

Desarrollo y aplicación de nuevos sistemas analíticos para la evaluación de la contaminación atmosférica por ozono, metales pesados y radón



**Autor Principal:** Eduardo Pinilla Gil (Universidad de Extremadura)

**Otros autores:** Conrado Miró Rodríguez (Universidad de Extremadura); Lorenzo Calvo Blázquez (Universidad de Extremadura); Samuel Frutos Puerto (Universidad de Extremadura); María del Carmen Hurtado Sánchez (Universidad de Extremadura); Selena Carretero Peña (Universidad de Extremadura); María Cerrato Álvarez (Universidad de Extremadura)

## ÍNDICE

1. Resumen
2. Objetivos del proyecto
3. Desarrollos analíticos para ozono
4. Desarrollos analíticos para metales pesados
5. Desarrollos analíticos para radón
6. Relación con otros proyectos y proyecciones futuras
7. Conclusiones
8. Agradecimientos
9. Bibliografía

## 1. RESUMEN

Para diagnosticar correctamente los problemas de contaminación atmosférica causados por las actividades humanas y por fuentes naturales, se requiere disponer de herramientas analíticas capaces de ofrecer información exacta y representativa sobre la presencia y concentración de sustancias contaminantes reguladas en el aire, en el aerosol atmosférico y en las precipitaciones. En el caso del ozono, los analizadores que operan en las unidades de campo de las redes oficiales de vigilancia de la calidad del aire son equipos automatizados de alto coste, operados en cabinas protegidas y acondicionadas. En el caso de los metales pesados, y en el caso del radón, las metodologías analíticas más usuales implican el muestreo activo, el transporte de muestras al laboratorio, el pretratamiento y la medida final mediante técnicas sofisticadas y de alto precio como ICP-MS o GF-AAS.

En este proyecto de investigación, financiado por la Junta de Extremadura a través de la convocatoria de las ayudas destinadas a financiar la ejecución de proyectos de investigación orientados hacia las áreas estratégicas de la economía regional contempladas en V Plan Regional de I+D+i (2014-2017), se ha investigado el desarrollo y aplicación de metodologías miniaturizadas de bajo coste, basadas en la combinación de instrumentos portátiles con detectores electroanalíticos y detectores ópticos, y su acoplamiento con pretratamientos ultrasónicos. Estas nuevas metodologías facilitan el análisis fiable y rápido, sobre el terreno, de sustancias contaminantes en el aire (ozono y mercurio gaseoso), en los aerosoles atmosféricos y en las precipitaciones (metales pesados). Asimismo, desarrollan métodos avanzados de medida de la exhalación de radón procedente de los principales materiales que se utilizan en construcción en España y por extensión, en la Península Ibérica.

De esta forma, el objetivo fundamental del proyecto es obtener una mejor información ambiental, con mayor resolución espacial y temporal de los datos a un menor coste. Se consigue

así, en definitiva, una mejora significativa de la eficacia de los sistemas de protección de la salud humana y del medio ambiente frente a estos agentes contaminantes.

En esta comunicación se presentarán los principales resultados obtenidos hasta ahora por el proyecto, sus desarrollos en curso, y sus proyecciones futuras. El proyecto ha permitido obtener un progreso científico significativo en cuanto a metodologías analíticas para la detección de ozono, metales pesados y radón en muestras atmosféricas, como se pone de manifiesto por el número de publicaciones de calidad obtenidas. Se han potenciado así las capacidades en el desarrollo y validación de metodologías analíticas que tienen una aplicabilidad directa para diagnosticar problemas de contaminación ambiental.

