

ANÁLISIS TEÓRICO DE LAS TÉCNICAS MIXTAS DE NANO-BIORREMEDIACIÓN EN
LA RECUPERACIÓN DE SUELOS CONTAMINADOS CON METALES PESADOS



JANETH ANDREA LIZCANO GAMBOA

UNIVERSIDAD NACIONAL ABIERTA Y A DISTANCIA
ESCUELA DE CIENCIAS BASICAS, TECNOLOGÍAS E INGENIERIAS
PROGRAMA QUÍMICA
BUCARAMANGA

2020

ANÁLISIS TEÓRICO DE LAS TÉCNICAS MIXTAS DE NANO-BIORREMEDIACIÓN EN
LA RECUPERACIÓN DE SUELOS CONTAMINADOS CON METALES PESADOS

JANETH ANDREA LIZCANO GAMBOA

TRABAJO DE GRADO

Requisito final para optar al título de Profesional en Química

Director:

Qco., M.Sc., Dr. Héctor Fabio Cortes Hernández.

UNIVERSIDAD NACIONAL ABIERTA Y A DISTANCIA

ESCUELA DE CIENCIAS BASICAS, TECNOLOGÍAS E INGENIERIAS

PROGRAMA QUÍMICA

BUCARAMANGA

2020

Declaración de derechos de propiedad intelectual

Los autores de la presente propuesta manifestamos que conocemos el contenido del Acuerdo 06 de 2008, Estatuto de Propiedad Intelectual de la UNAD, Artículo 39 referente a la cesión voluntaria y libre de los derechos de propiedad intelectual de los productos generados a partir de la presente propuesta. Asimismo, conocemos el contenido del Artículo 40 del mismo Acuerdo, relacionado con la autorización de uso del trabajo para fines de consulta y mención en los catálogos bibliográficos de la UNAD.

Dedicado a:

A mi familia:

Dios y mi madre celestial, la siempre Virgen Maria

A los mejores padres que Dios me regaló, Maria E y Alfonso

A mis amados Carlos y Mariana

Mi hermosa hermana Nataly y a mi sobrino que pronto tendremos en brazos

A mis nonos, mis ángeles, Betty, Valentina, Antonio y Pedro

Agradecimientos

A mi amado y gran amigo incondicional, Dios, que hace posible este gran paso de mi vida, en un año tan difícil, gracias por el discernimiento que me ha regalado y por colocar en mi camino justo lo que necesito para salir adelante.

A mis padres, Alfonso Lizcano y Maria Eugenia, por supuesto, gracias por su amor sin medida, por ayudarme, forjarme y cuidarme como un gran tesoro, por estar pendientes de mi proceso de vida y apoyarme, ustedes son mi gran ejemplo.

A mi hermanita, mi negrita Nataly, gracias por su amor, compañía, solidaridad y comprensión en cada etapa de mi vida.

A mi nonita Betty, quien partió a la presencia del Señor en tiempos de Covid-19 y a quien no pude darle un último adiós, este logro también es para ti, gracias por tu amor y dedicación toda la vida para tu familia y por el especial amor que tenías hacia mí, gracias mi viejita linda.

Para Carlos, el padre de mi hija y mi compañero en el camino de la vida, gracias por acompañarme en este proceso, por animarme, gracias al buen juicio que me ha regalado técnicamente el cual me ha ayudado profesionalmente, eres un mensajero de Dios en mí, para fortalecerme y ser mejor.

A mi amada hija Mariana, quien hoy en día es el pilar de mi vida y la fuente de mi inspiración, gracias a ti por acompañar a mamá a ver este sueño hecho realidad, gracias por tu fortaleza para vencer las dificultades que a tu corta edad se te han presentado, eres el mayor tesoro de mi vida mi princesa mágica de colores del mar...

Un especial agradecimiento para mi asesor, mi querido profesor Hector Fabio Cortes, por su paciencia, ayuda, tiempo, diligencia, sobre todo gracias por la sabiduría que como excelente orientador y docente usa como instrumento de su conocimiento para direccionar académicamente y para aconsejar y dar ánimo ante las dificultades que se presentaron en el transcurso de este trabajo, a usted mil gracias.

Resumen

Tradicionalmente, la remediación de suelos se puede abordar desde tres áreas de la ciencia: química, física y biológica; en donde ésta última recibe el nombre de biorremediación y hace referencia al empleo de microorganismos (hongos, bacterias) o plantas con el fin de tratar los metales y contaminantes orgánicos, transformándolos en sustancias no tóxicas o con toxicidad reducidas. Aunque la biorremediación se contempla como una excelente estrategia de recuperación dada su flexibilidad de aplicación para diversos contaminantes; su eficacia se ve disminuida cuando se trata de altas concentraciones de contaminantes y xenobióticos, provocando tiempos de recuperación y eficiencias insostenibles. En consecuencia, en años recientes el desarrollo de la nanotecnología y la integración del uso de nanomateriales (comúnmente abreviado NM) ha tenido un gran auge para hacer avanzar la biorremediación más allá de sus limitaciones, representando una estrategia innovadora. En este sentido y dados los avances en el campo de la nanotecnología y su aplicación en el campo de la biorremediación de suelos contaminados con metales pesados, esta propuesta toma relevancia al recopilar las investigaciones reportadas en la literatura; para lo cual, se realizó una búsqueda bibliográfica en las bases de datos Scopus, American Chemical Society, Google Académico y La Referencia. Encontrando una gran oportunidad de área de investigación a nivel Latinoamérica, dado que a la fecha no existe reporte alguno sobre investigaciones en el tema en la región.

Palabras claves: Nano-biorremediación, suelos, metales pesados, bases de datos.

Abstract

Traditionally, soil remediation can be approached from three areas of science: chemical, physical, and biological. The latter is called bioremediation and refers to the use of microorganisms (fungi, bacteria) or plants to treat metals and organic pollutants, transforming them into non-toxic substances or with reduced toxicity. Although bioremediation is considered an excellent recovery strategy given its flexibility of application for various pollutants, its effectiveness is diminished when it comes to high concentrations of pollutants and xenobiotics, causing unsustainable recovery times and efficiencies. Consequently, in recent years the development of nanotechnology and the integration of the use of nanomaterials (commonly abbreviated NM) has had a great boom to advance bioremediation beyond its limitations, representing an innovative strategy. In this sense, and given the advances in the field of nanotechnology and its application in the field of bioremediation of soils contaminated with metals, this proposal becomes relevant when compiling the research reported in the literature. For which a bibliographic search was carried out in the Scopus, American Chemical Society, Google Academic, and La Reference databases. Finding a great opportunity for research area at the Latin American level, given that to date, there is no report on research on the subject in the region.

Keywords: Nano-remediation, soils, heavy metals, databases.

Tabla de Contenido

Introducción	12
Planteamiento del problema.....	14
Justificación	16
Objetivos.....	18
Objetivo general.....	18
Objetivos específicos	18
Capítulo 1. Generalidades.....	19
1.1 Suelo.....	19
1.2 Metales pesados.....	19
1.2.1 Fuentes de contaminación de suelos con metales pesados.....	20
1.2.2 Formas endógenas de los metales pesados en suelos.....	21
1.2.3 Comportamiento de los metales pesados en el suelo.	22
1.2.4 Movilización de metales pesados en el suelo.....	23
1.3 Técnicas convencionales para la remediación de suelos contaminados con metales pesados.....	26
1.3.1 Biorremediación.	26
1.4 Nanotecnología para la remediación de suelos.....	27
Capítulo 2. Metodología	29
2.1 Fase 1: Revisión de la literatura.....	29

2.2 Fase 2: Documentación.....	30
2.3 Fase 3: Comparar y analizar los reportes encontrados sobre las técnicas mixtas... ..	31
Capítulo 3. Resultados	32
3.1 Revisión de la literatura	32
3.2 Documentación de procesos mixtos de nano-biorremediación.	37
3.2.1 Fitorremediación asistida por nanotecnología.....	38
3.2.2 Fitorremediación, microorganismos y nanotecnología.	46
3.3 Análisis comparativo técnicas de nano-biorremediación.	47
3.3.1 Plomo (Pb).....	47
3.3.2 Cadmio (Cd).....	48
3.4 Ventajas y desventajas de las técnicas mixtas.	48
3.4.1 Ventajas.....	48
3.4.2 Desventajas.....	49
Conclusiones	51
Referencias bibliográficas.....	53

Lista de figuras

Figura 1 Fases metodológicas para el alcance de los objetivos propuestos.....	29
Figura 2 Número de publicación por clase de documento.....	33
Figura 3 Dinámica científica del número de documentos publicados por año.	34
Figura 4 Áreas de aplicación del número de documentos publicados.	35
Figura 5 Distribución de publicaciones por países a nivel mundial.	36
Figura 6 Efectos positivos del uso de nanomateriales en plantas.	49

Lista de Tablas

Tabla 1. Especies dominantes de contaminantes metálicos más comunes en suelos.	25
Tabla 2 Distribución número de documentos por clase, revisión en ACS.	36
Tabla 3 Fitorremediación asistida por nanomateriales.	42
Tabla 4. Comparación diversos autores y porcentajes de remoción del Pb.	48

Introducción

En Colombia, al igual que en muchos países, la contaminación de los suelos es un hecho preocupante. Los constantes atentados contra los oleoductos, los cultivos ilícitos, la minería ilegal, vertimientos directos al suelo de las diferentes industrias, falta de conciencia sobre la disposición de residuos domésticos e industriales y la ausencia de regulaciones ambientales en cuanto a valores permitidos de metales pesados en suelos; evidencian la necesidad de profundizar en metodologías que sean aplicables para su remediación.

Tradicionalmente, la remediación de suelos se puede abordar desde tres áreas de la ciencia: química, física y biológica; en donde ésta última recibe el nombre de biorremediación y hace referencia al empleo de microorganismos (hongos, bacterias) o plantas con el fin de tratar los metales y contaminantes orgánicos, transformándolos en sustancias no tóxicas o con toxicidad reducidas. La biorremediación presenta alta eficiencia, efectividad de costos, potencial de recuperación de metales, minimización de lodos químicos y biológicos y restauración de biosorbentes (Alsharari et al., 2018; Gayo Peláez, 2018).

Aunque la biorremediación se contempla como una excelente estrategia de recuperación dada su flexibilidad de aplicación para diversos contaminantes; su eficacia se ve disminuida cuando se trata de altas concentraciones de contaminantes y xenobióticos, provocando tiempos de recuperación y eficiencias insostenibles. En consecuencia, en años recientes el desarrollo de la nanotecnología y la integración del uso de nanomateriales (comúnmente abreviado NM) ha tenido un gran auge para hacer avanzar la biorremediación más allá de sus limitaciones, representando una estrategia innovadora. Los nanomateriales se pueden definir como materiales cuyo tamaño de partículas oscila alrededor de 100 nm en al menos una dimensión. Este enfoque combinado puede incluir una gama más amplia de aplicaciones potenciales con costos reducidos y mínimos impactos

negativos en el medio ambiente para el tratamiento de contaminantes en aguas subterráneas y aguas residuales, sedimentos contaminados con metales pesados e hidrocarburos y compuestos orgánicos o inorgánicos en el suelo. Además de su efecto positivo en la eliminación de estos contaminantes, los NM podrían interactuar con elementos bióticos y abióticos, tanto de manera positiva como negativa. Es por eso que se han realizado muchos esfuerzos para evaluar el efecto sinérgico del uso combinado de NM y prácticas de biorremediación y dilucidar sus interacciones físicas, químicas y biológicas, ya sea en el suelo o en el agua (Vázquez-Núñez et al., 2020)

Es así como, Kumari & Singh, (2016) mencionan que las nanopartículas para eliminar contaminantes persistentes actúan como facilitadores mejorando el crecimiento microbiano, inmovilizando los agentes remediadores o mediante la producción inducida de enzimas microbianas remediadoras. Alsharari et al., (2018) reporta el uso de nanopartículas de quitosano nanofúngico; por otro lado, las más usadas son las nanopartículas de hierro cero Valente (Galdames et al., 2017; Lacalle et al., 2018), seguidas de nanopartículas de hidroxiapatita, hematita y maghemita (Arenas-Lago et al., 2019).

En este sentido y dados los avances en el campo de la nanotecnología y su aplicación en el campo de la biorremediación de suelos contaminados con metales, esta propuesta toma relevancia al recopilar y comparar los resultados obtenidos de la aplicación de esta técnica mixta de nano-biorremediación, identificar la metodología más eficiente en la remoción de metales, evaluar las ventajas y desventajas de las mismas, los riesgos asociados a su aplicación y las limitaciones frente a las técnicas convencionales.

