.00
69	7.25	2,5-Hexanedione	Ketones	93	0.00	1.30	0.00	0.00	1.22	0.00
70	7.32	Pyridine, 2,5-dimethyl-	N-Heterocycles	95	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.17
71	7.42	N-Methylmaleimide	N-Heterocycles	86	0.00	0.00	1.04	0.00	0.00	1.21
72	7.58	Furan	O-Heterocycles	93	0.00	2.94	0.00	0.00	0.00	0.00
73	7.71	2-Heptanone, 6-methyl-	Ketones	81	0.00	1.36	0.00	0.00	2.03	0.00
74	7.78	Benzaldehyde	Aldehydes	91	0.41	7.31	15.5	0.00	12.3	20.9
75	7.81	Pyridine, 3-ethyl-	N-Heterocycles	93	0.00	0.00	0.00	0.89	1.43	0.00
76	7.93	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-	Ketones	97	0.00	1.54	0.98	2.56	5.72	1.19
77	7.97	Pyridine, 4-ethenyl-	N-Heterocycles	87	0.00	3.20	40.8	2.07	6.87	32.8

Peak no.	Ret. Time	Name of the compound	Family	Match	TPM /Peak Area (count x 10 ⁻⁶)			TPM +SBA-15/ Peak Area (count x 10 ⁻⁶)		
					300 °C	500 °C	700 °C	300 °C	500 °C	700 °C
78	8.15	2H-Pyran-2-one	O-Heterocycles	92	0.00	0.00	1.90	0.00	0.00	1.01
79	8.18	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	Aromatics	90	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.20
80	8.23	Benzene, (1-methylethenyl)-	Aromatics	91	0.00	0.00	0.88	0.00	0.00	1.48
81	8.29	Benzonitrile	Nitrogen-containing	76	0.00	0.49	2.98	0.00	0.78	3.10
82	8.43	1-Decene	Hydrocarbons	94	0.00	0.00	1.39	0.00	0.00	1.37
83	8.49	4(5)-acetyl-1H-imidazole	N-Heterocycles	90	0.00	0.00	0.00	0.73	0.00	0.00
84	8.49	Benzofuran	O-Heterocycles	88	0.00	1.32	10.3	0.00	2.94	13.2
85	8.60	1,3-Benzodioxole	O-Heterocycles	92	0.00	0.00	1.84	0.00	0.00	2.24
86	8.64	3-Pyridinecarboxaldehyde	N-Heterocycles	97	0.00	3.68	4.11	0.00	6.05	3.58
87	8.69	Pyrazine, trimethyl-	N-Heterocycles	81	0.00	0.00	0.00	0.74	0.00	0.00
88	8.75	2-Vinylfuran	O-Heterocycles	63	0.00	6.00	13.71	0.00	6.99	6.59
89	8.77	Pentanoic acid, 3-methyl-	Carboxylic acids	89	3.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
90	8.78	3-Pyridinecarbonitrile	N-Heterocycles	99	0.00	6.76	20.9	0.00	10.1	18.2
91	8.83	Phenol	Alcohols	95	14.63	0.00	0.92	0.00	0.00	1.04
92	8.98	Benzene, (1-methylethyl)-	Aromatics	86	0.00	0.00	0.80	0.00	1.64	1.47
93	9.03	Benzene, 1-ethyl-2,3-dimethyl-	Aromatics	77	0.00	0.00	0.00	0.00	2.43	0.00
94	9.03	Ethanone, 1-(3-methylphenyl)-	Aromatics	92	0.00	0.00	0.93	0.00	0.00	1.87

Peak no.	Ret. Time	Name of the compound	Family	Match	TPM /Peak Area (count x 10 ⁻⁶)			TPM +SBA-15/ Peak Area (count x 10 ⁻⁶)		
					300 °C	500 °C	700 °C	300 °C	500 °C	700 °C
95	9.10	dl-Limonene	Hydrocarbons	97	0.00	3.09	0.00	0.00	3.49	0.00
96	9.20	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-	Ketones	79	1.70	0.00	0.00	2.44	0.00	0.00
97	9.34	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	Ketones	95	0.00	0.00	0.00	3.23	4.79	0.00
98	9.36	Indene	Aromatics	95	0.00	0.00	2.86	0.00	0.00	3.84
99	9.36	Bicyclo[1.1.0]butane	Hydrocarbons	89	0.00	2.36	0.00	0.00	0.00	0.00
100	9.72	2-Cyclopenten-1-one, 2,3,4-trimethyl-	Ketones	94	0.00	0.00	0.00	0.87	0.00	0.00
101	9.79	Benzaldehyde, 2-methyl-	Aldehydes	97	0.00	3.17	2.34	0.00	6.24	3.56
102	9.93	2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-	Ketones	90	0.00	0.00	0.00	1.06	0.00	0.00
103	9.95	o-Cresol	Alcohols	94	5.27	0.00	0.00	1.98	0.00	0.00
104	10.01	5-Isoxazolecarboxylic acid, 4,5-dihydro-5-methyl-, methyl ester, (R)-	N-Heterocycles	82	0.00	4.87	0.00	0.00	1.31	0.00
105	10.12	Benzene, methyl(1-methylethenyl)-	Aromatics	93	0.00	1.63	2.30	0.00	4.06	4.94
106	10.15	1-Undecanol	Alcohols	89	0.00	0.00	1.32	0.00	0.00	1.59
107	10.16	Phenol, 2-methoxy-	Alcohols	96	1.38	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
108	10.23	m-Cresol	Alcohols	65	0.00	10.7	6.22	0.00	21.3	3.43
109	10.30	p-Cresol	Alcohols	92	14.26	3.13	0.00	4.38	3.82	0.00