## 2. OBJETIVOS DEL PROYECTO

- 1) Desarrollar nuevas metodologías electroquímicas para la detección de metales pesados en aerosoles atmosféricos y en precipitaciones (deposición total y lluvia), mediante electrodos impresos nanoestructurados de bajo coste.
- 2) Desarrollar nuevas metodologías electroquímicas y ópticas para la detección gases contaminantes y de mercurio gaseoso en el aire ambiente empleando electrodos impresos nanoestructurados de bajo coste y otros dispositivos de medida.
- 3) Desarrollar métodos avanzados para la medida de la emanación de gases radiactivos naturales, concretamente los gases radón y torón, procedentes de los principales materiales de construcción
- 4) Desarrollar nuevas metodologías para pretratamiento de muestras atmosféricas basadas en el empleo de sondas ultrasónicas y sonorreactores en combinación con reactivos químicos.

## 3. DESARROLLOS ANALÍTICOS PARA OZONO

### Muestreo pasivo y detección voltamperométrica para la determinación de ozono en el aire ambiente, mediante electrodos impresos modificados con indigotrisulfonato.

Exploramos en este trabajo un novedoso concepto analítico consistente en el uso combinado de electrodos serigrafiados comerciales modificados químicamente como muestreadores pasivos y detectores voltamperométricos, para la medida de los niveles de ozono en el aire ambiente, un contaminante altamente relevante para la evaluación de la calidad del aire. El enfoque propuesto se basa en la modificación de electrodos comerciales serigrafiados de carbono por deposición superficial de una cantidad conocida de indigotrisulfonato (ITS). Las plataformas serigrafiadas se insertan en cuerpos difusivos de muestreador pasivo y se exponen al aire ambiente durante un período relativamente corto (5 h), lo que permite proceder a la reacción de ITS con ozono troposférico. Después de la etapa de muestreo, el ITS restante en la superficie del electrodo se solubiliza en ácido perclórico de 0,1 M y se cuantifica mediante

voltamperometría de onda cuadrada utilizando un potencióstato portátil. La optimización de las condiciones experimentales permite medir los niveles medios de ozono en el aire ambiente de 5 h en el rango de 20-120  $\mu\text{g m}^{-3}$  (límite de detección de 1,6  $\mu\text{g m}^{-3}$ ), cubriendo el rango de niveles de ozono habitual en la mayoría de los entornos urbanos y rurales. La desviación estándar relativa del sistema combinado de detección voltamperométrica tras muestreo pasivo varió del 9,5 al 17,6 %. La metodología propuesta se probó en condiciones de campo frente a un equipo de referencia de absorción UV. Se encontraron con resultados aceptables que mostraron una correlación significativa en el nivel de confianza del 95 %, con pendiente y ordenada en el origen no estadísticamente diferentes de los valores esperados. La incertidumbre del método propuesto se estimó en el rango 25,6-26,2 % según ISO 13752. La combinación de muestreo y detección empleando electrodos serigrafados modificados químicamente abre nuevas opciones analíticas sencillas y económicas en el campo de monitorización del aire ambiente, con una aplicabilidad prometedora para pruebas descentralizadas mediante sensores de contaminación del aire simples y asequibles (Cerrato-Alvarez et al., 2018).

### Medida de niveles de ozono troposférico mediante análisis digital de imágenes de discos pasivos impregnados con indigotrisulfonato, tomadas con una cámara de teléfono móvil

