



## VARIACIÓN TEMPORAL DE Cu Y Pb DISUELTOS EN SISTEMAS SEDIMENTO-AGUA DE SITIOS CONTRASTANTES DE LA CUENCA MATANZA RIACHUELO.

### VARIATION IN TIME OF Cu AND Pb DISSOLVED IN SEDIMENT-WATER SYSTEMS OF CONTRASTING SITES OF THE MATANZA RIACHUELO BASIN

*Bargiela, Martha; Giangarelli, Mauro; Zimmer, Victoria; Pelesson, Agustina; Martínez Galván, Lucía; de Antoni, Josefina; Aguiar, Martina, F. de Iorio, Alicia*

Universidad de Buenos Aires. Facultad de Agronomía. Departamento de Recursos Naturales y Ambiente. Cátedra de Química Inorgánica y Analítica. Buenos Aires, Argentina.

[bargiela@agro.uba.ar](mailto:bargiela@agro.uba.ar)

#### Resumen

*Se estudió la variación temporal de los parámetros fisicoquímicos y los contenidos de Cu y Pb disueltos del sistema sedimento/agua en sedimentos de sitios de la Cuenca Matanza-Riachuelo, afectados por distintos usos de la tierra. Se prepararon suspensiones con los sedimentos en agua destilada y aguas con diferente grado de contaminación orgánica provenientes de la cuenca (A1 y A2) en una relación sedimento/agua 1:5. Durante 31 días se determinaron en intervalos de tres días pH, conductividad eléctrica, potencial redox, Carbono orgánico disuelto, contenidos de Cu y Pb disuelto para cada uno de los tratamientos por triplicado. La liberación del Cu presentó una mayor relación que la del Pb con la oxidación del Corg del sedimento aunque ninguno de los metales se asoció a las curvas de liberación del mismo.*

**Palabras clave:** metales pesados, ríos, sedimentos, movilidad.

#### Introducción

La cuenca del río Matanza-Riachuelo es considerada de gran relevancia dada su intensa relación con el crecimiento urbano ocurrido durante el siglo XX. Registra una cantidad de problemas ambientales; siendo los principales contaminantes metales pesados y materia orgánica.

Los metales en sedimentos impactados como los de la cuenca usualmente permanecen almacenados por considerables períodos de tiempo. Sin embargo, estos compartimentos no son reservorios estáticos y pueden producirse removilizaciones si los sitios son disturbados o si las condiciones ambientales cambian. El carbono orgánico disuelto (COD) ha sido reconocido como el transportador principal de los metales. Como algunos metales muestran una alta afinidad por la materia orgánica (tanto sólida como disuelta), la partición sólido/solución de la materia orgánica es un proceso importante que contribuye a la movilidad de esos metales (Fest et al., 2008).

Se estudió la variación temporal de los parámetros fisicoquímicos y los contenidos de Cu y Pb disueltos del sistema sedimento/agua, en sedimentos de sitios de la Cuenca Matanza-Riachuelo afectados por distintos usos de la tierra, para comenzar a establecer las variables necesarias para modelar el flujo de contaminantes.

#### Materiales y Métodos

Se trabajó en dos sitios contrastantes de la Cuenca Matanza-Riachuelo con diferentes usos de la tierra cuya ubicación se muestra en la Figura 1. S1 está en la cuenca alta con bajo contenido de metales y materia orgánica, y S2 en el Riachuelo con valores de metales y de materia orgánica que indican contaminación antropogénica (Tabla 1). Se tomaron muestras superficiales de los primeros 8 cm del sedimento del cauce. Se prepararon suspensiones con los sedimentos en agua destilada y aguas de dos sitios provenientes de la cuenca (A1 y A2) que presentaban diferente grado de contaminación orgánica (Tabla 2), en una relación

sedimento:agua 1:5. También se incubaron las aguas como blancos de suspensión. Se evaluó el estado inicial (día 0), el día siguiente (día 1) y luego cada tres días registrando, por triplicado en cada tratamiento y el blanco correspondiente, los cambios de pH, CE y potencial redox (Eh), culminando a los 31 días. Se preparó una batería de incubaciones para cada día de muestreo, por lo que se tenían 30 suspensiones por cada tratamiento. En cada fecha se retiraron tres muestras correspondientes a cada uno de los tratamientos, se filtraron y se acondicionaron para posteriores análisis de carbono orgánico disuelto (Golterman, 1978) y metales disueltos por espectroscopía de absorción atómica (APHA,1992). Los sedimentos correspondientes a las muestras separadas en cada fecha se almacenaron para análisis no presentados en este trabajo.

