Comparación de Métodos Utilizados para la Eliminación de Pesticidas Organoclorados de Suelos Contaminados.

Angely Juliana Porras Duarte

Monografía para obtener el título de Especialista en Química Ambiental.

Directora:

María Irena Kopytko

Ph.D. Biotecnología

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Especialista en Química Ambiental.

Bucaramanga

2018

Tabla de Contenido

Introducción	0
1. Pesticidas Organoclorados 1	.3
1.1 Generalidades de pesticidas organoclorados	.3
1.2. Efectos de los pesticidas organoclorados en la salud humana y el medio ambiente	8
1.3. Características del Dicloro Difenil Tricloroetano	22
2. Métodos de Eliminación o Degradacion de Pesticidas Organoclorados de Suelo	os
Contaminados	23
2.1 Métodos de eliminación fisicoquímicos de pesticidas organoclorados de suelo	os
contaminados	24
2.1.1 Remediación Electrocinética de suelos contaminados con pesticidas organoclorados 2	25
2.1.2 Remediación con Nanopartículas de Hierro de suelos contaminados con pesticida	as
organoclorados3	30
2.1.3 Remediación con lavado de suelos contaminados con pesticidas organoclorados	3
2.1.4 Decloración reductiva de suelos contaminados con pesticidas organoclorados 3	38
2.2 Métodos de eliminación biológicos de suelos contaminados con pesticidas organoclorados. 4	Ю
2.2.1 Biorremediación de suelos contaminados con pesticidas organoclorados	Ю
2.2.1.1 Atenuación natural de suelos contaminados con pesticidas organoclorados	l 1
2.2.1.2 Bioestimulación de suelos contaminados con pesticidas organoclorados	14

2.2.1.3 Bioaumentación	46
2.2.2 Fitorremediación	53
3. Comparación de los métodos de eliminación de pesticidas organoclorados de s	uelos
contaminados	57
4. Conclusiones	62
5. Recomendaciones	63
Referencias Bibliograficas	65

Lista de Tablas

Tabla 1. Clasificación de pesticidas según su familia química
Tabla 2. Clasificación de pesticidas según su grado de toxicidad
Tabla 3. Clasificación de pesticidas según su vida media de efectividad
Tabla 4. Reportes de remediación de suelos contaminados con pesticidas organoclorados
utilizando lavado de suelos
Tabla 5. Microorganismos degradadores de pesticidas organoclorados por atenuación natural
en suelos contaminados
Tabla 6. Bioestimulación en suelos contaminados con pesticidas organoclorados
Tabla 7. Bioaumentación con bacterias en suelos contaminados con pesticidas organoclorados
Tabla 8. Hongos degradadores y mineralizadores de pesticidas organoclorados 51
Tabla 9. Fitorremediación de suelos contaminados con pesticidas organoclorados 56
Tabla 10. Fitorremediación con adición de microorganismos en suelos contaminados con
pesticidas organoclorados 57
Tabla 12. Porcentajes de remoción de pesticidas organoclorados con métodos de eliminación
fisicoquímicos y biológicos60

Lista de Figuras

Figura 1. Estructura química del DDT	. 16
Figura 2. Estructura química del HCH	. 17
Figura 3. Estructura química del Aldrín.	. 17
Figura 4. Estructura química del Toxafén.	. 17

Lista de Abreviaturas

Acido desoxirribonucleico (ADN)

Antraquinona-2,6-disulfanaro (AQDS)

Dicloro Difenil Dicloroetano (DDD)

Dicloro Difenil Dicloroetileno (DDE)

Dicloro Difenil Tricloroetano (DDT)

Electrocinético (EK)

Electrocinético-Fenton (EK-Fenton)

Hexaclorobenceno (HCB)

Hexaclorobutadieno (HCBD)

Hexaclorociclohexano (HCH)

Hidroxiporpil-β-ciclodextrina (HPCD)

Hierro metálico de valencia cero (nZVI)

Lignico peroxidasa (LiP)

Mirex (1,1a,2,2,3,3a,4,5,5a,5b,6-dodecacloroacta-hidro-1,3,4-metano-1H- ciclorbutapentaleno)

Pesticida organoclorado (PO)

RESUMEN

TÍTULO: COMPARACIÓN DE MÉTODOS UTILIZADOS PARA LA ELIMINACIÓN DE

PESTICIDAS ORGANOCLORADOS DE SUELOS CONTAMINADOS*

AUTOR: ANGELY JULIANA PORRAS DUARTE**

PALABRAS CLAVE: Pesticidas organoclorados, DDT, remediación, degradación, eficiencia.

DESCRIPCIÓN:

Los pesticidas organoclorados (PO) son compuestos orgánicos clorados, que tienen estructura estable y carácter xenobiótico. Se caracterizan por ser resistentes a la biodegradación y tendencia a bioacumularse, permaneciendo por mucho tiempo en los ecosistemas. Estos compuestos están relacionados con enfermedades de ser humanos, como: cáncer, cefalea, vértigo, entre otras. El pesticida organoclorado que ha sido más utilizado es el DDT, el cual está relacionado con desarrollo de cáncer hepático en seres humanos. Debido a la problemática que los POs traen en el ambiente y en la salud de los humanos, así como la dificultad que presentan para la degradación se han buscado métodos para tal fin. La literatura reporta múltiples métodos para la eliminación de estos compuestos del agua y de los suelos aplicando diferentes condiciones y tecnologías.

Los métodos de eliminación pueden ser fisicoquímicos y biológicos, dentro de los fisiquímicos se destacan la remediación electrocinética, con nanopárticulas de hierro, el lavado de suelos y la decloración reductiva. En los métodos biológicos se encuentran la fitorremediación y la biorremediación, la cual se divide en atenuación natural, bioestimulación y bioaumentación.

Al comparar los métodos de degradación se destacan los métodos de eliminación biológicos como la bioaumentación y fitorremediación, ya que presentan mayor rentabilidad en un proceso de remoción de POs, conservando las características del suelo, presentan bajos costos, tienen alta eficiencia de remoción y no requieren tratamientos posteriores del suelo. El método de eliminación biológico que tiene mayor porcentaje de remoción es la bioaumentación, en el cual dependiendo del PO remueve entre 8.5 y 100% de la concentración de contaminante. Aunque este proceso toma tiempo, no es invasivo, se puede aplicar "in situ" y es asequible desde el punto de vista económico; evitando problemas de postratamiento que implica el uso de lavado de suelos.

^{*}Trabajo de Grado

^{**} Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Especialización en Química Ambiental. Ph. D Maria Irena Kopytko

ABSTRACT

TITLE: COMPARISON OF METHODS USED FOR THE ELIMINATION OF

ORGANOCLORINE PESTICIDES FORM CONTAMINATED SOILS*

AUTOR: ANGELY JULIANA PORRAS DUARTE**

KEYWORDS: Organochlorine Pesticides, DDT, Remediation, Degradation, Efficiency.

DESCRIPTION:

Organochlorine Pesticides (OP) are chlorinated organic compounds, which have stable structure and xenobiotic character. They are characterized by being resistant to biodegradation and tendency to bioaccumulate, remaining for a long time in ecosystems. These compounds are related to diseases of human beings, such as: cancer, headache, vertigo, among others. The organochlorine pesticide that has been most used is DDT, which is related to the development of hepatic cancer in human beings. Due to the problems that OPs bring to the environment and human health, as well as the difficulty they present for degradation, methods have been sought for this purpose. The literature reports multiple methods for the elimination of these compounds from water and soil by applying different conditions and technologies.

The methods of elimination can be physicochemical and biological, within thephysicochemicalones the electrokinetic remediation stand out, with iron nanoparticles, the washing of grounds and the reductive dechlorination. The biological methods are phytoremediation and bioremediation, which is divided into natural attenuation, biostimulation and bioaugmentation.

When comparing degradation methods, biological elimination methods such as bioaugmentation and phytoremediation stand out, since they present higher profitability in a OP removal process, conserving soil characteristics, have low costs, have high removal efficiency and do not require subsequent treatments of the soil. The biological elimination method that has the highest percentage of removal is bioaugmentation, in which, depending on the OP, it removes between 8.5 and 100% of the pollutant concentration. Although this process takes time, it is not invasive, it can be applied "in situ" and it is affordable from the economic point of view; avoiding post-treatment problems that involve the use of soil washing.

** Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Especialización en Química Ambiental. Ph. D Maria Irena Kopytko

^{*}Degree work

Introducción

Según la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura: los pesticidas son "cualquier sustancia o mezclas de sustancias utilizados para prevenir, destruir o controlar plagas, incluyendo los vectores causantes de enfermedades humanas o animales, y las especies no deseadas de plantas o animales que causan perjuicio" (FAO 2002). Por lo tanto, se puede decir que el objetivo de los pesticidas o plaguicidas es destruir seres vivos que directa o indirectamente afecten al ser humano.

Dentro de los pesticidas se destacan los organoclorados (POs). Los POs tienen estructura estable y carácter xenobiótico. Estas características los hacen difíciles de degradar por lo cual son bioacumulados en ecosistemas. Adicionalmente presentan alta toxicidad sobre los microorganismos (Arbeli, 2009; Kopytko et al., 2017).

Los pesticidas organoclorados son ampliamente utilizados para el control o destrucción de las malezas o plagas que afectan los cultivos, en las industrias y en campañas de salud para contrarrestar enfermedades como la malaria. Sin embargo, el uso de estos pesticidas trae consecuencias, afectando los suelos empleados para cultivos y al ecosistema (Calva y Torres 1998).

Los problemas originados por estos POs son: la presencia de residuos tóxicos en alimentos, en tejido humano y animal y el alto riesgo de inducir enfermedades cancerígenas y mutagénicas (Ferrer 2003).La exposición del ser humano a estos pesticidas produce alteraciones en el ADN o

de los cromosomas, malformaciones en el embrión y alteraciones de funciones metabólicas y reproductivas (Calva y Torres 1998).

Algunos de los POs como DDT, dieldrín, endrín y clordano han estado implicados en la mortalidad de aves como resultado de una exposición crónica. De la misma manera el DDT es considerado de alto riesgo para los seres humanos debido a sus efectos subletales a largo plazo, tales como alteraciones reproductivas, disturbios en el desarrollo, problemas inmunológicos y ser agentes cancerígenos. También se han comprobado alteraciones endócrinas tanto en animales como el hombre (Badii y Landeros, 2007). Además, la exposición prolongada al DDT causa en el ser humano temblores, los cuales van desde efectos leves progresando continuamente hasta las convulsiones (Ferrer 2003).

Otros síntomas que produce la exposición prolongada a PO son: dermatitis, alteraciones digestivas (náuseas y vómitos), astenia (fatiga), irritación de las mucosas respiratorias y conjuntivales, síntomas neurológicos como cefaleas, vértigo y/o perdida de equilibrio (Ferrer 2003).

La problemática de compuestos organoclorados en Colombia está ligada al uso intensivo de pesticidas. El manejo inadecuado se debe a la falta de divulgación sobre su toxicidad, carencia de normas y controles, llevando como consecuencia que sean abandonados o enterrados, ocasionando así problemas de contaminación en el ecosistema (Arbeli 2009).

Debido a la toxicidad que trae el uso de pesticidas organoclorados, se han ensayado distintos métodos de eliminación con mayor o menor eficacia. Estos métodos de eliminación pueden ser fisicoquímicos y biológicos en condiciones anaerobias y aerobias. Es importante señalar los métodos y organizar la información para ver las ventajas y desventajas de cada uno y comparar la eficiencia de eliminación de pesticidas organoclorados de suelos.

En el presente documento se comparan los métodos aplicados para la eliminación de pesticidas organoclorados de suelos contaminados. Para esto se describen los POs y los efectos que causan en la salud humana y el ambiente. Posteriormente se analizan los métodos de tratamiento fisicoquímicos y biológicos aplicados para la eliminación de pesticidas organoclorados de suelos contaminados y se compara la eficiencia de los métodos de tratamientos fisicoquímicos y biológicos.

1. Pesticidas Organoclorados

1.1 Generalidades de pesticidas organoclorados.

Los pesticidas se pueden clasificar dependiendo de diferentes parámetros como son: la estructura química, el grado de toxicidad y la vida media de efectividad.

Según su estructura química los pesticidas se clasifican en diversas familias señalados en la Tabla 1.

Tabla 1.

Clasificación de pesticidas según su familia química.

Familia química	Ejemplos
Organoclorados (Hidrocarburos clorados)	DDT, aldrín, endosulfán, endrín
Organofosforados (Esteres, amidas o	
tioles derivados de los ácidos fosfórico,	Bromophos, diclorvos, malatión
fosfónico y fosfortoico)	
Carbamatos	Carbaryl, methomyl, propoxur
Tiocarbamatos	Ditiocarbamato, mancozeb, maneb
Piretroides	Cypermetrin, fenvalerato, permetrín
Derivados bipiridilos	Clormequat, diquat, paraquat
Derivados del ácido fenoxiacético	Dicloroprop, piclram, silvex
Derivados cloronitrofenólicos	DNOC, dinoterb, dinocap
Derivados de triazinas	Atrazine, ametryn, desmetryn,
Derivados de triazmas	simazine
Compuestos orgánicos del estaño	Cyhexatin, dowco, plictrán
	Arsénico pentóxido, obpa, fosfito de
	magnesio, cloruro de mercurio,
Compuestos inorgánicos	arsenato de plomo, bromuro de metilo,
	antimonio, mercurio, selenio, talio y
	fósforo blanco
Compuestos de origen botánico	Rotenona, nicotina, aceite de canola

Nota: Editada de Ramírez y Lacasaña (2001).

