



UNIVERSIDAD

CATÓLICA DE SALTA

Facultad de Arquitectura y Urbanismo

# **Remoción de Metales en Sedimentos Contaminados Efecto de la Interacción Sedimento – Planta Bioacumulación y Traslocación**

Analista Ambiental Carolina Mujica

Director de Tesis

Bioquímica Yanina El Kassisse

Lugar de Trabajo

Laboratorio Experimental de Tecnologías Sustentables (LETS) – Centro de Tecnología del Uso del Agua (CTUA) -Instituto Nacional del Agua (INA)

Buenos Aires, 31 de octubre de 2018

## Contenido

DEDICATORIA.....	5
AGRADECIMIENTOS.....	5
CAPÍTULO I.....	6
INTRODUCCIÓN.....	6
1.1 Justificación del tema a investigar y formulación del problema.....	6
CAPÍTULO II.....	11
MARCO TEÓRICO.....	11
2.1 Marco conceptual.....	11
2.2 Fitorremediación.....	12
2.2.1 Fitoextracción.....	13
2.2.2 Fitoestabilización.....	14
2.2.3 Fitovolatilización.....	15
2.2.4 Fitodegradación.....	15
2.2.5 Rizodegradación.....	16
2.2.6 Rizofiltración.....	16
2.3 Tipos de Contaminación.....	16
2.3.1 Transporte de contaminantes inorgánicos.....	16
2.4 Mecanismos de tolerancia a metales pesados.....	17
2.5 Descripción de metales pesados analizados.....	19
2.5.1 Plomo (Pb).....	19
2.5.2 Cromo (Cr).....	20
2.5.3 Cinc (Zn).....	20
2.5.4 Cobre (Cu).....	21
2.5.5 Níquel (Ni).....	22
2.6 Factores.....	23
2.6.1 Factor de bioconcentración (FB).....	23

2.6.2 Factor de traslocación (FT) .....	23
CAPÍTULO III .....	25
OBJETIVOS E HIPÓTESIS .....	25
3.1 <i>Objetivos</i> .....	25
3.1.1 Objetivo general.....	25
3.1.2 Objetivo específico .....	25
3.2 <i>Hipótesis</i> .....	25
3.2.1 Hipótesis 1 .....	25
3.2.2 Hipótesis 2 .....	25
CAPÍTULO IV .....	26
MUESTREO, PROCESAMIENTO Y ANÁLISIS .....	26
4.1 <i>Descripción del muestreo</i> .....	26
4.2 <i>Puntos de muestreo</i> .....	27
4.3 <i>Procesamiento de las muestras</i> .....	28
4.3.1 Tejido Vegetal .....	28
4.3.2 Sedimento.....	31
4.4 <i>Análisis</i> .....	32
4.4.1 Curva de calibración.....	33
4.4.2 Cálculo de la concentración.....	34
4.4.2.1 Concentración en el tejido vegetal.....	34
4.4.2.2 Concentración del sedimento .....	34
CAPÍTULO V .....	36
RESULTADOS.....	36
5.1 <i>Resultados obtenidos en el sedimento</i> .....	36
5.2 <i>Resultados obtenidos en el tejido vegetal</i> .....	37
5.2.1 Factor Bioconcentración .....	37
5.2.2 Factor de Traslocación .....	38
5.2.3 Resultados obtenidos en el tejido vegetal en cada parte de la planta .....	39
5.2.3.1 <i>Cinc (Zn)</i> .....	39

5.2.3.2 <i>Cobre (Cu)</i> .....	40
5.2.3.3 <i>Plomo (Pb)</i> .....	41
5.2.3.4 <i>Níquel (Ni)</i> .....	42
5.2.3.5 <i>Cromo (Cr)</i> .....	42
CAPÍTULO VI .....	44
CONCLUSIONES .....	44
CAPÍTULO VII .....	45
BIBLIOGRAFÍA GENERAL .....	45

## ***DEDICATORIA***

Dedico este trabajo de tesis a mis padres por todo su amor y comprensión que me brindan en todo momento, por todo el tiempo, dedicación, esfuerzo y sacrificio que pusieron durante mi formación personal y académica, por ser el motor que me impulsa a seguir adelante, por siempre confiar en mí, darme su apoyo y por enseñarme a dar lo mejor de mí en todo.

A la persona que tengo al lado, por acompañarme en todo momento, por el apoyo incondicional, por su energía.

Una dedicatoria especial a mi abuelo por alentarme a seguir y pelear por lo que quiero.

## ***AGRADECIMIENTOS***

Agradezco la confianza y el apoyo brindado por mis padres y a quien eligió estar a mi lado.

A mis compañeros de trabajo del Laboratorio Experimental de Tecnologías Sustentables del Instituto Nacional del Agua (INA), por haberme acompañado y animado a seguir y terminar con la carrera.

A mi amiga Evelia por ayudarme también con la tesis.

# CAPÍTULO I

## INTRODUCCIÓN

### 1.1 Justificación del tema a investigar y formulación del problema

Una cuenca hidrográfica es el área en la cual el agua proveniente de las lluvias se escurre a través del terreno y se reúne en un mismo río, lago o mar.

En el caso de la Cuenca Matanza Riachuelo (CMR) el agua de las precipitaciones forma arroyos que desembocan en un curso principal llamado Matanza en sus orígenes y Riachuelo en su tramo final.

El territorio comprendido por esta cuenca tiene una superficie aproximada de 2.250 km<sup>2</sup> y abarca la Ciudad Autónoma de Buenos Aires y 14 municipios de la provincia: Lanús, Avellaneda, Lomas de Zamora, Esteban Echeverría, La Matanza, Ezeiza, Cañuelas, Almirante Brown, Morón, Merlo, Marcos Paz, Presidente Perón, San Vicente y General Las Heras.

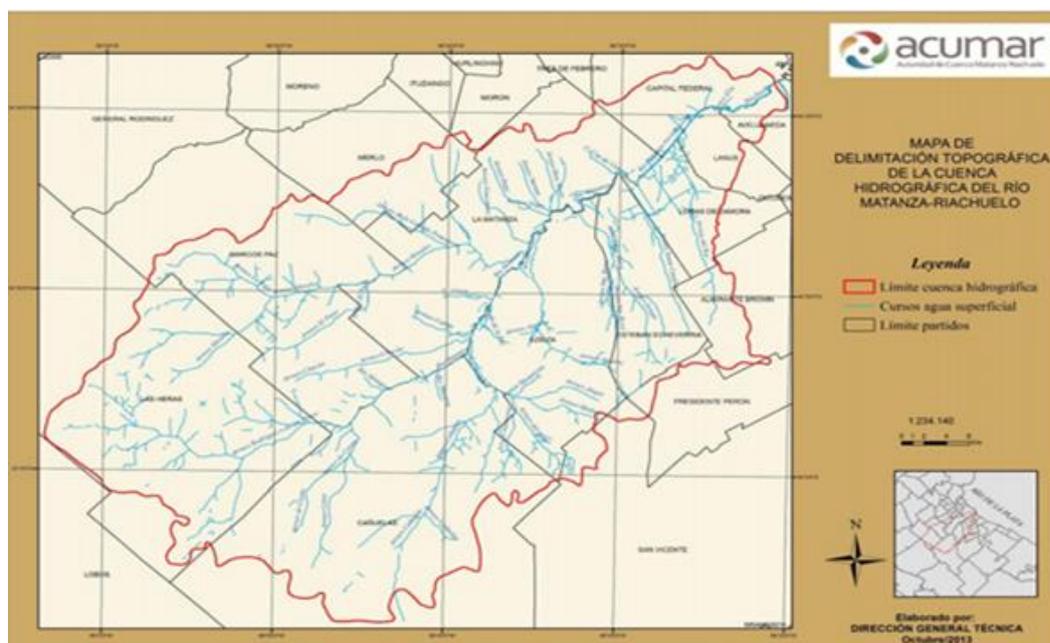


Figura 1. Límite hidrográfico de la Cuenca del Río Matanza-Riachuelo

Esta cuenca abarca una de las zonas más pobladas e industrializadas de la Argentina. Se encuentran instaladas un total de 23.443 industrias entre las cuales se hallan 247 curtiembres, 545 galvanoplastias, y 592 químicas<sup>1</sup> que utilizan metales pesados en sus procesos.

Los datos del último censo arrojaron que son más de 8 millones de personas las que habitan la región. El 23% de la población del Área Metropolitana de Buenos Aires y el 9,16 % de los argentinos viven en esta pequeña y compleja porción del país que ocupa tan sólo un 0,6 % del territorio nacional (ACUMAR).

En esta cuenca se distinguen tres áreas:

- Cuenca Alta
- Cuenca Media
- Cuenca Baja

Esta división se debe a razones geográficas, económicas, políticas, sociales y a las diversas problemáticas que atraviesan las regiones.

En la Cuenca alta la principal actividad es la agrícola ganadera mientras que en las cuencas media y baja las principales actividades son la urbana e industrial, con una importante presencia de basurales a cielo abierto en las márgenes de varios de sus afluentes y del curso principal del río (Magdaleno *et al.*, 2008).

Por lo tanto, los cursos de agua en toda la cuenca Matanza-Riachuelo están potencialmente sujetos de la escorrentía de zonas agrícola-ganaderas, de efluentes provenientes de áreas urbanas e industriales y lixiviados de los residuos sólidos domésticos. A esta problemática ambiental se suma la deficiente infraestructura sanitaria de las poblaciones asentadas en la ribera de la cuenca baja (Riachuelo), zona que fue caracterizada como una de las diez más contaminadas del mundo por la Cruz Verde de Suiza en el año 2013 (Mendoza *et al.*, 2015). La CMR sufre una degradación histórica. Desde la colonia se hicieron evidentes los problemas de contaminación. El espacio natural de la cuenca desde sus comienzos se fue transformando por las acciones de la sociedad para satisfacer las necesidades habitacionales y las aspiraciones productivas y comerciales.

Los primeros saladeros se instalaron en las márgenes del río en 1801, los cuales comenzaron a arrojar restos de cuero, carne, huesos y grasa de animales al Riachuelo. Después de diez años el río ya estaba contaminado por la actividad de las curtiembres, mataderos y graserías.

---

<sup>1</sup> Fuente: Elaborado por la Coordinación de Fiscalización, ACUMAR según registros en el Sistema. Base de datos SICOI-ACUMAR al 20/07/2016.

El crecimiento económico y social dio paso al auge industrial, empezando dichas industrias a volcar aguas ácidas y metales pesados. Este cambio provocó la sustitución de los contaminantes orgánicos por metales pesados en los efluentes, causando un enorme daño (ACUMAR) debido a la existencia de descargas con concentraciones superiores a las establecidas por las normas.

En Argentina la contaminación de ambientes naturales por metales pesados ha sido reportada por varios autores (Beltrame *et al.*, 2009; Botté *et al.*, 2010; De Siervi *et al.*, 2005). Estos contaminantes que llegan a las aguas superficiales pueden sufrir procesos de adsorción a partículas en suspensión y luego son depositados en los sedimentos (White *et al.*, 1998). Éstos se describen como una mezcla heterogénea de partículas disímiles. Estas partículas pueden ser transportadas por el cuerpo de agua (material particulado o en suspensión) o bien depositarse en los lechos.

En cuanto a la composición de las partículas de sedimentos, se puede distinguir una matriz, de origen mineral o biológico, sobre la cual se asocian diversos compuestos de naturaleza inorgánica u orgánica, que las recubren y pueden actuar como sustratos frente a las diversas sustancias químicas presentes en el sistema acuático. Las propiedades físico-químicas de las partículas de sedimentos quedan determinadas fundamentalmente por las características mineralógicas y químicas de los diversos componentes. Dichas propiedades condicionan, a su vez, los diversos procesos de interacción que pueden verificarse frente a la gran variedad de sustancias químicas contaminantes (Lai, 1988).

Se considera que las propiedades físicas de las partículas son las que exhiben mayor influencia en los procesos de adsorción, desorción, intercambio iónico, transporte y deposición. Específicamente entre dichas propiedades pueden considerarse: el tamaño de partícula, su área superficial, la densidad, porosidad y carga superficial. Las superficies de las partículas de sedimentos se encuentran eléctricamente cargadas, como consecuencia de las cargas presentes en los distintos sustratos que las recubren. Esta propiedad gobierna en gran medida los procesos de intercambio iónico, adsorción de iones y coagulación de los sedimentos (Lai, 1988). Numerosos elementos metálicos exhiben una gran tendencia a asociarse con los diversos componentes presentes en las superficies de las partículas de sedimentos y material en suspensión (Bradford, 1988; Farrington, 1989).

Los elementos metálicos se asociarán preferentemente a través de los óxidos de hierro y manganeso. Sin embargo, estos elementos también pueden asociarse con materia orgánica de bajo peso molecular, generalmente de origen biológico, que previamente haya sido adsorbida sobre los sustratos arcillosos o de óxidos metálicos. Se ha sugerido que al menos una parte de dicha materia orgánica, posee grupos carboxílicos o fenólicos disponibles para la unión con los metales (Fórstner, 1990). Esta asociación, que se verifica en casi todos los sistemas acuáticos, da como resultado una elevada concentración de contaminantes sobre

las distintas partículas, considerablemente superior a la que se registra en la fase acuosa soluble (Horowitz, 1988). Por consiguiente, la distribución de contaminantes en sedimentos y en el material en suspensión constituye un proceso de fundamental importancia y está íntimamente ligado a las características físicas, químicas, geológicas e hidrológicas de las cuencas (Bordalo Costa *et al.*, 1989; Marcus, 1989; Pardo *et al.*, 1990).

