

# ACUMULACIÓN DE Pb, Cd Y Zn EN SEDIMENTOS ASOCIADOS A *RHIZOPHORA MANGLE*, EN EL RÍO SEVILLA, CIÉNAGA GRANDE DE SANTA MARTA, COLOMBIA

Por

Juan Pablo Parra<sup>1</sup> y Luisa Fernanda Espinosa<sup>1</sup>

## Resumen

**Parra, J. P. & L. F. Espinosa:** Acumulación de Pb, Cd y Zn en sedimentos asociados a *rhizophora mangle*, en el río Sevilla, Ciénaga Grande de Santa Marta, Colombia. Rev. Acad. Colomb. Cienc. **31**(120): 347-354, 2007. ISSN 0370-3908.

En sedimento asociado a la especie *Rhizophora mangle* del Río Sevilla- Ciénaga Grande de Santa Marta (CGSM), se realizaron dos ensayos de contacto para evaluar la capacidad de adsorber los metales Cd, Pb y Zn y la competencia de estos metales por los sitios de adsorción. Las mediciones se hicieron por espectrometría de emisión atómica de plasma inductivamente acoplado (ICP-AES). La isoterma de Langmuir mostró el siguiente comportamiento de adsorción Pb>>Cd>Zn, lo cual guarda una estrecha relación con lo observado en el sistema natural, donde la mayor concentración de las formas no biodisponibles fue de Pb. Por otra parte, se realizaron ensayos de desorción en función de la salinidad, de los cuales se evidenció una fuerte competencia entre el Zn y el Cd por los sitios de adsorción, y se mostró la influencia de esta variable en la movilidad de los metales en estudio, con un orden de desorción de Cd > Zn >> Pb.

**Palabras clave:** Adsorción, desorción, isotermas de adsorción, metales pesados, sedimentos de manglar.

## Abstract

Two contact assays were carried out in sediment associated to the species *Rhizophora mangle* of the Seville River- Ciénaga Grande de Santa Marta (CGSM), in order to evaluate their capacity of adsorption Cd, Pb and Zn, and the competition of these three metals for the adsorption places. The measurements were made by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES). The Langmuir isotherm showed the following adsorption behavior Pb>>Cd>Zn, which was narrowly

<sup>1</sup> Dirección Postal: Instituto de Investigaciones Marinas y Costeras INVEMAR, Cerro de Punta Betín, Santa Marta, Colombia. A.A. 1016. Correo electrónico: juanpablo@invemar.org.co, lespinosa@invemar.org.co.

related with the natural system observations, where the biggest Pb concentration is the non bioavailable form. On the other hand, desorption assays in function of salinity was carried out, these assays evidenced a strong competition by the places of adsorption between the Zn and the Cd, and they showed the influence of this variable in the mobility of the studied metals, with a desorption order of  $Cd > Zn >> Pb$ .

**Key Words:** Adsorption, desorption, adsorption isotherms, heavy metals, mangrove sediments.

## Introducción

El transporte y movilidad de metales pesados en sedimentos dependen no solamente de su concentración, sino también de la especiación y solubilidad de sus compuestos (Suduan et al., 1997, Yin et al., 1996; McLaren et al., 1998; Wu et al., 1999). La concentración de los iones de metales pesados transferidos de la columna de agua al sedimento está determinada por procesos en los que intervienen la precipitación, la adsorción, la co-precipitación, el intercambio catiónico, la formación de complejos, la actividad microbiana y la absorción por las plantas (McLaren et al., 1998), es por esto que el estudio de los procesos de adsorción/desorción de metales pesados es crucial en la propuesta de estrategias efectivas de mitigación, reducción o eliminación de estos tóxicos en los sistemas naturales.

La retención de metales pesados en sedimentos está determinada por dos procesos dominantes: (i) el metal se adsorbe a la matriz del sedimento como ión fácilmente intercambiable y (ii) el metal se adsorbe con una alta afinidad a sitios específicos en la matriz del sedimento (Seuntjens et al., 2001). El segundo proceso (adsorción específica) hace que el metal este fuertemente enlazado a la fase sólida del sedimento. Este tipo de reacción incluye la formación de complejos internos y externos, precipitación superficial e incorporación de iones del metal pesado en la estructura mineral del sedimento (Seuntjens et al., 2001). Por otro lado, no todos los contaminantes adsorbidos pueden ser desorbidos, es decir la reacción no es totalmente reversible, esto comúnmente se refiere como histéresis de adsorción/desorción, la cual es gobernada por la estabilidad de los complejos superficiales y por el tipo de adsorción ocurrida.