En la Tabla 2 se especifican los pesticidas según su grado de toxicidad, es decir la capacidad que tiene el pesticida de causar daño a una determinada población en determinado tiempo.

Tabla 2. Clasificación de pesticidas según su grado de toxicidad.

Clase	Toxicidad	Ejemplos
Clase IA	Extremadamente peligrosos	Paratión, dieldrín
Clase IB	Altamente peligrosos	Endrín, diclorvos
Clase II	Moderadamente peligrosos	DDT, clordano
Clase III	Ligeramente peligrosos	Malatión

Nota: Editada de Ramírez y Lacasaña (2001).

Según su vida media de efectividad, el tiempo necesario para degradar la mitad del compuesto o mezcla de compuestos, se clasifican en: no persistentes, moderadamente persistentes, persistentes y permanentes. (Ver Tabla 3)

Tabla 3

Clasificación de pesticidas según su vida media de efectividad.

Persistencia	Vida media	Ejemplos
No persistentes	De días hasta 12 semanas	Malatión, diazinón, carbarilo, diametrín
Moderadamente persistentes	De 1 a 18 meses	Paratión, lannate
Persistentes	De varios meses a 20 años	DDT, aldrín, dieldrín
Permanentes	Indefinidamente	A partir de mercurio, plomo, arsénico.

Nota: Editada Ramírez y Lacasaña (2001).

Dentro de las clases de pesticidas se debe destacar los pesticidas organoclorados, debido al alto grado de toxicidad y vida media efectiva. Un ejemplo es el DDT; el cual tiene grado de toxicidad clase II (Moderadamente peligroso) y vida media efectiva persistente, de 30 años (Ramírez y Lacasaña, 2001).

Los pesticidas o plaguicidas organoclorados (PO) se encuentran distribuidos en el ambiente terrestre, esto se da como consecuencia de su utilización excesiva en las últimas décadas. Se han utilizado para combatir plagas en la industria, en la agricultura y en campañas de salud para contrarrestar enfermedades (Calva y Torres, 1998).

Los PO son compuestos orgánicos sintéticos, a los cuales se le sustituyen uno o más átomos de hidrogeno por átomos de cloro. Su estructura química es de hidrocarburos clorados, donde los

cloros les otorgan estabilidad física y química, haciéndolos no volátiles. Además, presentan poca solubilidad en agua pero se disuelven bien en solventes orgánicos. Estas características fortalecen su persistencia y lenta biodegradabilidad (Ramírez y Lacasaña, 2001; Badii y Landeros, 2007). La estructura estable de los plaguicidas organoclorados los hace peligrosamente tóxicos y resistentes, requiriendo desde meses hasta 25 años para su degradación en formas menos tóxicas. Igualmente son bioacumulables y fácilmente transportados por aire, agua y animales migratorios; por lo que se pueden acumular en las fuentes hídricas, suelo y en las cadenas tróficas (Leal Soto et al., 2014; Arbeli, 2009).

Los pesticidas organoclorados se clasifican en cuatro grupos, los cuales se especifican a continuación (Ferrer 2003):

• Derivados del clorobenzeno, ejemplo: DDT (Ver Figura 1) y metoxicloro.

Figura 1. Estructura química del DDT Adaptado de Ferrer (2003).

• Derivados de ciclohexano (C₆H₆Cl₆), ejemplo: HCH (Ver Figura 2) y lindano.

Figura 2. Estructura química del HCH Adaptado de Ferrer (2003).

• Ciclodienos o derivados del lindano, ejemplo: aldrín (Ver Figura 3), dieldrín, clordano y heptacloro.

Figura 3. Estructura química del Aldrín. Adaptado de Ferrer (2003).

• Canfenos clorados, ejemplo: clordecona y toxafén (Ver Figura 4).

Figura 4. Estructura química del Toxafén. Adaptado de CNRCOP (2004).

Cada una de estas sustancias tiene vida media única y característica. Si se generaliza se puede decir que en promedio la vida media de los pesticidas organoclorados es de 5 años, pero esto varía dependiendo del compuesto. Por ejemplo, el beta hexaclorociclohexano tiene vida media de 3 años, para el aldrín de 6 años y para el DDT es de 30 años (Ramírez y Lacasaña, 2001).

Los organoclorados fueron los primeros pesticidas químicos orgánicos aplicados en agricultura por su bajo precio y alta eficiencia. El uso excesivo de los POs en grandes áreas de cultivo combinado con la baja biodegradabilidad y alta persistencia ha conducido a la acumulación de estos pesticidas mediante la cadena alimenticia en tejidos humanos y animales (Ferrer, 2003; Castro, 2008).

Los POs más frecuentemente encontrados en suelos contaminados en Colombia son: DDT, aldrín, endrín, endosulfan, taxofeno, dieldrín, clordano, heptacloro, hexaclorobenceno y mirex (Sánchez et al., 2006; García Ubaque et al., 2015). Entre los cultivos que más utilizan este tipo de pesticidas fueron: cultivos de algodón, maíz, arroz y papa. Se tiene un estimado que en Colombia en el año 2006 se encontraban 159,812 kg de DDT en las ciudades de Bogotá, Cartagena, Honda y Puerto Inírida, contaminando aproximadamente 88,629 m³ de suelos; este PO era utilizado para el control de la malaria (García Ubaque et al., 2015; Betancur et al., 2013).

1.2. Efectos de los pesticidas organoclorados en la salud humana y el medio ambiente.

Por su característica bioacumulable, toxicidad y persistencia en al ambiente, los pesticidas organoclorados han traído grandes consecuencias en salud de los humanos y el ambiente.

19

Los POs ocasionan problemas reproductivos en los seres humanos y los animales. En la revisión de datos toxicológicos sobre los efectos de los pesticidas organoclorados realizada por Tiemann en el 2008, se comprobó que los pesticidas organoclorados, como: DDT, TCPM, metoxicloro y lindano tienen efectos en el sistema reproductivo de mamíferos, por lo cual se realizaron pruebas "in vivo" e "in vitro". En las pruebas "in vivo" realizadas en diferentes mamíferos como ratas, ratones, mono Rhesus, conejillos de indias y conejos se pudo comprobar una disminución en la tasa de ovulación, en la tasa de fertilización y en el desarrollo de embriones. En las pruebas "in vitro" realizadas en células de rata, ratón, bovinas, porcinas y humanas, se comprobó un aumento en las células apoptóticas, en la proliferación y en la muerte de células. En algunos casos se comprobó una disminución de la proliferación de células (Tiemann 2008).

Al realizar pruebas de POs en muestras de suero de pacientes con cáncer y residentes sanos en Karachi, Pakistán, se detectaron POs en 97,59% de los pacientes con cáncer y 93,75% de los residentes sanos. Se encontró que las concentraciones medias son mayores en el grupo con cáncer (0,606 mg/kg) en comparación a los residentes sanos (0,322 mg/kg). El endosulfán fue el que presentó la mayor concentración, seguido del DDE. Debido a que las concentraciones de pesticidas organoclorados son mayores en pacientes con cáncer que en residentes sanos, se podría decir que los POs están asociados al riesgo de padecer cáncer en humanos (Attaullah et al. 2018).

Se ha comprobado que la exposición a pesticidas organoclorados ha conducido a deficiencias cognitivas en niños y adolescentes, lo cual se refleja en pruebas de IQ donde se observa que el 40% de los niños expuestos a POs presentan una inteligencia inferior a la media (Campos et al. 2015).

Trabajadores expuestos a la utilización de PO en programas de vectores, presentaron síntomas neurológicos como: cefalea, mareo, disminución de fuerza en miembros superiores y fasciculaciones; neuropsiquiátricos como ansiedad y depresión; y gastrointestinales como estreñimiento, diarrea y vómito. Los pesticidas que se encontraron en los cuerpos de estas personas fueron: hexaclorbenceno, hexaclorocicloexano, heptacloro, heptacloro epoxi, clordano, DDT, DDE, endosulfan, endolsulfan sulfato y mirex (Malagón-Rojas, Garrote-Wilches y Varona 2014).

En el ambiente se pueden encontrar muchos POs acumulados. En la laguna El Hito en España, se realizó un análisis de POs en los sedimentos, obteniendo 24 POs, entre los cuales se encontraron: HCH, endrín, aldrín y heptacloro epóxido. Algunos de estos pesticidas superaron los límites establecidos en los niveles genéricos de referencia (NGR) para la salud humana y el ecosistema (Sánchez-Palencia et al. 2017).

En los sedimentos marinos de áreas costeras de Semarang en Indonesia, zonas utilizadas para la pesca de bivalvia (moluscos), se hallaron cinco pesticidas organoclorados, los cuales fueron: heptacloro, aldrín, endosulfan, endrín y DDT (Suryono et al. 2018).

En suelos agrícolas del estado de Sonora en México, se encontraron 17 POs en muestras de suelos analizadas. Debido a esto, los suelos agrícolas examinados deben ser clasificados como sitios contaminados, a los cuales se debe realizar procesos de descontaminación para que estos residuos no lleguen a los consumidores ocasionándoles problemas de salud (Leal Soto et al. 2014).

Se ha encontrado presencia de estos compuestos en alimentos, los cuales representan la principal ruta de exposición de la población humana a los pesticidas organoclorados (Badii y Landeros, 2007). En Sinaloa, México, se reportó la presencia de Epóxido de heptacloro, DDE y DDT en huevos de gallina; y dieldrín y DDE en quesos obtenido a partir de leche de vaca (Albert y Rendón-von, 1988).

En San Pedro, Colombia, se encontró endrín, DDT y aldrín en leche cruda producida por bovinos alimentados con residuos de algodón. Cabe destacar que las pruebas se llevaron a cabo en fincas, donde se realiza o no la práctica de alimentar a los bovinos con este residuo. Al comparar los resultados de las concentraciones obtenidas, se encontró mayor concentración de POs en la leche de bovinos en fincas donde realizaban la práctica de alimentar al ganado con residuos de algodón (Hernández, Vidal y Marrugo 2010).

En Tecpatán, México, se desarrolló un estudio en forraje, utilizado para la alimentación de vacas productoras de leche orgánica, y a la leche producida por estas vacas. Entre los resultados se encontró altos niveles de POs en todas las muestras de forraje y leche orgánica recolectadas. Entre los compuestos organoclorados encontrados se registraron alfa y beta-HCH, lindano,

heptacloro, aldrín, epóxido de heptacloro, endosulfanes I y II, endosulfato y DDT (Murga Juárez et al. 2017)

1.3. Características del Dicloro Difenil Tricloroetano.

Debido a su bajo costo y alta toxicidad, el pesticida organoclorado Dicloro Difenil Tricloroetano (DDT) fue ampliamente utilizado para eliminar diferentes tipos de plagas, como por ejemplo en la segunda guerra mundial que se utilizó para combatir los mosquitos que trasmiten la malaria y el tifus. Su uso indiscriminado ha causado su acumulación en agua y suelo, por lo cual se hace necesario realizar procesos de degradación de este del ecosistema (Purnomo et al. 2011).

La molécula de DDT es rígida y liposoluble, con baja tensión de vapor, volatilidad escasa y poca sensibilidad a la luz ultravioleta, lo que la hace persistente en el ambiente (Castro 2008).

El DDT genera metabolitos, los cuales son: Dicloro Difenil Dicloroetileno (DDE) y Dicloro Difenil Dicloroetano (DDD). Esto se debe a la acción de microorganismos, reacciones químicas o reacciones fotoquímicas (Fang et al. 2010). El DDT y sus metabolitos son altamente tóxicos y persistentes. Han sido clasificados por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA) como contaminantes prioritarios (Fang et al. 2010; Purnomo et al. 2011).

Diferentes estudios señalan que la exposición a DDT puede inducir cáncer hepático en hombres y mujeres. También están asociados con una disminución en la distancia ano-genital,

malformación urogenitales y efectos en la espermatogénesis. En mujeres se han encontrado alteraciones en la función reproductiva, aborto espontáneo, parto prematuro y menopausia temprana (Malagón-Rojas, Garrote-wilches y Varona 2014).

El DDT es altamente resistente a la degradación por medios biológicos, químicos y fotolípidos, debido a que contienen estructuras aromáticas y alifáticas cloradas que le generan gran estabilidad química, dándole características de tóxico, persistente y contaminante (Betancur et al. 2013). Debido a la problemática de degradación, se realizan múltiples estudios donde se ha comprobado que puede ser degradado por medio de bacterias.

2. Métodos de Eliminación o Degradación de Pesticidas Organoclorados de Suelos Contaminados.

La alta toxicidad y la permanencia de estos compuestos en los ecosistemas han conllevado a la implementación de diferentes métodos para su eliminación, entre los cuales se encuentran los métodos fisicoquímicos y biológicos en condiciones anaerobias y/o aerobias.

Otra manera de clasificar los tratamientos implementados para la eliminación o transformación de los POs es de acuerdo al lugar donde se lleve a cabo, pueden ser: "in situ", este tratamiento se realiza en el mismo sitio donde se encuentra el contaminante, sin la necesidad de transportar el suelo contaminado a otro lugar, y "ex situ", este tratamiento se realiza transportando el material contaminado a otro lugar, es decir, se remueve el suelo y se transporta a donde se llevará a cabo el tratamiento.