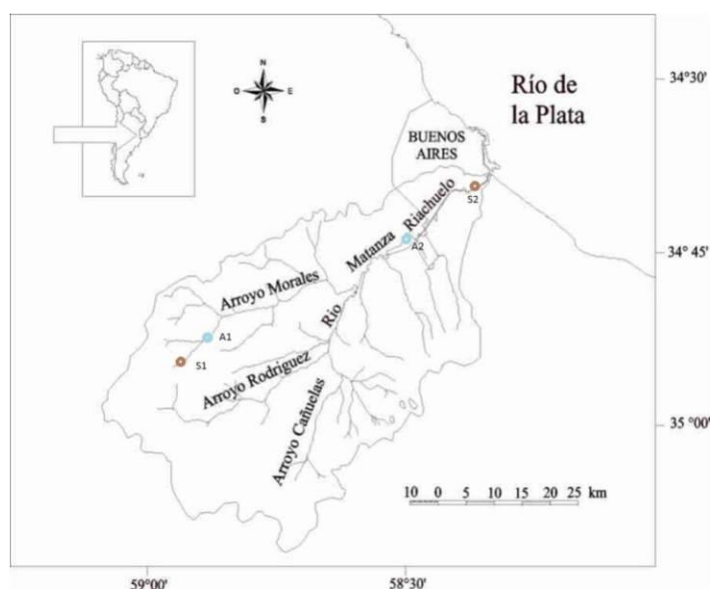


Figura 1. Ubicación de los sitios de muestreo de sedimentos y aguas en la Cuenca Matanza-Riachuelo.

Tabla 1: Caracterización de sedimentos de los sitios S1 y S2.

	pH	CE (mS/cm)	MO (%)	Textura	Arena (%)	Limo (%)	Arcilla (%)	Cu (ppm)	Pb (ppm)
<b>S1</b>	7,80	2,09	4,13	F <sup>*1</sup>	33,75	40	26,25	20,2	28
<b>S2</b>	6,86	2,90	11,93	F a-a <sup>*2</sup>	53,75	23,75	22,5	227,2	132,3

\*1F=Franco \*2Fa-a= Franco arcillo-arenoso

Tabla 2: Caracterización físicoquímica de las aguas de los sitios A1 y A2. \*COD: Carbono orgánico disuelto

	pH	CE (uS/cm)	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (ppm)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (ppm)	Ca <sup>2+</sup> (ppm)	Mg <sup>2+</sup> (ppm)	Na <sup>+</sup> (ppm)	K <sup>+</sup> (ppm)	Cl <sup>-</sup> (ppm)	COD* (mg/L)
<b>A1</b>	7,93	1021	20,04	504,26	31,2	29,28	220	15	39,8	0,07
<b>A2</b>	7,30	2650	0	667,25	102,4	107,04	520	19	484,6	68,98

## Resultados

Las incubaciones realizadas con el sitio de menor contaminación exhibieron con respecto al pH una tendencia decreciente a lo largo de todo el ensayo hacia pH neutro. En el sitio con mayor contenido de materia orgánica se observó una gran variabilidad acercándose hacia el final del ensayo a pH 7. Las variaciones podrían estar relacionadas con los flujos de C en la interfase sólido-líquido. Las CE en las suspensiones con agua con más COD inicial fueron superiores a los otros dos tratamientos lo que se puede deber a la CE inicial. Para todos los tratamientos las CE resultaron mayores en S2.

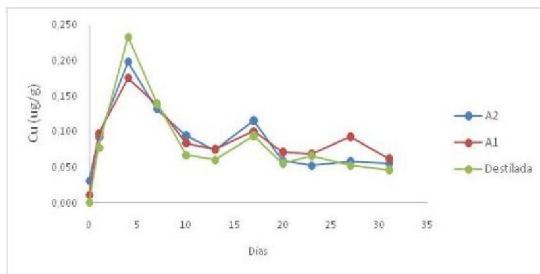
El Eh fue menos dependiente del tipo de agua y más dependiente del sedimento. En las aguas incubadas con el sedimento menos contaminado se observó un leve incremento de 200mv a 300mv en el día 1 seguido de una fuerte disminución hacia condiciones anóxicas en el día 4,

hasta alcanzar un punto de equilibrio en el día 10 y valores levemente superiores hacia el final del ensayo. La presencia de hidrocarburos en el sitio más contaminado generó dificultades en el establecimiento del equilibrio entre el sólido y el líquido, además de una recalcitrancia a la degradación.