Peak no.	Ret. Time	Name of the compound	Family	Match	TPM /Peak Area (count x 10 ⁻⁶)			TPM +SBA-15/ Peak Area (count x 10 ⁻⁶)		
					300 °C	500 °C	700 °C	300 °C	500 °C	700 °C
110	10.35	2-Cyclohexen-1-one, 4,4-dimethyl-	Ketones	84	0.00	0.00	0.00	1.22	0.00	0.00
111	10.37	Cyclopentanol	Alcohols	64	1.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
112	10.45	Ethanone, 1-(3-pyridinyl)-	N-Heterocycles	89	0.00	2.03	2.58	0.00	4.16	2.78
113	10.61	3-Hydroxypyridine monoacetate	N-Heterocycles	92	0.00	3.57	4.61	0.00	2.93	3.98
114	10.76	2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-	Ketones	86	1.56	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
115	10.78	5-Ethyl-2-furaldehyde	Aldehydes	91	0.00	0.00	0.00	0.86	0.00	0.00
116	10.90	Benzyl nitrile	Nitrogen-containing	89	0.00	0.00	0.00	0.69	0.00	0.00
117	11.26	Phenol, 2,5-dimethyl-	Alcohols	91	4.87	0.00	0.00	2.25	0.00	0.00
118	11.41	Phenol, 4-ethyl-	Alcohols	88	5.15	2.69	0.00	2.36	3.86	0.00
119	11.52	Ethanone, 1-(methylphenyl)-	Ketones	92	0.00	0.00	2.32	0.55	0.00	4.78
120	11.53	Ethanone, 1-(4-methylphenyl)-	Ketones	92	0.00	3.97	0.87	0.00	12.83	1.99
121	11.66	Phenol, 3,4-dimethyl-	Alcohols	82	1.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
122	11.67	Glycerol	Alcohols	92	151	85.9	0.00	0.00	0.00	0.00
123	11.83	7-Methyl-6,7-dihydro-5H-1-pyridine	N-Heterocycles	82	0.00	0.00	0.00	0.36	0.00	0.00
124	11.86	Benzoic acid, butyl ester	Esters	85	0.00	4.52	0.00	0.00	4.74	0.00

Peak no.	Ret. Time	Name of the compound	Family	Match	TPM /Peak Area (count x 10 ⁻⁶)			TPM +SBA-15/ Peak Area (count x 10 ⁻⁶)		
					300 °C	500 °C	700 °C	300 °C	500 °C	700 °C
125	11.90	Octanoic Acid	Carboxylic acids	77	0.76	1.91	0.00	0.65	2.33	0.00
126	12.05	Benzoic acid	Carboxylic acids	95	2.43	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
127	12.09	Ethanol, 2-phenoxy-	Alcohols	92	1.47	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
128	12.20	Benzaldehyde, 4-methyl-	Aldehydes	89	0.00	6.27	7.92	0.00	0.00	10.88
129	12.22	2,2,3,5-tetramethyl-2H-pyrrole 1-oxide	N-Heterocycles	76	0.00	0.00	0.00	0.76	0.00	0.00
130	12.26	Benzenepropanenitrile	Nitrogen-containing	86	0.00	0.00	0.00	0.94	2.62	0.00
131	12.26	Benzofuran, 2,3-dihydro-	O-Heterocycles	84	4.35	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
132	12.40	Benzene, 1-ethyl-4-methoxy-	Aromatics	91	1.92	0.00	0.00	0.72	0.00	0.00
133	12.76	1H-Inden-1-one, 2,3-dihydro-	Ketones	81	0.57	0.00	1.14	1.75	3.28	1.73
134	12.79	Ethanone, 1-(2,4-dihydroxyphenyl)-	Aromatics	82	1.60	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
135	12.92	Naphthalene, 2-methyl-	Aromatics	73	0.00	0.00	1.54	0.40	0.00	5.73
136	12.92	methylnaphthalene	Aromatics	96	0.00	0.00	0.00	0.00	1.23	0.00
137	12.98	Benzenecetic acid	Carboxylic acids	91	2.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
138	13.00	1H-Indole	N-Heterocycles	89	0.00	2.90	1.78	0.00	2.23	1.68
139	13.07	1-Methylindan-2-one	Ketones	92	0.00	0.00	0.00	0.68	0.00	0.00
140	13.13	Naphthalene, 1-methyl-	Aromatics	83	0.00	0.52	1.97	0.00	2.15	5.16

Peak no.	Ret. Time	Name of the compound	Family	Match	TPM /Peak Area (count x 10 ⁻⁶)			TPM +SBA-15/ Peak Area (count x 10 ⁻⁶)		
					300 °C	500 °C	700 °C	300 °C	500 °C	700 °C
141	13.23	2-Methoxy-4-vinylphenol	Alcohols	96	2.84	0.00	0.00	1.11	0.00	0.00
142	13.32	1,3-Benzenediol	Aromatics	59	0.00	6.68	0.00	0.00	0.00	0.00
143	13.55	1,2,3-Propanetriol, diacetate	Esters	91	2.25	1.46	0.00	1.56	3.33	0.00
144	13.57	Nicotine	N-Heterocycles	99	398	284	12.4	156	187	6.56
145	13.73	6,8-Nonadien-2-one, 8-methyl-5-(1-methylethyl)-, (E)-	Ketones	85	2.00	0.00	0.00	3.49	3.66	0.00
146	14.02	1H-Indole, 3-methyl-	N-Heterocycles	97	3.20	0.00	0.00	1.34	0.00	0.00
147	14.04	1H-Indole, 5-methyl-	N-Heterocycles	95	0.00	3.07	0.00	0.00	1.69	0.00
148	14.23	Benzaldehyde, 4-hydroxy-3-methoxy-	Aldehydes	80	0.00	2.26	0.00	0.00	0.00	0.00
149	14.29	1H-Imidazole, 4,5-dihydro-2-phenyl-	N-Heterocycles	68	0.60	0.00	0.00	0.84	0.00	0.00
150	14.40	Naphthalene, 1,6-dimethyl-	Aromatics	89	0.00	0.74	1.01	0.00	2.28	2.30
151	14.44	Myosmine	N-Heterocycles	96	3.38	28.0	31.7	2.37	41.9	24.6
152	14.68	Eugenol	Alcohols	87	2.20	0.00	0.00	0.99	0.00	0.00
153	14.74	1-Propanone, 1-(3-pyridinyl)-	N-Heterocycles	85	0.00	2.37	0.00	0.00	0.00	0.00
154	14.83	Pyridine, 3-phenyl-	N-Heterocycles	79	0.83	1.23	0.00	0.44	1.62	0.00
155	14.93	1H-Isoindole-1,3(2H)-dione	N-Heterocycles	89	0.00	1.40	0.00	0.00	1.43	0.00
156	14.96	(1',2's)-Nicotine-N'-oxide	N-Heterocycles	88	0.00	0.00	0.00	1.39	2.97	0.00