Dependiendo del método de eliminación los contaminantes se transforman en metabolitos menos tóxicos y/o inertes; o se mineralizan produciendo CO₂, H₂O, sales inorgánicas y óxidos, los cuales son utilizados como nutrientes por microorganismos y plantas.

La eficiencia de estos procesos se evalúa por medio de la disminución de la concentración del contaminante de interés en el suelo o a través del análisis de la concentración remanente con respecto a la cantidad inicial. En cualquier caso se debe tener en cuenta la toxicidad de los productos intermedios, ya que pueden ser más tóxicos que el contaminante inicial (Betancur et al. 2013).

2.1 Métodos de eliminación fisicoquímicos de pesticidas organoclorados de suelos contaminados.

Los métodos fisicoquímicos utilizados para la eliminación de pesticidas organoclorados de suelos consisten en transformar los contaminantes en compuestos con menor toxicidad y/o inertes mediante técnicas físicas y/o químicas, como electrocinética, nanopárticulas, lavado de suelos y decloración reductiva.

2.1.1 Remediación Electrocinética de suelos contaminados con pesticidas organoclorados.

La remediación electrocinética es una técnica de remoción "in situ" utilizada para la eliminación de metales pesados y compuestos orgánicos. Consiste en la migración o eliminación de los contaminantes mediante la implementación de un campo eléctrico, que genera la electromigración, electroósmosis y electroforesis (Ni et al. 2018). Se debe aplicar una corriente directa, para la cual se emplean electrodos, los cuales se colocan en el suelo en pozos, humectándolos con electrolitos para mejorar la acción del campo eléctrico y permitir el transporte del contaminante hacia los electrodos (De la Rosa-Pérez et al., 2007).

Los procesos que ocurren en el momento de un tratamiento electrocinético son:

- Calentamiento eléctrico: es el aumento de la temperatura del suelo (mayor en la proximidad de los electrodos). Se produce debido a las caídas óhmicas generadas por las resistencias iónicas del suelo (López-Vizcaíno 2013)
- Electrólisis: incluye los procesos reactivos que ocurren en la superficie de los ánodos y cátodos que han sido posicionados en el suelo. La electrólisis conlleva a la oxidación del agua en la superficie del ánodo y la reducción del agua en la superficie del cátodo (López-Vizcaíno 2013).
- Electromigración: consiste en el movimiento de los iones contenidos en el suelo, atraídos por electrodos de carga opuesta. Se debe a la acción del campo eléctrico generado entre los ánodos y cátodos (López-Vizcaíno 2013).

- Electroforesis: movimiento de las partículas cargadas presentes en el suelo por la acción del campo magnético (López-Vizcaíno 2013).
- Electroósmosis: movimiento del agua contenida en el suelo, esta puede ser agua subterránea o una disolución acuosa añadida para favorecer el movimiento del contaminante contenido. La electroósmosis depende de la naturaleza del suelo (López-Vizcaíno 2013).

Los procesos nombrados anteriormente están involucrados en la remediación electrocinética (López-Vizcaíno 2013). La velocidad de degradación del contaminante del suelo depende de:

- La naturaleza, concentración y uniformidad en distribución de los contaminantes en el suelo.
- La velocidad de transporte de los contaminantes por los procesos, está en función de la interacción de las especies contaminantes y el suelo.
- Efectos sinérgicos derivados de la combinación del tratamiento electrocinético y otro tipo de tratamiento de eliminación de un contaminante concreto.

La efectividad de una remediación electrocinética depende del material, número y disposición de los electrodos empleados; la inyección de fluidos de mejora que aumenten el rendimiento de eliminación de contaminantes, la temperatura y el pH del suelo (López-Vizcaíno 2013).

En el tratamiento electrocinético a suelos contaminados de una planta de pesticidas abandonada al suroeste de China realizado en 2018 por Ni y sus colaboradores, se realizaron experimentos en una celda con 4000 gr de suelo contaminado con POs y electrodos de grafito conectados a una fuente de alimentación para el ánodo y el cátodo. Las condiciones experimentales fueron: un gradiente de voltaje de 3 V cm⁻¹, pH inicial de 6.28, 0.02 M de fluido de lavado de NaCl y 35% de humedad, por 15 días. Los autores reportaron mayor eficiencia de remoción para los Hexaclorociclohexanos (HCHs) que para los Dicloro Difenil Tricloroetano (DDTs), 30,5% y 25.9% respectivamente. Al obtener mayor porcentaje de remoción de HCH respecto al DDT, se observa que para el método de eliminación electrocinético es más difícil degradar las moléculas de cadena larga y grupos clorobenceno (DDT) que la molécula de cadena corta (HCH) (Ni et al. 2018).

Debido a que el tratamiento electrocinético (EK) no es muy eficiente, se han investigado mejoras como la remediación electrocinética-Fenton (EK-Fenton). Esto se debe a que los procesos de oxidación avanzada se han considerado como técnicas exitosas en la eliminación de contaminantes orgánicos (Ni et al. 2018). La EK-Fenton consiste en un tratamiento electrocinético con oxidación química, agregando el reactivo de Fenton (peróxido de hidrógeno y hierro) al suelo contaminado (Gomes, Dias-Ferreira y Ribeiro. 2012).

El tratamiento EK-Fenton también fue estudiado por Ni et al., en 2018, en el suelo contaminado de una planta de pesticidas en china. Los autores aplicaron el tratamiento durante 15 días a escala de laboratorio con un gradiente de voltaje de 3 V cm⁻¹, pH inicial de 6.28, 0.02 M de fluido de lavado de NaCl y aplicación de barras de FeSO₄-7H₂O como catalizador del tratamiento EK-Fenton. Al finalizar se reportó una eficiencia media de eliminación de 58.9% para HCH y 47.6% para el DDT (Ni et al., 2018).

Debido a que los pesticidas organoclorados son altamente hidrofóbicos se presenta baja eficiencia de remoción de estos de los suelos. Se han realizado investigaciones para aumentar la eficiencia de remoción, con la adición de soluciones de mejora y controlando el pH del suelo. Por esto se han utilizado agentes solubilizantes (surfactantes) como Tween 80, SDBS, Igepal CA-720 y β-ciclodestrina en los últimos estudios de remediación electrocinética (Ni et al., 2018; Gomes, Dias-Ferreira y Ribeiro. 2012).

El propósito de uso de los surfactantes fue aumentar la desorción y la solubilidad, a través de la reducción de la tensión superficial. El uso de surfactantes en el suelo altera sus propiedades superficiales favoreciendo la desorción de compuestos orgánicos hidrofóbicos, como los POs. El éxito en la adición de surfactantes para favorecer la eliminación de POs, depende del tipo de surfactante utilizado, las propiedades del suelo (pH), la presencia de otros cationes, entre otros (Gomes, Dias-Ferreira y Ribeiro. 2012).

Durante un proceso de remediación electrocinética se debe controlar el pH para mejorar la efectividad de remoción de los contaminantes, esto se puede implementar utilizando estrategias

de control como el acondicionamiento de electrodos, la circulación de electrolitos o la electrocinética mejorada por circulación, electrocinética no uniforme, membranas o barreras de intercambio iónico, técnica de intercambio de polaridad y la aproximación de ánodos (Gomes, Dias-Ferreira y Ribeiro. 2012).

Por estas consideraciones Ni y sus colaboradores realizaron pruebas en el año 2018 con el uso del surfactante β-ciclodestrina por medio de la técnica EK-Fenton en los suelos contaminados de una planta de pesticidas en China, por ello se llevaron a cabo tres pruebas: ensayo E1 con barras de FeSO₄-7H₂O, 1% de β-ciclodestrina, 0.02 M NaCl como fluido de lavado, pH del suelo de 6.28 y gradiente de voltaje de 3V cm⁻¹; ensayo E-2 con barras de FeSO₄-7H₂O, 1% de β-ciclodestrina, 0.2 M NaCl como fluido de lavado, pH del suelo de 6.28 y gradiente de voltaje de 3V cm⁻¹; y ensayo E-3 con barras de FeSO₄-7H₂O, 1% de β-ciclodestrina, 0.2 M NaCl como fluido de lavado, pH del suelo de 2.03 y gradiente de voltaje de 3V cm⁻¹. En E-1 se removió en promedio 69.91% de HCH y 54.02% de DDT. En E-2 se reportó una eficiencia de eliminación de 73.6–75.6% de HCH y 63.6-67.6% de DDT. En E-3 se obtuvo remoción promedio de 81.35% de HCH y de 72.75% de DDT. Al comparar las tres experimentaciones de EK-Fenton con β-ciclodestrina se observó que al tener un pH bajo se degrada mayor porcentaje de pesticidas organoclorados, debido que al tener un pH bajo en el suelo se favorece la eficiencia en la oxidación de Fenton, por la disponibilidad de hierro (Ni et al. 2018).

En investigaciones realizadas por Karagunduz et al, en 2007, se realizó remediación electrocinética en suelos contaminado con DDT, utilizando surfactantes como Tween 80 y

SDBS; obteniendo resultados de remoción del 13% del DDT inicial (Gomes, Dias-Ferreira y Ribeiro. 2012).

Según Ni y sus colaboradores, la remediación electrocinética no es muy efectiva al momento de eliminar pesticidas organoclorados de suelos contaminados, pero al realizar mejoras en sus procesos como la adicción de la reacción de Fenton y de surfactantes, se obtiene un mayor índice de eliminación de los suelos.

2.1.2 Remediación con Nanopartículas de Hierro de suelos contaminados con pesticidas organoclorados. La nanotecnología es un campo que implica la manipulación de átomos y moléculas para la fabricación de materiales con dimensiones en el rango de los nanómetros. En los últimos años los investigadores se han enfocado en la detección, degradación y eliminación de pesticidas peligrosos, han investigado diferentes tipos de nanomateriales como las nanopartículas, nanotubos y nanocompuestos, debido a su pequeño tamaño, alta relación superficie-volumen, propiedades fisicoquímicas y alta especificidad para la eliminación de pesticidas peligrosos (Rawtani et al. 2018).

La remediación ambiental está enfocada en el poder del hierro metálico de valencia cero (Nano zero valent Iron nZVI- por sus siglas en inglés), debido que las partículas de hierro pueden degradar compuestos orgánicos. Los hidrocarburos halogenados son inestables en presencia de algunos materiales metálicos y la degradación se debe a la deshalogenación de los átomos de cloro de los POs (Carvalho 2009).

Se han logran mejorar las nanopartículas con el uso de polímeros o surfactantes, debido que las transformaciones químicas del nanomaterial en el medio ambiente son complicadas, como la reducción, oxidación, disolución, sulfuración, biodegradación, adsorción de macromoléculas, entre otras. Sin embargo se debe tener en cuenta que la interacción del nZVI con agua y oxígeno produce envejecimiento en el nanomaterial. Este envejecimiento puede alterar el grosor del caparazón y composición del nZVI, afectando su reactividad y efectos ecológicos. La reactividad del nZVI en suelos contaminados se ve afectada por las especies de contaminantes, las propiedades del nZVI, las condiciones geoquímicas del suelo: como pH, temperatura, humedad, oxígeno disuelto, tiempo de contaminación del suelo, entre otros (Jiang et al. 2018).

Adicionalmente se debe tener en cuenta la dosis apropiada de nZVI para la aplicación, ya que un aumento de dosis puede mejorar el proceso de degradación del contaminante, pero también puede tener efectos adversos en los microorganismos del suelo (Jiang et al. 2018).

En 2013, El-Temsah y Joner, estudiaron "in situ" la remediación con nZVI de suelos contaminados con DDT y los efectos caudados por las partículas nZVI en los microorganismos. Para esto usaron dos suelos: un suelo arenoso enriquecido con 20 mg DDT/kg y un suelo envejecido contaminado (suelo contaminado históricamente>45 años) con DDT (24 mg DDT/kg). El nZVI se preparó utilizando el método de borohidruro (precipitación con borohidruro). La incubación se hizo por 7 y 30 días con 1 o 10 gr nZVI/kg y se obtuvo una remoción del DDT en suelo enriquecido de aproximadamente el 50% y del 24% en el suelo envejecido.

En los exámenes ecotoxicológicos se utilizaron colémbolos u ostrácodos, los cuales presentaron efectos negativos después de 7 días de incubación. Al realizar una incubación prolongada de 30 días se presentó la oxidación del nZVI reduciendo los efectos tóxicos en los organismos afectados. En el estudio realizado por El-Temsah y Joner se concluyó que en suelos envejecidos es necesaria una adicción mayor de nZVI. También que los efectos en los organismos evaluados parecen temporales y disminuyen después de la oxidación (El-Temsah y Joner, 2013).

Se han realizado otros estudios para comparar la eficiencia de dos tipos de nZVI y la ecotoxicidad en suelos históricamente contaminados con DDT (24 mg DDT/kg). Los tipos de nZVI que se emplearon fueron: el tipo B (producido por precipitación con borohidruro) y el tipo T (producido por reducción en fase gaseosa de óxidos de hierro bajo H₂). La degradación del DDT se realizó en dos condiciones: lodo de suelo y suelo en columnas, por 48 horas. En el proceso de degradación en lodo de suelo se obtuvo remoción con nZVI-B de 22.4% y nZVI-T de 9.2% del DDT inicial comparados con el control. En el proceso de degradación del suelo en columnas con nZVI-T no se obtuvo remoción significativa y con nZVI-B se degrado el 25.4% del DDT inicial. Al realizar pruebas de ecotoxicidad en lombrices de tierra (*Eisenia fétida*), ostrácodos (*Heterocypris incongruens*) y bacterias (*Escherichia coli*) se obtuvo que ambos tipos de nZVI tuvieron un efecto negativo en los organismos, aunque el nZVI-T produjo menos efectos adversos. Estos efectos negativos se deben a la oxidación del nZVI, dando como resultado el consumo del O₂ y exceso de Fe en el suelo (El-Temsah et al. 2016).