Frente a cambios en las condiciones ambientales, como por ejemplo modificaciones en el pH, la salinidad, el potencial de óxido-reducción o por la presencia de compuestos quelantes, una proporción variable de los contaminantes inicialmente asociados a los sedimentos puede re-disolverse pasando a la fase acuosa soluble o ingresando en la biota. Dicha proporción resulta aún muy difícil de evaluar, ya que depende de la composición básica de las partículas (Horowitz, 1988; Bordalo Costa *et al.*, 1989; Pardo *et al.*, 1990).

De esta manera, los sedimentos y el material en suspensión desempeñan un doble rol dentro del ecosistema acuático (Baudo *et al.*, 1990; Landrum *et al.*, 1990) como atrapantes de numerosos tipos de sustancias químicas contaminantes, actuando así como principal depósito de acumulación o como fuentes potenciales de liberación de los contaminantes al medio.

Los metales pesados constituyen uno de los grupos de contaminantes ambientales sujetos a una mayor investigación y preocupación, fundamentalmente debido a su persistencia y a las bajas concentraciones a las que pueden manifestar sus efectos tóxicos (Salazar *et al.*, 2014). Su perpetuación, acumulación progresiva y/o su transferencia a otros medios naturales, como las aguas subterráneas o entrada en la cadena trófica, supone una amenaza para la salud humana y la de los ecosistemas (Becerril *et al.*, 2007).

Estas sustancias muestran una elevada tendencia a bioacumularse y a biomagnificarse a través de su paso por los distintos eslabones de las cadenas tróficas. En concentraciones elevadas, ocasionan graves problemas en el desarrollo, crecimiento y reproducción de los seres vivos (Roy *et al.*, 2005).

Algunos metales pesados como el cobre y el cinc, entre otros, son considerados esenciales ya que constituyen micronutrientes fundamentales para animales y plantas, sin embargo, a elevadas concentraciones son tóxicos. De los 59 elementos metálicos, 13 se han incluido en la lista de contaminantes prioritarios de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA, 2014), entre los cuales se encuentran el cromo, cobre, plomo, níquel y cinc.

El mayor riesgo de los metales pesados está dado por su persistencia a largo plazo en el medio ambiente debido a que no pueden ser degradados. Sin embargo, existen procesos químicos y biológicos que pueden transformar estos compuestos ya sea cambiando su estado de valencia o formando complejos con compuestos orgánicos o inorgánicos (USEPA, 2007), alterando así su toxicidad.

En resumen, uno de los rasgos característicos de la sociedad moderna es la creciente emisión al ambiente de sustancias contaminantes, destacando aquellas que proceden de las actividades industriales, mineras, agropecuarias, artesanales y domésticas.

Estos compuestos representan una amenaza para los seres vivos, por lo que se han desarrollado una serie de métodos para enmendar el impacto causado.

Los métodos convencionales suelen ser costosos y pueden afectar de manera irreversible las propiedades del suelo, agua y de los seres vivos que en ellos habitan.

El aumento de los costos y la limitada eficacia de los tratamientos fisicoquímicos han estimulado el desarrollo de nuevas tecnologías. Por lo que, la fitorremediación representa una alternativa sustentable y de bajo costo para la rehabilitación de ambientes afectados por contaminantes naturales y antropogénicos.

## CAPÍTULO II

### MARCO TEÓRICO

#### **2.1 Marco conceptual**

Algunas de las tecnologías utilizadas para la remediación de sedimentos contaminados con metales pueden ser la lixiviación ácida, separación física del contaminante o procesos electroquímicos que tienen costos muy elevados (Cunningham *et al.*, 1995). Por ello, se busca utilizar técnicas de remediación biológicas que tengan una buena relación costo-beneficio y un impacto positivo sobre el ambiente como la fitorremediación.

Las plantas pueden adoptar diferentes estrategias para contrarrestar la toxicidad de metales en su entorno. Algunas basan su resistencia a través de una eficiente exclusión del metal, restringiendo su transporte a la parte aérea. Otras acumulan el metal en la parte aérea, en una forma no tóxica para la planta (Llugany *et al.*, 2007).

Existen factores que permiten conocer la capacidad que tienen las plantas para absorber y traslocar metales del suelo a la parte aérea (Lokeshwari *et al.*, 2006).

El factor de bioconcentración (FB) se define como el cociente de la concentración de metales en los órganos aéreos y la concentración de los mismos en el suelo.

$$FB = \frac{\text{Conc. de metales en órganos aéreos}}{\text{Conc. de metales en el suelo}}$$

Mientras que el factor de traslocación (FT) es definido como el cociente de la concentración del metal en los órganos aéreos y su concentración en la raíz.

$$FT = \frac{\text{Conc. de metales en órganos aéreos}}{\text{Conc. de metales en raíz}}$$

## 2.2 Fitorremediación

Esta técnica consiste en un conjunto de tecnologías que disminuyen in situ o ex situ la concentración de varios compuestos a partir de procesos bioquímicos realizados por las plantas y microorganismos asociados a ellas.

Esta técnica utiliza las plantas para remover, reducir, transformar, mineralizar, degradar, volatilizar o estabilizar contaminantes. (Kelley *et al.*, 2000; Miretzky *et al.*, 2004; Cherian *et al.*, 2005; Eapen *et al.*, 2007; Cho *et al.*, 2008).

Se han identificado una amplia diversidad de especies que se emplean para este fin. Algunas de ellas, debido a su gran capacidad para acumular metales pesados, reciben el nombre de hiperacumuladoras.

Por definición, estas plantas deben acumular al menos 100 µg/g (0,01% peso seco) de cadmio y arsénico, 1000 µg/g (0,1% peso seco) de cobalto, cobre, cromo, níquel y plomo y 10000 µg/g (1% peso seco) de manganeso (Watanabe, 1997).

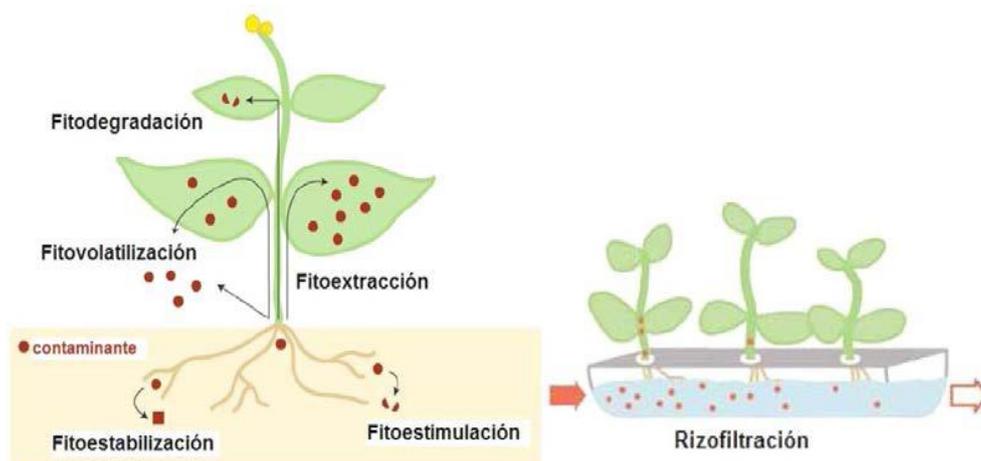


Figura 2: Representación esquemática de los distintos mecanismos de fitorremediación. El contaminante puede ser estabilizado o degradado en la rizosfera, secuestrado o degradado dentro de la planta, o volatilizado (Pilon-Smits *et al.*, 2005).

Las tecnologías de fitorremediación se basan en los mecanismos fisiológicos básicos que tienen lugar en las plantas y en los microorganismos asociados a ellas, tales como la transpiración, fotosíntesis, metabolismos y nutrición.

Dependiendo del tipo de contaminante, las condiciones del sitio y del nivel de limpieza requerido, las tecnologías de fitorremediación se pueden utilizar como medio de contención (rizofiltración, fitoestabilización y fitoinmovilización) o eliminación (fitodegradación, fitoextracción y fitovolatilización).

Esta tecnología se hace más efectiva a través de la manipulación genética, lo que mejora la capacidad de remediación de las plantas (Cherian *et al.*, 2005).

Se han diseñado especies vegetales con una mayor capacidad de degradación de contaminantes orgánicos o acumulación de metales pesados.

Algunas plantas genéticamente modificadas están adaptadas específicamente para la fitorremediación de cadmio, mercurio o bifenilos policlorados (PCB's) (Raskin, 1996; Meagher, 2000; Pilon-Smits *et al.*, 2002; Eapen *et al.*, 2007; Macek *et al.*, 2007).

Proceso	Mecanismo	Contaminantes
Fitoestabilización	Complejación	Orgánicos e inorgánicos
Fitoextracción	Hiperacumulación	Inorgánicos
Fitovolatilización	Volatilización a través de las hojas	Orgánicos e inorgánicos
Fitoimmobilización	Acumulación en la rizósfera	Orgánicos e inorgánicos
Fitodegradación	Uso de plantas y microorganismos asociados para degradar contaminantes	Orgánicos e inorgánicos
Rizofiltración	Uso de raíces para absorber y adsorber contaminantes del agua	Orgánicos e inorgánicos

Tabla 1: Mecanismos de la fitorremediación

### 2.2.1 Fitoextracción (fitoacumulación, fitoabsorción)

Emplea la capacidad de las plantas para absorber y extraer el contaminante del suelo y acumularlo en sus tallos y hojas (Sekara *et al.*, 2005; Yoon *et al.*, 2006, Rafati *et al.*, 2011).

La raíz constituye el tejido de entrada principal de los metales; posteriormente, los mismos pueden ser almacenados allí o ser traslocados a los tejidos a través de los vasos del xilema (Prasad *et al.*, 2004). Una vez dentro de la planta, las especies metálicas son secuestradas o acomplejadas mediante la unión a ligandos específicos formando complejos muy estables. Una vez hecha la extracción del contaminante por la planta, la misma será recolectada antes de que pierda sus hojas o empiece a pudrirse, con el fin de que los contaminantes absorbidos no se dispersen o retornen al suelo.

Para finalizar, la planta se procesará como residuo peligroso, o se reciclará para recuperar los elementos que podrán tener valor económico (Vangronsveld *et al.*, 2009).

Las plantas fitoextractoras ideales, según Vangronsveld (2009), deberían poseer las siguientes características:

- Elevado índice de crecimiento.
- Elevada producción de biomasa.
- Sistema radicular ampliamente distribuido y muy ramificado.
- Acumular metales pesados del suelo.

- Traslocar los metales pesados acumulados desde la raíz hasta los brotes.
- Tolerar los efectos tóxicos de los metales pesados.
- Presentar buena adaptación a las condiciones ambientales y climáticas de la zona y resistencia a patógenos y plagas.
- Deben ser de fácil cultivo y cosecha.
- Repeler a los herbívoros para evitar la contaminación de la cadena alimentaria.

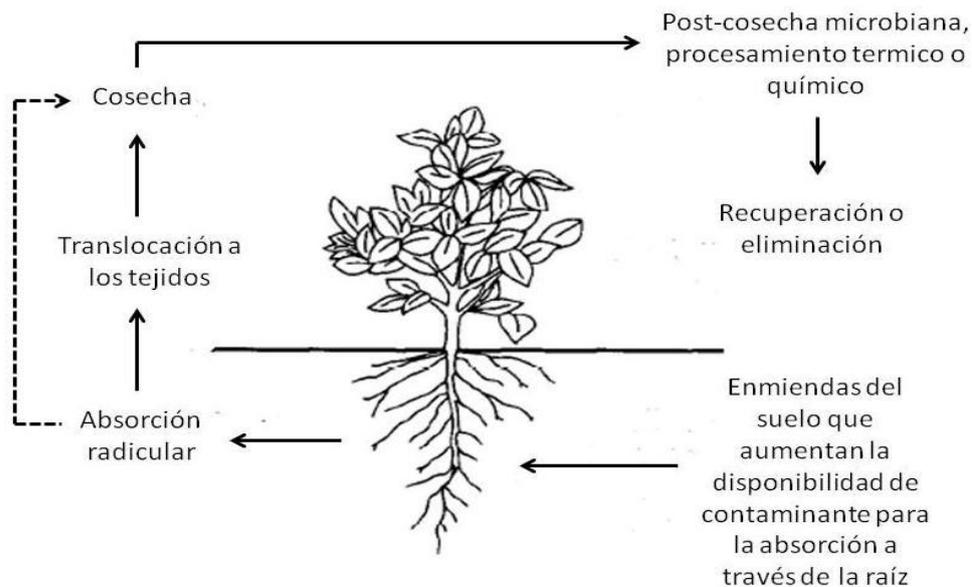


Figura 3: Proceso implicado en la fitoextracción de contaminantes del suelo (Cunningham *et al.*, 1995).

### 2.2.2 Fitoestabilización (fitoinmovilización)

Utiliza especies vegetales o plantas para estabilizar contaminantes inorgánicos (como metales) u orgánicos (como aceites y dioxinas) de los suelos contaminados.

Esta técnica se utiliza para inmovilizar y reducir la biodisponibilidad de contaminantes en el suelo, previniendo su migración a aguas subterráneas o su entrada en la cadena trófica.

Las plantas pueden inmovilizar los metales pesados en los sedimentos a través de adsorción por la raíz, precipitación, complejación o reducción de la valencia del metal en la rizósfera (Gosh *et al.*, 2005).

La fitoestabilización no es una solución permanente ya que los metales pesados permanecen en el sedimento, solo se limita su movimiento, por esto, actualmente es una estrategia utilizada para estabilizar o inactivar contaminantes potencialmente tóxicos (Ali *et al.*, 2013).