El fenómeno de adsorción generalmente se describe mediante graficas denominadas isotermas de adsorción que representan la cantidad de metal pesado (adsorbato) adsorbido por gramo de sedimento (adsorbente) en función de la concentración en el equilibrio del adsorbato a una temperatura constante (Chantawong et al., 2003). Los modelos de Langmuir y Freundlich son comúnmente uti-

lizados para describir la adsorción y determinar su capacidad máxima. El modelo de Langmuir se basa en consideraciones fundamentales de una superficie homogénea y una adsorción limitada a una monocapa y esta dado por la siguiente ecuación:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bX_m} + \frac{C_e}{X_m} \quad (1)$$

Donde  $q_e$  es la cantidad de metal adsorbida por unidad de masa de adsorbente,  $C_e$  es la concentración en solución en equilibrio,  $X_m$  es la capacidad de adsorción y  $b$  es una constante relacionada con la energía de enlace entre el adsorbente y el adsorbato (Silva, 1998, Houg y Lee, 1998, Chantawong et al., 2003).

La isoterma de adsorción de Freundlich es considerada a menudo como una ecuación de adsorción empírica y puede demostrarse gráficamente desde un número limitado de superficies. Se expresa por la siguiente ecuación:

$$\text{Log}(q) = \text{Log}(k) + \frac{1}{n} \text{Log}(C) \quad (2)$$

Donde  $k$  es un factor de capacidad que se relaciona con la capacidad de adsorción y  $n$  es un parámetro de linealidad de la isoterma, un indicador de heterogeneidad de los sitios activos (Silva, 1998, Houg y Lee, 1998, Chantawong et al., 2003).

La movilidad de los metales pesados en sedimentos frecuentemente se relaciona a través de un coeficiente de distribución ( $K_d$ ) que es el cociente entre la concentración del metal adsorbido y la concentración en la solución en equilibrio.  $K_d$  representa la afinidad de la adsorción del metal por la fase sólida del suelo, por lo tanto indica la capacidad de un sedimento por retener un contaminante (metales pesados) y que puede llegar a ser removilizado a la fase líquida (Alumaa et al., 2001). Dicho coeficiente resulta de gran utilidad para comparar la capacidad de adsorción de diferentes materiales adsorbentes para un elemento en particular (Piwoni y Keeley, 1990; Alloway, 1995).

El propósito de esta investigación fue evaluar la capacidad de acumulación de Cd, Pb y Zn en el sedimento asociado al bosque de mangle, usando el coeficiente de distribución  $K_d$  y los parámetros de las isothermas de adsorción de Langmuir y Freundlich. Además, determinar la reversibilidad de las reacciones de adsorción en función de la salinidad de la solución acuosa que está en contacto con el sedimento, mediante ensayos de desorción. Finalmente, establecer el patrón de adsorción y desorción sobre el sedimento asociado a la planta de *R. mangle* para cada uno de los metales en estudio.

**Materiales y métodos**

**Fase de Campo**

En Octubre de 2003 se realizó un muestreo en el ecosistema de manglar del Río Sevilla, ubicado en el sector oriental del complejo lagunar Ciénaga Grande de Santa Marta (CGSM), departamento del Magdalena. Se ubicaron tres estaciones de muestreo: estación 1, localizada a 115 m al norte y 271 m al oeste de la desembocadura del río; estación 2, a 508 m al norte y 538 m al oeste de la