Peak no.	Ret. Time	Name of the compound	Family	Match	TPM /Peak Area (count x 10 ⁻⁶)			TPM +SBA-15/ Peak Area (count x 10 ⁻⁶)		
					300 °C	500 °C	700 °C	300 °C	500 °C	700 °C
157	15.06	Nicotyrine	N-Heterocycles	70	2.76	33.4	34.4	3.02	73.2	44.2
158	15.14	1H-Indole, 2,3-dimethyl-	N-Heterocycles	86	0.82	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
159	15.50	p-Dimethylaminocinnamionitrile	Nitrogen-containing	89	0.00	0.00	0.00	0.00	8.03	0.00
160	15.60	2,3'-Dipyridyl	N-Heterocycles	95	6.26	13.1	9.68	2.39	17.0	12.1
161	15.95	1-Isoquinolinamine	N-Heterocycles	74	0.00	2.22	0.00	0.00	5.76	0.00
162	16.03	Megastigmatrienone	Ketones	91	2.71	2.47	0.00	1.69	2.75	0.00
163	16.08	9H-Fluorene	Aromatics	88	0.00	0.00	0.00	0.00	1.15	0.00
164	16.70	2-Cyclohexen-1-one, 4-(3-hydroxy-1-butenyl)-3,5,5-trimethyl-	Ketones	90	2.39	3.89	0.00	0.00	0.00	0.00
165	16.85	2,3-Dihydro-1H-cyclopenta[b]quinoxaline	N-Heterocycles	80	1.09	0.00	1.01	0.00	0.00	1.80
166	17.34	Cotinine	N-Heterocycles	88	0.00	3.79	0.00	0.00	2.96	0.00
167	17.66	Tetradecanoic acid	Carboxylic acids	88	1.83	3.40	0.00	0.00	1.75	0.00
168	17.78	1,4-Naphthalenedione, 2,3,6-trimethyl-	Ketones	92	0.00	4.52	1.55	0.00	3.84	0.92
169	17.97	Benzenesulfonamide, N-butyl-	Nitrogen-containing	94	0.00	2.64	0.00	0.00	3.51	0.00

Peak no.	Ret. Time	Name of the compound	Family	Match	TPM /Peak Area (count x 10 ⁻⁶)			TPM +SBA-15/ Peak Area (count x 10 ⁻⁶)		
					300 °C	500 °C	700 °C	300 °C	500 °C	700 °C
170	18.01	3-Ethyl-3,4-dihydro-2(1H)-quinoxalinone	N-Heterocycles	80	0.00	3.47	0.00	0.00	0.00	0.00
171	18.34	Neophytadiene	Hydrocarbons	98	45.5	33.9	1.00	18.8	21.0	1.75
172	18.39	1-Hexadecanol, 3,7,11,15-tetramethyl-	Alcohols	81	2.65	5.39	0.00	0.00	3.55	0.00
173	19.38	n-Hexadecanoic acid	Carboxylic acids	94	14.3	29.2	0.00	0.00	10.6	0.00
174	20.92	9-Octadecenoic acid (Z)-	Carboxylic acids	83	0.00	3.62	0.00	0.00	0.00	0.00
175	24.49	Tetracosane	Hydrocarbons	89	158	24.4	0.00	5.18	0.00	0.00

Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

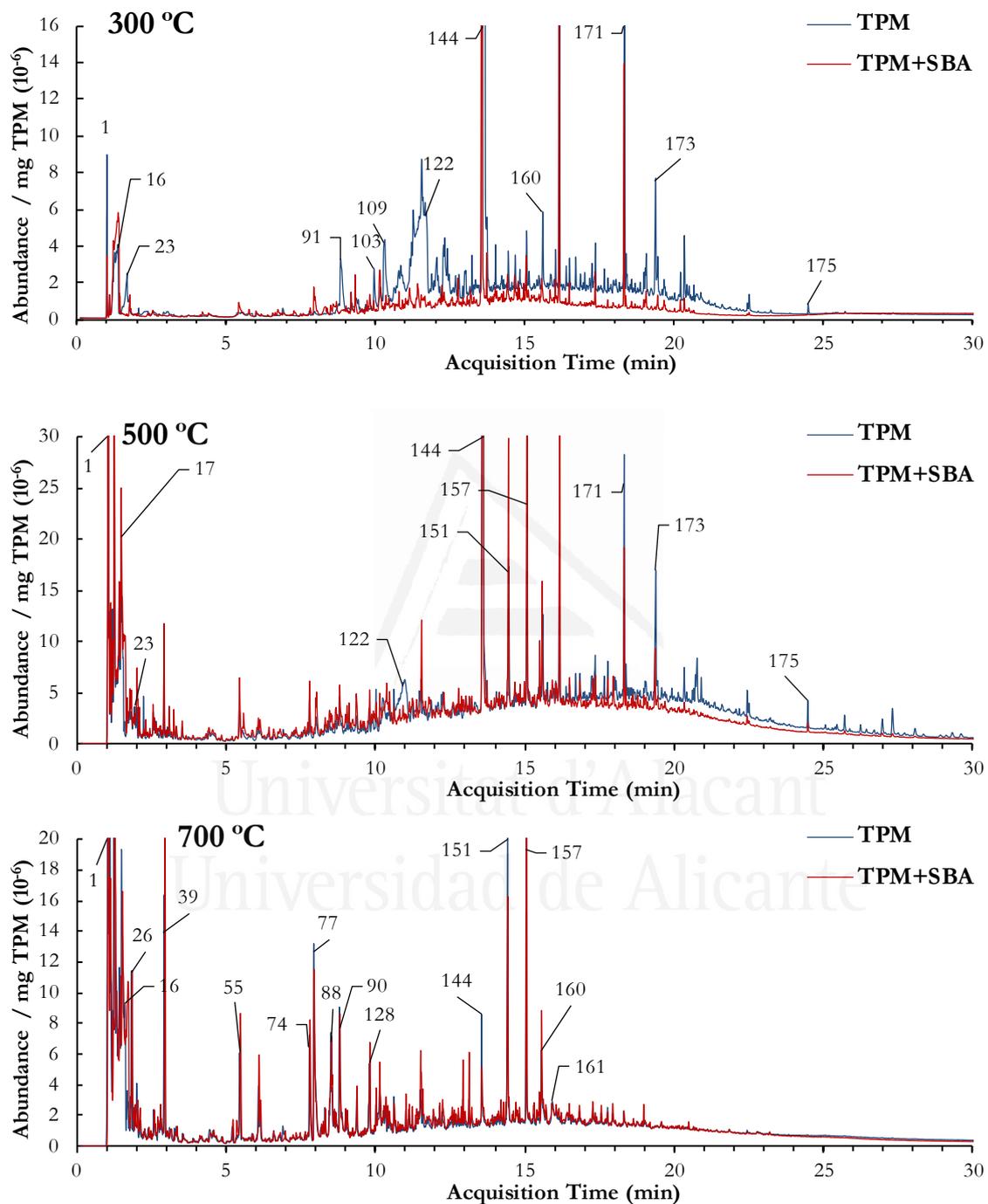


Figura I.2. Cromatogramas de la pirólisis catalítica de la TPM en atmósfera oxidante.