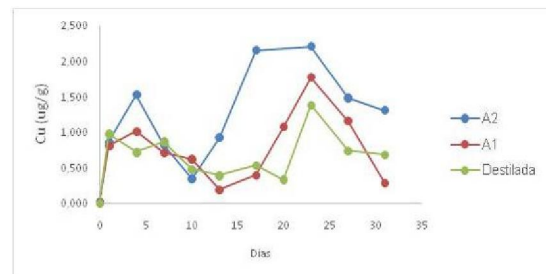
El COD fue superior en las aguas incubadas con los sedimentos de mayor contenido orgánico. Además la variabilidad entre las mismas fue menor, indicando un control por parte del sedimento mucho mayor en este caso que en aquellas incubadas con el sedimento menos orgánico. Las variaciones entre tratamientos para un mismo sedimento pueden estar relacionadas con la precipitación diferencial de los coloides orgánicos por salinidad (Bargiela, 2015). También se puede producir una pérdida de materia orgánica disuelta por precipitación por envejecimiento, observado en los blancos de suspensión, con mayor influencia en el sitio menos contaminado.

En las figuras 2a y 2b se puede observar la liberación de Cu al agua a lo largo de todo el ensayo de incubación. En las incubaciones realizadas con sedimentos de ambos sitios, se observa una relación entre la degradación del Corg. del sedimento y la liberación del Cu disuelto hacia la columna de agua. En el caso de S1, hay un flujo importante en los primeros días, asociado a la degradación del Corg. Luego parte del Cu disuelto comienza a precipitar hasta alcanzar un equilibrio para todos los tratamientos con concentraciones cercanas a los 0,05 µg/g. (Figura 2a).

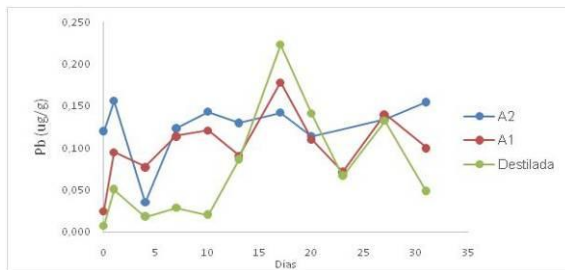
En el caso de S2, la solubilización de Cu presentó una mayor variabilidad, con dos picos de liberación observados en los días 4 y 23, que también se asocian a la degradación del Corg. del sedimento, siendo el primero correspondiente a la fracción más lábil del carbono y el del día 23 a las fracciones más recalcitrantes. Estos procesos de liberación también coexisten con otros procesos de precipitación, donde pueden participar los sulfuros generados a potenciales redox bajos. Además, no se pudo observar un punto de equilibrio determinado, tal como sucedió con el resto de los parámetros para este sedimento. Los valores máximos de Cu disuelto en S1 alcanzan 0,2 µg/g mientras que los observados en S2, superan los 2 µg/g. Estas diferencias se asocian a los contenidos iniciales de metales observados en cada uno de los sedimentos (Figura 2b).



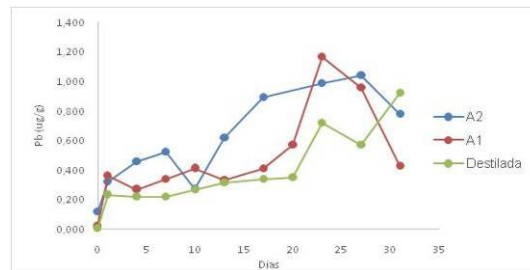
2.a



2.b



2.c



2.d

Figuras 2. a Variación del Cu Disuelto en las distintas aguas incubadas con sedimento de S1. 2b Variación del Cu Disuelto en las distintas aguas incubadas con sedimento de S2 2c. Variación del Pb disuelto en las distintas aguas incubadas con sedimento de S1. 2d. Variación del Pb disuelto en las distintas aguas incubadas con sedimento de S2.