Planteamiento del problema

Tanto en el país como en el mundo, la problemática de la contaminación edáfica surge principalmente por acción antropogénica, en especial por actividades extractivas del sector minero-energético, impulsadas como fuente de desarrollo económico (Martínez Sepúlveda, 2018). No obstante, cuando la actividad cesa en las zonas explotadas, y el área es abandonada sin remediar los daños ambientales causados, nace la necesidad de compensar la afectación, que en Colombia dicha obligación se conoce como pasivo ambiental (Aramburo & Olaya, 2012). La contaminación del suelo con metales pesados representa una amenaza crítica tanto para el mismo suelo como para los ambientes acuáticos, debido a las propiedades perjudiciales de algunos metales pesados, como la movilidad, la no-descomposición, la bioacumulación y la ecotoxicidad (Wang et al., 2018).

Ante esta problemática nacen las técnicas de remediación de suelos, investigaciones encaminadas a recuperar los suelos contaminados en lugar de destruirlos o simplemente calcinarlos o aislarlos. Muchos métodos fisicoquímicos convencionales utilizados para la remediación son costosos, poco ecológicos y generan subproductos secundarios perjudiciales para el ambiente (B. Kumari & Singh, 2016), en tanto que las técnicas biológicas son de bajo costo y ecológicas, los resultados se obtienen a largo plazo. Otras técnicas en fase experimental, como es la aplicación de nanocompuestos, se han diseñado para aislar, destruir o transformar los contaminantes, y su aplicación depende de diversos factores como las características del suelo y del contaminante, la eficacia del tratamiento, viabilidad económica y tiempo para su desarrollo (Ortiz et al., 2007). La nanotecnología es un campo emergente con un inmenso potencial de aplicación en la limpieza de suelos contaminados con diversos compuestos (metales, hidrocarburos de petróleo, pesticidas), que tiene como base el empleo de nanopartículas con una reactividad más eficiente y un área de superficie más grande (B. Kumari & Singh, 2016).

No obstante, en la actualidad no se dispone de un análisis comparativo de las metodologías mixtas de nano-biorremediación de suelos implementadas, que incorporen nanopartículas a los procesos biológicos, como un instrumento de consulta que permita consolidar las ventajas y desventajas de estas técnicas documentadas a la fecha en las diversas fuentes de búsqueda bibliográfica, los riesgos que puedan representar para el ambiente, la eficiencia en la remoción de metales demostrada en cada proceso y si supera las limitaciones tecnológicas inherentes que enfrentan los procesos convencionales de remediación, teniendo en cuenta que en la actualidad es considerada como una herramienta eficaz para facilitar la remediación de sustancias tóxicas persistentes.

Por ello, el propósito de este trabajo es solventar esa problemática mediante la elaboración de una síntesis documental sobre los estudios desarrollados para la biorremediación de suelos contaminados con metales pesados que involucren la nanotecnología, y evaluar mediante un análisis comparativo dichas técnicas disponibles como alternativa para la recuperación de estos suelos.

Justificación

El suelo es un componente esencial del ambiente en el que se desarrolla la vida, es vulnerable, de difícil y larga recuperación, es un recurso que se utiliza para fines muy diversos (agricultura, ganadería, extracción de minerales, entre otros). El suelo provee importantes funciones ambientales, dentro de las cuales se destaca ser el sustento de alimento para las plantas, almacenar nutrientes, poseer y albergar materia orgánica proveniente de restos animales y vegetales, ser el hábitat de diversos organismos que transforman la materia orgánica presente en él, entre otros factores que lo hacen ser esencial en el desarrollo de los ecosistemas de los cuales forma parte (Silva & Correa, 2009).

En el país, los pasivos ambientales relacionados con la industria minero-energética producidos por actividades inactivas o abandonadas, ponen en riesgo la salud, la calidad de vida o bienes públicos o privados (Aramburo & Olaya, 2012) debido a los contaminantes químicos que se liberan en los ecosistemas, comprometiendo la capacidad autodepuradora de los mismos (Larios Bayona, 2014). Entre los contaminantes más perjudiciales, los metales pesados cobran relevancia ante otros compuestos orgánicos como los hidrocarburos poliaromáticos, bifenilos policlorados y pesticidas, debido a su toxicidad, no biodegradabilidad, acumulación y formación de asociaciones con minerales y compuestos orgánicos mediante intercambio iónico, absorción, quelación, entre otros (Larios Bayona, 2014).

Ante esta problemática, se abordaron las técnicas de remediación para el tratamiento de suelos contaminados como mecanismo de mitigación. Los enfoques de remediación incluyen técnicas tradicionales que pueden resultar costosas (Alsharari et al., 2018), mientras que los modificadores del suelo han reportado mejoras rentables para la estabilización del suelo, con una menor alteración ambiental, acorde a los fundamentos de la remediación: alta eficacia,

rentabilidad, accesibilidad, facilidad de aplicación, competitividad, minimización químico-biológica y restauración de bioabsorbentes (Gayo Peláez, 2018). Dentro de los modificadores se citan las nanopartículas para eliminar contaminantes persistentes, útil también en los procesos de remediación biológica y microbiana al actuar de facilitadores mejorando el crecimiento microbiano, inmovilizando los agentes remediadores o mediante la producción inducida de enzimas microbianas remediadoras (B. Kumari & Singh, 2016).

Se organizó y evaluó la información disponible en la actualidad sobre los procesos de remediación de suelos contaminados con metales pesados, mediante la elaboración de un análisis comparativo de las técnicas mixtas de nano-biorremediación, aquellas que incluyen nanopartículas/nanocompuestos a los procesos biológicos de recuperación de suelos, para facilitar su consulta.

Dados los avances en el campo de la nanotecnología y su aplicación en el campo de la biorremediación de suelos contaminados con metales [nanopartículas de quitosano nanofúngico (Alsharari et al., 2018), nanopartículas de hierro cero Valente (Lacalle et al., (2018); Galdames et al., (2017)), nanopartículas de hidroxapatita, hematita y maghemita (Arenas-Lago et al., 2019), se recopilaron y compararon los resultados obtenidos de la aplicación de esta técnica mixta de nano-biorremediación, y se identificó la metodología más eficiente en la remoción de metales, evaluando las ventajas y desventajas de las mismas, los riesgos asociados a su aplicación y las limitaciones frente a las técnicas convencionales.

Objetivos

Objetivo general

Analizar de forma teórica las técnicas mixtas de nano-biorremediación de suelos para la remoción de metales pesados.

Objetivos específicos

- Revisar la literatura de las técnicas mixtas de nano-biorremediación de suelos contaminados con metales pesados.
- Documentar los procesos mixtos de nano-biorremediación de suelos contaminados con metales pesados.
- Comparar los procesos mixtos de nano-biorremediación de suelos contaminados con metales pesados a través de los análisis fisicoquímicos y biológicos documentados.
- Analizar las ventajas y desventajas de la nano-biorremediación frente a las técnicas convencionales.

Capítulo 1. Generalidades

1.1 Suelo

El suelo es la capa más superficial de la corteza terrestre y en términos edáficos, es un cuerpo natural tridimensional formado por la progresiva alteración física y química de un material original o roca madre a lo largo del tiempo, bajo unas condiciones climáticas y topográficas determinadas y sometido a la actividad de organismos vivos (Osman, 2014). A lo largo de su evolución se van formando los horizontes, que son capas verticales de material generalmente no consolidado, formados por constituyentes minerales y orgánicos, agua y gases, y caracterizados por un conjunto de propiedades físicas, químicas, y fisicoquímicas y biológicas que los diferencian entre sí y del material original, haciéndolo un sistema clave en los ciclos biogeoquímicos (filtración, descomposición, neutralización, inactivación, almacenamiento) (Larios Bayona, 2014).

1.2 Metales pesados

El concepto de metal pesado es ampliamente usado y bastante controvertido, puesto que aunque no hay una definición técnica oficial, algunos autores lo relacionan con la densidad, otros con las propiedades eco y toxicológicas; sin embargo, el termino con mayor aceptación (con 581 citas en diversos documentos a la fecha, según el registro Scopus) es la definición dada por Duffus, (2002): *metales dañinos al medio ambiente con densidades altas (3,5 – 7,0 g/cm³ o superior)*; además, menciona como impreciso al incluir la misma mención para el elemento y sus compuestos. Duffus, también los define en términos de número atómico, otras en término de peso atómico o masa atómica relativa, también la clasificación de acuerdo a la tabla periódica y la basada en el comportamiento ácido de Lewis.

Para respaldar lo anteriormente mencionado, se relacionará algunas de las definiciones que presentan diferentes investigadores; se conoce como metal pesado a aquel elemento metálico que presenta una densidad superior a 5 g/cm^3 , cuando está en forma elemental, o cuyo número atómico es superior a 20 (excluyendo los alcalinos y los alcalinotérreos) (Cifuentes, 2015), aunque a efectos prácticos en estudios medioambientales se amplía esta definición a todos aquellos elementos metálicos o metaloides, de mayor o menor densidad, que aparecen comúnmente asociados a problemas de contaminación. Algunos de ellos son esenciales para los organismos en pequeñas cantidades, como el Fe, Mn, Zn, B, Co, As, V, Cu, Ni o Mo, y se vuelven nocivos cuando se presentan en concentraciones elevadas, mientras que otros no desempeñan ninguna función biológica y resultan altamente tóxicos, como el Cd, Hg o el Pb (Chibuike & Obiora, 2014). De igual forma Sharma et al., (2018) clasifican a los metales pesados como elementos metálicos de alta densidad y alto peso atómico que son tóxicos incluso a una concentración muy baja ($<1 \text{ ppb}$).

Los métodos convencionales para la medición de metales pesados incluyen espectroscopía de absorción atómica, espectrometría de masas / plasma acoplado inductivamente, espectrometría de emisión atómica / plasma acoplado inductivamente, espectroscopía ultravioleta-visible (Li et al., 2013).

1.2.1 Fuentes de contaminación de suelos con metales pesados

El suelo actúa como un receptor de sustancias que se liberan al ambiente por diversas actividades antropogénicas; dichos contaminantes pueden acumularse en el suelo debido a sus propiedades fisicoquímicas, por lo que pasan a convertirse en un problema ambiental y de salud pública. Estas sustancias afectan el equilibrio químico, físico y biológico del suelo y pueden ingresar en la cadena alimentaria hasta llegar a los humanos a través del proceso de bioacumulación y biomagnificación (Cristaldi et al., 2017).

El suelo provee funciones esenciales tanto para el ecosistema como para el ser humano y la degradación de éste reduce la capacidad del mismo para hacer posible el desarrollo de sus procesos (Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura, 2015). A diferencia del aire y del agua, la contaminación provocada a los suelos sufre daños difícilmente reversibles lo que lo ha denominado como un recurso finito y no renovable (Taboada, 2018), tanto así que el poder amortiguador del suelo se ve afectado, por ende disminuye la materia orgánica presente y a su vez ésta contaminación también se filtra a las aguas subterráneas y a las que almacena para sus procesos naturales, provocando de esta manera desequilibrio en los nutrientes, dentro de los contaminantes más comunes se encuentran los metales pesados. Las afectaciones que se producen a partir de la contaminación de ésta matriz, afecta cualquier forma de vida, causando por ende enfermedades incluso mortales, como el cáncer. El estudio realizado por las Naciones Unidas menciona que la contaminación del suelo es invisible y que para formar 1cm de capa arable superficial se requieren alrededor de 1000 años (Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura, 2018).

Al considerar el carácter acumulativo de los contaminantes, se analiza el comportamiento de los metales pesados, cuya acumulación se da por deposición en los suelos, causada inclusive por las lluvias que se encargan de transportar el material edáfico por erosión hídrica hacia otros terrenos, ríos y aguas subterráneas, propagando la contaminación o solubilizando las sales inorgánicas de estos metales (Larios Bayona, 2014).

1.2.2 Formas endógenas de los metales pesados en suelos.

La presencia de metales pesados en los suelos en concentraciones elevadas, representa un riesgo alto tanto para el medio ambiente, como para la salud humana.

En el caso del *mercurio* se puede encontrar de forma natural como depósito de carbón en la roca de la corteza terrestre (Agencia de protección ambiental de Estados Unidos, 2018). La fuente más importante del mercurio es el cinabrio. La industria, minería y agricultura son las formas habituales como se puede encontrar de manera antropogénica (Rey Gómez, 2019).