En este trabajo proponemos un método de bajo costo y portátil para el monitoreo de los niveles diarios de ozono troposférico, a través de la combinación de muestreo pasivo y análisis digital de imágenes tomadas con la cámara de un teléfono inteligente. La señal analítica utilizada es la degradación del color azul del indigotrisulfonato depositado en un dispositivo de muestreo pasivo, dependiendo de su reacción con el ozono para formar productos incoloros. La decoloración se midió mediante el seguimiento de los parámetros RGB obtenidos de las imágenes tomadas con la cámara. Las señales RGB se procesaron utilizando diferentes algoritmos matemáticos de análisis de imágenes digitales, de los cuales se seleccionó como óptima la absorbancia efectiva del canal R ( $EA_R$ ). El límite de detección fue de 3,3  $\mu\text{g m}^{-3}$  empleando el parámetro de medida  $EA_R$ . El rango lineal obtenido fue de entre 11 y 109  $\mu\text{g m}^{-3}$ , suficiente para la medición de los niveles ambientales habituales de ozono en entornos urbanos o rurales. La aplicación práctica del método se probó midiendo los niveles medios de ozono de 24 h en un entorno suburbano durante tres meses, encontrando una buena precisión (DSR = 6,8 %), precisión (errores relativos de -14,0 a 5,7 %) y una correlación adecuada ( $r = 0,77$ ) con un método de referencia espectrofotométrico. Estos resultados demuestran el potencial del método como herramienta auxiliar para los instrumentos estándar, proporcionando una medición rápida y descentralizada de los niveles de ozono con la fiabilidad adecuada (Cerrato-Alvarez et al., 2020).

## 4. DESARROLLOS ANALÍTICOS PARA METALES PESADOS

### Electrodos serigrafiados desechables de bismuto para monitorización voltamperométrica de cadmio y plomo en muestras de partículas atmosféricas

Se ha validado el empleo analítico de electrodos miniaturizados de bajo coste que comprenden un electrodo de trabajo de bismuto pulverizado, un electrodo de pseudo referencia de plata y un electrodo auxiliar de carbono (conjunto referido como  $BI_{Sp}SPE$ ), como una alternativa nueva y ventajosa para la determinación de Cd y Pb en partículas atmosféricas (fracción PM10) por voltamperometría de redisolución anódica tras digestión ácida. Tras una exploración detallada de la composición de la superficie y los perfiles de profundidad del  $BI_{Sp}SPE$  por SEM, EDX, XPS y EIS, se han optimizado las variables experimentales para desarrollar un método capaz de medir niveles de Cd y Pb con unos límites de detección de  $11,8 \text{ ng mL}^{-1}$  y  $6,1 \text{ ng mL}^{-1}$ , respectivamente. Estos límites de detección son útiles para el control de la contaminación de estos elementos en el aire ambiente bajo los requisitos de las normas internacionales de salud y protección medioambiental. La precisión del método se evaluó mediante mediciones voltamperométricas de Cd y Pb en el material de referencia certificado ERM<sup>®</sup>-CZ120 (tipo PM10) y en los materiales de referencia certificados para partículas urbanas ERM<sup>®</sup> 1648a. La aplicabilidad del método a la determinación de Cd y Pb en muestras reales se demostró mediante el análisis de muestras PM10 de la red de calidad del aire en Extremadura, con una buena correlación respecto a la metodología estándar ICP-MS. Nuestro trabajo constituye la primera referencia sobre el uso de sensores desechables a base de  $BI_{Sp}SPE$  para la determinación de metales pesados en muestras de material particulado atmosférico (Palomo-Marín et al., 2017).

### Electrodos de oro serigrafiados como muestreadores pasivos y plataformas voltamperométricas para la determinación de mercurio elemental gaseoso

Se ha desarrollado una metodología novedosa para la determinación del mercurio elemental gaseoso (GEM). Se basa en el muestreo pasivo de Hg en electrodos de oro serigrafiados (SPGEs), seguido de la medición del mercurio amalgamado por voltamperometría de redisolución anódica de onda cuadrada (SWASV). Hemos explorado en detalle el comportamiento de la superficie del electrodo SPGE durante el proceso de muestreo (aplicando espectrometría de masas de iones secundarios Time Of Flight, TOF-SIMS), la estabilidad de las señales voltamperométricas y la inter-reproducibilidad, con resultados aceptables. La adsorción de mercurio en el SPGE sigue un comportamiento casi lineal hasta que el sorbente se satura (fase de equilibrio) para diferentes concentraciones de mercurio, lo que permite seleccionar un tiempo de muestreo de 30 minutos para la calibración. Se modeló el comportamiento teórico del sistema de muestreo, considerando los cambios en la longitud del trayecto difuso entre la barrera difusa porosa y la superficie de absorción. Por último, hemos probado dos protocolos

