# Universidad de El Salvador

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICA

Escuela de Física



# "Determinación del nivel de contaminación por metales pesados en el lago de Ilopango, El Salvador".

TRABAJO DE GRADUACIÓN PRESENTADO POR:

Marcos Tulio Orellana Iraheta OI13001

PARA OPTAR AL GRADO DE:

Licenciado en Física

Ciudad Universitaria, 26 de julio de 2023

# Universidad de El Salvador

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICA

Escuela de Física



# "Determinación del nivel de contaminación por metales pesados en el lago de Ilopango, El Salvador".

Trabajo de Graduación presentado por: Marcos Tulio Orellana Iraheta OI13001

> Para optar al grado de: Licenciado en Física

> > Docente asesor:

Dr. Rafael Antonio Gómez Escoto:



Ciudad Universitaria, 26 de julio de 2023

# Universidad de El Salvador

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICA



# "Determinación del nivel de contaminación por metales pesados en el lago de Ilopango, El Salvador".

Trabajo de Graduación presentado por: Marcos Tulio Orellana Iraheta OI13001

> Para optar al grado de: Licenciado en Física

TRIBUNAL CALIFICADOR: Jurado Interno:

M.Sc. Víctor Laureano Cortéz Lara:



M.Sc. Raúl Antonio Henriquez Ortiz:

Ciudad Universitaria, 26 de julio de 2023

# AUTORIDADES UNIVERSITARIAS

Universidad de El Salvador

Rector M.Sc. Roger Armando Arias Alvarado

Vicerrector Académico Dr. Raúl Ernesto Azcúnaga López

> Vicerrector Administrativo Ing. Juan Rosa Quintanilla

Secretario General Ing. Francisco Alarcón

Fiscal General Lic. Rafael Humberto Peña Marín

#### Facultad de Ciencias Naturales y Matemática

Decano Interino de la Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas Lic. Ernesto Américo Hidalgo

Vicedecana M.Sc. Zoila Virginia Guerrero Mendoza

Secretario Lic. Jaime Humberto Salinas Espinoza

Director Interino de la Escuela de Física Dr. Rafael Antonio Gómez Escoto

# Dedicatoria

A mi padre que partió de este mundo antes de terminar mis estudios.

# Agradecimientos

A Dios, por permitirme llegar hasta acá y culminar este camino con buena salud.

Al Dr. Escoto, por su apoyo y disposición durante todo el proceso de investigación.

Al jurado, por dedicar parte de su tiempo para realizar observaciones del presente trabajo de graduación.

A mis padres, por su apoyo incondicional durante todo este proceso.

A mis compañeros y docentes de la Escuela de Física, Por su apoyo a Kevin Hernández, Roberto Aparicio, Matteo Fascio. A los profesores por su formación recibida que nos preparan para resolver retos mas complejos.

# Índice general

Resumen		
Introduce	ción	VIII
<ol> <li>Plante</li> <li>1.1. D</li> <li>1.2. A</li> <li>1.</li> <li>1.3. Ju</li> <li>1.4. O</li> <li>1.</li> <li>1.</li> </ol>	eamiento del problema de estudio         efinición del problema         ntecedentes         2.1. Estudios realizados por contaminación de metales pesados         ustificación         4.1. General         4.2. Específicos	<b>1</b> 1 2 2 3 4 4 4
<ol> <li>Marco</li> <li>2.1. C</li> <li>2.2. Fu</li> <li>2.</li> <li>2.<th><b>Teórico</b>         onceptos         1.1. Metales Pesados         undamentación teórica         2.1. Interacción de los fotones con la materia         2.2. Fluorescencia de rayos X         2.3. Reflexión total         2.4. Ángulo crítico         2.5. Reflectividad         2.6. Intensidad de la señal de FRXT         2.7. Intensidad de la señal de fondo espectral         2.8. Geometría de excitación</th><th><b>5</b> 5 7 7 9 12 12 15 15 16 16</th></li></ol>	<b>Teórico</b> onceptos         1.1. Metales Pesados         undamentación teórica         2.1. Interacción de los fotones con la materia         2.2. Fluorescencia de rayos X         2.3. Reflexión total         2.4. Ángulo crítico         2.5. Reflectividad         2.6. Intensidad de la señal de FRXT         2.7. Intensidad de la señal de fondo espectral         2.8. Geometría de excitación	<b>5</b> 5 7 7 9 12 12 15 15 16 16
<ul> <li>3. Metod</li> <li>3.1. M</li> <li>3.2. T</li> <li>3.</li> <li>3.3. In</li> </ul>	<b>dología</b> Iuestreo en el Lago de Ilopango	<b>19</b> 19 20 20 20

		3.3.1.	Reflectores	20
		3.3.2.	Fuente de rayos X	22
		3.3.3.	Detector semiconductor	23
	3.4.	Monta	je experimental	24
	3.5.	Anális	is cualitativos y cuantitativos	26
		3.5.1.	Análisis cualitativo	26
		3.5.2.	Declaracion de elementos de interés	27
		3.5.3.	Extracción del ruido de fondo	28
		3.5.4.	Deconvolución de espectros	29
		3.5.5.	Error en las medidas de los espectros	29
		3.5.6.	Análisis cuantitativo	32
		3.5.7.	Medición de muestras desconocidas $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	33
4.	Disc	cusión	y análisis de resultados	34
	4.1.	Conce	ntraciones permisibles de As y Pb	34
	4.2.	Conce	ntraciones de Ni. Cu. Zn. As y Pb.	34
		4.2.1.	Interpolación Espacial de los elementos determinados.	37
		4.2.2.	Interpolación Espacial de Cr. As y Pb Campaña 1.	38
		4.2.3.	Interpolación Espacial de Cr. As y Pb campaña 2.	41
		4.2.4.	Interpolación Espacial de Cr. As y Pb campaña 3.	44
	4.3.	Calida	d de agua del Lago de Ilopango	49
5.	Con	clusio	nes y recomendaciones	51
	5.1.	Concli	1siones	51
	5.2.	Recon	endaciones	53
Bi	bliog	rafía		55
Aı	nexos	5		58

# Índice de figuras

2.1.	Atenuación exponencial de la energía del fotón con la distancia reco-	0
0.0	rrida en el material presentado en ref. (Skoog et al., 2008)	9
2.2.	A la la denocha, el modelo clasico que muestra la producción de Bremss-	
	Mousse Rounal-ble and Mounie Tabri. X Ray Elucroscopes Analitycal	
	Techniques	10
<u> </u>	La transición del electrón y la línea espectral emitida en el étomo	10
2.0.	después de la jonización de la capa K. Arezki. Advanced Physics La	
	borstory	11
2.4	Beflexión total de la luz presentado en ref (Nano 2012)	12
2.1.	Reflexión total de la luz presentado en ref. (Nano. 2012)	13
2.6.	Refletividad del Si. Ni v Pt respecto a $\alpha 1$ de un haz de ravos X de Mo	10
	$K\alpha$	15
2.7.	Profundidad de penetración	17
2.8.	Diagrama del arreglo experimental. Modificado (R. y S., 2006)	18
3.1.	Mapa 1. Sitios de muestreo del Lago	20
3.1. 3.2.	Mapa 1. Sitios de muestreo del Lago	20 21
3.1. 3.2. 3.3.	Mapa 1. Sitios de muestreo del LagoMuestras de agua, luego de ser homogenizadas.Cassete de medición con capacidad de 25 muestras.	20 21 21
<ol> <li>3.1.</li> <li>3.2.</li> <li>3.3.</li> <li>3.4.</li> </ol>	Mapa 1. Sitios de muestreo del LagoMuestras de agua, luego de ser homogenizadas.Cassete de medición con capacidad de 25 muestras.Tipos de reflectores presentado en ref (Nano., 2012)	20 21 21 22
<ol> <li>3.1.</li> <li>3.2.</li> <li>3.3.</li> <li>3.4.</li> <li>3.5.</li> </ol>	Mapa 1. Sitios de muestreo del LagoMuestras de agua, luego de ser homogenizadas.Cassete de medición con capacidad de 25 muestras.Tipos de reflectores presentado en ref (Nano., 2012)Tubo de rayos X presentado en ref (Nano., 2012)	20 21 21 22 23
<ol> <li>3.1.</li> <li>3.2.</li> <li>3.3.</li> <li>3.4.</li> <li>3.5.</li> <li>3.6.</li> </ol>	Mapa 1. Sitios de muestreo del LagoMuestras de agua, luego de ser homogenizadas.Cassete de medición con capacidad de 25 muestras.Tipos de reflectores presentado en ref (Nano., 2012)Tubo de rayos X presentado en ref (Nano., 2012)Principio del Detector de Deriva de Silicio.Presentado en ref (Nano., 2012)	20 21 21 22 23
<ol> <li>3.1.</li> <li>3.2.</li> <li>3.3.</li> <li>3.4.</li> <li>3.5.</li> <li>3.6.</li> </ol>	Mapa 1. Sitios de muestreo del LagoMuestras de agua, luego de ser homogenizadas.Cassete de medición con capacidad de 25 muestras.Tipos de reflectores presentado en ref (Nano., 2012)Tubo de rayos X presentado en ref (Nano., 2012)Principio del Detector de Deriva de Silicio.Presentado en ref (Nano., 2012)2012)	<ul> <li>20</li> <li>21</li> <li>21</li> <li>22</li> <li>23</li> <li>24</li> </ul>
<ul> <li>3.1.</li> <li>3.2.</li> <li>3.3.</li> <li>3.4.</li> <li>3.5.</li> <li>3.6.</li> <li>3.7.</li> </ul>	Mapa 1. Sitios de muestreo del LagoMuestras de agua, luego de ser homogenizadas.Cassete de medición con capacidad de 25 muestras.Tipos de reflectores presentado en ref (Nano., 2012)Tubo de rayos X presentado en ref (Nano., 2012)Principio del Detector de Deriva de Silicio.Presentado en ref (Nano., 2012)Geometría de excitación presentado en ref. (Nano., 2012).	<ul> <li>20</li> <li>21</li> <li>21</li> <li>22</li> <li>23</li> <li>24</li> <li>24</li> <li>24</li> </ul>
<ul> <li>3.1.</li> <li>3.2.</li> <li>3.3.</li> <li>3.4.</li> <li>3.5.</li> <li>3.6.</li> <li>3.7.</li> <li>3.8.</li> <li>3.6.</li> </ul>	Mapa 1. Sitios de muestreo del LagoMuestras de agua, luego de ser homogenizadas.Cassete de medición con capacidad de 25 muestras.Tipos de reflectores presentado en ref (Nano., 2012)Tubo de rayos X presentado en ref (Nano., 2012)Principio del Detector de Deriva de Silicio.Presentado en ref (Nano., 2012)Geometría de excitación presentado en ref. (Nano., 2012).Reflexión de Bragg en una multicapa presentado en ref (Nano., 2012)	<ul> <li>20</li> <li>21</li> <li>21</li> <li>22</li> <li>23</li> <li>24</li> <li>24</li> <li>26</li> </ul>
<ol> <li>3.1.</li> <li>3.2.</li> <li>3.3.</li> <li>3.4.</li> <li>3.5.</li> <li>3.6.</li> <li>3.7.</li> <li>3.8.</li> <li>3.9.</li> </ol>	Mapa 1. Sitios de muestreo del Lago	20 21 21 22 23 24 24 24 26
<ul> <li>3.1.</li> <li>3.2.</li> <li>3.3.</li> <li>3.4.</li> <li>3.5.</li> <li>3.6.</li> <li>3.7.</li> <li>3.8.</li> <li>3.9.</li> <li>2.10</li> </ul>	Mapa 1. Sitios de muestreo del Lago	20 21 21 22 23 24 24 24 26 26
<ul> <li>3.1.</li> <li>3.2.</li> <li>3.3.</li> <li>3.4.</li> <li>3.5.</li> <li>3.6.</li> <li>3.7.</li> <li>3.8.</li> <li>3.9.</li> <li>3.10.</li> </ul>	<ul> <li>Mapa 1. Sitios de muestreo del Lago</li></ul>	20 21 21 22 23 24 24 26 26
<ul> <li>3.1.</li> <li>3.2.</li> <li>3.3.</li> <li>3.4.</li> <li>3.5.</li> <li>3.6.</li> <li>3.7.</li> <li>3.8.</li> <li>3.9.</li> <li>3.10.</li> <li>3.11</li> </ul>	Mapa 1. Sitios de muestreo del Lago	20 21 22 23 24 24 26 26 27
<ol> <li>3.1.</li> <li>3.2.</li> <li>3.3.</li> <li>3.4.</li> <li>3.5.</li> <li>3.6.</li> <li>3.7.</li> <li>3.8.</li> <li>3.9.</li> <li>3.10.</li> <li>3.11.</li> </ol>	Mapa 1. Sitios de muestreo del Lago	20 21 21 22 23 24 24 26 26 26 27 28