El *Arsénico*, se encuentra naturalmente en los suelos debido a los procesos de meteorización y yacimiento de minerales y erupciones volcánicas (Organización de las Naciones Unidas para la alimentación y la agricultura FAO, 2019)

El *Cadmio* naturalmente se encuentra como CdS Greenockita (Rey Gómez, 2019), en rocas sedimentarias y magmáticas (Larios Bayona, 2014).

La fuente natural como se encuentra el *Plomo* es en minerales como Galena, anglesita, cerusita (Rey Gómez, 2019), en rocas magmáticas y sedimentos arcillosos, también en rocas intrusivas y sedimentos calcáreos (Larios Bayona, 2014).

La fuente geogénica del *Cobalto* está en rocas intrusivas ultrabásicas, ácidas y sedimentarias (Larios Bayona, 2014).

El *Cromo* se halla naturalmente en rocas básicas y ultrabásicas. en areniscas y calizas. El cromo hexavalente en el suelo se encuentra a pH por encima de 4 y en condiciones oxidantes (Larios Bayona, 2014).

En las rocas intrusivas básicas e intermedias está presente el *cobre*, se caracteriza por su baja movilidad (Larios Bayona, 2014).

1.2.3 Comportamiento de los metales pesados en el suelo.

Los procesos que intervienen en la retención de metales en el suelo están relacionados con propiedades químicas, físicas y biológicas del suelo y controlan propiedades como solubilidad,

biodisponibilidad, movilidad y toxicidad de los metales (Rey Gómez, 2019). Se destacan los siguientes:

- Retención en la superficie de los minerales y de la materia orgánica (complejidad superficial).
- Transporte a través del perfil del suelo, por lixiviación o mediante asociación con coloides.
- Precipitación como una nueva fase en el suelo.
- Difusión a través de los microporos del suelo.
- Solubilización en la solución del suelo.
- Absorción por parte de plantas.
- Interacciones con microorganismos a través de reacciones redox y de metilación.

La toxicidad de los elementos está relacionada con su concentración en el suelo y con la forma química en la que se encuentren.

1.2.4 Movilización de metales pesados en el suelo

Según la forma química en la que se encuentran los metales (especiación) en el suelo tiene gran relación con la biodisponibilidad, toxicidad y movilidad de los elementos traza (Rey Gómez, 2019). Y. Gong et al., (2018) en su estudio menciona que la fracción residual es la forma más estable relacionada con los componentes antropogénicos o geogénicos, la cual no está disponible en plantas. Mientras que los componentes más disponibles son las fracciones hidrosolubles y los que se encuentran como carbonato, óxido y materia orgánica.

El pH tiene gran relación con la adsorción y biodisponibilidad de metales pesados en suelos. Por un lado, la adsorción se refiere al proceso que se realiza en el suelo de transferencia de iones de la fase acuosa a la fase sólida, en donde se controla la repartición de los metales en estas

dos fases (Larios Bayona, 2014). Donde gran parte de los metales pesados generalmente están más disponibles a pH ácido; sin embargo, dentro de las excepciones se encuentra el As, Mo, Se y Cr (Romero-Baena et al., 2018) quienes tienen mayor disponibilidad en pH alcalinos. Los suelos más básicos favorecen la adsorción y retención de metales, por el contrario, los suelos ácidos benefician la desorción de metales (Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura FAO, 2020).

En el caso del mercurio la movilidad de la fase acuosa y sólida depende del pH del lugar, del estado de valencia y de la concentración del ion cloruro (Cl^-) (Martínez Sepúlveda & Casallas, 2018), sin embargo Bautista, F 1999, referencia que en relación a la movilidad, biodisponibilidad y toxicidad la materia orgánica tiene una relación importante con el mercurio en el suelo (Rey Gómez, 2019). El mercurio tiene la capacidad de acomplejarse aniónica y catiónicamente en forma orgánica de baja movilidad.

Para el caso del Cadmio, la movilidad se ve incrementada en pH Ácidos.

También se referencia que a mayor solubilidad o constante de solubilidad de un compuesto, más móvil y biodisponible estará en el suelo. El estado de oxidación también influye en la toxicidad y biodisponibilidad del suelo, ya que en su forma reducida generalmente se encuentran biodisponibles, son solubles, móviles y tóxicos (Larios Bayona, 2014).

Silviera, (2003). Menciona que el *plomo* en caso de hallarse en el suelo en forma de haluro, óxidos, hidróxido sulfatos, carbonatos es persistente y casi inmóvil, citado por (Larios Bayona , 2014).

La contaminación generada por el *Plomo* no es biodegradable, por ende, que al estar presente en suelos su efecto es de largo plazo ya que al aumentar el pH se reduce la absorción, de esta manera es insoluble (Rey Gómez, 2019).

Tabla 1. Especies dominantes de contaminantes metálicos más comunes en suelos.

Elemento	Símbolo	Especies dominantes en Suelos
Arsénico	As	AsO_3^{2-} , AsO_4^{3-}
Cadmio	Cd	Cd^{2+}
Cromo	Cr	Cr^{3+} , CrO_4^{2-}
Cobre	Cu	Cu^{2+}
Mercurio	Hg	Hg^{2+} , $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$
Níquel	Ni	Ni^{2+}
Plomo	Pb	Pb^{2+}
Zinc	Zn	Zn^{2+}

Fuente: (Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura FAO, 2020).

El intercambio de cationes también tiene fuerte relación con la movilidad de los metales pesados, lo anterior es dependiente de los tipos de minerales, valencia, radio iónico y materia orgánica presente en el suelo (Martínez Sepúlveda & Casallas, 2018).

La materia orgánica, tiene relación con el efecto tampón de un suelo, controlando la acidez y alcalinidad del mismo (Larios Bayona, 2014) y a su vez Gustafsson et al., 2003 menciona que los metales pesados en los suelos (carga positiva), tienden a formar quelatos o pueden acomplejarse, debido a la fuerza electrostática que se produce cuando entra en contacto con la superficie de la materia orgánica (carga negativa) y Degryse et al. 2009 afirma que ésta complejación tiene gran relación con la solubilidad y bioasimilabilidad de los metales pesados.

1.3 Técnicas convencionales para la remediación de suelos contaminados con metales pesados

Para la descontaminación de suelos contaminados con metales pesados se aplican técnicas In-situ y ex-situ. La descontaminación ex-situ de suelos contaminados transportados por técnicas fisicoquímicas convencionales es costosa (Ashraf et al., 2019); sin embargo, la remediación In-situ de suelos es económica y respetuosa con el ambiente y depende de la biodisponibilidad de los metales pesados. Los procesos de recuperación de suelos contaminados con metales pesados se clasifican en procesos físicos, químicos y biológicos (biorremediación). Los procesos de remediación se basan en dos principios básicos: la eliminación de los contaminantes y la transformación de los contaminantes en formas menos dañinas (Liu et al., 2018).

1.3.1 Biorremediación.

Se define así, al método por el cual se reduce, elimina o inmoviliza contaminantes nocivos y purifica el suelo mediante el uso de agentes biológicos; y se puede dividir principalmente en dos categorías: remediación de plantas junto con sus microorganismos rizosféricos asociados (fitorremediación) y remediación microbiana, en donde implica el uso de microorganismos existentes de forma natural o añadidos intencionalmente para descomponer o transformar contaminantes ambientales tóxicos como metales pesados en una forma no tóxica o menos tóxica. Los organismos vivos, incluidos los actinomicetos, los hongos, las bacterias y las plantas, han demostrado la capacidad de remediación del suelo co-contaminado con metales pesados y pesticidas. Y es así como en diversas investigaciones se han llevado a cabo procesos de biorremediación con microorganismos, fitorremediación y remediación combinada; según el tipo de organismos vivos involucrados en el proceso (S. Kumari et al., 2020; Zhang et al., 2020; Teng et al., 2020).

1.4 Nanotecnología para la remediación de suelos

Junto con el desarrollo de la nanotecnología, la nanoremediación se ha convertido en una posible técnica para recuperar suelos contaminados (Arenas-Lago et al., 2019). El uso de nanoenmiendas ha proporcionado mayor eficiencia y velocidad de recuperación de los suelos contaminados en contraste con las técnicas convencionales, ya que las nanopartículas proporcionan mayor superficie específica y reactividad debido a su menor tamaño, favoreciendo su propagación a través de los poros del suelo (Cao et al., 2020).

El uso de nanopartículas de hierro de valencia cero (nZVI) ha sido la técnica de nano remediación más ampliamente utilizada y son las candidatas ideales para recuperar metales pesados de los desechos industriales. Las partículas nZVI tienen un núcleo de hierro metálico y una carcasa de óxido de hierro. Su núcleo de hierro metálico posee un poder reductor, mientras que los hidróxidos de hierro de la superficie ofrecen las funciones coordinativas y electrostáticas para atraer y adsorber iones cargados de metales pesados (S. Sharma et al., 2018). Las fases de reacción involucradas en el proceso de descontaminación metal-nZVI son: reducción, adsorción, oxidación / reoxidación, coprecipitación y precipitación (Baragaño et al., 2020). Es así como, debido a las propiedades fisicoquímicas las nZVI donan fácilmente electrones, e inmoviliza metales eficientemente; en consecuencia, es capaz de oxidar espontáneamente Fe(0) a Fe(II) y Fe(III), lo cual fue citado por (Gayo Peláez, 2018). Por lo tanto, nZVI tiene dos nanocomponentes con funciones distintas y complementarias para la eliminación de oxianiones (por ejemplo As(V), Cr(VI)) y cationes (por ejemplo, Cu (II), Zn (II), Cd (II), Pd (II), Ni (II))(S. Sharma et al., 2018).

Lacalle et al., (2018) aplicó en su estudio nanopartículas de hierro de valencia cero (nZVI) para la remediación del suelo contaminado con Zn, Cu y Cd (Lacalle et al., 2018); igualmente Galdames et al.,(2017) desarrolló nuevas técnicas para la remediación de suelos contaminados con

metales pesados (As, Cd) e hidrocarburos basados en la aplicación de nanopartículas de hierro cero valente (nZVI) y compost de desechos orgánicos (y una técnica mixta de ambas) (Galdames et al., 2017).

Otras nanopartículas utilizadas son la nano-hidroxiapatita (NHAP) la cual puede adsorber Pb y reducir su movilidad en los suelos. La hidroxiapatita es una apatita cálcica mineralizada de forma natural y se puede aplicar a los suelos para reducir la contaminación por metales pesados porque es biocompatible con el suelo, fácilmente disponible y barata (Jin et al., 2016).

Alsharari et al., (2018), ha sintetizado del quitosano extraído de los micelios fúngicos del hongo *Cunninghamella elegans* nanopartículas de quitosano, mediante la aplicación de tripolifosfato de sodio, las cuales resultaron altamente efectivas para la remediación y biosorción de metales contaminantes (Pb^{+2} y Cu^{+2}) en el suelo (Alsharari et al., 2018).

Capítulo 2. Metodología

Para cumplir con los objetivos específicos se llevaron a cabo tres fases, como se muestra en la Figura 1.

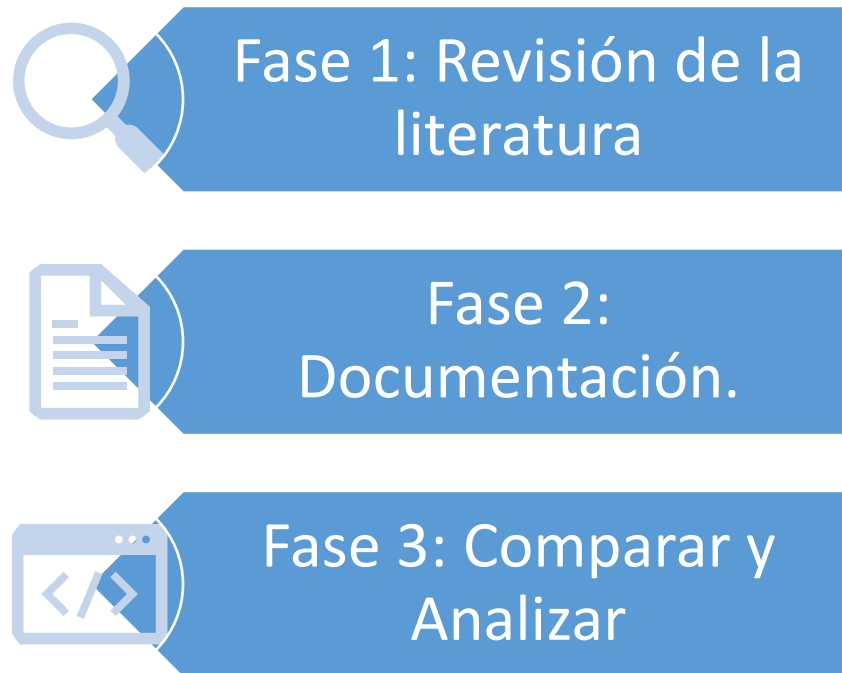


Figura 1 Fases metodológicas para el alcance de los objetivos propuestos.