Las ventajas de esta técnica son:

- Utiliza especies vegetales nativas para inmovilizar contaminantes en los suelos, sedimentos y lodos.

- Previene y reduce la movilidad y la migración de contaminantes a través de la erosión por viento y agua.
- Disminuye la capacidad presente de metales (biodisponibilidad) para su entrada en la cadena alimenticia.

### 2.2.3 Fitovolatilización

Mecanismo por el cual las plantas que absorben contaminantes del suelo, los convierten en formas volátiles y posteriormente se liberan a la atmósfera. Se la utiliza con contaminantes orgánicos y con algunos metales pesados como mercurio y selenio.

Existe una controversia con esta técnica, ya que al contaminante no se lo descarta completamente, sino que se lo transfiere del suelo a la atmósfera, donde puede volver a ser redepositado (Ali *et al.*, 2013).

La volatilización puede producirse tanto desde el sistema radicular como desde la parte superficial del suelo (Torres *et al.*, 2009).

### 2.2.4 Fitodegradación

Es la degradación de los contaminantes orgánicos por las plantas con la ayuda de enzimas como la deshalogenasa y la oxigenasa, que no dependen de los microorganismos de la rizósfera (Vishnoi *et al.*, 2008).

Las plantas pueden acumular xenobióticos orgánicos de suelos contaminados y detoxificarlos por sus actividades metabólicas. Dicha estrategia está acotada solo a contaminantes orgánicos, ya que los metales pesados no son biodegradables (Doty *et al.*, 2007).

Las plantas toman el contaminante y lo metabolizan transformándolo en un material sin riesgos para el medio natural (Torres *et al.*, 2009).

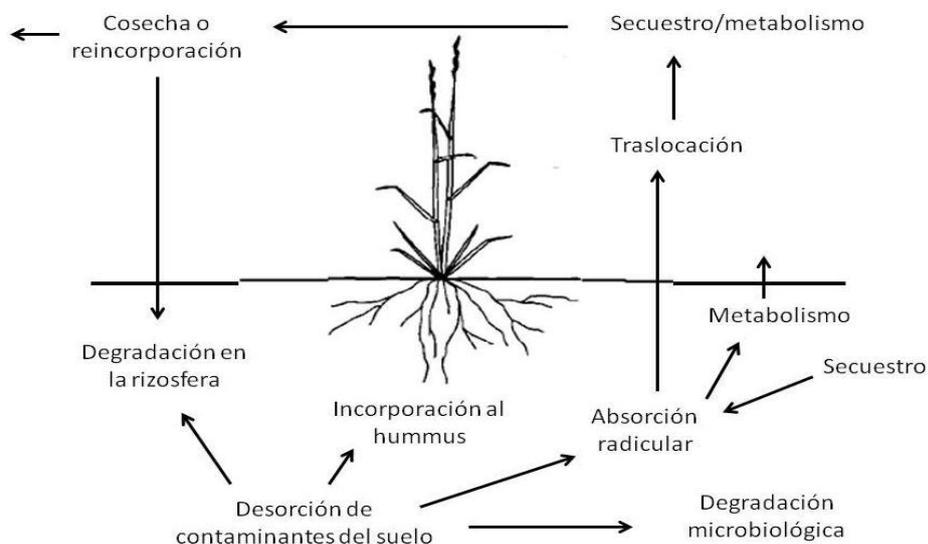


Figura 4: Procesos de fitodegradación de contaminantes orgánicos en el suelo (Cunningham, 1995)

### **2.2.5 Rizodegradación**

Es la descomposición por microorganismos de contaminantes orgánicos en el suelo que están presentes en la rizósfera.

### **2.2.6 Rizofiltración**

Se basa en que algunas plantas acuáticas, de humedales, algas, bacterias y hongos, resultan ser buenos biosorbentes de metales mediante su absorción a partir de aguas contaminadas a través de sus raíces.

## **2.3 Tipos de Contaminación**

La contaminación del ambiente se produce por la incorporación de cualquier tipo de energía, organismo o sustancia que afecta las características de los ecosistemas, modificando negativamente sus propiedades y su capacidad para asimilarlas o degradarlas.

Su entrada se realiza como consecuencia de las actividades antropogénicas, aunque también se puede producir de forma natural.

De manera general los contaminantes se clasifican en

**Contaminantes Orgánicos:** incluyen hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH's), PCB's, dioxinas, hidrocarburos de petróleo, disolventes clorados, compuestos aromáticos que se emplean en la producción de colorantes, explosivos, productos farmacéuticos, plaguicidas (herbicidas, insecticidas y fungicidas), surfactantes, entre otros.

En comparación con otros compuestos inorgánicos, estos contaminantes son menos tóxicos para las plantas, ya que son menos reactivos y se acumulan en menor proporción (Cherian *et al.*, 2005).

**Contaminantes Inorgánicos:** incluyen a los metales pesados como plomo, cobalto, cromo o cobre, elementos no metálicos como es arsénico y boro, radionucleídos como  $^{60}\text{Co}$  y  $^{137}\text{Cs}$  (Peles *et al.*, 2002). Algunos elementos son esenciales en trazas para la nutrición y crecimiento de las plantas (B, Cu, Fe, Mn, Mo y Zn) y animales (As, Cu, Co, Fe, Mn, Mo, Zn, Cr, F, Ni, Se, Sn y V). La toxicidad de estos elementos depende de la concentración, la forma química y su persistencia (Adriano *et al.*, 2004).

### **2.3.1 Transporte de contaminantes inorgánicos**

Los metales pesados son aquellos elementos químicos que presentan una densidad igual o superior a  $5 \text{ g/cm}^3$  cuando están en forma elemental o cuyo número atómico es superior a 20.

Las fases del proceso por el cual las plantas incorporan y acumulan metales pesados son (Navarro *et al.*, 2007):

Fase I: transporte de los metales pesados al interior de la planta y después al interior de la célula.

La raíz constituye el tejido de entrada principal de los metales, los cuales llegan por difusión en el medio mediante flujo masivo o por intercambio catiónico. La raíz posee cargas negativas en sus células, debido a la presencia de grupos carboxilo, que interaccionan con las positivas de los metales pesados creando un equilibrio dinámico que facilita la entrada hace el interior celular, ya sea por vía apoplástica o simplástica.

Fase II: una vez dentro de la planta, las especies metálicas son secuestradas o acomplejadas mediante la unión a ligandos específicos.

Fase III: involucra la compartimentalización y detoxificación, proceso por el cual, el complejo ligando-metal queda retenido en la vacuola.

## **2.4 Mecanismos de tolerancia a metales pesados**

Los metales y metaloides se trasladan del sedimento a las plantas dependiendo de la especiación química, pH del sedimento, materia orgánica, capacidad de intercambio catiónico, contenido de arcilla, carbonatos y potencial redox (Kabala *et al.*, 2001).

Los mecanismos de tolerancia que han desarrollado las plantas para resistir y sobrevivir a la exposición a metales pesados involucran estrategias de exclusión, mineralización, reducción, solubilización, quelación, redistribución y acumulación.

La *exclusión* involucra un sistema de reflujos o liberación de metales desde el interior de la planta hasta el exterior, para evitar o minimizar la acumulación en sus tejidos. La *mineralización* reduce la biodisponibilidad de los metales, que por tanto no pueden ser absorbidos.

La *solubilización* está relacionada con la transformación del metal insoluble a una forma soluble, es decir, su transformación de una forma no asimilable a una asimilable.

La *reducción* implica la transformación de especies químicas altamente tóxicas a especies menos tóxicas (por ejemplo cromo VI a cromo III), las cuales pueden entonces ser asimiladas y metabolizadas por las plantas.

Los órganos de las plantas difieren en su capacidad para acumular metales. En la mayoría de las plantas, raíces, tallos, hojas, frutos y semillas presentan diferentes niveles de concentración y acumulación de metales pesados. Cuando la fuente de metales pesados es el sedimento, en general los niveles decrecen en el orden: raíces > tallos > hojas > frutos > semillas.

Una vez dentro de la planta, las especies metálicas individuales experimentan una biotransformación al ser *acomplejadas* o “secuestradas” por un ligante existente o sintetizado. Esta estrategia, conocida como *quelación*, es uno de los mecanismos de detoxificación recurrentes en las mismas. Se forma un complejo entre el metal y el ligante, en donde este último (molécula orgánica) tiene varios sitios de unión que le permiten sujetar fuertemente un átomo central único (metal) formando un complejo muy estable que puede ser transferido y acumulado en las vacuolas de la planta. De esta manera, el metal se encuentra “secuestrado” y no está disponible para ejercer su toxicidad.

En general, los mecanismos de tolerancia son diferentes entre las distintas especies de plantas y estarán determinados por el tipo de metal.

El desplazamiento de los metales pesados desde el sedimento hasta las vacuolas es controlado y regulado por una variedad de moléculas que están especializadas en diferentes funciones de transporte, complejación y secuestro.

Las fitoquelatinas (PCs) y las metalotioneínas (MTs) son moléculas importantes en los procesos de acumulación y tolerancia de metales.

Las metalotioneínas son polipéptidos ricos en cisteína, codificados genéticamente. Se conocen también como proteínas de bajo peso molecular, y tienen una marcada afinidad por las formas iónicas de cinc, cadmio, mercurio y cobre (Sheoran *et al.*, 2011). Estas proteínas contienen largas fracciones de residuos de cisteína y muestran alto contenido metálico con iones coordinados en grupos metal-tiolato. Aún no se ha determinado con precisión cuál es la función biológica de las metalotioneínas en las plantas. Sin embargo, parece que están involucradas en el metabolismo y la homeostasis de los metales esenciales, más que en la detoxificación de metales pesados.

Las fitoquelatinas son péptidos ricos en cisteína sintetizados enzimáticamente (fitoquelatina sintetasa). Se derivan del glutatión y consisten de sólo tres aminoácidos: ácido glutámico, cisteína y glicina. Mayormente se manifiestan en las raíces y en menor medida en las hojas (Gomez *et al.*, 2009).

A pesar de que en los últimos años se ha incrementado el número de estudios, no se puede establecer aún con claridad cuál es el papel de las fitoquelatinas. Sin embargo, se asume que su principal función tiene que ver con la detoxificación de metales no esenciales y metaloides con marcada afinidad por el azufre (Ali *et al.*, 2013). Igualmente, las evidencias sugieren que las fitoquelatinas también están involucradas en la homeostasis de los metales esenciales (micronutrientes), particularmente de hierro, cobre y cinc.

## **2.5 Descripción de metales pesados analizados**

### **2.5.1 Plomo (Pb)**

El plomo se encuentra ampliamente distribuido en la naturaleza, está presente en un gran número de minerales, siendo la forma más común el sulfuro de plomo. También son comunes, aunque en orden decreciente, la cerusita ( $\text{PbCO}_3$ ) y la anglesita ( $\text{PbSO}_4$ ) (Fergusson, 1990).

El plomo es un metal carente de valor biológico, es decir, no es requerido para el funcionamiento normal de los seres vivos. Debido a su tamaño y carga, puede sustituir al calcio y acumularse en los tejidos óseos (Fergusson, 1990) y causar anemia ya que interfiere en la síntesis del grupo hemo. En ambientes naturales los animales pueden absorber plomo por inhalación o ingestión; si la absorción es lenta, la excreción lo es aún más, de manera que el plomo tiende a acumularse. Por otro lado la presencia del metal en valores mayores a 0,1 ppm retrasa la oxidación bioquímica de la materia orgánica.

El plomo es utilizado para el revestimiento de cables, fabricación de anticorrosivos, pinturas y esmaltes, en la industria de recuperación de metal y minería, entre otros.

La principal fuente de contaminación con Pb es su procesamiento por fundición para la producción de baterías, pigmentos y como insumo en plantas químicas. El uso del Pb como antidetonante en combustibles fue una de las principales fuentes de contaminación, hoy esa práctica ha sido totalmente suprimida, aunque se debe tener en consideración que en depósitos de combustibles de vieja data que no sufrieron limpieza, pueden encontrarse cantidades considerables de plomo en los lodos de fondo.

El plomo se libera al ambiente en forma elemental o bien en la forma de óxidos e hidróxidos. Su estado de oxidación puede ser 0 o II, siendo este último el más común y reactivo, formando óxidos e hidróxidos. Con compuestos inorgánicos como  $\text{Cl}^{-1}$ ;  $\text{CO}_3^{-2}$ ;  $\text{SO}_4^{-2}$  y  $\text{PO}_4^{-3}$  y compuestos orgánicos ligantes como los ácidos húmicos y fúlvicos, EDTA y amino ácidos forma compuestos de muy baja solubilidad. En condiciones reductivas con altas concentraciones de sulfuros forma  $\text{SPb}$  que es la forma más estable en suelos con  $\text{pH} > 6$ .

El Pb retenido en suelos es una de las fuentes principales de contaminación, el destino final o vía de exposición estará asociada a mecanismos tales como la adsorción, intercambio iónico, precipitación y complejización con materia orgánica. Es por ello que estos procesos limitan la cantidad de Pb que se puede transportar al agua superficial y subterránea.

En forma resumida se puede decir que el Pb presente en aguas superficiales y subterráneas estará sujeto al pH y concentración de sales disueltas, así la principal fracción estará como no disuelta en forma de  $\text{PbCO}_3$ ;  $\text{Pb}_2\text{O}$ ;  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ;  $\text{PbSO}_4$  o bien en materia orgánica suspendida.