Tabla I.3. Cantidades de los componentes (μg / g de tabaco fumado) identificados del experimento de fumado en la TPM-T del 3R4F y el 3R4F+SBA-15.

Peak no.	Ret. Time	Name of the compound	Family	Match	μg compound / g smoked tobacco	
					3R4F	3R4F+SBA-15
1	6.88	Ethanol, 2-(1-methylethoxy)-	Alcohols	60	3.24	1.05
2	7.11	Pyridine, 3-methyl-	N-Heterocycles	97	0.00	1.59
3	7.39	2-Propanone, 1-(acetyloxy)-	Ketones	64	0.00	0.65
4	7.78	Styrene	Aromatics	95	0.96	0.80
5	8.24	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	Ketones	93	2.89	1.88
6	8.46	Pyrazine, 2,3-dimethyl-	N-Heterocycles	60	0.57	0.00
7	9.18	2,5-Dimethyl-2-cyclopentenone	Ketones	83	1.07	0.00
8	9.86	Butanoic acid, 3-methyl-	Carboxylic acids	59	3.66	0.91
9	10.72	Phenol	Alcohols	94	7.26	6.03
10	11.87	Limonene	Hydrocarbons	98	6.93	2.23
11	12.86	o-Cresol	Alcohols	94	4.35	1.57
12	13.53	p-Cresol	Alcohols	95	8.84	6.38
13	13.76	Phenol, 2-methoxy-	Alcohols	94	3.61	2.08
14	13.82	2-Propanamine	Nitrogen-containing	60	4.81	1.51
15	14.63	3-Ethyl-2-hydroxy-2-cyclopenten-1-one	Ketones	96	1.76	1.09
16	15.32	2,3-Dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4H-pyran-4-one	Ketones	68	19.1	5.55
17	15.61	Phenol, 2,4-dimethyl-	Alcohols	94	0.00	1.85
18	16.20	Phenol, 4-ethyl-	Alcohols	64	0.00	2.35
19	17.84	2,3-Dihydro-benzofuran	O-Heterocycles	59	18.7	3.26
20	19.65	1H-Indole	N-Heterocycles	90	13.8	0.00
21	19.61	Isosorbide	O-Heterocycles	96	0.00	8.12
22	19.74	Hydroquinone	Alcohols	86	27.3	14.5
23	20.18	4-vinyl-2-methoxy-phenol	Alcohols	93	13.5	3.71
24	20.91	Nicotine	N-Heterocycles	97	1296	645
25	22.14	1H-Indole, 3-methyl-	N-Heterocycles	94	3.61	1.44
26	22.91	Myosmine	N-Heterocycles	72	12.3	4.46
27	23.69	Phenol, 2-methoxy-4-(2-propenyl)-	Alcohols	64	0.00	2.08

Peak no.	Ret. Time	Name of the compound	Family	Match	µg compound / g smoked tobacco	
					3R4F	3R4F+SBA-15
28	24.44	Nicotyrine	N-Heterocycles	90	27.9	14.7
29	25.51	2,3'-Bipyridine	N-Heterocycles	80	9.87	4.77
30	26.48	1,4-dihydrophenanthrene	Aromatics	80	5.11	3.76
31	28.20	3-Oxo-.alpha.-ionol	Alcohols	72	8.02	4.39
32	29.45	Cotinine	N-Heterocycles	91	22.7	11.5
33	30.98	N(b)-formylnornicotine	N-Heterocycles	72	7.57	4.66
34	31.08	Benzenesulfonamide, N-butyl-	Nitrogen-containing	96	0.00	7.21
35	32.35	Neophytadiene	Hydrocarbons	94	79.9	35.2
36	34.52	8-Quinolinemethanol	Alcohols	81	5.67	4.19
37	34.70	Methyl 3-(3-pyridazinyl)-2-cyanoacrylate	N-Heterocycles	64	21.4	16.4
38	34.77	n-Hexadecanoic acid	Carboxylic acids	96	16.2	0.00
39	35.39	Hexadecanoic acid, ethyl ester	Ester	64	11.4	7.55
40	40.23	Citric acid, tributyl ester,	Ester	60	14.9	7.36
41	46.89	Tricosane	Hydrocarbons	81	15.5	13.7
42	48.65	2,6,10,14,18,22-Tetracosahexaene, 2,6,10,15,19,23-hexamethyl-	Hydrocarbons	60	16.8	7.23
43	51.74	Heptacosane	Hydrocarbons	77	0.00	4.52
44	52.21	Octadecane	Hydrocarbons	78	30.0	17.3
45	52.56	Tocopherol	Alcohols	69	29.0	17.8

Tabla I.4. Cantidades de los componentes (μg / g de tabaco fumado) identificados del experimento de fumado en la fracción gas del 3R4F y el 3R4F+SBA-15.

