

Universidad de El Salvador
Facultad de Ciencias Naturales y Matemática
Escuela de Física



EVALUACIÓN DEL NIVEL DE
CONTAMINACIÓN Y DE LA MOVILIDAD DE
LOS METALES PESADOS PLOMO, CROMO,
CINC Y ARSÉNICO, EN SUELOS DE LA
PLANTA DE TRANSFERENCIA ARAGÓN DE
SAN SALVADOR.

Diego Osvaldo Ramos Martínez

Para optar al título de Licenciado en Física

Abril 2019

Aprobación del asesor

Autoridades Universitarias

Rector

M. Sc. Roger Armando Arias

Secretario General

Lic. Cristobal Hernán Ríos Benítez

Fiscal General

Lic. Rafael Humberto Peña Marín

Decano de la Facultad de Ciencias Naturales y Matemática

Lic. Mauricio Hernán Lovo Cordoba

Director de la Escuela de Física

M. Sc. César Armando Alvarado Batres

Abril 2019

Agradecimientos

En mis principios y valores como persona se me inculco la fe, y por ello agradezco Dios por todo lo que he alcanzado, principalmente por el culmen de este trabajo.

También doy gracias a mis padres, por el apoyo incondicional y las palabras de aliento para retomar el ánimo de avanzar ante las adversidades.

De igual forma agradezco a mi hermano Javier quien sostuvo e hizo posible realizar mi carrera profesional y que nunca dudo en apoyarme.

Agradeciendo también al asesor de este trabajo, el Doctor en Física Rafael Gómez Escoto por su disposición y además de guiarme en el desarrollo de esta investigación.

También agradezco a mis amigos: Alexis, William, Josué, Ismael, Sergio y Kevin por la ayuda y el apoyo brindado a lo largo del tiempo de mi formación profesional.

Así también al cuerpo docente por la formación recibida en cada uno de los cursos de la carrera de Física

Y por últimos agradecer a la alcaldía municipal de San Salvador (2015-2018), por el acceso a la zona de estudio, y también a la escuela de Química que prestó material y equipo de laboratorio.

Índice general

Agradecimientos	V
Resumen	XI
Introducción	XII
1. Marco teórico	1
1.1. Conceptos base	1
1.1.1. Metales Pesados.	1
1.2. Antecedentes.	3
1.2.1. Estudios realizados sobre contaminación en suelos por metales pesados.	3
1.3. Fundamentación teórica	4
1.3.1. Interacción de los fotones con la materia.	4
1.3.2. Principio del proceso de Fluorescencia de Rayos X	5
1.3.3. Reflexión Total.	8
1.3.4. Instrumentación	14
1.3.5. Método de interpolación: Media Ponderada	14
2. Metodología	16
2.1. Muestreo en Planta de Transferencia Aragón	16
2.2. Tratamiento y Análisis de muestras:	18
2.2.1. Tratamiento de muestra para análisis con Reflexión Total.	19
2.3. Análisis cualitativo y cuantitativo	19
2.3.1. Análisis cualitativo	20
2.3.2. Análisis cuantitativo	22
2.4. Medidas de pH y Materia Orgánica	22
3. Resultados y análisis de datos.	25
3.1. Resultados.	25
3.1.1. Concentración del Cr, Ni, Zn, As y Pb	25
3.2. Interpolación de las concentraciones del Ni, Zn, As y Pb	29
3.3. pH y Materia Orgánica.	33
3.4. Análisis de la estimación de movilidad en suelos de la zona	35

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	VII
Conclusiones	37
Recomendaciones	39
A.	A
B.	C
C.	F
D.	G

Índice de figuras

1.1. Interacciones de los fotones de Rayos X con la materia. Tomada de Arezki, <i>Advanced Physics Laboratory</i>	4
1.2. Ionización del electrón de la capa K en el átomo de Ti en la figura <i>a)</i> por efecto fotoeléctrico y emisión de fotones de rayo X característico figura <i>b)</i> y <i>c)</i> de diferente serie espectral como un resultado de la transición en el átomo. Tomada de Arezki, <i>Advanced Physics Laboratory</i>	6
1.3. La transición del electrón y la línea espectral emitida en el átomo después de la ionización de la capa K. Tomada de Arezki, <i>Advanced Physics Laboratory</i>	7
1.4. Un haz de rayos X se refleja en un medio y se refracta en el segundo. Tomado de <i>Fernández-Ruiz</i> [2010]	8
1.5. Sección transversal del campo de ondas estacionarias sobre la superficie de un reflector por debajo del ángulo crítico de reflexión total. Tomado <i>Fernández-Ruiz</i> [2010]	9
1.6. Refletividad del Si, Ni y Pt respecto a α_1 de un haz de rayos X de Mo K_α . Tomado de <i>Fernández-Ruiz</i> [2010]	10
1.7. Profundidad de penetración de los Rayos X dependiente del ángulo de incidencia. Tomado <i>Fernández-Ruiz</i> [2010]	12
1.8. Geometría de excitación, esquema simplificado del sistema de TXRF, empleado para el estudio. Tomado de [<i>Fernández-Ruiz</i> , 2010]	13
2.1. Mapa topográfico de la zona de estudio, con los puntos de muestro. Mapa proporcionado por la Unidad de Desechos Sólidos de la Alcaldía de San Salvador.	17
2.2. Esquema de la ubicación de la zona de estudio. Mapa proporcionado por la Unidad de Desechos Sólidos de la Alcaldía de San Salvador.	18
2.3. Las dos Regiones de Interés(ROI) para el análisis cualitativo y cuantitativo, con las distintas líneas de los elementos identificados en una muestra de suelo.	20
2.4. De las dos Regiones de Interés(ROI) se presenta el área bajo los picos (después de ejecutar el <i>fitting</i>)	21

2.5. Extensión de la calibración para los demás elementos no medidos, tomado de Jessica Aguilar, Universidad de El Salvador[2018]	23
3.1. Diagrama de caja y bigote de los datos obtenidos de los 35 puntos de muestreo, para las concentraciones de Níquel en mg/kg (ppm)	26
3.2. Diagrama de caja y bigote de los datos obtenidos de los 35 puntos de muestreo, para las concentraciones de Cinc en mg/kg (ppm) . .	27
3.3. Diagrama de caja y bigote de los datos obtenidos de los 35 puntos de muestreo, para las concentraciones de Arsénico en mg/kg (ppm)	27
3.4. Diagrama de caja y bigote de los datos obtenidos de los 35 puntos de muestreo, para las concentraciones de Plomo en mg/kg (ppm)	28
3.5. Concentración del Arsénico para cada punto muestral en la zona.	29
3.6. Interpolación de las concentraciones de Níquel(Ni)	30
3.7. Interpolación de las concentraciones de Cinc(Zn)	31
3.8. Interpolación de las concentraciones de Arsénico(As)	32
3.9. Interpolación de las concentraciones de Plomo(Pb)	33
3.10. Valor promedio y rango del pH medido en muestras de suelo. . .	34
3.11. Mapa de la zona con realce en las curvas de nivel y ubicación de rampa principal.	36
B.1. Diagrama de la concentraciones de Níquel en los 35 puntos de muestreo	C
B.2. Diagrama de la concentraciones de Cinc en los 35 puntos de muestreo	D
B.3. Diagrama de la concentraciones de Plomo en los 35 puntos de muestreo	D
B.4. Diagrama del valor de pH para los 10 puntos de muestreo	E
C.1. Espectro representativo de las muestras de suelo analizadas, identificando los elementos y sus respectivas líneas. Sistema de detección y colector de la señal que forman el espectro	F
D.1. Región del espectro donde se analizan las líneas de emisión del Níquel, ejemplo representativo del comportamiento de la intensidad asociada para dicho elemento. Software de análisis QXAS . .	G
D.2. Región del espectro donde se analizan las líneas de emisión del Cinc, ejemplo representativo del comportamiento de la intensidad asociada para dicho elemento. Software de análisis QXAS . .	H
D.3. Región del espectro donde se analizan las líneas de emisión del Arsénico, ejemplo representativo del comportamiento de la intensidad asociada para dicho elemento. Software de análisis QXAS . .	H
D.4. Región del espectro donde se analizan las líneas de emisión del Plomo, ejemplo representativo del comportamiento de la intensidad asociada para dicho elemento. Software de análisis QXAS . .	I

Índice de tablas

2.1. Número de muestra para un estudio de Identificación.	19
3.1. Valores máximos permitidos en suelos de zona de residencia re- comendados por la CCME	25
3.2. Valores promedios de los diferentes elementos en estudio	26
3.3. Medidas promedio de pH y contenido de materia orgánica en suelos de la zona de estudio	34
A.1. Concentraciones de Niquel, Cinc, Arsénico y Plomo obtenidos para los 35 puntos del estudio.	B

Resumen

En la actualidad los desechos sólidos generados a incrementado notablemente, y con ello se han convertido en un creciente problema para las instituciones que están encargadas de tratar los desechos o revertir sus efectos en el ambiente, esto principalmente en regiones de tercer mundo donde se ha hecho pocos esfuerzo para resolver este problema en años anteriores y que ahora presentan un enorme desafío para revertir los procesos de contaminación medio ambiental, y las consecuentes amenazas a la salud pública.

En nuestro país se han realizados estudios para evaluar los efectos causados por algunos contaminantes en suelos, agua superficial y aguas subterránea, esto para definir con precisión el deterioro que existe en agua y suelos, y con ello aplicar las regulaciones necesarias y concretas, para mitigar los daños causados al ambiente.

Este trabajo, se aplicó al estudio de la contaminación de suelos en un área donde se transfieren los desechos sólidos, zonas que son conocidas como "Plantas de transferencia de desechos sólidos", en este lugar se optimiza el traslado de los desechos hacia las zonas de deposición final, es decir que la única función que se ejecuta es la descargar de la basura recolectada en contenedores de mayor capacidad para ser trasladados hacia la planta de tratamiento perteneciente a la empresa MIDES. Ahora bien, la contaminación en suelo puede asociarse a diferentes agentes que deterioran las condiciones propias del terreno, para este estudio se presenta la evaluación de los metales pesados Cromo (no se puede establecer el valor promedio), Níquel, Cinc, Arsénico y Plomo, en general se evalúa el impacto de la transferencia de desechos en el suelo esto a partir de los niveles de los metales antes mencionados

Para determinar las concentraciones de los metales pesados en suelo se ha aplicado la Fluorescencia de Rayos X (XRF, por sus siglas en inglés), específicamente por la técnica por Reflexión Total (TXRF, sus siglas en inglés), a muestras de suelo colectadas en 35 puntos de la zona, con lo que se establece el comportamiento espacial de las concentraciones de cada metal pesado.

Los resultados obtenidos indican que cada metal pesado se encuentra en concentraciones bajas con respecto a normas ambientales establecidas por el Consejo Ambiental Canadiense, que es la norma utilizada en este estudio para definir los niveles máximos tolerables por metales pesado en muestras de suelos.

Introducción

La contaminación ambiental actualmente es un tema de importancia mundial, debido a que los efectos observados en las condiciones naturales, representan un peligro latente a la existencia humana; la contaminación ambiental posee múltiples causas, principalmente estas causas ligadas a la actividad humana, que deterioran los recursos presentes en la Tierra, uno de estos agentes contaminantes son los desechos sólidos, que afectan de forma directa a los suelos, dado que se introducen elementos que modifican las condiciones normales, estos elementos pueden ser compuestos que se depositan en el proceso de degradación de los residuos, y una forma para estudiar y analizar este comportamiento, es a través de las concentraciones de los metales pesados con respecto a márgenes que establezcan rangos normales o tolerables a la salud humana y del medio ambiente.

Los metales pesados se consideran contaminantes, a partir del incremento en el nivel de las concentraciones naturales de los elementos presentes en suelo, lo que indica, que si los valores sobrepasan un determinado valor límite (Normas ambientales, que depende de cada país) estos elementos pueden traer consigo efectos nocivos en los seres vivos.

El área de estudio de metales pesados en muestras de suelo, es la zona conocida como, *Planta de Transferencia Aragón*, donde se optimiza el traslado de los desechos sólidos de San Salvador hacia la zona de tratamiento de desechos de la empresa MIDES. Para realizar esta investigación se recurrió a una técnica de Fluorescencia de Rayos X para la determinación de las concentraciones de metales pesados, esto partir de la excitación de las muestras con una fuente de alta energía, en este caso por una fuente de Rayos X, que permite determinar las concentraciones a través del análisis del espectro de intensidad de la señal colectada por emisión de fotones fluorescentes luego de la desexcitación de la muestra. Dentro de la fluorescencia existen diversos métodos, y estos métodos se derivan de dos aspectos principales, como es la geometría de excitación y el tamaño de muestra analizada. Para el estudio se dispuso de un sistema que aplica la fluorescencia de Rayos X Reflexión Total, que metodológicamente se requiere de muestras delgadas y una geométrica que permita excitar óptimamente a las muestra, lo que mejora la intensidad y resolución de la señal analizada.

Entonces el problema a resolver es determinar el nivel de contaminación en una zona donde se presumen niveles elevados de metales pesados como, Cromo,

Níquel, Cinc, Arsénico y Plomo (metales nefrotóxicos), a través del análisis de las muestras colectadas aplicando la Fluorescencia de Rayos X, así entonces este trabajo describe los conceptos base sobre contaminación por metales pesados en suelos, así como también los fundamentos para la metodología y análisis de los resultados, y las conclusiones que responden al problema planteado en esta investigación, también se detallan los aspectos a resaltar y tomar a cuenta para futuros trabajos relacionados con la temática ambiental que se exponen en esta investigación.

Capítulo 1

Marco teórico

1.1. Conceptos base

1.1.1. Metales Pesados.

Para los propósitos de este estudio, los metales pesados se definen como: los elementos con una densidad mayor a los 5 g/cm^3 [Kiss and Osipenko, 1994; Barceló and Poschenrieder, 1992], y estos se encuentran disponibles en los ambientes naturales en diferentes concentraciones, lo cual no necesariamente representa un ambiente contaminado por metales pesados, y que a su vez no generan un riesgo a los seres vivos. Sin embargo los metales pesados también pueden tener origen antropogénico, a partir de los desechos industriales, aguas residuales, fertilizantes y botaderos de basura a cielo abierto, y en este caso incrementan las concentraciones naturales en el ambiente y se constituyen como contaminantes y en una amenaza tanto a la salud del medio ambiente como a la salud humana.[Wuana and Okieimen, 2011; López et al., 2010] En el suelo, los metales pesados, pueden estar presentes como iones libres o disponibles, compuestos de sales metálicas solubles o bien, compuestos insolubles o parcialmente solubilizables como óxidos, carbonatos e hidróxidos. La movilidad relativa de los metales pesados en los suelos es de suma importancia en cuanto a su disponibilidad y su potencial para lixiviarse en los perfiles del suelo hacia las corrientes de agua subterránea.

Desde el punto de vista biológico, se distinguen dos grandes grupos de metales pesados en los suelos, aquellos metales pesados que no presentan una función biológica conocida y los que son considerados como oligoelementos o micronutrientes [Bowie and Thornton, 1985]. Los oligoelementos o micronutrientes se requieren en pequeñas cantidades, o cantidades traza, por las plantas y animales; todos ellos son necesarios para que los organismos completen su ciclo vital. En general cuando los metales pesados considerados como oligoelementos llegan a superar cierto umbral de concentración en el organismo, éstos se vuelven tóxicos.

Existen algunos metales pesados sin función biológica conocida, cuya presencia en determinadas cantidades en los seres vivos lleva a producir diferentes disfunciones en sus organismos, tal como la insuficiencia renal. Los elementos como Cd, Hg, Pb, Sb, Bi, Sn, Tl y otros, resultan altamente tóxicos y presentan la propiedad de acumularse en los organismos vivos.

Contaminación y movilidad de metales pesados en suelos.

Los metales pesados pueden ser incorporados al ciclo del agua, a los seres vivos o en los suelos a través de la transformación química (procesos: de absorción, solubilización, precipitación y cambios del estado de oxidación)[Förstner, 1987; Förstner and Salomons, 1980]. Los metales pesados en suelos presentan un estado físico que corresponde a la interacción de los metales con los tipos de granos de los suelos [Rulkens et al., 1995], es el factor que determina las concentraciones de los diferentes metales en los suelos y que al relacionarlos con los factores químicos, éstos determinan e intervienen en la disponibilidad de los metales pesados para los seres vivos a través de diferentes procesos[Ahalya et al., 2003]:

El pH

La mayoría de los metales tienden a estar más disponibles en un pH ácido, exceptuando los metales: As, Mo, Se y Cr. Directa o indirectamente, el pH afecta varios mecanismos de la retención del metal en los suelos. El pH es un parámetro muy importante que influye enormemente en los procesos de absorción, precipitación y disolución, la formación de complejos y reacciones de oxidoreducción

La textura

La textura de la superficie de los granos que conforman al suelo afecta la movilización de los metales pesados, por ejemplo, la arcilla tiende a absorber los metales pesados, que quedan retenidos en la zona entre los granos de arcilla.

La materia orgánica

La formación de complejos por la materia orgánica del suelo es uno de los procesos que intervienen en la capacidad de solubilidad y asimilabilidad de metales pesados por las plantas; la toxicidad de los metales pesados aumenta en gran medida por su fuerte tendencia a formar complejos organometálicos, facilitando con ello, su solubilidad, disponibilidad y dispersión.

Capacidad de Intercambio catiónico.

Está en función del contenido de arcilla y materia orgánica, fundamentalmente; en general cuando sea la capacidad de intercambio catiónico, mayor será la capacidad del suelo de fijar metales. El poder de absorción de los distintos metales pesados depende de su valencia y del radio iónico hidratado, en donde, a mayor tamaño y menor valencia, se retienen con menor fuerza[Förstner, 1987].

El potencial redox (disponibilidad de electrones) del suelo

Indica si los metales están en estado oxidado o reducido. Las condiciones de

reducción en el suelo, se deben a la ausencia de oxígeno (anaerobio) ya que su utilización es mucho mayor a la contenida en el suelo. Esto puede ser de manera biológica o química. La oxidación en el suelo se da principalmente en suelos drenados aerobicamente.

En general, los metales pesados incorporados al suelo pueden seguir cuatro diferentes vías: la primera, quedar retenidos en el suelo, ya sea disueltos en la fase acuosa del suelo u ocupando sitios de intercambio; segunda, específicamente adsorbidos sobre constituyentes inorgánicos del suelo; tercera, asociados con la materia orgánica del suelo y cuarta, precipitados como sólidos puros o mixtos. Por otra parte, pueden ser absorbidos por las plantas y así incorporarse a las diferentes cadenas alimenticias; pueden pasar a la atmósfera por volatilización y pueden ser movilizados a las aguas superficiales o subterráneas.