2.1 Fase 1: Revisión de la literatura

La revisión de la literatura se llevó a cabo en cuatro bases de datos a saber: Scopus, American Chemical Society, Google Académico, La referencia. En la primera de ellas, Scopus, se creó una ecuación de búsqueda con palabras claves y se fue refinando la misma, excluyendo las áreas del conocimiento que no se encuentran relacionadas con el enfoque ambiental; limitando los documentos a solo aquellos que se publicaron en inglés. El período de consulta se dejó desde el primer artículo publicado que cumpliera con los criterios de búsqueda mencionados hasta la última publicación registrada el día que se realizó la consulta: 6 de octubre de 2020.

Se escoge Scopus, puesto que dentro de su motor de búsqueda se encuentra las bases de datos de: Elsevier, Springer, Wiley-Blackwell, Taylor & Francis, Sage, Wolters Kluwer, Oxford

University Press, Emerald, Inderscience Publishers, Cambridge University Press, Bentham Science, IEEE (Elsevier, 2020).

La American Chemical Society ACS (Sociedad Americana de Química), es una entidad reconocida a nivel global de información científica autorizada; la cual cuenta con más de 65 revistas revisadas por pares, clasificándolas como confiables en el área de química e ingeniería química (American Chemical Society, 2020a).

Google Académico (Google Scholar) es un buscador que permite localizar documentos de carácter académico, provenientes de los repositorios arXiv.org, SSRN; portales de revistas (IngentaConnect, ACM Digital Library), PubMed, Editoriales (Elsevier, SAGE, Cambridge, University Press), Catálogos en línea de bibliotecas (Worldcat, Dialnet), Sociedades científicas (American Physical Society, American Chemical Society, Royal Society of Chemistry), Productos propios de Google como *Google Patents* y *Google Books Library Project* (Universidad Autónoma de Madrid, 2020).

La Referencia es una red latinoamericana de repositorios de acceso abierto a artículos científicos, tesis doctorales y de maestría, provenientes de Argentina, Chile, Brasil, Colombia, Costa Rica, Ecuador, El Salvador, Uruguay, México y Perú (*La Referencia Red de Repositorios de Acceso Abierto a La Ciencia*, 2020).

2.2 Fase 2: Documentación.

Una vez generada el corpus de documentos, se procedió a la lectura de cada artículo, documentando aquellos donde, de acuerdo a los resultados publicados se evidenció el uso de la técnica mixta con resultados favorables en reducción de concentración de algún metal pesado en el suelo.

2.3 Fase 3: Comparar y analizar los reportes encontrados sobre las técnicas mixtas.

Se compararon los resultados obtenidos en las investigaciones de los documentos registrados en la fase 2. Después de comparar los resultados, se analizó las ventajas que trae el uso de técnicas mixtas, en especial nano-bioremediación para la descontaminación de suelos.

Capítulo 3. Resultados

3.1 Revisión de la literatura

En la revisión de la literatura de las técnicas mixtas de nano-biorremediación de suelos contaminados con metales pesados, la primera herramienta de búsqueda empleada fue Scopus, donde se tomaron como palabras claves (en inglés): contaminación de suelo, bio-remediación, nanotecnología y metales pesados. Se excluyeron las áreas en el campo de la inmunología y la microbiología, energía, economía, econometría y finanzas, medicina, matemáticas, física y astronomía y limitando la búsqueda a las aplicaciones que se hayan aplicado a biorremediación de suelo, queda la siguiente ecuación de búsqueda:

“TITLE-ABS-KEY (soil AND pollution AND heavy AND metals AND bioremediation AND nanotechnology OR nanomaterial OR nanoparticle) AND (EXCLUDE (SUBJAREA , "MEDI") OR EXCLUDE (SUBJAREA , "IMMU") OR EXCLUDE (SUBJAREA , "PHYS") OR EXCLUDE (SUBJAREA , "ECON") OR EXCLUDE (SUBJAREA , "ENER") OR EXCLUDE (SUBJAREA , "MATH")) AND (LIMIT-TO (EXACTKEYWORD , "Soil Pollution") OR LIMIT-TO (EXACTKEYWORD , "Soils") OR LIMIT-TO (EXACTKEYWORD , "Soil Pollutant") OR LIMIT-TO (EXACTKEYWORD , "Soil Pollutants") OR LIMIT-TO (EXACTKEYWORD , "Soil Remediation") OR LIMIT-TO (EXACTKEYWORD , "Soil") OR LIMIT-TO (EXACTKEYWORD , "Soil Treatment"))

La anterior se aplicó el día 6 de octubre de 2020 y como resultado la base de datos arrojó corpus de un total de 48 documentos. De acuerdo con la Figura 2 se han publicado a la fecha, un 63% de artículos científicos (equivalentes a 30 documentos), 29% revisiones bibliográficas (14 documentos), entre capítulos de libros y artículos de congreso un 4% (2 documentos) cada uno, involucran las palabras claves seleccionadas.

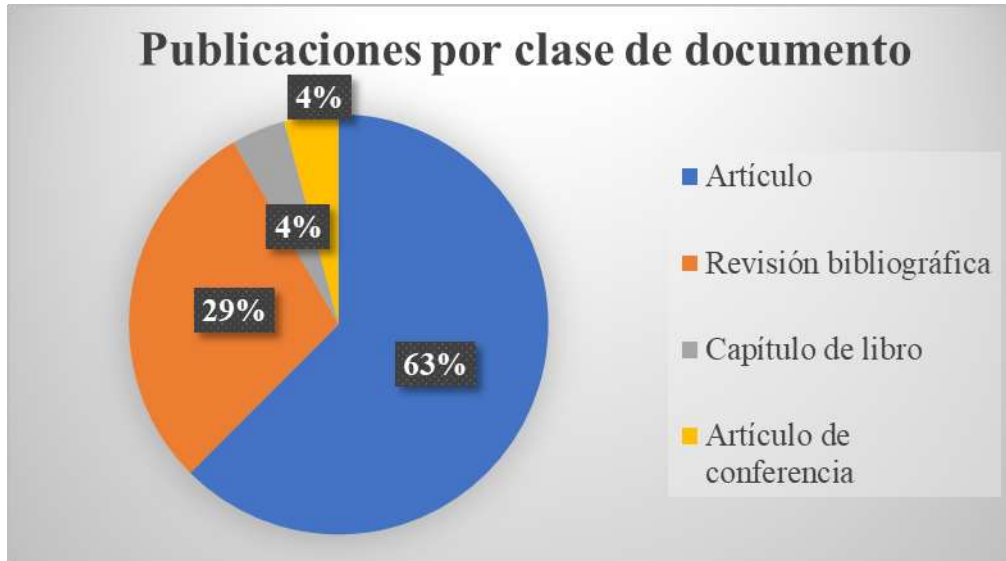


Figura 2 Número de publicación por clase de documento según la base de datos Scopus.
Fecha de consulta: 6 de octubre de 2020.

De manera similar, la Figura 3 presenta la dinámica científica, la cual hace referencia a la distribución de documentos por año, para un período de tiempo del 2007– 2021(incluyendo los dos primeros artículos científicos que serán publicados en el 2021). Scopus referencia a Darnault & Godínez, (2007) como los primeros autores que investigan sobre la temática y por tanto, se escoge este año como inicio de la ventana de tiempo de la búsqueda bibliográfica. En este orden de ideas, se tiene que el 2019 y 2020 han sido los años de mayor actividad, con 13 y 14 publicaciones respectivamente. La tendencia que muestra Figura 3 evidencia que las investigaciones de las técnicas mixtas de biorremediación y nanomateriales para descontaminación de suelos por metales pesados es un tema con un comportamiento creciente en el interés de los investigadores; lo cual puede deberse al auge del empleo de nanomateriales en diversos campos, nuevas tecnologías de síntesis y caracterización.

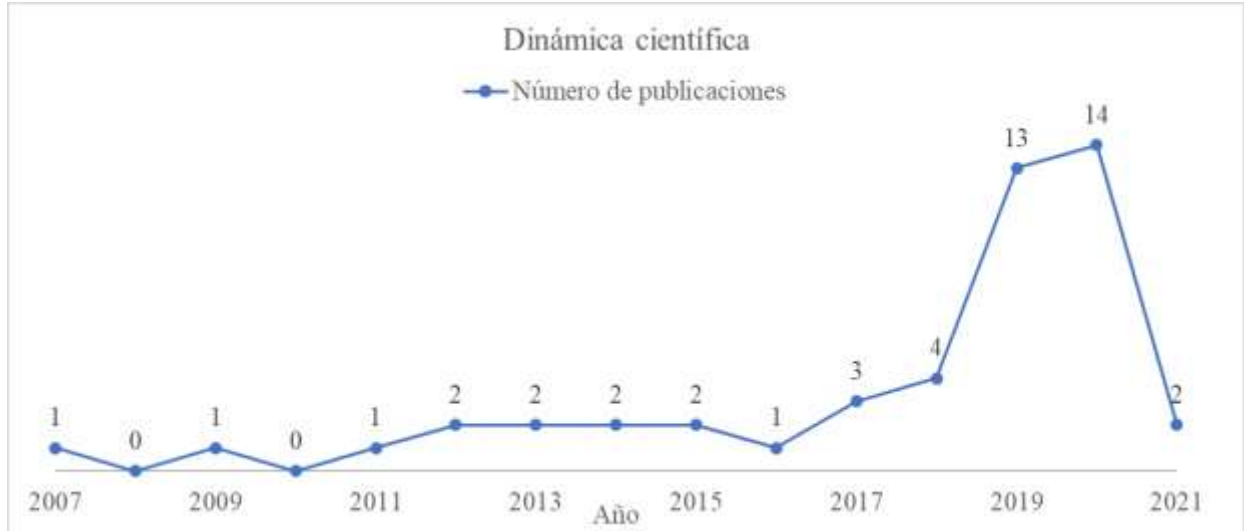


Figura 3 Dinámica científica del número de documentos publicados por año según la base de datos Scopus. Fecha de consulta: 6 de octubre de 2020.

Ahora bien, los 48 documentos encontrados abarcan diversas áreas del conocimiento, tal como se puede observar en la Figura 4, en donde con un 63% son publicaciones en las ciencias ambientales, seguido por el área de la química con 10%, ingeniería en general, bioquímica, genética y geología molecular e ingeniería química cada una con 7%, ciencias agrícolas y biológicas con 3% y ciencias de los materiales con 1%. Es así como, se evidencia que diversas disciplinas tienen un suscitado interés en la investigación de técnicas mixtas de biorremediación y nanotecnología en suelos.

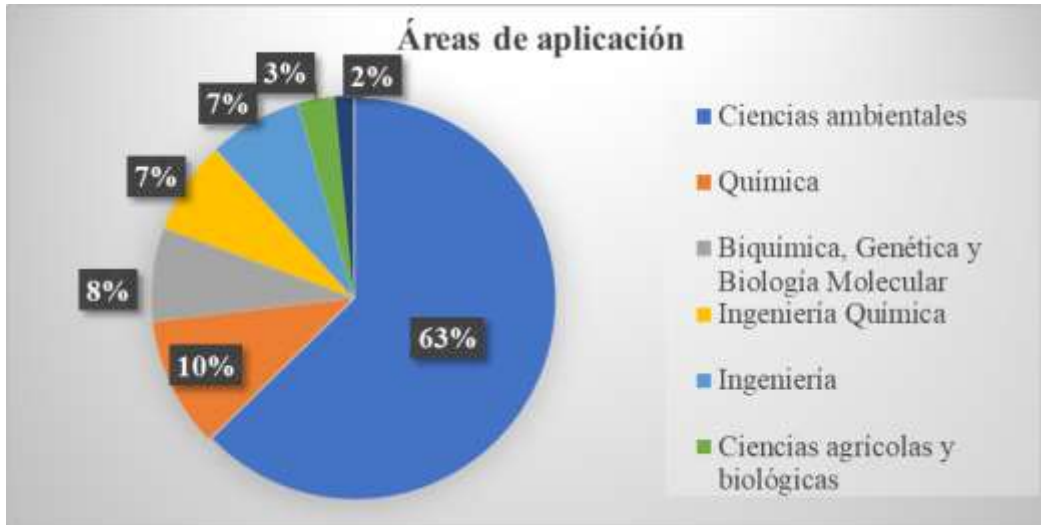


Figura 4 Áreas de aplicación del número de documentos publicados según la base de datos Scopus. Fecha de consulta: 6 de octubre de 2020.