2.1.3 Remediación con lavado de suelos contaminados con pesticidas organoclorados. El lavado es una técnica de remediación "ex situ" que utiliza un líquido de extracción. Consiste en emplear soluciones acuosas de diferentes tipos de extractantes, para eliminar los contaminantes químicos del suelo, en este caso de estudio, los pesticidas organoclorados. Los compuestos extractantes pueden ser compuestos orgánicos, ácidos, tensoactivos, entre otros (Morillo y Villaverde, 2017).

Esta técnica consiste en remover o excavar el suelo contaminado llevándolo a una unidad de tratamiento, donde se mezcla con una solución acuosa de extractantes, la cual adsorbe el PO presente en el suelo. Luego se dejan sedimentar las partículas del suelo y la solución resultante se puede separar y regenerar o realizar disposición final (Morillo y Villaverde, 2017). Una de las desventajas de este método es que los compuestos contaminantes quedan desorbidos en el agua junto con los solventes y es necesario realizar un tratamiento secundario a las aguas de desecho después del lavado, ya que se encuentran contaminadas con el pesticida organoclorado presente en el suelo lavado y los solventes utilizados (Ramos 2010).

Los solventes utilizados dependen de la naturaleza del contaminante a extraer. Se debe tener en cuenta factores como la concentración del solvente, el tiempo de contacto, la temperatura y la velocidad de mezcla solución-suelo. Este método de remediación se ve limitado por factores como la extracción de metales unidos orgánicamente con los plaguicidas, el peso molecular del pesticida y la toxicidad del solvente en la población microbiana presente en el suelo (Morillo y Villaverde, 2017).

Para incrementar la eficiencia de esta técnica se pueden utilizar surfactantes o tensoactivos, con el fin de liberar los compuestos adheridos en la matriz sólida, ya que estos tienen la propiedad de atrapar los compuestos hidrofóbicos como los pesticidas organoclorados (Ramos 2010). En la Tabla 4 se puede observar una selección de reportes de remediación de suelos contaminados con pesticidas organoclorados, utilizando lavado de suelos. De acuerdo con el contaminante y el reactivo utilizado se pueden obtener resultados entre el 18.5% – 99% de eliminación del contaminante del suelo.

Tabla 4

Reportes de remediación de suelos contaminados con pesticidas organoclorados utilizando lavado de suelos.

Pesticida	Reactivo usado / Condiciones de operación	Resultados / Eliminación de pesticidas
BHC, DDT	Desorción térmica (225- 500°) y lavado con solventes (n-alcoholes y surfactantes)	Etanol a 1:20 suelo, solvente 87% de POs removidos
DDTs, cis- clordano, trans- clordano, mirex.	Etanol, 1-propanol, fracciones de éter de petróleo	80 – 90% de eliminación de POs. Mejor: éter de petróleo. Proporción suelo: disolvente 1:10, 50°c.
DDT y DDE	Triton X-100	66% de DDT y 80% de DDE eliminado por tres lavados secuenciales. 99 y 95% de degradación de DDT y DDE en aguas residuales utilizando un proceso de foto-Fenton
DDT	Tween 80, Brij 35, SDBS; en batch y columna de suelos	Mejores resultados: batch, 18,5% con 2% Brij 35 + 0.5% SDBS + 0.5% EtOH. Columnas, 99.7% con 2% Brij 35 + 1% SBDS a una tasa de lixiviación baja.
DDT, DDE y DDD	Tween 80 + bioestimulación con nutrientes	94% DDT reducción solo con bioestimulación y 79% con

	Reactivo usado /	Resultados / Eliminación de
Pesticida	Condiciones de operación	pesticidas
		Tween 80 + bioestimulación debido a un incremente de la toxicidad 99%
Lindano y sus isómeros HCH	Ramnolípidos, soforolípido y lípido con trehalose	30-50% de degradación mejorada de lindano y HCH isómeros. Soforolípido ofrece la mayor degradación
Lindano	Ramnolípidos + ácido cítrico	85.4% de desorción de lindano del suelo con 1% de ramnolípidos +0.1 mol de ácido cítrico L-1
DDTs, endosulfan, 1,2,3,4,5,6- hexaclorohexano s, heptacloro y clordanos	Metil-β-ciclodextrina (0- 150% w/w) + ultrasonido	Después de cuatro ciclos sucesivos de lavado, la eficacia de eliminación para OCP totales fue aproximadamente 99% usando 25 g de MCD L-1 y 100 ml de aceite de girasol L-1, 50 ° C.
Mirex, endosulfans y clordanos	Carboximetil-β- ciclodextrina + ultrasonidos a 60 ° C	94.7%, 87.2% y 98.5% de extracción para Mirex, endosulfanos y clordanos, respectivamente. Cd y Pb también fueron extraídos.
DDTs, dieldrín, clordanos, endosulfans	HP-β-ciclodextrina	Extracción optimizada en HPCD: proporción de masa de suelo de 5.8. Aproximadamente 30-40% de cada OCP extraído.
DDTs	HP-β-ciclodextrina	Las cantidades de p, p'-DDT y o, p'-DDT extraíbles con HPCD fueron similares a las cantidades biodegradadas: 45-80%, dependiendo del suelo y el tiempo de envejecimiento (20 o 100 días).
Hexaclorobence no (HCB)	Metil-β-ciclodextrina (MCD) + etanol	La combinación MCD / etanol (30%) dio los mejores resultados

Adaptado de Morillo y Villaverde (2017).

Los reactivos utilizados para el lavado de suelos contaminados con pesticidas organoclorados, más utilizados en investigaciones son: Tween 80, ramnolípidos y β -ciclodextrina, ya que se caracterizan por ser sustancias surfactantes, las cuales tiene la capacidad de encapsular y transportar compuestos hidrofóbicos, como los pesticidas organoclorados.

Debido a la toxicidad de los solventes y/o surfactantes utilizados, se han propuesto técnicas de lavado de suelos "ex situ" con aditivos ecológicos, como ciclodextrinas y aceites vegetales, que son ambientalmente aceptables y efectivos para extraer POs con fines de remediación (Ye et al. 2014).

Una alternativa es el uso de hidroxipropil-β-ciclodextrina (HPCD) y aceite de maní para mejorar el lavado "ex situ" del suelo para extraer POs, seguido de la adición de nutrientes suplementarios al suelo. Mao y sus colaboradores realizaron en 2013 un ensayo en el cual aplicaron tres lavados consecutivos a un suelo contaminado con POs utilizando una temperatura de 50°C en combinación con ultrasonidos (35 kHz, 30 minutos) con 50 g L-1 HPCD y 10% de aceite de maní, obteniendo remoción del 93% de los POs presentes, entre los cuales se removió 98% de DDT, 93% de clordano y 85% de Mirex (1,1a,2,2,3,3a,4,5,5a,5b,6-dodecacloroacta – hidro-1,3,4 – meteno-1H ciclobutapentaleno). Al adicionar los nutrientes al suelo contaminado durante 12 semanas se logró restaurar parcialmente el funcionamiento microbiano de este suelo contaminado, siendo una tecnología amigable con el medio ambiente (Mao et al. 2013).

También se ha reportado un estudio utilizando metil- β-ciclodextrina y aceite de girasol como aditivos, obteniendo después de 4 ciclos de lavado una eficiencia de eliminación de POs de

aproximadamente 99%. Luego se realizó un cultivo de *Portulaca oleracea L.* por 3 meses implicando una restauración parcial del funcionamiento microbiológico del suelo (Ye et al. 2014). Considerando que el uso de los reactivos químicos invasivos degenera el ambiente microbiano del suelo y sumado a esto los elevados costos que tiene estos productos en el mercado, se está buscando cada vez más alternativas de tratamiento empleando productos naturales.

El lavado de suelos se mejora utilizando otros tratamientos complementarios, uno de estos, es la adsorción de carbón activado de la solución. Wan y sus colaboradores, en 2017 estudiaron dos suelos contaminados, el primero fue de textura arcilla limosa contaminada con cloro y DDT, y el segundo un suelo franco arenoso que contenía clordano y Mirex. Ambos suelos se lavaron con tres agentes solubilizantes diferentes, Triton X-100 (TX-100) al 5% m/v, SDBS al 5% m/v y etanol al 50% v/v. Se reportó mayor remoción de pesticidas organoclorados con TX-100 (80.7%) que con los otros reactivos utilizados (Wan et al. 2017).

Wan y sus colegas, también realizaron lavados con distintas concentraciones de TX-100 de 1-10% obteniendo un aumento en la eliminación de POs, respecto a lavados sin este aditivo. En los lavados realizados fueron afectadas las características del suelo y las concentraciones del contaminante. Para recuperar las soluciones extractoras utilizaron carbón activado en polvo como absorbente, el cual disminuyo las concentraciones de POs en la solución, así esta puede ser reutilizada en otros procesos de lavado de suelos (Wan et al. 2017).

La remediación con lavado de suelos es una técnica eficiente en el momento de extraer pesticidas organoclorados, pero al tener que remediar grandes extensiones de tierra no es viable, debido alto costo de realizar un tratamiento "ex situ" y la necesidad de tratamientos posteriores a las soluciones con los POs extraídos.

2.1.4 Decloración reductiva de suelos contaminados con pesticidas organoclorados. La decloración reductiva para degradar el DDT en condiciones anaerobias es importante porque los átomos de cloro electrófilo en la molécula dificultan la degradación oxidativa aeróbica. La decloración reductiva es una forma de respiración anaerobia en la que el compuesto clorado es utilizado como aceptor de electrones mediante la decloración realizada por microorganismos. Se requiere la adición de sustancias donadoras de electrones, ya que se deben incluir dos electrones por cada molécula de cloro que se quiere eliminar (Liu, Xu, y Fan 2015).

Como sustancias donadoras de electrones se utilizan ácidos orgánicos, alcoholes, glucosa, hidrógeno y materiales orgánicos complejos. Se ha demostrado que el humus como materia orgánica desempeña un papel importante en el transporte de electrones por su concentración de quinona. Debido a esto en últimas investigaciones se ha implementado el antraquinona-2,6-disulfonato (AQDS) como sustancia donadora de electrones (Liu, Xu, y Fan 2015).

Liu, Xi y Fan investigaron la decloración de DDT en suelos utilizando incubación anaeróbica por lotes. Para ello adicionaron 80.08 µmol/L de DDT en una suspensión de acrisoles hidrágricos (tipo de suelo presente en cultivos de arroz) los cuales fueron incubadas a 25°c en la oscuridad por 20 días. Se realizaron cuatro tratamientos de (1) control, (2) ácido cítrico, (3) AQDS y (4)

ácido cítrico + AQDS. Los resultados mostraron que los residuos de DDT disminuyeron entre un 78.9 - 92.11% y el metabolito DDD era dominante. La adición de ácido cítrico aceleró la decloración de DDT en los primeros días, debido que generó competencia por electrones en la metanogénesis, y el efecto mejoró en los últimos días de incubación mientras la metanogénesis disminuía. La adición combinada de ácido cítrico y AQDS presentó el mejor efecto de decloración de DDT, demostrando que la aplicación de una sustancia donadora de electrones y una transportadora de electrones acelera la decloración de DDT (Liu, Xu y Fan 2015).

En suelos contaminados por una planta de pesticidas en China, con presencia de DDT y HCH, se realizaron pruebas de decloración reductiva utilizando polvo de hierro cerovalente (ZVI) como agente reductor. Los resultados mostraron que el ZVI tiene capacidad para facilitar la decloración reductiva para el HCH y el DDT. Al comparar la concentración de HCH y DDT en las pruebas de control sin el agente reductor no se observaron cambios significantes en las concentraciones iníciales de los POs. En el mismo trabajo se desarrolló un modelo de relación de energía libre lineal poliparamétrica (LFER) para estudiar la relación entre la tasa de decloración reductiva y la estructura molecular de los contaminantes, indicando que la decloración reductiva de los contaminantes está limitada por la velocidad de disolución en la fase acuosa, es decir está limitada por el carácter hidrofóbico de los pesticidas organoclorados (Cong et al. 2010).

Hay que tener en cuenta que al utilizar la decloración reductiva para la degradación de pesticidas organoclorados en suelos se generan los metabolitos, los cuales como en el caso de los metabolitos del DDT, siguen siendo productos tóxicos para la salud humana y el medio ambiente. También se presenta la emisión de metano al ambiente contribuyendo al calentamiento

global. Por estas razones no es recomendable la aplicación de este método como una alternativa de remediación de suelos contaminados con pesticidas organoclorados.

2.2 Métodos de eliminación biológicos de suelos contaminados con pesticidas organoclorados.

Los métodos biológicos de eliminación de pesticidas organoclorados de suelos consisten en la transformación de estos compuestos utilizando plantas, hongos y microorganismos para dicho propósito, los cuales pueden desarrollarse en medios aerobios y/o anaerobios (Tomansini-Campocosio 2016).

