



RESUMEN DE LA TESIS DOCTORAL

DATOS DEL/ DE LA DOCTORANDO/A:

Apellidos y nombre: Louay Alsioufi	NIF/Pasaporte: [REDACTED]	Nacionalidad: [REDACTED]
Dirección a efectos de notificaciones: [REDACTED]		
Teléfono: [REDACTED]	EMAIL: [REDACTED]	

DATOS DE LA TESIS DOCTORAL:

Título: Especiación de arsénico y antimonio en material particulado atmosférico de Andalucía "Arsenic and antimony speciation in atmospheric particulate matter of Andalusia"	
Programa Oficial de Doctorado al que se adscribe: Ciencia y Tecnología Industrial y Ambiental	
Departamento: Química "Profesor José Carlos Vílchez Martín"	
Director/es:	
Dr./Dra.: Daniel Alejandro Sánchez-Rodas Navarro	ORCID:0000-0002-4803-4248
Dr./Dra.: Ana María Sánchez de la Campa Verdoná	ORCID:0000-0003-1917-0280
Resumen en castellano que será usado para la base de datos del Ministerio TESEO (máx. 4000 caracteres)	
<p>Se ha desarrollado un nuevo método de extracción para la especiación de Sb en muestras de PM, basado en el uso de radiación de microondas (operado a 90 W durante 3 minutos) con una disolución $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 0.05 mol l^{-1}. El análisis de los extractos se realizó mediante acoplamiento de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), generación de hidruros (HG) y espectroscopia de fluorescencia atómica (AFS). Se comparó la extracción con microondas con la extracción por sonda de ultrasonidos.</p> <p>El método propuesto de extracción que emplea microondas representa una alternativa adecuada a la extracción por sonda de ultrasonidos. De manera general, el tiempo de extracción mediante radiación de microondas está en el mismo rango que la sonda, aunque es algo superior (6 minutos frente a 3 minutos).</p> <p>El método propuesto de extracción se ha aplicado a muestras de PM10 de Córdoba y Granada, obtenidas de 4 estaciones de muestreo de varias categorías: una corresponde a fondo urbano (estación de Lepanto en Córdoba), dos a estaciones con influencia de tráfico (estación de Alnasir en Córdoba y de Granada Norte en Granada) y una estación con influencia industrial (Parque Joyero en Córdoba). Los resultados obtenidos mostraron que la especiación de Sb puede ser un trazador geoquímico útil para identificar fuentes antropogénicas.</p> <p>Se ha realizado una revisión bibliográfica detallada sobre As en PM atmosférico, considerando diferentes etapas del proceso analítico, como son el muestreo y el análisis tanto del As total como el análisis de especiación de As referido a distintos tamaños de partícula. Se ha descrito los procedimientos de toma y digestión de la muestra para la determinación del As total.</p> <p>En el caso del análisis de especiación se emplean extractantes acuosos, generalmente en una única etapa de extracción, aunque también se han descrito esquemas de extracción secuencial. El procedimiento de análisis más común combina una técnica de separación (principalmente HPLC y en menor grado GC) con detectores de espectroscopia atómica (AAS, AFS y ICP-OES) o espectrometría de masas (ICP-MS). Se suelen emplear también etapas intermedias en el análisis, como la generación de hidruros o la trampa fría.</p> <p>Se ha realizado un estudio de la calidad del aire en Huelva, que está situada junto a uno de las mayores fundiciones de Cu de Europa. El periodo estudiado fue 2001-2015, considerando la tendencia en los niveles de SO_2 y la composición geoquímica de PM2.5 y PM10. Se seleccionaron tres periodos de estudio: antes (2001-2008), durante (2009-2013) y después (2014-2015) de la aplicación de medidas correctoras de emisiones (electrofiltros húmedos, filtros de manga e inyección de cal) por parte de esta instalación industrial</p>	



La principal anomalía geoquímica del PM de Huelva es una alta concentración de As. En el periodo 2001-2008 registraban altas concentraciones de elementos asociados a los sulfuros que se emplean como materia prima en la fundición de cobre (As, Se, Cd, Sn, Pb y Bi), con el resultado de concentraciones de As superiores al valor anual establecido por la Unión Europea, de 6 ng m^{-3} . En el último periodo 2014-2015, se observó una reducción del 50% o mayor para dichos elementos, que en el caso del As supuso un valor medio de 2.8 ng m^{-3} en PM10. Un comportamiento similar se obtuvo para las muestras de PM2.5. A pesar de las mejoras, todavía se registran en Huelva episodios menos intensos tanto de As en PM como de SO_2 .