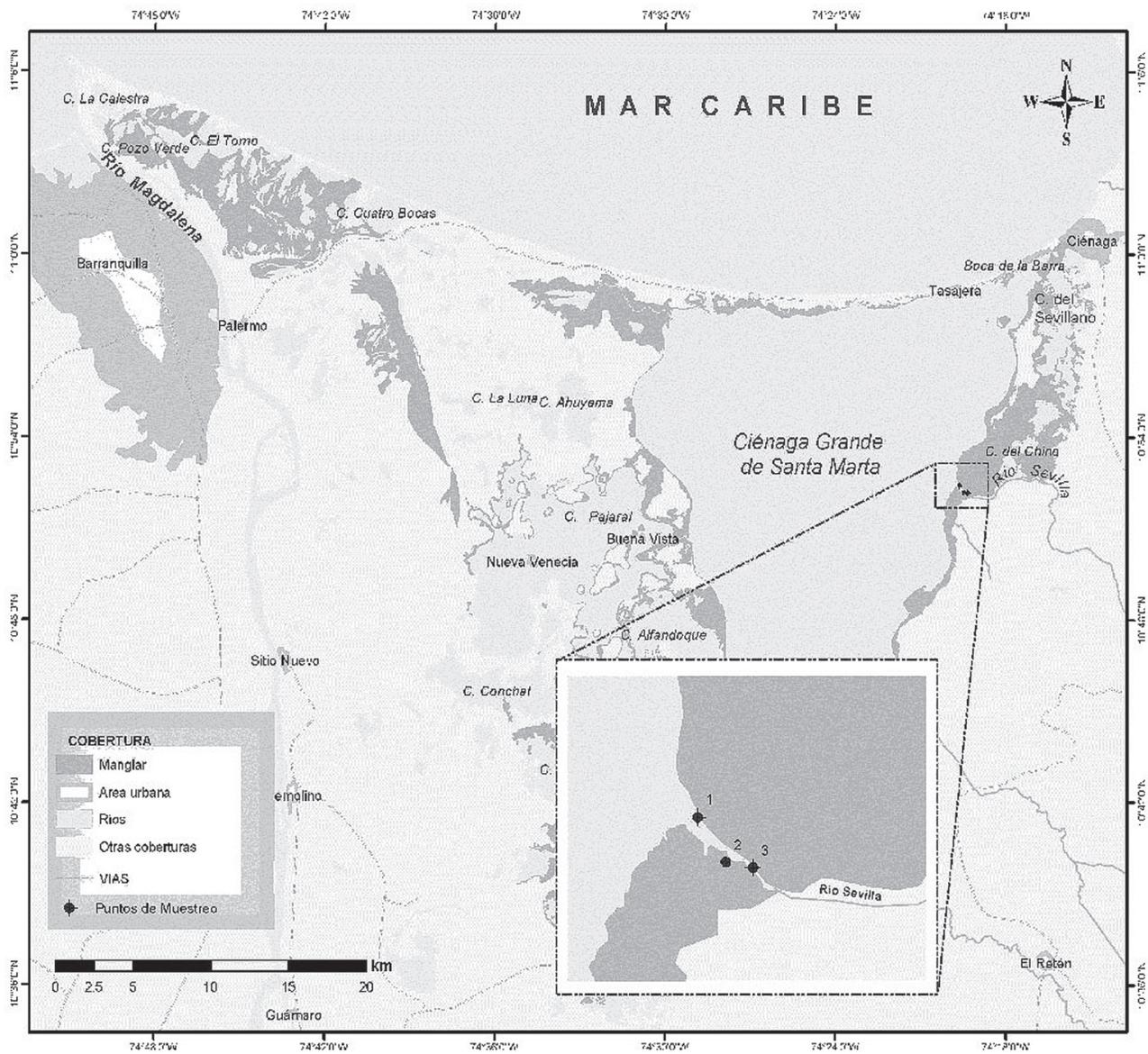


Figura 1. Ubicación de 3 estaciones de muestreo en el Río Sevilla-CGSM.

desembocadura; y estación 3, a 556 m al norte y 790 m al oeste de la desembocadura del Río Sevilla en la CGSM (Figura 1).

En cada estación, a una distancia promedio de 2 m de un árbol de *R. mangle* seleccionado al azar, se colectó sedimento con corazonadores de PVC de 9 cm de diámetro y 100 cm de largo (Parra y Espinosa, sometido). Los testigos se transportaron refrigerados hasta el laboratorio, donde se almacenaron a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . En el sedimento superficial se midieron las variables fisicoquímicas salinidad, pH y potencial redox (Eh), con equipos portátiles previamente calibrados. Al sedimento superficial de cada testigo ( $<5\text{ cm}$ ), se le determinó la concentración biodisponible y total de Pb, Cd y Zn, el contenido de materia orgánica y el porcentaje de limos y arcillas.

### Fase de Laboratorio

Para la determinación granulométrica y el contenido de materia orgánica, el sedimento se secó en estufa a  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , durante 48 horas. La submuestra usada para granulometría, se redisolvió en una solución dispersante de hexametáfosfato de sodio  $[(\text{NaPO}_3)_6\text{Na}_2\text{O}]$  al 1 %, se tamizó con una malla de  $63\text{ }\mu\text{m}$ , el filtrado se centrifugó y se secó en estufa a  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ . El contenido de limos y arcillas se expresó como el porcentaje del cociente entre la masa obtenida a través del tamiz de  $63\text{ }\mu\text{m}$  y la masa total (Hall, 1991; Garay et al., 2003). La materia orgánica (MO) se determinó por el método de calcinación a  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 4 horas (Garay et al., 2003).

Para determinar la concentración de metales pesados en el sedimento la muestra se liofilizó y se tamizó con una malla plástica de  $63\text{ }\mu\text{m}$ . La fracción menor a  $63\text{ }\mu\text{m}$  se sometió a dos tipos de extracción: (i) *Extracción débil (biodisponible)*: un gramo de muestra seca se trató con 15 mL de HCl 0.1 N, en agitación por 24 horas. El extracto se filtró y se llevó a volumen con el mismo ácido (Wallner-Kersanach, 1997). (ii) *Extracción fuerte*: 0.4 g de muestra seca fueron tratados con 3 mL de  $\text{HNO}_3:\text{HCl}$  (2:1) a  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  en bombas cerradas a presión por 3 horas. El extracto se filtró y se llevó a volumen con HCl 0.1 N (Garay et al., 2003). Los metales se determinaron con la técnica analítica de Espectrofotometría de Emisión con Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-AES), en un ICP-AES (Spectro Flame Modula). El Pb se determinó en la línea espectral 283.31 nm, el Cd en la línea espectral 228.80 y el Zn en la línea espectral 213.86.

Para el control analítico se evaluaron los siguientes parámetros: *Límite de detección del método (LDM)* me-

dante mediciones sucesivas de 10 blancos de muestra; *error relativo* evaluado a partir de submuestras fortificadas (3.3 % para Cd, 4.5 % para Zn y 5.6 % para Pb); *precisión*, expresada como el porcentaje del coeficiente de variación (%CV), el cual se estimó como la variación obtenida para seis replicas de una misma muestra (2.4% para Cd, 5.1 % para Zn y 5.6 % para Pb).