Peak no.	Ret. Time	Name of the compound	Family	μg compound / g smoked tobacco	
				3R4F	3R4F+SBA-15
1	1.98	Methane	Hydrocarbons	1091	794
2	3.06	Ethane	Hydrocarbons	433	315
3	3.93	Ethylene	Hydrocarbons	219	173
4	6.91	Ethyne	Hydrocarbons	24.7	25.3
5	8.98	Propane	Hydrocarbons	189	134
6	16.64	Propene	Hydrocarbons	202	156
7	18.74	Iso-Butane	Hydrocarbons	18.3	12.0
8	19.43	Chloromethane	Other	47.9	35.3
9	19.92	Butane	Hydrocarbons	57.6	41.0
10	24.27	1-Butene	Hydrocarbons	45.6	34.6
11	24.47	1,2-Propadiene	Hydrocarbons	8.84	6.92
12	25.07	1,3-Butadiene	Hydrocarbons	11.4	9.40
13	25.12	Isobutene	Hydrocarbons	27.9	21.3
14	25.26	Cis-2-Butene	Hydrocarbons	45.9	36.3
15	26.36	Pentane	Hydrocarbons	2.59	2.19
16	26.46	Methanethiol	Other	10.1	10.1
17	27.13	Hydrogen cyanide	Nitrogen-containing	10.67	9.45
18	27.46	1-Pentene	Hydrocarbons	12.35	10.29
19	27.83	Furan	O-Heterocycles	14.25	12.21
20	28.38	Isoprene	Hydrocarbons	133	149
21	28.62	Hexane	Hydrocarbons	1.98	4.39
22	29.61	1-Hexene	Hydrocarbons	11.3	8.27
23	31.04	Benzene	Aromatics	115	78.9
24	31.13	Acetaldehyde	Aldehydes	509	374
25	33.92	Acrolein	Aldehydes	20.4	19.6
26	34.26	Propionaldehyde	Aldehydes	24.2	16.7
27	34.72	Acetonitrile	Nitrogen-containing	35.1	16.4
28	35.17	Toluene	Aromatics	32.6	21.1
29	35.27	2,5-Dimethylfuran	O-Heterocycles	8.39	5.74
30	37.49	Crotonaldehyde	Aldehydes	4.88	5.06
31	38.30	Isobutyraldehyde	Aldehydes	7.17	5.74

BIBLIOGRAFÍA



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Carpo Ilustración, Imagen Planta de Tabaco, (s. f.).
https://carpoilustracion.files.wordpress.com/2010/09/planta_tabaco.jpg (accedido 16 de julio de 2021).
- [2] La enciclopedia del tabaco - Tabacopedia, (s. f.). <https://tabacopedia.com/> (accedido 20 de diciembre de 2017).
- [3] World Health Organization, MPOWER un plan de medidas para hacer retroceder la epidemia de tabaquismo, (2008) 1-41.
<http://www.who.int/tobacco/mpower/package/es/>.
- [4] World Health Organization, WHO report on the global tobacco epidemic, 2019: offer help to quit tobacco use, 2019. <http://www.who.int/tobacco/mpower/offer/en/>.
- [5] Geneva: World Health Organization, Who global report on trends in prevalence of tobacco smoking 2000-2025, third edition, 2019.
- [6] Ministerio de Sanidad, Instituto Nacional de Estadística, Servicios Sociales e Igualdad, Encuesta Nacional de Salud. España 1987-2011, 2017.
- [7] J.C. Leffingwell, Basic Chemical Constituents of Tobacco Leaf and Differences among Tobacco Types, en: *Tob. Prod. Chem. Technol.*, Blackwell Science, Oxford, UK, 1999: pp. 265–284.
- [8] A. Rodgman, T.A. Perfetti, *The Chemical Components of Tobacco and Tobacco Smoke*, Second Edition, CRC Press, 2013.
- [9] R.R. Baker, L.J. Bishop, The pyrolysis of tobacco ingredients, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 71 (2004) 223-311. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(03\)00090-1](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(03)00090-1).
- [10] M. Muramatsu, An Approach to Modeling a Burning Cigarette, *Beiträge zur Tab. Int.*

- to Tob. Res. 21 (2005) 286-293. <https://doi.org/10.2478/cttr-2013-0795>.
- [11] R.R. Baker, Product formation mechanisms inside a burning cigarette, *Prog. Energy Combust. Sci.* 7 (1981) 135-153. [https://doi.org/10.1016/0360-1285\(81\)90008-3](https://doi.org/10.1016/0360-1285(81)90008-3).
- [12] UNE-ISO 3308:2012 – Cigarrillos. Máquina de fumar analítica de rutina. Definiciones y condiciones estándar, (2012).
- [13] Tobacco Reporting Regulations SOR/2000-273, (2015).
- [14] D. Hoffmann, I. Hoffmann, Letters to the Editor - Tobacco smoke components, *Beiträge zur Tab. Int. to Tob. Res.* 18 (1998) 49-52. <https://doi.org/10.2478/cttr-2013-0668>.
- [15] J. Fowles, E. Dybing, Application of toxicological risk assessment principles to the chemical constituents of cigarette smoke, *Tob. Control.* 12 (2003) 424-430. <https://doi.org/10.1136/tc.12.4.424>.
- [16] D.M. Burns, E. Dybing, N. Gray, S. Hecht, C. Anderson, T. Sanner, R. O'Connor, M. Djordjevic, C. Dresler, P. Hainaut, M. Jarvis, A. Opperhuizen, K. Straif, Mandated lowering of toxicants in cigarette smoke: A description of the World Health Organization TobReg proposal, *Tob. Control.* 17 (2008) 132-141. <https://doi.org/10.1136/tc.2007.024158>.
- [17] Fed Reg., United States Food and Drug Administration. Harmful and potentially harmful constituents in tobacco products and tobacco smoke; established list., (2012) 20034-20037.
- [18] M. Parascandola, Lessons from the history of tobacco harm reduction: The National Cancer Institute's Smoking and Health Program and the «less hazardous cigarette», *Nicotine Tob. Res.* 7 (2005) 779-789. <https://doi.org/10.1080/14622200500262584>.

- [19] G. Gori, *Virtually safe cigarettes. Reviving an opportunity once tragically rejected*, IOS Press, Amsterdam, Holanda, 2000.
- [20] M. Bethesda, *Smoking and Tobacco Control Monograph 13: Risks Associated With Smoking Cigarettes With Low Machine-Measured Yields of Tar and Nicotine*, 2001.
- [21] M. Ogden, S. Hanna, *Historical, Current, and Future Perspectives of Harm Reduction in the Tobacco Industry*, *Recent Adv. Tob. Sci.* 41 (2015) 3-79.
- [22] M.R. Moynihan, *Very low nicotine cigarettes and low-tar-to-nicotine cigarettes as potential reduced exposure tobacco products*, *Recent Adv. Tob. Sci.* 41 (2015) 83-98.
- [23] R.J. O'Connor, P.J. Hurley, *Existing technologies to reduce specific toxicant emissions in cigarette smoke*, *Tob. Control.* 17 (2008). <https://doi.org/10.1136/tc.2007.023689>.
- [24] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniewska, *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity*, 1998.
- [25] E.M. Johansson, *Controlling the Pore Size and Morphology of Mesoporous Silica*, 2010.
- [26] P. Yang, D. Zhao, D.I. Margolese, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Generalized syntheses of large-pore mesoporous metal oxides with semicrystalline frameworks*, *Nature.* 396 (1998) 152-155. <https://doi.org/10.1038/24132>.
- [27] S. Jun, S.H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki, *Synthesis of New, Nanoporous Carbon with Hexagonally Ordered Mesostructure*, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 10712-10713. <https://doi.org/10.1021/ja002261e>.
- [28] V. Chaudhary, S. Sharma, *An overview of ordered mesoporous material SBA-15: synthesis, functionalization and application in oxidation reactions*, *J. Porous Mater.* 24