Puede observarse una menor relación entre las curvas de COD y las de liberación de Pb, con respecto al Cu, independientemente del tratamiento. Esto puede deberse a que la materia



orgánica no es el principal factor que afecta el comportamiento del Pb, incluso en sedimentos con alto contenido de esta fase (Rendina y Iorio, 2012). El metal se asocia principalmente al sulfuro amorfo, carbonatos y fracción intercambiable. Además, Pb unido a la fracción orgánica se moviliza en su mayor parte mediante ácidos húmicos con nanopartículas de Fe que pueden haber jugado un papel menos importante en los procesos de disolución del COD (Pedrot, 2008).

En las incubaciones de S1, se puede observar una gran variabilidad entre los tratamientos pero dentro de un rango acotado de valores de Pb disuelto (entre 0 y 0,2  $\mu\text{g/g}$ ) (Figura 2c). No se pueden observar tendencias marcadas ni relaciones directas con el COD ni con el Eh. Sin embargo, existe un flujo neto del sedimento hacia el agua en el caso de A1 y agua destilada (Figura 2d). En el caso de S2, hay una relación entre las curvas de COD y de Pb disuelto, con un incremento continuo casi lineal. Podría estar ocurriendo una liberación del Pb asociado a la oxidación de la materia orgánica del sedimento (Kamau *et al.*, 2006).

Los valores de liberación de Pb en S2, son superiores a los observados en S1 (máximos de 0,8  $\mu\text{g/g}$  y 0,2  $\mu\text{g/g}$  respectivamente). Estas diferencias se relacionan de manera directa a los contenidos del metal en el sedimento y coinciden con valores de preensayos de agitación (Lammardo *et al.*, 2018).

### Conclusiones

El Cu presentó curvas de liberación con picos que se pueden asociar a los del Eh, asociadas a la degradación del carbono orgánico del sedimento.

El Pb no presentó estas relaciones lo cual indicaría que su fuente principal pueden ser otras fases inorgánicas. Las concentraciones de Pb fueron menores a las de Cu en todos los casos.

Las curvas de COD fueron distintas a las de liberación de metales, indicando que la principal fase transportadora de estos elementos traza no fue la disolución del Corg del sedimento.

### Bibliografía

- A.P.H.A., A.W.W.A., W.P.C.F.** 1992. Métodos Normalizados para análisis de aguas potables y residuales. Madrid, España, Ed. Díaz de Santos. S.A. 1816 p.
- Bargiela M.** 2015. Caracterización de la Materia Orgánica y su relación con los metales pesados en sedimentos del cauce del Río Matanza (Provincia de Buenos Aires República Argentina). Memoria para acceder al grado de Doctor en Ecosistemas Terrestres, Uso Sostenible e Implicaciones Ambientales. Universidad de Vigo. 250 páginas
- Fest, E. P.M.J.; E.J.M. Temminghoff; R.N.J. Comans y W.H. van Riemsdijk.** 2008. Partitioning of organic matter and heavy metals in a sandy soil: Effects of extracting solution, solid to liquid ratio and pH. *Geoderma*. 146: 66–74.
- Golterman H., R. Clymo y M. Ohndtad.** 1978. Methods for the physical and chemical examination of freshwaters. Blackwell, Oxford, 166 pp.
- Kamau J.N., Dehairs F., MarteenL and Kazungu J.** 2006. Sediment-water exchange of selected heavy metals at the Backwaters of Makupa Creek, Kenya. *Western Indian Ocean J. Mar. Sci.* Vol. 5, No 2, 153-162.
- Lammardo L., Giangarelli M., Goin S., Iorio A. F. de, Bargiela M.** 2018 Influencia de la relación sólido líquido en la extracción de materia orgánica y metales disueltos en sedimentos del cauce de la Cuenca Matanza Riachuelo VII Congreso Argentino de la Sociedad de Toxicología y Química San Luis, Argentina
- Pédrot M., Dia A., Davrache M., Bouhnik-Le Coz M., Henin O., Gruau G.** 2008. Insight into colloid-mediated trace element release at the soil/water interface. *Colloid Interface sci.* 325. Vol 1: 17-197.
- Rendina, A., Iorio A. F. de.** 2012. Heavy Metal Partitioning in Bottom Sediments of the Matanza-Riachuelo River and Main Tributary Streams. *Soil and Sediment Contamination*. 21, 62–81.