2.2.1 Biorremediación de suelos contaminados con pesticidas organoclorados. La biorremediación o biorrecuperación es la técnica que utiliza organismos vivos para reducir o eliminar riesgos ambientales resultantes de la acumulación de compuestos químicos tóxicos y otros residuos peligrosos (González Rojas, 2011). Esto ocurre debido a la capacidad metabólica que tienen algunos organismos para degradar los pesticidas organoclorados y disminuir sus concentraciones en el ambiente (Jiménez, 2014).

Los suelos están habitados por diversidad de microorganismos, que interactúan entre ellos mediante relaciones directas, como cadenas tróficas, mutualistas, parasitarias y predadoras, e indirectas como la metabiosis. Estas interacciones se comprueban en algunos estudios con microorganismos anaerobios capaces de degradar contaminantes clorados, por medio de decloración reductiva y los productos resultantes siguen degradados por microorganismos aerobios (Betancur et al. 2013).

Dentro de la biorremediación se encuentran tres conceptos importantes que son la atenuación natural, la bioestimulación y el bioaumentación.

2.2.1.1 Atenuación natural de suelos contaminados con pesticidas organoclorados. La atenuación natural se lleva a cabo por los microorganismos autóctonos del medio afectado y representa la habilidad natural del suelo de auto recuperación (Betancur et al. 2013). Los microorganismos utilizan enzimas para mineralizar los compuestos orgánicos o degradarlos a productos intermedios, este proceso se puede presentar en ambiente aerobio o anaerobio (González Rojas 2011).

Se puede implementar atenuación natural monitoreada, la cual solo implica el costo del monitoreo. Este procedimiento es un proceso lento y se ve limitado por la baja biodisponibilidad del contaminante, toxicidad de sus metabolitos, carencia de nutrientes esenciales para los microorganismos (carbono, nitrógeno, fósforo), aceptores de electrones, condiciones medioambientales apropiadas y poblaciones microbianas con potencial de degradación de contaminantes (González Rojas, 2011; Betancur et al., 2013).

En relación con el oxígeno, el proceso se puede definir de dos formas:

 En presencia de oxígeno (Aerobio) los microorganismos convierten los contaminantes en dióxido de carbono, agua y masa celular microbiana (González Rojas 2011). En escasez de oxígeno (Anaerobio) los microorganismos producen otros compuestos,
 estos dependen de los aceptores de electrones disponibles en el entorno como
 nitratos, sulfatos, entre otros (González Rojas 2011).

En la Tabla 5, se puede observar distintos microorganismos reportados en múltiples investigaciones de atenuación natural de suelos contaminados con pesticidas organoclorados. Al descubrir los microorganismos que están presentes en una zona de suelos contaminados se pueden establecer cuáles son más adecuados para una bioestimulación o bioaumentación. Entre los microorganismos encontrados en los suelos contaminados con POs se reportan: *Pseudomona spp, Aeromonas, Burkholderia, Bacillus, Entrerobacter, Rhodococcus, Serratia, Citrobacter, Sphingobacterium, Streptomyces, Chyseobacterium, Raoultella, Actinomicetos,* entre otras.

Tabla 5

Microorganismos degradadores de pesticidas organoclorados por atenuación natural en suelos contaminados.

Pesticidas	Microorganismos	Referencia
4,4'-DDT, 4,4'- DDD, 4,4'-DDE, Endrín y trans- clordano	Identificaron 37 cepas de los géneros: Pseudomona spp, Aeromonas, Burkholderia, Bacillus y Enterobacter.	Kopytko et al., 2017
Endosulfan II, heptacloro y endrín aldehído	Enterobacter cloacae, Enterobacter amnigenus.	Jimenez, 2014
Endosulfan I y endosulfan II	Rhodococcus ssp, Pseudomonas putida.	Singh et al., 2017
DDT's	Serratia marcescens, Serratia fonticola, Citrobacter koseri	Castro, 2008
DDT's	Sphingobacterium sp	Fang et al., 2010
Lindano	Streptomyces sp	Fuentes et al., 2017
Aldrín	Bacillus licheniformis	Sánchez et al., 2012

Pesticidas	Microorganismos	Referencia
НСН	Pseudomonas spp	Nawab et al., 2003
Clordecona	Citrobacter	Chaussonnerie et al., 2016
HCH y DDT	Chryseobacterium sp	Qu et al., 2015
Heptacloro	Raoultella ornithinolytica	Nurhayati et al., 2014
Clordano, lindano y metoxicloro	Actinomicetos de genero Streptomyces y Micromonospora	Fuentes et al., 2010
Difocol	Serratia marcescens, serrtia liquefaciens, serratia fonticola y Citrobacter koseri	Castro, 2008

Los procesos de atenuación natural también pueden llevarse a cabo por bacterias que viven en animales presentes en una zona contaminada. Ozdal y sus colegas aislaron en 2016 cinco bacterias diferentes presentes en cucarachas (*Blatta orientalis*) que habitan en ambientes contaminados con pesticidas. Las bacterias aisladas de *Blatta orientalis* se identificaron como *Pseudomonas aeroginosa, Stenotrophomonas maltophilia, Bacillus atrophaeus, Citrobacter amolonaticus* y *Acinetobacter Iwoffii*, capaces de degradar α-endosulfan en un 88.5%, 85.5%, 64.4%, 56.7% y 80.2% respectivamente (Ozdal, Ozdal, y Algur 2016).

La atenuación natural sirve como base o pretratamiento para procesos de bioestimulación o bioaumentación. Este procedimiento es adecuado para zonas retiradas o de difícil acceso donde no se requiera una descontaminación inmediata (González Rojas 2011).

2.2.1.2 Bioestimulación de suelos contaminados con pesticidas organoclorados. La bioestimulación se implementa consecutivamente a un proceso de atenuación natural. Consiste en mejorar los nutrientes en el suelo con el fin de proporcionales a los microorganismos nativos adecuadas condiciones para su desarrollo. Para ello se complementa el medio con nutrientes como nitratos, fosfatos, aceptadores de electrones (oxígeno) y/o ajuste del pH, maximizando el crecimiento de la población de microorganismos degradadores. Esta técnica se puede realizar "in situ" y/o "ex situ" (González Rojas, 2011; Sánchez y Rodríguez, 2003).

Estudios han demostrado que la baja biodisponibilidad y la adsorción por la materia orgánica de pesticidas organoclorados como el DDT, afectan negativamente la biodegradación de éstos en el suelo. Lo anterior indica que a mayor cantidad de carbono orgánico en el suelo, se puede presentar mayor persistencia del compuesto organoclorado. Las fuentes de carbono adicionales como glucosa, extracto de levadura, sucrosa y fructosa, pueden o no favorecer la degradación de los POs, específicamente del DDT (Fang et al., 2010). Al adicionar fuentes de carbono se logran tiempos de degradación del DDT y sus metabolitos más cortos con *Sphingobacterium sp* (Betancur et al., 2013).

En mineralización de DDT por *Phanerochaete chrysosporium* se utiliza carbohidratos de bajo peso molecular, material celulósicos o lignocelulósicos como sustrato de crecimiento microbiano. Se ha demostrado que la adición de nitrógeno y fósforo al suelo contaminado de pesticidas organoclorados favorece la biodegradación e incrementa el crecimiento microbiano (Betancur et al., 2013).

Otro aditivo para mejorar la degradación de pesticidas organoclorados son los surfactantes, los cuales tienen la capacidad de mejorar la movilidad de los contaminantes hidrofóbicos como los POs. Las desventajas que traen el uso de surfactantes es que pueden generar toxicidad al estar presentes en altas concentraciones (Alamri, 2009).

En Tabla 6 se encuentran resultados de porcentajes de remoción de pesticidas organoclorados en un proceso de bioestimulación realizados por investigadores en suelos contaminados con pesticidas organoclorados. De acuerdo a los valores reportados en procesos anaerobios se obtiene una mayor remoción de contaminante del suelo que en procesos aerobios.

Tabla 6
Bioestimulación en suelos contaminados con pesticidas organoclorados.

Pesticidas	Microorganismos	Estimulación	Remoción	Referencia
4,4'-DDT, 4,4'-DDD, 4,4'-DDE, Endrín y trans- clordano	Burcolderia cepasia, Pseudomona putida, Enterobacteria y Bascillus sp	Fósforo. Fase Anaerobio de 8 semanas	9.45% de 4- 4'-DDT.	Kopytko et al., 2017
4,4'-DDT, 4,4'-DDD, 4,4'-DDE, Endrín y trans- clordano	Bacillus sp y Pseudomona putida.	Fósforo y Aireación. Fase Aerobia consecutiva a la fase Anaerobia, de 20 semanas	39.11% de 4,4'-DDT y 4.3% de 4,4'-DDE.	Kopytko et al., 2017
HCHs, Endosul- fanos, Clordanos		KNO ₃ y metil-β- ciclodextrina. Anaerobio	82.1% de HCHs, 68.3% de endosul- fanos y 55.6% de clordanos	Sun et al., 2014

Sun y sus colegas, en 2014, estudiaron la adición de un cosustrato adecuado de nitrato (KNO₃) y el surfactante metil-β-ciclodextrina (MCD) en biodegradación anaerobia de suelos contaminados con pesticidas organoclorados. La adición de las cantidades adecuadas de KNO₃ y MCD presentan aumento en la degradación y bioaccesibilidad de los POs, sin afectar las actividades microbianas del suelo. Sin embargo, una sobredosis de KNO₃ puede impedir la biodegradación anaeróbica debido a la competencia electrónica entre los NO₃⁻ y los pesticidas organoclorados (Sun et al. 2014).

- 2.2.1.3 Bioaumentación. La bioaumentación consiste en la adición de microorganismos especializados y exógenos con el fin de optimizar la remediación con los nutrientes necesarios para llevar a cabo la degradación. Esta técnica puede ser realizada "in situ" o "ex situ". En el proceso "in situ" queda la incertidumbre de si las bacterias permanecen o no en el suelo contaminado y con la capacidad degradadora igual a lo largo del tiempo (González Rojas 2011). Al realizar una bioaumentación "in situ" debemos tener en cuenta lo siguiente:
 - El tamaño de la población de microorganismos degradadores crece rápidamente como consecuencia de la presencia del contaminante (sustrato) en el suelo (González Rojas 2011).
 - La capacidad de degradación que viene determinada por la presencia de microorganismos depredadores, la superficie libre del contaminante y la presencia de abundante materia orgánica (González Rojas 2011).

 La competencia de los microorganismos añadidos con la población autóctona antes de ocupar los nichos potenciales. Se recomienda la utilización de población indígena para realizar el proceso de bioaumentación y mejorar la eficiencia del proceso (González Rojas, 2011).

En el mercado existen variedad de cepas que reúnen microorganismos con potencial degradador, con riesgo en la biodiversidad nativa al proliferar una cepa exótica. Sin embargo, la reinserción de microorganismos indígenas aislados del sitio contaminado y cultivados posteriormente, es más efectiva cuando se complementa con los nutrientes necesarios y/u oxígeno (Sánchez y Rodríguez, 2003).

Se ha encontrado que para la degradación del pesticida organoclorado lindano se aíslan bacterias presentes en la rizosfera de plantas que crecen en suelos contaminados por este pesticida, estas bacterias son: *Kocuria rhizophila, Microbacterium resistens, Staphylococcus equorum y Staphylococcus cohnii spp urealyticus.* De las cepas evaluadas la más efectiva en la eliminación de lindano fue *S. cohnii spp urealyticus* con niveles bajos y medios. En suelos contaminados con 5 y 50 mg lindano/ kg de suelo, e inoculación con estas bacterias, los porcentajes de remoción fueron 100% y 70% de las dosis iníciales, respectivamente (Cycoń et al., 2017).

La aplicación de consorcios bacterianos es más recomendable en la eliminación de pesticidas organoclorados de suelos, ya que presentan un mayor porcentaje de remoción del contaminante.

También se debe tener en cuenta la forma en que se almacenan las células bacterianas, así como el procedimiento que se usa para preparar el inóculo (Cycoń et al., 2017).

Otro factor que interfiere en la degradación es la presencia de diferentes tipos de pesticidas en los suelos. Para ello se han manipulado genéticamente cepas bacterianas capaces de degradar combinaciones de pesticidas organofosforados y pesticidas organoclorados simultáneamente, como: la cepa *Sphingobium japonicum* UT26 modificada por exhibición en la superficie celular de organofósforo hidrolasa, la cual logró eliminar una mezcla de Y-HCH (10mg/kg) y de metilparatión (100 mg/kg) en suelo estéril y no estéril, en 15 días (Cao et al., 2013).

En la Tabla 7 se reportan resultados de procesos de bioaumentación de bacterias en suelo contaminados con pesticidas organoclorados que presentan remoción entre 5% y 80.3% dependiendo del tipo de bacteria utilizado y el PO contaminante. En estas investigaciones se han utilizado bacterias de géneros: Chryseobacterium, *Streptomyces, Sphigobacterium, Burkholderia, Pseudomonas, Aeromona y Bacillus*, debido que se caracterizan por ser resistentes y tener la capacidad de utilizar pesticidas organoclorados como fuente de carbono.

Tabla 7

Bioaumentación con bacterias en suelos contaminados con pesticidas organoclorados.