1.2. Antecedentes.

1.2.1. Estudios realizados sobre contaminación en suelos por metales pesados.

Los estudios de la contaminación de suelos por metales pesados en el país ha tenido avances importantes, aunque la situación actual requiere de ampliar y mantener periódicamente dichos estudios, esto queda en evidencia al revisar los trabajos e investigaciones desarrolladas, donde las zonas de estudio varían entre cada trabajo (*Santos Méndez* [2003], *Herrera Flores* [2009], *Henríquez Ortiz* [2013], *Melara García* [2016], y *Mendoza Magaña et al.* [2017]). Donde se recomienda que se realizasen investigaciones posteriores a la investigación efectuada y que además esto abonaría a obtener mejores conclusiones sobre el problema de estudio abordado.

Otros aspectos importantes a observar, son los elementos en estudio, para el trabajo de *Herrera Flores* [2009], se determinó las concentraciones de Plomo y se determina también el valor de pH del suelo que es un estimador de la movilidad de los metales pesados en suelos; así también los demás trabajos realizan un análisis de otros elementos (*Santos Méndez* [2003]; *Henríquez Ortiz* [2013]; *Melara García* [2016]; *López et al.* [2010]), aunque los elementos analizados se condicionan por la toxicidad de los elementos en suelos y los alcances impuestos por la técnica empleada para los análisis (por ejemplo *Henríquez Ortiz* [2013]; *Melara García* [2016] análisis por fluorescencia de Rayos X que establece límites de detección).

Y otro antecedente es el trabajo de *López et al.* [2010] que estudia de la vulnerabilidad de los cuerpos subterráneos de agua debido a los movimientos de lixiviados dentro de los suelos y esto indica el eminente daño a los cuerpos de agua si los lixiviados por arrastre poseen metales pesados.

Todos los antecedentes tomados para el trabajo, son la base para el desarrollo

de la metodología y las conclusiones obtenidas a partir de los resultados de la investigación.

1.3. Fundamentación teórica

1.3.1. Interacción de los fotones con la materia.

Cuando un haz de fotones de Rayos X como los producidos en un tubo de Rayos X inciden sobre una muestra, diferentes procesos pueden suceder, como son ilustrados en la figura 1.1. Los Rayos X pueden ser absorbidos (efecto Fotoeléctrico, efecto Auger) o dispersados a través del material con (efecto Compton-incoherente) o sin (efecto Rayleigh-coherente) pérdida de energía¹

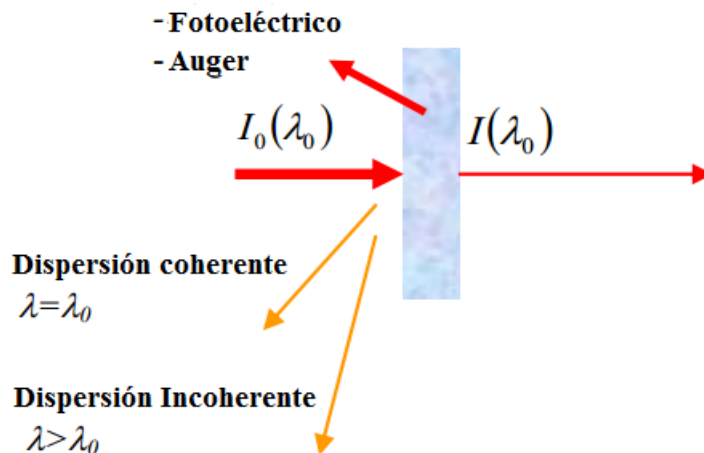


Figura 1.1: Interacciones de los fotones de Rayos X con la materia. Tomada de Arezki, *Advanced Physics Laboratory*.

En el rango de energía menor a 50keV la foto-absorción es el proceso principal. Cuando la foto-absorción se produce, una cierta fracción (I/I_0) de la radiación incidente puede pasar a través de la muestra. En este caso, no se ha modificado la longitud de onda del haz de transmisión y la intensidad del haz transmitido es dada por la ecuación de Lambert-Beer:

$$I(\lambda_0) = I_0 e^{-(\mu \rho x)_a} \quad (1.1)$$

Donde x_a y ρ_a son el espesor y la densidad de la muestra y μ_a es el coeficiente total de atenuación para la longitud de onda λ_0 .²

¹Van Grieken and Markowicz, *Handbook of X-ray Spectrometry*, p. 32

²Van Grieken and Markowicz, *Handbook of X-ray Spectrometry*, p. 33

Probabilidad de las principales interacciones de la radiación con la materia.

La interacción fotoeléctrica: ocurre con electrones que están firmemente ligados al átomo, significa entonces, que ocurre con una energía de ligadura relativamente alta. La interacción fotoeléctrica es más probable cuando la energía de ligadura del electrón es sólo ligeramente menor que la energía del fotón. La relación general es que la probabilidad de la interacción fotoeléctrica es proporcional al número atómico (Z^3)³.

El efecto Compton: la energía y el momento relativista son conservados, en este proceso el fotón de Rayos X dispersado tiene menos energía y por tanto una longitud de onda mayor que el fotón incidente. La dispersión de Compton es importante para especies de número atómico bajo.

Dispersión de Rayleigh: la intensidad de la radiación dispersada por un átomo está determinada por la suma de las amplitudes de la radiación dispersada coherentemente para cada uno de los electrones ligados en el átomo. Se debe enfatizar que la coherencia se extiende solo sobre los Z electrones individuales de los átomos. La interferencia es siempre constructiva, una vez que el cambio de fase sobre el diámetro del átomo es menor que un medio de la longitud de onda. La dispersión de Rayleigh ocurre más en las bajas energías y para materiales con alto Z *Van Grieken and Markowicz* [2001]

Entre los fenómenos mencionados existe una competitividad de las interacciones, el efecto fotoeléctrico predomina o existe una mayor probabilidad de esta interacción en elementos con alto número atómico, y con fotones de alta energía, es decir que predomina en fotones con baja energía y para elementos de alto número atómico.

1.3.2. Principio del proceso de Fluorescencia de Rayos X

Si la energía primaria de los rayos X es igual o mayor a la energía de ligadura de un electrón en el interior de una capa, es probable que los electrones sean emitidos y consecuentemente sea creada una vacante en el orbital correspondiente.

Los estados vacíos tienen cierto tiempo de vida y son rellenados de nuevo. La transición del átomo excitado a un estado con menor energía ocurre vía dos procesos competitivos, los efectos *fotoeléctrico* y *Auger*. En el efecto fotoeléctrico, la recombinación es acompañada por una transferencia de electrones de las capas más externas con energía E_m a capas más internas con energía E_n llenando los vacíos. Este proceso induce la emisión del fotón característico de rayos X (fluorescencia) con una energía [*Van Grieken and Markowicz*, 2001]

$$h\nu = E_m - E_n \quad (1.2)$$

³ver Griffiths, *Introduction to Electrodynamics*, 3rd, p. 394

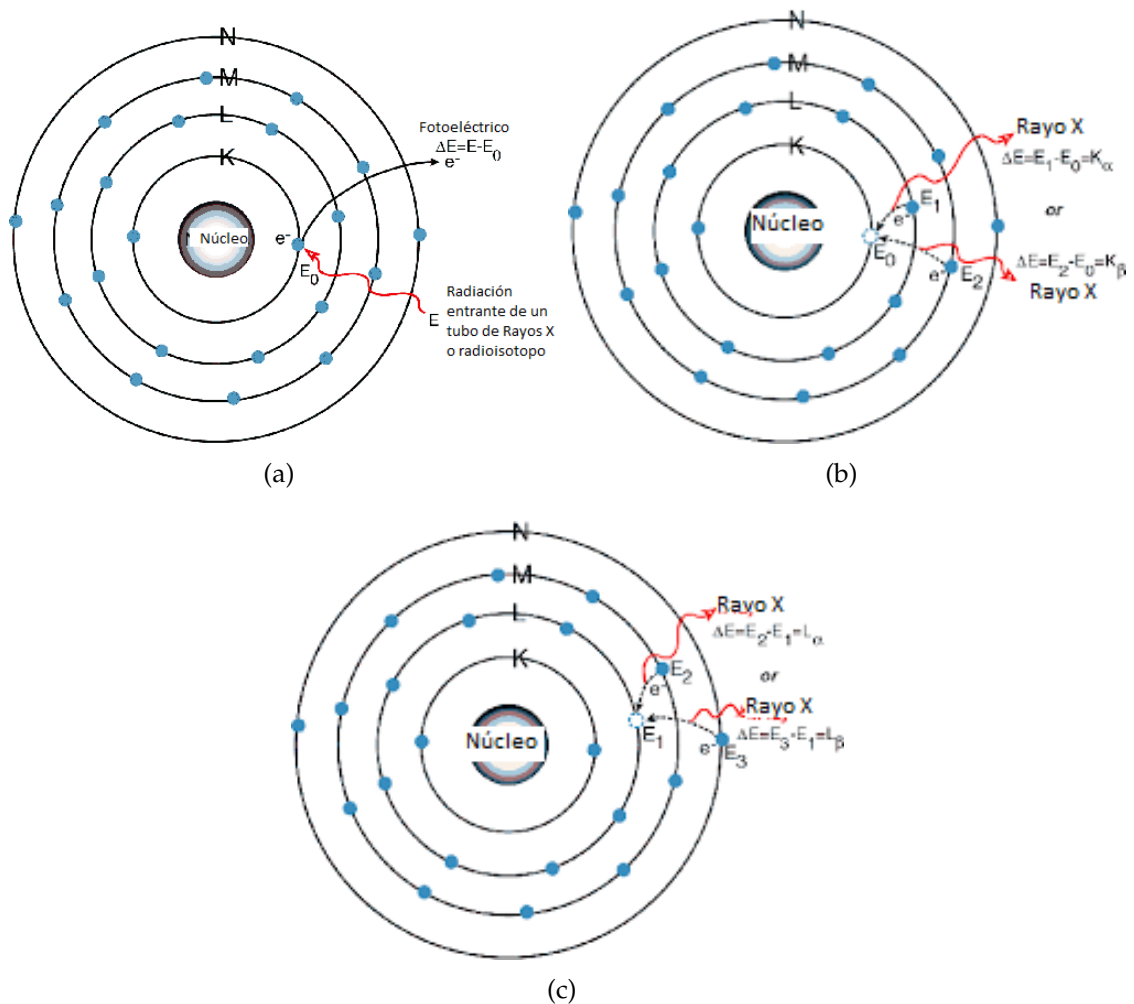


Figura 1.2: Ionización del electrón de la capa K en el átomo de Ti en la figura a) por efecto fotoeléctrico y emisión de fotones de rayo X característico figura b) y c) de diferente serie espectral como un resultado de la transición en el átomo. Tomada de Arezki, *Advanced Physics Laboratory*.

Por tanto la energía de estos rayos X secundarios, es la diferencia entre las energías de ligadura de las capas correspondientes (fig 1.2). El átomo excitado puede también recombinarse por la emisión de electrones *Auger*, en lugar de los rayos X característicos.

La probabilidad que se emita un rayo X característico en lugar de un electrón Auger, varía de un elemento a otro y está descrito por el rendimiento de fluorescencia. Para elementos de bajo número atómico, el efecto Auger domina, mientras la emisión de rayos X característico es más probable para elementos pesados

Cada elemento tiene un espectro de energía característico (espectro de fluorescencia) compuesto por las transiciones permitidas (transiciones dadas por las

reglas de selección⁴). La Fluorescencia de Rayos X, es la técnica que consiste en el estudio del espectro característico producido.

Las líneas espectrales que aparecen como resultado de las transiciones de los electrones anteriormente mencionados son llamadas, *serie espectral*. La transición a la capa K forma la serie K; La transición a la capa L forma serie L, etc ver 1.2. Los subíndices de letras griegas con un número ($\alpha 1, \beta 2$) denota la subcapa atómica participando en la transición del electrón (fig. 1.3)Valentinuzzi [2008].

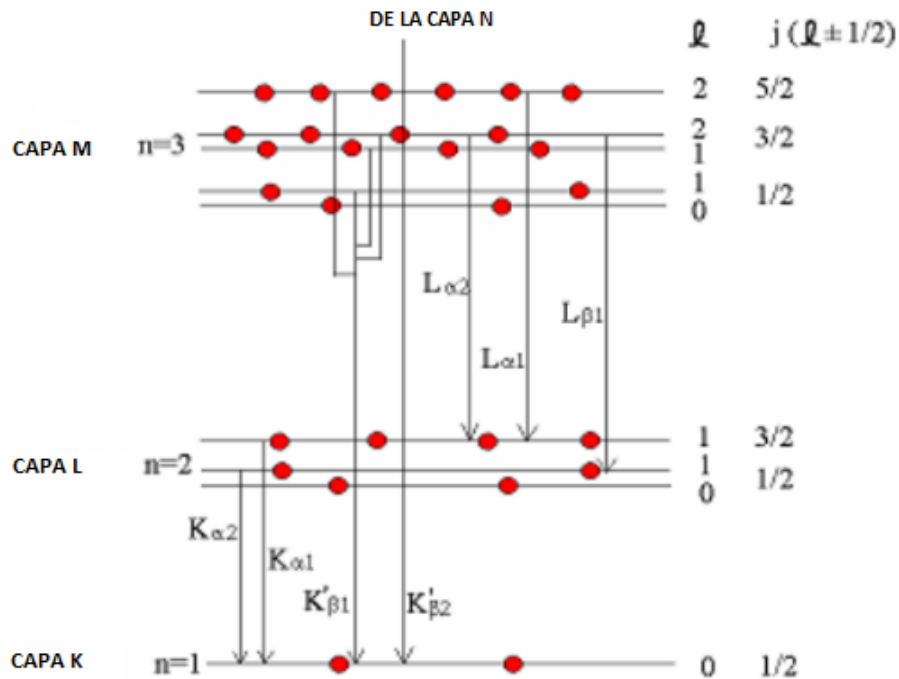


Figura 1.3: La transición del electrón y la línea espectral emitida en el átomo después de la ionización de la capa K. Tomada de Arezki, *Advanced Physics Laboratory*

Como se mencionó antes, la energía de la radiación observada es la huella digital única de un cierto elemento independiente de su ambiente químico. La energía de cada transición de un nivel atómico m a uno de tipo n es proporcional al cuadrado de su número atómico. La relación entre la energía de emisión y el número atómico esta descrito por una ley empírica para rayos X característicos conocida como ley de Moseley (Van Grieken and Markowicz [2001]):

$$E_{mn} = R_H(Z - \sigma)^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \tag{1.3}$$

⁴ver Griffiths, *Introduction to Quantum Mechanics*, p. 315

Donde R_H es la constante de Rydberg, Z es el número atómico y σ es la constante de apantallamiento del átomo. Cada elemento tiene su propia radiación característica que es su huella digital.

1.3.3. Reflexión Total.

La fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF siglas en inglés) es una técnica analítica para determinar las concentraciones de elementos presentes en una muestra. En la TXRF, la radiación primaria incide en ángulos pequeños (cercanos a la horizontal) sobre la muestra, de manera que el haz de fotones no se refracte y se dé el fenómeno de reflexión interna total. Los principios físicos se explican a continuación.

Al igual que con la luz visible, cuando los rayos X pasan de un medio a otro, éstos cambian su trayectoria original y parte del haz de fotones de rayos X se refleja en el primer medio y el resto se refracta en el segundo [Fernández-Ruiz, 2010]. Lo anterior se ilustra en la figura 1.4

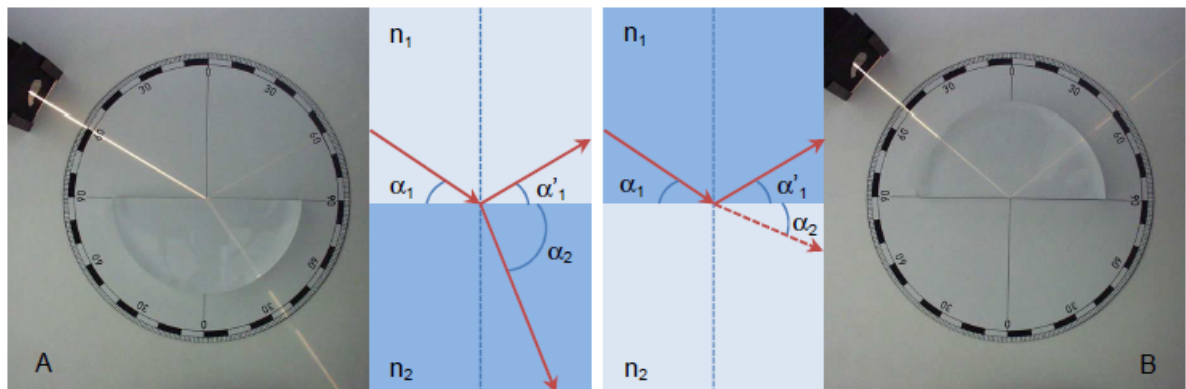


Figura 1.4: Un haz de rayos X se refleja en un medio y se refracta en el segundo. Tomado de Fernández-Ruiz [2010]

Ángulo Crítico

La ley de Snell se cumple para el caso de los rayos X, cuando éstos chocan o se encuentran con un medio diferente al original, se tiene:

$$n_1 \cos \alpha_1 = n_2 \cos \alpha_2,$$

donde n_1 y n_2 representan los índices de refracción del medio 1 y el medio 2, respectivamente.

En la figura 1.4 se observa que si $\alpha_2 = 0$, los rayos X difractados serían tangenciales a la interfase ente los dos medios. Por lo tanto, debe existir un α_1

crítico para el cual el haz refractado cumpla con $\alpha_2 = 0$. Utilizando la aproximación de que el aire posee un índice de refracción cercano a la unidad ($n_{\text{aire}} \sim 1$) [Fernández-Ruiz, 2010],

$$\cos \alpha_c = n_2, \quad (1.4)$$

acá, el índice de refracción puede escribirse de forma compleja:

$$n = 1 - \delta - i\beta, \quad (1.5)$$

siendo δ y β los coeficientes de dispersión y absorción (atenuación) del material. Estos parámetros pueden calcularse mediante las expresiones:

$$\delta = \frac{n' e^2 \lambda^2}{2\pi m c^2}; \quad \beta = \frac{\mu \lambda}{4\pi}, \quad (1.6)$$

para la ecuación anterior, n' representa la densidad de electrones. Hay que notar que ambos coeficientes dependen de la longitud de onda de la radiación [Compton, 1923; Bedzyk et al., 1989; Fernández-Ruiz, 2010]

Desarrollando una expansión de Taylor a la función $\cos \alpha_c$ y luego igualando con la parte real del índice de refracción (Ec. 1.5), se obtiene una expresión para el ángulo crítico [Valentinuzzi, 2008]

$$\alpha_c = \sqrt{2\delta} \approx \frac{1}{E} \sqrt{\frac{\rho Z}{A}}. \quad (1.7)$$

En la Ec. 1.7, E representa la energía del haz primario de rayos X.