3.12.	archivo con extensión .ASR de la muestra 1 a 20m de profundidad de la campaña 3, que contiene toda la información estadística de la
	muestra
3.13.	Curva de calibración obtenida para el Cr
3.14.	Curva de calibración obtenida para el Pb
3.15.	Curva de calibración obtenida para el As
3.16.	Extensión de calibración para elementos no medidos
4.1.	Concentraciones máximas en superficie
4.2.	Concentraciones mínimas en superficie
4.3.	Concentraciones máximas a 20 m de profundidad
4.4.	Concentraciones mínimas a 20 m de profundidad
4.5.	Mapa de interpolación espacial para el Cr en superficie. Campaña 1 $\   38$
4.6.	Mapa de interpolación espacial para el Cr a 20 m profundidad. Cam- paña 1
4.7.	Mapa de interpolación espacial para el As en superficie. Campaña 1 39
4.8.	Mapa de interpolación espacial para el As a 20 m de profundidad.
19	Mana de internolación espacial para el Ph en superficie. Campaña 1. 40
4 10	Mapa de interpolación espacial para el Ph a 20 m de profundidad
1.10.	Campaña 1
4.11.	Mapa de interpolación espacial para el Cr en superficie. Campaña 2. 41
4.12.	Mapa de interpolación espacial para el Cr a 20 m de profundidad.
1 12	Mapa de interpologión especial para el Ag en superficio. Compaña 2
4.14.	Mapa de interpolación espacial para el As a 20 m de profundidad.
	Campaña 2
4.15.	Mapa de interpolación espacial para el Pb en superficie. Campaña 2 43
4.16.	Mapa de interpolación espacial para el Pb a 20 m de profundidad.
_	Campaña 2
4.17.	Mapa de interpolación espacial para el Cr en superficie. Campaña 3 44
4.18.	Mapa de interpolación espacial para el Cr a 20 m de profundidad.
	Campaña 3
4.19.	Mapa de interpolación espacial para el As en superficie. Campaña 3 45
4.20.	Mapa de interpolación espacial para el As a 20 m de profundidad.
	Campaña 3
4.21.	Mapa de interpolación espacial para el Pb en superficie. Campaña 3 46
4.22.	Mapa de interpolación espacial para el Pb a 20 m de profundidad.
	Campaña 3

4.23. Interpolaciones espaciales de campañas C1, C2 y C3 en superficie	e y a
20m de profundidad de Cromo.	47
4.24. Interpolaciones espaciales de campañas C1, C2 y C3 en superficie	еуа
20m de profundidad de Arsénico	48
4.25. Interpolaciones espaciales de campañas C1, C2 y C3 en superficie	еуа
20m de profundidad de Plomo	49

# Resumen

En la actualidad se sabe que los metales pesados en concentraciones elevadas, son tóxicos para el ser humano y otras especies. Es común encontrar en aguas naturales metales como: Ni, Cu, Pb y Cr. Más de 45 elementos naturales son considerados metales pesados, sin embargo, el Pb, Cr, Cu y As son considerados nefrotóxicos (Franchini et al., 2005). En esta tesis se describe los resultados de evaluar las concentraciones de metales pesados nefrotóxicos, presentes en muestras de agua extraída de diferentes puntos del lago de Ilopango, en superficie y a 20m de profundidad, y comparándolas con normas de referencia para agua, con el objetivo de determinar el grado de contaminación presente en las muestras colectadas. Se trata de un monitoreo inicial que permitirá establecer la posibilidad de potabilizar sus aguas para consumo humano. Los resultados se obtuvieron a través de la aplicación de la técnica de Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total (TXRF), que permite cuantificar concentraciones elementales con una sensibilidad de menos de una parte por millón en los casos óptimos, y un error máximo del 10 % en la determinación de las concentraciones. Además, se determinó geográficamente el gradiente de las concentraciones de los metales pesados Cr, As y Pb presentes en el lago, aplicando QGIS (Quantum Geographic Information System) y el método de primeros vecinos. Los resultados iniciales indican una fuerte contaminación por Arsénico y Plomo, de hasta 27 y 38 veces mayor, respectivamente, que el límite establecido en el valor guía de la norma, por lo que la potabilización del agua de lago con métodos convencionales podría no ser recomendable.

# Introducción

El lago de Ilopango es de origen volcánico, mide  $8km \times 11km$ , tiene una superficie de 72  $km^2$  y una profundidad máxima de 230 m, lo que lo convierte en el lago más grande de El Salvador (S. v García, 2014). El lago provee de diferentes servicios como la recarga de acuíferos y el almacenamiento de agua, control de inundaciones, producción pesquera, turismo y recreación (Pérez y Pineda, 2012). Actualmente, la cobertura vegetal de la cuenca, está alterada debido a la enorme actividad humana que ejerce presión sobre este recurso, como la agricultura con agroquímicos, que lo contaminan por escorrentía, así como la actividad industrial en el entorno del lago de Ilopango. Otros elementos que influyen en el estado actual del lago es el desarrollo de complejos turísticos y habitacionales muy cercanos (S. y García, 2014). La Administración Nacional de Acueductos y Alcantarillados (ANDA), institución estatal encargada de la explotación de acuíferos y distribución de agua potable, y que ha iniciado la potabilización del lago de Ilopango, colectó datos de algunos elementos químicos contaminantes en años recientes, pero no ha hecho públicos los resultados de esta y otras investigaciones que ayuden a evaluar el impacto de la contaminación de este recurso.

Para la determinación de las concentraciones de los elementos en muestras de agua se emplea la técnica TXRF, a través del análisis espectral de las muestras de agua que relaciona el área de la curva definida por el número de cuentas para un valor de energía de la línea de emisión característica de un elemento específico, con el valor de concentración de un elemento conocido, como estándar interno (Ruiz, 2010; Stosnach, 2005). Para establecer los niveles de contaminación con base a los diferentes elementos identificados como Arsénico, Cromo, Plomo, Cobre, u otros se emplea el Reglamento UE-(2016) del Reglamento Europeo, que establece las concentraciones permisibles para el desarrollo de actividades como el consumo humano, uso agrícola, uso pecuario y estuarios. También se determinaron los metales pesados con mayor concentración en las muestras y se determinó el gradiente de las concentraciones de dichos metales pesados con la ayuda de QGIS3, el cual es un Sistema de Información Geográfico libre y de código abierto que permite diseñar mapas con una lista detallada de características y soporta numerosos formatos y funciones de datos de vector, datos de ráster y bases de datos, se utilizó el análisis de los vecinos más próximos como una figura para obtener una comprensión inicial del posible estado de los gradientes de concentración al momento del muestreo.

Este documento esta organizado por capítulos, el primero de los cuales plantea el problema central de estudio, mientras el segundo, contiene el marco teórico o fundamento teórico, el cual está dividido en secciones. En el capítulo III se presenta la propuesta metodológica y el diseño experimental para llevar a cabo las mediciones. En el capítulo IV se presentan la discusión y análisis de resultados de las concentraciones de los metales pesados Cr, Ni, Cu, Pb, Zn y As. También se determinó el gradiente de las concentraciones de dichos metales pesados. En el capítulo V se presentan las conclusiones y recomendaciones.

Se realizó un amplio estudio con trabajo de campo y de laboratorio con el objetivo de determinar los niveles de contaminación por metales pesados y determinar las concentraciones de Cr, Ni, Cu, Zn, As y Pb por medio de Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total, en muestras de agua recolectadas en el lago de Ilopango, El Salvador, tambien se pretende determinar los gradientes de las concentraciones de Cromo, Arsénico y Plomo, ademas de brindar información de parámetros como el Ph, conductividad y salinidad, entre otros, a fin que esta investigación pueda ser útil para un estudio detallado y continuo en el lago antes mencionado. La investigación referida explica, que los valores encontrados superan los 0.05 mg/L que es el máximo permitido para el Arsénico por el Reglamento UE-(2016) y 0.01 mg/L por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) y la Organización Mundial de la Salud (OMS).

# Capítulo 1

# Planteamiento del problema de estudio

## 1.1. Definición del problema

El desarrollo de la investigación, se centra en el estudio de la contaminación generada por metales pesados en el lago de Ilopango, considerando la naturaleza volcánica del lago y la contaminación antrópica determinando las concentraciones de Cr, Ni, Cu, Zn, As y Pb por medio de Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total, además de calcular los gradientes de las concentraciones de Cr, As y Pb. También se pretende determinar algunos parámetros de calidad del agua como: PH, conductividad, oxígenos disueltos, sólidos disueltos y salinidad. El desarrollo de esta investigación es importante porque permite conocer el nivel de contaminación por metales pesados y advierte sobre las posibilidades de potabilizar o no el agua del lago por métodos convencionales; además es importante para que a futuro se le dé mayor importancia al estudio del recurso hídrico y de la descontaminación de ríos y lagos debido a la falta de estudios relacionado con este tema.

¿Cuál es el nivel de contaminación por metales pesados y cuáles son las concentraciones de Cr, Ni, Cu, Zn, As y Pb en muestras de agua superficial recolectadas en el lago de Ilopango?

### **1.2.** Antecedentes

### 1.2.1. Estudios realizados por contaminación de metales pesados

Diversos estudios han sido realizado en El Salvador acerca de la contaminación del agua y suelos por metales pesados, esto implica, que existe una necesidad urgente de conocer el estado actual de los metales pesados en el lago de Ilopango, debido a que está siendo utilizado como una fuente hídrica para uso doméstico (Mena, 2015), concluye que el agua de dicho lago no es adecuada para ser potabilizada por métodos convencionales debido a valores altos en las concentraciones de metales pesados como boro, arsénico, níquel, y además, el agua del lago Ilopango no es apta para usos recreativos a excepción del sitio ubicado en el desagüe al Río Jiboa, sin embargo, (Colón-Ortiz, 2017), también destaca la contaminación del Lago de Ilopango por metales pesados, lo anterior, nos conlleva a reevaluar las concentraciones de metales pesados en el lago de Ilopango para tener un registro más actualizado de la contaminación presente.

Estudios aneriores revelan la presencia de metales pesados (cadmio, plomo, mercurio) y arsénico en pescados congelados de elevado consumo en el Ecuador (Senior, 2018). Mercurio, metilmercurio y otros metales pesados en peces de Colombia: Riesgo por ingesta (Vargas Licona y Marrugo Negrete, 2019).

Otro estudio referente a metales pesados es la determinación de contaminación por metales pesados en suelos de la zona rural del Bajo Lempa en base a sus estudios se observa que los niveles (concentración por muestra y estimación espacial) de contaminación en la zona del Bajo Lempa, debido a la presencia de metales pesados se encuentra por debajo de los límites que el autor toma como estándares, aunque él supone que estos límites no son tan realistas debido a las condiciones del entorno donde se han determinado son diferentes a las condiciones demuestra región, además de las limitantes temporales o del corto período en que se realizó el estudio incide en el resultado.(Ortiz, 2013).

Un trabajo similar al anterior pero aplicando otra técnica de Fluorescencia es Determinación de Contaminación por Metales Pesados Nefrotóxicos, en Suelos de áreas Rurales del Municipio de San Luis Talpa, entre los resultados encontrados se determinó las concentraciones (espacial y por muestra) de Cr, Cu y Zn, a través del análisis con Fluorescencia de Rayos X (Dispersión total), lo cual estableció que el valor de la concentración de los metales Cu y Zn superaban los límites establecidos por organismo internacionales (CCME) por un ligero valor, y para el Cr sus concentraciones resultaron por debajo del límite, su trabajo también corroboró con datos de MINSAL, en el estudio sobre la ERC que posee una causa desconocida y que ha sido para esta entidad un estudio. Un importante aspecto a resaltar es la limitante para determinar la existencia y concentración del Pb debido a procesos de análisis que no permitieron inferir sobre los puntos mencionados del Pb (Melara García, 2016).

### 1.3. Justificación

A nivel mundial existen diferentes problemas sociales, culturales, políticos y medioambientales que continuamente demandan nuestra atención, y ameritan investigación científica para su estudio. El tema de investigación que se pretende desarrollar está relacionado a la contaminación del lago de Ilopango va que en 2015 a través, de la gestión púbica se inició la extracción de agua del lago para abastecer la capital salvadoreña (Videla, 2015) y debido a ello se pretende analizar muestras de agua y verificar las concentraciones de metales pesados para que a futuro se le dé mayor importancia al estudio del recurso hídrico y la descontaminación de ríos y lagos, además de que, sin darse cuenta estarían siendo afectados por la falta de estudios relacionado con este tema. Son muchas las actividades que se desarrollan en el lago de Ilopango y es preocupante que los habitantes en las cercanías del lago utilicen la fuente hídrica para uso doméstico, agricultura y como agua de uso pecuario, además, la concentración de metales pesados en seres vivos es acumulativa. En 2008 se publicaron resultados de la presencia de algunos metales en los lagos de Ilopango, lago de Coatepeque y la laguna de Olomega, también en El Salvador, los resultados revelan la presencia de arsénico en la mayoría de estos cuerpos de agua, generada presumiblemente, por la interacción con fluidos orgánicos hidrotermales, debido a la naturaleza volcánica de la región (Bundschuh et al., 2008). El desarrollo de esta investigación permite conocer el nivel de contaminación del lago de Ilopango por metales pesados. Se advierte a los habitantes de la periferia del lago a evitar el consumo de dicha agua. concluye que el agua del lago no se puede potabilizar por métodos convencionales, además de señalar geográficamente las zonas con mayor presencia de metales pesados como cromo, arsénico y plomo.