Para evaluar la adsorción en el sedimento de manglar, se realizaron dos ensayos de contacto. En el primer ensayo, a 0.5 gr de sedimento (seco) se añadieron 10 mL de solución de Zn a concentraciones de 30, 50, 80, 120, 150, 200 y 250  $\mu\text{g/mL}$ ; Cd a concentraciones de 0.4, 0.6, 0.8, 1, 1.2, 1.6, 2  $\mu\text{g/mL}$ ; y Pb a concentraciones de 6, 10, 50, 80, 120, 150, 200  $\mu\text{g/mL}$ , preparadas en una solución de  $1\times 10^{-3}\text{ M}$  de  $\text{CaCl}_2$  para mantener la fuerza iónica constante. En el segundo ensayo se utilizaron las mismas concentraciones de los tres elementos (4, 20, 40, 70, 100, 120, 160, 200  $\mu\text{g/mL}$ ), con el objetivo de evaluar la posible competencia entre los iones de los metales adicionales. En los dos experimentos se ajustó el pH a 6.5, adicionando pequeñas cantidades de  $\text{HNO}_3$  y NaOH diluidos. Las muestras fueron agitadas a temperatura ambiente ( $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), en un agitador orbital por 24 horas, al cabo de las cuales el sedimento se separó por centrifugación (Yin et al., 1997; Huong y Lee, 1998; Wu et al., 1999; Davranche, 2001; Glover et al., 2002). La concentración adsorbida de cada metal se determinó calculando la diferencia entre la concentración inicial añadida y la concentración final en la solución por gramo de sedimento en peso seco. Finalmente se calcularon las isoterms de Langmuir y Freundlich, mediante las ecuaciones descritas en la introducción.

Las isoterms de desorción se realizaron con el objetivo de determinar la cantidad de metal remanente luego de la adsorción y su comportamiento frente a la salinidad. Se siguió el procedimiento de adsorción previamente descrito, utilizando una solución con Cd 2.0  $\mu\text{g/mL}$ , Pb 200  $\mu\text{g/mL}$  y Zn 250  $\mu\text{g/mL}$ . Después del tratamiento, el sedimento se secó a  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 24 h y se realizó una extracción débil (HCl 0.1 N), para determinar la concentración biodisponible inicial de cada metal. 0.4 gr del sedimento seco, se colocaron en tubos de centrifuga con 10 mL de solución salina (0.5, 10, 15, 25, 35, 45); el pH se ajustó a 6.5. Las muestras fueron agitadas a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 24 horas, al cabo de las cuales el sedimento se separó por centrifugación. Se determinó la concentración desorbida de cada metal calculando la diferencia entre la concentración inicial en el sedimento y la concentración después del equilibrio en la solución remanente.

## Resultados y discusión

### Caracterización fisicoquímica del sedimento

En la Tabla 1 se muestran los valores de pH, potencial redox (Eh) y salinidad medidos en el sedimento en cada estación. En las tres estaciones el pH fue levemente ácido, con una tendencia a disminuir al alejarse de la boca de la CGSM. Los cambios de pH son importantes en la movilidad de los metales pesados ya que muchos sitios de adsorción en sedimentos son dependientes del pH, como los óxido-hidróxidos de Fe y Mn, la materia orgánica, carbonatos y la superficie de los minerales de la arcilla.

El Eh mostró un gradiente de condiciones reductoras, con valores entre -375 y -130 mV, desde la boca de la ciénaga hacia aguas arriba (Tabla 1). Estos valores de Eh son producidos por la acción de los microorganismos, durante los procesos de degradación de la materia orgánica, que es un proceso característico de los (Altmann y Bourg, 1997). En estos sistemas, la materia orgánica actúa como agente complejante, formando complejos tanto solubles como insolubles con los metales pesados proporcionando una mayor o menor movilidad de estos en los sedimentos (Harbinson, 1986). Suduan y colaboradores en 1997, proponen el siguiente orden de estabilidad para complejos organometálicos en suelos  $Pb > Zn > Cd$ .

La salinidad en el sedimento de la estación más cercana a la boca de la CGSM (estación 1) alcanzó un valor de 6, en las otras dos estaciones la salinidad fue cero (Tabla 1) La salinidad en la estación 1 puede ser explicada por la cuña salina que se produce por el movimiento de las ma-

sas de agua provenientes del cuerpo de la CGSM. En sistemas de manglar, el ión  $Cl^-$  puede formar varios complejos con los metales, los cuales se pueden intercambiar y aumentar o disminuir su disponibilidad al medio acuático (Lacerda, 1998, Harter y Naidu, 2001). Al aumentar la salinidad los cloruros pueden competir con las partículas para acomplejar los metales disueltos es por esto que en la época seca las concentraciones de algunos metales pesados en sedimentos disminuyen (INVEMAR, 2003).