- (2017) 741-749. <https://doi.org/10.1007/s10934-016-0311-z>.
- [29] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834-10843. <https://doi.org/10.1021/ja00053a020>.
- [30] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 6024-6036. <https://doi.org/10.1021/ja974025i>.
- [31] D. Zhao, Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores, *Science* (80-.). 279 (1998) 548-552. <https://doi.org/10.1126/science.279.5350.548>.
- [32] L. Cao, M. Kruk, Synthesis of large-pore SBA-15 silica from tetramethyl orthosilicate using triisopropylbenzene as micelle expander, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 357 (2010) 91-96. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.09.019>.
- [33] H. Zhang, J. Sun, D. Ma, X. Bao, A. Klein-Hoffmann, G. Weinberg, D. Su, R. Schlögl, Unusual mesoporous SBA-15 with parallel channels running along the short axis, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 7440-7441. <https://doi.org/10.1021/ja048630e>.
- [34] M. Impéror-Clerc, P. Davidson, A. Davidson, Existence of a Microporous Corona around the Mesopores of Silica-Based SBA-15 Materials Templated by Triblock Copolymers, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 11925-11933. <https://doi.org/10.1021/ja002245h>.
- [35] R. Ryoo, C.H. Ko, M. Kruk, V. Antochshuk, M. Jaroniec, Block-Copolymer-Templated Ordered Mesoporous Silica: Array of Uniform Mesopores or Mesopore–Micropore

- Network?, *J. Phys. Chem. B.* 104 (2000) 11465-11471.
<https://doi.org/10.1021/jp002597a>.
- [36] J. Sáinz-Pardo Mata, Incorporación de titanio y molibdeno en materiales mesoestructurados para su aplicación en procesos de epoxidación de olefinas, 2007.
- [37] P. Li, F. Rasouli, M. Hajaligol, Application of Nanoparticle Iron Oxide in Cigarette for Simultaneous CO and NO Removal in the Mainstream Smoke, *Beiträge zur Tab. Int. to Tob. Res.* 21 (2004) 1-8. <https://doi.org/10.2478/cttr-2013-0765>.
- [38] W.G. Lin, Y. Zhou, Y. Cao, S.L. Zhou, M.M. Wan, Y. Wang, J.H. Zhu, Applying heterogeneous catalysis to health care: In situ elimination of tobacco-specific nitrosamines (TSNAs) in smoke by molecular sieves, *Catal. Today.* 212 (2013) 52-61.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.07.045>.
- [39] N. Cvetkovic, B. Adnadjevic, M. Nikolic, Catalytic Reduction of NO and NO_x Content in Tobacco Smoke, *Beiträge zur Tab. Int. to Tob. Res.* 20 (2002) 43-49.
<https://doi.org/10.2478/cttr-2013-0729>.
- [40] A. Marcilla, A. Gómez-Siurana, D. Berenguer, I. Martínez-Castellanos, M.I. Beltrán, Reduction of tobacco smoke components yields by zeolites and synthesized Al-MCM-41, *Microporous Mesoporous Mater.* 161 (2012) 14-24.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.05.010>.
- [41] A. Marcilla, A. Gómez-Siurana, D. Berenguer, I. Martínez-Castellanos, M.I. Beltrán, Reduction of tobacco smoke components yield in commercial cigarette brands by addition of HUSY, NaY and Al-MCM-41 to the cigarette rod, *Toxicol. Reports.* 2 (2015) 152-164. <https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2014.11.014>.
- [42] A. Marcilla, M. Beltrán, A. Gómez-Siurana, D. Berenguer, I. Martínez-castellanos, Comparison between the mainstream smoke of eleven RYO tobacco brands and the

- reference tobacco 3R4F, *Toxicol. Reports.* 1 (2014) 122-136.
<https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2014.05.004>.
- [43] A. Marcilla, M.I. Beltrán, A. Gómez-Siurana, I. Martínez, D. Berenguer, Effect of the Concentration of Siliceous Materials Added to Tobacco Cigarettes on the Composition of the Smoke Generated during Smoking, *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (2015) 1916-1929.
<https://doi.org/10.1021/ie5038837>.
- [44] A. Marcilla Gomis, M.I. Beltran Rico, A. Gomez Siurana, R. Navarro Martinez, D. Berenguer Muñoz, I. Martinez Castellanos, Mezclas tabaco-catalizador para la reducción de los compuestos tóxicos presentes en el humo del tabaco, WO 2008/056011 A1, 2008.
- [45] A.F. Marcilla Gomis, A. Gómez Siurana, M.I. Beltrán Rico, I. Martínez Castellanos, D. Berenguer Muñoz, Aluminosilicato SBA-15 como aditivo para la reducción de los compuestos tóxicos y cancerígenos presentes en el humo del tabaco, WO 2014/096486 A1, 2014.
- [46] N.J. Serrano, Estudio de la influencia de variables de síntesis de SBA-15 en sus propiedades y su efectividad como catalizador para reducir la toxicidad del humo del tabaco. Escalado del proceso de fabricación., Universidad de Alicante, 2019.
- [47] R. Stabbert, P. Voncken, K. Rustemeier, H.-J. Haussmann, E. Roemer, H. Schaffernicht, G. Patskan, Toxicological evaluation of an electrically heated cigarette. Part 2: Chemical composition of mainstream smoke, *J. Appl. Toxicol.* 23 (2003) 329-339. <https://doi.org/10.1002/jat.924>.
- [48] X. Li, Y. Luo, X. Jiang, H. Zhang, F. Zhu, S. Hu, H. Hou, Q. Hu, Y. Pang, Chemical Analysis and Simulated Pyrolysis of Tobacco Heating System 2.2 Compared to Conventional Cigarettes, *Nicotine Tob. Res.* 21 (2019) 111-118.