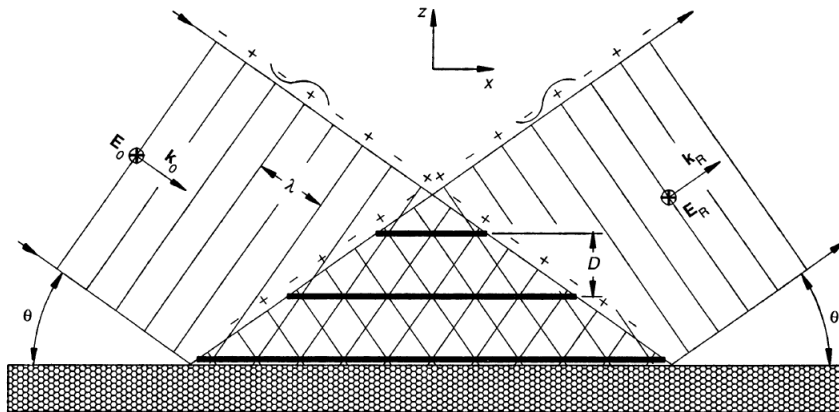


Figura 1.5: Sección transversal del campo de ondas estacionarias sobre la superficie de un reflector por debajo del ángulo crítico de reflexión total. Tomado Fernández-Ruiz [2010]

Para valores de α_1 menores a α_c se da el fenómeno conocido como *reflexión interna total*. Lo que ocurre en este caso, es que la radiación incidente no penetra

en el segundo medio y por lo tanto, la interfase entre ambos medios se comporta como un espejo casi ideal, reflejando por completo el haz hacia el primer medio. De esta manera se genera un campo de ondas estacionarias de rayos X (mostrado en la figura 1.5).

Reflectividad

La reflectividad de una onda electromagnética está definida como la razón entre la amplitud de la intensidad reflejada y la amplitud de intensidad incidente. Está dada por la siguiente expresión [Ladisich *et al.*, 1994]

$$R = \begin{cases} 1, & \text{si } \alpha \leq \alpha_c \\ \frac{\alpha - (\alpha^2 - \alpha_c)^{1/2}}{\alpha + (\alpha^2 - \alpha_c)^{1/2}}, & \text{si } \alpha \geq \alpha_c \end{cases} \quad (1.8)$$

En la figura 1.6 se muestra el comportamiento de la reflectividad $R(\alpha)$ para distintos materiales alrededor de su ángulo crítico para rayos X.

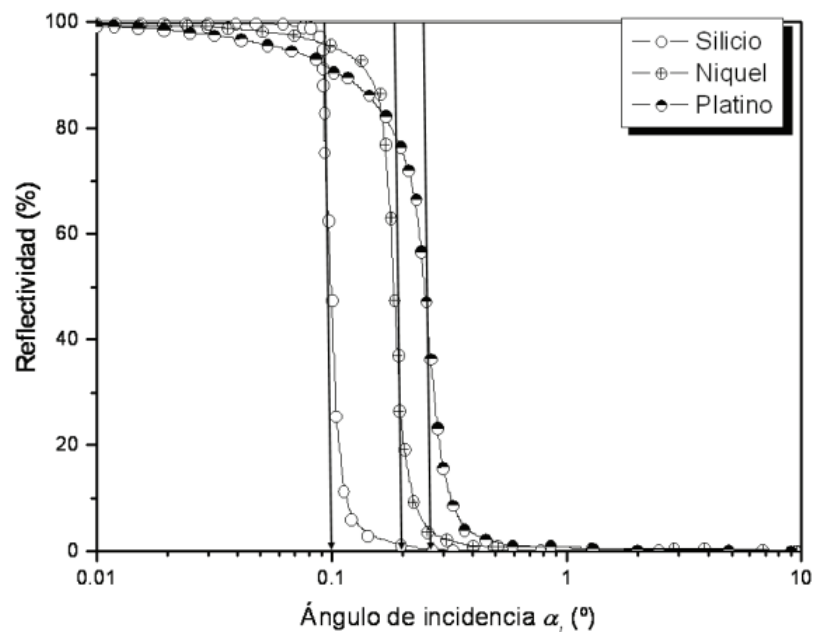


Figura 1.6: Reflectividad del Si, Ni y Pt respecto a α_1 de un haz de rayos X de Mo K_α . Tomado de Fernández-Ruiz [2010]

Intensidad de la señal de TXRF

En 1989 se dedujo una ecuación [Bedzyk *et al.*, 1989] que expresa de manera general la distribución de intensidad de rayos X ($I(\alpha, z)$) dentro del campo de

ondas estacionarias de Rayos X (XSW) mostrado en la figura 1.5. La ecuación es la siguiente:

$$I(\alpha, z) = I_0 \left[1 + R(\alpha) + 2\sqrt{R(\alpha)} \cos \left(\frac{2\pi z}{D} - \phi(\alpha) \right) \right]. \quad (1.9)$$

Para la ecuación anterior, z representa la posición por encima del reflector, I_0 la intensidad del haz primario, $R(\alpha)$ es la reflectividad del material (definida en la Ec. 1.8) el argumento de la función coseno es la fase entre ondas incidentes y reflejadas: $2\pi z/D$ representa una distancia espacial y $\phi(\alpha)$ un desplazamiento de fase (éste sólo ocurre en la región de reflexión total).

$$\phi(\alpha) = \arccos \left[2 \left(\frac{\alpha}{\alpha_c} \right)^2 - 1 \right]. \quad (1.10)$$

Entonces, si se coloca una muestra de grosor s dentro del campo XSW, sus átomos serán excitados y la intensidad de sus emisiones de fluorescencia será proporcional a la intensidad de dicho campo. Por lo tanto, la intensidad de emisión fluorescente se obtiene integrando la expresión para $I(\alpha, z)$ entre 0 y s respecto a z , para cada ángulo α .

Intensidad de la señal de fondo espectral

La intensidad del campo de ondas evanescentes que penetran en el reflector esta dada por [Fernández-Ruiz, 2010]:

$$I(\alpha, z) = I_0 \left[1 + R(\alpha) + 2\sqrt{R(\alpha)} \cos(\phi(\alpha)) \right] \exp \left(-\frac{z}{z_e} \right) \quad (1.11)$$

Para la ecuación anterior, z_e representa la profundidad de penetración y se define como la distancia necesaria para reducir la intensidad de la radiación incidente en un factor de $1/e$ (alrededor de un tercio) de su valor inicial.

$$z_e = \frac{\lambda}{4\pi\sqrt{\delta} \left\{ [(x^2 - 1)^2 + y^2]^{1/2} - (x^2 - 1) \right\}^{1/2}}, \quad (1.12)$$

siendo

$$x = \frac{\alpha}{\alpha_c}, \quad y = \frac{\beta}{\delta}.$$

En la figura 1.7 se muestra el comportamiento de de la penetración en función del ángulo crítico para diferentes materiales reflectores.

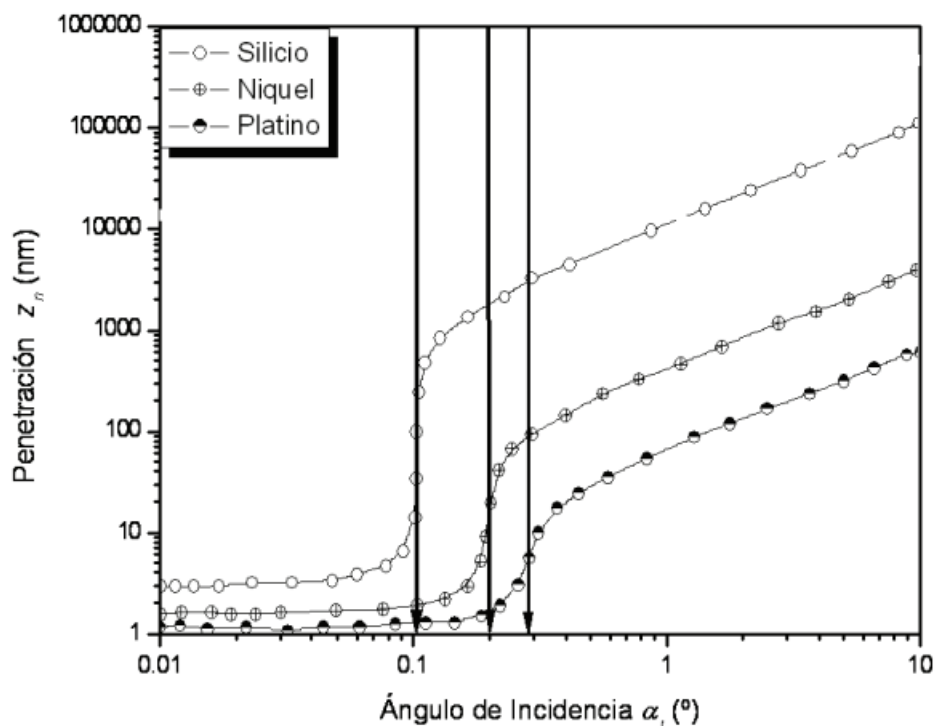


Figura 1.7: Profundidad de penetración de los Rayos X dependiente del ángulo de incidencia. Tomado *Fernández-Ruiz* [2010]

Geometría de excitación

El procedimiento para el análisis de muestras por TXRF consiste en secar una pequeña alícuota de solución sobre un medio homogéneo de superficie ópticamente plana y pulida. La muestra es excitada con un haz de rayos X con un ángulo de incidencia menor al ángulo crítico, lo que corresponde a la máxima energía del espectro de excitación. La geometría para este análisis se muestra en la siguiente figura 1.8.

Rango elemental

Con la técnica de TXRF, se pueden analizar todos los elementos con $Z > 13$ [*Fernández-Ruiz*, 2010] cuando se cuenta con las fuentes de excitación adecuadas.

Cuantificación mediante TXRF

Cuando ya se ha preparado la muestra, se debe colocar una pequeña cantidad de ésta (aproximadamente $20\mu\text{L}$) sobre un portamuestras reflector. Con esta cantidad de solución, los efectos de reforzamiento son despreciables y por lo tanto se obtendrá una intensidad de fluorescencia total aproximadamente igual a la intensidad de fluorescencia primaria.

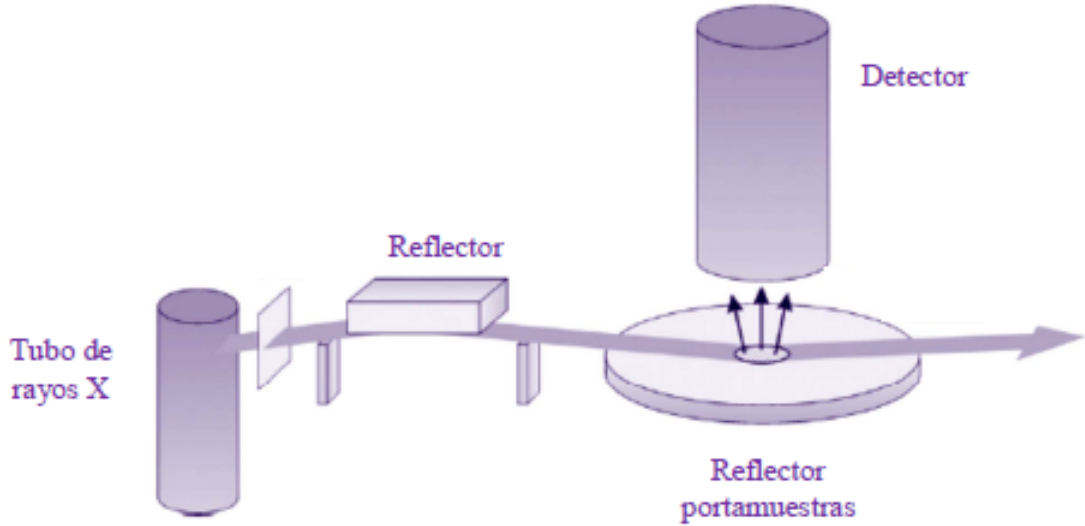


Figura 1.8: Geometría de excitación, esquema simplificado del sistema de TXRF, empleado para el estudio. Tomado de [Fernández-Ruiz, 2010]

Ya que los efectos de reforzamiento y autoabsorción se ven reducidos, las curvas de intensidad en función de la concentración son líneas rectas, cuya pendiente define la sensibilidad [Valentinuzzi, 2008]:

$$S_{xl}^i = \frac{If_{xl}^i}{C_i}, \quad (1.13)$$

donde If_{xl}^i es la intensidad de la radiación fluorescente de la línea característica l generada en la capa atómica X del elemento i , y C_i es la fracción en peso del elemento i en la muestra analizada. Para encontrar la sensibilidad total, basta con integrar la ecuación anterior:

$$S_{xl}^i = G \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} D_x^i(E) \tau_x^i(E) \omega_x^i(E) \Gamma_{xl}^i(E) d[1 + R(E)] I_0(E) dE. \quad (1.14)$$

En la Ec. 1.14, G es un factor geométrico, d es el espesor de la muestra, $\tau_x^i(E)$ es el coeficiente lineal de absorción fotoeléctrica en la capa x del elemento i a la energía E , ω_x^i representa la producción de fluorescencia de la capa x del elemento i , Γ_{xl}^i la fracción de la intensidad de la línea l en la serie de las líneas características de la capa x del elemento i , E_{\min} y E_{\max} representan las energías mínima y máxima de excitación, respectivamente. Finalmente, $D_x^i(E)$ está definido de la siguiente manera [Valentinuzzi, 2008]:

$$D_x^i = \begin{cases} 0, & \text{si } E < E_x^i \\ 1, & \text{si } E_x^i \leq E \end{cases} \quad (1.15)$$

siendo E_x^i la energía de ligadura.

Cuando ya se han definido las sensibilidades relativas de un determinado instrumento de TXRF, éstas permanecen invariantes durante años y sólo debe modificarse cuando se cambia el sistema de detección o se varía la geometría. La *cuantificación* mediante TXRF está dada por la relación lineal [Fernández-Ruiz, 2010]:

$$C_x = C_{\text{ref}} \frac{I_x}{I_{\text{ref}}} \frac{S_{\text{ref}}}{S_x} \quad (1.16)$$

donde C_x , C_{ref} son las concentraciones del elemento x y del estándar interno, I_x y I_{ref} son sus *intensidades netas* y finalmente, S_x y S_{ref} son sus *sensibilidades relativas* respectivamente.

1.3.4. Instrumentación

Tubo generador de Rayos X

Sistema compuesto por un filamento(cátodo) que a través del paso de una corriente eléctrica muy baja, y también debido al efecto termoiónico se genera el desprendimiento de electrones, que colisionan con un ánodo o blanco metálico, y la interacción de los electrones con el material (ánodo), produce radiación de frenado (Bremsstrahlung), y también la radiación característica emitida por las transiciones de los electrones dentro de los átomos que conforma al ánodo [Van Grieken and Markowicz [2001].

Detector de Rayos X

El detector semiconductor de Si, realiza la conversión de fotones provenientes de los rayos X a nubes de portadoras de carga, que son conducidos bajo el Efecto de Campo (FET) hacia un electrodo donde se produce un impulso de carga, que luego es amplificado para enviarlo al procesador de señales digitales [Melara García, 2016].

1.3.5. Método de interpolación: Media Ponderada

Existen diversos métodos para estimar (Métodos de interpolación) el valor de una variable en un punto, que se encuentre cercano a un punto con el valor conocido de la variable (o medido), para este trabajo se empleará el método de *media ponderada*, que es un método local que utiliza los puntos más cercanos al punto de interpolación, esta distancia está determinada por el valor *meseta* de la curva del semivariograma que se alcanza para valores de la distancia donde se toma a los puntos como independientes. Otra premisa bajo la construcción del método nace en la distancia entre los puntos y la variación que existe en el

valor a estimar, para esto se recurre a medias ponderadas definidas a continuación [Mancebo Quintana *et al.*, 2008]:

$$W_i = \frac{1/d_{j,i}^k}{\sum_{i=1}^N 1/d_{j,i}^k} \quad (1.17)$$

es decir las medias ponderas se definen a partir de el inverso de la distancia elevadas a algún exponente k , este valor generalmente $k = 2$, la interpolación se realiza con base a las ponderaciones W_i , y está dado por la suma de los productos de los diferentes puntos cercanos:

$$Z_j' = \sum_{i=1}^N W_i * Z_i \quad (1.18)$$

Validación de la Interpolación

Esta validación se realiza a partir del error entre el valor estimado con respecto al medido, debido a la cantidad de los puntos de muestreo para este paso se haran diferentes evaluaciones del modelo omitiendo puntos para observar dicho error. Y con base al error se define los siguientes criterios para la validación del método empleado para el ajuste de la interpolación [Xie *et al.*, 2011]:

- La media de errores y la media de errores al cuadrado debe tender a cero.
- Los valores de error deben ser independientes de su localización en el espacio y no estar autocorrelacionados
- La función de distribución de los errores debe aproximarse a una distribución normal

Capítulo 2

Metodología

2.1. Muestreo en Planta de Transferencia Aragón

Un punto esencial en esta parte, es tomar en cuenta el efecto del tamaño de grano en la acumulación de metales pesados en los suelos, este punto indica que se debe considerar en las muestra el tamaño de grano adecuado para el estudio. La relación entre la concentración y el tamaño de grano responde a un incremento en el porcentaje de la concentración asociado a material fino de suelo, expresadas por el porcentaje de partículas inferiores a los $16\mu m$ en diámetro [Salomons and De Groot, 1977]. La fracción más móvil de los suelos es la de tamaño de grano menor a 0.063 mm, debido a su gran superficie específica esta fracción proporcionalmente contiene más metal adsorbido por gramo de suelo [Kominar, 2002]

Los estudios exploratorios, permitieron evaluar el terreno para la extracción de las muestras de la investigación y a partir de ello se determinó la técnica empleada para la extracción y elección de los puntos de interés, además, se recolectaron muestras que proporcionaron las primeras aproximaciones sobre los contaminantes presentes en la zona. Este muestreo permitió que se tomaran los criterios adecuados para realizar los muestreos propios para de estudio.

Se seleccionaron como sitios de muestreo de suelo, las zonas adyacentes accesibles al botadero de cielo abierto (o Planta de transferencia de desechos, figuras 2.1 y 2.2) que permitieron hacer el estudio, tomando principalmente en cuenta la colección de muestras de suelo en zonas de escorrentías adyacentes al mismo.