Los altos contenidos de limos y arcillas (Tabla 1) se deben en parte a la acción que ejercen de las raíces de los árboles de manglar como trampas de sedimentos suspendidos. Estas raíces reducen la perturbación física provocada por la corriente del río, permitiendo una alta tasa de sedimentación. Los altos contenidos de limos y arcillas favorecen los procesos de retención de metales pesados en el sedimento. Se ha establecido que metales como el Pb, tienen una fuerte afinidad de adsorción en la fracción de arcilla, debido a la mayor área superficial lo que favorece la retención de metales pesados, de materia orgánica, de óxidos de Fe-Mn y de sulfuros, los cuales se fijan a la superficie de las arcillas, donde los iones metálicos se adsorben principalmente por intercambio iónico y adsorción específica (Harbinson, 1986).

### Ensayos de Adsorción

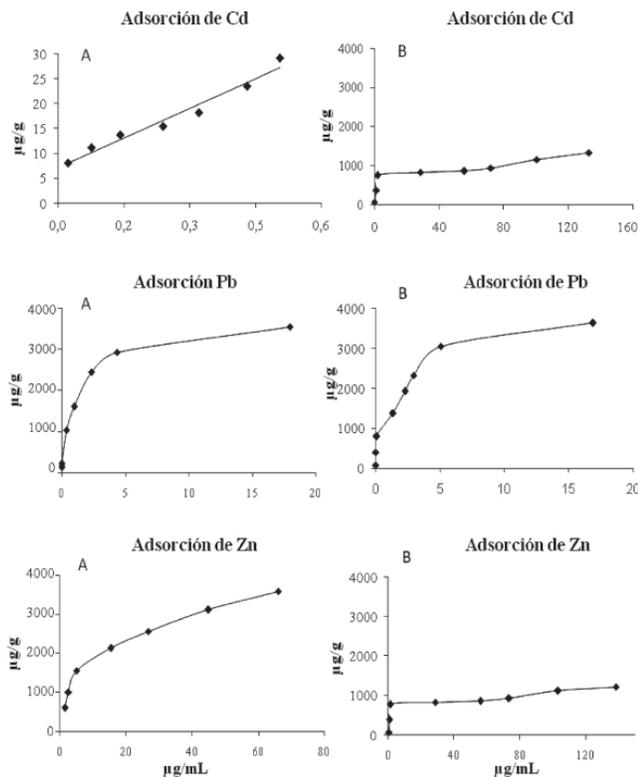
La concentración biodisponible y total de Pb, Cd y Zn se muestra en la tabla 1. Las concentraciones biodisponibles y totales de Pb y Zn son diferentes, lo cual evidenciaría que éstos metales están siendo acumulados en el sedimento en formas no biodisponibles para los organismos y que la entrada de Pb y Zn es mucho mayor que la de Cd.

La adsorción de los metales Cd, Pb y Zn sobre el sedimento muestreado se representó por las respectivas isotermas (concentración en  $\mu\text{g/g}$  del metal adsorbido en función de la concentración en  $\mu\text{g/mL}$  de la solución en equilibrio) en el rango de concentración añadida: entre 129 y 3899  $\mu\text{g/g}$  para Pb; 8,6 y 39  $\mu\text{g/g}$  para Cd; 643 y 4873  $\mu\text{g/g}$  para Zn. En la figura 2 se muestra como la adsorción de Pb y Zn sobre el sedimento fue mayor a bajas concentraciones en solución y a medida que aumentó la concentración, la pendiente disminuyó. Para el Cd, la adsorción aumentó con la concentración en solución, sin llegar a disminuir su pendiente, esto puede indicar que el Cd tiene una mayor afinidad por los sitios de adsorción que los otros elementos estudiados.

Cuando las concentraciones añadidas de los tres elementos fueron iguales (77 a 3976  $\mu\text{g/g}$ ), las isotermas de adsorción para cada metal sobre el sedimento mostraron

**Tabla 1.** Variables fisicoquímicas y concentración de metales pesados analizados en el sedimento superficial asociado a *R. mangle* en las tres estaciones de muestreo del Río Sevilla CGSM.

Variable	Estación 1	Estación 2	Estación 3
pH	6,71	6,57	6,20
Eh (mV)	-375	-360	-130
Salinidad	6	0	0
% Materia Orgánica	29	27	26
% Limos y arcillas	56	49	49
Humedad	84	83	81
<b>Biodisponible <math>\mu\text{g/g}</math></b>			
Cd	0,407	0,506	0,219
Pb	5,914	7,103	4,891
Zn	32,822	39,934	20,068
<b>Total <math>\mu\text{g/g}</math></b>			
Cd	0,616	0,751	0,919
Pb	98,114	85,917	72,130
Zn	91,252	88,920	75,888



**Figura 2.** Isothermas de adsorción de Cd, Pb y Zn en sedimento asociado a *R. Mangle* (A) adsorción a bajas concentraciones de Cd; (B) Adsorción a concentraciones iguales de los tres elementos.

que la mayor adsorción se produjo a bajas concentraciones en solución y a medida que la concentración en solución aumentó la adsorción disminuyó (Figura 2A). A diferencia del ensayo en el cual la concentración de Cd era mucho menor que los otros metales, la adsorción del Zn disminuyó ostensiblemente (40-60 %), lo cual indica una fuerte competencia entre el Cd y el Zn por los sitios de adsorción en el sedimento, lo cual se puede deber a la similitud química entre estos elementos (electronegatividad, estado de oxidación) (Figura 2B). En experimentos realizados por Chantawong y colaboradores (2003), se mostró que la presencia de Cd produce un descenso significativo en la adsorción de Zn, mientras la adsorción de Pb no se ve afectada, de igual manera que nuestros experimentos de adsorción en sedimentos de mangle.