### 2.5.2 Cromo (Cr)

El cromo es un metal que no se presenta en forma natural en el estado elemental, se lo extrae en la forma de Cromita,  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ , siendo las principales fuentes de contaminación las industriales, por ejemplo las galvanoplastias donde se lo emplea en la forma de  $\text{Cr}^{+6}$  o las curtiembres donde se lo utiliza en la forma de  $\text{Cr}^{+3}$ .

Las principales formas en las que se encuentra el Cr (VI) son los  $\text{CrO}_4^{-2}$  y los  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$  el que precipita rápidamente en la presencia de cationes metálicos, especialmente  $\text{Ba}^{+2}$ ;  $\text{Pb}^{+2}$  y  $\text{Ag}^{+1}$ . Los cromatos y dicromatos se adsorben en las superficies de sólidos, en especialmente con la presencia de óxidos de Fe y Al.

El Cr (III) que es mucho menos tóxico que la forma (VI), se lo encuentra en forma más abundante a pH inferiores a 4, formando complejos con el  $\text{NH}_3$ ;  $\text{OH}^-$ ;  $\text{Cl}^-$ ;  $\text{F}^-$ ;  $\text{CN}^-$  y  $\text{SO}_4^{-2}$ .

La forma del Cr (VI) es mucho más móvil que la otra, su movilidad disminuye en suelos arcillosos y óxidos de minerales a  $\text{pH} < 5$ . La movilidad del Cr se puede ver favorecida por condiciones de pH levemente por encima de la neutralidad, siendo el agua de lluvia la forma en que se produce inicialmente el transporte fuera del sitio contaminado.

Al respirar aire que contiene cromo, cierta cantidad de cromo entrará al cuerpo a través de los pulmones. Algunas formas de cromo pueden permanecer en los pulmones durante años (ATSDR, 2016). Se puede encontrar cromo en el aire, el suelo y el agua después de ser liberado por industrias que usan cromo, tales como industrias involucradas en galvanoplastia, curtido de cuero, producción de textiles, y en la manufactura de productos en base a cromo. El cromo también puede ser liberado al ambiente al quemar gas natural, petróleo o carbón.

El cromo generalmente no permanece en la atmósfera, sino que se deposita en el suelo y el agua. El cromo puede cambiar de una forma a otra en el agua y el suelo, dependiendo de las condiciones presentes.

La Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) ha determinado que los compuestos de cromo (VI) son carcinogénicos en seres humanos. El undécimo Informe sobre Sustancias Carcinogénicas del Programa Nacional de Toxicología clasifica a los compuestos de cromo (VI) como sustancias reconocidas como carcinogénicas en seres humanos.

### 2.5.3 Cinc (Zn)

En la tierra los mayores reservorios de cinc son en mayor medida los minerales blenda o esfalerita ( $\text{ZnS}$ ) y smithsonita ( $\text{ZnCO}_3$ ), y en menor medida hemimorfita ( $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) y franklinita ( $(\text{Zn},\text{Fe})\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) (Greenwood *et al.*, 2001). El cinc está presente en la mayoría de los alimentos, especialmente en aquellos de mayor valor proteico. En promedio, el cuerpo humano contiene cerca de 2 gramos de Zn (Gupta *et al.*, 2010) ya que este metal es

un elemento esencial para las actividades enzimáticas, sobre todo para la carboxipeptidasa A y la anhidrasa carbónica. Recientes estudios demostraron que en proteínas, el cinc es responsable del reconocimiento de secuencias de bases de ADN y por ende regula la transferencia de información genética durante la replicación del ADN (Greenwood *et al.*, 2001).

A pesar de lo anteriormente expuesto, el Zn es considerado tóxico en cantidades que varían entre 100 y 500 mg por día (Volesky *et al.*, 1995).

Inhalar grandes cantidades de cinc (en forma de vapor o polvos durante fundición o soldadura) puede producir una enfermedad de corta duración llamada fiebre de vapores de metal que es generalmente reversible una vez que la exposición cesa. Sin embargo, poco se sabe de los efectos a largo plazo de respirar polvos o vapores de cinc.

La ingestión de demasiado cinc a través de los alimentos, el agua o suplementos dietéticos también puede afectar la salud. Los niveles de cinc que producen efectos adversos son mucho más altos que la ingesta diaria de cinc que se recomienda (RDA) de 11 mg/día para hombres y 8 mg/día para mujeres. La ingestión de dosis muy altas de cinc (10 a 15 veces más altas que la RDA), aun durante un período breve, puede producir calambres estomacales, náusea y vómitos. La ingestión de niveles altos de cinc durante varios meses puede producir anemia (ATSDR, 2016).

El Zn no se encuentra naturalmente bajo la forma elemental, se lo extrae en la forma de ZnO y el principal uso industrial está asociado con la protección de piezas de hierro por electrodeposición.

La forma en que se lo encuentra es con estado de oxidación II y forma complejos con una amplia variedad de aniones, aminoácidos y ácidos orgánicos. El Zn puede precipitar como Zn(OH)<sub>2</sub>; ZnCO<sub>3</sub>; ZnS o Zn(CN)<sub>2</sub>.

Dado que es altamente soluble a pH neutro como ácido es uno de los metales con mayor movilidad, a pH elevados forma hidróxidos y carbonatos y en condiciones reductoras puede precipitar en sistemas donde se encuentre con elevadas concentraciones.

La sorción del Zn se incrementa cuando aumenta el pH y disminuye la salinidad, proceso que ocurre en óxidos de manganeso; hidruros de hierro, minerales arcillosos y materia orgánica (ASTDR, 2016).

#### **2.5.4 Cobre (Cu)**

El cobre es esencial para todas las plantas superiores y para los animales a bajas concentraciones, sin embargo, a concentraciones elevadas este metal puede depositarse en el cerebro, el hígado y el miocardio por lo que todos los compuestos químicos que contienen cobre deben ser tratados como si fueran tóxicos.

El cobre presente en los efluentes industriales está básicamente en forma de ion divalente Cu (II),  $\text{CuCO}_3$  (ac) y/o complejos orgánicos. Varias industrias de minería, papel, petróleo y galvanoplastia, liberan cantidades indeseables de iones Cu (II) (Aksu *et al.*, 1998).

El Cu se extrae como un producto mineral primario del sulfuro de cobre y minerales conteniendo óxidos. La minería del Cu está considerada la principal fuente de contaminación de aguas superficiales y subterráneas, otras fuentes de este metal son los alguicidas, arseniatos de cobre y cromo empleados en el tratamiento de la madera y las tuberías de cobre.

Las características químicas de los suelos influenciarán en la especiación del Cu, en condiciones aeróbicas y alcalinidad el  $\text{CuCO}_3$  es el dominante. El ión  $\text{Cu}^{+2}$  y los hidróxidos  $\text{CuOH}^{+1}$  y  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  están también presentes.

El Cu forma compuestos muy solubles en ácidos húmicos y la afinidad del cobre para formar humatos se incrementa con el aumento del pH.

La movilidad del Cu se reduce con la sorción sobre superficies de minerales y adsorbiéndose fuertemente en un amplio rango de pH.

La forma de  $\text{Cu}^{+2}$  es la más tóxica, aunque su toxicidad también fue demostrada como  $\text{Cu}(\text{OH})^{+1}$  y  $\text{Cu}_2(\text{OH}_2)^{+2}$ .

### **2.5.5 Níquel (Ni)**

El níquel está presente en forma natural en la corteza terrestre, combinado con otros elementos. Este metal se encuentra en todo tipo de suelos y es liberado en mayor cantidad por la erupción de los volcanes. En el medio ambiente se encuentra principalmente combinado con oxígeno o azufre en forma de óxidos o sulfuros. Sin embargo, en presencia de materia orgánica disuelta, puede formar fuertes complejos cuando se liga o se combina con elementos orgánicos (Nieminen *et al.*, 2007).

Algunos de los metales con los cuales se combina son: el hierro, cobre, cromo y zinc, formando aleaciones que se usan para la fabricación de monedas, joyas, válvulas, intercambiadores de calor, entre otros muchos productos. La mayor parte del níquel se utiliza para producir acero inoxidable. El níquel también se combina con muchos otros elementos químicos, tales como con el cloro, azufre y oxígeno.

El níquel que se encuentra en el aire proviene principalmente de fuentes antropogénicas, tales como de la quema de combustibles, del refinamiento del metal, de la combustión de la basura y del carbón, así como de la producción de acero inoxidable y de otras aleaciones metálicas (ATSDR, 1993). También puede ser liberado a la atmósfera en forma de un compuesto químico gaseoso, el tetracarbonilo de níquel, el cual es soluble en agua y puede ser arrastrado al suelo y a los cuerpos de agua mediante la precipitación pluvial (ATSDR, 1997). El níquel es uno de los metales pesados más móviles en los ecosistemas acuáticos.

En ambientes reductores se puede formar sulfuro de níquel, el cual es insoluble en agua (ATSDR, 1997; USEPA, 1995).

La carcinogenicidad del níquel ha sido mucho más estudiada que la causada por cualquier otro elemento (Nieboer *et al.*, 1992). El asma, la fiebre causada por inhalar partículas del metal y el síndrome de Loffler son signos indicativos de la capacidad del níquel de atacar el sistema inmunológico. El caso más frecuente es la dermatitis alérgica de contacto. El níquel es uno de los alérgenos humanos más potentes. El níquel afecta seriamente el sistema respiratorio. El níquel también puede causar asma, como resultado de una irritación primaria o como una respuesta alérgica. Las exposiciones tanto al óxido como al sulfuro de níquel, consistentemente se han asociado con el cáncer de pulmón y nasofaríngeo de los trabajadores de las refinerías del metal, en varias partes del mundo (Sarkar, 2002; Roberts *et al.*, 19892). Además, se encontró que el níquel en forma soluble también puede ocasionar estos tipos de cáncer. Consecuentemente, las formas solubles e insolubles del níquel están clasificadas en el grupo I de carcinógenos humanos (Sarkar, 2002).

## **2.6 Factores**

Existen ciertos factores que permiten conocer la capacidad que tienen las plantas para absorber y traslocar metales del suelo a la parte aérea (Lokeshwari *et al.*, 2006).

### **2.6.1 Factor de bioconcentración (FB)**

Es también conocido como Índice de bioconcentración (BF), Coeficiente de absorción biológica (BAC), Coeficiente de transferencia (TC), Factor de concentración (CF) o Coeficiente de bioacumulación (BAC).

Es utilizado para medir la capacidad de captación de un metal por una planta (raíz y parte aérea), con relación a su concentración en el suelo. Para las plantas, el FB se utiliza como una medida de la eficiencia de acumulación de metales en biomasa, donde los valores > 1 indican que las especies son potencialmente hiperacumuladoras (Audet *et al.*, 2007) (mejor capacidad de bioacumulación) y las especies exclusoras poseen FB menores que 1, tanto menores cuanto mayor es su capacidad de exclusión.

Se calcula como la relación entre la concentración del metal en el tejido de la planta y la concentración de este elemento en el ambiente externo (Zayed *et al.*, 1998).

### **2.6.2 Factor de traslocación (FT)**

Es el cociente entre la concentración del metal en los órganos aéreos y raíz (Mattina, 2003; Olivares *et al.*, 2009). Las plantas hiperacumuladoras se caracterizan por una relación

concentración de metal parte aérea / concentración de metal raíz, mayor a 1. En cambio, las plantas no acumuladoras tienen una más alta concentración de metal en raíces que en hojas y tallos (Baker, 1981; Brown, 1995).

De acuerdo con Deng (2004) y con Audet y Charest (2007), un valor del Factor de Traslocación mayor a 1 indica una eficiente translocación del metal a brotes, por lo que la planta puede usarse con fines de fitoextracción. Si por el contrario, dicho valor es menor a 1, la traslocación del metal es baja, por lo que éste es retenido principalmente en las raíces y puede usarse para fitoestabilización.

Se calcula como la relación entre la concentración de la fitomasa aérea (mg/kg) y la concentración de la fitomasa de la raíz de la planta, de acuerdo a (Zhang *et al.*, 2002) y (Olivares *et al.*, 2009) utilizando la siguiente relación:

$$FT = \frac{[\text{metal}]_{\text{aérea}}}{[\text{metal}]_{\text{raíz}}}$$

Donde:

FT = Factor de traslocación

$[\text{metal}]_{\text{raíz}}$  = Concentración del metal sólo en la raíz de la planta en mg/Kg.

$[\text{metal}]_{\text{aérea}}$  = Concentración del metal sólo en la parte aérea de la planta en mg/Kg.

## **CAPÍTULO III**

### **OBJETIVOS E HIPÓTESIS**

#### **3.1 *Objetivos***

##### **3.1.1 *Objetivo general***

Evaluar la interacción de metales pesados presentes en un sedimento contaminado con la vegetación nativa estudiando la dinámica metal-planta.

##### **3.1.2 *Objetivo específico***

Analizar la distribución de cinc, cromo, cobre, níquel y plomo en los diferentes tejidos de la vegetación nativa seleccionada para estudiar su capacidad acumuladora.

#### **3.2 *Hipótesis***

Las hipótesis que se plantean para este trabajo son las siguientes:

##### **3.2.1 *Hipótesis 1***

Las plantas en contacto con sedimentos contaminados en las márgenes del Riachuelo tienen capacidad de asimilar metales en sus tejidos.

##### **3.2.2 *Hipótesis 2***

Los metales asimilados por las plantas son inmovilizados en las raíces y/o traslocados a las partes aéreas.

## CAPÍTULO IV

### MUESTREO, PROCESAMIENTO Y ANÁLISIS

#### **4.1 Descripción del muestreo**

Se realizó el muestreo de plantas y sedimentos en la Cuenca Matanza-Riachuelo en tres puntos pertenecientes a la cuenca baja.