### 1.4. Objetivos

### 1.4.1. General

Determinar los niveles de contaminación por metales pesados y las concentraciones de Cr, Ni, Cu, Zn, As y Pb por medio de Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total, en muestras de agua del Lago de Ilopango, El Salvador, determinar los gradientes de las concentraciones de Cr, As y Pb.

### 1.4.2. Específicos

- Determinar concentraciones de metales pesados en muestras de agua a través del análisis de Fluorescencia de Rayos X.
- Determinar cuál metal pesado contiene mayor concentración en la muestra de agua y contrastar los resultados obtenidos con estudios previos.
- Determinar los gradientes de las concentraciones de Cr, As y Pb.
- Determinación de parámetros de calidad del agua como PH, conductividad, oxígenos disueltos, sólidos disueltos y salinidad.

# Capítulo 2

# Marco Teórico

### 2.1. Conceptos

### 2.1.1. Metales Pesados

Los metales pesados, se definen en este estudio con base a la densidad, la cual debe ser mayor a los 5  $g/cm^3$ , y estos se encuentran disponibles en los ambientes naturales a diferentes concentraciones, lo cual no necesariamente representa un ambiente contaminado por metales pesados, y que a su vez no generan un riesgo. Los metales pesados pueden tener origen antropogénico, es decir, a partir de los desechos industriales, aguas residuales, fertilizantes y botaderos de basura a cielo abierto (Reyes Navarrete et al., 2012).

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. Los oligoelementos o micronutrientes se requieren en pequeñas cantidades, o cantidades trazas para las plantas y animales; todos ellos son necesarios para que los organismos completen su ciclo vital (García et al., 2002). En general, cuando los metales pesados como los oligoelementos llegan a superar cierto umbral de concentración en los suelos, éstos se vuelven tóxicos (García et al., 2002). Además, los metales pesados como oligoelementos en ciertas cantidades pueden ocasionar en los humanos enfermedades como la insuficiencia renal (Sabath y Robles-Osorio, 2012). Estos elementos resultan altamente tóxicos y presentan la propiedad de acumularse en los organismos vivos. Los elementos tales como el Cd, Hg, Pb, Sb, Bi, Sn y Ti son considerados como metales nefrotóxicos (Sabath y Robles-Osorio, 2012). Diversos autores (Montes et al., 2022; Senior, 2018; Tovar y Ortíz, 2014) consideran que los metales pesados nefrotóxicos son los siguientes:

- Plomo: es un componente natural de la corteza terrestre, y se encuentra comúnmente en los suelos, plantas y agua a niveles traza. La aparición de Pb metálico en la naturaleza es poco frecuente. A pesar de ser un elemento extraño al organismo, todos tenemos niveles de plomo acumulado. Se ha establecido que a mayor carga corporal de plomo, mayor daño renal. Se ha redefinido como nivel seguro 10 mg/dL (desde 1990), pero varios estudios afirman que se presenta daños en la salud a cantidades menores que esta.
- Arsénico: utilizado como pesticida en compuestos inorgánicos. Se presenta como vapor el anhídrido en ácido elevando su toxicidad. Muchos compuestos de As adsorben grandes cantidades en los suelos y son, por tanto, transportados sólo en distancias cortas en las aguas subterráneas y las aguas superficiales. El arsénico se asocia con daño de la piel, aumento del riesgo de cáncer, y problemas con el sistema circulatorio.
- Cromo: es uno de los metales pesados menos comunes y no se encuentra naturalmente en forma elemental, sino sólo en los compuestos. Las principales fuentes de contaminación por cromo incluyen las liberaciones derivadas de los procesos de electrodeposición y la eliminación de desechos que contienen Cr. La movilidad del Cr depende de las características de absorción del suelo, incluyendo el contenido de arcilla, el contenido de óxido de hierro, y la cantidad de materia orgánica presente. El Cr puede ser transportado por la escorrentía de aguas superficiales, en su forma soluble o precipitada. La mayoría de Cr liberado en aguas naturales se asocia a partículas, sin embargo, al final es depositado como sedimentos.
- Cobre: es un metal que ocurre naturalmente en el ambiente en rocas, el suelo, el agua y el aire. Es esencial para plantas y animales (incluso seres humanos). Las fuentes naturales de cobre incluyen el viento, partículas volcánicas, incendios forestales, brisa marina, y procesos biogénicos; mientras que las fuentes antropogénicas son: fundidoras, industria del hierro, estaciones de energía, minas de Cu y lodos de drenaje. El Cu se usa en la fabricación de fertilizantes, bactericidas, fungicidas, plaguicidas, sistemas de distribución de agua, preservadores de maderas, entre otros. En la atmósfera se encuentra asociado con las partículas sólidas y es a través de la sedimentación, deposición seca y lluvia que llega al suelo.
- Zinc: es un elemento maleable, químicamente activo, de color blanco q que puede aparecer en forma de silicato, sulfuro o carbonato, es metal insoluble en agua y soluble en alcohol y ácidos; se utiliza principalmente como un agente anti-corrosivo en productos de metal y se encuentra naturalmente en muchos alimentos y en el agua potable considerándose un elemento traza que es esencial

para la salud humana; la contaminación ambiental por zinc y sus efectos sobre sobre la población no son tan conocidos, sin embargo, cada vez se les encuentra en mayor concentración en las aguas subterráneas y de superficie.

- Níquel: es un elemento abundante que constituye cerca del 0.008 % de la corteza terrestre y 0.01 % de las rocas ígneas, se presenta en pequeñas cantidades en plantas y animales así como en agua de mar, petróleo y en la mayor parte de carbón, en la industria se le puede encontrar principalmente en el acero inoxidable, baterías recargables, turbinas y artefactos de uso domésticos.
- Cadmio: tiene una vida media mayor de 10 años en el organismo humano y se ha calculado que de la carga total corporal el 50 % se aloja en el riñón. Los contenidos de Cd en los suelos son relativamente bajos y la absorción en los vegetales es relativamente pobre, por lo que en condiciones normales de cultivo, no suele ser preocupante esta vía de entrada en la cadena alimenticia, pero si se pueden dar valores más elevados al utilizar fuentes de abonos fosforados ricos en Cd o bien residuos urbanos. El Cd se encuentra en el ambiente de lugares de trabajo que manipulen baterías, soldadura, pigmentos, etc., en aguas contaminadas; en lugares cercanos a centrales térmicos y quemaderos de basuras y particularmente en el tabaco. El Cd se encuentra presente en la mayoría de los alimentos siendo más abundante en moluscos y dentro de las carnes en hígados y en riñones.
- Mercurio: la intoxicación por mercurio suele ser accidental o por autolisis. El Hg es emitido a la atmósfera de numerosas fuentes naturales y antropogénicas, que puede ser depositado de fuentes emisoras o por transporte atmosférico seguido por la deposición en ecosistemas lejanos a la fuente emisora. En contraste a la mayoría de los metales, el Hg y muchos de sus compuestos tienen un carácter excepcional en el ambiente debido a su volatilidad y capacidad para la metilación.

### 2.2. Fundamentación teórica

#### 2.2.1. Interacción de los fotones con la materia

Cuando los rayos X se dirigen a un objeto, algunos de los fotones interactúan con las partículas de la materia y su energía puede ser absorbida o dispersada. Esta absorción y dispersión es llamada atenuación y es otro recorrido del fotón completamente a través del objeto sin interactuar.

La fracción de fotones que es transmitido a través de una placa infinitesimal de grosor dx sin interactuar con la materia es  $I_0(E) + dI(E)$ , además, la fracción de

fotones que interactúa con la placa es proporcional tanto a los Rayos X incidentes con intensidad  $I_0(E)$  como a la masa por unidad de área de la placa con densidad homogénea  $\rho$  y espesor infinitesimal dx (Jung y Thornton, 1997). Matemáticamente:

$$-dI(E) = \mu(E)I(E)\rho dx, \qquad (2.1)$$

sin embargo, se puede integrar a través de una integral inmediata, recordando que como límite de integración para dI(E) se toma como intensidad inicial a  $I_0$  que puede ser la intensidad directa desde el foco de emisión de rayos X, ya que, se asume que no hay pérdidas en el camino, dada esa asunción, la intensidad inicial también es la intensidad con la que toca la materia en el punto x = 0, siendo el punto donde penetran los rayos X, en general, la integración en ambos lados de la ec. 2.1 tiene como límites:

$$\int_{I_0}^{I(E)} \frac{dI(E)}{I_{(E)}} = -\int_0^x \mu(E)\rho dx,$$

la integral anterior requiere en principio conocer la homogeneidad de la placa, sin embargo, para efectos de aplicación se asume que  $\rho$  es una constante, luego, la integración es inmediata dando como resultado a

$$\ln\left(\frac{I(E)}{I_0}\right) = -\mu(E)\rho x,$$

al reacomodar la ecuación anterior, se tiene la Ley de Beer-Lambert:

$$I(E) = I_0 e^{-\mu(E)\rho x},$$
(2.2)

que su interpretación física consiste en que la intensidad de los rayos X decae exponencialmente a medida cruza la placa con grosor dx, en la figura 2.1 se puede ver el fenómeno de la interacción con la materia.

La fórmula que describe esta curva es la Ley de Beer-Lambert descrita en la eq. 2.2, la cual proporciona la intensidad de los fotones transmitidos a través del material, donde:

- $I_0$ : Intensidad inicial de los fotones, en el primer contacto con la materia (o la intensidad de salida desde el disparador de radiación)
- $\mu(E)$ : Coeficiente másico de atenuación (característico del material de la placa)
- x: Distancia recorrida por la radiación en el material de prueba.

El coeficiente másico de atenuación  $\mu(E)$  puede ser descrito como la suma de tres



Figura 2.1: Atenuación exponencial de la energía del fotón con la distancia recorrida en el material presentado en ref. (Skoog et al., 2008)

componentes principales:

$$\mu(E) = \tau(E) + \sigma_{coh}(E) + \sigma_{in}(E), \qquad (2.3)$$

cada componente está descrito a continuación:

- $\tau(E)$ : Coeficiente de absorcion fotoeléctrico.
- $\sigma_{coh}(E)$ : Coeficiente másico total de dispersión coherente.
- $\sigma_{in}(E)$ : Coeficiente másico total de dispersión incoherente para la energía E.

Puesto que el coeficiente de absorción fotoeléctrico incluye la probabilidad de ionización de todas las capas del átomo puede ser resumido como la suma de probabilidad de ionización por capa.

### 2.2.2. Fluorescencia de rayos X

La emisión de radiación electromagnética puede ocurrir cuando fotones y partículas interactúan con los átomos, con sus núcleos y/o electrones. Los fotones presentan la propiedad de interactuar con los electrones, también pueden interactuar con los núcleos. Cuando los fotones y neutrones interactúan con los núcleos, lo hacen en un solo proceso, desapareciendo luego del haz original. Las partículas cargadas, en cambio, lo hacen básicamente vía interacción coulombiana tanto con electrones como con núcleos atómicos en procesos de múltiples etapas (Sainz Fernández et al., 2015).

La emisión específicamente de rayos X se da cuando un electrón en un orbital es removido, esto se puede dar de varias formas: bombardear un blanco con electrones de alta energía, rayos X o partículas cargadas aceleradas. La energía para que el electrón sea expulsado del orbital atómico debe ser mayor que la energía de ligadura de dicho electrón al núcleo del átomo. Cuando un electrón de una capa interior es expulsado del átomo, otro electrón de una capa superior se transferirá a esta vacante recién formada. Es durante esta transición que un fotón puede ser emitido del átomo, con una energía que será igual a la diferencia de energías entre los dos orbitales ocupados por el electrón en transición (Sainz Fernández et al., 2015).



Figura 2.2: A la izquierda, el modelo clásico que muestra la producción de Bremsstrahlung. A la derecha, el espectro de emisión continuo de rayos X. Moussa Bounakhla and Mounia Tahri, X-Ray Fluorescence Analitycal Techniques.

Cada elemento tiene un espectro de energía característico único (espectro de fluorescencia) compuesto por las transiciones permitidas (estas transiciones dada por las reglas de selección) y las del átomo específico en el resultado de la excitación de rayos X. 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. Los subíndices de letras griegas con un número ( $\alpha_1$ ,  $\beta_2$ ) denota la subcapa atómica participando en la transición del electrón. 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 a 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 y Markowicz, 2001).

$$E_{mn} = R_H (Z - \sigma)^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right).$$
(2.4)



Figura 2.3: La transición del electrón y la línea espectral emitida en el átomo después de la ionización de la capa K. Arezki, Advanced Physics Laboratory.