de calibración GEM. El primero se basa en la medición de la superficie máxima de extracción de mercurio,  $A_{Hg}$ , y la segunda se basa en la medición de la masa de mercurio, por adiciones estándar. Encontramos buenos coeficientes de correlación entre la concentración de GEM para ambos  $A_{Hg}$  ( $R^2$  a 0,9591) y  $m_{Hg}$  ( $R^2$  a 0,9615) en el rango de 5,82 a 59,29 ng dm<sup>-3</sup> de GEM. Los límites de detección fueron 5.32 y 5.22 ng dm<sup>-3</sup> para  $A_{Hg}$  y  $m_{Hg}$ , respectivamente. Nuestros resultados abren una nueva línea de estrategias electroanalíticas para la determinación del mercurio elemental gaseoso en muestras atmosféricas (Samuel Frutos-Puerto et al., 2021).

### Determinación de elementos traza en muestras atmosféricas mediante microextracción con sonda ultrasónica e ICP-MS

Se ha optimizado y validado una metodología de pretratamiento de microextracción asistida por sonda de ultrasonido para la extracción de Pb de muestras de partículas atmosféricas (PM) antes de la determinación por ICP-MS. Los factores que influyen en el procedimiento de extracción ultrasónica se evaluaron y optimizaron utilizando un diseño de Box-Behnken, basado en cuatro factores y tres niveles en conjunción con una metodología de superficie de respuesta, mediante el análisis del material de referencia certificado SRM 1648a Urban Particulate Matter. Las condiciones óptimas obtenidas para la extracción de Pb son 62,5 % de la amplitud de sonicación, 200 s de tiempo de sonicación, 47,5 % v/v HNO<sub>3</sub> como medio de extracción, y la proporción de muestra/disolvente de 35 mg/mL. La metodología de extracción asistida por sonda de ultrasonidos se aplicó al PM sobre filtros (muestreo activo) y a la deposición atmosférica (muestreo pasivo) para la extracción de Pb y otros elementos relevantes tales como, Cd y Cu. Los resultados analíticos para estas muestras, comparados con digestión ácida estándar, demostraron que la microextracción ultrasónica es una herramienta eficiente para la extracción de Pb y Cu de muestras atmosféricas, más rápido y menos contaminante que la digestión ácida de alta temperatura estándar (Carretero-Peña et al., 2018).

## 5. DESARROLLOS ANALÍTICOS PARA RADÓN

### Exposición a la radiación por radionucleidos naturales en materiales de construcción

Se han muestreado y analizado materiales de construcción de la Península Ibérica (Portugal y España) midiéndose <sup>226</sup>Ra, <sup>232</sup>Th y <sup>40</sup>K por espectrometría gamma con detectores de HPGe. Los resultados muestran que el valor medio más alto de actividades de <sup>226</sup>Ra y <sup>232</sup>Th son 2168 y 390 Bq kg<sup>-1</sup>, respectivamente, medido en materiales de circonio. Para <sup>40</sup>K, este valor es 1290 Bq kg<sup>-1</sup>, medido en granito. Las concentraciones medias de los tres radionucleidos en los diferentes materiales de construcción, excluyendo el circonio y los subproductos industriales (cenizas, yeso y fosfoyesos), son 62, 31 y 519 Bq kg<sup>-1</sup> para <sup>226</sup>Ra, <sup>232</sup>Th y <sup>40</sup>K, respectivamente. Se evaluaron los parámetros de peligro para la salud radiológica: actividad equivalente de radio (Raeq), índice de concentración de la actividad (I) y tasas de dosis efectivas, asociadas a estos radionucleidos. Estos valores se encuentran dentro de los límites recomendados por la UE en los materiales de

construcción, a excepción de las mismas muestras de agregados, granitos, cerámicas, fosfoyesos y circón. Este estudio ha contribuido a la agrupación de datos en todo el mundo sobre la radioactividad de los materiales de construcción (Madruga et al., 2019).