Pesticida	Bioaumentación	Remoción	Referencia
DDT	Chryseabacterium sp. "ex situ" por 45 días	80.3%	Qu et al., 2015
Lindano	Consorcio nativo	11%	.
Clordano	Streptomyces, en suelo	5%	Fuentes et al., 2017
Metoxicloro	arcillo limoso no estéril	20%	

Pesticida	Bioaumentación	Remoción	Referencia
p,p'-DDT, o,p'- DDT, p,p'- DDD, p,p'-DDE	Condiciones de pH 7.0 y 30°C. 90 días, Sphingobacterium sp.	20.0% de p,p'- DDT, 50.0% de o,p'-DDT, 46.2% de p,p'- DDD y 15.9% de p,p'-DDE	Fang et al., 2010
4,4'-DDT, 4,4'- DDE y 4,4'- DDD	Burkholderia cepacia, Pseudomonas fluorescens, Aeromona caviae y Bacillus sp. Fase anaerobia de 8 semanas	56.48% 4,4'- DDT, 44.54% 4,4'-DDE y 17.08% 4,4'- DDD.	Kopytko et al., 2017
4,4'-DDT, 4,4'- DDE y 4,4'- DDD	Burkholderia cepacia, Pseudomonas fluorescens, Aeromona caviae y Bacillus sp. Fase aerobia consecutiva a la fase anaerobia, de 20 semanas.	46.5% 4,4'- DDT, 17.8% 4,4'-DDE y 8.5% 4,4'-DDD	Kopytko et al., 2017
Lindano	Cepas de Streptomyces	37.8 ± 5.6%	Álvarez et al., 2015

Otra alternativa de eliminación de POs de suelos es la bioaumentación con microorganismos productores de biosurfactantes. Un consorcio de tres cepas: *Bordetella petrii I, Bordetella petrii II y Achromobacter xylosoxidans*, generó la eliminación total de alpha y beta endosulfan que se encontraban en la superficie y capas de suelo superficiales en un trascurso de 25 días. Dentro de los siguientes 30 días se degradó el residuo endosulfato, producto de la bioaumentación nombrada anteriormente (Cycoń et al., 2017).

También los hongos son capaces de degradar pesticidas organoclorados del suelo. Se ha comprobado la utilización de hongos de podredumbre para la eliminación del DDT: Gloeophyllum trabeum, Daedalae dickinsii y Fomitopsis pinicola en suelos estériles y no estériles. En suelo estéril contaminado artificialmente con DDT, se removió un 41% con G.

trabeum, 15% con *D. dickinsii* y 9% con *F. pinicola*; y en suelo no estéril contaminado artificialmente con DDT, se removió un 43% con *G. trabeum*, 32% con *D. dickinsii* y 29% *F. pinicola* en comparación con el control (Cycoń et al., 2017).

Los hongos de podredumbre blanca de la madera u hongos ligninolíticos, poseen un mecanismo enzimático oxidativo extracelular que emplean para degradar la lignina de la madera. Las enzimas ligninolíticas más importantes implicadas en la degradación de contaminantes orgánicos son manganeso peroxidasa (MnP), lignino peroxidasa (LiP) y lacasa. Estas enzimas se producen en condiciones de limitación de sustratos y no son inducidas por la presencia del contaminante (Quintero et al., 2008).

Uno de los hongos más estudiado para la degradación de Υ-HCH es el *Phanerochaete chrysosporium*. Con este hongo se han reportado porcentajes de degradación en medio líquido que oscilan entre 10.6% y 90.5%, y valores de mineralización entre 3.9% y 90%. En ensayos de biorremediación de suelos contaminados, se han observado valores de eliminación menores que en medio líquido, debido a la reducción de biodisponibilidad o limitación en la transferencia de masa. En el suelo, la inoculación de los hongos se ha realizado mediante la combinación junto a residuos lignocelulósicos como virutas de madera, paja de trigo, carozo de maíz, entre otros, para brindar nutrientes que favorezcan el crecimiento y producción de enzimas ligninolíticas por los hongos. También se puede realizar un tratamiento de suelos en fase de suspensión permitiendo reducir los efectos de baja disponibilidad y transferencia de materia (Quintero et al., 2008).

Quintero y sus colaboradores, en 2008, realizaron pruebas de bioaumentación para eliminar isómeros de HCH en suelos contaminados, utilizando dos tipos de inoculación: libre e inmovilizada con carozo de maíz y virutas de madera, con *Phanerochaete chrysosporium y Bjerkandera adusta*. Por medio de inoculación libre no se observó degradación de isómeros de HCH después de 5 semanas. En procesos con inoculación inmovilizada no se obtuvieron resultados con *P. chrysosporium*, pero si actividad de la enzima LiP; y con *B. adusta* se logró la degradación de isómeros de HCH, con viruta de madera entre 8 y 17%, y con carozo de maíz entre 13 y 17%, en 5 semanas (Quintero et al., 2008).

En la Tabla 8 se especifican los hongos de la pudrición blanca de la madera que degradan pesticidas organoclorados, dependiendo del contaminante que se desea eliminar. Entre ellos sobresale el hongo *P. chysosporium*es.

Tabla 8

Hongos degradadores y mineralizadores de pesticidas organoclorados.

Pesticida	Hongo	Degradación (%)	Mineralización (%)
DDT	P. chysosporium P. sajor-caju P. florida P. erynggi T. versicolor	66 – 92	5.3 – 30
Pentaclorofenol	P. chysosporium P. sordida B. adusta P. ostreatus I. lacteus T. versicolor	78 – 90	3.2 – 29
Lindano	P. chysosporium P. sordia P. sajor-caju P. florida P. erynggi C. bulleri	10.6 – 96	4.5 – 23.4
Aldrín	P. chysosporium	31.7	0.6

Pesticida	Hongo	Degradación (%)	Mineralización (%)
Dieldrín	P. chysosporium T. versicolor	6.1 – 13	0.5 - 1.5
Clordano	P. chysosporium	28.3	9.4 - 12.2
Heptacloro	P. chysosporium Pleurotusforida P. sajor-caju P. eryngii	27 – 97	0.5
Mirex	P. chysosporium	3.6	2.0
Endosulfan	P. chysosporium	90 – 95	

Adaptada de Quintero (2011).

En 2015, Li y sus colegas, bioaumentaron lombrices (*Amynthas robustus perrier* y *Eisenia foetida savigny*) para la degradación de pentaclorofenol (PCP). La inoculación de estas especies de lombrices mejoró la eliminación de PCP del suelo y la respiración basal. Adicionalmente se reveló que las bacterias *Klebsiella, Cupriavidus, Aeromonas y Burkholderia spp.*, se encontraban presentes en el microcosmos del suelo contaminado con PCP indicando que estas bacterias fueron las responsables de su asimilación; las bacterias *Cupriavidus y Aeromonas sp* se detectaron en el intestino de las lombrices utilizadas antes de la inoculación en el suelo contaminado, esto demuestra que las lombrices de tierra pueden introducir bacterias funcionales en los suelos y aumentar la población de bacterias degradadoras de PCP, acelerando su degradación del suelo (Li et al., 2015).

Antes de realizar un proceso de bioaumentación es importante tener en cuenta las características de los organismos autóctonos, los POs presentes, las características del suelo e investigar los microorganismos que degradan el contaminante.

- **2.2.2 Fitorremediación.** La Fitorremediación de suelos contaminados consiste en el uso conjunto de plantas, enmiendas del suelo y técnicas agronómicas para eliminar, retener o disminuir la toxicidad de los contaminantes en el suelo. Este procedimiento tiene varias ventajas: es económico, la ausencia de reactivos químicos peligrosos, no afecta negativamente la estructura del suelo y se realiza in situ evitando costos de transporte (Carpena y Bernal, 2007). La fitorremediación se puede clasificar en:
 - Fitoextracción: uso de plantas acumuladoras de elementos tóxicos o compuestos orgánicos para retirarlos de los suelos por medio de absorción y concentración en las partes cosechables (Carpena y Bernal, 2007).
 - Fitoestabilización: uso de plantas para reducir la biodisponibilidad de los contaminantes en el entorno, mejorando las propiedades físicas y químicas del medio. Técnica de contención (Carpena y Bernal, 2007).
 - Fitoinmovilización: uso de las raíces de las plantas para la fijación o inmovilización de los contaminantes en el suelo. Técnica de contención (Carpena y Bernal, 2007).
 - Fitovolatilización: uso de plantas para eliminar los contaminantes del medio mediante su volatilización (Carpena y Bernal, 2007).
 - Fitodegradación: uso de plantas y microorganismos asociados para degradar contaminantes orgánicos (Carpena y Bernal, 2007).

 Rizofiltración: uso de raíces para absorber y adsorber contaminantes del agua y otros efluentes acuosos (Carpena y Bernal, 2007).

La fitorremediación se ve limitada por factores como la localización del contaminante (debe estar cercano a la rizosfera), características físicas y químicas del suelo (pH, salinidad, nutrientes), concentración del contaminante (límites tolerables), riesgos de lixiviación y accesibilidad a la zona contaminada. Es útil para la aplicación a grandes superficies, con contaminantes relativamente inmóviles o de concentración baja (Carpena y Bernal, 2007).

La fitoextracción es una tecnología de largo plazo, que puede requerir varios ciclos de cultivo para reducir los niveles de contaminantes. El tiempo de remediación es entre 1 y 20 años, dependiendo de la concentración y tipo de contaminante, duración del periodo de crecimiento y la eficiencia de remoción de la planta utilizada (Mejía y Herrera Ramírez, 2009).

Las plantas fitoconcentradoras captan las especies tóxicas a través de sus raíces y con la cooperación de los microorganismos del suelo proceden a ser metabolizados, siendo transportados a depósitos en las plantas como tallo y hojas (Mejía y Herrera Ramírez, 2009).

Los microorganismos que habitan en la rizosfera están encargados de la degradación de la materia orgánica. Los metabolitos generados por la degradación son absorbidos por las plantas junto con el nitrógeno, fósforo y otros minerales (Delgadillo López y González Ramírez, 2011). El medio ambiente de la rizosfera es la interacción entre la planta, los microorganismos y el

suelo. Los microorganismos rizosféricos tienen efecto sobre el crecimiento de la planta incrementando el reciclado y la solubilidad de nutrientes minerales (Islas et al. 2009).

Después de realizar un proceso de fitorremediación se debe hacer una disposición final de los residuos de las plantas, para ello suelen usarse: la combustión, el reciclado y en el caso de metales pesados, la recuperación de los contaminantes. En el caso de plaguicidas organoclorados se utiliza la incineración con el objetivo de que los contaminantes se transformen en CO₂ (Mejía y Herrera Ramírez, 2009).

Mejía y Herrera Ramírez, en 2009, realizaron un proceso de fitorremediación utilizando plantas de amaranto de 3 especies: *Amarathus cruentus mexicano, Amaranthus caudatus peruano* y *Amaranthus cruentus don león*, en suelos contaminados con pesticidas organoclorados: HCH, lindano, heptacloro epóxido, aldrín, dieldrín, DDT, DDE, DDD, endosulfan y toxafeno. Se obtuvo absorción en la planta de la especia *A. cruentus mexicano* y *A. caudatus peruano* de: α-HCH, β-HCH, Υ-HCH (lindano), aldrín, dieldrín, heptacloro epóxido y parlar 39/40. La especie *A. cruentus don león* presentó absorción de: α-HCH, β-HCH, aldrín, heptacloro epóxido y parlar 39/40. La mayor absorción se presentó en el tallo, seguido de las semilla, luego raíz y por último hojas (Mejía y Herrera Ramírez, 2009).

En la Tabla 9, se encuentran los diferentes porcentajes de remoción de pesticidas organoclorados de suelos utilizando plantas, las cuales fueron: *Ricinus communis L.*, calabaza, *Orychophragmus violaceus*, maíz, mostaza y *Jatropha curcas L.*, obteniendo porcentajes de

remoción entre 12.9 – 89% dependiendo del contaminante y la concentración de pesticidas presente en el suelo.

Tabla 9
Fitorremediación de suelos contaminados con pesticidas organoclorados.

Pesticida	Fitorremediación	Remoción	Referencia
α-HCH, β-HCH, Υ-HCH, trans-clordano, clorpirifos, o,p'-DDE, o.p'-DDT, p,p'-DDT, diclofop-metilo, aldrín, dieldrín, endrín, heptacloro, heptacloro epóxido, 4,4'-metoxicloro	Cultivo de <i>Ricinus communis L</i> . por 66 días.	25 – 70%	Rissato et al., 2015
p,p'-DDT, o,p'-DDT, p,p'-DDD y p,p'-DDE	Condiciones de pH 7.0 y 30°C. 90 días, cultivo de calabaza (Cucurbita maxima).	12.9% p,p'- DDT, 78.1% o,p'-DDT, 83.3% p,p'- DDD y 29.5% p,p'-DDE	Fang et al., 2010
Lindano	Cultivo de maíz (Zea mays)	54.5 ± 1.3 %	Álvarez et al., 2015
HCH Y DDT	Cultivo de <i>Orychophragmus violaceus</i> con nutrientes	81.18% HCH y 85.4% DDT	Sun et al., 2014
Endosulfan	Cultivo de mostaza (<i>Brassica</i> campestris Linn) y maíz (<i>Zea</i> mays)	47.2% con maíz y 34.5% con mostaza	Mukherjee y Kumar, 2012
Lindano	Cultivo de <i>Jatropha curcas L.</i> con concentración de lindano (5,10,15 y 20 mg/kg)	Concentración de 5 mg/kg, 89%; 10 mg/kg, 82%; 15 mg/kg, 77% y 20 mg/kg, 72%	Abhilash et al. 2013

Para obtener un mayor rendimiento en un proceso de fitorremediación, se pueden incorporar cepas de microorganismos degradadores de los contaminantes presentes en el suelo. Fang y sus colaboradores realizó en 2010, tres pruebas en suelos contaminados con pesticidas

organoclorados de: bioaumentación con *Sphingobacterium sp*, fitorremediación con cultivo de calabaza (Cucurbita maxima), y una mezcla de los dos procesos, obteniendo una mayor remoción del contaminante cuando fusionaba los procesos. En la Tabla 10 se reportan procesos de fitorremediación con la adición de microorganismos con potencial de degradar pesticidas organoclorados de suelos contaminados.