Entre las propiedades de los rayos X, se destacan algunas:

- Se propagan en línea recta a la velocidad de la luz.
- No son afectados por campos eléctricos o magnéticos.
- Pueden ser reflejados, difractados y polarizados.
- Pueden afectar propiedades eléctricas de líquidos y sólidos.
- Pueden liberar electrones de capas profundas de los átomos.
- Pueden producir reacciones biológicas, como por ejemplo, dañar o matar células vivas o producir mutaciones genéticas.
- Son emitidos con espectros característicos de elementos químicos, por lo cual pueden ser utilizados para la caracterización de materiales.

#### 2.2.3. Reflexión total

La fluorescencia de rayos X por reflexión total (FRXT) es una técnica analítica para determinar las concentraciones de elementos presentes en una muestra. En la FRXT, la radiación primaria incide en ángulos pequeños (cercanos a la horizontal), 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 (Ruiz, 2010). Lo anterior se ilustra en la fig. 2.4.

La reflexión total de los Rayos X es similar a la de la luz, en el sentido que ambas son un tipo de radiación electromagnética y por consiguiente obedecen los mismos postulados de la óptica geométrica. En óptica de la luz, reflexión total es un efecto por el cual la luz, al pasar de un medio ópticamente más denso (índice de refracción más elevado) a un medio ópticamente más sutil, es reflejada de nuevo hacia el material con el índice de refracción más elevado, siempre y cuando el ángulo de incidencia en la capa límite no supere un determinado ángulo crítico  $\alpha_{crit}$ .



Figura 2.4: Reflexión total de la luz presentado en ref. (Nano., 2012)

### 2.2.4. Ángulo crítico

El ángulo crítico es aquel ángulo de refracción mayor a noventa grados medido desde la normal de la superficie entre dos medios, la ecuación es:

$$\cos\left(\alpha_{crit}\right) = \frac{n_1}{n_2},\tag{2.5}$$

donde:

- $\alpha_{crit}$ : ángulo crítico de la reflexión total.
- n<sub>1</sub>: índice de refracción del material ópticamente más sutil, (por ejemplo aire: n = 1).
- $n_2$ : índice de refracción del material ópticamente más denso (por ejemplo cuarzo: n = 1.544).



Figura 2.5: Reflexión total de la luz presentado en ref. (Nano., 2012)

Para la radiación X, todo material es ópticamente más sutil que el vacío, es decir, el índice de refracción es n < 1. Por lo que la reflexión total se dará en el vacío, es decir, al pasar los rayos X del vacío/aire al material. Lo expuesto anteriormente conlleva a que los ángulos críticos sean considerablemente menores que en la óptica de la luz. Por lo que se ha mencionado anteriormente, se entiende que el índice de refracción n es un parámetro decisivo a la hora de deducir las trayectorias que seguirán los haces de radiación reflejados y refractados.

El índice de refracción para los rayos X es un índice complejo. La idea básica para explicar esta diferencia con respecto a la luz, es la siguiente: se parte del hecho que los electrones enlazados al átomo, de manera cuasi-elástica, perciben el campo eléctrico oscilante de los fotones de rayos X y resuenan por la interacción con el haz primario. Como resultado, los electrones oscilantes, radian un fotón con una determinada diferencia de fase. La superposición de ambas radiaciones, altera la velocidad de fase de la radiación primaria. Esta alteración se traduce en una aparente modificación del índice de refracción, variando de su valor en el vacío  $n_{vac} = 1$ , en una pequeña cantidad  $\delta$  (Nano., 2012):

$$n^* = 1 - \delta, \tag{2.6}$$

 $n^*$  constituye la parte real de n. Si la absorción no puede ser despreciada debe de

tenerse en cuenta, de modo que el índice de refracción tiene que escribirse como una cantidad compleja. Convencionalmente, el índice de refracción n se define como:

$$n = n^* - i\beta, \tag{2.7}$$

Entonces  $\delta$  indica que la dispersión de los rayos X y  $\beta$  son una medida de la atenuación, ambos dependen de la longitud de onda de la radiación incidente.

$$\beta = \frac{\lambda}{4\pi} \cdot \mu \tag{2.8}$$

$$\delta = \frac{N_A}{2\pi} r \rho \frac{Z}{A} \lambda^2 \tag{2.9}$$

 $\mu$  es el coeficiente de absorción másico,  $N_A$  es el número de Avogradro, r es el radio del electrón,  $\rho$  es la densidad del material, Z es el número atómico y A es el número másico. Para los rayos X,  $\delta$  y  $\beta$  tienen valores muy pequeños,  $\delta$  es del orden de  $10^{-6}$  y  $\beta$  es aún menor. Por lo tanto, la parte real de n es siempre menor que 1, ya que los rayos X inciden desde el vacío (o aire) y sufrirán refracción al atravesar la interface entre el aire y el material (Valentinuzzi, 2008).

Por tanto, en los rayos X, reflexión total es un efecto por el cual los rayos X, al pasar de un medio ópticamente más denso (índice de refracción más elevado) a un medio ópticamente más sutil, es reflejada de nuevo hacia el material con el índice de refracción más elevado.  $n_1 = n^*$  y  $n_2 = 1$ 

$$\cos \alpha_{crit} = 1 - \delta \tag{2.10}$$

Desarrollando en serie el coseno, para valores pequeños del ángulo crítico, se tiene:

$$\alpha_{\rm crit} = \sqrt{2\delta} \tag{2.11}$$

Sustituyendo el valor de  $\delta$  en la ecuación anterior, el ángulo crítico puede escribirse como

$$\alpha_{crit} \approx \frac{1.65}{E} \sqrt{\frac{Z}{A}} \rho \tag{2.12}$$

De dicha ecuación, se pueden concluir dos puntos importantes:

Los fotones con determinada energía, son reflejados solo bajo cierto ángulo llamado: ángulo crítico.

Un reflector colocado a cierto ángulo, solo puede reflejar fotones cuya energía cumpla con la condición de reflexión total (Nano., 2012).

### 2.2.5. 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 (Van Grieken y Markowicz, 2001). Está dada por la siguiente expresión:

$$R = \begin{cases} 1, & \text{si } \alpha \le \alpha_c \\ \frac{\alpha - (\alpha^2 - \alpha_c)^{1/2}}{\alpha + (\alpha^2 - \alpha_c)^{1/2}}, & \text{si } \alpha \ge \alpha_c \end{cases}$$
(2.13)

En la figura 2.6 se muestra el comportamiento de la reflectividad  $R(\alpha)$  para distintos materiales alrededor de su ángulo crítico para rayos X.



Figura 2.6: Refletividad del Si, Ni y P<br/>t respecto a $\alpha 1$  de un haz de rayos X de Mo<br/> K $\alpha$ 

### 2.2.6. Intensidad de la señal de FRXT

En 1989 se dedujo una ecuación que expresa de manera general la distribución de intensidad de rayos  $X(I, (\alpha, z)$  dentro del campo XSW (Bedzyk et al., 1989). La ecuación es la siguiente:

$$I(\alpha, z) = I_0 \left[ 1 + R(\alpha) + 2\sqrt{R(\alpha)} \cos\left(\frac{2\pi z}{D} - \varphi(\alpha)\right) \right]$$
(2.14)

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. 2.13) el argumento de la función coseno es la fase entre ondas incidentes y reflejadas:  $2\pi z/D$  representa un distancia espacial y  $\varphi(\alpha)$  un desplazamiento de fase (éste solo ocurre en la región de reflexión total).

$$\varphi(\alpha) = \arccos\left[2\left(\frac{\alpha}{\alpha_c}\right)^2 - 1\right]$$
(2.15)

Entonces, si se coloca una muestra de grosor s, 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  $\alpha$ .

#### 2.2.7. Intensidad de la señal de fondo espectral

La intensidad del campo de ondas evanescentes que penetran en el reflector está dada por:

$$I(\alpha, z) = I_0 [1 + R(\alpha) + 2\sqrt{R(\alpha)}\cos(\varphi(\alpha))] \exp\left(-\frac{z}{z_e}\right)$$
(2.16)

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.

$$z_e = \frac{\lambda}{4\pi\sqrt{\delta}\left\{\left[(x^2 - 1)^2 + y^2\right]^{1/2} - (x^2 - 1)\right\}^{1/2}}$$
(2.17)

Para:

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

En la figura 2.7 se muestra el comportamiento de la penetración en función del ángulo crítico para diferentes materiales reflectores.

### 2.2.8. Geometría de excitación

El procedimiento para el análisis de muestras por FRXT consiste en secar una pequeña alícuota de solución sobre un medio homogéneo de superficie ópticamente plana. La muestra es excitada con un haz de rayos X con un ángulo de incidencia



Figura 2.7: Profundidad de penetración

menor al ángulo crítico, lo que corresponde a la máxima energía del espectro de excitación.

Con la técnica de FRXT, se pueden analizar todos los elementos con Z > 13 cuando se cuenta con las fuentes de excitación adecuadas (Ruiz, 2010).

Cuando ya se ha preparado la muestra, se debe colocar una pequeña cantidad de ésta (aproximadamente  $10\mu L$ ) sobre un 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. Ya que los efectos de reforzamiento y auto absorción se ven reducidos, las curvas de intensidad en función de la concentración son líneas rectas, cuya pendiente define la sensibilidad (Valentinuzzi, 2008)

$$S_{xl}^i = \frac{If_{xl}^i}{C_i} \tag{2.18}$$

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:



Figura 2.8: Diagrama del arreglo experimental. Modificado (R. y S., 2006)

$$S_{xl}^{i} = G \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} D_{x}^{i}(E)\tau_{x}^{i}(E)\omega_{x}^{i}(E)\Gamma_{xl}^{i}(E)d[1+R(E)]I_{0}(E)dE$$
(2.19)

En la ec. 2.19, G es un factor geométrico, D es el espesor de la muestra,  $\tau_x^i(E)$ es el coeficiente lineal de absorción fotoeléctrico en la capa x del elemento i a la energía E,  $\omega_x^i$  representa la producción de fluorescencia de la capa x del elemento i,  $\Gamma_{xl}^i$  la fracción de 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:

$$D_x^i = \begin{cases} 0, & \text{si} \quad E < E_x^i \\ 1, & \text{si} \quad E_x^i \le E \end{cases}$$
(2.20)

Siendo  $E_x^i$  la energía de ligadura.

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

$$C_x = C_{ref} \frac{I_x}{I_{ref}} \frac{S_{ref}}{S_x}$$
(2.21)

# Capítulo 3

# Metodología

### 3.1. Muestreo en el Lago de Ilopango

#### Localización y recolección de muestras

Las muestras se colectaron por muestreo simple en ocho puntos del Lago de Ilopango previamente determinados y localizados, para mapear su ubicación geográfica. El criterio de inclusión fue un muestreo de la evaluación de calidad de agua en el Lago de Ilopango en 2015 (Mena, 2015). Las muestras se recolectaron en la mañana, para cada uno los ocho puntos determinados, tanto en superficie como a 20m de profundidad, empleando un muestreador de profundidad tipo Van Dorn, de 5 litros. Se realizaron 3 campañas de recolección de muestras. Las muestras se recolectaron en botellas de 500 ml de polietileno preservadas con ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) con un pH aproximado de 2 (INECC-CCA, 2010). Luego de recolectar las muestras, se almacenaron a una temperatura cercana al 4°C, hasta ser llevadas al laboratorio para el procedimiento analítico.

Estaciones	Frente a:	Coord. N	Coord. W
E1	Comunidad San Agustín	$13^{\circ}41'54.4''$	89°01′0.8″
E2	Corrales de Peces	$13^{\circ}41'54.1''$	89°02′17″
E3	Turicentro Apulo	$13^{\circ}41'45.7''$	89°04′27.2″
E4	Desembocadura Río Chagüite y Joya Grande	13°40′14.3″	89°05′1.3″
E5	Cerros Quemados	$13^{\circ}40'8.2''$	89°02′59.5″
E6	San Juan Tepezontes	13°38′45.3″	89°02′20.1″
E7	Desagüe del Lago al Río Jiboa	13°39′59.9″	89°00′38.3″
E8	Santiago Texacuangos	13°39'12.6"	89°04′13.9″

Tabla 3.1: Puntos de recolección de muestras



Figura 3.1: Mapa 1. Sitios de muestreo del Lago (Mena, 2015)

## 3.2. Tratamiento y Análisis de muestras

### 3.2.1. Tratamiento de muestra para análisis con Reflexión Total

#### Pretratamiento de las muestras

Se prepararon 3 analitos de cada muestra, tomando 1 ml de cada una y depositándolo en un vial de 15 ml. Se le agregó 5  $\mu$ L de Galio (estándar interno, en concentración de 100 mg/L), y posteriormente se depositaron 10  $\mu$ L del vial, sobre un reflector acrílico, listo para el análisis.