### Estudio de la tasa de exhalación de Torón en algunos materiales de construcción de la Península Ibérica

Se han evaluado la tasa de exhalación y el factor de emanación de torón de algunos materiales de construcción comúnmente utilizados en la Península Ibérica. Se usó un monitor continuo para medir el crecimiento de la actividad del torón en función del tiempo. Para calcular el factor de emanación, se empleó la actividad del precursor ( $^{232}\text{Th}$ ) por espectrometría gamma. Los valores de la tasa de exhalación oscilan entre 0,0007 y 0,040  $\text{Bq kg}^{-1} \text{s}^{-1}$  para el yeso y granito Gris Quintana, respectivamente, y el factor de emanación osciló entre 0,2 y 4,8 % para granitos de Gran Beige y Gris Quintana, respectivamente. Los rangos de resultados de todos estos parámetros son similares a los valores reportados por otros autores para materiales de construcción de diferentes países (Samuel Frutos-Puerto et al., 2018).

### Tasa de exhalación de radón y torón, factor de emanación y riesgos de radiactividad de los materiales de construcción de la Península Ibérica

Se ha estudiado la exhalación y las propiedades de emanación de radón y torón en una amplia variedad de materiales de construcción fabricados en la Península Ibérica (Portugal y España) pero exportados y utilizados en todos los países del mundo. La emisión de radón y torón de muestras recogidas en la cámara cerrada se midió por un método activo que utiliza un monitor continuo de radón/torón. Se midieron las correlaciones entre las tasas de exhalación de estos gases y sus concentraciones de exhalación de sus respectivos precursores ( $^{226}\text{Ra}/^{232}\text{Th}$ ). Por último, se calcularon la dosis efectiva anual debidas al radón y al torón en interiores a partir de concentraciones de radón/ torón en la cámara cerrada. El circonio es el material con los valores de tasa de exhalación y tasas de emanación más alto. También en el caso del circonio y algunos granitos, la dosis efectiva fue superior al límite anual de exposición para el público en general de  $1 \text{ mSv y}^{-1}$ , recomendado por la normativa europea (Samuel Frutos-Puerto et al., 2020).

### Recuento de trazas de radón en detectores de estado sólido mediante una macro basada en ImageJ

La metodología habitual para la cuantificación del radón por métodos pasivos es el uso de detectores de trazas en estado sólido, con frecuencia en combinación con microscopios ópticos o escaneo de imágenes para la adquisición y procesamiento de trazas mediante software para el conteo automático. La instrumentación comercial actualmente disponible, como el sistema de microscopía Radosys, es bastante costosa, por lo que es deseable el desarrollo de metodologías alternativas. En este trabajo, se ha propuesto un sistema de adquisición de imágenes simple, rápido y de bajo costo para la determinación de trazas en detectores de estado



sólido CR-39 revelados químicamente para evidenciar trazas de partículas alfa procedentes del  $^{222}\text{Rn}$ . La imagen de la superficie del detector se obtiene mediante un microscopio estereoscópico de luz convencional, transmitido por una cámara CCD a la computadora y analizado por el software de código abierto ImageJ. Esta metodología se empleó para analizar 45 muestras recogidas en viviendas y cuevas situadas en la región de Extremadura (suroeste de España). Los resultados muestran un buen coeficiente de correlación de  $r^2 = 0,98$  entre la metodología de referencia y la metodología propuesta y una excelente repetibilidad, lo que demuestra que el sistema puede emplearse en condiciones de rutina para la medición de radón, como alternativa al instrumento de microscopía Radosys (S. Frutos-Puerto et al., 2021).