La forma funcional de las isothermas de adsorción para Cd, Pb y Zn presenta un comportamiento típico, caracterizado por un descenso de la pendiente al aumentar la concentración en equilibrio. Esto refleja una alta afinidad del adsorbente (metal) por el adsorbato (partículas de sedimento) a bajas concentraciones, la cual disminuye al aumentar

la concentración. Este comportamiento implica que todos los sitios de adsorción del sedimento son equivalentes e igualmente disponibles para los metales, los cuales muestran además una elevada afinidad por este tipo de sedimento.

Para cuantificar y comparar la extensión de la adsorción de Pb, Cd y Zn sobre el sedimento se ajustaron los datos a los modelos de Langmuir y de Freundlich (Tabla 2). Desde el punto de vista de los valores de la regresión lineal (R), la isoterma de Langmuir describió muy bien el proceso de adsorción de Pb, Cd y Zn sobre el sedimento asociado a la planta de mangle de la CGSM. De las constantes b y K del modelo de Langmuir se concluye que en el primer ensayo donde la concentración de Cd era mucho menor a la de Pb y Zn, los dos últimos elementos presentaron el mismo grado de adsorción (Tabla 2), en tanto que en el segundo ensayo, donde las concentraciones de los tres metales fueron iguales, se presentó una competencia entre el Cd y el Zn por los sitios de adsorción, mientras que el Pb continuó teniendo mayor afinidad al sedimento (Tabla 2). Los Parámetros del modelo de Freundlich (Tabla 2) corroboraron lo encontrado con el modelo de Langmuir, que mostró una alta afinidad del Pb por los sitios de adsorción en el sedimento y competencia entre el Zn y Cd por estos sitios (Chantawong et al., 2003).

En el primer ensayo ( $Cd \ll Pb$  y  $Zn$ ) el coeficiente de adsorción  $K_d$  para Pb y Zn fue 3333, este coeficiente es dado por la pendiente de la isoterma de Langmuir. Cuando la concentración de Cd se igualó a la de Pb y Zn (segundo ensayo), el valor de  $K_d$  para Pb no cambió, pero el valor de  $K_d$  para Zn disminuyó e igualó al valor de  $K_d$  para Cd, 1111 (Tabla 2).

**Tabla 2.** Parámetros de las isothermas de adsorción utilizando los modelos de Langmuir y Freundlich en los dos ensayos realizados Ensayo 1. Bajas concentraciones de Cd, ensayo 2, concentraciones iguales de Cd, Pb y Zn.

		Langmuir			Freunlich		
		R	B (Kd)	K	R	n	k
Ensayo. 1	Cd	0,838	33	200	0,924	0,38	31
	Pb	0,994	3333	5000	0,931	0,32	1629
	Zn	0,984	3333	417	0,9604	0,43	638
Ensayo. 2	Cd	0,968	1111	263	0,807	0,10	14
	Pb	0,972	3333	3333	0,933	0,29	1620
	Zn	0,976	1111	196	0,602	0,30	281

R= coeficiente de regresión lineal

B= Pendiente de la isoterma de adsorción Langmuir que representa el  $K_d$  (Coeficiente de distribución).

K= constante de energía de enlace.

n= Pendiente de la isoterma de adsorción Freundlich que representa los sitios activos.

k= capacidad de adsorción Freundlich.

Valores de  $K_d$  altos, indican que el metal esta siendo retenido por la fase sólida a través de reacciones de adsorción. Por el contrario, valores bajos de  $K_d$  indican que una amplia fracción del metal permanece en solución (Gómez et al., 2001). En los dos ensayos, el rango de los coeficientes de distribución indica una fuerte adsorción a bajas concentraciones, la cual disminuye al aumentar la concentración, esto puede deberse a la afinidad de los elementos por los sitios altamente selectivos (adsorción específica) a bajas concentraciones y una adsorción en los sitios menos selectivos (adsorción no específica) a medida que va aumentando la cantidad de metal adiciona-

do. Teniendo en cuenta lo valores de  $K_d$  para la adsorción de los metales pesados en estudio se obtuvo un patrón de adsorción de  $Pb \gg Zn = Cd$ .

Los resultados de los ensayos de adsorción y las concentraciones de metales medidas en los sedimentos del ecosistema de manglar mostraron que hay un patrón de distribución para estos metales. La mayor concentración de Pb esta en formas no móviles o retenidas por el sedimento, mientras que la mayor proporción de Zn y Cd se encuentra en formas móviles o biodisponibles.