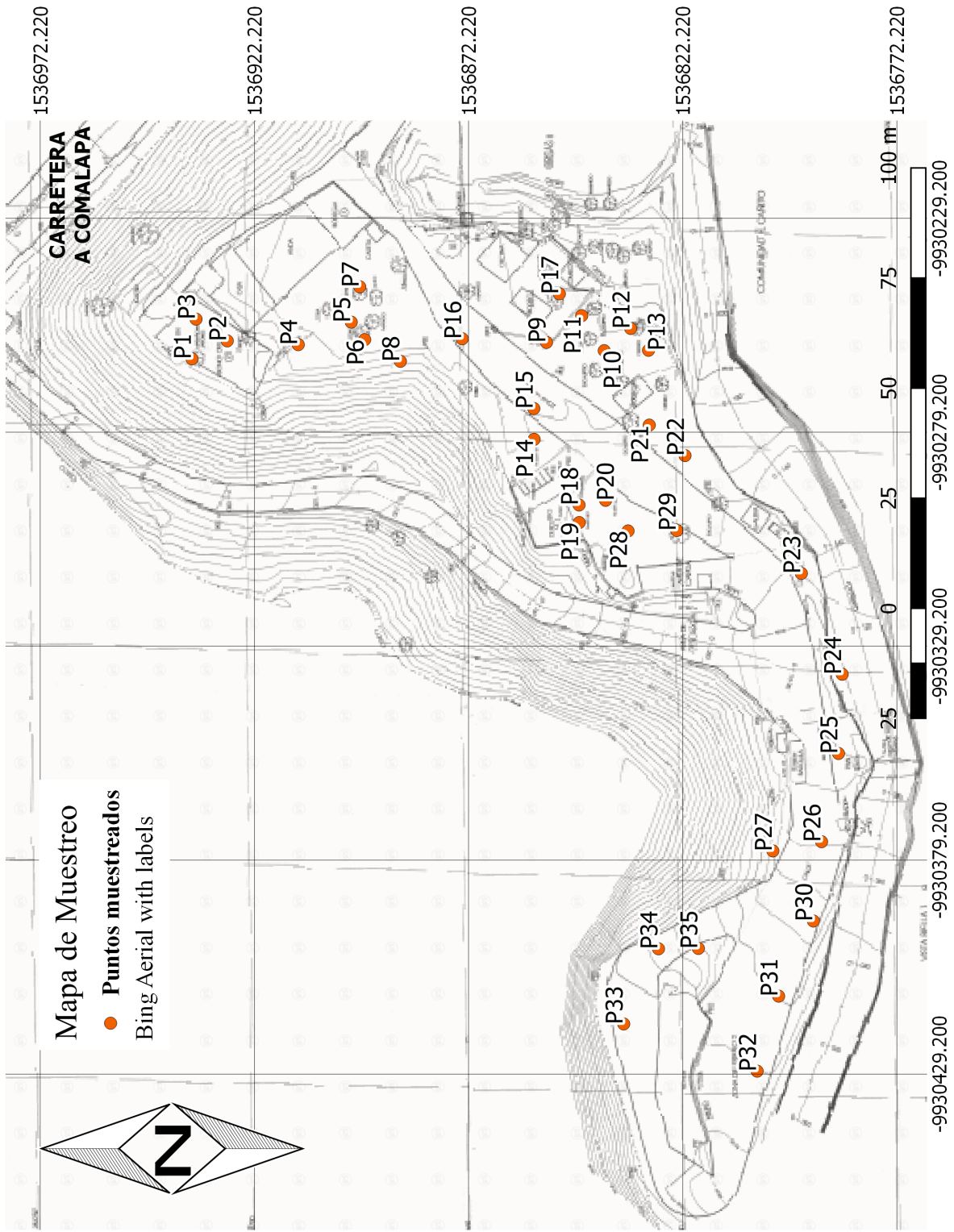


Figura 2.1: Mapa topográfico de la zona de estudio, con los puntos de muestreo. Mapa proporcionado por la Unidad de Desechos Sólidos de la Alcaldía de San Salvador.



Figura 2.2: Esquema de la ubicación de la zona de estudio. Mapa proporcionado por la Unidad de Desechos Sólidos de la Alcaldía de San Salvador.

El tipo de muestreo aplicado es un *Muestreo de Detalle*, este muestreo definió el número mínimo de las muestras representativas de suelo que permitieron determinar la distribución espacial de los contaminantes [Perú, 2014], este número de muestras mínimas está relacionado con otro tipo de muestreo conocido como *M. Identificación* aplicado en el estudio exploratorio, el muestreo definió un número de muestras a partir de extensión de la zona de estudio (ver tabla 2.1), a partir de estos valores se estima el número de muestras para el estudio a *Detalle* a partir de la siguiente relación [Perú, 2014]:

$$N = 1,75X + 2 \quad (2.1)$$

Para la recolección de las muestras de suelo se tomaron *muestras por triplicado* de los primeros 15 cm de suelos en profundidad, para garantizar la representatividad estadística de la información por cada punto. Se tomaron muestras de poco más de medio Kilogramo, que se depositaron en bolsas plásticas dobles, debidamente etiquetadas.

2.2. Tratamiento y Análisis de muestras:

Las muestras se almacenaron en el laboratorio, donde parte de la muestra se secó en un horno a la temperatura de 100 °C durante 24 horas, para eliminar

Área de potencial interés (Ha)	Puntos de muestreo en total
0.1	4
0.5	6
1	9
2	15
3	19
4	21
5	23
10	30

Tabla 2.1: Número de muestra para un estudio de Identificación.

residuos de humedad en las muestras de suelo, posteriormente se procedió a tamizar para así obtener tres fracciones diferentes. Se utilizaron los tamices número 60, 100, 230 mesh [Van Grieken and Markowicz, 2001; Ackermann, 1980]

2.2.1. Tratamiento de muestra para análisis con Reflexión Total.

Muestras de suelo: Cada una de las muestras se depositó en un vaso de precipitado e introducidas en un armario de secado durante 24 horas a 100 grados Celsius, luego pasadas por un tamiz 230 mesh se obtuvo una fracción de suelo con un diámetro menor a 63 micrones (este es el tamaño de grano donde pueden encontrarse la mayores concentraciones de metales pesados), posteriormente se pesaron 50 mg de suelo que se depositan en viales de 15 mL, añadiendo 2.5 mL de un surfactante no-iónico (1 Vol-%)(permite una fácil movilidad de los granos, el surfactante utilizado es Tritón X-100) y 10 μ L del estándar interno(Ga a 1000 mg/L), luego se sometió a baño ultrasónico durante 15 minutos, al extraer cada vial con solución homogenizada, se tomó instantáneamente 10 μ L para ser depositado sobre reflectores de acrílicos y posteriormente secados.

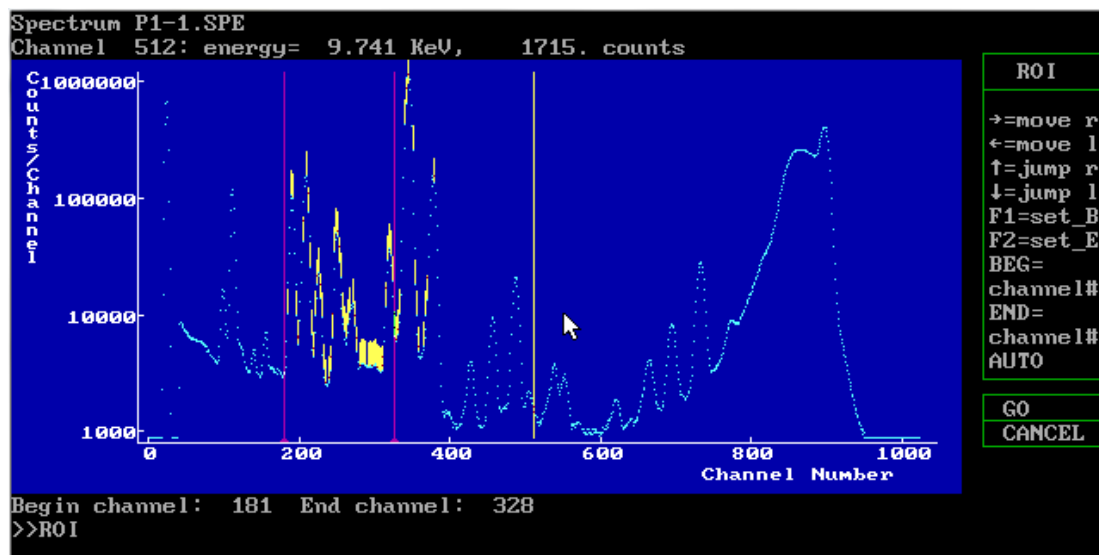
Para cada uno de los analitos en los portamuestras se obtuvo un espectro por medio de la Fluorescencia de Rayos X: Reflexión Total, con una radiación monocromática y colimada proveniente de un tubo de Molibdeno funcionando a 0.6 mA y 50 kV expuesta a un tiempo de 600 segundos.

2.3. Análisis cualitativo y cuantitativo

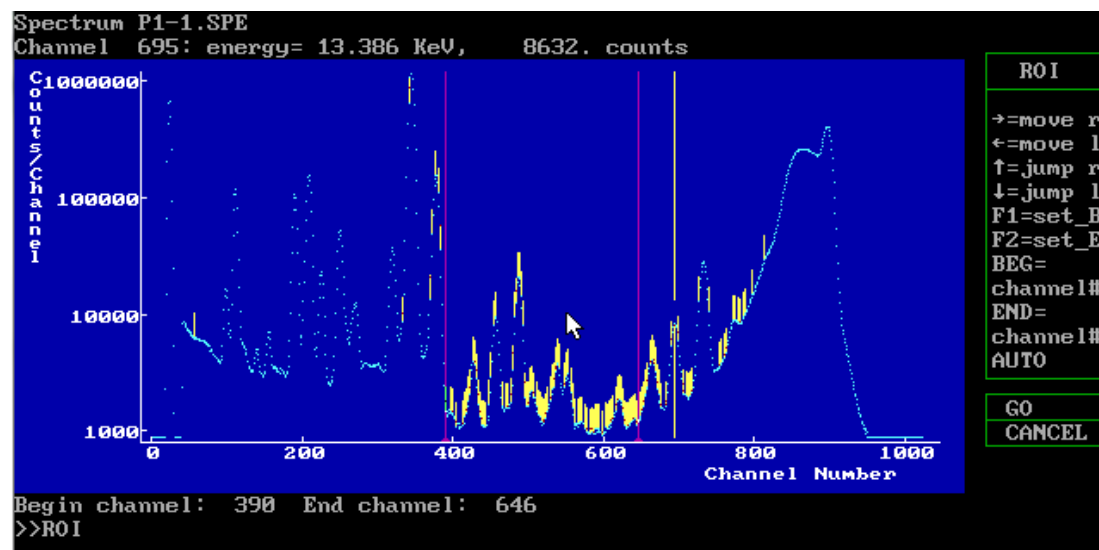
Los espectros obtenidos a través de la TXRF, son análisis por medio del software Quantitative X-ray Analysis System(QXAS), este sistema realiza una identificación previa de los elementos presente en el espectro (análisis cualitativo), para luego determinar las concentraciones de los elementos de interés para el estudio

2.3.1. Análisis cualitativo

El análisis cualitativo se realiza inicialmente, a partir de una conversión del formato de los datos del espectro, para que el sistema QXAS pueda reconocerlos, el principal efecto de la conversión del formato es la reducción del rango de canales, esto a través del *squeezing factor*, que comprime el numero de canales de 4096 a 1024, lo que puede conducir a una pérdida en la resolución del espectro.



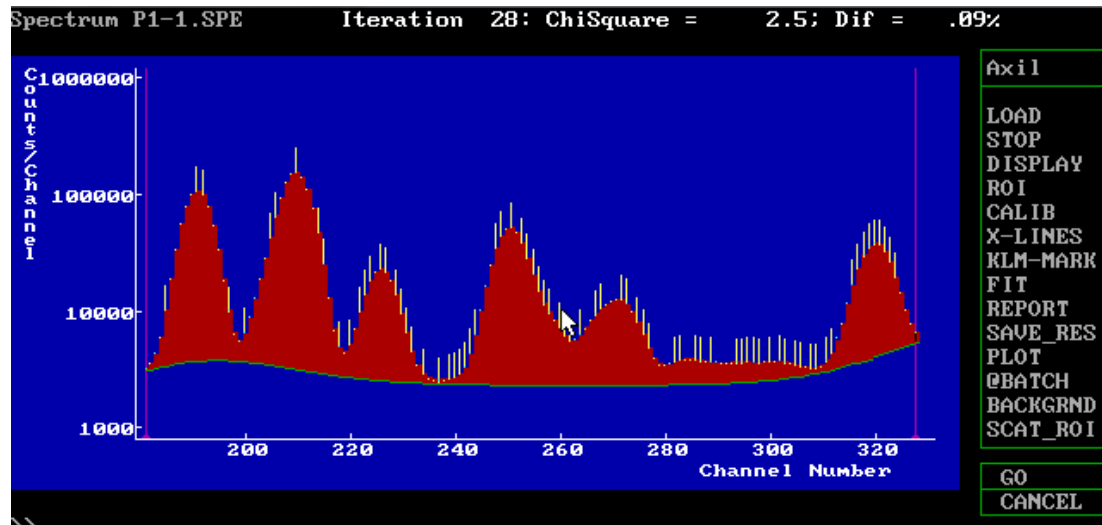
(a)



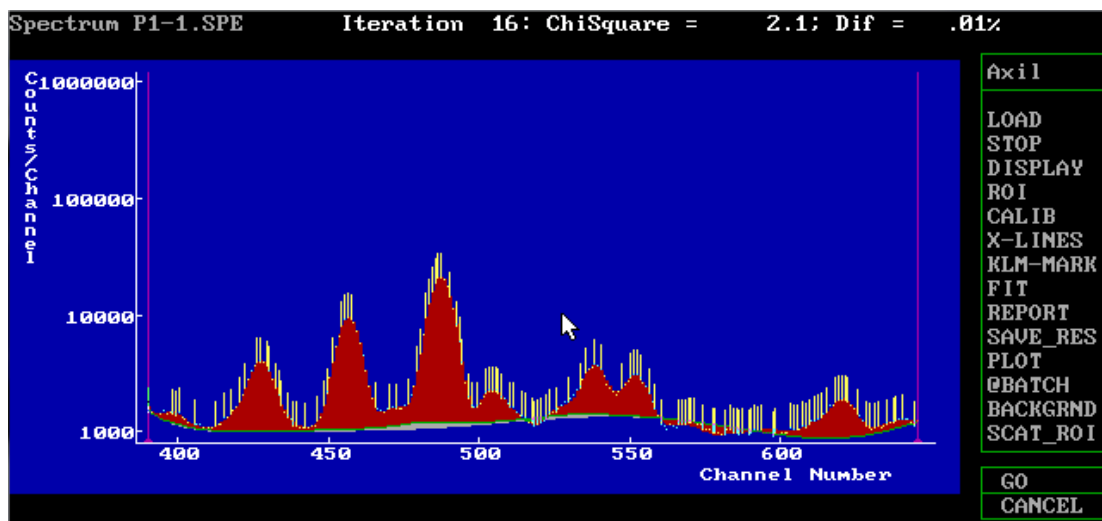
(b)

Figura 2.3: Las dos Regiones de Interés(ROI) para el análisis cualitativo y cuantitativo, con las distintas líneas de los elementos identificados en una muestra de suelo.

Luego para la identificación de los elementos se debe realizar una calibración, donde se incluyen las líneas espectrales de un elemento que se asocian a un pico dentro del espectro, en este caso se incluyeron las líneas espectrales del Hierro, $K\alpha$ y $K\beta$, además de la línea $K\alpha$ del Molibdeno y Galio (Estándar interno).



(a)



(b)

Figura 2.4: De las dos Regiones de Interés(ROI) se presenta el área bajo los picos (después de ejecutar el *fitting*)

Con esto el programa corrige y realiza la conversión de canales a valores de energía, valores que están relacionados con las diferentes líneas espectrales de cada elemento, que se encuentran incluidas de forma predefinidas, y también para obtener un mejor ajuste del espectro calculado.

A partir de lo anterior se define la Región de Interés (Region of Interest, ROI) para este trabajo se emplea el uso de ROI, con la finalidad de facilitar la determinación correcta de los elementos, también para TXRF se debe considerar la zona donde se encuentre el estándar interno), donde se identifica y se añaden los elementos que poseen líneas espectrales con valores de energía entre el rango establecido por la ROI; después se establece una función que define el límite de cada pico, conocida como el *background*, esta función elimina el ruido, para poder realizar el cálculo de la área neta del pico ver figuras 2.3 y 2.4.

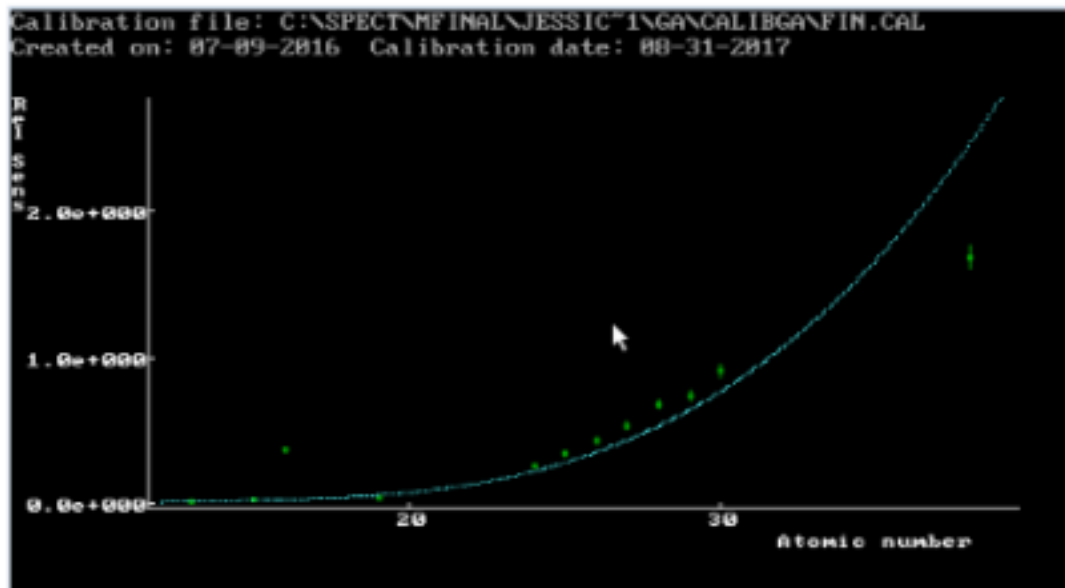
2.3.2. Análisis cuantitativo

La parte del análisis cuantitativo, consiste en la determinación del área neta bajo los picos y a la observación de parámetros estadísticos relacionados al área calculada, estos parámetros determinan la presencia de los elementos (principalmente se revisan los resultados para Cromo, Níquel, Cinc, Arsénico y Plomo, elementos de interés), estos parámetros son: áreas positivas por elemento, la regla de 3 veces la desviación estándar y el chi cuadrado global).