- <https://doi.org/10.1093/ntr/nty005>.
- [49] N. Mallock, L. Böss, R. Burk, M. Danziger, T. Welsch, H. Hahn, H.L. Trieu, J. Hahn, E. Pieper, F. Henkler-Stephani, C. Hutzler, A. Luch, Levels of selected analytes in the emissions of “heat not burn” tobacco products that are relevant to assess human health risks, *Arch. Toxicol.* 92 (2018) 2145-2149. <https://doi.org/10.1007/s00204-018-2215-y>.
- [50] N. Mallock, E. Pieper, C. Hutzler, F. Henkler-Stephani, A. Luch, Heated Tobacco Products: A Review of Current Knowledge and Initial Assessments, *Front. Public Heal.* 7 (2019) 1-8. <https://doi.org/10.3389/fpubh.2019.00287>.
- [51] J. Chen, X. He, X. Zhang, Y. Chen, L. Zhao, J. Su, S. Qu, X. Ji, T. Wang, Z. Li, C. He, E. Zeng, Y. Jin, Z. Lin, C. Zou, The applicability of different tobacco types to heated tobacco products, *Ind. Crops Prod.* 168 (2021) 113579. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113579>.
- [52] D. Eaton, B. Jakaj, M. Forster, J. Nicol, E. Mavropoulou, K. Scott, C. Liu, K. McAdam, J. Murphy, C.J. Proctor, Assessment of tobacco heating product THP1.0. Part 2: Product design, operation and thermophysical characterisation, *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 93 (2018) 4-13. <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2017.09.009>.
- [53] E. Calabuig, A. Marcilla, The effect of the addition of SBA-15 to the slow pyrolysis of tobacco studied by heart-cutting GC/MC, *J. Therm. Anal. Calorim.* 144 (2021) 1623-1634. <https://doi.org/10.1007/s10973-020-09674-z>.
- [54] M.B. Antonio Marcilla Gomis, Amparo Gómez Siurana, Deseada Berenguer Muñoz, Isabel Martínez Castellanos, Effect of Mesoporous Catalysts on the Mainstream Tobacco Smoke of 3R4F and 1R5F Reference Cigarettes, *Am. J. Chem. Eng.* 3 (2015) 1. <https://doi.org/10.11648/j.ajche.20150301.11>.

- [55] A. Marcilla, M. Beltrán, A. Gómez-Siurana, I. Martínez-castellanos, D. Berenguer, V. Pastor, A.N. García, TGA/FTIR study of the pyrolysis of diammonium hydrogen phosphate-tobacco mixtures, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 112 (2015) 48-55.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.02.023>.
- [56] M. Intorp, S. Purkis, Determination of Selected Volatiles in Cigarette Mainstream Smoke. The CORESTA 2008 Joint Experiment*, (s. f.). <https://doi.org/10.2478/cttr-2013-0895>.
- [57] M. Intorp, S. Purkis, W. Wagstaff, Determination of tobacco specific nitrosamines in cigarette mainstream smoke: The CORESTA 2011 collaborative study, *Beitrage zur Tab. Int. Contrib. to Tob. Res.* 25 (2012) 507-519. <https://doi.org/10.2478/cttr-2013-0926>.
- [58] S. Purkis, M. Intorp, Analysis of reference cigarette smoke yield data from 21 laboratories for 28 selected analytes as a guide to selection of new coresta recommended methods, *Beitrage zur Tab. Int. Contrib. to Tob. Res.* 26 (2014) 57-73.
<https://doi.org/10.2478/cttr-2014-0010>.
- [59] C.V. Watson, L. Valentin-Blasini, M. Damian, C.H. Watson, Method for the determination of ammonium in cigarette tobacco using ion chromatography, *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 72 (2015) 266-270. <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2015.04.019>.
- [60] J. Ticha, C. Wright, Rapid detection of toxic compounds in tobacco smoke condensates using high-resolution ¹H-nuclear magnetic resonance spectroscopy, *Anal. Methods*. 8 (2016) 6388-6397. <https://doi.org/10.1039/c6ay00849f>.
- [61] J. Jeffery, M. Carradus, K. Songin, M. Pettit, K. Pettit, C. Wright, Optimized method for determination of 16 FDA polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in mainstream cigarette smoke by gas chromatography–mass spectrometry, *Chem. Cent. J.* 12 (2018)

27. <https://doi.org/10.1186/s13065-018-0397-2>.
- [62] Y. Inaba, S. Uchiyama, N. Kunugita, Spectrophotometric determination of ammonia levels in tobacco fillers of and sidestream smoke from different cigarette brands in Japan, *Environ. Health Prev. Med.* 23 (2018) 1-7. <https://doi.org/10.1186/s12199-018-0704-5>.
- [63] A. Eldridge, T.R. Betson, M.V. Gama, K. McAdam, Variation in tobacco and mainstream smoke toxicant yields from selected commercial cigarette products, *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 71 (2015) 409-427. <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2015.01.006>.
- [64] M. Belushkin, G. Jaccard, A. Kondylis, Considerations for comparative tobacco product assessments based on smoke constituent yields, *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 73 (2015) 105-113. <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2015.06.017>.
- [65] K. Bekki, Y. Inaba, S. Uchiyama, N. Kunugita, Comparison of Chemicals in Mainstream Smoke in Heat-not-burn Tobacco and Combustion Cigarettes, *J. UOEH.* 39 (2017) 201-207. <https://doi.org/10.7888/juoeh.39.201>.
- [66] S. Poynton, J. Sutton, S. Goodall, J. Margham, M. Forster, K. Scott, C. Liu, K. McAdam, J. Murphy, C. Proctor, A novel hybrid tobacco product that delivers a tobacco flavour note with vapour aerosol (Part 1): Product operation and preliminary aerosol chemistry assessment, *Food Chem. Toxicol.* 106 (2017) 522-532. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2017.05.022>.
- [67] S. Uchiyama, M. Noguchi, N. Takagi, H. Hayashida, Y. Inaba, H. Ogura, N. Kunugita, Simple Determination of Gaseous and Particulate Compounds Generated from Heated Tobacco Products, *Chem. Res. Toxicol.* 31 (2018) 585-593. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrestox.8b00024>.
- [68] S. Ishikawa, K. Matsumura, N. Kitamura, K. Ishimori, Y. Takanami, S. Ito, Application