### Ensayo desorción en función de la salinidad

La salinidad juega un papel importante en la movilidad de metales pesados en sistemas estuarinos, ya que con el ión  $Cl^-$  los metales pueden formar varios complejos, los cuales se pueden intercambiar y aumentar o disminuir su disponibilidad al medio acuático (Lacerda, 1998, Harter y Naidu, 2001). Los estudios de desorción se realizaron para determinar la reversibilidad de las reacciones de adsorción frente a la variación de la salinidad y tener una idea de la fuerza de la asociación del metal con la superficie del suelo.

Las isotermas de desorción mostraron una sustancial histéresis de adsorción-desorción (Figura 3), esto sugiere que los iones metálicos de Pb, Cd y Zn son específica o químicamente adsorbidos por la materia orgánica y por las capas de silicatos de arcillas, donde quedan retenidos (Wu et al., 1999).

Por otra parte, las isotermas de desorción, mostraron que al aumentar levemente la salinidad, entre 5 y 15 unidades, ocurre la mayor desorción de Cd y Zn (85 y 72 % respectivamente), pero por encima de estos valores de salinidad, el porcentaje de desorción tiende a mantenerse constante (Figura 3). Para el Pb, el aumento de la salinidad fue directamente proporcional al aumento del porcentaje de desorción. Estos ensayos mostraron que la salinidad tiene un efecto sobre la movilidad del Pb, Cd y Zn desde el suelo hacia la columna de agua, debido a la formación de complejos de los metales con el ion  $Cl^-$ . El orden de desorción encontrado fue  $Cd > Zn > Pb$ .

Las concentraciones de metales en aguas reportadas por INVEMAR, 2003, mostraron incremento de concentración de Cd, Pb y Zn durante la época seca. Estos resultados guardan estrecha relación con lo encontrado en los ensayos de desorción, ya que durante la época seca la salinidad aumenta hasta valores de cercanos a 25, permitiendo que los metales sean liberados del sedimento y pasen a la columna de agua.

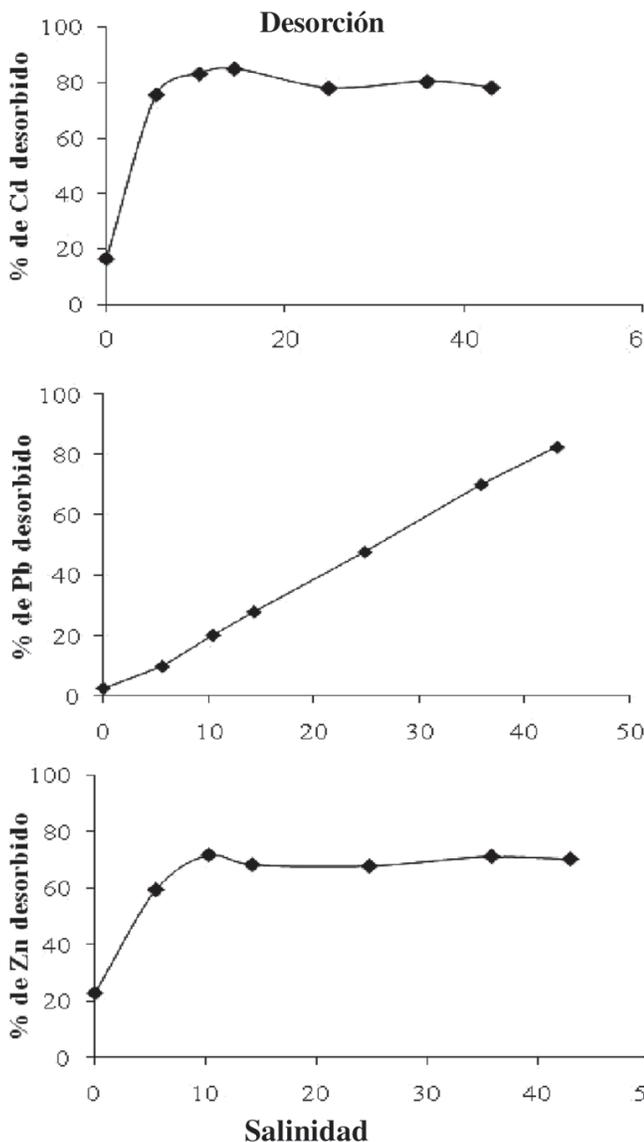


Figura 3. Isotermas de desorción de Cd, Pb y Zn del sedimento asociado a *R. Mangle* en función de la salinidad.

## Conclusiones

Los ensayos de adsorción permitieron establecer que sobre el sedimento del Río Sevilla CGSM, asociado a la planta de *R. mangle* el Pb tiene mayor capacidad de adsorción que el Cd y el Zn. Lo cual se refleja en las concentraciones biodisponible y total de estos tres metales en el sedimento, donde se encontró la mayor concentración de Pb en la fase inmovilizada.

Con los ensayos de desorción, se pudo establecer que el aumento de la salinidad tiene un efecto positivo sobre la desorción de los metales Cd, Pb y Zn, siendo mayormente desorbido el Cd, seguido del Zn y en menor proporción el Pb, lo cual explicaría.