Dichos puntos fueron seleccionados mediante una búsqueda en la base de datos hidrológicos (BDH) de ACUMAR, donde se observaron los puntos de muestreo y se obtuvieron datos de cuatro campañas de un total de 6 puntos. Para seleccionar los sitios se compararon los datos con los niveles guía de sedimentos del Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME) ya que en nuestro país no existen niveles guía para dicha matriz.

Los niveles guía de calidad de sedimento son herramientas que relacionan las concentraciones de compuestos químicos presentes en el sedimento con los efectos biológicos adversos resultante de la exposición a dichos compuestos. Se utilizó el nivel de efecto probable (PEL por sus siglas en inglés de "*Probable Effect Level*"), el cual define el nivel por encima del cual se espera sea más probable que ocurran efectos biológicos adversos (CCME, 2001).

En cada sitio de monitoreo se relevaron las plantas acuáticas arraigadas más abundantes y se tomaron 2 ejemplares por sitio tanto de la planta como del sedimento asociado a las raíces. En todas las matrices evaluadas (sedimento y tejido vegetal) se determinaron los siguientes metales: Cr, Pb, Zn, Cu y Ni.

La planta elegida para el estudio fue la *Sagittaria montevidensis*, ubicada en las márgenes de la cuenca. Es una planta que absorbe metales pesados en sus diferentes tejidos de acuerdo a la bibliografía expuesta por otros autores (Kickhöfel Ferrer *et al.*, 2017; Demarco *et al.*, 2016).

Las plantas extraídas fueron removidas con una pala y colocadas en bolsas de residuo y rotuladas.

El sedimento extraído de las proximidades de la planta fue removido con una pala y colocado en frascos de plástico de boca ancha previamente lavados con ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) y rotulado.

Todas las muestras fueron trasladadas al laboratorio y preservadas hasta su preparación y análisis.



Figura 6: Muestras de *Sagittaria montevidensis*

#### **4.2 Puntos de muestreo**

El muestreo se realizó en:

- Puente Victorino de la Plaza (Pte. Vitto) Latitud:  $34^{\circ}39'40.56''\text{S}$  – Longitud:  $58^{\circ}23'17.60''\text{O}$
- Puente Bosch (Pte. Bosch) Latitud:  $34^{\circ}39'27.08''\text{S}$  – Longitud:  $58^{\circ}22'41.72''\text{O}$
- Puente Uriburu (Pte. Uriburu) Latitud:  $34^{\circ}39'34.17''\text{S}$  – Longitud:  $58^{\circ}25'00.25''\text{O}$

En dichos puntos se realizó:

- Identificación a través de la observación visual de toda la zona de estudio.
- Delimitación de la zona suelo-planta a extraer, donde se utilizó una pala teniendo mucho cuidado de no dañar o cortar las raíces del ejemplar.
- Muestreo de sedimento y de planta.



Figura 7: Puntos de muestreo: Puente Uriburu, Puente Vitto y Puente Bosch

### 4.3 Procesamiento de las muestras

#### 4.3.1 Tejido Vegetal

La metodología para el procesamiento del tejido vegetal consistió en:

- *Limpieza*

En primer lugar se procedió a la limpieza de la planta, en dónde se separó el sedimento de la planta con mucho cuidado de no romper las raíces. Luego se enjuagó la planta con agua de la canilla, posteriormente con agua destilada y se la fragmentó en flor (F), parte aérea (PA), hojas jóvenes (HJ) y raíz (R).



Figura 8: Limpieza de la planta

- *Secado*

A continuación se secó cada una de las partes de la planta con un papel absorbente, luego se colocó cada parte de la planta por separado en un sobre de madera con el rótulo correspondiente y se llevó a estufa a 70°C durante 15 días hasta que estuvieran secas.



*Figura 9: Secado de las partes de la planta*

- *Molienda*

Seguidamente las muestras secas fueron molidas en un mortero, homogenizadas y separadas en pequeñas porciones de 5 g a 10 g para su posterior almacenamiento y análisis.



*Figura 10: Molienda de la planta en un mortero de vidrio*

- *Almacenamiento*

Cada porción fue colocada en frascos de vidrio y almacenada en una cámara refrigerada a 4°C hasta su análisis.



*Figura 11: Disposición de las muestras en frascos de vidrio*

- *Digestión*

Para llevar a cabo la destrucción de la materia orgánica de las muestras se procedió a la homogenización de las mismas y se pesaron 0,1 g en una balanza analítica marca Sartorius modelo CP 324S y se colocaron en los vasos de teflón para microondas, previamente tarados y se les agregó 10 ml de ácido nítrico concentrado bajo campana. Una vez cerrados los mismos, se pesaron y se los colocó en el microondas marca CEM modelo Mars 6, con los correspondientes soportes y sensores de temperatura y presión. El programa utilizado para la digestión fue el Plant Material, provisto por el equipo. Una vez finalizada la digestión, y cuando los vasos estaban fríos, se procedió a su retiro del microondas y se los pesó nuevamente para verificar que no haya habido pérdida de muestra mayor al 10% durante la digestión en el microondas. La digestión se realizó por triplicado. Finalizado el pesado de las mismas, se filtraron con filtros de acetato de celulosa y éstas fueron llevadas a un volumen final de 10 ml con agua ultrapura.



Figura 12: Horno de microondas CEM modelo Mars 6

#### 4.3.2 Sedimento

- *Pre-tratamiento*

Para la preparación de las muestras de sedimento se procedió a separarlos cuidadosamente de las raíces y se los dispuso en frascos de plástico de boca ancha lavados previamente con ácido nítrico y posteriormente almacenados en una cámara refrigerada a 4°C hasta su análisis.



Figura 13: Muestras de sedimento

- *Digestión*

Para llevar a cabo la digestión de las muestras de sedimento se procedió a su homogenización y se pesaron 0,5 g de sedimento en una balanza analítica marca Sartorius modelo CP 324S y se colocaron en los vasos de teflón para microondas, previamente tarados y se les agregó 10 ml de ácido nítrico concentrado bajo campana. Una vez cerrados los mismos, se pesaron y se los colocó en el microondas Mars 6, con los correspondientes soportes y sensores de temperatura y presión. El método utilizado para la digestión fue el

SW 846 METHOD 3051a. Una vez finalizada la digestión, y cuando los vasos estaban fríos, se procedió a su retiro del microondas y se los pesó nuevamente para verificar que no haya habido pérdida de muestra mayor al 10% durante la digestión en el microondas. La digestión se realizó por triplicado. Finalizado el pesado de las mismas, se filtraron con filtros de acetato de celulosa y éstas fueron llevadas a un volumen final de 50 ml con agua ultrapura.

#### **4.4 Análisis**

Las muestras del tejido vegetal y de sedimentos se analizaron con un Espectrofotómetro de Absorción Atómica (EAA), marca Hitachi modelo Z-5000 utilizando una llama de aire/acetileno. En la espectrometría de absorción atómica de llama, la muestra se aspira en una llama y se atomiza. Un haz de luz se dirige a través de la llama, en un monocromador (dispositivo óptico que sirve para medir la composición de la luz según su distribución de longitudes de onda), y en un detector que mide la cantidad de luz absorbida por el elemento atomizado en la llama. Para algunos metales, la absorción atómica muestra una sensibilidad superior a la emisión de llama. Como cada metal tiene su propia longitud de onda de absorción característica, se utiliza una lámpara fuente compuesta de ese elemento (lámpara de cátodo hueco); esto hace que el método esté relativamente libre de interferencias espectrales o de radiación. La cantidad de energía en la longitud de onda característica absorbida en la llama es proporcional a la concentración del elemento en la muestra, en un rango de concentración limitado.

Para la determinación de cromo, cobre, plomo, níquel y cinc se utilizó método SM 20<sup>th</sup> 3111 A y B (llama) usando las longitudes de onda de 359,3 nm para Cr, 324,8 nm para Cu, 283,3 nm para Pb, 232,0 nm para Ni y 213,9 nm para Zn respectivamente, las cuales se corresponden con la máxima absorción del elemento.

Para llevar a cabo la cuantificación de estos metales, se construyó una curva de calibración acuosa usando patrones de grado analítico.



*Figura 14: Espectrofotómetro de Absorción Atómica - Hitachi Z-5000, con llama aire/acetileno*

#### 4.4.1 Curva de calibración

Para calcular las concentraciones de cada uno de los metales a partir de las absorbancias obtenidas por EAA se realizó una curva de calibración acuosa, la cual se obtuvo graficando los valores de absorbancia obtenidos de cada extracto en función de sus concentraciones en las soluciones patrón de trabajo.

Cada curva fue construida con siete niveles de concentración y se ajustó la recta de regresión como mejor estimador, obteniéndose la ecuación correspondiente:

$$y = a * x + b$$

Donde:

- y Absorbancia, expresada en unidades de absorbancia
- x Concentración de interés, expresada en mg/L
- a Pendiente de la recta de regresión
- b Ordenada al origen

Cada punto sobre la curva son los puntos obtenidos de los patrones de trabajo o de las soluciones con estándares internos de concentraciones conocidas.

En todos los casos el criterio utilizado para aceptar una curva de calibración fue una recuperación de los estándares entre 85 y 110% y un coeficiente de correlación  $r^2 > 0,995$ .

#### Soluciones Patrones

Metal	Marca	Lote
Plomo	Accustandard	CI 01-12260500
Cromo	Merck	1197790500
Níquel	Merck	1197920500
Cinc	Merck	1198060500
Cobre	Merck	1197860500

Tabla 2: Referencias de las soluciones madres

### Límites de detección y cuantificación expresados en mg/L y mg/kg peso seco

Metal	N° estándares	Rango Lineal mg/L	LD mg/L	LC mg/L	LD mg/Kg	LC mg/Kg
Cr	5	0,05 - 1,0	0,012	0,05	2,3	11,7
Pb	6	0,1 - 5,0	0,02	0,10	2,4	12,3
Ni	6	0,05 - 2,0	0,010	0,05	1,9	9,8
Zn	5	0,03 - 1,0	0,005	0,030	5,2	26,1
Cu	6	0,05 - 5,0	0,010	0,050	2,0	10,4

Tabla 3: Límites de detección y cuantificación

#### 4.4.2 Cálculo de la concentración

Con las lecturas de absorbancia (y) en EAA de cada uno de los extractos, se calculó luego la concentración de cada metal (x) expresada en mg/L.

$$x = (y - b)/a$$

##### 4.4.2.1 Concentración en el tejido vegetal

Para determinar la concentración de metal en las muestras del tejido vegetal expresado en “mg/kg de tejido” se aplicó la siguiente ecuación:

$$\text{Concentracion tejido vegetal } \left(\frac{mg}{Kg}\right) = \frac{C \cdot V}{M}$$

Donde:

C= Concentración del metal expresada en mg/L

V= Volumen del extracto expresado en litros

M= masa de tejido expresada en Kg

Cuando las concentraciones de cada extracto no entraron en el rango de los patrones, se realizaron las diluciones adecuadas y el resultado final se multiplicó por el factor de dilución.

##### 4.4.2.2 Concentración del sedimento

Para determinar la concentración de metal en las muestras sedimento expresado en “mg/kg de peso seco” se aplicó la siguiente ecuación:

$$\text{Concentracion sedimento } \left( \frac{\text{mg}}{\text{Kg}} \text{ peso seco} \right) = \frac{C \cdot V}{\left( \left( \frac{M}{1000} \right) \cdot \%PS \right) / 100}$$

Donde:

C= Concentración del metal expresada en mg/L

V= Volumen del extracto expresado en litros

M= masa de sedimento expresada en Kg

%PS= 100-%humedad del sedimento

Cuando las concentraciones de cada extracto no entraron en el rango de los patrones, se realizaron las diluciones adecuadas y el resultado final se multiplicó por el factor de dilución.

# CAPÍTULO V

## RESULTADOS

### 5.1 Resultados obtenidos en el sedimento

Las concentraciones de los diferentes metales: Cr, Pb, Ni, Cu y Zn encontradas en los sedimentos de los puntos monitoreados siguieron el siguiente orden decreciente: Cr>Zn>Cu>Pb>Ni siendo significativamente mayor en Pte. Vitto para todos los elementos analizados.

Al contrastar las concentraciones de metales presentes en el sedimento con los niveles guías de calidad (PEL) se observa que tanto el cromo como el cinc superan ampliamente sus niveles guías, seguidos por el plomo y cobre los cuales superan a sus niveles guía en menor medida. No se encontró nivel guía para níquel (Gráfico 1).

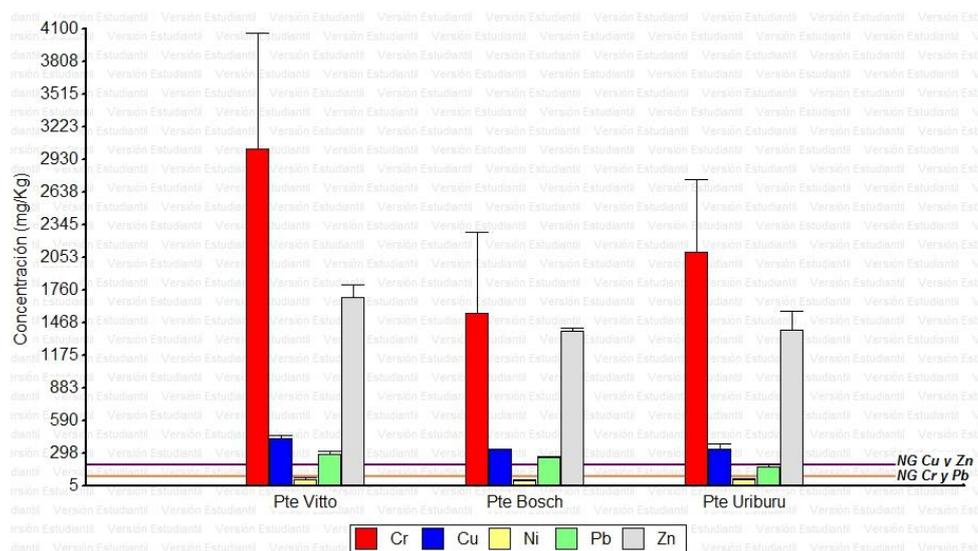


Gráfico 1: Concentración de metales en sedimentos en los tres puntos de monitoreo contrastados con los niveles guía (NG) de calidad de sedimentos (PEL).