Los estudios de especiación de As en PM10 y PM2.5 mediante HPLC-HG-AFS mostraron que el As se encuentra mayoritariamente como As(V) (>90%) en relación con el As(III) (<10%). La tendencia del periodo estudiado indica una reducción en el porcentaje del As(V) en PM10 del 97% en 2010 a 90% en 2014. Esta reducción se debe a una disminución de la concentración de As(V), no a un aumento en la del As(III), aunque todavía se registra episodios con alta proporción de As(III).

Resumen en **inglés** que será usado para la base de datos del Ministerio TESEO (máx. 4000 caracteres)

A new method for Sb extraction in PM samples has been developed, based on the use of microwave radiation (operated at 90 W during 3-6 min) with a $0.05 \text{ mol l}^{-1} \text{ NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ solution. The analysis of the extracts was performed by coupling high performance liquid chromatography (HPLC), hydride generation (HG) with atomic fluorescence spectrometry (AFS). Extraction by microwave radiation was compared to ultrasound probe extraction.

The proposed extraction method for Sb speciation in atmospheric particulate matter based on microwave extraction represents a suitable alternative to ultrasound probe extraction. Overall, the extraction time with microwave radiation is in the same range as the ultrasound probe, although a little bit longer (6 min compared to reported 3 min).

The proposed extraction method has been applied to PM10 samples of Cordoba and Granada, collected from 4 monitoring stations of different categories: one corresponds to urban background (Lepanto station in Cordoba), two to traffic influence (Alnasir station in Cordoba and Granada Norte in Granada) and one to industrial influence (Parque Joyero station in Cordoba). The results obtained showed that Sb speciation can be a useful geochemical tracer to identify anthropogenic sources.

It has been performed a thorough revision of the state of the art of As in atmospheric particulate matter, considering analytical steps such as sampling, sample treatment, and analysis of both total and speciation at different particle size has been performed. Sample digestion of the collecting media of PM for total As has been described, indicating proposed and established procedures that use acids or mixtures of acids aided with different heating procedures.

For As speciation, mild aqueous extractants are employed, usually in a single extraction step, although sequential extraction procedures have been also described. The common procedure for As speciation analysis is the combination of a separation technique (HPLC and to a minor extend also GC) with atomic spectroscopy detectors (AAS, AFS and ICP-OES) or mass spectrometry (ICP-MS). Intermediate steps that use hydride generation or cold trap are also employed in As speciation analysis.

A study about the air quality of Huelva, located nearby on the largest Cu-smelter in Europe, has been performed for the period 2001-2015. The trends of SO_2 and geochemical pattern of PM2.5 and PM10 were studied. Three periods were selected: prior (2001-2008), during (2009-2013) and after (2014-2015) the implementation of emission abatement technology (wet electrofilters, bag filters and lime injection) by this large industrial facility.

A high As concentration is the main geochemical anomaly in PM of Huelva. In the period 2001-2008, prior to the implementation of current high efficient emission controls in this industry, high levels of sulphide-related elements (As, Se, Cd, Sn, Pb and Bi) were recorded, which resulted in the repeatedly exceedances of the EU annual target value of As concentration of 6 ng m^{-3} . In the latest period 2014-2015, a -50% reduction or higher was observed for these elements, which in the case of As resulted in mean concentration of 2.8 ng m^{-3} in PM10. A similar behavior was observed for PM2.5 samples. However, there are still sporadic (less intensity) As and SO_2 pollution episodes.

Furthermore, As speciation analysis of PM10 and PM2.5 samples with HPLC-HG-AFS has point out that As is present mainly as As(V) (>90%) in relation to As(III) (<10%). The trend in the studied period indicates a reduction in the proportion of As(V) in PM10 from 97% in 2010 to 90% in 2014. This reduction in the percentage of As(V) is due to a decrease of the concentration of As(V), not to an increment of As(III). Nevertheless, episodes with a high As(III) proportion are still registered.

Palabras claves en **castellano** que deben coincidir con las enviadas a la base de datos TESEO (máx. 5 descriptores o palabras claves, separadas por coma)
Arsénico, antimonio, especiación, PM, Andalucía



Universidad de Huelva

Escuela de Doctorado

Palabras claves en **inglés** que deben coincidir con las enviadas a la base de datos TESEO (máx. 5 descriptores o palabras claves, separadas por coma)

Arsenic, antimony, speciation, PM, Andalusia

¿TESIS POR COMPENDIO DE PUBLICACIONES?

SI

NO

(tachar lo que no proceda)

Algunas publicaciones, por respeto a los posibles conflictos de propiedad intelectual relativos a su difusión, serán sustituidas por referencia, resumen y DOI o enlace al artículo.

En Huelva, 25 septiembre 2017

Firma del interesado

Fdo. Loay Alsioufi