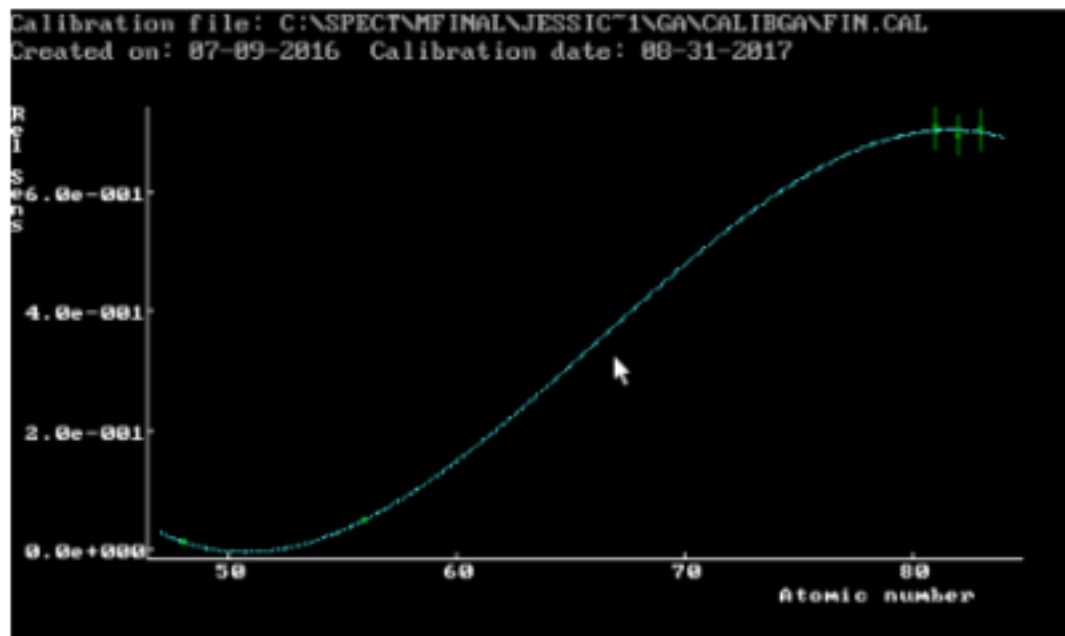
Con el área determinada para cada elemento se realiza la cuantificación para determinar la concentración de los elementos de interés, empleando además las sensibilidades relativas, estos valores han sido calculados a través de una curva de calibración, que se determinó a partir de varias muestras con los mismos elementos pero a diferentes concentraciones (curva obtenida por Jessica Aguilar, Universidad de El Salvador [2018] ver figura 2.5).

2.4. Medidas de pH y Materia Orgánica

Para las medidas de pH, se tomó 20 gr de muestra de suelo, previamente tamizado con una malla de 4mm, esta muestra se inunda con 50 mL de agua destilada (pH del agua destilada 5-6, valor proporcionado por el proveedor), la solución es vertida en un beaker y luego empleando un pH-metro se hace la toma de los valores de pH para las muestras seleccionadas, para la implementación del equipo se realiza una calibración, a partir de dos soluciones con valores de pH de 4 y 7.



(a)



(b)

Figura 2.5: Extensión de la calibración para los demás elementos no medidos, tomado de Jessica Aguilar, Universidad de El Salvador[2018]

Para la determinación del porcentaje de materia orgánica (%MO), se tomaron muestras de 2 gramos de suelo seco (las muestras se secaron al aire libre), tamizado en una malla de 2mm, luego las muestras de suelo se depositaron

en crisoles de porcelana y se calentaron dentro de una mufla a 400 °C durante 4 horas, luego se vuelve a medir la masa del suelo y a partir de la siguiente ecuación se establece el porcentaje:

$$\%MO = \frac{M_{final} - M_{inicial}}{M_{inicial}} \quad (2.2)$$

Donde $M_{inicial}$ masa del suelo antes de calentarse y M_{final} masa de suelo después de calentarse

Para las medidas de ambos parámetros se tomaron 10 puntos de los 35 en total, el criterio para la selección es tomado con base a un muestreo aleatorio sistemático, donde las sub-muestras se definen como una sucesión aritmética, donde la diferencia de la sucesión se establece a partir del cociente entre el número de muestras total y el número del tamaño de la sub-muestra, además estos parámetros son partes de los análisis de suelos para establecer una estimación de la movilidad de los contaminantes en suelo, siendo estos los principales factores asociados, tanto el valor del pH como el Porcentaje de Materia Orgánica.

Capítulo 3

Resultados y análisis de datos.

3.1. Resultados.

3.1.1. Concentración del Cr, Ni, Zn, As y Pb

Tabla 3.1: Valores máximos permitidos en suelos de zona de residencia recomendados por la CCME

Elementos	Zona Industrial mg/kg
Cromo (Ni)	87
Níquel (Ni)	50
Cinc (Zn)	360
Arsénico (As)	12
Plomo (Pb)	600

En la tabla 3.2 se observa los valores promedios de las concentraciones de Níquel, Cinc, Arsénico y Plomo determinados en la zona de estudio, además de las desviación estándar de los valores, donde se puede ver que la mayor variación en las concentraciones se presenta en el Cinc, tomando valores muy altos y valores bajos, cabe describir que este elemento en condiciones normales supera las concentraciones de los otros elementos en estudio, luego el Níquel presenta poca variabilidad, pero a partir del valor promedio puede alcanzar valores muy significativos, estos elementos junto al Arsénico presentan algunos valores muy dispersos, donde sus valores máximos correspondientes sobrepasan por muy amplia diferencia los límites de la distribución dada por la desviación estándar, siendo puntos a tomar en cuenta, para el análisis que se realizan más adelante.

Tabla 3.2: Valores promedios de los diferentes elementos en estudio

Elementos	Concentración promedio [mg/kg]	Desviación estándar [mg/kg]	Máx [mg/kg]	Mín [mg/kg]
Níquel (Ni)	4.76	4.03	22.78	0
Cinc (Zn)	78.08	30.55	144.25	26.43
Arsénico (As)	6.49	4.07	19.39	0.55
Plomo (Pb)	9.37	2.70	15.54	3.76

Por último para el Plomo que posee una menor dispersión en las concentraciones en los 35 puntos de muestra, con lo que se puede suponer que las concentraciones de este elementos esta en valores normales para el tipo de suelo de la zona de estudio. Es decir que las concentraciones encontradas corresponde a los niveles naturales del suelo y no a las modificaciones generada por la actividad que en la zona se realizan, en este caso la principal característica a tomar en cuenta es que las muestras de suelos poseen tamaño de grano menor a los $63 \mu\text{m}$ de diámetro (sin modificaciones por efecto de maceración), el tamaño del grano está relacionado con la concentración de los metales pesados, esta relación establece que a menor tamaño del grano, aumenta el porcentaje de la concentración de los metales pesados de una muestra de suelo [Ackermann, 1980]. Todo lo anteriormente analizado se puede observar de mejor forma en los gráficos de las figuras 3.1, 3.2, 3.3 y 3.4.

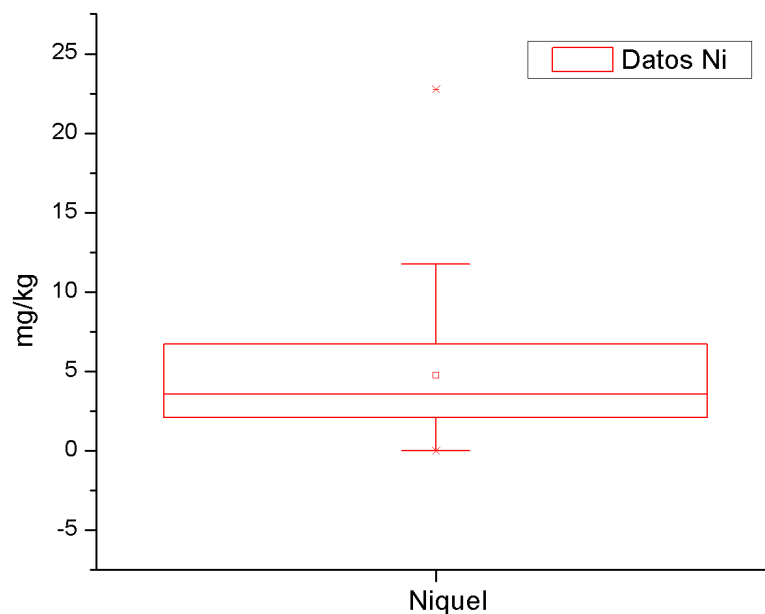


Figura 3.1: Diagrama de caja y bigote de los datos obtenidos de los 35 puntos de muestreo, para las concentraciones de Níquel en mg/kg (ppm)

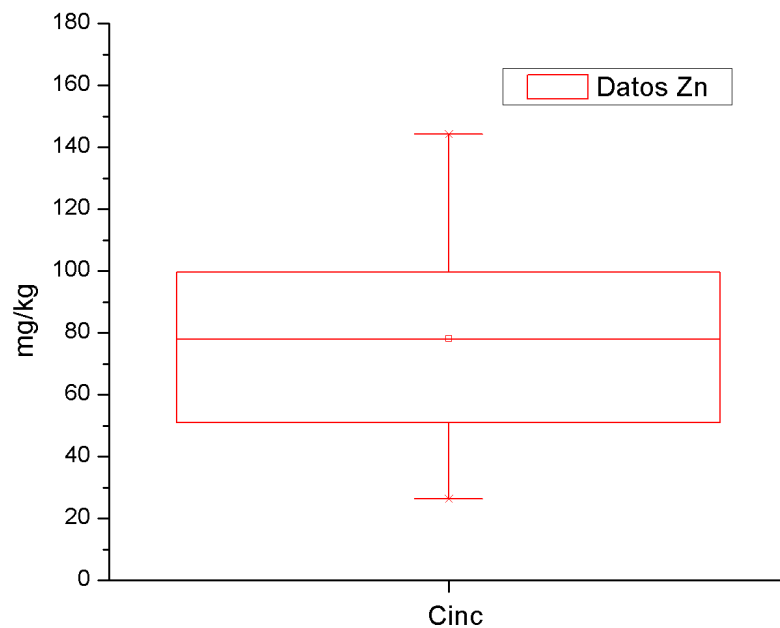


Figura 3.2: Diagrama de caja y bigote de los datos obtenidos de los 35 puntos de muestreo, para las concentraciones de Cinc en mg/kg (ppm)

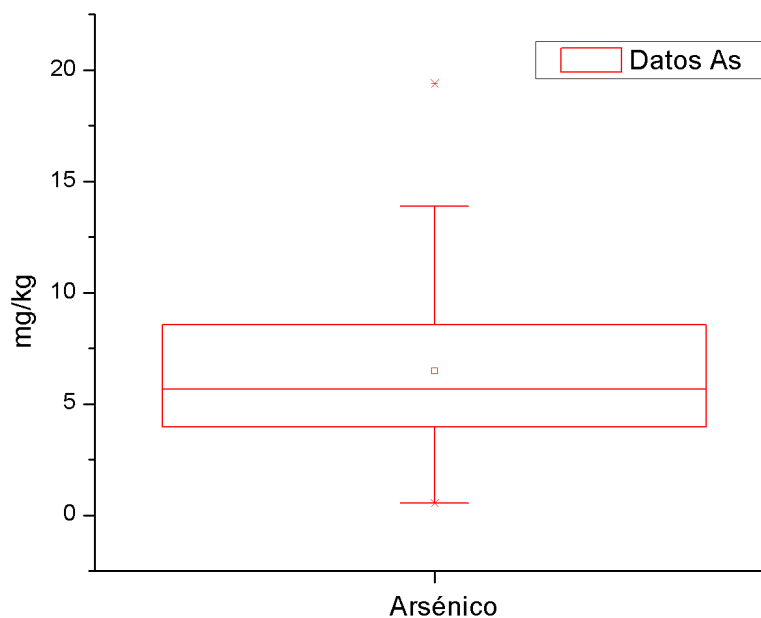


Figura 3.3: Diagrama de caja y bigote de los datos obtenidos de los 35 puntos de muestreo, para las concentraciones de Arsénico en mg/kg (ppm)

Los gráficos muestran la variabilidad de las concentraciones de los elementos para los puntos. En general se puede observar que para cada elementos un poco más del 50% de los puntos muestrales, las concentraciones no superan el

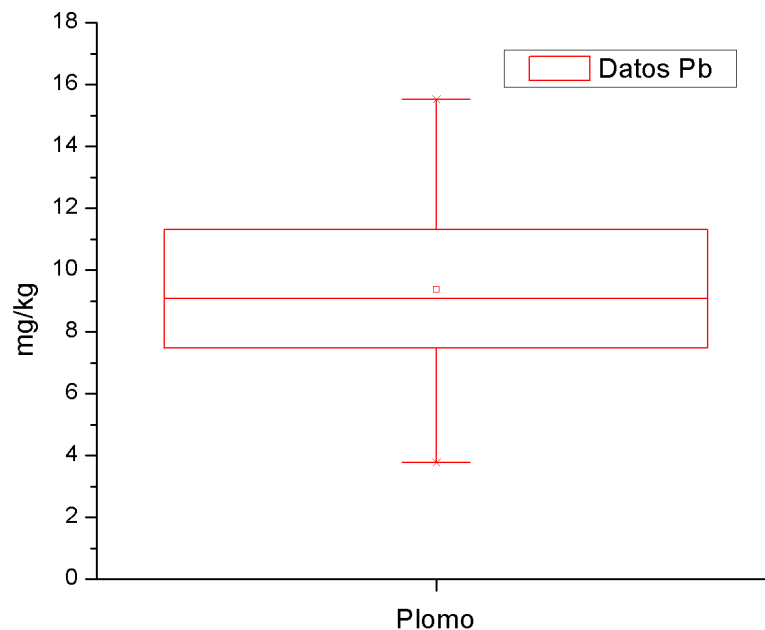


Figura 3.4: Diagrama de caja y bigote de los datos obtenidos de los 35 puntos de muestreo, para las concentraciones de Plomo en mg/kg (ppm)

valor promedio, lo que indica que la variación está dominada por puntos que se sobrepasan el promedio, pero el Cinc presenta un comportamiento donde tanto el promedio y la mediana coinciden, lo que puede significar variación debido a la contaminación (esto para puntos de alta concentración) y concentraciones naturales para los puntos que se encuentran con bajo nivel de Cinc.

Ahora, observando los niveles límite (ver tabla 3.1) para los elementos y sus diagramas de dispersión, que tanto el Níquel, Cinc y Plomo, no superan el valor límite respectivo, incluso su valor máximo, está muy por debajo del límite (esto también si se considera el respectivo margen de error ver las figuras del apéndice A) en cambio el Arsénico, su valor máximo sobrepasa el límite así como también otros puntos, como lo presenta la figura 3.5.

Pero se observa, que para cada punto que supera el valor de los 12 mg/kg el rango de variación, admite valores por debajo del nivel permitido, lo que puede suponer que estos puntos y zonas muy cercanas, tienen un nivel de contaminación *bajo* asociado al Arsénico, además, el rango también propone que dentro del mismo punto existen modificaciones de la concentración debida a un factor muy puntual, es decir que el incremento está en función de alguna sustancia que está siendo depositada únicamente sobre ese punto y que el transporte del contaminante hacia los puntos más cercanos están siendo limitado ya sea por el efecto de adsorción de los granos de suelo, o por las características de permeabilidad del suelo.

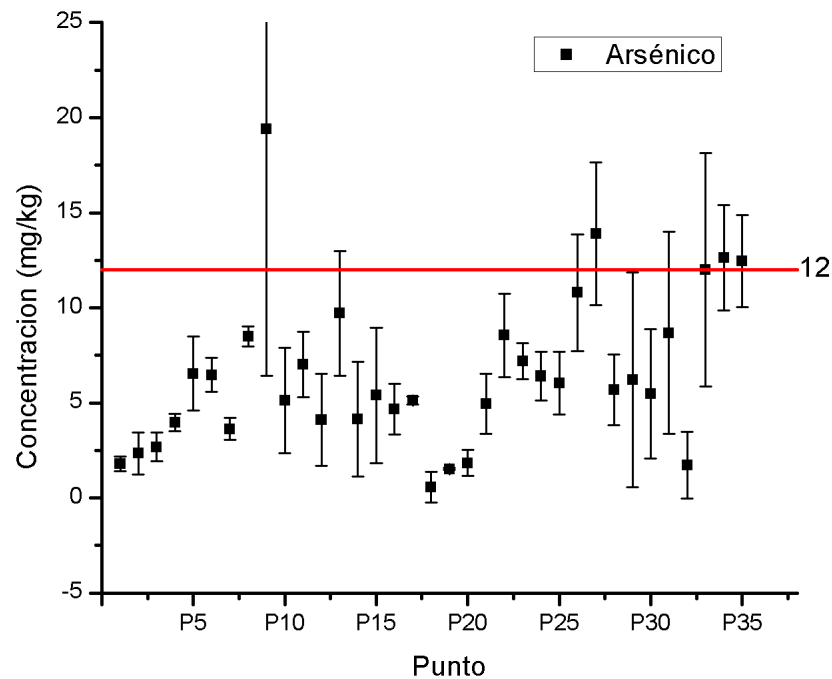


Figura 3.5: Concentración del Arsénico para cada punto muestral en la zona.

3.2. Interpolación de las concentraciones del Ni, Zn, As y Pb

Los mapas de interpolación mostrados en las figuras 3.6, 3.7, 3.8 y 3.9, fueron obtenidos a través del método de ponderación del inverso de la distancia, descrito en el Capítulo 2. El análisis de los mapas también se puede apoyar de la elevación en la zona de estudio, que indicaran las zonas de movilidad superficial de los aguas, conocidas como escorrentías, que pueden arrastrar el material contaminante.

Cada uno de los mapas de interpolación presentan una escala de colores de tonos claros (bajas concentraciones del metal pesado) a tonos oscuros (altas concentraciones del metal pesado), y que permiten identificar el comportamiento a través de los gradientes de concentración. En la concentración espacial del Níquel se observa un comportamiento donde las concentraciones más bajas se encuentran en zonas alejadas al área principal de trabajo, pero también se observa un único punto con el valor máximo, y es el punto más próximo a la zona de descarga de los desechos, así también como los puntos finales (P33 - P35) presenta una tendencia al incremento, esto puede deberse a que los puntos se encuentran próximos a una zona de descarga de desechos, pero que opera en períodos variados de tiempo.