## 5.2 Resultados obtenidos en el tejido vegetal

Al analizar las concentraciones de los metales tomados por la planta, el comportamiento fue diferente. Se observa que el metal incorporado mayoritariamente por la misma es el Zn seguido del Cu y luego el Cr. Por último, y en menor medida, el Pb y el Ni (Gráfico 2) en los tres sitios muestreados.

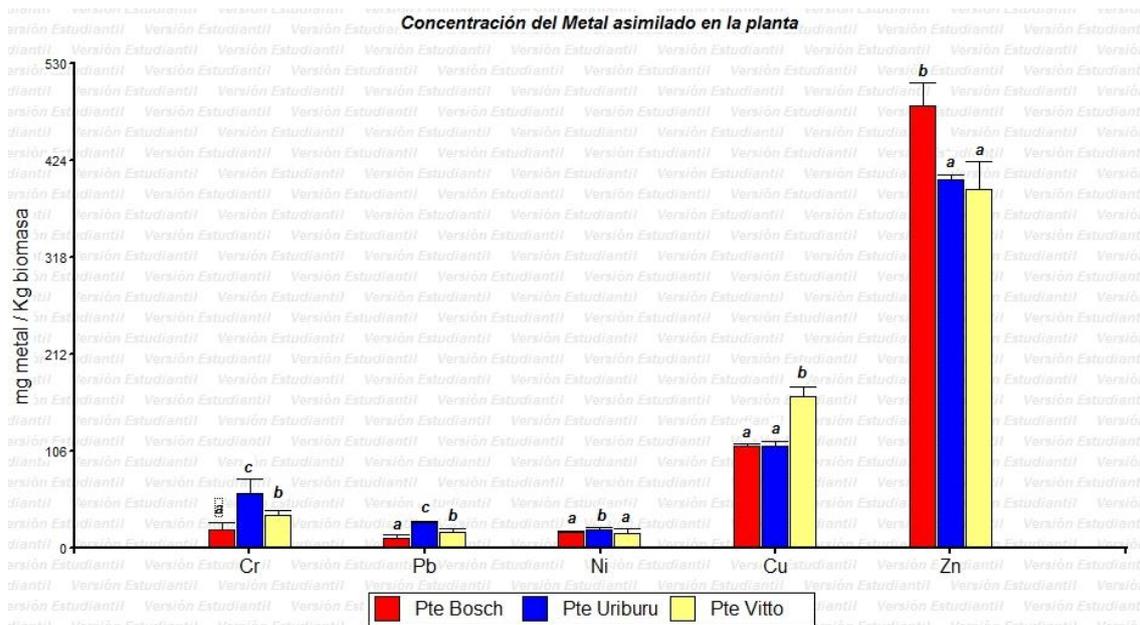


Gráfico 2: Concentración de los metales incorporados por *S. montevidensis*. Letras diferentes indican diferencias significativas para cada metal entre sitios ( $p < 0,05$ ).

El programa utilizado para realizar el análisis estadístico fue el INFOSAT y el test utilizado fue el test de ANOVA de un factor para determinar las diferencias con un  $p$ -valor  $< 0,05$  entre sitios para cada metal y órgano.

Así mismo, se realizó el análisis de metales pesados (Cu, Pb, Zn, Cr y Ni) en la hoja, parte aérea, flor y raíz de la planta, en donde se calculó el factor de bioconcentración y traslocación, con la finalidad de conocer su potencial de extracción y/o estabilización de metales pesados.

### 5.2.1 Factor Bioconcentración

En la tabla 6 se presentan los valores del FB obtenidos para cada metal por sitio de muestreo. Todos los FBs obtenidos fueron menores a 1 evidenciando un comportamiento excluyente por parte de *S. montevidensis*.

Sitio	Metal	FBC
Pte. Vitto	Cr	0,01
	Pb	0,06
	Ni	0,25
	Cu	0,39
	Zn	0,23
Pte. Bosch	Cr	0,01
	Pb	0,04
	Ni	0,30
	Cu	0,33
	Zn	0,35
Pte. Uriburu	Cr	0,03
	Pb	0,16
	Ni	0,31
	Cu	0,33
	Zn	0,29

Tabla 6: Factor de Bioconcentración (FB) para cada metal por sitio

### 5.2.2 Factor de Traslocación

Por otro lado, se calculó el Factor de Translocación (FT) (Tabla 7). En promedio, el transporte de los metales de las raíces hacia los diferentes órganos fue poco eficiente, valores menores a 1, evidenciando que la estrategia de *S. montenvidensis* para poder sobrevivir a las altas concentraciones de metales es la fitoestabilización. La mayor tasa de traslocación se evidenció para el Cu desde la raíz hacia las hojas jóvenes y flor.

Sitio	Metal	Hoja Joven/Raíz	Parte Aérea/Raíz	Flor/Raíz
Pte. Vitto	Cr	0,14	0,21	0,00
	Pb	0,11	0,07	0,10
	Ni	0,41	0,43	0,45
	Cu	0,96	0,81	1,20
	Zn	0,31	0,45	0,25
Pte. Bosch	Cr	0,00	0,00	0,00
	Pb	0,00	0,14	0,12
	Ni	0,30	0,35	0,23
	Cu	0,67	0,37	0,44
	Zn	0,19	0,12	0,12
Pte. Uriburu	Cr	0,09	0,16	0,04
	Pb	0,04	0,07	0,03
	Ni	0,32	0,25	0,27
	Cu	0,66	0,38	0,56
	Zn	0,28	0,32	0,23

Tabla 7: Factor de Traslocación desde las raíces hacia los órganos de *S. montevidensis* para cada sitio

### 5.2.3 Resultados obtenidos en el tejido vegetal en cada parte de la planta

En los siguientes gráficos, se analizó por metal, en cada parte de la planta, en los tres puntos de muestreo.

#### 5.2.3.1 Cinc (Zn)

Este metal fue el que se incorporó mayormente por la planta probablemente debido a que es un micronutriente esencial. Dentro de las principales funciones de este micronutriente se pueden destacar: tolerancia al estrés, crecimiento reproductivo (inducción a la floración, polinización, establecimiento de fruto) y constituyente de paredes celulares y membrana.

El Zn fue fácilmente absorbido; la concentración más alta fue en las raíces (Gráfico 3) en comparación con los otros órganos, sin embargo su movilidad dentro de los tejidos es baja y por lo tanto su traslocación a los órganos sobre el suelo se reduce. En todos los sitios evaluados, los valores del FT en las hojas jóvenes, la parte aérea y la flor estuvieron por debajo de 0,5. Por lo tanto, se puede considerar a la *S. montevidensis* una acumuladora de raíces con respecto al Zn. A pesar de los bajos valores de FT, este elemento fue traslocado a otros órganos de la planta aunque en muy baja proporción con respecto a la raíz.

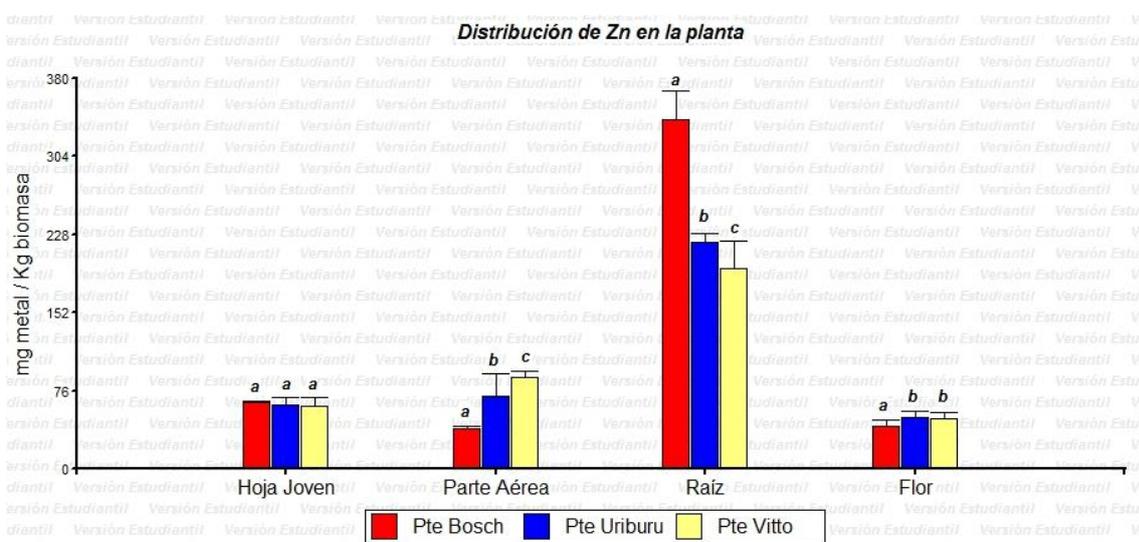


Gráfico 3: Distribución del Zn dentro de la planta para cada uno de los sitios. Letras diferentes significan diferencias significativas entre los diferentes sitios para cada órgano ( $p < 0,05$ ).

### 5.2.3.2 Cobre (Cu)

El Cu es otro elemento esencial para el crecimiento de las plantas y se halla en muchas enzimas de las reacciones de oxidación-reducción. En este estudio se pudo observar que las mayores concentraciones de Cu fueron en la raíz y en las hojas jóvenes de la *S. montevidensis* (Gráfico 4). Dicho metal demostró tener una alta movilidad dentro del tejido de la *S. montevidensis* en comparación a otros metales, ya que los FT para este metal fueron generalmente más altos que los otros. En el Pte. Vitto fue la mayor concentración que en el resto de los puntos muestreados, absorbiendo en mayor proporción en la flor.

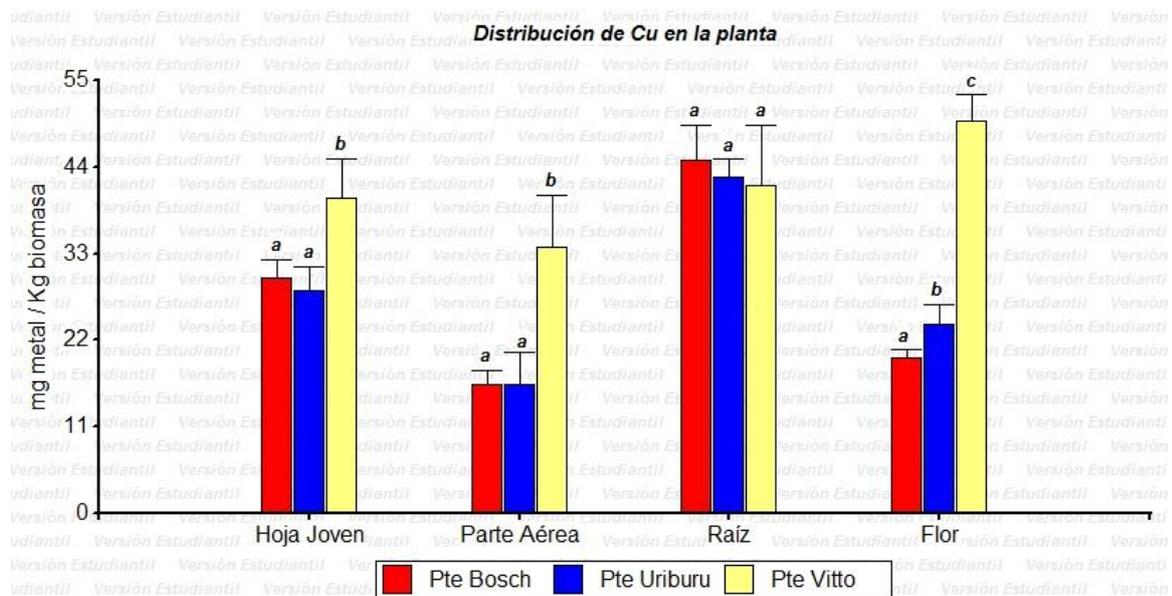


Gráfico 4: Distribución del Cu dentro de la planta para cada uno de los sitios. Letras diferentes significan diferencias significativas entre los diferentes sitios para cada órgano ( $p < 0,05$ ).

### 5.2.3.3 Plomo (Pb)

Como se observa en el Gráfico 5, las mayores concentraciones de Pb se encontraron en las raíces. Las bajas concentraciones halladas en los diferentes órganos de la planta son consistentes con los bajos valores de FTs observados para este elemento. Este esquema de acumulación de Pb podría estar ligado a su baja movilidad pudiendo afectar su velocidad de transporte dentro de los órganos aéreos de las plantas.