Respecto al número de publicaciones por países; China encabeza la lista de diez países con 22 documentos. El segundo lugar lo comparten Estados Unidos y la India con 5 documentos, como se puede observar en la Figura 5, Australia con 4, Irán con 3 documentos, Canadá, Francia, Alemania, Paquistán y Corea del sur cada uno con 2 publicaciones.

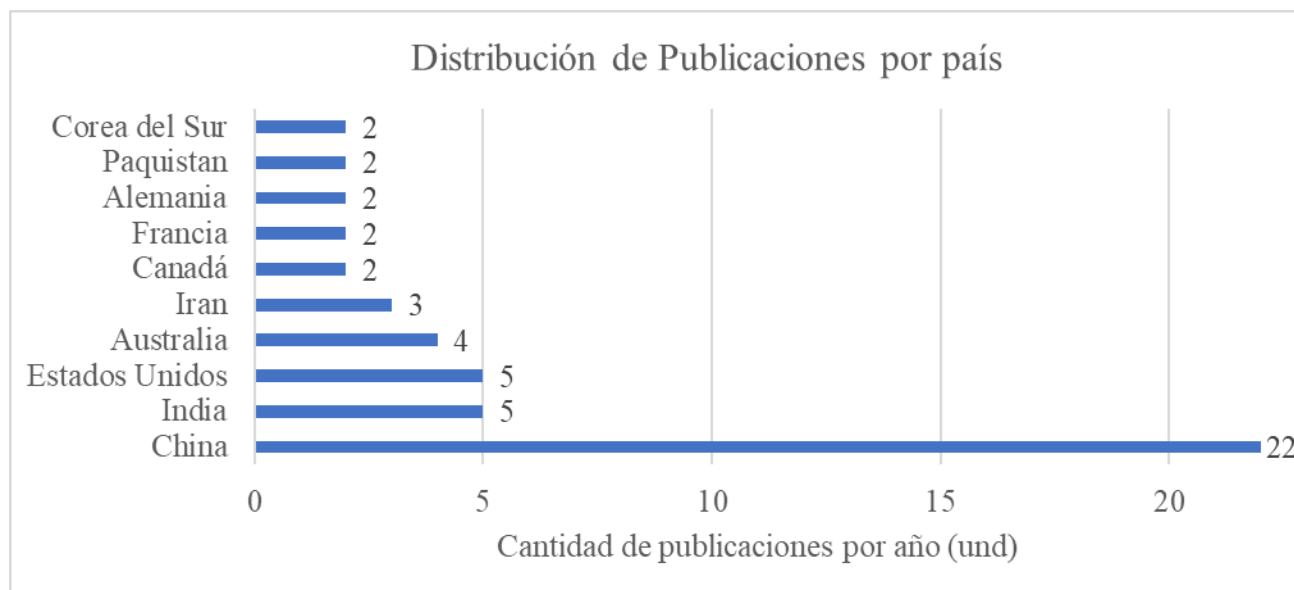


Figura 5 Distribución de publicaciones por países a nivel mundial base de datos Scopus.

Fecha de consulta: 6 de octubre 2020.

De manera similar, al realizar la búsqueda directamente en la página de la American Chemical Society (ACS, por sus siglas en inglés) (American Chemical Society, 2020b) con las palabras claves: nanotecnología, técnicas de biorremediación, suelo y metales pesados; limitando los documentos a artículo científicos, artículos de revisión y capítulos de libros, el total de documentos encontrados fue de 37, distribuido de acuerdo como se observa en la

Tabla 2.

Tabla 2 Distribución número de documentos por clase, revisión en ACS.

Clase de documentos	Cantidad
Artículo de investigación	17
Artículo de revisión	14
Capítulo de libro	6
Total	37

No obstante, ninguno de los documentos listados en esta base de datos trata directamente con el tema de la presente monografía: “técnicas de nanobiorremediación mixta de metales pesados en suelos”. Los documentos reportados abordan diversos áreas, como por ejemplo, biorremediación de metales pesados en agua (Qu et al., 2015; Shah et al., 2016; Yadav et al., 2020), el gran potencial de los recursos de biocarbón para su aplicación en tecnologías de remediación de suelos (Gonçalves et al., 2018), el posible efecto secundario beneficioso o adverso de nanofertilizantes en el entorno inmediato para interrelacionar los impactos de las nanopartículas en la salud de los cultivos y la gestión de la seguridad alimentaria (Davoodi et al., 2020), entre otros.

Vale la pena mencionar que a nivel Latinoamérica la ecuación de búsqueda, no muestra ni en Scopus ni en la ACS ningún documento publicado en revistas de alto impacto investigativo; por tanto, se realizó una nueva búsqueda en Google Académico, con las mismas palabras claves utilizadas en Scopus y en la misma ventana de tiempo (2007-2021), dando como resultado 133 documentos; sin embargo y al igual que la revisión hecha en ACS, los resultados obtenidos no se presentan ninguna investigación realizada referente al tema en consulta.

Posteriormente, se realizó la búsqueda en la base de datos La referencia; obteniendo los mismos resultados; lo cual evidencia un potencial campo de investigación e innovación en la región.

3.2 Documentación de procesos mixtos de nano-biorremediación.

Para efectos del desarrollo del documento monográfico se hará relación a metales pesados a como el Cadmio, Zinc, Cromo, Níquel, Plomo, Arsénico éste último considerado metaloide de acuerdo a la clasificación de la tabla periódica. Dado que, como resultado de la búsqueda, estos son los metales pesados que hasta el momento se han investigado, aplicando técnicas de nano-

biorremediación; por tanto, el tratamiento de suelos contaminados con otros metales pesados como por ejemplo el Mercurio o Cobalto, utilizando las técnicas referidas en el presente documento, es un área de potencial investigación que aún no se ha llevado a cabo.

Dentro de las aplicaciones de diferentes técnicas, se encuentra el uso de compost y nanopartículas de hierro cero-Valente para el tratamiento de suelos contaminados por metales potencialmente tóxicos e hidrocarburos TPH y PAH a través de la construcción de nano-biopila a escala piloto Bionano 2.0. El uso del compost tiene como objeto experimental la Biorremediación, la cual está basada en mecanismos biológicos. La aplicación de nanopartículas de Hierro Cero-Valente (nZVI) da paso a la nano-remediación su gran ventaja está relacionada con la alta superficie específica la cual proporciona gran reactividad, esta técnica ha disminuido un 70% de Plomo, 90% de Antimonio y un 64% de arsénico. Con el uso de la técnica mixta de la nano y bio-remediación se obtuvo una reducción del 67% en hidrocarburos TPH, aumentando de esta forma la eficacia de la biorremediación (Mendoza et al., 2018).

De igual forma, se documentan los procesos mixtos de fitorremediación asistida por nanotecnología y microorganismos y nanotecnología.

3.2.1 Fitorremediación asistida por nanotecnología.

Las nanopartículas empleadas para llevar a cabo procesos mixtos de nano-fitorremediación de suelos contaminados deben cumplir con ciertas características: no deben ser tóxicas para las plantas y su microbiota rizósfera; así como, deben ser capaces de unir los contaminantes y hacerlos biodisponibles para mejorar el proceso de fitoextracción. Además, la gran mayoría de las NP producidas estimulan la producción de hormonas de crecimiento de las plantas, lo que da como resultado una mayor biomasa y, en consecuencia, una mejor extracción de contaminantes del suelo a los tejidos de la planta sobre el suelo. Por lo tanto, la combinación de plantas (fitorremediación)

y nanomateriales ha atraído la atención de muchos investigadores para la gestión ambiental; aumentando la eficiencia de la fitorremediación en suelos contaminados con metales pesados (A. G. Khan, 2020).

Dentro de los documentos relacionados por Scopus se destaca el trabajo de Song et al., (2019), quien reúne información de publicaciones que se encuentran dentro del corpus generado por la ecuación de búsqueda empleada en el presente trabajo; acerca de los resultados de las investigaciones bajo el enfoque de técnicas mixtas de fitorremediación y nanotecnología en la recuperación de suelos contaminados por metales pesados.

En este sentido, de acuerdo con lo registrado por Song et al., (2019), con la técnica de fitorremediación asistida por nanomateriales; las nanopartículas que han sido preferentemente investigadas son las nZVI, con Raigrás (*Lolium perenne L.*) (Huang et al., 2018), u Ortiga blanca (X. Gong et al., 2017), o Girasol (*Helianthus annuus L.*) (Vítková et al., 2018) para remediación de suelos contaminados con Pb, Cd, así como la mezcla de estos con presencia de Zn y As, según se muestra en la Tabla 3.

La razón por la cual las nanopartículas de hierro cero Valente (nZVI) es el nanomaterial más utilizado hasta el momento para investigaciones de remediación de suelos, se debe a que es altamente reactivo con una gran superficie específica y fuertes propiedades reductoras. Las reacciones de oxidación-reducción y los productos de alteración (óxidos de Fe u oxihidróxidos) afectan la inmovilización del contaminante por adsorción, cambio de especificación, precipitación superficial y/o coprecipitación. En principio, durante la interacción con la solución acuosa, el Fe^0 dona electrones durante su oxidación a Fe^{2+} o Fe^{3+} , mientras que la solución acepta los electrones y se reduce, lo que da como resultado un aumento del pH (es decir, una disminución de la actividad de H^+) y la correspondiente disminución del potencial redox debido a la reducción de O_2 (Fajardo

et al., 2020; Vítková et al., 2018). Una descripción detallada del mecanismo de inmovilización de los metales pesados por nZnVI se encuentra reportado por (Xue et al., 2018).

De otro modo, la hidroxiapatita (HAP) es un agente estabilizador de bajo costo, ecológico y altamente efectivo para Cd^{2+} en el suelo debido a su alta capacidad de absorción, baja solubilidad en agua, área de superficie específica, cinética de liberación lenta de P y alta carga superficial en condiciones reductoras y oxidantes. Recientemente, se ha encontrado que los nanomateriales suelen mostrar una mayor reactividad y capacidad de sorción que el mismo material de tamaño normal. Además, muchos estudios han confirmado la mayor eficacia de la NHAP, en comparación con el HAP ordinario, para disminuir la biodisponibilidad de los metales pesados y aumentar su estabilidad geoquímica (Zhao et al., 2018). Es así como, en la Tabla 3 el segundo nanomaterial con mayores investigaciones es la nanohidroxiapatita (NHAP) utilizando la planta Raigrás (*Lolium perenne L.*) tanto para remoción como para estabilización directa de Pb en la planta (Jin et al., 2016; Liang et al., 2017; Ding et al., 2017). Por otra parte, es importante mencionar que Ding et al., (2017) identificaron que mediante el uso de nanohidroxiapatita la planta Raigrás logró crecer sin ningún síntoma de toxicidad evidente.

De acuerdo con la Tabla 3, para disminución de la concentración de Cd en suelos se ha utilizado, además de nZnVI, nanopartículas de TiO_2 (NP de TiO_2) usando como medio fijante soya, aumentando la adsorción de cadmio en las raíces y hojas de la planta de soya; así como contribuyendo al crecimiento de dicho vegetal (Singh & Lee, 2016).

De acuerdo con Singh & Lee, las NPs de TiO_2 (<5 nm) pueden formar un enlace covalente con la mayoría de los tipos no conjugados de materia viva normal, moviéndose hacia las raíces y los tejidos de los brotes de las plantas en una distribución específica. Adicionalmente, la aplicación de estas nanopartículas aumentó el nivel y la acción de la enzima RuBisCO activasa, la cual está involucrada con el ciclo de Calvin, a través del cual se fija el CO_2 ; así como, aumenta la tasa de

fotosíntesis y, por tanto, se incrementa el crecimiento de las plantas. Las NPs de TiO₂ pueden ingresar a los cloroplastos dentro de la planta de soya y luego combinarse con el centro de reacción del fotosistema II. Este es el lugar principal para las cargas clave a lo largo de la ruta de los electrones durante el proceso de fotosíntesis y para la activación de la rápida diseminación de energía al fotosistema II, mejorando así la transmisión de electrones y la adaptación a la luz en los cloroplastos, que en consecuencia lleva al crecimiento de la planta (Singh & Lee, 2016).