### 3.3. Instrumentación

### 3.3.1. Reflectores

En FRXT, el portamuestras (reflectores) presenta un papel fundamental en la obtención de resultados óptimos del análisis, debe cumplir ciertos requisitos. Se utilizan medidas estándar habituales: Un diámetro de 30 mm y un espesor de 3 mm ( $\pm$  0.1 mm). Deben ser lo más puros que resulte posible desde el punto de vista químico. La superficie del portamuestras debe ser pulido, como mínimo, con calidad óptica; se ha preferido el uso del portamuestras de plexiglás debido al bajo costo.



Figura 3.2: Muestras de agua, luego de ser homogenizadas.



Figura 3.3: Cassete de medición con capacidad de 25 muestras.

Actualmente existen diferentes tipos de portamuestras, algunos con mejor calidad que otros

- 1. Cuarzo
- 2. Cristal de carbono
- 3. Zafiro
- 4. Cristal acrílico



Figura 3.4: Tipos de reflectores presentado en ref (Nano., 2012)

### 3.3.2. Fuente de rayos X

Para producir fluorescencia de rayos X, las muestras fueron excitadas con rayos X provenientes de una fuente de excitación directa de un tubo de rayos X, consiste en tubo de vidrio sellado al vacío que contiene un filamento de un material adecuado para la producción de electrones por emisión termoiónica, un ánodo y una ventana de berilio, se aceleran los electrones con un campo eléctrico y desaceleran en el ánodo. La región donde los electrones se desplazan debe ser evacuada para que estos no choquen con las moléculas del gas, por eso es necesario construir un vacío en el tubo. Los rayos X escapan del tubo en un punto especial que es particularmente transparente con una ventana de berilio (Nano., 2012).

El tubo de rayos X a utilizar es un tubo de cerámica metálica refrigerado por aire, con cátodo de wolframio puesto a tierra. El ánodo de molibdeno tiene alta tensión positiva. Para la pérdida de calor se utiliza un disipador de calor de cobre. En dirección al monocromador hay una abertura de 3 mm para la salida de la radiación efectiva. Con el objeto de garantizar una refrigeración lo más efectiva posible, el tubo de rayos X está rodeado por un canal de circulación con ventilador. Se genera


Figura 3.5: Tubo de rayos X presentado en ref (Nano., 2012)

radiación X con una energía máxima de 50 keV a una potencia máxima de 50 W. Posee un voltaje máximo de 50 kV y una corriente máxima de 1000  $\mu$ A. La ventana de berilio se encuentra a un lado del tubo, con un espesor de 100  $\mu$ m y una mancha focal de 1.2 x 0.1 mm<sup>2</sup> (Nano., 2012).

#### **3.3.3.** Detector semiconductor

La determinación selectiva de elementos en una mezcla, utilizando espectrometría de rayos X, depende de la resolución de las líneas espectrales emitidas por los distintos elementos en componentes separados. Este proceso requiere alguna forma de clasificación de energía o dispositivo de dispersión de longitud de onda. La espectrometría de energía dispersiva de rayos X se basa en la capacidad del detector para crear señales proporcionales a la energía del fotón de rayos X. La radiación X característica emitida por la muestra llega a un detector semiconductor tipo SDD por sus siglas en inglés: Silicon Drift Detector (Nano., 2012).

Al llegar la radiación (Rayos X en este caso con energía  $h\nu$ ) proveniente de la muestra hasta el detector, se generan portadores de carga: electrones de la banda de valencia pasan a la banda de conducción y viceversa, hasta que se logra un equilibrio entre esta corriente de difusión y una corriente de arrastre generada por el campo eléctrico E que se ha formado debido a cargas que se encuentran fijas. Estos pares electrón-hueco se equilibran en una zona cercana a la unión. Pueden ser desviados (drift), si se aplica un campo de alta tensión, y ser conducidos en una sola dirección dependiendo de la polarización. Son dirigidos hacia un electrodo para producir impulsos de carga que son amplificados (por un transistor de efecto de campo, JFET) y pasan por un procesamiento de señal digital para convertirlos en un voltaje de salida U(t) (Nano., 2012).



Figura 3.6: Principio del Detector de Deriva de Silicio. Presentado en ref (Nano., 2012)

## 3.4. Montaje experimental



Figura 3.7: Geometría de excitación presentado en ref. (Nano., 2012).

Los fotones de la fuente irradian la muestra. Los átomos en la muestra son excitados, y luego se desexcitan por la emisión de rayos X con energías propias de los elementos en la muestra. Las intensidades están relacionadas con la concentración de cada elemento en la muestra y con las probabilidades de excitación. Los rayos X característicos interactúan en el detector.

Cada rayo X libera un pulso de carga, proporcional a la energía depositada. La electrónica de procesamiento de señales mide la carga total (la energía total) de cada pulso, es decir, de cada uno de los fotones de rayos X individuales; hace una suma de los resultados de todas las interacciones en un histograma, que muestra el número

de eventos en cada una de las energías (espectro de energía). Los picos en el espectro corresponden a los elementos de la muestra. El número de los fotones de rayos X en cada pico es proporcional al número de átomos. El software de análisis en la PC detecta qué picos están presentes, encuentra la intensidad de cada pico, y calcula la concentración de cada elemento en la muestra.

Equipo	Especificación
Analizador multicanal	4096 canales
Detector	SDD (Silicon Drift Detector): Detector de Deriva de Silicio
Resolución M n ${\rm K}\alpha$	< 160  eV
Tubo de rayos X	Objetivo de Molibdeno
Óptica de rayos X	Monocromador multicapa

Tabla 3.2: Parámetros importantes del equipo presentado en ref. (Nano., 2012).

#### Monocromador

La función del monocromador es modificar la radiación del tubo de rayos X en su geometría y distribución espectral de tal forma que resulte óptima para la excitación por reflexión total. La formación del haz se lleva a cabo con la ayuda de un sistema de diafragmas hendidos y produce una anchura del haz en la zona de la muestra de aproximadamente  $7 \times 0,1$ mm<sup>2</sup>. El monocromador utilizado en el equipo de FRXT es multicapa de Mo (17.5 keV), W (33 keV) y Ag (24.9 keV).

La monocromatización de la radiación del tubo se lleva a cabo mediante la reflexión de Bragg en la multicapa. Las multicapas se componen de capas alternas de elementos ligeros y pesados o de sus combinaciones, como consecuencia de la estructura periódica de una multicapa, en la reflexión de rayos X, dependiendo del ángulo de incidencia, se producen superposiciones de fases con efectos de refuerzo y cancelación para determinadas longitudes de onda de la radicación incidente presentado en ref. (Nano., 2012).

$$n\lambda = 2 \, \mathrm{d} \sin v \tag{3.1}$$

Donde:

n	Un número entero
$\lambda$	Longitud de onda de la radiación X
d	Distancia entre las capas dobles

v El ángulo de incidencia de la radiación



Figura 3.8: Reflexión de Bragg en una multicapa presentado en ref (Nano., 2012)

## 3.5. Análisis cualitativos y cuantitativos

### 3.5.1. Análisis cualitativo

La figura 3.9 muestra la identificación de las líneas de emisión de los elementos presentes en una muestra.



Figura 3.9: Espectro de líneas características de FRXT de uno de los analitos de estudio con una muestra de agua con el software del equipo (spectra 7).

Luego de obtener los 144 espectros (48 espectros de cada campaña) de energía para cada analito con el equipo de FRXT, estos fueron exportados a AXIL de formato .SPX (formato que depende del software del equipo) a formato .ASCII para luego hacer la conversión respectiva del espectro a formato .SPE que es el formato que utiliza AXIL.

Luego de la conversión, los archivos con extensión .SPE deben ser calibrados, esto se hace por medio de la declaración de líneas características (mínimo dos líneas de los extremos del espectro de la zona de interés), para las muestra de agua recolectadas resultó factible declarar el cromo y el arsénico ya que se presume la presencia de altas concentraciones de dichos elementos en investigaciones previas. La  $K_{\alpha}$  del cromo, debido a que es el elemento más abundante en la investigación titulada "Estudio de metales pesados en el Lago de Ilopango, El Salvador" en 2015. Por otra parte el arsénico casi siempre está presente en muestra de agua. Además se agregó la línea  $K_{\alpha}$  del molibdeno, que proviene de la fuente de rayos X.



Figura 3.10: Espectro característico de la muestra 1 a 20 m de profundidad, las líneas  $K_{\alpha}$  y  $K_{\beta}$  del cromo están indicadas.

### 3.5.2. Declaracion de elementos de interés

El programa AXIL, posee una base de datos que permite declarar elementos de interés, en la siguiente tabla se detallan algunos elementos declarados en los espectros. Algunos declarados con la línea de emisión característica K y otros con la línea L.

Líneas de emisión K y L (keV)									
N. Atómico Elemento K $\alpha$ K $\beta$ L $\alpha$ L $\beta$									
24	Cr	5.412	5.924	0.573	0.511				
28	Ni	7.472	8.265	0.869	0.852				
29	Cu	8.041	8.904	0.930	0.950				
30	Zn	8.631	9.570	1.012	1.034				
33	As	10.532	11.722	1.282	1.317				
82	Pb	74.221	84.859	10.542	12.211				

Tabla 3.3: Elementos de interés declarados en los espectros de energía.

### 3.5.3. Extracción del ruido de fondo

El ruido de fondo, es debido a todos los efectos de dispersión que sufren los Rayos X al interactuar con la muestra, ruido que es constante en todos los espectros de esta investigación debido a que las muestras han sido recolectadas bajo condiciones similares. Este ruido de fondo puede ser eliminado mediante un ajuste, con un polinomio que se aproxime al ruido de fondo y se resta de los espectros. En este caso Smooth Filter con 15 iteraciones se ajustó muy bien al ruido de fondo.



Figura 3.11: ajuste del espectro de la muestra 1 a 20m de profundidad definiendo la forma del ruido de fondo con smooth filter.

#### **3.5.4.** Deconvolución de espectros

El ajuste en espectros consiste en una corrección en la desviación de la forma de los picos, que se observa poseen una forma gaussiana. Esto se hace por medio de valores numéricos, que estan almacenados en el software, estos valores son recalculados en un proceso iterativo a partir del espectro adquirido. Por tanto, se dice que el ajuste realizado es una deconvolución gaussiana. Al realizar las deconvoluciones a picos no muy grandes (ejemplo: K $\alpha$  y K $\beta$  del cromo), la desviación de la forma gaussiana pura a penas se hace evidente, se sabe que para picos muy grandes la desviación de la forma gaussiana pura se hace muy evidente, en dicho caso se observaría una anchura en los picos orientada el lado de baja energía de los picos y de igul forma. el ruido de fondo sería mayor en esas áreas. Esto ocurre debido a diversos factores: la recolección incompleta de las cargas en el detector, picos satélites que son picos muy cercanos a las líneas de energía características y que son producto del efecto Auger, etc. El programa AXIL usa una tabla almacenada de valores determinados experimentalmente, que son utilizados para hacer una comparación entre la forma del pico obtenida y la forma gaussiana pura (QXAS Quantitative X-ray Analysis System. IAEA. 2005).

Durante el desarrollo de la investigación se desarrollaron deconvoluciones gausianas con un número de 30 iteraciones, luego se generaron archivos con extensión .ASR, el cual contiene toda la información estadistica y física de las líneas características que se detectaron con la deconvolución.

#### 3.5.5. Error en las medidas de los espectros

Existen criterios de calidad a tomar en cuenta para saber si es correcto seleccionar como válidos ciertos elementos y no tener problemas con los valores encontrados en el proceso de cuantificación, entre ellos se tiene:

El valor del área bajo la curva del pico ajustado con la deconvolución Gaussiana para cada línea de cada elemento analizado, debe ser positiva y mayor a 3 veces el valor de la desviación estándar.

El valor individual de chi cuadrado generado en la estadística en el proceso de ajuste Gaussiano (para cada línea de interés), deben ser menor a 10 (idealmente 3).

Las áreas de los picos que resultaron negativas no fueron tomadas en cuenta en el proceso de cuantificación, ya que las áreas negativas aumentan el valor de chi cuadrado en todo el espectro.

					Show
AXIL II Spectro	8M-PC V3.00 um: E1P1C.SPE		11-18-2021	18:32:08 0.s	(1) (4) (Pg Up)
Fitting	g Region: cham	nels 233 - 512;	ChiSqr	= 5.0	<pg dn<br=""><home <fnd></fnd></home </pg>
Line	Ener. (KeV)	Peak area	st.dev.	Chi sq	(Esc)
Cr-Ka	5.412	10451. ±	173.	10.79	
Mn-Ka	5.895	814. ±	133.	6.69	GO
Fe-Ka	6.399	1772. ±	128.	2.11	CANCE
Ni-Ka	7.472	-170. ±	88.	1.23	
Cu-Ka	8.041	340. ±	85.	3.31	
Zn-Ka	8.631	2166. ±	97.	9.12	
Ga-Ka	9.243	582. ±	93.	4.86	
As-Ka	10.532	3339. ±	111.	5.43	

Figura 3.12: archivo con extensión .ASR de la muestra 1 a 20m de profundidad de la campaña 3, que contiene toda la información estadística de la muestra.