## 6. RELACIÓN CON OTROS PROYECTOS Y PROYECCIONES FUTURAS

En el contexto de colaboración con el **Centro de Tecnologías Ambientales (CETAM) de la Universidad Técnica Federico Santa María de Valparaíso, Chile**. Los investigadores del presente proyecto participaron en el proyecto “Strengthening capacities and extension of methodologies of the Centre for Environmental Technologies at UTFSM in the field of dendrochemistry, combustion processes and analytical chemistry as tools for evaluation of environmental Pollution”, liderado por el CETAM. En el marco de este proyecto, se celebraron seminarios sobre estrategias analíticas para la caracterización y cuantificación de contaminantes en emisiones atmosféricas. Se ha compartido infraestructura para la toma de muestras y pretratamiento de muestras atmosféricas. Se han recibido del grupo chileno muestras de elevado interés analítico, tales como suelos y deposiciones atmosféricas de zonas industriales y de zonas remotas.

Se ha utilizado en el proyecto la experiencia investigadora de miembros del **Centro Nacional de Aceleradores (CNA) de Sevilla** e infraestructura del mismo, para los trabajos de medida de isótopos de uranio y de plutonio en muestras de suelos. Para estos mismos fines, y gracias a la intermediación del CNA, se ha contado con la colaboración del Laboratory of Ion Beam Physics, ETH Zurich, Suiza.

Se ha utilizado la experiencia investigadora de miembros del **Instituto Superior Técnico (IST), Universidade de Lisboa** así como su infraestructura, para los trabajos de medida de radón y torón en muestras de materiales de construcción.

**-Colaboración con la Red Extremeña de Protección e Investigación de la Calidad del Aire (REPICA)**, gestionada por la Dirección General de Medio Ambiente de la Junta de Extremadura, más específicamente por la Sección de Sostenibilidad Ambiental. Nuestro grupo mantiene una dilatada relación de colaboración con la red REPICA, a la que prestamos apoyo científico-técnico desde 2003. La colaboración en este proyecto se centra en la obtención de muestras de material particulado y en el empleo de infraestructura de campo de la red para trabajos de validación de métodos, así como en el uso de la base de datos de contaminantes químicos y parámetros meteorológicos de la red. Esta colaboración se considera altamente beneficiosa para el proyecto.

**-Colaboración con la empresa Envira Sostenible**. Esta empresa tiene contratado el mantenimiento técnico de las unidades de campo y del sistema informático de la Red Extremeña de Protección e Investigación de la Calidad del Aire, por lo que colaboramos habitualmente en

trabajos científico-técnicos relacionados con la medida de la calidad del aire, incluyendo métodos para los contaminantes considerados en el proyecto.

Los investigadores del proyecto han participado en el proyecto NanoSen-AQM (Desarrollo y validación en campo de un sistema de nanosensores de bajo consumo y bajo coste para la monitorización en tiempo real de la calidad del aire ambiente), financiado por el Programa Interreg-Sudoe, segunda convocatoria Eje 1 Innovación. Han participado también en el proyecto investigadores de Agencia Estatal Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Universidad de Extremadura, Junta de Extremadura (Consejería de Medio Ambiente y Rural, Políticas Agrarias y Territorio), Diputación de Ávila, Área Metropolitana de Barcelona, Sistemes Avançats d'Energia Solar Tèrmica SCCL, Universidade de Évora, Universidade de Coimbra, Centre National de la Recherche Scientifique, ZEROHUB SCCL, Centre National de la Recherche Scientifique, Ray Ingeniería Electrónica, S.L. y RUBIX SI. El proyecto tiene relación con el proyecto NanoSen-AQM en varios de sus objetivos, por lo que ha significado una plataforma relevante para impulsar la participación de los investigadores citados en el programa Interreg-Sudoe.