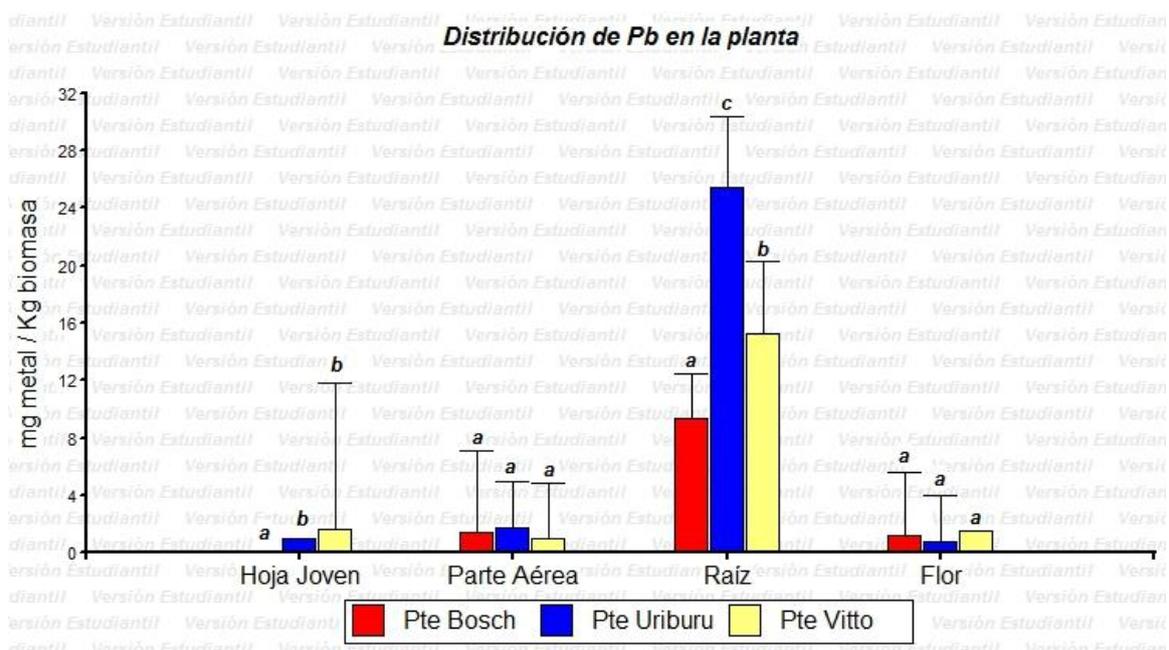


Gráfico 5: Distribución del Pb dentro de la planta para cada uno de los sitios. Letras diferentes significan diferencias significativas entre los diferentes sitios para cada órgano ( $p < 0,05$ ).

#### 5.2.3.4 Níquel (Ni)

En este estudio, se pudo determinar que el Ni tiene movilidad en la *S. montevidensis* (Gráfico 6) ya que, al igual que otros metales, tuvo mayor concentración en las raíces, pero además se lo encontró en las hojas jóvenes, parte aérea y las flores.

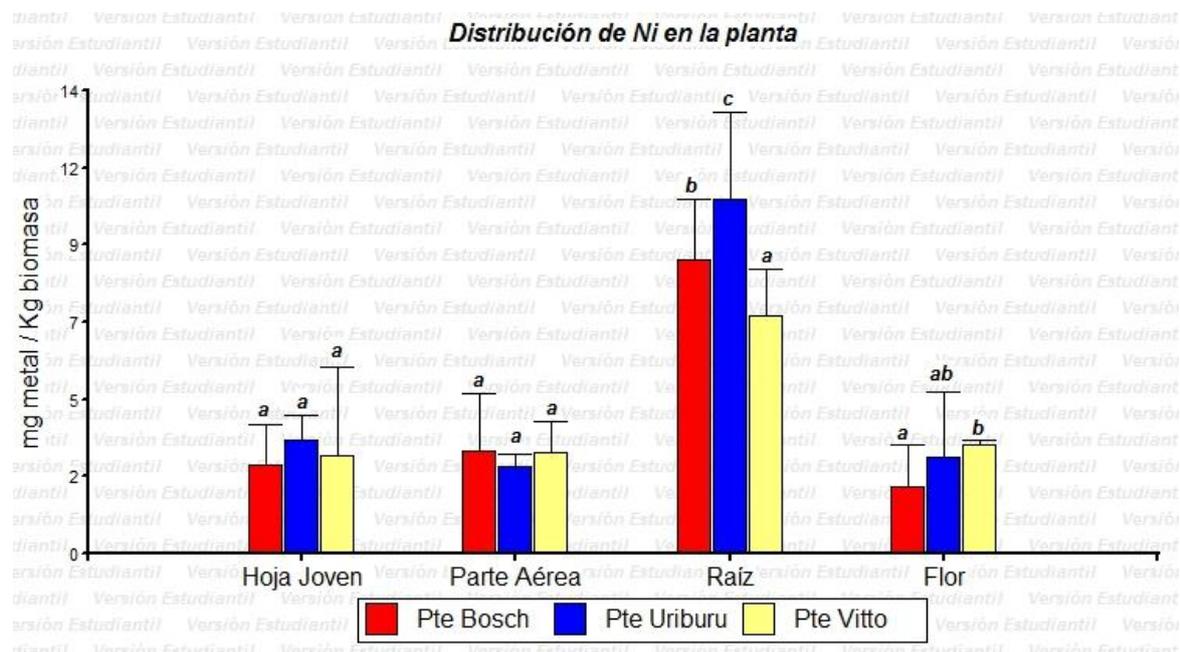


Gráfico 6: Distribución del Ni dentro de la planta para cada uno de los sitios. Letras diferentes significan diferencias significativas entre los diferentes sitios para cada órgano ( $p < 0,05$ ).

#### 5.2.3.5 Cromo (Cr)

El cromo es un elemento considerado tóxico para las plantas. Se halló que todos los órganos vegetales, en al menos uno de los sitios muestreados, contenían Cr (Gráfico 7). Se puede decir que la *S. montevidensis* puede ser considerada como una acumuladora de raíces para este metal, ya que se encontró altas concentraciones de Cr en dicho órgano.

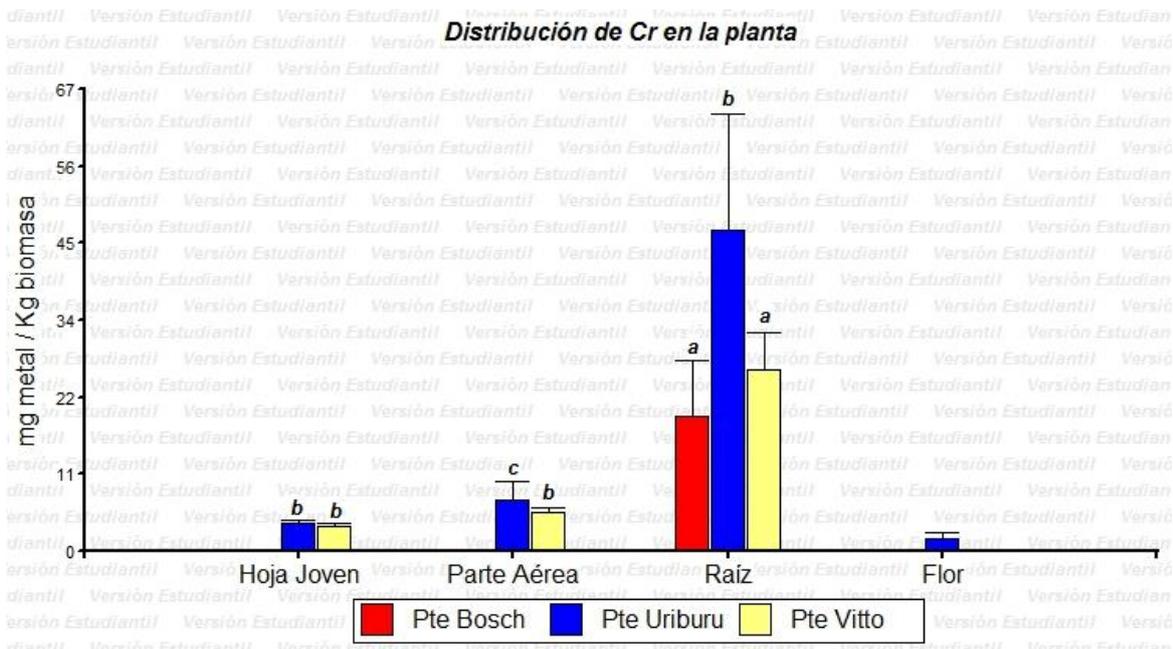


Gráfico 7: Distribución del Cr dentro de la planta para cada uno de los sitios. Letras diferentes significan diferencias significativas entre los diferentes sitios para cada órgano ( $p < 0,05$ ).

Un patrón que coincide en los tres puntos muestreados, fue la capacidad que tuvo la raíz de absorber metales.

Como se distingue, en comparación al sedimento, la concentración de los metales en el tejido es mucho menor.

## CAPÍTULO VI

### CONCLUSIONES

Los problemas de contaminación que existen actualmente requieren de tecnologías costo-efectivas, ambientalmente amigables y que puedan aplicarse a gran escala, tal es el caso de la fitorremediación. La capacidad de las plantas para absorber, adsorber, metabolizar, acumular, estabilizar o volatilizar contaminantes orgánicos y/o inorgánicos reuniendo a las complejas interacciones que establecen con la rizósfera, dan a esta tecnología importantes ventajas sobre otros métodos convencionales de remediación de la contaminación. Sin embargo, se requiere más información sobre las interacciones planta-microorganismos rizosféricos, sobre los metabolitos responsables del fenómeno de quelación de metales pesados al interior de la plantas, así como del papel que juegan ciertas enzimas en el proceso de fitorremediación. En la medida en que este conocimiento se incremente, será posible una aplicación más eficiente y a gran escala de esta tecnología.

En esta investigación se observó que las cantidades más altas de todos los metales estudiados se acumularon en las raíces de la *Sagittaria montevidensis*. Sólo hay una pequeña porción de los metales absorbidos por las raíces en los tallos, hojas y flor lo que resulta consistente con sus bajos valores de FTs.

Desde el punto de vista ambiental se destaca que esta especie se comporta como fitoestabilizadora para los metales estudiados y por lo tanto de gran importancia para el sistema ribereño, la cual se la propone para su protección y reimplantación dada su tolerancia al medio y su capacidad para estabilizar los diferentes metales pesados que se encuentran en el sedimento.

Cabe aclarar que debería haberse analizado una planta control para saber como es la absorción de los metales en la *S. montevidensis* en un sitio que no se encuentre contaminado. Esto no pudo realizarse debido q que no se pudo conseguir la misma planta en un lugar diferente al de la Cuenca Matanza-Riachuelo.

## CAPÍTULO VII

### BIBLIOGRAFÍA GENERAL

- Adriano D., Wenzel, W y Bolan N. 2004. *Role of assisted natural remediation in environmental cleanup*. Geoderma, 22 (2):121-142.
- Aksu, Z., Egretli, G. y Kutsal, T. 1998. *A comparative study of copper (II) biosorption on Calcium alginate, agarose and immobilized C. vulgaris in a packed-bed column*. Process Biochemistry, 33: 393-400.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). 1993. *Toxicological Profile for Nickel*. Washington, D.C.: US Department of Health and Human Services. Public Health Service, 53-129.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). 1997. *Toxicological Profile for Nickel*. Washington, D.C.: US Department of Health and Human Services. Public Health Service, 1-262.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). 2016. *Resumen de salud pública, cromo*. División de Toxicología y Ciencias de la Salud. Disponible en: [https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es\\_phs7.html](https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs7.html)
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). 2016. *Resumen de salud pública, cinc*. División de Toxicología y Ciencias de la Salud. Disponible en: [https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es\\_phs60.html](https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs60.html)
- Autoridad de la Cuenca Matanza-Riachuelo (ACUMAR). Disponible en: <http://www.acumar.gov.ar/institucional/37/mapa-de-la-cuenca>.  
<http://www.buenosaires.gob.ar/gobierno/cumar/institucional/la-cuenca-matanza-riachuelo>.

- Autoridad de la Cuenca Matanza-Riachuelo (ACUMAR). Disponible en: <http://www.acumar.gov.ar/institucional/1066/historia-de-la-cmr>.
- Ali H., Khan E. y Sajad, M. 2013. *Phytoremediation of heavy metals – Concepts and applications*. Chemosphere, 91 (2): 869-881.
- Audet, P. y Charest C. 2007. *Heavy metal phytoremediation from a meta-analytical perspective*. Environmental Pollution. 147 (1): 231-237.
- Baker, A. 1981. *Accumulators and excluders: strategies in the response of plants to heavy metals*. Journal of plant nutrition, 3 (1-4): 643-654.
- Baudo, R. y Muntau, H. 1990. *Sediments: Chemistry and Toxicity of in-Place Pollutants*. Lewis Publishers, 1-14.
- Becerril, J., Barrutia, O., García Plazaola, J., Hernández, A., Olano, J. y Garbisu, C. 2007. *Especies nativas de suelos contaminados por metales: aspectos ecofisiológicos y su uso en fitorremediación*. Ecosistemas, 16 (2): 50–55.
- Beltrame, M., De Marco, S. y Marcovecchio, J. 2009. *Dissolved and particulate heavy metals distribution in coastal lagoons. A case study from Mar Chiquita Lagoon, Argentina*. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 85 (1): 45-56.
- Bordalo Costa, M. y Peneda, M. 1989. *Heavy metal detection in the sediment – water components of the Sado Estuary by multielemental analysis*. Environmental Technology Letters, 7 (10): 697-705.
- Botté, S., Freije, R., Marcovecchio, J. 2010. *Distribution of several heavy metals in tidal flats sediments within Bahía Blanca estuary (Argentina)*. Water, Air, and Soil Pollution, 210 (1): 371-388.
- Bradford, W. y Horowitz, A. 1988. *The role of sediments in the chemistry of aquatic systems - Proceedings of the sediment chemistry workshop*. US Geological Survey, (4): 969- 975.
- Brown, S., Chaney, R., Angle, J y Baker, A. 1995. *Zn and Cd uptake by hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens* grown in nutrient solution*. Soil Science Society of America Journal. 59 (1): 125-133.

- Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME). Disponible en: <http://sts.ccme.ca/en/index.html>
- Cunningham, S., Berti, W. y Huang, J. 1995. *Phytoremediation of contaminated soils*. Trends in Biotechnology, 13 (9): 393-397.
- Cherian, S. y Oliveira, M. 2005. *Transgenic plants in phytoremediation: recent advances and new possibilities*. Environmental Science and Technology. 39 (24): 9377-9390.
- Cho, C., Yavuz-Corapcioglu, M., Park, S. y Sung, K. 2008. *Effects of Grasses on the Fate of VOCs in Contaminated Soil and Air*. Water, Air, and Soil Pollution. 187 (1): 243-250.
- Demarco, C., Nazari, M., Camargo, F., Quadro, M., Pieniz, S., Andrezza, R. 2016. *Seleção de Macrófitas Aquáticas com Potencial de Fitorremediação no Arroio Santa Bárbara, Município de Pelotas/Rs*. Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Ambiental. Blucher Engineering Proceeding, 3 (2): 72-79.
- Deng, H., Ye, Z y Wong, M. 2004. *Accumulation of lead, zinc, copper and cadmium by 12 wetland plant species thriving in metal-contaminated sites in China*. Environmental Pollution, 132 (1): 129-40.
- De Siervi, M., De Iorio, A. y Chagas, C. 2005. *Heavy metals in sediments and runoff waters in soils of the Matanza river basin, Argentina*. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 36: 2303-2314.
- Doty, L., Shang, Q., Wilson, A., Moore, A., Newman, L. y Strand, S. 2007. *Enhanced metabolism of halogenated hydrocarbons in transgenic plants containing mammalian cytochrome P450 2E1*. Proceeding of the National Academy Sciences of the United State of America, 97 (12): 6287–6291.
- Eapen, S., Singh, S. y D'Souza, S. 2007. *Advances in development of transgenic plants for remediation of xenobiotic pollutants*. Biotechnology Advances, 25: 442-451.

- Farrington, J. 1989. *Bioaccumulation of Hydrophobic Organic Pollutant Compounds*. *Ecotoxicology: Problems and Approaches*, 279-350.
- Fergusson, J., 1990. *The heavy elements: Chemistry environmental impact and health effects*. Pergamon Press, vii, 614.
- Förstner, U. 1990. *Inorganic Chemistry and Elemental Speciation*. *Sediments: Chemistry and Toxicity of in-Place Pollutants*. 61-105.
- Gomez, N., Cozatl, D., Sanchez, R., Mendoza, D., Perez, O., Hernandez, A. y Santamaria, J. 2009. *The Pb-hyperaccumulator aquatic fern *Salvinia minima* Baker, responds to Pb<sup>2+</sup> by increasing phytochelatins via changes in SmPCS expression and in phytochelatin synthase activity*. *Aquatic Toxicology*, 91 (4): 320–328.
- Gosh, M. y Singh, S. 2005. *A review on phytoremediation of heavy metals and utilization of its byproducts*. *Applied Ecology and Environmental Research*, 3 (1): 1-18.
- Greenwood, N. y Earnshaw, A. 2001. *Chemistry of the Elements*. Inorganic, Organic, Physical and analytical chemistry, 15 (18) Páginas???
- Gupta, N., Amritphale, S. y Chandra, N. 2010. *Removal of Zn (II) from aqueous solution by using hybrid precursor of silicon and carbon*. *Bioresource Technology*, 101: 3355-3362.
- Horowitz, A. 1988. *The Role of Sediments in the Chemistry of Aquatic Systems*; US Geological Survey, 969: 7-22.
- Kabala, C. y Singh, B. 2001. *Fractionation and mobility of copper, lead and zinc in soil profiles in the vicinity of copper smelter*. *Journal Environmental Quality*, 30 (2): 485-492.
- Kelley, C., Gaither, K., Baca-Spry, A. y Cruickshank, B. 2000. *Incorporation of phytoremediation strategies into the introductory chemistry laboratory*. *The Chemical Educator*, 5 (3): 140-143.
- Kickhöfel Ferrer ,E., Rasmussen Betemps,G., Nunes da Rosa, N. y Sanches Filho, P. 2017. *Evaluation of the *Sagittaria montevidensis* Cham. and *Schltl.* as a bioindicator and phytoextractor of toxic metals*. *Revista Ambiente y Agua*,12 (6): 918-931.

- Lai, T. 1988. *The Role of Sediments in the Chemistry of Aquatic Systems*. US Geological Survey, Circular 969, 56-64.
- Landrum, P. y Robbins, J. 1990. *Sediments: Chemistry and Toxicity of in-Place Pollutants*. Baudo, R. y Muntau, H., editores. Lewis Publishers, 237-363.
- Lokeshwari, H. y Chandrappa, G. 2006. *Impact of heavy metal contamination of Bellandur Lake on soil and cultivated vegetation*. Current Science, 91 (5): 622-627.
- Llugany, M., Tolrá, R., Poshnrieder, C. y Barceló, J. 2007. *Hiperacumulación de metales: ¿una ventaja para la planta y para el hombre?* Ecosistemas, 16 (2): 4-9.
- Macek, T., Kotrba, P., Svatos, A., Novakova, M., Demnerova, K. y Mackova, M. 2007. *Novel roles for genetically modified plants in environmental protection*. Trends in Biotechnology, 26 (3): 146-152.
- Magdaleno, A., Mendelson, A., Fabrizio de Iorio, A., Rendina, A. y Moretón, J. 2008. *Genotoxicity of leachates from highly polluted lowland river sediments destined for disposal in landfill*. Waste Management, 28 (11): 2134-2139.
- Marcus, W. 1989. *Regulating contaminated sediments in aquatic environments: A hydrologic perspective*. Environmental Management, 13: 703-713.
- Mattina, M., Lannucci-Berger, W., Musante, C. y White, J. 2003. *Concurrent plant uptake of heavy metals and persistent organic pollutants from soil*. Environmental Pollution, 124: 375–378.
- Meagher, R. 2000. *Phytoremediation of toxic elemental and organic pollutants*. Current Opinion in Plant Biology, 3: 153-162.
- Mendoza, R., García, I., de Cabo, L., Weigandt, C. y Fabrizio de Iorio, A. 2015. *The interaction of heavy metals and nutrients present in soil and native plants with arbuscular mycorrhizae on the riverside in the Matanza-Riachuelo River Basin (Argentina)*. Science of the Total Environment, 505: 555-564.

- Miretzky, P., Saralegui, A. y Fernández-Cirelli, A. 2004. *Aquatic macrophytes potential for the simultaneous removal of heavy metals Buenos Aires, Argentina*. Chemosphere, 57 (8): 997-1005.
- Navarro-Aviñó, J., Aguilar- Alonso, L. y López-Moya, J. 2007. *Aspectos bioquímicos y genéticos de la tolerancia y acumulación de metales pesados en plantas*. Ecosistemas, 2 (16): 10-25.
- Nieboer, E. y Nriagu, J. 1992. *Nickel and Human Health. Current perspectives*. Series: Advances in environmental science and technology, 25: 1-352.
- Nieminen, T., Ukonmaanaho, L., Rausch, N. y Shotyk, W. 2007. *Biogeochemistry of Nickel and Its Release into the Environment*. Sigel A.; Sigel H.; Sigel R. Editores. Metal Ions in Life Sciences Nickel and Its Surprising Impact in Nature, 2: 1-21.
- Olivares, E. y Peña, E. 2009. *Bioconcentración de elementos minerales en Amaranthus dubius (bledo, pira), creciendo silvestre en cultivos del estado Miranda, Venezuela, y utilizado en alimentación*. Interciencia, 34 (9): 604-611.
- Pardo, R., Barrado, E., Pérez, L. y Vega, M. 1990. *Determination and Association of Heavy Metals in Sediments of the Pisuega, River*. Water Research, 24 (3): 373-379.
- Peles, J., Smith, M. y Brisbin, I. 2002. *Ecological half-life of <sup>137</sup>Cs in plants associated with a contaminated stream*. Journal of Environmental Radioactivity, 59: 169-178.
- Pilon-Smits, E. y Pilon, M. 2002. *Phytoremediation of metals using transgenic plants*. Critical Reviews in Plant Sciences, 21: 439-456.
- Pilon-Smits, E. 2005. *Phytoremediation*. Annual Review of Plant Biology, 56:15-39.
- Prasad, M., 2004. *Phytoremediation of metals in the environment for sustainable development*. Proceedings of the Indian National Science Academy, Part B: Biological Sciences, 70 (1): 71-98.

- Rafati, M., Khorasani, N., Moattar, F., Shirvany, A., Moraghebi, F. y Hosseinzadeh, S. 2011. *Phytoremediation potential of Populus Alba and Morus Alba for Cadmium, Chromium and Nickel absorption from polluted soil*. International Journal of Environmental Research, 5 (4): 961–970.
- Raskin, I. 1996. *Plant genetic engineering may help with environmental cleanup*. Proceedings of the National Academy of Sciences, USA, 93: 3164-3166.
- Roberts, R., Julian, J., Muir, D. y Shannon, S. 1989. *A Study of Mortality in Workers Engaged in the Mining, Smelting, and Refining of Nickel II: Mortality from Cancer of the Respiratory Tract and Kidney*. Toxicology and Industrial Health, 975-993.
- Roy, S., Labelle, S., Mehta, P., Mihoc, A., Fortin, N., Masson, C., Leblan, R., Cha, G., Sura, C., Gallipeau, C., Olsen, C., Delisle, S., Labrecque, M. y Greer, C. 2005. *Phytoremediation of heavy metal and PAH-contaminated brownfield sites*. Plant and Soil, 272: 277-290.
- Salazar, M., Pignata, M. 2014. *Lead accumulation in plants grown in polluted soils. Screening of native species for phytoremediation*. Journal of Geochemical Exploration, 137: 29-36.
- Sarkar, B. 2002. *Heavy metals in the Environment*. Environmental Practice, 5 (2): 180–181.
- Sekara, A., Poniedzialek, M., Ciura, J. y Jedrzejczyk, E. 2005. *Cadmium and Lead accumulation and distribution in the organs of nine crops: implications for phytoremediation*. Polish Journal of Environmental Studies, 14 (4): 509–516.
- Sheoran, V., Sheoran, A., Poonia, P., 2011. *Role of hyperaccumulators in phytoextraction of metals from contaminated mining sites: a review*. Critical Reviews in Environmental Science and Technology 2 (41):168–214.
- Standard Methods for the Examination of Water and Waster 20<sup>th</sup> Edition 1998. New York, Washington, DC. American Public Health Association. Part 3000- Metals: 3-13-3-17.

- Torres M., Lee, M., Ding F., Purbeck C., Kuhlman, C., Dokholyan, N. y Dohlman, H. G-  
*Protein Mono-ubiquitination by the Rsp5 Ubiquitin Ligase*. Journal Biological Chemistry, 284  
(13):8940-8950.
  
- USEPA (United States Environmental Protection Agency), 2014. Priority Pollutant List.  
Disponible en: <http://www.epa.gov/sites/production/files/2015-09/documents/priority-pollutant-list-epa.pdf>.
  
- USEPA, 2007. Framework for metals risk assessment. EPA 120/R-07/001. Washington, DC.  
Office of the Science Advisor. Disponible en: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2013-09/documents/metals-risk-assessment-final.pdf>.
  
- USEPA. 1995. EPA Ground Water & Drinking Water breadcrumb Technical Factsheet on  
Nickel. Disponible en: <http://www.epa.gov/ogwdw000/dwh/t-ioc/nickel.html>
  
- Vangronsveld, J., Herzig, R., Weyens, N., Boulet, J., Adriaensen, K., Ruttens, A., Thewys,  
T., Vassilev, A., Meers, E., Nehnevajova, E., Van der Lelie, D. y Mench, M. 2009.  
*Phytoremediation of contaminated soils and groundwater: lessons from the field*.  
Environmental Science and Pollution Research, 7 (16): 765-794.
  
- Vishnoi, S. y Srivastava, P. 2008. Phytoremediation-green for environmental clean.  
*Proceedings of Taal 2007 : The 12th World Lake Conference, 1016–1021*.
  
- Volesky, B. y Holan, Z. 1995. *Biosorption of heavy metals*. Biotechnology Progress, 11: 235-  
250.
  
- Watanabe, M. 1997. *Phytoremediation on the brink of commercialization*. Environmental  
Science and Technology, 31: 182-186.
  
- White, P. y Rasmussen, J., Blaise, C. 1998. *Genotoxic substances in the St. Lawrence  
system I: Industrial genotoxins sorbed to particulate matter in the St. Lawrence, St. Maurice,  
and Saguenay Rivers, Canada*. Environmental Toxicology and Chemistry, 17 (2): 286-303.
  
- Yoon, J., Cao, X., Zhou, Q. y Ma, L. 2006. *Accumulation of Pb, Cu, and Zn in native plants  
growing on a contaminated Florida site*. Science of the Total Environment, 368: 456–464.

- Zhang W., Cai, Y., Tu, C. y Ma, L. 2002. *Arsenic speciation and distribution in an arsenic hyperaccumulating plant*. Science of the Total Environment, 300 (1-3): 167-177.
- Zayed, A., Suvarnalatha, G. y Terry, N., 1998. Phytoaccumulation of Trace Elements by Wetland Plants: I. Duckweed. Journal of Environmental Quality Abstract. 3 (27):715-721.