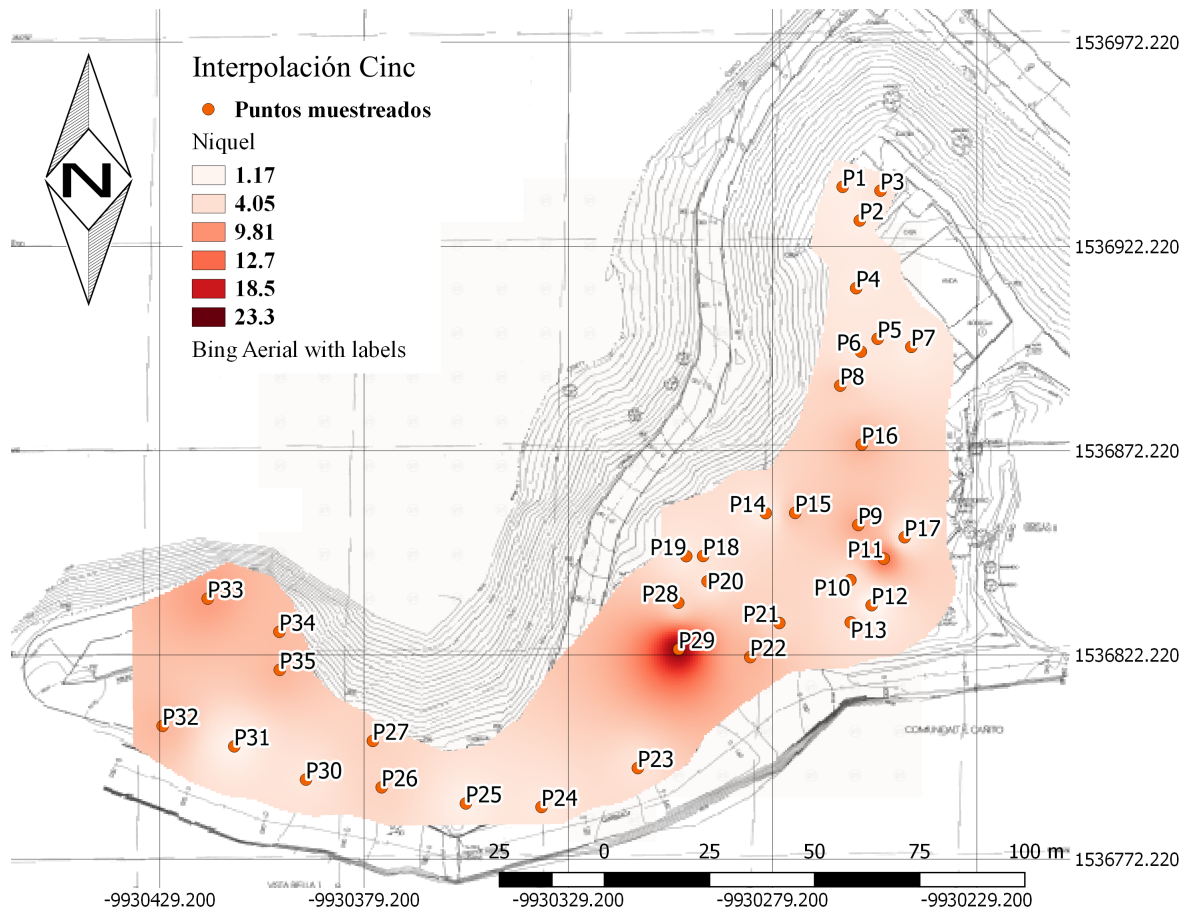


Figura 3.6: Interpolación de las concentraciones de Níquel(Ni)

Para el Cinc se observa un distribución espacial, donde la variación esta entre los 57.4 hasta los 120 mg/kg , lo que indica la concentración del elemento es menos focalizada, dado que en las proximidad de los puntos de mayor concentración (por ejemplo, el punto de muestra 29) se tiene un gradiente de concentración menos abrupta, esto puede indicar que el Cinc este próximo a los valores naturales, o que el elemento tenga cierta movilidad, desde puntos de mayor concentración a menor. Ahora bien la zona de los puntos P33-P35, se observa un poca variabilidad pero alrededor de un valor alto (aunque como se mencionó anteriormente el Cinc no presenta concentración sobre el nivel de tolerancia establecido por el CCME), y esto puede referir también a que esta zona de descarga eventualmente en función (y con residuos de construcción y desechos sólidos en mínimas cantidades) ha contribuido al aumento, como en el caso del Níquel.

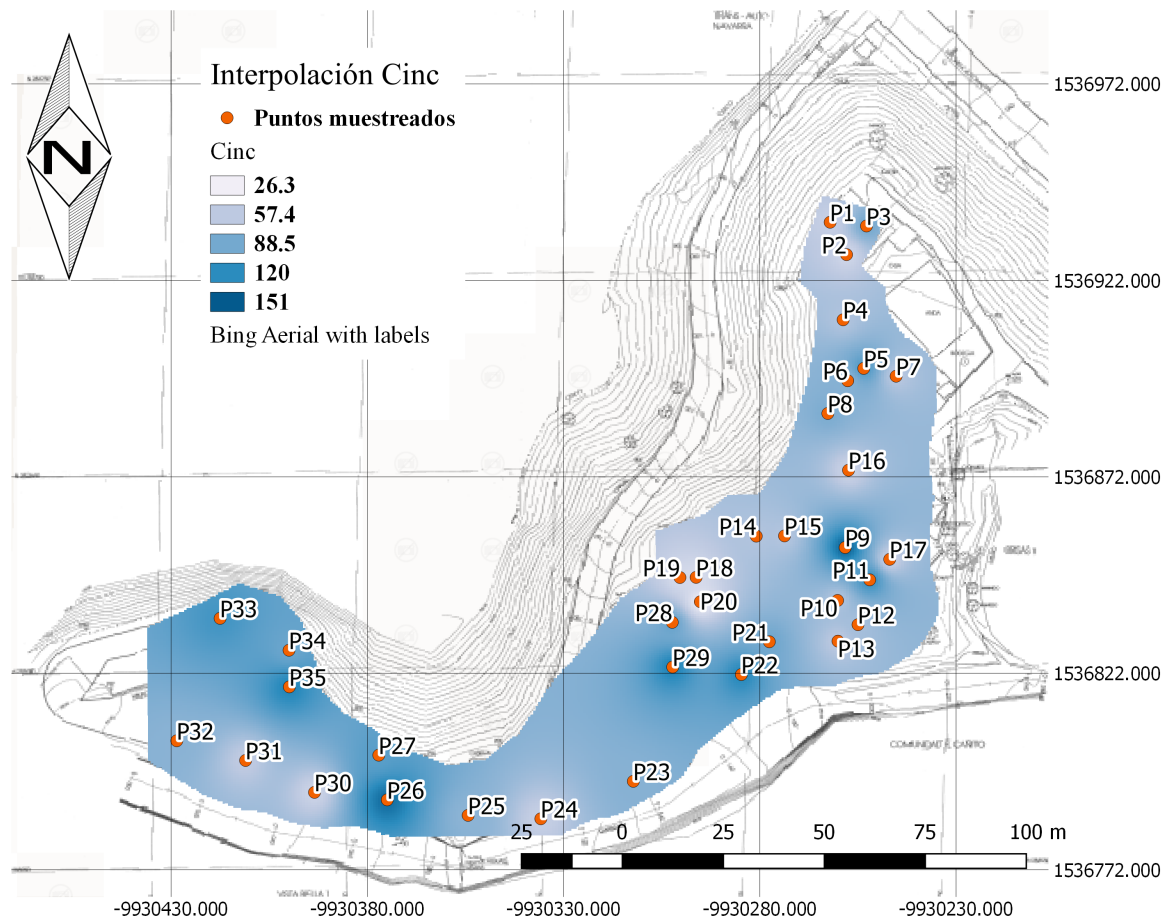


Figura 3.7: Interpolación de las concentraciones de Cinc(Zn)

También se pueden identificar puntos con baja concentración, las partes más interesantes son las zonas entre los puntos P18-P20 y también los primeros puntos, esto puede deberse a que son zonas con mayor elevación en el terreno, y entre los puntos P18-P20 se encuentra una zona modificada por una construcción que se fue demolida.

El Arsénico, es para este estudio el elemento, que supera en ciertos puntos el nivel máximo utilizado en este trabajo, y en su mapa de interpolación, se observa que alrededor de los puntos P33-P35, se encuentra nuevamente la zona con mayor valor en las concentraciones de los elementos en estudio, así como para los anteriores elementos esto se puede asociar a que están próximos a la zona de descarga secundaria, y que estos puntos son atravesados por escorrentías en época de lluvia.

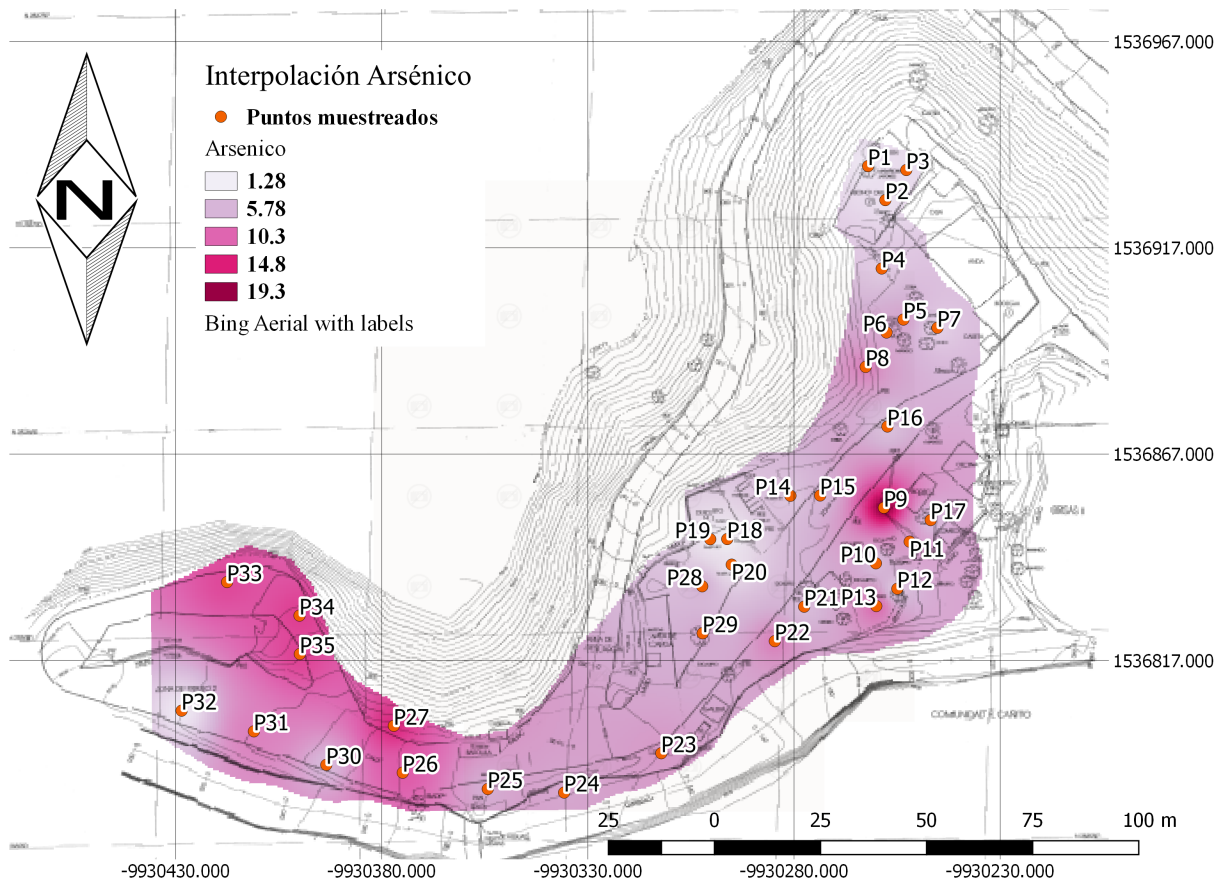


Figura 3.8: Interpolación de las concentraciones de Arsénico(As)

También, se encuentra el punto P9 donde se determinó la mayor concentración de Arsénico, y lo confirma como la interpolación muestra un punto focal, lo que permite plantear que la variación anómala en dicho punto puede verse afectada por un material depositado en ese punto lo que introdujo modificaciones en los valores, y también se puede interpretar que el elemento presenta una muy baja movilidad, lo que respondería a la concentración puntual que se identifica.

La tendencia general de los otros puntos, indica una poca variación y que sus concentraciones se encuentran por debajo del valor límite (menor a 5.78 mg/kg) lo que podría asociarse a valores naturales de suelo en la zona, aunque se puede ver que las zonas que se identificaron con bajos valores para Cinc y Níquel, también se presentan para el Arsénico, y esto puede deberse a las mismas condiciones de los suelos, antes mencionados.

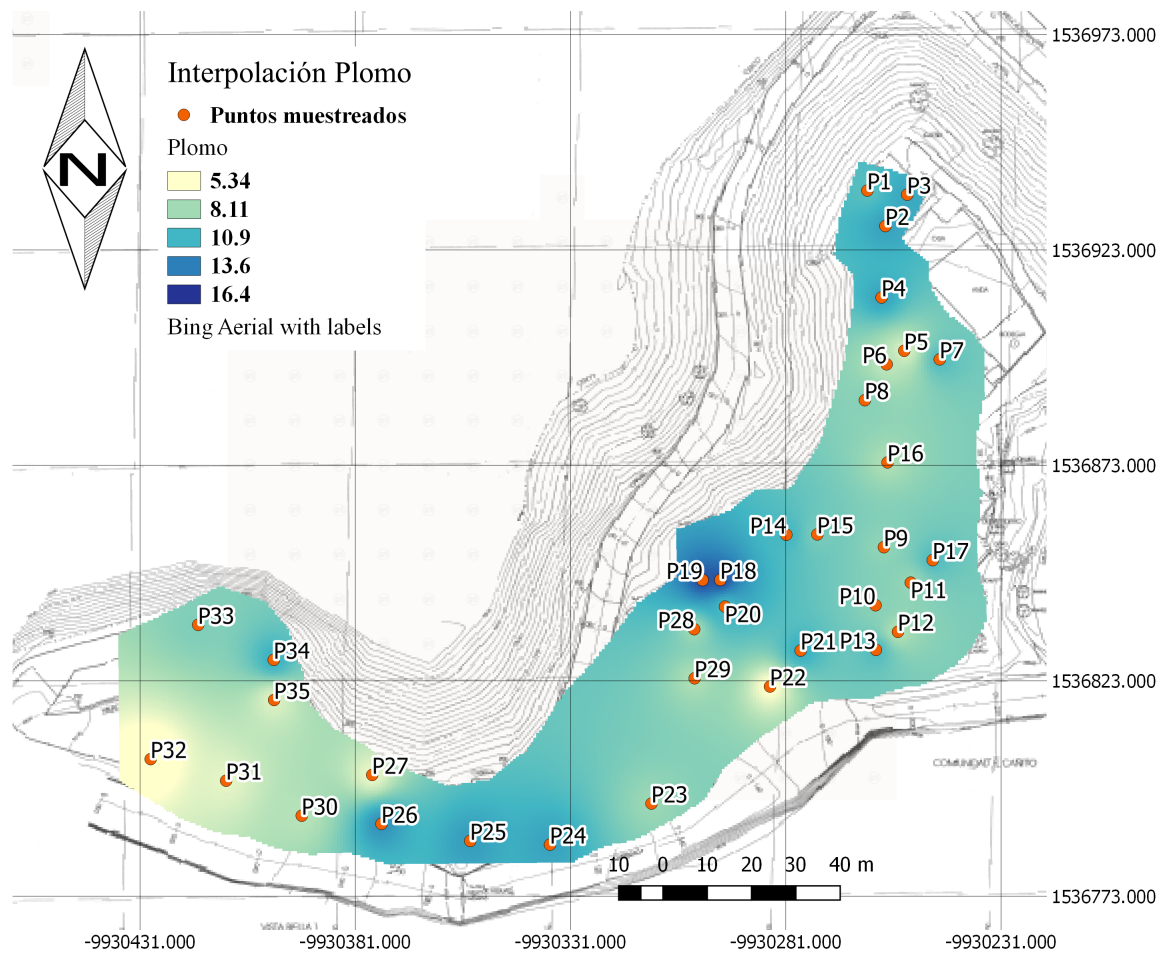


Figura 3.9: Interpolación de las concentraciones de Plomo(Pb)

En el caso del Plomo, se observa en la figura 3.9 un cambio significativo en algunos puntos, pero al observar la variación en las concentraciones, se puede establecer que las concentraciones del plomo no representan cambios drásticos en todos los puntos, y además si se toma en cuenta que los máximos están en zonas donde se esperarían niveles normales, esto podría indicar que la zona se encuentra dentro de las concentraciones base o naturales del Plomo.

3.3. pH y Materia Orgánica.

Para el estudio de la movilidad, se ha medido el valor de pH de muestras de suelo (en laboratorio) y además el contenido de materia orgánica, ahora bien estos parámetros no indican directamente el movimiento de los elementos, sino que a partir de los valores obtenidos se puede estimar, si los elementos pueden mostrar fácil movilidad por efecto físico (a través de los lixiviados) o de adsorción.

El pH, en los suelos de la zona de estudio, se estableció entre el intervalo de 4.70 y 8.49 en la escala de valores de pH, así como ilustra la figura 3.11, es decir, que los suelos presentan característica base y también ácida la tabla 3.3, indica una media de 7.43, lo que puede indicar de forma general que las condiciones permanecen bajo las condiciones naturales en la mayor parte de la zona, debido a que se presentan valores extremos que se encuentran alejados de la media. Para el contenido de materia orgánica, se observa que este valor posee poca variabilidad en términos del porcentaje presente en suelo.

Tabla 3.3: Medidas promedio de pH y contenido de materia orgánica en suelos de la zona de estudio

Variable	Valor promedio	Desviación estándar	Máximo	Mínimo
pH	7.43	1.14	8.49	4.70
Materia orgánica (%)	5	1	7	3

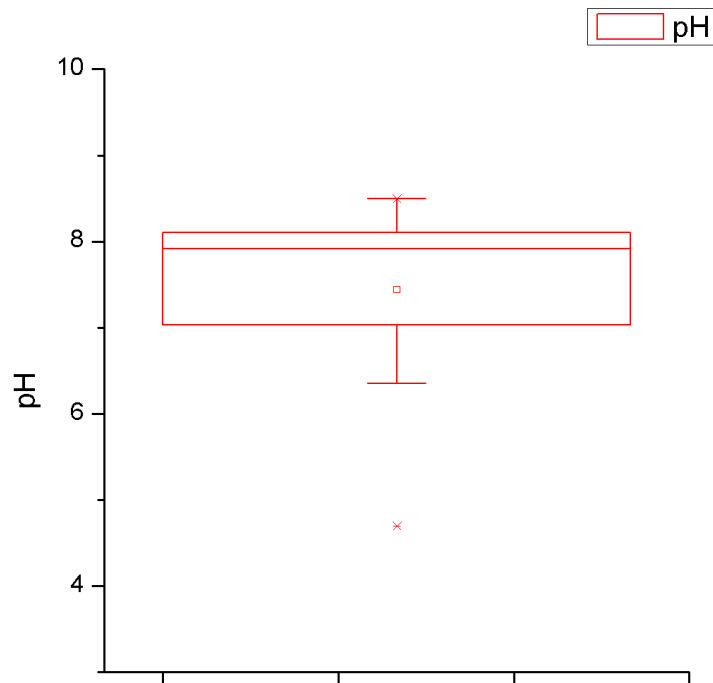


Figura 3.10: Valor promedio y rango del pH medido en muestras de suelo.

3.4. Análisis de la estimación de movilidad en suelos de la zona

Al estimar la movilidad de los metales pesados en suelos se han tomado en cuenta el análisis del pH y contenido de materia orgánica, donde el pH indica que los elementos analizados presentan una baja disposición a la movilidad en la mayoría de los puntos donde el pH de suelo se aproxima al valor neutro, y el poco contenido de materia orgánica en suelos indica que los metales se presentan asociados principalmente al grano de suelo y con ello se estima fuertemente ligado al suelo.