## Bibliografía

- Alloway, B.J.**, 1995. Heavy metals in soils. 2 ed. Blackie Academic y professional. Londres.
- Altmann, R.S. y A.C. Bourg.** 1997. Cadmium mobilization under conditions simulating anaerobic to aerobic transition in a landfill leachate-polluted aquifer. *Water, Air and Soil Poll.* **94**: 385-392.
- Alumaa, P. E Steinnnes, U. Kirso, y V. Petersell.** 2001. Heavy metal sorption by different Estonian soil types at low equilibrium solution concentrations. *Proc. Estonian. Acad. Sci. Chem.* **50**(2): 104-115.
- Chantawong, V, N.W. Harvey y V.N. Bashkin.** 2003. Comparison of heavy metal adsorptions by thai kaolin and ballclay. *Water, Air, and Soil Poll.* **148**: 111-125.
- Davranché, M. y J. Bollinger.** 2001. A description/dissolution model for metal release from polluted soil under reductive conditions. *J. Environ. Qual.* **30**: 1581-1586.
- Garay, J., G. Ramírez, J. Betancourt, B. Marín, B. Cadavid, L. Panizzo, L. Lesmes, J.E. Sánchez, H. Lozano y A. Franco.** 2003. Manual de técnicas analíticas para la determinación de parámetros fisicoquímicos y contaminantes marinos: aguas, sedimentos y organismos. INVEMAR. Santa Marta.
- Gómez, C.P., P.M. Fontes, G.A. Da Silva, S.E. Mendonca y R.A. Netto.** 2001. Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metals by Brazilian soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **65**: 1115-1121.
- Hall, L.A.** 1991. A preliminary investigation into the speciation of trace metals in sediments from the gulf of Paria off the coast of Trinidad. *Environ. Internal.* **17**: 437-447.
- Harbinson, P.** 1986. Mangrove muds. A sink and a source for trace metals. *Mar. Poll. Bull.* **17**(6): 246-250.
- Harter, R.D. y R. Naidu.** 2001. An assessment of environmental and solution parameter impact on trace-metal sorption by soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **65**: 597-612.
- Houng, K. y D. Lee.** 1998. Comparisons of linear and non-linear Langmuir and Freundlich curve-fit in study of Cu, Cd and Pb adsorption on Taiwan soils. *Soil Sci.* **163**(2): 115-121.
- INVEMAR,** 2003. Monitoreo de las condiciones ambientales y los cambios estructurales y funcionales de las comunidades vegetales y de los recursos pesqueros durante la rehabilitación de la Ciénaga Grande de Santa Marta: un enfoque de manejo adaptativo. Informe Ejecutivo 1999-2002. Convenio MMA-BID-INVEMAR. Santa Marta.
- Lacerda, L.D.** 1998. Trace metals biogeochemistry and diffuse pollution in mangrove ecosystems. *ISME. Mangrov. Ecosys. Occasional papers.* **2**:1-65.
- McLaren, R.G., C.A. Backes, A.W. Rate y R.S. Swift.** 1998. Cadmium and Cobalt desorption kinetics from soil clays: Effect of sorption period. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **62**: 332-337.
- Parra, J.P. y L.F. Espinosa.** Distribución de metales pesados (Pb, Cd y Zn) en perfiles de sedimento asociado a *Rhizophora mangle* en el Río Sevilla - Ciénaga Grande de Santa Marta. *Bol. Invest. Mar. Cost.* (sometido).
- Piwoni, D.M. y W.J. Keeley.** 1990. Basic concepts of contaminant sorption at hazardous waste sites. EPA. Ground Water Issue. US.
- Seuntjens, P., K. Tirez, J. imunek, M.Th. Van Genuchten, C. Cornelis, y P. Geuzens.** 2001. Aging effects on Cadmium transport in undisturbed contaminated sandy soil columns. *J. Environ. Qual.* **30**: 1040-1050.
- Silva, G.G.,** 1998 Estudio de la adsorción competitiva de Cd, Ni y Zn sobre una Bentonita. Tesis de Química. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá.
- Suduan, G.; W. J. Walker; R. A. Dahlgren y J. Bold.** 1997. Simultaneous sorption of Cd, Cu, Ni, Zn, Pb, and Cr on soils treated with sewage sludge supernatant. *Water, Air and Soil Poll.* **93**: 331-345.
- Wallner-Kersanach, M.** 1997. Asesoría a corto plazo para calidad de aguas. Informe para PROCIENAGA, Santa Marta.
- Wu, J., D.A. Laird, y M.L. Thompson.** 1999. Sorption and desorption of Copper on soil clay components. *J. Environ. Qual.* **28**: 334-338.
- Yin, Y., H.E. Allen, C.P. Huang y P.F. Sanders.** 1996. Adsorption of mercury (II) by soil: Effects of pH, chloride, and organic matter. *J. Environ. Qual.* **25**: 837-844.
- Yin, Y., H.E. Allen, C.P. Huang y P.F. Sanders.** 1997. Adsorption/desorption isotherms of Hg (II) by soil. *Soil. Sci.* **162**: 35-45.

Recibido: agosto 2 de 2006

Aceptado para su publicación: agosto 10 de 2007