Tabla 10

Fitorremediación con adición de microorganismos en suelos contaminados con pesticidas organoclorados.

Pesticida	Pesticida Fitorremediación/ Microorganismos		Referencia	
p,p'-DDT, o,p'- DDT, p,p'-DDD y p,p'-DDE	Condiciones de pH 7.0 y 30°C. 90 días. Cultivo de calabaza (Cucurbita maxima) y adición de <i>Sphingobacterium sp</i>	27.8% p,p'-DDT, 82.9% o,p'-DDT, 81.8% p,p'-DDD y 31.7% p,p'-DDE	Fang et al., 2010	
Lindano	Cepas de <i>Streptomyces</i> y plantas de maíz (Zea mays).	$61.6 \pm 1.7\%$	Álvarez et al., 2015	

3. Comparación de los métodos de eliminación de pesticidas organoclorados de suelos contaminados.

En la Tabla 11 se encuentran las características principales de los métodos de eliminación de pesticidas organoclorados de suelos, los cuales están estrictamente relacionados con el tipo de PO y las características del suelo. En ella se presenta que la mayoría de técnicas se pueden realizar *in situ*, exceptuando el lavado de suelos. Se evidencia que los métodos de eliminación

fisicoquímicos se demoran menos tiempo en remediar, pero tiene un alto costo de operación. Por el contrario los métodos de eliminación biológicos son más rentables en términos económicos, sin embargo, su desventaja es que son métodos de eliminación a largo plazo, para los que se debe disponer de tiempo para su realización.

Dentro los métodos de eliminación de pesticidas organoclorados de suelos contaminados, se destaca la bioaumentación porque presenta altos niveles de eficiencia de remoción, bajo costo, se puede realizar "in situ" y no presenta producción de residuos.

Tabla 11 Comparativo de los métodos de eliminación de pesticidas organoclorados de suelos.

Método de Eliminación: Características:	Electrocinética	Nanopárticulas de hierro	Lavado de suelos	Decloración reductiva	Atenuación natural	Bioestimulación	Bioaumentación	Fitorremediación
In situ	X	X		X	X	X	X	X
Ex situ			X			X	X	
Fisicoquímico	X	X	X	X				
Biológico					X	X	X	X
Depende del contaminante	X	X	X	X	X	X	X	X
Depende de la características del suelo	X	X	X		X	X	X	X
Alto costo	X	X	X	X				
Bajo costo					X	X	X	X
Afecta las características del suelo		X	X	X			X	
Producción de residuos	X		X			X		X
Tratamiento posterior al suelo		X	X	X			X	
Corto plazo	X	X		X				
Largo plazo			X		X	X	X	X
Eficiencia alta			X	X			X	X
Eficiencia baja	X	X			X	X		

59

Para comparar la eficiencia en la remoción de POs, se debe tener en cuenta el tipo de contaminantes, ya que todos tienen diferentes características. De acuerdo con la información descrita sobre los métodos de eliminación de pesticidas organoclorados, en la Tabla 12 se encuentran los porcentajes de remoción de POs con los distintos métodos de eliminación recopilados.

.

Tabla 12

Porcentajes de remoción de pesticidas organoclorados con métodos de eliminación fisicoquímicos y biológicos.

Métodos de eliminación Pesticidas	Electrocinética	Electrocinética- Fenton	Nanopárticulas de hierro	Lavado de suelos	Decloración reductiva	Bioestimulación	Bioaumentación microorganismos	Bioaumentación hongos	Fitorremediación	Fitorremediación- Bioaumentación
HCHs	30.5%	58.9-81.35%				82.1%		66-92%	81.18%	
DDT	13 - 25.9%	47.6-72.75%	22.4-50%	45-99.7%	78.9-92.11%	9.45-39.11%	20-80.3%		12.9-85.4%	27.8-82.9%
DDD							8.5-46.2%		83.3%	81.8%
DDE				80%		4.3%	15.9-44.54%		29.5%	31.7%
DDTs, cis-clordano,				80-90%						
trans-clordano, mirex										
BHC, DDT				87%						
Lindano e isómeros de HCH				30-50%						
Lindano				85.4%			70-100%	10.6-90%	54.5-89%	61.6%
Mirex				85-94.7%				3.6%		
Endosulfanos				87.2%		68.3%		90-95%	34.5-47.2%	
Clordanos				93-98.5%		55.6%		28.3%		
НСВ				30%						
Pentaclorofenol								78-90%		
Aldrín								31.7%		
Dieldrín								6.1-13%		
Heptacloro								27-97%		

De acuerdo con la Tabla 12 se observa que tanto los métodos de eliminación fisicoquímicos y biológicos tienen diferentes niveles de remoción, que dependen de los contaminantes a eliminar y los aditivos que se pueden implementar en la eliminación. Entre los métodos de eliminación quien presenta un mayor nivel de remoción para la mayoría de pesticida organoclorados es el lavado de suelos, utilizando los surfactantes adecuados para poder capturar los pesticidas organoclorados por ser hidrofóbicos. Sin embargo el lavado de suelos, al ser un método de eliminación fisicoquímico, trae altas consecuencias a las características de los suelos, es "ex situ" y costoso. Para una mayor remoción es necesaria la implementación de varios lavados, lo cual genera gran cantidad de agua implementada en este proceso y un tratamiento posterior de este residuo. Por estas razones no es un método recomendable para la remoción de los pesticidas organoclorados de los suelos.

Entre los métodos de eliminación biológicos, la bioaumentación y fitorremediación presentan altos niveles de remoción de contaminantes. Lo importante es escoger los microorganismos y plantas más pertinentes para cada contaminante. Lo recomendable para obtener un proceso de remoción eficiente es utilizar secuencialmente varios métodos de eliminación. Primero, cuando la concentración del contaminante es elevada, utilizar un proceso de bioaumentación con microorganismos autóctonos del sitio a remediar o que se reportan en la literatura por tener poder de remoción de pesticidas organoclorados. Segundo, cuando ya las concentraciones en el sitio no sean elevadas utilizar un proceso de fitorremediación, ya que se caracteriza por ser más eficiente en la remoción de suelos con bajas concentraciones de contaminante, con plantas que sea autóctonas de la región o sean especializadas en remover pesticidas organoclorados y con periodo de crecimiento bajo. Los procesos de remediación biológicos son lentos, pero conservan las características del suelo y son de bajo costo,

por lo cual son más pertinentes. Cabe destacar que se debe realizar una adecuada disposición de la biomasa generada.

4. Conclusiones

Los pesticidas organoclorados son hidrocarburos clorados utilizados para el control de plagas en la industria, la agricultura y en campañas de salud. La mayoría de estos contaminantes han sido catalogados como peligrosos por la EPA y tienen uso restringido en varios países, por ser persistentes y bioacumulables.

Debido al uso indiscriminado de pesticidas organoclorados, que ha traído grandes consecuencias para la salud humana y el medio ambiente, es necesario realizar procesos de eliminación de POs.

Al comparar los métodos de eliminación se destacan los métodos de eliminación biológicos como, bioaumentación y fitorremediación, ya que presentan mayor efectividad en un proceso de remoción de POs conservando las características del suelo, bajos costos, alta eficiencia en la remoción y no requieren tratamientos posteriores del suelo, pero son métodos a largo plazo.

El método de eliminación biológico que tiene mayor porcentaje de remoción es la bioaumentación, con el cual dependiendo del PO se puede remover entre 8.5 y 100% de la concentración de contaminante. Aunque este proceso toma tiempo, no es invasivo, se puede aplicar "in situ" y evita el problema del postratamiento de los residuos.

Dentro de los métodos de eliminación fisicoquímicos de POs de suelos analizados, el que presenta mayor porcentaje de remoción es el lavado de suelos, con el cual dependiendo del PO remueve entre 30 y 99.7% de la concentración de contaminante, pero altera las propiedades del suelo, tiene altos costos y requiere tratamientos posteriores.

5. Recomendaciones

Para lograr la mayor eficiencia en la remoción de pesticidas organoclorados de suelos contaminados, es recomendable la utilización de dos métodos de eliminación secuencial: la bioaumentación y la fitorremediación, aunque este tipo de procesos pueden ser largo, son los métodos que tiene un menor impacto en las características del suelo y alto nivel de remoción de los pesticidas organoclorados.

Antes de realizar cualquier proceso de remedición es importante evaluar los costos y tiempos de remediación, y de acuerdo a estos valores elegir el método que tenga mayor conveniencia.

Al realizar un proceso de eliminación biológico es importante caracterizar primero los microorganismos y plantas que habiten en la zona, para así evitar la incorporación al hábitat de especies no nativas. Lo recomendables es utilizar especies autóctonas.

Cuando las especies autóctonas no tienen la capacidad de remoción es recomendable escoger los microorganismos de acuerdo al contaminante que tengan la mayor capacidad de remoción y puedan habitar en las condiciones del medio.

Referencias Bibliograficas

- Abhilash, P., Singh, B., Srivastava, P., Schaeffer, A. y Singh, N. (2013). Remediation of lindane by Jatropha Curcas L: Utilization of multipurpose species for rhizoremediation. *Biomass and Bioenergy* 51: 189–193. Recuperado de http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.01.028.
- Albert, L. A., y Rendón-von, J. (1988). Contaminación por compuestos organoclorados en algunos alimentos procedentes de una región de Mexico. *Revista de Saúde Pública 22(6):* 500–506.
- Álvarez, A., Benimeli, C., Saez, J., Giuliano, A., y Amoroso, M. (2015).Lindane removal using streptomyces strains and maize plants: a biological system for reducing pesticides in soils. *Plant Soil* 395(1–2): 401–13.
- Arbeli, Z. (2009). Biodegradación de compuestos orgánicos persistentes (COP): I . El caso de los bifenilos policlorados (PCB). *Acta Biológica Colombiana* 14(1): 57–88.
- Alamri, S. (2009). Use of microbiological and chemical methods for assessment of enhanced hydrocarbon bioremediation. *Journal of Biological Sciences* 9(1):37–43
- Attaullah, M., Yousuf, M. Shaukat, S., Anjum, S., Ansari, M., Buneri, I.,.....Khan, S.. (2018). Serum organochlorine pesticides residues and risk of cancer: A case-control study." *Saudi Journal of Biological Sciences*. Recuperado de

 http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1319562X17302735
- Badii, M., y Landeros, J. (2007). Plaguicidas que afectan a la salud humana y la sustentabilidad. CULCyT 4(19): 21–34.
- Betancur, B., Pino, N., Peñuela, G., y Cardona, S. (2013). Biorremediación de suelo contaminado con pesticidas: caso DDT." *Gestión y Ambiente 16*: 119–135.

- Calva, L. y Torres, M. (1998). Plaguicidas Organoclorados. ContactoS 30: 35–46.
- Campos, É., Freire, C., Novaes, C., Koifman, R. y Koifman, S. (2015). Exposure to organochloride pesticides and the cognitive development of children and adolescents living in a contaminated area in Brazil *Revista Brasileira de Saude Materno Infantil* 15(1): 105–20.
- Cao, X., Yang, C., Liu, R., Li, Q., Zhang, W., Liu, J., Song, C.,....Mulchandani, A. (2013). Simultaneous degradation of organophosphate and organochlorine pesticides by *Sphingobium Japonicum* UT26 with surface-displayed organophosphorus hydrolase. *Biodegradation* 24(2): 295–303.
- Carpena, R., y Bernal, M. (2007). Claves de la fitorremediación : fitotecnologías para la recuperación de suelos. *Ecosistemas* 16(2): 1–3.
- Carvalho, B. (2009). Nanopartículas de ferro no tratamento de solos contaminados com PCBs. Universidade de Aveiro. Portugal.
- Castro, D. 2008. Caracterización de cepas bacterianas resistentes al Dicloro Difenil Tricloroetano (DDT) y Paratión, aisladas de suelos sometidos a manejo agrícola intensivo de diferentes localidades del estado mérida (tesis de pregrado). Universidad de los Andes. Venezuela.
- Chaussonnerie, S., Saaidi, P., Ugarte, E., Barbance, A., Fossey, A., Barbe, V.,....Le Paslier, D. (2016).

 Microbial degradation of a recalcitrant pesticide: chlordecone. *Frontiers in Microbilogy 7(DEC)*:

 1-12.
- CNRCOP. 2004. "Centro Nacional de Referencia Sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes.