También se puede efectuar una estimación de acuerdo a las características de la superficie de la zona, donde a partir del arrastre por escorrentías formada por aguas lluvias principalmente, los metales pesados que se encuentran asociados a los granos de suelos en superficie pueden ser arrastrados, por lo que al analizar muestras de suelo superficial (a 15 cm de profundidad) las concentraciones disminuyan debido a este factor.

En la figura 3.11, el mapa con las líneas de contorno de la altura, se observa una zona poco uniforme mostrando canales en suelos que conducen las corrientes de agua, directamente hacia la quebrada mas cercana (próximo a los puntos 12 y 25 principalmente donde además se observan bajas concentraciones para cada unos de los elementos), entonces al presentar la zona de estudio una superficie poco uniforme, los elementos presentes en la superficie, por efecto del arrastre por escorrentías, pueden modificar fácilmente la concentración.

También cabe resaltar que en la figura 3.11 se observa un área de concreto marcada con un recuadro, definida como la *Rampa principal*, donde se hacen las descargas de los desechos y esta área se encuentra a una menor altitud con respecto a todo su entorno lo que permite mantener los residuos lixiviados derivado de los desechos sólidos atrapados en esta superficie, indicando que las concentraciones de los elementos en análisis podrían modificarse en un punto que se encuentre dentro de la rampa, pero la imposibilidad de un muestreo apropiado en dicha zona, dado que se encuentra una estructura de concreto que no permite la infiltración al suelo.

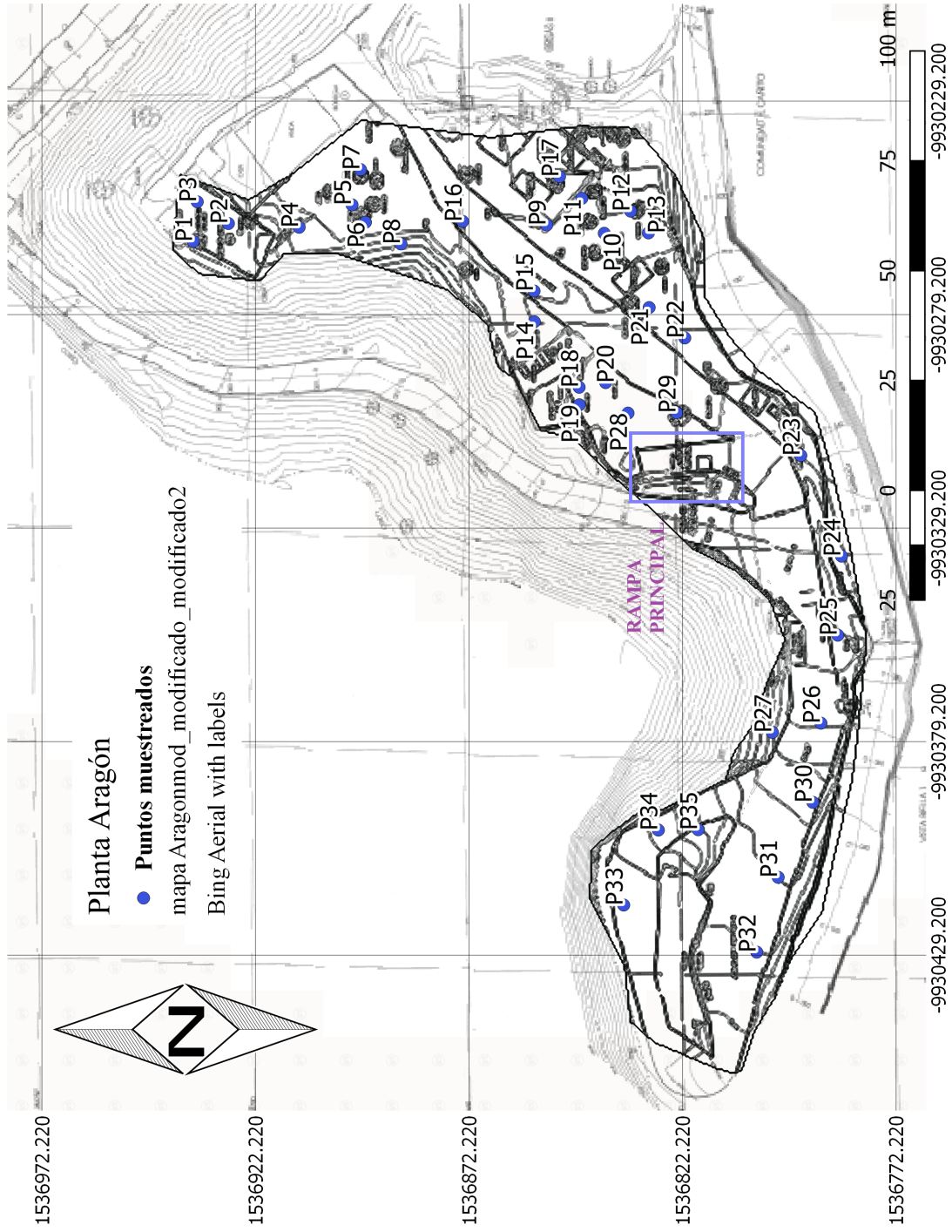


Figura 3.11: Mapa de la zona con realce en las curvas de nivel y ubicación de rampa principal.

Conclusiones

Los resultados de la investigación indican que la zona estudiada presenta bajo nivel de concentraciones de Plomo, Cinc y Níquel, esto con respecto a las normas canadienses (para suelos industriales), indicando entonces que la zona no se encuentra contaminada al momento del muestreo y a nivel superficial con relación a los elementos pesados cuantificados en el estudio, dado que las concentraciones están muy por debajo de los niveles de referencia tomada para el estudio.

Sin embargo para el Arsénico se observa un comportamiento casi similar, a diferencia que sus concentraciones se encuentran próximas al valor de referencia, incluso existen puntos que están un poco por encima de dicho valor, pero siendo estos puntos aislados se concluye que existe una baja contaminación por Arsénico, en la zona investigada, al momento del muestreo, considerando la proximidad de las concentraciones medidas con relación al nivel de referencia establecido.

Ahora bien el Cromo es un elemento que se analizó pero en la mayoría de los puntos muestrales, no se logró determinar las concentraciones correspondientes, es decir que no fue posible cuantificar las concentraciones del elemento debido a que las intensidades estuvieron por debajo de los límites de detección, aunque algunos puntos indicaron valores bajos de acuerdo al nivel utilizado (del CCME). Así con respecto a los puntos de muestreo tomados para el estudio se debe considerar la variación temporal de las concentraciones, dado que el levantamiento de muestras para este estudio se realizó entre octubre y noviembre de 2017 (final de la época lluviosa de ese mismo año).

El pH y el contenido de materia orgánica, son dos indicadores del potencial de la movilidad de los metales dado que estos factores están relacionados con el grado de solubilidad de los compuestos presentes en suelo y también asociado a la conformación de compuestos orgánicos, a partir de los valores, se establece una baja movilidad de los contaminantes dado que a valores casi neutro de pH los compuestos son muy insolubles, y que el bajo porcentaje de materia orgánica se asocia a la poca formación de compuestos orgánicos que puedan absorber a los metales pesados.

Dentro de la metodología se detalla que las muestras fueron secadas en horno y bajo condiciones ambientales, se observó que este proceso no tubo incidencia notable sobre las concentraciones de los elementos de estudio, entonces implica

que ambos pasos se pueden aplicar para obtener resultados factibles y confiables para investigaciones relacionadas, para ello se indica principalmente el punto 34 donde una muestra fue seca al aire libre y otras dos muestras en horno bajo las condiciones de la metodología.

Otro elemento a considerar, es la poca variabilidad en los valores de concentración del Plomo, evidenciando que la zona presenta valores base, dado que no existe una diferencia notable en las concentraciones, entre zonas donde se esperaban incrementos debido a los desechos tratados y áreas más alejadas mostrando poca variabilidad en los valores de las concentraciones, es decir que la distribución de las concentraciones de Pb resultan bastante uniforme, esto a diferencia de los otros metales en estudio.

El Cinc presenta la mayor variabilidad en sus concentraciones (entre las zonas más próximas a las rampas y las zonas más alejadas) lo que indica que los desechos poseen una influencia directa en el incremento de las concentraciones del Cinc en los suelos del área de estudio, cabe resaltar que el foco principal no pudo estudiarse dada las pocas condiciones óptimas para un muestro confiable para el análisis de suelo en esa área en particular.

En conclusión este trabajo ha cumplido en buena medida con los objetivos propuestos en la investigación, para el primer objetivo, debido a los límites de detección, no se pudo determinar las concentraciones de Cromo, en diferentes puntos de muestreo, y por lo tanto no se pudo definir la contaminación debida a éste metal a través de la metodología aplicada. El otro objetivo pretendía establecer el comportamiento espacial de los metales pesados, este objetivo se cumplió de forma más completa que el anterior, dado que solo se presentó el inconveniente por el tipo de muestreo aplicado a la zona, esto introdujo menos precisión en los resultados presentados dado que se limita los métodos de interpolación aplicables, que podrían dar información más precisa acerca del problema de estudio. Y por último para la estimación de la movilidad de los metales pesados, este objetivo se cumplió en buena medida dado que se determinó el pH de suelos, y para el potencial de lixiviación se tuvieron las limitantes de los materiales necesarios para realizar un análisis bajo condiciones óptimas que garanticen los resultados, aunque se optó por el análisis del contenido de materia orgánica que se asocia a la movilidad de los metales y permite una mejor estimación. Entonces este trabajo da en buena parte cumplimiento a los objetivos que se establecieron para el desarrollo de esta investigación.

Recomendaciones

Los resultados indican bajos niveles de concentración de metales pesados en suelos, pero estas concentraciones pueden variar con respecto al período de levantamiento de las muestras de suelo, esto sugiere que es importante realizar estudios similares pero en períodos de época seca, dado que se modifican menos las condiciones superficiales de los suelos esto a diferencia de la estación lluviosa donde las escorrentías pueden arrastrar a los contaminantes.

También otra recomendación es mantener monitoreo en los puntos más cercanos a la rampa principal, dado que las concentraciones más altas se encuentran en estos puntos, la relevancia de este detalle está en estimar si existe un aumento considerable, a medida que la planta permanece en funciones.

Un aspecto necesario para realizar el análisis de los metales pesados en suelos de la rampa principal, es aplicar un análisis temporal, para establecer las concentraciones de los elementos en intervalos regulares de tiempo, para estimar el incremento de las concentraciones por comparación.

Otro punto importante es el de realizar este tipo de estudio en zonas que se han designado para la transferencia de desechos sólidos en distintas partes del país, esto con el fin de evaluar el impacto ambiental a raíz de la actividad desarrollada.

Los análisis de la movilidad, solo una estimación con base a los parámetros de pH y porcentaje de materia orgánica y la interpretación de las características de superficie, una recomendación para estimar con más certeza la movilidad, se deben aplicar análisis que determinen las corrientes de lixiviados (esto principalmente en la zona de *rampa principal*) presentes en el suelo, además de ampliar el estudio de otros parámetros que se asocian a la movilidad como por ejemplo el potencial redox y la capacidad de intercambio iónico.

Apéndice A

Tabla de los datos de las concentraciones promedio para los 35 puntos muestrales

Tabla A.1: Concentraciones de Niquel, Cinc, Arsénico y Plomo obtenidos para los 35 puntos del estudio.

Puntos	Concentraciones (ppm)			
	Ni	Zn	As	Pb
P1	1.99	50.35	1.79	10.15
P2	1.97	45.79	2.34	11.85
P3	3.21	88.14	2.68	11.57
P4	2.45	62.35	3.97	11.75
P5	3.01	103.89	6.54	6.32
P6	2.34	79.30	6.47	7.22
P7	1.99	58.32	3.63	10.38
P8	5.24	84.84	8.49	8.87
P9	8.10	144.25	19.40	8.51
P10	3.38	61.67	5.12	8.77
P11	11.74	114.17	7.03	8.34
P12	0.00	66.80	4.11	7.48
P13	3.89	56.05	9.71	10.51
P14	1.85	61.43	4.14	10.80
P15	6.29	60.88	5.41	9.25
P16	7.30	48.61	4.67	7.71
P17	2.10	48.76	5.13	10.41
P18	3.56	40.71	0.56	15.51
P19	1.72	42.68	1.53	15.54
P20	3.01	26.43	1.84	10.63
P21	4.48	89.81	4.95	11.31
P22	7.44	122.35	8.56	4.97
P23	3.55	80.28	7.20	8.28
P24	2.94	51.07	6.41	11.80
P25	1.92	77.87	6.03	12.09
P26	4.87	138.48	10.80	12.66
P27	5.03	99.65	13.90	5.88
P28	4.32	94.58	5.68	8.05
P29	22.79	126.06	6.21	7.66
P30	3.07	48.00	5.48	7.44
P31	1.37	54.69	8.69	6.07
P32	7.05	78.99	1.74	3.76
P33	8.84	109.73	12.00	9.07
P34	6.73	91.53	12.64	11.18
P35	7.06	124.19	12.45	6.27

Apéndice B

Diagramas de los datos de concentración y pH determinados en el estudio

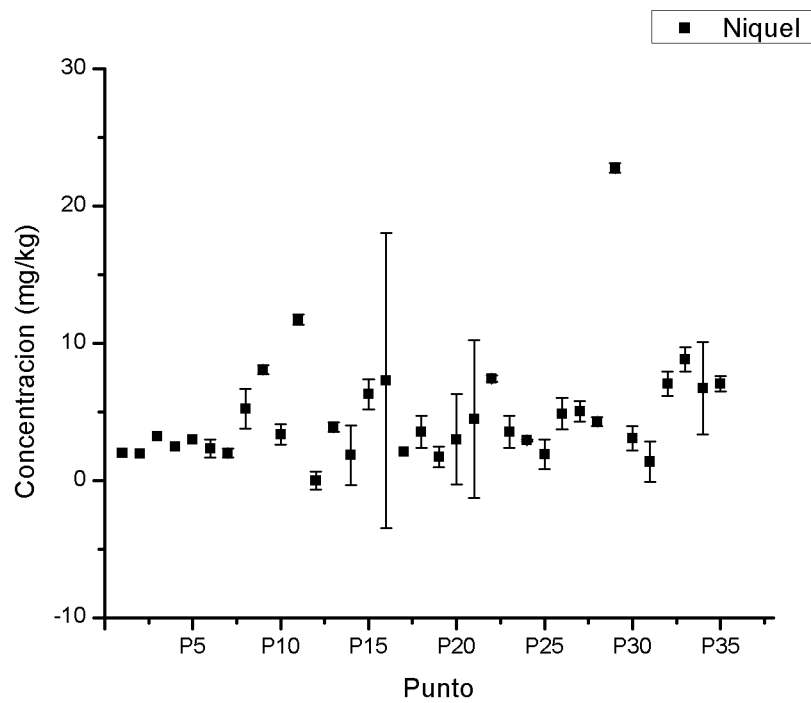


Figura B.1: Diagrama de la concentraciones de Níquel en los 35 puntos de muestreo