Figura 3.13: Curva de calibración obtenida para el Cr.



Figura 3.14: Curva de calibración obtenida para el Pb.



Figura 3.15: Curva de calibración obtenida para el As.

Para la calibración se utilizó un ajuste de regresión llamado "Robust Regression", dicho ajuste se basa en excluir los puntos que están muy desviados de la curva. La calibración se realiza mediante el cálculo de las sensibilidades relativas de todos los elementos cuyas concentraciones y áreas de pico se guardan en un archivo .CAL, junto al cálculo de las sensibilidades que se pueden utilizar para el análisis de muestras desconocidas. Para continuar con el procedimiento de calibración, la calibración debe extenderse para elementos no medidos mediante una extensión por un ajuste matemático (Seneviratne et al., 2005).

Para la técnica de fluorescencia de rayos x por reflexión total, la extensión de calibración se realiza mediante un ajuste polinomial de las sensibilidades relativas de las líneas K y L. Con la selección del primer elemento y el último elemento se fuerza al programa a extrapolar elementos que no están disponibles para la calibración y se encuentran en las muestras con sus concentraciones bien descritas por elementos vecinos (Aguilar, 2018).



Figura 3.16: Extensión de calibración para elementos no medidos.

### 3.5.6. Análisis cuantitativo

Luego se procede a cuantificar, por lo cual se toma en cuenta la cantidad del estándar interno que se adiciono a las muestras de agua. La cuantificación es llevada a cabo con un fichero de calibración el cual se elaboró específicamente para el estudio de muestras de agua. Dicho proceso dará como resultado un archivo con extensión .ARP el cual contiene las concentraciones de los elementos de interés. El método de cuantificación con estándar interno utiliza una curva de calibración, basada en la medición de espectro de una muestra multielemental, para llevar a cabo dicha curva de calibración, se necesita como mínimo 3 elementos con concentraciones conocidas. A partir de estos datos se genera una curva de calibración, y para elementos que no estén contenidos, sus valores pueden interpolarse y extrapolarse. Se realizó un análisis de regresión para el elemento estándar. En FRXT, la proporción de la intensidad de un elemento de interés y la intensidad del elemento como estándar interno vs la concentración del elemento de interés, muestra un comportamiento lineal. Esta linealidad se puede encontrar para un rango de varios órdenes de magnitud para las concentraciones de varios elementos, siempre y cuando el espesor de la muestra pueda ser considerado aproximadamente delgado (Seneviratne et al., 2005).

### 3.5.7. Medición de muestras desconocidas

Con la calibración realizada y la extensión de la misma, se realizó la cuantificación de los elementos de interés en las muestras. Se establece la calibración y se procede a realizar el análisis de cada muestra. Es necesario declarar la corriente de tubo de rayos x, (1000 micro A) y la concentración del estándar interno agregado en cada muestra (100mg/L). Finalmente se obtiene el análisis de la cuantificación en un archivo .ARP

Analysed elements						
Element	counts	compound	conc. ppm			
Cr Ka	$0\pm 1$	$\operatorname{Cr}$	$\ll 0,249$			
Ni Ka	$213 \pm 63$	Ni	$0,408 \pm 0,121$			
Cu Ka	$312 \pm 62$	Cu	$0,\!501\pm0,\!160$			
Zn Ka	$1160 \pm 68$	Zn	$1,790 \pm 0,224$			
Pb La	$1745\pm75$	Pb	$2,735 \pm 0,241$			

Tabla 3.4: Ejemplo de archivo con extensión .ARP que contiene la información estadística de conteo y las concentraciones de los elementos medidos de la muestra de superficie del punto 8 de muestreo de la campaña 3.

# Capítulo 4

# Discusión y análisis de resultados

## 4.1. Concentraciones permisibles de As y Pb

Límites máximos permisibles en agua					
Uso/metal pesado As (mg/L) Pb(mg/I					
Consumo humano	0.050	0.050			
Agua Marina y de estuarios	0.050	0.010			
Agua de uso agrícola	0.100	0.050			
agua de uso pecuario	0.200	0.050			

Tabla 4.1: Límites máximos permisibles de concentración de metales pesados en agua (CODEX, 1995).

## 4.2. Concentraciones de Ni, Cu, Zn, As y Pb.

En la presente investigación se planteó principalmente conocer las concentraciones de metales pesados en el lago de Ilopango tanto en superficie como a 20m de profundidad, concentraciones que se ven reflejadas en los siguientes gráficos.



Figura 4.1: Concentraciones máximas en superficie.



Figura 4.2: Concentraciones mínimas en superficie.



Figura 4.3: Concentraciones máximas a 20 m de profundidad.



Figura 4.4: Concentraciones mínimas a 20 m de profundidad.

Los valores de concentración para arsénico en la campaña 1, presentan un mínimo de 1.4 mg/L y un máximo de 3.0 mg/L, mientras que para el plomo se registra un valor mínimo de 1.9 mg/L y un máximo de 4.9 mg/L, siendo el valor guía de 0.05mg/L para el arsénico y para el plomo, en cuanto al consumo humano se refiere. Es decir, el mínimo del arsénico supera 27 veces el valor guía para consumo humano, mientras el mínimo del plomo, lo supera en 38 veces. Las concentraciones mínimas del arsénico y el plomo para la campaña 2 fueron 0.8 mg/L para ambos elementos,

mientras que los máximos fueron de 3.2 mg/L, y 4.0 mg/L para el arsénico y plomo respectivamente. En el caso del cromo se observa un valor mínimo de 3.7 mg/L y un máximo de 27 mg/L siendo el metal pesado con mayor presencia en las muestras recolectadas, concentraciones que superan por mucho el valor guía de la norma.

En la campaña 3, las concentraciones máximas de arsénico y plomo fueron ambas de 3.1 mg/L en superficie y las concentraciones mínimas fueron de 1.7 mg/L y 1.9 mg/L para el arsénico y el plomo respectivamente, dichos valores mínimos equivalen a 34 veces el mínimo permisible para el arsénico y 38 veces para el plomo según la norma. A profundidad los valores en las concentraciones máximas de As y Pb se mantienen altos, siendo de 2.1 mg/L y 2.7mg/L respectivamente, superando los niveles permitidos para agua de consumo humano, cabe destacar que dichos valores fueron superados en las 3 campañas realizadas entre marzo y noviembre de 2021.

### 4.2.1. Interpolación Espacial de los elementos determinados.

A continuación se presentan los mapas de las distribuciones espaciales de las concentraciones de los metales pesados tales como Cr, As y Pb, el método utilizado para interpolar las concentraciones fue el de los vecinos más próximos. Se crearon 6 mapas por cada campaña de los elementos más nocivos a la salud como lo son el As y el Pb y se incluye el Cr por ser el elemento de mayor presencia en las muestras de agua recolectadas en los 8 puntos de interés en el Lago de Ilopango.

## 4.2.2. Interpolación Espacial de Cr, As y Pb Campaña 1.



Figura 4.5: Mapa de interpolación espacial para el Cr en superficie. Campaña 1.



Figura 4.6: Mapa de interpolación espacial para el Cr a 20 m profundidad. Campaña 1.



Figura 4.7: Mapa de interpolación espacial para el As en superficie. Campaña 1.



Figura 4.8: Mapa de interpolación espacial para el As a 20 m de profundidad. Campaña 1.



Figura 4.9: Mapa de interpolación espacial para el Pb en superficie. Campaña 1.



Figura 4.10: Mapa de interpolación espacial para el Pb a 20 m de profundidad. Campaña 1.

## 4.2.3. Interpolación Espacial de Cr, As y Pb campaña 2.



Figura 4.11: Mapa de interpolación espacial para el Cr en superficie. Campaña 2.



Figura 4.12: Mapa de interpolación espacial para el Cr a 20 m de profundidad. Campaña 2.



Figura 4.13: Mapa de interpolación espacial para el As en superficie. Campaña 2.



Figura 4.14: Mapa de interpolación espacial para el As a 20 m de profundidad. Campaña 2.



Figura 4.15: Mapa de interpolación espacial para el Pb en superficie. Campaña 2.



Figura 4.16: Mapa de interpolación espacial para el Pb a 20 m de profundidad. Campaña 2.

## 4.2.4. Interpolación Espacial de Cr, As y Pb campaña 3.



Figura 4.17: Mapa de interpolación espacial para el Cr en superficie. Campaña 3.



Figura 4.18: Mapa de interpolación espacial para el Cr a 20 m de profundidad. Campaña 3.



Figura 4.19: Mapa de interpolación espacial para el As en superficie. Campaña 3.



Figura 4.20: Mapa de interpolación espacial para el As a 20 m de profundidad. Campaña 3.



Figura 4.21: Mapa de interpolación espacial para el Pb en superficie. Campaña 3.



Figura 4.22: Mapa de interpolación espacial para el Pb a 20 m de profundidad. Campaña 3.

Los siguientes grupos de imágenes muestran las interpolaciones de Cr,As y Pb, Cada fila muestra la interpolación de la campaña 1,2 y 3 en superficie y debajo de cada una de ellas se coloca la interpolación espacial de las concentraciones del mismo elemento a 20 m de profundidad.



Figura 4.23: Interpolaciones espaciales de campañas C1, C2 y C3 en superficie y a 20m de profundidad de Cromo.

En la figura 4.23, se observa que en la campaña 2 a 20 m de profundidad hay

una mayor contaminación por cromo, la mayoría de Cr liberado en aguas naturales se asocia a partículas que al final es depositado como sedimento, ademas se observa que la contaminación por cromo en superficie en las tres campañas se da a las orillas del lago en los puntos 6 de la campaña 1, es decir, frente a San Juan Tepezontes, en el punto 8 de la campaña 2 frente a Santiago Texacuangos y en el punto 1 de la campaña 3 frente a la comunidad San Agustín; es importante identificar dichas zonas ya que se sabe que el cromo es uno de los metales pesados menos comunes y solo se encuentra en compuestos. Las principales fuentes de contaminación por cromo incluyen la liberación de derivados de los procesos de electrodeposición y la eliminación de desechos que contienen cromo, ademas de ello el cromo puede ser transportado por la escorrentía de aguas superficiales.



Figura 4.24: Interpolaciones espaciales de campañas C1, C2 y C3 en superficie y a 20m de profundidad de Arsénico.

En la figura 4.24, se presentan las interpolaciones espaciales de las concentraciones de Arsénico en el lago de Ilopango, cabe señalar que en el punto de muestreo número 5 que corresponde a Cerros Quemados solo en la campaña 3 a 20 m de profundidad se encontraron valores máximos de concentraciones de As, mientras que en el resto de interpolaciones estos valores máximos los encontramos frente a Comunidad San Agustín, Corrales de peces, Turicentro Apulo, frente a desembocadura de Río Chagüite y Joya Grande y Frente a San Juan Tepezontes; cabe señalar que el arsénico es utilizado como pesticida y muchos compuestos de As se absorben en grandes cantidades en suelos y por tanto, son transportados en aguas subterráneas y las aguas superficiales y se debe recordar que el As aumenta el riesgo de cáncer y problemas con el sistema circulatorio.



Figura 4.25: Interpolaciones espaciales de campañas C1, C2 y C3 en superficie y a 20m de profundidad de Plomo.

En la figura 4.25, se muestra que en la campaña 1 tanto a profundidad como en superficie una menor contaminación por plomo ya que dichas muestras se tomaron a mediados de marzo de 2021 cuando no se tenían muchas precipitaciones, a pesar de ser época lluviosa; en la campaña 2 y 3 tanto en profundidad como en superficie se observa un considerable aumento en los niveles de contaminación por plomo ya que el plomo es un componente natural de la corteza terrestre, y se encuentra comúnmente en los suelos, plantas y agua a niveles traza; además en 2008 se publicaron resultados de la presencia de algunos metales pesados en el Lago de Ilopango, generada presumiblemente, por la interacción con fluidos orgánicos hidrotermales, debido a la naturaleza volcánica de la región. (Bundschuh et al., 2008).

## 4.3. Calidad de agua del Lago de Ilopango

En cada uno de los 8 puntos se evaluaron parámetros de calidad del agua por muestreo simple con equipo multiparámetro Aquameter, se recolectaron datos puntuales como la temperatura del ambiente, PH, conductividad, oxígenos disueltos, salinidad, entre otros.

Temp (C): Temperatura en grados Clesius.
PH: Alcalinidad o acidez.
ORP: Potencial de Reducción de la Oclusión mV
DO: Oxígeno Disuelto % sat y mg/L
EC: Conductividad eléctrica (mv).
RES: Resistividad con unidades de Ohms.cm.
TDS: Sólidos disueltos en unidades de mg/L

SAL: Salinidad en unidades PSU (Unidades prácticas de salinidad): Relación de conductividad de agua de mar a una solución de KCl estándar.