Por otra parte, nanopartículas de zinc y guaje blanco han sido empleados, aumentando la acumulación de Cd y Pb en dicha planta (Venkatachalam et al., 2017). El nanocarbono negro incrementa la tasas de remoción de Pb empleando como especie vegetal el Raigrás (*Lolium perenne L.*) (S. Liang et al., 2017). También, se han empleado nanopartículas de ácido salicílico (SANPs) en *Isatis cappadocica Desv*, para absorber el As (Souri et al., 2017). Con nanopartículas de sílice se logró una disminución en la concentración de Cr en arveja (Tripathi et al., 2015); por su parte, empleando estas nanopartículas en centeno es posible acumular hasta cantidades considerables de Pb y Cd en centeno (Moameri & Abbasi Khalaki, 2019). Finalmente, nanopartículas de plata se incrementó la concentración de Cd, Pb y Ni en maíz (N. Khan & Bano, 2016). La Tabla 3 relaciona los principales resultados obtenidos con las investigaciones mencionadas anteriormente, con su respectiva referencia.

Otro estudio realizado por Forte & Mutiti, (2017) para lograr la hiper-acumulación y potencial fitorremediación de Cu y Pb en la Hortensia Hardy "Limelight" (*Hydrangea paniculata*) y en girasoles (*Helianthus annuus*), cultivándolas durante cuatro semanas, donde periódicamente eran regadas con concentraciones conocida de nanopartículas óxido de cobre (nano-CuOx), llegando a la conclusión que un suelo contaminado con agua de desecho con cobre, plomo u óxido de cobre puede ser remediada con *Hydrangea paniculata* o *Helianthus annuus*.

Tabla 3 Fitorremediación asistida por nanomateriales.

Metal pesado	Especie de la planta	Nanomaterial	Rol del nanomaterial	Resultados principales	Referencia
Arsénico (As)	<i>Isatis cappadocica</i> Desv.	Nanopartícula de ácido salicílico	Incrementar la tasa de absorción y utilización de nutrientes para el crecimiento de las plantas.	Con nanopartículas de ácido salicílico, las concentraciones máximas de acumulación de As en el tallo y la raíz alcanzaron 705 y 1188 mg / kg MS, respectivamente.	(Souri et al., 2017)
Cromo (Cr)	Arveja (<i>Pisum sativum</i> L.)	Nanopartículas de sílice	Promover el crecimiento de las plantas en la tolerancia al estrés por Cr (VI) mediante el alivio de la fitotoxicidad.	Con nanopartículas de silicio, las concentraciones de acumulación de Cr en la raíz y brote disminuyeron de 1472,6 a 516,6 mg / kg MS y de 62,5 a 35,2 mg / kg MS.	(Tripathi et al., 2015)
Cadmio (Cd)	Soya [<i>Glycine max</i> (L.) Merr.]	Nanopartículas de dióxido de titanio (TiO ₂)	Mejora de las tasas de brotación, desarrollo y fotosíntesis de las plantas.	La absorción de Cd aumentó de 128,5 a 507,6 µg por planta al aumentar la concentración de nanopartículas de TiO ₂ de 100 a 300 mg / kg	(Singh & Lee, 2016)

Adaptado de (Song et al., 2019).

mg/kg MS= miligramo por kilogramo de la planta en masa seca.

Continuación Tabla 3 Fitorremediación asistida por nanomateriales.

Metal pesado	Especie de la planta	Nanomaterial	Rol del nanomaterial	Resultados principales	Referencia
Cadmio (Cd)	Ortiga blanca	nZVI	Fomento del crecimiento de plantas a baja concentración de nZVI	Con nZVI, las concentraciones de Cd en las hojas, tallos y raíces aumentaron en un 31-73%, 29-52% y 16-50%, respectivamente.	(X. Gong et al., 2017)
Plomo (Pb)	Raigrás (<i>Lolium perenne L.</i>)	Nanohidroxiapatita	Estabilización directa de Pb mediante nanohidroxiapatita y mejora del crecimiento de las plantas.	Después de 6 semanas, la eficiencia de remoción de Pb por parte de la planta se incrementó de 11.67% a 21.97% con nanohidroxiapatita bajo un estrés de Pb de 800 mg / kg.	(Jin et al., 2016)
		Nanohidroxiapatita y nanocarbono negro	Estabilización directa del Pb por los nanomateriales, aliviando la fitotoxicidad y favoreciendo el crecimiento de las plantas.	Después de 12 meses, las tasas de remoción de Pb del suelo aumentaron de 31,76% a 46,55% y 45,53% con nanohidroxiapatita y nano-negro de carbón, respectivamente.	(S. Liang et al., 2017)

Adaptado de (Song et al., 2019).

Continuación Tabla 3 Fitorremediación asistida por nanomateriales.

Metal pesado	Especie de la planta	Nanomaterial	Rol del nanomaterial	Resultados principales	Referencia
Plomo (Pb)	Raigrás (<i>Lolium perenne L.</i>)	Nanohidroxiapatita	Estabilización directa de Pb mediante nanohidroxiapatita y promoción del crecimiento de las plantas mediante el aumento de la concentración de fósforo en el suelo.	Con nanohidroxiapatita, el contenido de Pb disminuyó en un 2,86 - 21,1% y un 13,19 - 20,3% .en la raíz y el brote, respectivamente.	(Ding et al., 2017)
		nZVI	Fomento del crecimiento de plantas a baja concentración de nZVI	Las concentraciones máximas de acumulación de Pb en raíz y brote alcanzaron 1175,4 µg por maceta con 100 mg / kg de nZVI	(Huang et al., 2018)
Cadmio (Cd) y Plomo (Pb)	Guaje blanco [<i>Leucaena leucocephala</i> (Lam.) de Wit]	Nanopartículas de Zinc	Promover el crecimiento de las plantas mediante el alivio de la fitotoxicidad.	Con nanopartículas de ZnO, la acumulación de Cd y Pb en la planta aumentó de 1253,1 a 1863,5 mg / kg MS y de 1026,8 a 1343,4 mg / kg MS, respectivamente.	(Venkatachalam et al., 2017)

Adaptado de (Song et al., 2019)

mg/kg MS= miligramo por kilogramo de la planta en masa seca.

Continuación Tabla 3 Fitorremediación asistida por nanomateriales.

Metal pesado	Especie de la planta	Nanomaterial	Rol del nanomaterial	Resultados principales	Referencia
Cadmio (Cd) y Plomo (Pb)	Centeno (Secale montanum Guss.)	Nanosilice	Aumentar la fitodisponibilidad de Pb y promover el crecimiento de las plantas.	Las concentraciones máximas de acumulación de Pb (533,6 mg / kg MS) y Cd (208,6 mg / kg MS) en las raíces se lograron con nano-sílice.	(Moameri & Abbasi Khalaki, 2019)
Cadmio (Cd), Plomo (Pb) y Níquel (Ni)	Maíz (Zea mays L.)	Nanopartículas de plata	Mejorar el área de la raíz y la longitud de la raíz	Con nanopartículas de plata, las concentraciones de acumulación de Cd, Pb y Ni en el brote aumentaron de 0,65 a 0,73 mg / kg MS, de 129,1 a 232,7 mg / kg MS y de 0 a 12,4 mg / kg MS, respectivamente.	(N. Khan & Bano, 2016)
Arsénico (As), Cadmio (Cd), Plomo (Pb), y Zinc (Zn).	Girasol (Helianthus annuus L.) y Raigrás (Lolium perenne L.)	nZVI	Estabilización directa de contaminantes mediante partículas nZVI	Después de usar nZVI para la fitoestabilización, las concentraciones de As, Cd, Pb y Zn en raíces y brotes disminuyeron entre un 50% y un 60% en comparación con la muestra de control.	(Vítková et al., 2018)

Adaptado de (Song et al., 2019).

mg/kg MS= miligramo por kilogramo de la planta en masa seca.

3.2.2 Fitorremediación, microorganismos y nanotecnología.

Mokarram-Kashtiban et al., (2019) propusieron una nueva combinación de técnicas de remediación en suelos contaminados con Pb, Cu y Cd, la cual incluye fitorremediación con Sauce Blanco (*Salix alba L.*), enmienda del suelo con microorganismos de rizosfera (incluido el hongo *micorrízico arbuscular* (AMF), *Rhizophagus irregularis* y la rizobacteria promotora del crecimiento vegetal (PGPR), *Pseudomonas fluorescens*) y nZVI. Los resultados mostraron que la inoculación con PGPR, mejoró el crecimiento de las plantas, así como los parámetros fisiológicos y bioquímicos del sauce blanco, incrementando el factor de bioconcentración de Pb, Cu y Cd. Sus resultados demuestran que nZVI en dosis bajas (150 mg nZVI/kg tierra) pueden mejorar el rendimiento de la planta en un contexto de fitorremediación y que el uso de microorganismos beneficiosos de la rizosfera puede minimizar el estrés de nZVI en las plantas y hacerlas menos susceptibles al estrés incluso en condiciones de dosis altas.

De manera similar, Zand et al., (2020) estudió la aplicación conjunta de NP de TiO₂ y rizobacterias promotoras del crecimiento vegetal (PGPR *Pseudomonas fluorescens*) para promover la fitorremediación de suelos contaminados con Cd utilizando semillas de *Trifolium repens*; encontrando que se logró una capacidad de acumulación igual a 1235 mg/maceta con PGPR + sobre el crecimiento de las plantas. Además, Zand et al, (2020) concluye que, la aplicación conjunta aplicación conjunta de NP de TiO₂ y PGPR promovió el crecimiento de *T. repens* en suelo contaminado con Cd, mejorando la absorción y acumulación de este metal por parte de la planta. La asociación inteligente de plantas, nanomateriales y PGPR tiene una gran perspectiva de aplicación en la remediación del suelo.

Por su parte, Cao et al.,(2020) evaluaron el potencial de biorremediación de metales de la nanopartículas óxido de hierro recubiertas de polivinilpirrolidona (PVP) al interactuar con

bacterias Gram -negativas *Halomonas sp*; el enfoque combinado mejoró la remoción de metales y acortó los tiempos de remediación de metales, aproximadamente 100% de remoción de Pb después de 24 h, de Cd después de 48 h, en comparación con las muestras que sólo contenían bacterias o sólo nanopartículas. Las NP también demostraron la capacidad de reducir la toxicidad de los metales para las bacterias y mejorar la eficiencia del crecimiento bacteriano.

3.3 Análisis comparativo técnicas de nano-biorremediación.

La comparación se enfocó hacia las técnicas mixtas que presentaron mejores porcentajes de remoción de los metales pesados, puesto que a través de la revisión bibliográfica se evidenció que las técnicas o el análisis fisicoquímico y microbiológico se orientan en determinar la absorción y acumulación del metal evaluado en el microorganismo usado, con apoyo de una nanopartícula. en el tratamiento.

3.3.1 Plomo (Pb)

La Tabla 4 presenta la comparación el porcentaje de remoción de Plomo usando las técnicas de nano-biorremediación comentadas hasta el momento. Cabe resaltar que Cao et al.,(2020) son los primeros en reportar una remoción del 100% para el Pb en 24 h, al contrario de lo alcanzado por los otros autores que utilizaron un enfoque de nanofitorremediación, como el caso de Jin et al., (2016) quienes lograron una remoción de hasta el 40% después de seis semanas utilizando nanohidroxiapatita y raigrás. Por su parte, S. xuan Liang et al., (2017) alcanzaron el 47% aproximadamente, de remoción de éste metal pesado, utilizando nanohidroxiapatita y nanocarbono negro con Raigrás. (Huang et al., 2018) concluyen que el uso de nZVI en pequeñas concentraciones (100, 200 y 500 mg/kg) permitió una absorción del Pb del suelo en un 20%.

Tabla 4. Comparación diversos autores y porcentajes de remoción del Pb.

Autores	%Remoción de Pb	Tiempo (días)
Jin et al., (2016)	40	180
S. xuan Liang et al., (2017)	47	365
Huang et al., (2018)	20	45
Cao et al.,(2020)	100	1

3.3.2 Cadmio (Cd)

Respecto a los artículos reportados para la nano-biorremediación de este metal pesado, nuevamente, Cao et al.,(2020) logran una remoción del 100% del Cd en 48 h; mientras que, Singh & Lee, (2016) encontraron que la absorción de Cd en la planta de soya aumentó con el uso de nanopartículas de TiO₂, de 128,5 a 507,6 µg por planta al aumentar la concentración de nanopartículas de TiO₂ de 100 a 300 mg / kg; sin embargo, no reportan cuanto es el porcentaje de Cd removido del suelo. Por su parte, X. Gong et al., (2017) con nZVI, las concentraciones de Cd en las hojas, tallos y raíces aumentaron en un 31-73%, 29-52% y 16-50%, respectivamente; y al igual que Shingh & Lee, (2016) no presentan resultados de cuanto Cd lograr remover del suelo.