El proyecto tiene una importante relación y proyección futura a través del proyecto regional COMUNICAIRE: Estrategias de traslación mediática para información pública sobre calidad del aire en Extremadura. La finalidad del proyecto es validar y calibrar el alcance de un plan estratégico que permita modular la transmisión de la información sobre calidad del aire en Extremadura, tanto en los aspectos aerobiológicos como en los aspectos relacionados con la contaminación atmosférica. El objetivo principal es diseñar un plan de comunicación eficaz que permita mejorar los sistemas de información y difusión de la información sobre calidad del aire en Extremadura. Para lograrlo, se llevará a cabo un trabajo exploratorio que permita conocer los actuales canales por los que se informan los usuarios (alérgicos al polen, y otros colectivos especialmente sensibles a la contaminación atmosférica) y el diseño de estrategias comunicativas que permitan una difusión eficaz de la información sobre calidad del aire.

## 7. CONCLUSIONES

Se ha descrito por primera vez el empleo de sensores desechables a base de electrodos serigrafados con bismuto (BISPSPE) para la determinación de metales pesados en muestras de material particulado atmosférico. Este trabajo abre una nueva perspectiva para la determinación de estos elementos en muestras ambientales. También son muy relevantes en el marco de este objetivo nuestros resultados sobre la mejora de la sensibilidad y la estabilidad de los electrodos protegidos por Nafion con límites de detección similares o inferiores a los métodos comparables basados en otros electrodos. Los valores obtenidos para Pb (II) y Cd (II) en muestras de agua natural coincidieron bien con los obtenidos por la mucho más costosa espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente, ICP-MS, técnica empleada como referencia (recuperaciones de 75 % a 111 %). Ambos métodos tienen interés tecnológico porque suponen mejoras de prestaciones de este tipo de sensores basados en electrodos impresos.

Se han desarrollado metodologías novedosas para la determinación del mercurio elemental gaseoso (GEM). La primera de ellas se basa en el muestreo pasivo de Hg en electrodos de oro serigrafados (SPGEs), seguido de la medición del mercurio amalgamado por voltamperometría de redisolución anódica de onda cuadrada (SWASV). Nuestros resultados abren una nueva línea de estrategias electroanalíticas para la determinación del mercurio elemental gaseoso en

muestras atmosféricas. Como ampliación y mejora del método descrito en el apartado anterior, se ha probado la captación del mercurio gaseoso sobre electrodos de carbono modificados con nanopartículas de oro, mediante un sistema convectivo basado en el bombeo de aire. Esta modificación del método ha permitido mejorar sustancialmente las prestaciones del sistema de captación y detección de mercurio.

Se han muestreado y analizado materiales de construcción de la Península Ibérica (Portugal y España) pero exportados y utilizados en todos los países del mundo. La emisión de radón y torón de muestras recogidas en la cámara cerrada se midió por un método activo que utiliza un monitor continuo de radón/torón. Los resultados de estos trabajos han permitido publicar correlaciones entre las tasas de exhalación de estos gases y sus concentraciones de exhalación de sus respectivos precursores. Por último, el radón y el torón en interiores y la dosis efectiva anual fueron calculados a partir de concentraciones de radón/torón en la cámara cerrada, contribuyendo así a la difusión del conocimiento sobre riesgos ambientales relacionados con los materiales de construcción. Este objetivo ha generado también un interesante método óptico basado en una aplicación informática para la determinación de niveles de radón en sistemas de captación pasiva para recuento de trazas.

Se han optimizado y validado metodologías ventajosas de pretratamiento de microextracción asistida por sonda de ultrasonido para la extracción de metales pesados de muestras de partículas atmosféricas y suelos antes de la determinación por ICP-MS. Los resultados demostraron que la microextracción ultrasónica es una herramienta eficiente y menos contaminante que la digestión ácida de alta temperatura estándar.