- of a direct aerosol exposure system for the assessment of biological effects of cigarette smoke and novel tobacco product vapor on human bronchial epithelial cultures, *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 96 (2018) 85-93. <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2018.05.004>.
- [69] M. Taylor, T. Carr, O. Oke, T. Jaunky, D. Breheny, F. Lowe, M. Gaça, E-cigarette aerosols induce lower oxidative stress in vitro when compared to tobacco smoke, *Toxicol. Mech. Methods.* 26 (2016) 465-476. <https://doi.org/10.1080/15376516.2016.1222473>.
- [70] J. Margham, K. McAdam, M. Forster, C. Liu, C. Wright, D. Mariner, C. Proctor, Chemical Composition of Aerosol from an E-Cigarette: A Quantitative Comparison with Cigarette Smoke, *Chem. Res. Toxicol.* 29 (2016) 1662-1678. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrestox.6b00188>.
- [71] D. Azzopardi, K. Patel, T. Jaunky, S. Santopietro, O.M. Camacho, J. McAughey, M. Gaça, Electronic cigarette aerosol induces significantly less cytotoxicity than Tobacco smoke, *Toxicol. Mech. Methods.* 26 (2016) 477-491. <https://doi.org/10.1080/15376516.2016.1217112>.
- [72] C.A. Carter, M. Misra, R.R. Maronpot, Tracheal morphologie and protein alterations following short-term cigarette mainstream smoke exposure to rats, *J. Toxicol. Pathol.* 25 (2012) 201-207. <https://doi.org/10.1293/tox.25.201>.
- [73] E.T. Wong, U. Kogel, E. Veljkovic, F. Martin, Y. Xiang, S. Boue, G. Vuillaume, P. Leroy, E. Guedj, G. Rodrigo, N. V. Ivanov, J. Hoeng, M.C. Peitsch, P. Vanscheeuwijck, Evaluation of the Tobacco Heating System 2.2. Part 4: 90-day OECD 413 rat inhalation study with systems toxicology endpoints demonstrates reduced exposure effects compared with cigarette smoke, *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 81 (2016) S59-S81. <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2016.10.015>.

- [74] Y. Takahashi, Y. Kanemaru, T. Fukushima, K. Eguchi, S. Yoshida, J. Miller-Holt, I. Jones, Chemical analysis and in vitro toxicological evaluation of aerosol from a novel tobacco vapor product: A comparison with cigarette smoke, *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 92 (2018) 94-103. <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2017.11.009>.
- [75] H.R. Kim, J.E. Lee, M.H. Jeong, S.J. Choi, K. Lee, K.H. Chung, Comparative evaluation of the mutagenicity and genotoxicity of smoke condensate derived from Korean cigarettes, *Environ. Health Toxicol.* 30 (2015) e2015014. <https://doi.org/10.5620/eht.e2015014>.
- [76] 3R4F Preliminary Analysis, (s. f.). [https://ctrp.uky.edu/assets/pdf/webdocs/3R4F Preliminary Analysis.pdf](https://ctrp.uky.edu/assets/pdf/webdocs/3R4F%20Preliminary%20Analysis.pdf) (accedido 18 de octubre de 2017).
- [77] F. Zhang, Y. Yan, H. Yang, Y. Meng, C. Yu, B. Tu, D. Zhao, Understanding effect of wall structure on the hydrothermal stability of mesostructured silica SBA-15, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 8723-8732. <https://doi.org/10.1021/jp044632+>.
- [78] E. Van Bavel, P. Cool, K. Aerts, E.F. Vansant, Plugged Hexagonal Templated Silica (PHTS): An In-Depth Study of the Structural Characteristics, *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 5263-5268. <https://doi.org/10.1021/jp049815a>.
- [79] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 87 (2015) 1051-1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- [80] T. Benamor, L. Vidal, B. Lebeau, C. Marichal, Influence of synthesis parameters on the physico-chemical characteristics of SBA-15 type ordered mesoporous silica, *Microporous Mesoporous Mater.* 153 (2012) 100-114. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.12.016>.

- [81] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, 1938. <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>.
- [82] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373-380. <https://doi.org/10.1021/ja01145a126>.
- [83] UNE-ISO 4387:2008 – Cigarrillos. Determinación del condensado bruto de humo y condensado seco exento de nicotina utilizando una máquina de fumar analítica de rutina., (2008).
- [84] UNE-ISO 3402:2005 – Tabaco y productos del tabaco. Atmósferas de acondicionamiento y ensayo., (2005).
- [85] T. Adam, S. Mitschke, R.R. Baker, Investigation of tobacco pyrolysis gases and puff-by-puff resolved cigarette smoke by single photon ionisation (SPI) - Time-of-flight mass spectrometry (TOFMS), *Beitrage zur Tab. Int. Contrib. to Tob. Res.* 23 (2009) 203-226. <https://doi.org/10.2478/cttr-2013-0860>.
- [86] T. Adam, T. Ferge, S. Mitschke, T. Streibel, R.R. Baker, R. Zimmermann, Discrimination of three tobacco types (Burley, Virginia and Oriental) by pyrolysis single-photon ionisation-time-of-flight mass spectrometry and advanced statistical methods, *Anal. Bioanal. Chem.* 381 (2005) 487-499. <https://doi.org/10.1007/s00216-004-2935-0>.
- [87] A. Marcilla, M. Beltran, A. Gómez-Siurana, I. Martinez, D. Berenguer, Catalytic effect of MCM-41 on the pyrolysis and combustion processes of tobacco. Effect of the aluminium content, *Thermochim. Acta.* 518 (2011) 47-52. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.02.005>.
- [88] S. Wang, G. Dai, H. Yang, Z. Luo, Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A

- state-of-the-art review, *Prog. Energy Combust. Sci.* 62 (2017) 33-86.
<https://doi.org/10.1016/j.pecs.2017.05.004>.
- [89] R.R. Baker, Smoke Chemistry, en: M.T.N. D.L. Davis (Ed.), *Tob. Prod. Chem. Technol.*, Blackwell Science, Oxford, UK, 1999: pp. 308-493.
- [90] R.R. Baker, A review of pyrolysis studies to unravel reaction steps in burning tobacco, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 11 (1987) 555-573. [https://doi.org/10.1016/0165-2370\(87\)85054-4](https://doi.org/10.1016/0165-2370(87)85054-4).
- [91] R.R. Baker, L.J. Bishop, The pyrolysis of non-volatile tobacco ingredients using a system that simulates cigarette combustion conditions, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 74 (2005) 145-170. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2004.10.011>.
- [92] B. RR, M. ED, S. G, An overview of the effects of tobacco ingredients on smoke chemistry and toxicity, *Food Chem. Toxicol.* 42 Suppl (2004) 53-83.
<https://doi.org/10.1016/J.FCT.2004.01.001>.