3.4 Ventajas y desventajas de las técnicas mixtas.

3.4.1 Ventajas. Respecto a la técnica mixta de nanofitorremediación, la relación única entre el tamaño molecular único y el volumen correspondiente de nanomateriales afecta el contenido de clorofila de las plantas. Los nanomateriales también ayudan a mejorar el nivel de proteínas de las plantas e interactuar con los microorganismos en la rizosfera de las plantas para promover la absorción de metales pesados y mejorar la fertilidad del suelo (Wei et al., 2021).

La Figura 6 muestra los beneficios que trae el empleo de nanomateriales en plantas, dentro de los cuales, cabe la adición de nanomateriales al suelo tiene un efecto significativo en las plantas.

Por ejemplo, la adición de nano TiO_2 puede incentivar el crecimiento de la soja al cambiar la clorofila o el caroteno de la soja, que se supone aumenta la tasa de fotosíntesis de la soja. De manera similar, agregar 5 g / kg de NHAP al suelo puede aumentar el pH del suelo, fijar el Pb, aumentar la biomasa de *Lolium perenne L.* y promueve su crecimiento (Zhu et al., 2019).

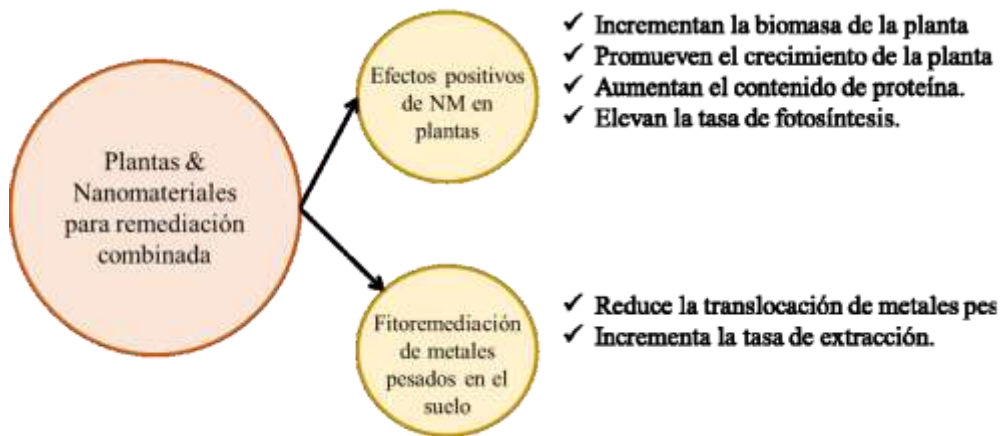


Figura 6 Efectos positivos del uso de nanomateriales en plantas. Adaptado de: (Zhu et al., 2019)

3.4.2 Desventajas. La literatura documenta que el envejecimiento de las nano partículas de hierro cero Valente le hacen perder su reactividad y a su vez hay información de investigadores en donde afirman que las nanopartículas cuando se aplican *in situ* tienden a agruparse dificultando así la distribución de éstas sobre toda el área afectada ya que se obstaculizando el paso a través de los poros (Cecchin et al., 2017). La agregación de nanopartículas, se debe a atracciones tipo Van der Waals; generando otro efecto asociado con la aglomeración; en donde cada nanopartícula, que se junta con otra puede reducir su tensión superficial, por tanto su tensión interfacial combinada es menor que la tensión superficial separada (Mokarram-Kashtiban et al., 2019).

De acuerdo con J. Sharma, (2019) para el nZVI aún no hay un conocimiento exacto acerca de las implicaciones que pueda tener el uso de esta nanopartícula sobre el medio ambiente también habla sobre el riesgo que puede generar la bioacumulación del nZVI en los organismos vivos y

una posible ecotoxicidad y documenta daños definitivos en plantas ocasionando la muerte en ellas o retrasos de crecimiento, como consecuencias en la salud de la persona que esté expuesta a ésta nanopartícula. Como alternativa a los inconvenientes expuestos propone el uso del hierro de valencia cero emulsionado (E-ZVI) lo cual es nanopartículas de hierro en una membrana biodegradable; sin embargo, la efectividad está por confirmar.

Otra desventaja que presenta la nanotecnología es resaltada por López, (2017), quien menciona como una limitación la distribución del producto a grandes profundidades.

Conclusiones

- A nivel mundial la nano-biorremediación para descontaminación de suelos por metales pesados como el mercurio y cobalto presenta oportunidades de investigación, puesto que aún no se han reportado estudios sobre esta temática específica.
- La revisión en bases de datos, permitió identificar a las técnicas mixtas de biorremediación y nanotecnología para descontaminación de suelos por metales pesados, como un área con potencial para llevar a cabo investigación en Latinoamérica, puesto que a la fecha no existe documento publicado sobre el tema en la región.
- El uso de microorganismos (*Halomonas sp*) con nanopartículas de Óxido de hierro recubiertas de polivinilpirrolidona (PVP), permite alcanzar una remoción del 100% de Plomo en suelo en un día y 100% del Cadmio en dos días, en contraste con técnicas de nano-biorremediación, que no alcanzan valores tan altos.
- El empleo de microorganismo y nanopartículas para nano-biorremediación de suelos con metales pesados es una técnica promisoriosa y por tanto, se deben desarrollar investigaciones encaminadas al tratamiento de otros metales pesados (cobalto, zinc, níquel) que aún no han sido estudiados.
- La revisión bibliográfica muestra que las nanopartículas de nZVI e hidroxiapatita son las más empleadas en las técnicas mixtas de nano-biorremediación; sin embargo, aún no se tiene conocimiento de los efectos tóxicos del nZVI en el suelo y las plantas.
- Las nanopartículas de sílice logran promover el crecimiento de las plantas de centeno y arveja en suelos contaminados con cadmio, plomo y cromo, respectivamente.

- Las nanopartículas de ácido salicílico, incrementan la absorción de nutrientes en plantas de *Isatis cappadocica Desv*, en suelos contaminados con arsénico.
- Nanopartículas de plata han sido usadas para la remediación de cadmio, plomo y níquel, encontrando que su aplicación permite la acumulación de estos metales en plantas de maíz.
- El empleo de nanopartículas en combinación con el uso de microorganismos para biorremediación de suelos contaminados con metales pesados ha demostrado la capacidad de reducir la toxicidad de los metales para las bacterias y mejorar la eficiencia del crecimiento bacteriano.

Referencias bibliográficas

- Agencia de protección ambiental de Estados Unidos. (2018). *Información básica sobre el mercurio / EPA en español / US EPA*. <https://espanol.epa.gov/espanol/informacion-basica-sobre-el-mercurio>
- Alsharari, S. F., Tayel, A. A., & Moussa, S. H. (2018). Soil emendation with nano-fungal chitosan for heavy metals biosorption. *International Journal of Biological Macromolecules*, 118, 2265–2268. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.07.103>
- American Chemical Society. (2020a). *About ACS - American Chemical Society*. https://www.acs.org/content/acs/en/about.html?sc=180808_GlobalFooter_od
- American Chemical Society. (2020b). *All: nanotechnology bioremediation technics soil heavy metals :Search*. <https://pubs.acs.org/action/doSearch?AllField=nanotechnology+bioremediation+technics+soil+heavy+metals>
- Aramburo, M. A., & Olaya, Y. (2012). Problemática de los pasivos ambientales. *Revista Gestion y Ambiente*, 15(3), 125–133.
- Arenas-Lago, D., Abreu, M. M., Andrade Couce, L., & Vega, F. A. (2019). Is nanoremediation an effective tool to reduce the bioavailable As, Pb and Sb contents in mine soils from Iberian Pyrite Belt? *CATENA*, 176, 362–371. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2019.01.038>
- Ashraf, S., Ali, Q., Zahir, Z. A., Ashraf, S., & Asghar, H. N. (2019). Phytoremediation: Environmentally sustainable way for reclamation of heavy metal polluted soils. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 174, 714–727. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.02.068>
- Baragaño, D., Forján, R., Welte, L., & Gallego, J. L. R. (2020). Nanoremediation of As and metals

- polluted soils by means of graphene oxide nanoparticles. *Scientific Reports*, 10(1), 1896. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-58852-4>
- Cao, X., Alabresm, A., Chen, Y. P., Decho, A. W., & Lead, J. (2020). Improved metal remediation using a combined bacterial and nanoscience approach. *Science of the Total Environment*, 704, 135378. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135378>
- Cecchin, I., Reddy, K. R., Thomé, A., Tessaro, E. F., & Schnaid, F. (2017). Nanobioremediation: Integration of nanoparticles and bioremediation for sustainable remediation of chlorinated organic contaminants in soils. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 119, 419–428. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.09.027>
- Chibuiké, G. U., & Obiora, S. C. (2014). Heavy metal polluted soils: Effect on plants and bioremediation methods. *Applied and Environmental Soil Science*, 2014. <https://doi.org/10.1155/2014/752708>
- Cifuentes, C. (2015). *Glomalina (GRSP) COMO CAPTOR DE METALES PESADOS (Cd Y Hg) EN SUELOS IMPACTADOS*. Univesidad Industrial de Santander.
- Cristaldi, A., Conti, G. O., Jho, E. H., Zuccarello, P., Grasso, A., Copat, C., & Ferrante, M. (2017). Phytoremediation of contaminated soils by heavy metals and PAHs. A brief review. *Environmental Technology & Innovation*, 8, 309–326. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2017.08.002>
- Darnault, C., & Godínez, I. (2007). Fate of environmental pollutants. *Water Environment Research*, 79(10), 2049–2070. <https://doi.org/10.2175/106143007X218665>
- Davoodi, S. M., Miri, S., Taheran, M., Brar, S. K., Galvez-Cloutier, R., & Martel, R. (2020). Bioremediation of Unconventional Oil Contaminated Ecosystems under Natural and Assisted Conditions: A Review. *Environmental Science and Technology*, 54(4), 2054–2067.

<https://doi.org/10.1021/acs.est.9b00906>

Ding, L., Li, J., Liu, W., Zuo, Q., & Liang, S. (2017). Influence of Nano-Hydroxyapatite on the Metal Bioavailability, Plant Metal Accumulation and Root Exudates of Ryegrass for Phytoremediation in Lead-Polluted Soil. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 14(5), 532. <https://doi.org/10.3390/ijerph14050532>

Duffus, J. H. (2002). “heavy metals” - A meaningless term? (IUPAC technical report). *Pure and Applied Chemistry*, 74(5), 793–807. <https://doi.org/10.1351/pac200274050793>

Elsevier. (2020). *Content Coverage Guide* (pp. 1–24). https://www.elsevier.com/__data/assets/pdf_file/0017/114533/Scopus_GlobalResearch_Factsheet2019_FINAL_WEB.pdf

Fajardo, C., Sánchez-Fortún, S., Costa, G., Nande, M., Botías, P., García-Cantalejo, J., Mengers, G., & Martín, M. (2020). Evaluation of nanoremediation strategy in a Pb, Zn and Cd contaminated soil. *Science of the Total Environment*, 706, 136041. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136041>

Forte, J., & Mutiti, S. (2017). Phytoremediation Potential of *Helianthus annuus* and *Hydrangea paniculata* in Copper and Lead-Contaminated Soil. *Water, Air, and Soil Pollution*, 228(2). <https://doi.org/10.1007/s11270-017-3249-0>

Galdames, A., Mendoza, A., Orueta, M., de Soto García, I. S., Sánchez, M., Virto, I., & Vilas, J. L. (2017). Development of new remediation technologies for contaminated soils based on the application of zero-valent iron nanoparticles and bioremediation with compost. *Resource-Efficient Technologies*, 3(2), 166–176. <https://doi.org/10.1016/j.refffit.2017.03.008>

Gayo Peláez, J. (2018). *espuesta de las poblaciones microbianas de los suelos contaminados con metales pesados a tratamientos de descontaminación con nanopartículas*. Universidad de

Oviedo.