En cuanto a línea de desarrollo de sensores de bajo coste, se ha desarrollado una nueva metodología electroanalítica fiable y miniaturizada, de bajo coste, para la determinación de ozono en el aire ambiente, y dos nuevas metodologías de bajo coste para el evaluar niveles de contaminantes atmosféricos (material particulado y ozono) en muestras de aire ambiente, mediante análisis digital de imágenes obtenidas mediante teléfonos móviles. Se trata de dos aportaciones altamente relevantes a las tecnologías de detección de la contaminación atmosférica.

## 8. AGRADECIMIENTOS

Agradecemos la financiación recibida de la Junta de Extremadura (proyectos IB16114 y IB20081), y de la red Extremeña de Protección e Investigación de la Calidad del Aire (REPICA, proyecto 1855999FD022), todos ellos parcialmente financiados por la Unión Europea (fondos FEDER).

## 9. BIBLIOGRAFIA

- Carretero-Peña, S., Palomo-Marín, M. R., Rueda-Holgado, F., Calvo, L., & Pinilla-Gil, E. (2018). Determination of Trace Elements in Atmospheric Samples by Ultrasonic Probe Microextraction and ICP-MS. *Proceedings 2018, Vol. 2, Page 1295, 2(20)*, 1295. <https://doi.org/10.3390/PROCEEDINGS2201295>
- Cerrato-Alvarez, M., Frutos-Puerto, S., Miró-Rodríguez, C., & Pinilla-Gil, E. (2020). Measurement of tropospheric ozone by digital image analysis of indigo-trisulfonate-impregnated passive sampling pads using a smartphone camera. *Microchemical Journal, 154*, 104535. <https://doi.org/10.1016/J.MICROC.2019.104535>
- Cerrato-Alvarez, M., Miró-Rodríguez, C., & Pinilla-Gil, E. (2018). A passive sampling – voltammetric detection approach based on screen-printed electrodes modified with indigo-trisulfonate for the determination of ozone in ambient air. *Sensors and Actuators B: Chemical, 273*(February), 735–741. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.06.114>
- Frutos-Puerto, S., Hurtado-Sanchez, M. C., Pérez, J. de la T., Pinilla-Gil, E., & Miró, C. (2021). Radon alpha track counting on solid state nuclear track detector by an ImageJ-based software macro. *Applied Radiation and Isotopes, 173*(April). <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2021.109695>
- Frutos-Puerto, Samuel, Miró, C., & Pinilla-Gil, E. (2021). Screen-Printed Gold Electrodes as Passive Samplers and Voltammetric Platforms for the Determination of Gaseous Elemental Mercury. *Analytical Chemistry*. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.0c04347>
- Frutos-Puerto, Samuel, Pinilla-Gil, E., Andrade, E., Reis, M., Madruga, M. J., Miró Rodríguez, C., & Rodríguez, C. M. (2020). Radon and thoron exhalation rate, emanation factor and radioactivity risks of building materials of the Iberian Peninsula. *PeerJ, 8*, e10331. <https://doi.org/10.7717/peerj.10331>
- Frutos-Puerto, Samuel, Pinilla-Gil, E., Miró, C., Andrade, E., Reis, M., & José Madruga, M. (2018). Exhalation Rate Study of Thoron in Some Building Materials of the Iberian Peninsula. *Proceedings*. <https://doi.org/10.3390/proceedings2201294>
- Madruga, M. J., Miró, C., Reis, M., & Silva, L. (2019). RADIATION EXPOSURE FROM NATURAL RADIONUCLIDES IN BUILDING MATERIALS. *Radiation Protection Dosimetry, 185*(1), 49–57. <https://doi.org/10.1093/RPD/NCY256>
- Palomo-Marín, M. R., Rueda-Holgado, F., Marín-Expósito, J., & Pinilla-Gil, E. (2017). Disposable sputtered-bismuth screen-printed sensors for voltammetric monitoring of cadmium and lead in atmospheric particulate matter samples. *Talanta, 175*. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.07.060>