El Lago de Ilopango presenta condiciones alcalinas cuyos valores de PH oscilan entre los 8.3 y 8.5. Los valores de Oxígenos disueltos varían entre 6.1 a 7.8 mg/L con condiciones muy buenas para la vida acuática. (Mena, 2015). La conductividad varía entre 1887 y 1987  $\mu$ S/cm, lo que indica un alto contenido de sales disueltas, y puede ser ocasionado por el ingreso de aguas termales. Los valores de sólidos disueltos varian entre 1226 y 1359 mg/L siendo el valor máximo de 500mg/L, lo anterior puede ocasionar efectos laxantes en personas que consumen agua de dichas aguas del lago (Mena, 2015).

Calidad del agua								
Est.	PH	ORP	DO(mg/L)	EC(uS/cm)	TDS(mg/L)	SAl(PSU)		
E1	$8{,}51\pm0{,}01$	$142 \pm 19$	$7\pm1$	$1981 \pm 22$	$1287 \pm 14$	$0,\!98\pm0,\!03$		
E2	$8,\!49\pm0,\!01$	$153 \pm 15$	$6,1\pm0,3$	$1987 \pm 5$	$1291 \pm 4$	$0,98\pm0,01$		
E3	$8,3\pm0,6$	$146 \pm 13$	$7\pm1$	$2091 \pm 41$	$1359 \pm 26$	$1,\!06\pm0,\!02$		
E4	$8,4 \pm 0,7$	$149 \pm 11$	$7,1\pm0,3$	$2010 \pm 24$	$1345 \pm 21$	$1,\!03\pm0,\!02$		
E5	$8{,}43 \pm 0{,}04$	$185 \pm 15$	$7,8\pm0,6$	$1887\pm7$	$1226 \pm 4$	$0,\!93\pm0,\!01$		
E6	$8,5 \pm 0,1$	$173 \pm 12$	$7,7\pm0,5$	$1976\pm10$	$1284\pm7$	$0,97\pm0,01$		
E7	$8,4 \pm 0,5$	$154 \pm 17$	$7,4\pm0,7$	$1983 \pm 26$	$1288 \pm 16$	$0,\!98\pm0,\!02$		
E8	$8,\!49\pm0,\!01$	$173 \pm 17$	$7,8\pm1,1$	$1980 \pm 21$	$1286 \pm 13$	$0,\!98\pm0,\!01$		

Tabla 4.2: Muestreo de calidad del agua con equipo multiparámetro Aqualink

# Capítulo 5

# **Conclusiones y recomendaciones**

## 5.1. Conclusiones.

Se ha logrado determinar las concentraciones de metales pesados como el Cr, Ni, Cu, Zn, As y Pb, en muestras de agua del lago de Ilopango, lo que permite concluir y reafirmar el alto nivel de contaminación por metales pesados de dicho lago.

La determinación de las concentraciones de metales pesados en muestras de agua del lago de Ilopango, tanto de superficie como de profundidad, indica elevados niveles de concentración para el Arsénico, Plomo y Cromo, lo cual debería ser motivo de alarma, por cuanto los niveles de contaminación por estos tres metales. La concentración mínima del As para la campaña 1 supera 27 veces el valor guía para consumo humano, mientras que para el plomo lo supera 38 veces el valor guía establecido por el Codex UE-(2016), para diferentes usos del agua. La presencia de dichos metales en concentraciones tan altas en el sistema, representa, además de un serio problema ambiental, una clara amenaza a la salud pública por todos los servicios ecosistemáticos y económicos que este sistema acuático presta.

Particularmente, es posible concluir que, la calidad del agua del lago de Ilopango podría no ser adecuada para su potabilización, debido a las altas concentraciones de los metales pesados identificados, ya que superan el 0.05mg/L del arsénico y plomo, establecido como valor guía para consumo humano, a menos que se empleen métodos particulares de descontaminación, como la fotocatálisis, y otras, además de los procedimientos normales utilizados para potabilizar agua de consumo humano. La calidad del agua del Lago de Ilopango, en condiciones actuales no es adecuada para uso agrícola o pecuario, ya que los valores encontrados superan también los límites establecidos de 0.1mg/L para el arsénico y 0.05mg/L para el plomo.

Se logró determinar los gradientes de concentraciones espaciales de cromo, siendo

este el metal con mayor presencia en las muestras de agua de profundidad y de superficie.

Las interpolaciones espaciales indican un alto nivel de contaminación por cromo en aguas superficiales a las orillas del lago frente a zonas densamente pobladas, esto es importante ya que las principales fuentes de contaminación por cromo incluyen la liberación de derivados de los procesos de electrodeposición y la eliminación de desechos que contienen cromo, además que el cromo es uno de los metales pesados menos comunes y solo se encuentran en compuestos.

Las interpolaciones espaciales del arsénico señalan mayor presencia de este metal a las orillas del lago en las tres campañas tanto en superficie como a 20 m de profundidad, frente al Turicentro Apulo, corrales de peces y comunidad San Agustín; es importante señalar que el arsénico aumenta el riesgo de cáncer y problemas en el sistema circulatorio.

En la secuencia de mapas de la figura 4.25 de las interpolaciones espaciales de plomo se observa un mayor aumento en las concentraciones de plomo en las campañas 2 y 3 tanto en superficie como a 20 m de profundidad, ya que el plomo es un componente natural de la corteza terrestre, y se encuentra comunmete en sulos, plantas y agua a niveles traza, ademñas de contaminación por metales pesados presumiblemente generada por interacción de fluidos orgánicos hidrotermales, debido a la naturaleza volcánica del mismo.

La calidad de agua del lago de Ilopango podría no ser adecuada para riego sin restricciones, debido a los valores por encima de los sugeridos en las guías para PH, conductividad.

La conductividad varía entre 1887 y 1987  $\mu$ S/cm, siendo el valor guía 750 $\mu$ S/cm lo que indica un alto contenido de sales disueltas, y puede ser o casionado por el ingreso de aguas termales.

Los valores de Oxígenos disueltos varían entre 6.1 a 7.8 mg/L con condiciones muy buenas para la vida acuática.

Los valores de sólidos disueltos varian entre 1226 y 1359 mg/L siendo el valor máximo de 500mg/L, lo anterior puede ocasionar efectos laxantes en personas que consumen agua de dichas aguas del lago (Mena, 2015).

El agua del Lago de Ilopango presenta limitaciones para el desarrollo de vida

acuática debido que ningún sitio cumple con las características necesarias de calidad de agua, debido a los valores por encima de las guías sugeridas para sólidos disueltos totales (Mena, 2015).

El problema es mayor de lo que se piensa ya que en el lago se practica la crianza de peces, y según algunos estudios, los peces presentan una alta capacidad de bioacumular cadmio, arsénico, cromo y mercurio (Senior, 2018), así como por la intensa y variada actividad humana, en las aguas del lago y sus riveras.

## 5.2. Recomendaciones.

Es recomendable hacer uso de otra técnica para dicho análisis, como espectroscopía de absorción atómica, fluorescencia de rayos x por dispersión de energía, entre otros, con el objetivo de validar las concentraciones determinadas y las concentraciones de los elementos no medidos como el mercurio y el cadmio.

Las concentraciones máximas de plomo fueron de 4.9 mg/L dicho valor supera 98 veces el valor guía de 0.05mg/L que es la concentración permisible de plomo en agua para consumo humano, de igual forma, profundizar en los efectos sobre la salud debido al Pb, movilidad, etc.

Es necesario realizar en el lago, monitoreos permanentes para identificar la variación y movilidad de los contaminantes identificados en este estudio y mapear los resultados para comprender el comportamiento en los cambios de las concentraciones de los elementos de interés.

Se recomienda tener en cuenta el tamaño del lago para definir una mayor cantidad de puntos de muestreo que ayuden a visualizar mejor la distribución espacial de los metales pesados a estudiar.

El tipo de muestreo que se ha de realizar, queda condicionado a la investigación, en esste caso se realizó un muestreo simple, en puntos previamente establecidos en base a una investigación ya desarrollado en 2015 referente a la calidad del agua del lago de Ilopango, con el fin de corroborar datos obtenidos en dicha investigación, gracias a ellos se observa un incremento considerable en concentraciones de plomo y arsénico. Investigar a fondo los daños que causa a la salud el consumo de agua en concentraciones de plomo, arsénico y cromo por encima del nivel máximo permisible en zonas aledañas al lago de Ilopango, lago de Coatepeque y la laguna de Olomega, y otros, ya que según estudios publicados en 2008 se revela la presencia de arsénico en la mayoría de los cuerpos de agua de El Salvador,(Bundschuh et al., 2008; Lopez et al., 2009).

Se recomienda el análisis de parámetros de calidad del agua cada vez que se determinen concentraciones de metales pesados y ver que relación guarda el PH, conductividad, oxígenos disueltos y sólidos disueltos con dichas concentraciones ya que para este estudio no se tenía el equipo necesario para analizar la calidad del agua respecto a las concentraciones obtenidas con XRTF.

# Referencias bibliográficas

- Aguilar, J. V. (2018). Determinación del nivel de contaminación por metales pesados nefrotóxicos en muestra de suelo, a través del análisis de sus concentraciones y distribución geográfica, en comunidades agrícolas del cantón guayapa abajo en la zona costera del país. Universidad de El Salvador.
- Bedzyk, M., Bommarito, G., y Schildkraut, J. (1989). X-ray standing waves at a reflecting mirror surface. 62(12):1376.
- Bundschuh, J., Pérez Carrera, A., y Litter, M. (2008). Distribución del arsénico en las regiones ibérica e iberoamericana. *CYTED*.
- CODEX, S. (1995). Norma General del Codex para los contaminantes y las toxinas presentes en los alimentos y piensos. pp. 1–48.
- Colón-Ortiz, A. J. (2017). Estudio de metales pesados en el lago de Ilopango, El Salvador. *Repositorio*.
- Franchini, I., Alinovi, R., Bergamaschi, E., y Mutti, A. (2005). Contribution of studies on renal effects of heavy metals and selected organic compounds to our understanding of the progression of chronic nephropathies towards renal failure. 76(Suppl 2):58–67.
- García, C., Moreno, J., Hernández Fernández, M. T., y Polo, A. (2002). Metales pesados y sus implicaciones en la calidad del suelo. *Repositorio*.
- INECC-CCA (2010). Manual de métodos de muestreo y preservación de muestras de las sustancias prioritarias para las matrices del PRONAME: México, p.55. .
- Jung, M. C. y Thornton, I. (1997). Environmental contamination and seasonal variation of metals in soils, plants and waters in the paddy fields around a Pb Zn mine in Korea. 198(2):105–121.
- Lopez, D., Ramson, L., Monterrosa, J., Soriano, T., Barahona, J., y Bundschuh, J. (2009). Volcanic pollution of arsenic and boron at Ilopango lake, El Salvador. pp. 129–143.

- Melara García, O. A. (2016). Determinación de contaminación por metales pesados nefrotóxicos, mediante fluorescencia de rayos x, en suelos de áreas rurales del municipio de San Luis Talpa. Universidad de El Salvador.
- Mena, Z. (2015). Evaluación de la calidad del agua, lago de Ilopango. Dirección General del Observatorio Ambiental, El Salvador.
- Montes, G. H. E., Montoya, J. T., y Negrete, J. L. M. (2022). Metales pesados (Hg, As, Cd, Zn, Pb, Cu, Mn) en un trayecto del río cauca impactado por la minería de oro. 19(37):9–9.
- Nano., B. (2012). Manual de usuario. Berlín, Alemania. S2 Picofox.
- Ortiz, H. (2013). Determinación de contaminación por metales pesados en suelos de la zona rural del bajo Lempa por medio de Fluorescencia de Rayos x. Universidad de El Salvador.
- Pérez, C. A. y Pineda, K. C. (2012). Investigación de la presencia de litio por fotometría de llama en muestras de agua provenientes de la zona noroeste de la isla Chachagaste del lago de Ilopango. Tesis de Licenciatura en Química y Farmacia. Universidad de El Salvador.
- R., S. y S., U. (2006). Introduction to X-ray Fluorescence Analysis (XRF. .
- Reyes Navarrete, M. G., Alvarado De La Peña, A. I., Antuna, D. M., García Vargas, A., González Valdez, L. S., y Vázquez Alarcón, E. d. C. (2012). Metales pesados: importancia y análisis. *Repositorio*.
- Ruiz, R. F. (2010). Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total (TXRF): una gran desconocida. pp. 5–12. Real Sociedad Española de Química.
- S., A. E. y García, E. R. (2014). Determinación de la presencia de cromo hexavalente en muestras de agua del lago de Ilopango por el método de absorción atómica. Tesis de licenciatura en Química y Farmacia. Universidad de El Salvador.
- Sabath, E. y Robles-Osorio, M. L. (2012). Medio ambiente y riñón: nefrotoxicidad por metales pesados. 32(3):279–286.
- Sainz Fernández, Carlos and others (2015). Puesta a punto de un equipo de fluorescencia de rayos x portátil con fuentes radiactivas: Aplicaciones medioambientales. *Repositorio*.
- Seneviratne, S., Waduge, V., y Hadagiripathira, L. (2005). X-ray fluorescence in IAEA Member States: Sri Lanka [X-ray fluorescence in the IAEA and its Member States]. *Repositorio*.