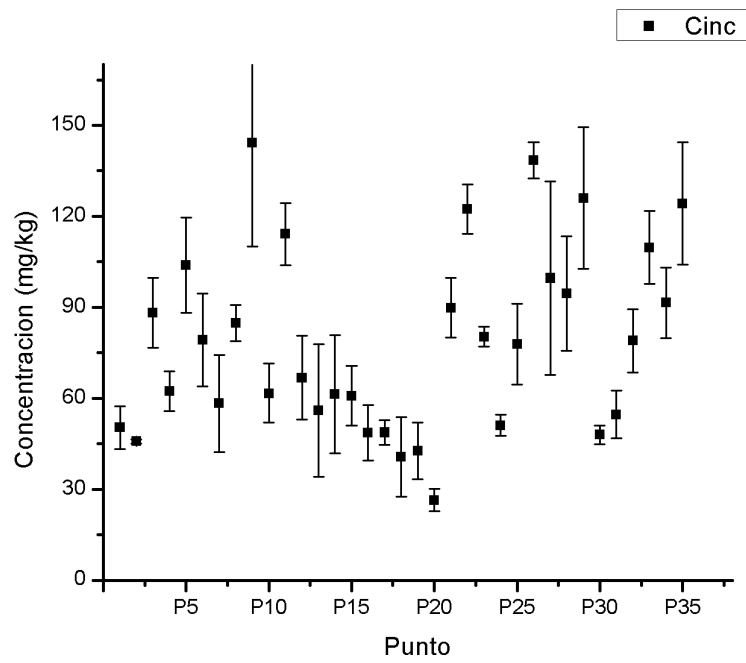


Figura B.2: Diagrama de la concentraciones de Cinc en los 35 puntos de muestreo

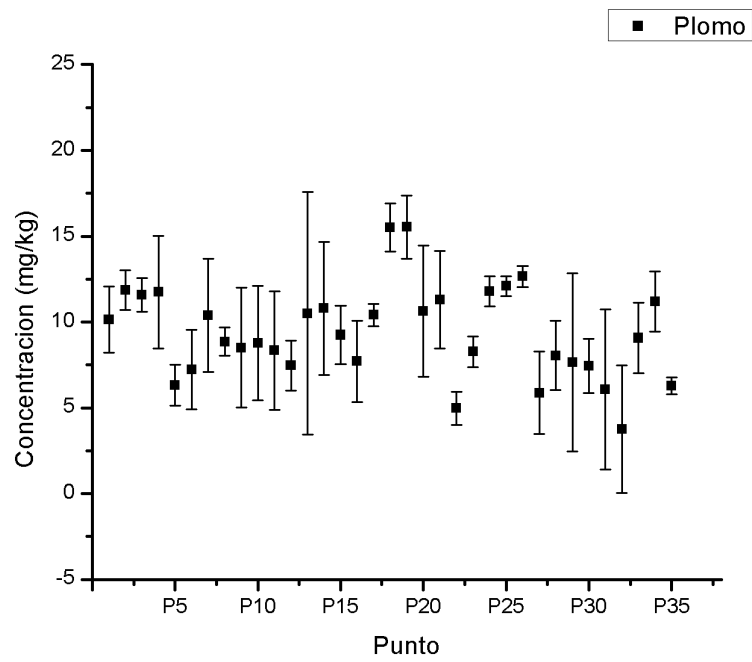


Figura B.3: Diagrama de la concentraciones de Plomo en los 35 puntos de muestreo

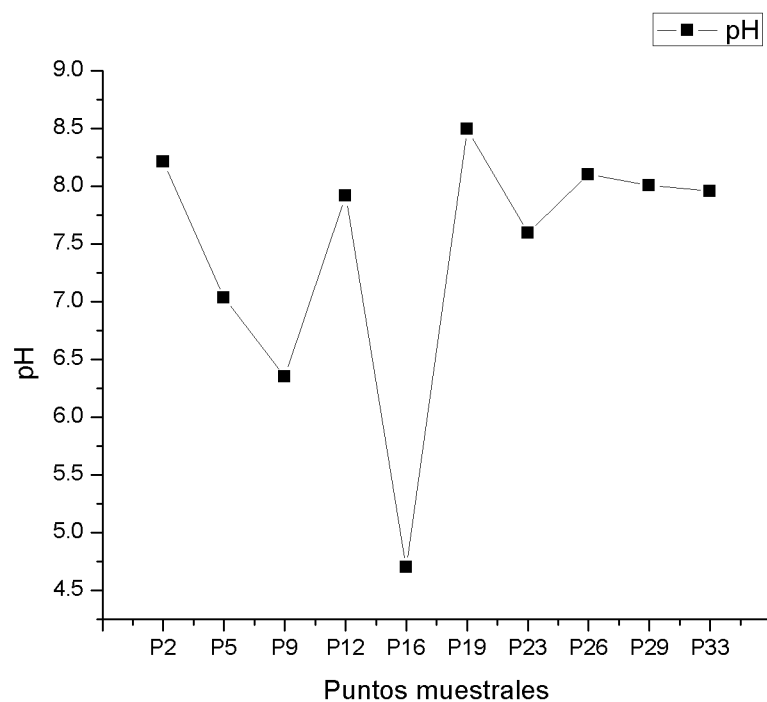


Figura B.4: Diagrama del valor de pH para los 10 puntos de muestreo

Apéndice C

Espectro representativo para el estudio

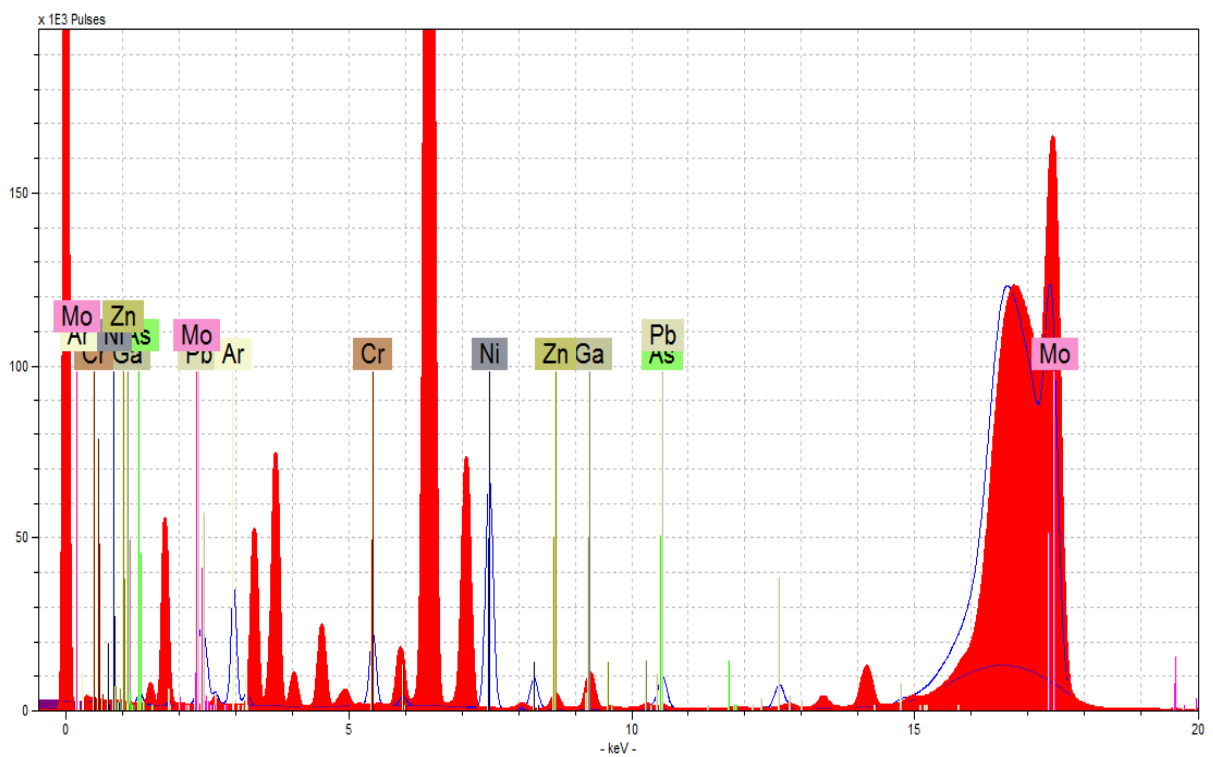


Figura C.1: Espectro representativo de las muestras de suelo analizadas, identificando los elementos y sus respectivas líneas. Sistema de detección y colector de la señal que forman el espectro

Apéndice D

Región donde se analizaron los metales Ni, Zn, As y Pb

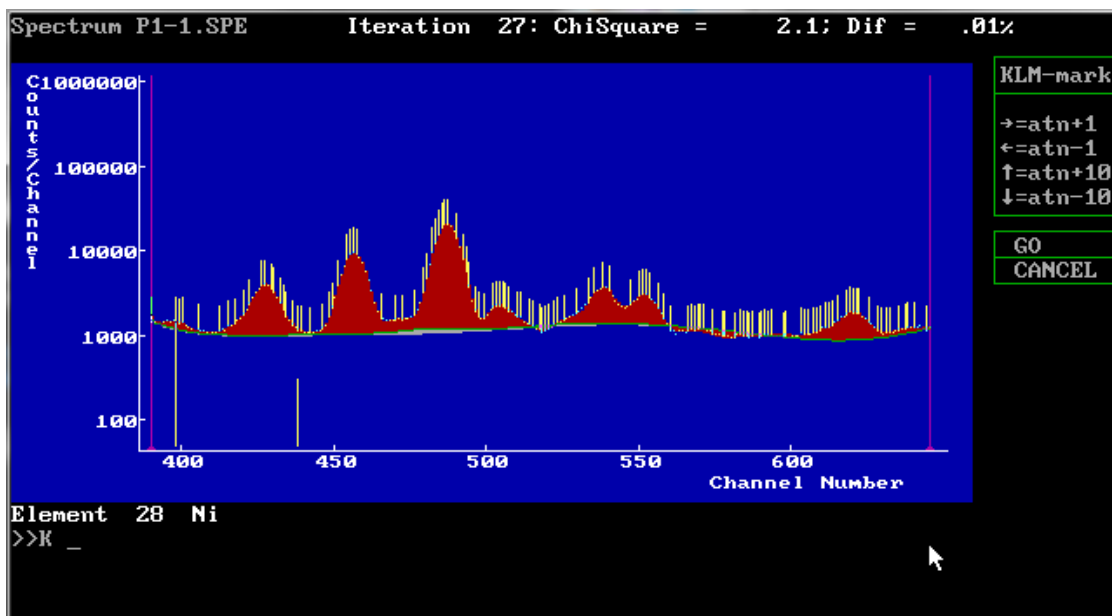


Figura D.1: Región del espectro donde se analizan las líneas de emisión del Níquel, ejemplo representativo del comportamiento de la intensidad asociada para dicho elemento. Software de análisis QXAS

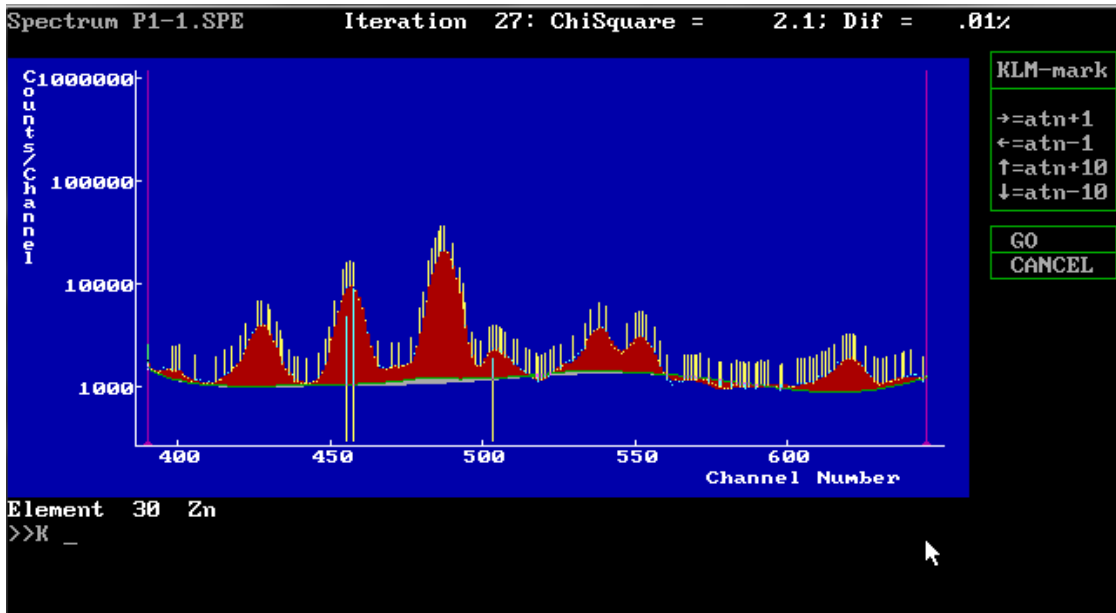


Figura D.2: Región del espectro donde se analizan las líneas de emisión del Cinc, ejemplo representativo del comportamiento de la intensidad asociada para dicho elemento. Software de análisis QXAS

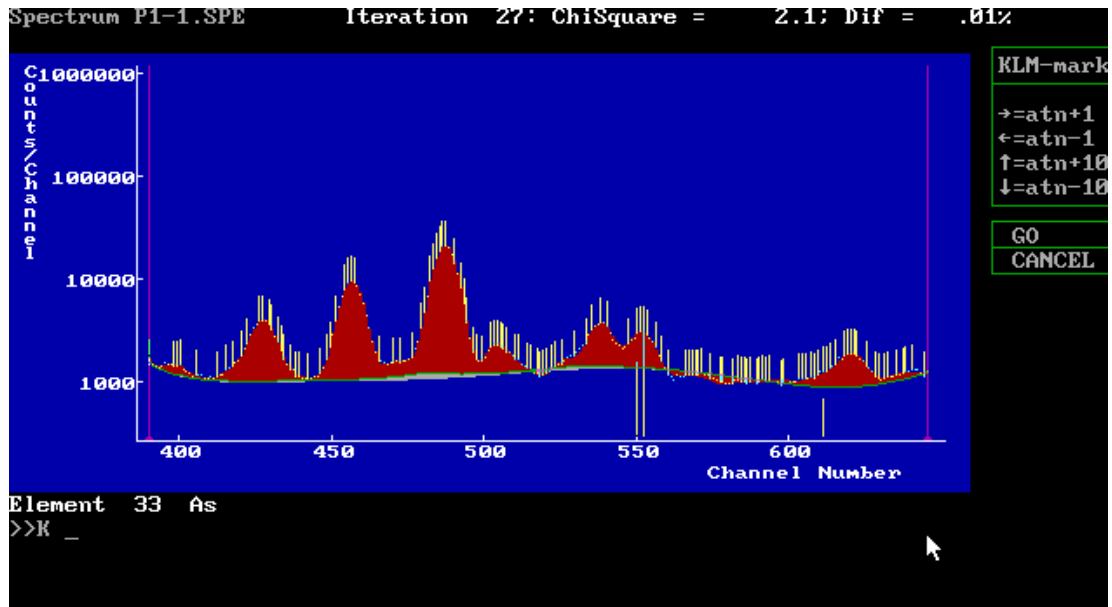


Figura D.3: Región del espectro donde se analizan las líneas de emisión del Arsénico, ejemplo representativo del comportamiento de la intensidad asociada para dicho elemento. Software de análisis QXAS

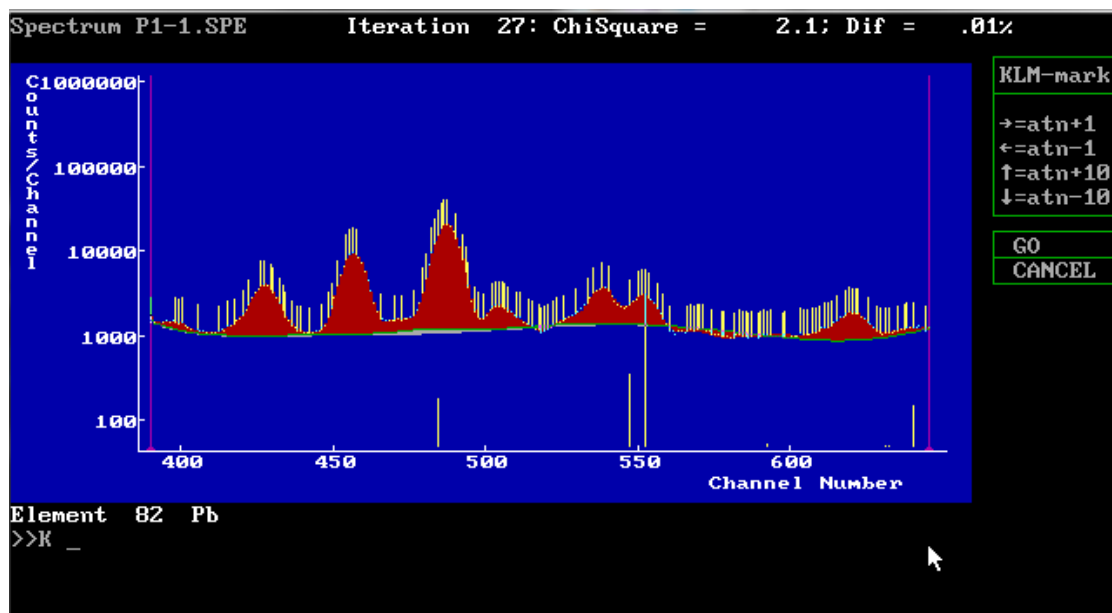


Figura D.4: Región del espectro donde se analizan las líneas de emisión del Plomo, ejemplo representativo del comportamiento de la intensidad asociada para dicho elemento. Software de análisis QXAS

Referencias

- Ackermann, F., A procedure for correcting the grain size effect in heavy metal analyses of estuarine and coastal sediments, *Environmental Technology*, 1(11), 518–527, 1980.
- Ahalya, N., T. Ramachandra, and R. Kanamadi, Biosorption of heavy metals, *Res. J. Chem. Environ*, 7(4), 71–79, 2003.
- Barceló, J., and C. Poschenrieder, Respuestas de las plantas a la contaminación por metales pesados, *Suelo y Planta*, 2(2), 345–361, 1992.
- Bedzyk, M., G. Bommarito, and J. Schildkraut, X-ray standing waves at a reflecting mirror surface, *Physical review letters*, 62(12), 1376, 1989.
- Bowie, S., and I. Thornton, Principles of environmental geochemistry, in *Environmental Geochemistry and Health*, pp. 5–33, Springer, 1985.
- Compton, A. H., The total reflexion of x-rays, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 45(270), 1121–1131, 1923.
- Fernández-Ruiz, R., Fluorescencia de rayos x por reflexión total (txrf): Una gran desconocida, *An. Quím. Real Sociedad Española de Química*, 106(1), 05–12, 2010.
- Förstner, U., Sediment-associated contaminants—an overview of scientific bases for developing remedial options, *Hydrobiologia*, 149(1), 221–246, 1987.
- Förstner, U., and W. Salomons, Trace metal analysis on polluted sediments: Part i: Assessment of sources and intensities, *Environmental Technology*, 1(11), 494–505, 1980.
- Henríquez Ortiz, R. A., Determinación de contaminación por metales pesados en suelos de la zona rural del bajo lempa por medio de fluorescencia de rayos x, Ph.D. thesis, Universidad de El Salvador, 2013.
- Herrera Flores, K. I. M., Evaluación de la contaminación por plomo en suelos del cantón sitio del niño municipio de san juan opico departamento de la libertad, Ph.D. thesis, Universidad de El Salvador, 2009.

- Kiss, T., and O. N. Osipenko, Toxic effects of heavy metals on ionic channels., *Pharmacological Reviews*, 46(3), 245–267, 1994.
- Kominar, R., Bioavailable heavy metal sediment loading in laurel creek. department of chemistry, wilfrid laurier university, waterloo, on. november 3, 1997. february 25, 2002, 2002.
- Ladisich, W., R. Rieder, and P. Wobrauschek, Quantitative total reflection x-ray fluorescence analysis with monoenergetic excitation, *X-Ray Spectrometry*, 23(4), 173–177, 1994.
- López, M., G. de Jesús, and J. O. Montes García, Evaluación de la vulnerabilidad de las aguas subterráneas aplicadas al antiguo botadero de desechos sólidos de mariona, departamento de san salvador, Ph.D. thesis, Universidad de El Salvador, 2010.
- Mancebo Quintana, S., E. Ortega Pérez, A. C. Valentín Criado, B. Martín Ramos, and L. Martín Fernández, *Librosig: aprendiendo a manejar los sig en la gestión ambiental*, 2008.
- Melara García, O. A., Determinación de contaminación por metales pesados nefrotóxicos, mediante fluorescencia de rayos x, en suelos de áreas rurales del municipio de san luis talpa, el salvador, Ph.D. thesis, Universidad de El Salvador, 2016.
- Mendoza Magaña, L. M., J. R. Rivas, and K. L. Villalobos Alfaro, Determinación de metales pesados cadmio, níquel, plomo y zinc en la zona de influencia del relleno sanitario de sonsonate, el salvador, Ph.D. thesis, Universidad de El Salvador, 2017.
- Perú, M. D. A., *GUIA PARA EL MUESTREO DE SUELO*, 2014.
- Rulkens, W., J. Grotenhuis, and R. Tichý, Methods for cleaning contaminated soils and sediments, in *Heavy Metals*, pp. 165–191, Springer, 1995.
- Salomons, W., and A. De Groot, *Pollution history of trace metals in sediments, as affected by the Rhine River*, Waterloopkundig Laboratorium, Delft Hydraulics Laboratory, 1977.
- Santos Méndez, B. M., Contaminación por elementos pesados en suelos y hortalizas irrigadas por los ríos sucio y las cañas, usando fluorescencia de rayos x, Ph.D. thesis, Universidad de El Salvador, 2003.
- Valentinuzzi, M. C., Analisis por fluorescencia de rayos x: Implementacion de guias de haces en reflexion total, *Universidad Nacional De Cordoba*, 2008.

- Van Grieken, R., and A. Markowicz, *Handbook of X-ray Spectrometry*, CRC Press, 2001.
- Wuana, R. A., and F. E. Okieimen, Heavy metals in contaminated soils: a review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation, *Isrn Ecology*, 2011, 2011.
- Xie, Y., T.-b. Chen, M. Lei, J. Yang, Q.-j. Guo, B. Song, and X.-y. Zhou, Spatial distribution of soil heavy metal pollution estimated by different interpolation methods: Accuracy and uncertainty analysis, *Chemosphere*, 82(3), 468–476, 2011.