 Toxafeno (Toxaphene)." Convenio de Estocolmo y el Reglamento (CE) nº Europeo 850/2004: 2.
- Cong, X., Xue, N., Wang, S., Li, K., y Li, F. (2010). Reductive dechlorination of organochlorine pesticides in soils from an abandoned manufacturing facility by zero-valent iron. *Science of the Total Environment* 408(16): 3418–23. Recuperado de

- http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.04.035.
- Cycoń, M., Mrozik, A. y Piotrowska-Seget, Z. (2017). Bioaugmentation as a strategy for the remediation of pesticide-polluted soil: A review." *Chemosphere 172*: 52–71.
- De la Rosa-Pérez, D., Teutli-León, M. y Ramírez-Islas, M. (2007). Electrorremediación de suelos contaminados, una revisión técnica para su aplicación en campo. *Revista internacional de contaminación ambiental 23(3):* 129–38. Recuperado de http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0188-49992007000300003.
- Delgadillo López, A., y González Ramírez, C. (2011). Fitorremediación: Una alternativa para eliminar la contaminación. *Tropical and Subtropical Agroecosystems 14*: 597–612.
- El-Temsah, Y., Sevcu, A., Bobcikova, K., Cernik, M. y Joner, E. (2016). DDT degradation efficiency and ecotoxicological effects of two types of nano-sized zero-valent iron (nZVI) in water and soil. *Chemosphere 144*: 2221–2228. Recuperado de http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.10.122.
- El-Temsah, Y., y Joner, E. (2013). Effects of nano-sized zero-valent iron (nZVI) on DDT degradation in soil and its toxicity to collembola and ostracods. *Chemosphere 92(1)*: 131–37. Recuperado de http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.02.039.
- Fang, H., Dong, B., Yan, H., Tang, F., Yu, Y. (2010). Characterization of a bacterial strain capable of degrading DDT congeners and its use in bioremediation of contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials* 184(1–3): 281–89. Recuperado de http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.08.034.
- FAO, Organización de las Naciones Unidas para la agricultura y la Alimentacion. 2002. "Código Internacional de Conducta Para La Distribución Y Utilización de Plaguicidas." : 35.

- Ferrer, A. (2003). Intoxicación Por Plaguicidas. *ANALES Sistema Sanitario de Navarra 26(SUPPL. 1)*: 155–71.
- Fuentes, M., Benimeli, C., Cuozzo, S., y Amoroso, M. (2010). Isolation of pesticide-degrading actinomycetes from a contaminated site: bacterial growth, removal and dechlorination of organochlorine pesticides." *International Biodeterioration and Biodegradation 64*(6): 434–41. Recuperado de http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2010.05.001.
- Fuentes, M., Raimondo, E., Amoroso, M., y Benimeli, C. (2017). chemosphere removal of a mixture of pesticides by a streptomyces consortium: in fluence of different soil systems. Chemosphere 173: 359–67. Recuperado de http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.01.044.
- García Ubaque, C., García Ubaque, J., y Vaca Bohórquez, M. (2015). Compuestos orgánicos persistentes en Colombia: cuantificación y diagnóstico para pesticidas organoclorados. *Tecnura* 19(43): 157–63.
- Gomes, H., Dias-Ferreira, C., y Ribeiro, A. (2012). Electrokinetic remediation of organochlorines in soil: enhancement techniques and integration with other remediation technologies. *Chemosphere* 87(10): 1077–1090.
- González Rojas, E.(2011). Concepto y estrategias de biorremediación. *Inge@uan 1(1):20-29*.
- Hernández, M., Vidal, J. y Marrugo, J. (2010). Plaguicidas organoclorados en leche de bovinos suplementados con residuos de algodón en San Pedro, Colombia. *Revista de Salud Pública 12(6):* 982–89.
- Jiang, D., Zeng, G., Huang, D., Chen, M., Zhang, C., Huang, C., y Wan, J. (2018). "Remediation of contaminated soils by enhanced nanoscale zero valent iron." *Environmental research* 163(November): 217–27.

- Jimenez, A. (2014). Degradación de los plaguicidas endosulfán y malatión por cepas bacterianas aisladas de suelo agrícola (tesis de maestria). Universidad Veracruzana. México.
- Kopytko, M., Correa-Torres, S. y Estévez-Gómez, M. (2017). Biodegradación estimulada de los suelos contaminados con pesticidas organoclorados. *Revista de Investigación Agraria y Ambiental 8 Número 1*: 119–30.
- Leal Soto, D., Valenzuela, A., Gutiérrez, M., Bermúdez, M., García, J., Aldana, M.,......Valenzuela, C. (2014). Residuos de plaguicidas organoclorados en suelos agricolas. *Terra Latinoamericana 32(1):* 1–11. Recuperado de http://www.scielo.org.mx/pdf/tl/v32n1/2395-8030-tl-32-01-00001.pdf.
- Li, X., Lin, Z., Luo, C., Bai, J., Sun, Y., y Li, Y. (2015). Enhanced microbial degradation of pentachlorophenol from soil in the presence of earthworms: evidence of functional bacteria using DNA-stable isotope probing. *Soil Biology and Biochemistry 81:* 168–77. Recuperado de http://dx.doi.org/10.1016/j.soilbio.2014.11.011.
- Liu, C., Xu, X., y Fan, J. (2015). Accelerated anaerobic dechlorination of DDT in slurry with Hydragric Acrisols using citric acid and anthraquinone-2,6-disulfonate (AQDS). *Journal of Environmental Sciences (China)* 38: 87–94. Recuperado de http://dx.doi.org/10.1016/j.jes.2015.05.005.
- López-Vizcaíno, R. (2013). Remediación electrocinética de suelos de baja permeabilidad contaminados con compuestos orgánicos hidrófobos (tesis doctoral). Universidad de Castilla La Mancha. España.
- Rojas, J., Garrote-wilches, C., y Varona, M. (2014). Una deuda del pasado: efectos de los organoclorados en trabajadores del programa de control de vectores Colombia. *Revista de la Universidad Industrial de Santander*. 46(3): 227–35.

- Mao, Y., Sun, M., Yang, X., Wei, H., Song, Y., y Xin, J. (2013). Remediation of organochlorine pesticides (OCPs) contaminated soil by successive Hydroxypropyl-β-Cyclodextrin and peanut oil enhanced soil washing-nutrient addition: A laboratory evaluation. *Journal of Soils and Sediments* 13(2): 403–12.
- Mejía, L., y Herrera, D. (2009). Utilización de plantas de amaranto como alternativa de fitorremediación en suelos contaminados con plaguicidas organoclorados en la comunidad la tejana, municipio el viejo, departamento de Chinandega en el periodo 2007-2009 (tesis de pregrado). Universidad Nacional Autónoma de Nicaragua. Nicaragua.
- Morillo, E., y Villaverde, J. (2017). "Advanced technologies for the remediation of pesticide-contaminated soils." *Science of the Total Environment 586:* 576–97. Recuperado de http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.02.020.
- Mukherjee, I. y Kumar, A. (2012). Phytoextraction of endosulfan a remediation technique. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 88(2): 251–54.
- Murga Juárez, M., Gutiérrez, R., Vega, S., Pérez, J., Schettino, B., Ruíz, J., Yamazaki, A. (2017).

 Presencia de plaguicidas organoclorados en forraje para ganado en unidades de producción de leche orgánica en Tecpatán, Chiapas. *Revista Mexicana De Ciencias Pecuarias* 8(2): 157–166.
- Nawab, A., Aleem, A. y Malik, A.. (2003). Determination of organochlorine pesticides in agricultural soil with special reference to gamma-HCH degradation by pseudomonas strains. Bioresource Technology 88(1): 41–46.
- Ni, M., Tian, S., Huang, Q., y Yang, Y. (2018). Electrokinetic-Fenton remediation of organochlorine pesticides from historically polluted soil. *Environmental Science and Pollution Research*: 1–10.
- Nurhayati, L., Gunlazuardi, J. Nugraha, A., y Saefumillah, A. (2014) Biotransformation of Heptachlor to Hydroxychlordene by soil bacteria. *Research journal off pharmaceutical, Biologocal and*

- *chemical sciences* 5(4): 1501–7.
- Ozdal, M., Ozdal, O., y Algur, O. (2016). Isolation and characterization of alpha-endosulfan degrading bacteria from the microflora of cockroaches. *Polish Journal of Microbiology* 65(1): 63–68.
- Islas, M., Villagómez, J., Otazo, E., Rodríguez, B. y González, C. (2009). Las interacciones microbianas en los mecanismos de fitorremediación de suelos contaminados.
- Purnomo, A., Mori, T., Kamei, I. y Kondo, R. (2011). Basic Studies and Applications on Bioremediation of DDT: A Review. *International Biodeterioration and Biodegradation* 65(7): 921–30. Recuperado de http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2011.07.011.
- Qu, J., Xu, Y., Ai, G., Liu, Y., y Liu, Z. (2015). Novel Chryseobacterium Sp. PYR2 degrades various organochlorine pesticides (OCPs) and achieves enhancing removal and complete degradation of DDT in highly contaminated soil. *Journal of Environmental Management 161*: 350–57. Recuperado de http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.07.025.
- Quintero, J. (2011). Revisión: degradación de plaguicidas mediante hongos de la pudrición blanca de la madera. *Revista Facultad Nacional de Agronomía Medellín, 64(1),* 5867–5882.
- Quintero, J. C., Feijoo, G. y Lema; J. (2008). Capítulo 8: Degradación de hexaclorociclohexano(HCH) con hongos de podredumbre de la madera. En Tendencias de la investigación en ingenieía ambiental, 199–226.
- Ramírez, J., y Lacasaña, M. (2001). Plaguicidas: clasificación, uso, toxicología y medición de la exposición. *Arch Prev Riesgos Labor 4*(2): 67–75. Recuperado de http://www.scsmt.cat/Upload/TextComplet/2/1/216.pdf.
- Ramos, F. (2010). Lavado de suelos contaminados con plaguicidas asistido con surfactantes sinteticos y naturales, y tratamiento del agua residual del proceso (tesis pregrado). Instituto Politécnico Nacional. México.

- Rawtani, D., Khatri, N., Tyagi, S. y Pandey, G. (2018). Nanotechnology-based recent approaches for sensing and remediation of pesticides." *Journal of Environmental Management* 206: 749–62. Recuperado de https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.11.037.
- Rissato, S., Galhiane, M., Fernandes, J., Gerenutti, M., Marques, H., Ribeiro, R., y Vinicius de Almeida, M. (2015) Evaluation of *ricinus communis L*. for the phytoremediation of polluted soil with organochlorine pesticides. *BioMed Research International 2015*.
- Sánchez-Palencia, Y., Ortiz, J., Torres, T., y Llamas, J. (2017). Organochlorine pesticides in protected areas: El Hito lake (Cuenca, Central Spain). *Journal of Iberian Geology 43(4):* 539–57. Recuperado de http://link.springer.com/10.1007/s41513-017-0045-z.
- Sánchez, N., Rodríguez, M. y Sarria, V. (2006). Pesticidas obsoletos en colombia, situación actual y altenativas de tratamiento y disposición. *Revista de Ingenieria de la Universidad de los Andes 23:* 13–22. Recuperado de http://www.scielo.org.co/pdf/ring/n23/n23a2.pdf.
- Sánchez, J. y López, C. (2012). Degradación del aldrín por bacillus licheniformis, aislado del agua y sedimento de la cienaga grande de Santa Marta, Colombia. *Acta Biológica Colombiana* 17(1): 67–76.
- Sánchez, J, y Rodríguez J. (2003). Fundamentos y aspectos microbiológicos biorremediación. Universidad de Oviedo: 12–16.
- Singh, S., Guha, S., y Bose, P. (2017). Impact of the composition of the bacterial population and additional carbon source on the pathway and kinetics of degradation of endosulfan isomers. *Environmental science processes & impacts* 19(7): 964–74. Recuperado de http://xlink.rsc.org/?DOI=C7EM00154A.
- Sun, G., Zhang, X., Hu, Q, Zhang, H, Zhang, D. y Li, G. (2014). Biodegradation of Dichlorodiphenyltrichloroethanes (DDTs) and Hexachlorocyclohexanes (HCHs) with plant and

- nutrients and their effects on the microbial ecological kinetics. *Microbial Ecology* 69(2): 281–92.
- Sun, M., Ye, M., Kengara, F., Teng, Y., Hu, F., Li, H., y Jiang, X. (2014). Response surface methodology to understand the anaerobic biodegradation of organochlorine pesticides (OCPs) in contaminated soil-significance of nitrate concentration and bioaccessibility. *Journal of soils and sediments* 14(9): 1537–1548.
- Suryono, C., Subagyo., Ari Setyati, W., Sri Susilo, E., Rochaddi, B., y Triaji, R. (2018). The preliminary study of organochlorine pesticide residues on sediments of bivalvia fishing ground at eastern part of coastal semarang. *IOP conference series: earth and eenvironmental science 116*.
- Tiemann, U. (2008). In vivo and in vitro effects of the organochlorine pesticides DDT, TCPM, methoxychlor, and lindane on the female reproductive tract of mammals: A review." *Reproductive Toxicology* 25(3): 316–26.
- Tomansini-Campocosio, A. (2016). "Biorremediación de suelos contaminados por compuestos organoclorados." En Impacto de la biología molecular y las nuevas tecnologías en el conocimiento de la función celular y sus aplicaciones. Universidad Autónoma Metropolitana, 100–111.
- Wan, J., Wu, L., Ye, M., Zhang, S., Jiang, X., Long, T.,...Lu, X. (2017). Remediation of organochlorine pesticides contaminated soils by surfactants enhanced washing combined with activated carbon selective adsorption. *Pedosphere 160*(1). Recuperado de http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S100201601760328X.
- Ye, M., Sun, M., Hu, F., Kengara, F., Jiang, X., Luo, Y. y Yang, X. (2014). Remediation of organochlorine pesticides (OCPs) contaminated site by successive Methyl-β-Cyclodextrin (MCD) and sunflower oil enhanced soil washing *Portulaca Oleracea L*. cultivation." *Chemosphere 105*: 119–25. Recuperado de http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.12.058.