- Senior, W. (2018). Metales pesados en organismos marinos en las costas de Ecuador. Universidad de Oriente, Venezuela.
- Skoog, D. A., Holler, F. J., y Nieman, T. A. (2008). Principios de análisis instrumental. *Repositorio*.
- Stosnach, H. (2005). Environmental trace-element analysis using a benchtop total reflection x-ray fluorescence spectrometer. 21(7):873–876.
- Tovar, T. y Ortíz, V. (2014). Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico. *Instituto Tecnológico Metropólitano-ITM*.
- Valentinuzzi, M. C. (2008). Análisis por fluorescencia de rayos x. Repositorio.
- Van Grieken, R. y Markowicz, A. (2001). Handbook of X-ray Spectrometry. CRC press.
- Vargas Licona, S. P. y Marrugo Negrete, J. L. (2019). Mercurio, metilmercurio y otros metales pesados en peces de Colombia: riesgo por ingesta. 24(2):232–242.

# Anexos

Anexo A

Límites máximos permisibles en agua					
Uso/metal pesado	As $(mg/L)$	Pb(mg/L)			
Consumo humano	0.050	0.050			
Agua Marina y de estuarios	0.050	0.010			
Agua de uso agrícola	0.100	0.050			
agua de uso pecuario	0.200	0.050			

Tabla 1: Límites máximos permisibles de concentración de metales pesados en agua (CODEX, 1995)

.

Concentraciones de metales pesados en superficie $(mg/L)$									
Estación	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Br	Pb		
E1	$21 \pm 2$	$0,3\pm0,1$	$0,2 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,2$	$2,2\pm0,2$	$2,2 \pm 0,2$	$3,1\pm0,2$		
E2	$17 \pm 2$	$0,4\pm0,1$	$0,3\pm0,1$	$1,5\pm0,2$	$1,8\pm0,2$	$2,2 \pm 0,2$	$2,4\pm0,2$		
E3	$9,6\pm0,8$	$0,6\pm0,2$	$0,4 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,2$	$1,9\pm0,2$	$2,2 \pm 0,1$	$2,3\pm0,3$		
E4	$7,2 \pm 0,7$	$0,5\pm0,1$	$0,3\pm0,1$	$1,4\pm0,2$	$1,7\pm0,2$	$2,1\pm0,2$	$2,3\pm0,2$		
E5	$13 \pm 1$	$0.5\pm0.1$	$0,3\pm0,1$	$1,8 \pm 0,2$	$1,6\pm0,1$	$2,2 \pm 0,2$	$2,3\pm0,2$		
E6	$25 \pm 2$	$0,3\pm0,1$	$0,3\pm0,1$	$1,6\pm0,2$	$1,6\pm0,1$	$2,2 \pm 0,2$	$2,2 \pm 0,2$		
E7	$17 \pm 2$	$0,3\pm0,1$	$0,3\pm0,1$	$1,0\pm0,1$	$1,4\pm0,1$	$1,7\pm0,1$	$1,9\pm0,2$		
E8	$15 \pm 1$	$0,2 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0,2$	$2,1\pm0,2$	$1,6 \pm 0,1$	$2,9 \pm 0,2$		

Tabla 2: Concentraciones de metales pesados en superficie, campaña 1.
Concentraciones de metales pesados en profundidad $(mg/L)$								
Estación	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Br	Pb	
E1	$22\pm2$	$1,1\pm0,1$	$0,2\pm0,1$	$1,6\pm0,2$	$1,9\pm0,7$	$2,1\pm0,2$	$3,2\pm0,3$	
E2	$23 \pm 2$	$0,5\pm0,1$	$0,4\pm0,2$	$1,9\pm0,2$	$3,0\pm0,2$	$2,3\pm0,2$	$4,9\pm0,4$	
E3	$20\pm2$	$0,4\pm0,2$	$0,4\pm0,1$	$1,8\pm0,2$	$2,0\pm0,2$	$2,3\pm0,2$	$2,9\pm0,2$	
E4	$27 \pm 3$	$0,4\pm0,1$	$0,4\pm0,2$	$1,8\pm0,2$	$3,0\pm0,3$	$2,4 \pm 0,2$	$3,8\pm0,3$	
E5	$21 \pm 2$	$0,4\pm0,1$	$0,3\pm0,1$	$1,9\pm0,3$	$2,7\pm0,2$	$2,6\pm0,2$	$3,5\pm0,2$	
E6	$18 \pm 2$	$0,4\pm0,1$	$0,3\pm0,1$	$1,\!3\pm0,\!1$	$2,4\pm0,2$	$1,6\pm0,1$	$3,4\pm0,3$	
E7	$23 \pm 2$	$0,4\pm0,2$	$0,4\pm0,1$	$1,2\pm0,1$	$2,2\pm0,2$	$3,3\pm0,2$	$2,6\pm0,2$	
E8	$26 \pm 3$	$0,3\pm0,1$	$0,3\pm0,1$	$1,6\pm0,2$	$2,4\pm0,2$	$3,5\pm0,3$	$3,4\pm0,2$	

Tabla 3: Concentraciones de metales pesados a 20 m de profundidad, campaña 1.

Concentraciones de metales pesados en superficie $(mg/L)$									
Estación	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Br	Pb		
E1	$4,1 \pm 0,6$	$0,2\pm0,1$	$0,3\pm0,1$	$0,3\pm0,1$	$0,9\pm0,1$	$1,2 \pm 0,1$	$0,8\pm0,1$		
E2	$18 \pm 1$	$0,5\pm0,3$	$0,6\pm0,1$	$2,4\pm0,3$	$2,2\pm0,2$	$2,8\pm0,2$	$3,3\pm0,3$		
E3	$12 \pm 1$	$0,4\pm0,1$	$0,3\pm0,1$	$1,0\pm0,1$	$3,2\pm0,3$	$2,2 \pm 0,2$	$4,0\pm0,3$		
E4	$10,0\pm0,9$	$0.5\pm0.1$	$0,5 \pm 0,2$	$2,2\pm0,2$	$2,0\pm0,2$	$2,6\pm0,1$	$3,1\pm0,3$		
E5	$9,7\pm0,8$	$0,7\pm0,2$	$0,8 \pm 0,2$	$4{,}0\pm0{,}5$	$0,8\pm0,1$	$2,1\pm0,2$	$2,3\pm0,4$		
E6	$12 \pm 1$	$0,5\pm0,1$	$0,3\pm0,1$	$1,8\pm0,2$	$2,1\pm0,2$	$2,3\pm0,2$	$2,5\pm0,2$		
E7	$3,7\pm0,5$	$0,3\pm0,1$	$0,3\pm0,1$	$1,8\pm0,2$	$1,0\pm0,2$	$2,0\pm0,1$	$2,1\pm0,2$		
E8	$23 \pm 2$	$0,6\pm0,1$	$0,4\pm0,1$	$2,4\pm0,4$	$2,3\pm0,1$	$2,6\pm0,2$	$3,0 \pm 0,2$		

Tabla 4: Concentraciones de metales pesados en superficie, campaña 2.

Concentraciones de metales pesados en profundidad $(mg/L)$								
Estación	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Br	Pb	
E1	$24 \pm 3$	$0,4\pm0,1$	$0,3\pm0,1$	$1,8 \pm 0,2$	$2,2\pm0,2$	$2,5\pm0,2$	$2,5\pm0,2$	
E2	$21 \pm 2$	$0,5\pm0,1$	$0,5\pm0,2$	$2,2\pm0,3$	$2,1\pm0,2$	$2,4\pm0,2$	$2,6\pm0,3$	
E3	$21 \pm 2$	$0,4\pm0,1$	$0,3\pm0,1$	$1,8\pm0,2$	$2,2\pm0,2$	$2,1\pm0,2$	$2,4\pm0,2$	
E4	$5,9\pm0,6$	$0,3\pm0,1$	$0,3\pm0,2$	$1,1\pm0,2$	$1,6\pm0,2$	$1,9\pm0,1$	$2,1\pm0,2$	
E5	$23 \pm 2$	$0,4\pm0,1$	$0,2\pm0,1$	$1,8\pm0,3$	$1,7\pm0,2$	$2,5\pm0,2$	$2,4\pm0,2$	
E6	$24 \pm 2$	$0,4\pm0,3$	$0,4\pm0,1$	$1,7 \pm 0,2$	$2,5\pm0,2$	$2,1\pm0,2$	$2,7\pm0,3$	
E7	$19 \pm 1$	$0,6\pm0,1$	$0,5\pm0,2$	$2,4\pm0,3$	$2,3\pm0,2$	$2,6\pm0,2$	$2,1\pm0,2$	
E8	$20\pm2$	$0.5\pm0.1$	$0,3\pm0,1$	$1,9\pm0,2$	$2,2\pm0,2$	$2,9\pm0,2$	$2,6\pm0,2$	

Tabla 5: Concentraciones de metales pesados a 20 m de profundidad, campaña 2.

Concentraciones de metales pesados en superficie $(mg/L)$									
Estación	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Br	Pb		
E1	$17 \pm 2$	$0,5\pm0,1$	$0,5\pm0,1$	$2,2\pm0,3$	$2,4\pm0,2$	$3,3\pm0,2$	$2,9\pm0,3$		
E2	$13 \pm 1$	$0,3\pm0,1$	$0,3\pm0,1$	$1,6\pm0,2$	$1,7\pm0,2$	$3,0\pm0,2$	$2,1\pm0,2$		
E3	$10 \pm 1$	$0,5\pm0,2$	$0,4\pm0,1$	$2,1\pm0,2$	$2,2\pm0,2$	$2,4\pm0,2$	$2,6\pm0,2$		
E4	$13 \pm 2$	$0,6 \pm 0,2$	$0,5\pm0,1$	$2,9\pm0,3$	$3,1\pm0,3$	$2,3\pm0,2$	$3,1\pm0,3$		
E5	$12 \pm 1$	$0,5\pm0,2$	$0,4\pm0,1$	$2{,}0\pm0{,}2$	$1,8\pm0,2$	$2,4\pm0,2$	$1,9\pm0,2$		
E6	$8\pm1$	$0,5\pm0,2$	$0,4\pm0,2$	$1,8\pm0,3$	$1,9\pm0,2$	$2,5\pm0,2$	$2,5\pm0,2$		
E7	$11 \pm 1$	$0,5\pm0,1$	$0,5\pm0,2$	$2,3\pm0,2$	$2,4\pm0,2$	$4{,}0\pm0{,}3$	$2,9\pm0,2$		
E8	$9\pm1$	$0,6 \pm 0,1$	$0,5\pm0,1$	$2,1\pm0,2$	$2,5\pm0,2$	$2,9\pm0,2$	$2,9\pm0,3$		

Tabla 6: Concentraciones de metales pesados en superficie, campaña 3.

Concentraciones de metales pesados en profundidad (mg/L)								
Estación	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Br	Pb	
E1	$7,4 \pm 0,8$	$0,3\pm0,1$	$0,4 \pm 0,1$	$2,1 \pm 0,2$	$1,8\pm0,1$	$1,9 \pm 0,2$	$2,4 \pm 0,3$	
E2	$9,2 \pm 0,9$	$0,3\pm0,1$	$0,4 \pm 0,1$	$1,5 \pm 0,2$	$1,5\pm0,1$	$1,7\pm0,1$	$1,3\pm0,2$	
E3	$6,8 \pm 0,8$	$0,3\pm0,2$	$0,3 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,2$	$1,5\pm0,1$	$2,3 \pm 0,2$	$2,3 \pm 0,2$	
E4	$8\pm1$	$0,4\pm0,2$	$0,4 \pm 0,2$	$1,5 \pm 0,2$	$1,9\pm0,2$	$2,8 \pm 0,2$	$2,0\pm0,1$	
E5	$10 \pm 1$	$0.5\pm0.3$	$0,4 \pm 0,1$	$1,9\pm0,2$	$2,1\pm0,2$	$2,8 \pm 0,2$	$2,2 \pm 0,2$	
E6	$9\pm1$	$0,4\pm0,1$	$0,4 \pm 0,2$	$1,3 \pm 0,2$	$1,7\pm0,2$	$2,3\pm0,2$	$2,3\pm0,2$	
E7	$14 \pm 1$	$0,4\pm0,1$	$0,4 \pm 0,1$	$1,8 \pm 0,2$	$1,7\pm0,2$	$2,2 \pm 0,2$	$2,7\pm0,2$	
E8	$10 \pm 1$	$0,3\pm0,1$	$0,5 \pm 0,1$	$1,3 \pm 0,2$	$1,4\pm0,2$	$2,1 \pm 0,2$	$2,1\pm0,2$	

Tabla 7: Concentraciones de metales pesados a 20 m de profundidad, campaña 3.