- Gonçalves, S. P. C., Strauss, M., & Martinez, D. S. T. (2018). The Positive Fate of Biochar Addition to Soil in the Degradation of PHBV-Silver Nanoparticle Composites. *Environmental Science and Technology*, 52(23), 13845–13853. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b01524>
- Gong, X., Huang, D., Liu, Y., Zeng, G., Wang, R., Wan, J., Zhang, C., Cheng, M., Qin, X., & Xue, W. (2017). Stabilized Nanoscale Zerovalent Iron Mediated Cadmium Accumulation and Oxidative Damage of *Boehmeria nivea* (L.) Gaudich Cultivated in Cadmium Contaminated Sediments. *Environmental Science & Technology*, 51(19), 11308–11316. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b03164>
- Gong, Y., Zhao, D., & Wang, Q. (2018). An overview of field-scale studies on remediation of soil contaminated with heavy metals and metalloids: Technical progress over the last decade. *Water Research*, 147, 440–460. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.10.024>
- Huang, D., Qin, X., Peng, Z., Liu, Y., Gong, X., Zeng, G., Huang, C., Cheng, M., Xue, W., Wang, X., & Hu, Z. (2018). Nanoscale zero-valent iron assisted phytoremediation of Pb in sediment: Impacts on metal accumulation and antioxidative system of *Lolium perenne*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 153, 229–237. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.01.060>
- Jin, Y., Liu, W., Li, X., Shen, S., Liang, S., Liu, C., & Shan, L. (2016). Nano-hydroxyapatite immobilized lead and enhanced plant growth of ryegrass in a contaminated soil. *Ecological Engineering*, 95, 25–29. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.06.071>
- Khan, A. G. (2020). Promises and potential of in situ nano-phytoremediation strategy to mycorrhizo-remediate heavy metal contaminated soils using non-food bioenergy crops (*Vetiver zizinooides* & *Cannabis sativa*). *International Journal of Phytoremediation*, 22(9),

900–915. <https://doi.org/10.1080/15226514.2020.1774504>

Khan, N., & Bano, A. (2016). Role of plant growth promoting rhizobacteria and Ag-nano particle in the bioremediation of heavy metals and maize growth under municipal wastewater irrigation. *International Journal of Phytoremediation*, 18(3), 211–221. <https://doi.org/10.1080/15226514.2015.1064352>

Kumari, B., & Singh, D. P. (2016). A review on multifaceted application of nanoparticles in the field of bioremediation of petroleum hydrocarbons. *Ecological Engineering*, 97, 98–105. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.08.006>

Kumari, S., Amit, Jamwal, R., Mishra, N., & Singh, D. K. (2020). Recent developments in environmental mercury bioremediation and its toxicity: A review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, 13(December 2019), 100283. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2020.100283>

La Referencia Red de repositorios de acceso abierto a la ciencia. (2020). <http://www.lareferencia.info/vufind/Search/Results?lookfor=&type=AllFields>

Lacalle, R. G., Gómez-Sagasti, M. T., Artetxe, U., Garbisu, C., & Becerril, J. M. (2018). Effectiveness and ecotoxicity of zero-valent iron nanoparticles during rhizoremediation of soil contaminated with Zn, Cu, Cd and diesel. *Data in Brief*, 17, 47–56. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2017.12.049>

Larios Bayona, M. (2014). *NIVELES DE Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb Y Zn EN LOS SUELOS DE RIBERA DE LA CUENCA DEL RIO TURIA*. Universitat de Lleida.

Li, M., Gou, H., Al-Ogaidi, I., & Wu, N. (2013). Nanostructured sensors for detection of heavy metals: A review. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 1(7), 713–723. <https://doi.org/10.1021/sc400019a>

- Liang, J., Yang, Z., Tang, L., Zeng, G., Yu, M., Li, X., Wu, H., Qian, Y., Li, X., & Luo, Y. (2017). Changes in heavy metal mobility and availability from contaminated wetland soil remediated with combined biochar-compost. *Chemosphere*, *181*, 281–288. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.04.081>
- Liang, S., Jin, Y., Liu, W., Li, X., Shen, S. gang, & Ding, L. (2017). Feasibility of Pb phytoextraction using nano-materials assisted ryegrass: Results of a one-year field-scale experiment. *Journal of Environmental Management*, *190*, 170–175. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.12.064>
- Liu, L., Li, W., Song, W., & Guo, M. (2018). Remediation techniques for heavy metal-contaminated soils: Principles and applicability. *Science of the Total Environment*, *633*, 206–219. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.161>
- López, G. D. (2017). Nanotecnología aplicada a remediación ambiental: cuatro estudios de caso. *Libro de Resúmenes Del III Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental: Argentina y Ambiente 2017, AA2017*, 225.
- Martínez Sepúlveda, J. A. (2018). *Contaminación y remediación de suelos en Colombia: aplicación a la minería de oro*. Universidad EAN. <https://doi.org/10.21158/9789587565836>
- Martínez Sepúlveda, J. A., & Casallas, M. R. (2018). *Contaminación y remediación de suelos en Colombia: aplicación a la minería de oro*. Universidad EAN.
- Mendoza, A., Brettes, P., Epelde, L., Etxebarria, J., Galdames, A., Garbisu, C., Orueta, M., Vilas, J. L., & Sanchez, M. (2018). BIONANO 2.0. Design and construction of a pilot scale nanobiopile for the remediation of soils by the joint application of nanoremediation and bioremediation. *VIII Congreso Ibérico de Ciencias Del Suelo*, 200–203.
- Moameri, M., & Abbasi Khalaki, M. (2019). Capability of *Secale montanum* trusted for

- phytoremediation of lead and cadmium in soils amended with nano-silica and municipal solid waste compost. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(24), 24315–24322. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0544-7>
- Mokarram-Kashtiban, S., Hosseini, S. M., Tabari Kouchaksaraei, M., & Younesi, H. (2019). The impact of nanoparticles zero-valent iron (nZVI) and rhizosphere microorganisms on the phytoremediation ability of white willow and its response. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(11), 10776–10789. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04411-y>
- Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura. (2015). *Carta Mundial de los Suelos revisada*. <http://www.fao.org/3/b-i4965s.pdf>
- Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura. (2018). *La contaminación de los suelos está contaminando nuestro futuro*. <http://www.fao.org/fao-stories/article/es/c/1126977/>
- Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura FAO. (2020). *La contaminación de los suelos está contaminando nuestro futuro*. <http://www.fao.org/fao-stories/article/es/c/1126977/>
- Ortiz, B., Sanz, J., Dorado, M., & Villar, S. (2007). Técnicas de recuperación de suelos contaminados. ... *Universidad de Alcalá. Dirección General de ...*, 109. <http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:T?cnicas+de+reucperaci?n+de+suelos+contaminados#0%5Cnhttp://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:T?cnicas+de+recuperaci?n+de+suelos+contaminados#0>
- Osman, K. T. (2014). Soil degradation, conservation and remediation. In *Soil Degradation, Conservation and Remediation* (Vol. 9789400775). Springer Science + Business Media. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-7590-9>

- Qu, Y., Ma, Q., Deng, J., Shen, W., Zhang, X., He, Z., Nostrand, J. D. V., Zhou, J., & Zhou, J. (2015). Responses of microbial communities to single-walled carbon nanotubes in phenol wastewater treatment systems. *Environmental Science and Technology*, 49(7), 4627–4635. <https://doi.org/10.1021/es5053045>
- Rey Gómez, D. M. (2019). *Revisión bibliográfica de uso y/o formación de compuestos de Coordinación en la remediación y mitigación de plomo, cadmio y mercurio en el suelo* [Universidad Nacional de Colombia]. [https://repositorio.unal.edu.co/bitstream/handle/unal/76462/tesis entrega biblioteca.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://repositorio.unal.edu.co/bitstream/handle/unal/76462/tesis_entrega_biblioteca.pdf?sequence=1&isAllowed=y)
- Romero-Baena, A. J., González, I., & Galán, E. (2018). Soil pollution by mining activities in Andalusia (South Spain)—the role of Mineralogy and Geochemistry in three case studies. *Journal of Soils and Sediments*, 18(6), 2231–2247. <https://doi.org/10.1007/s11368-017-1898-7>
- Shah, A., Shahzad, S., Munir, A., Nadagouda, M. N., Khan, G. S., Shams, D. F., Dionysiou, D. D., & Rana, U. A. (2016). Micelles as Soil and Water Decontamination Agents. *Chemical Reviews*, 116(10), 6042–6074. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00132>
- Sharma, J. (2019). Nanoremediation. *International Journal of Life Sciences and Technology (IJLST)*. <https://doi.org/http://doi.org/10.5281/zenodo.3365626>
- Sharma, S., Tiwari, S., Hasan, A., Saxena, V., & Pandey, L. M. (2018). Recent advances in conventional and contemporary methods for remediation of heavy metal-contaminated soils. *3 Biotech*, 8(4), 216. <https://doi.org/10.1007/s13205-018-1237-8>
- Silva, S., & Correa, F. (2009). Análisis de la contaminación del suelo: Revisión de la normativa y posibilidades de regulación económica. *Semestre Económico*, 12(23), 13–34.

<http://www.scielo.org.co/pdf/seec/v12n23/v12n23a2>

- Singh, J., & Lee, B.-K. (2016). Influence of nano-TiO₂ particles on the bioaccumulation of Cd in soybean plants (*Glycine max*): A possible mechanism for the removal of Cd from the contaminated soil. *Journal of Environmental Management*, 170, 88–96. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.01.015>
- Song, B., Xu, P., Chen, M., Tang, W., Zeng, G., Gong, J., Zhang, P., & Ye, S. (2019). Using nanomaterials to facilitate the phytoremediation of contaminated soil. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 49(9), 791–824. <https://doi.org/10.1080/10643389.2018.1558891>
- Souri, Z., Karimi, N., Sarmadi, M., & Rostami, E. (2017). Salicylic acid nanoparticles (SANPs) improve growth and phytoremediation efficiency of *Isatis cappadocica* Desv., under As stress. *IET Nanobiotechnology*, 11(6), 650–655. <https://doi.org/10.1049/iet-nbt.2016.0202>
- Taboada, M. A. (2018). El suelo como recurso natural. ¿En qué marco se inserta la biorremediación? El suelo: ¿un recurso natural (RRNN) renovable? In *Biorremediación de los recursos naturales* (1st ed., pp. 12–30). INTA. <https://repositorio.inta.gob.ar/xmlui/handle/20.500.12123/4483>
- Teng, D., Mao, K., Ali, W., Xu, G., Huang, G., Niazi, N. K., Feng, X., & Zhang, H. (2020). Describing the toxicity and sources and the remediation technologies for mercury-contaminated soil. *RSC Advances*, 10(39), 23221–23232. <https://doi.org/10.1039/d0ra01507e>
- Tripathi, D. K., Singh, V. P., Prasad, S. M., Chauhan, D. K., & Dubey, N. K. (2015). Silicon nanoparticles (SiNp) alleviate chromium (VI) phytotoxicity in *Pisum sativum* (L.) seedlings. *Plant Physiology and Biochemistry*, 96, 189–198. <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2015.07.026>

- Universidad Autónoma de Madrid. (2020). *Google Académico: Inicio*. Biblioguías at Universidad Autónoma de Madrid. https://biblioguias.uam.es/tutoriales/google_academico
- Vázquez-Núñez, E., Molina-Guerrero, C. E., Peña-Castro, J. M., Fernández-Luqueño, F., & de la Rosa-Álvarez, M. G. (2020). Use of nanotechnology for the bioremediation of contaminants: A review. *Processes*, 8(7), 1–17. <https://doi.org/10.3390/pr8070826>
- Venkatachalam, P., Priyanka, N., Manikandan, K., Ganeshbabu, I., Indiraarulsevi, P., Geetha, N., Muralikrishna, K., Bhattacharya, R. C., Tiwari, M., Sharma, N., & Sahi, S. V. (2017). Enhanced plant growth promoting role of phycocompounds coated zinc oxide nanoparticles with P supplementation in cotton (*Gossypium hirsutum* L.). *Plant Physiology and Biochemistry*, 110, 118–127. <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2016.09.004>
- Vítková, M., Puschenreiter, M., & Komárek, M. (2018). Effect of nano zero-valent iron application on As, Cd, Pb, and Zn availability in the rhizosphere of metal(loid) contaminated soils. *Chemosphere*, 200, 217–226. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.02.118>
- Wang, M., Zhu, Y., Cheng, L., Anderson, B., Zhao, X., Wang, D., & Ding, A. (2018). Review on utilization of biochar for metal-contaminated soil and sediment remediation. *Journal of Environmental Sciences*, 63, 156–173. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.08.004>
- Wei, Z., Van Le, Q., Peng, W., Yang, Y., Yang, H., Gu, H., Lam, S. S., & Sonne, C. (2021). A review on phytoremediation of contaminants in air, water and soil. *Journal of Hazardous Materials*, 403(June 2020). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123658>
- Xue, W., Huang, D., Zeng, G., Wan, J., Cheng, M., Zhang, C., Hu, C., & Li, J. (2018). Performance and toxicity assessment of nanoscale zero valent iron particles in the remediation of contaminated soil: A review. *Chemosphere*, 210, 1145–1156. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.07.118>

- Yadav, M., Gupta, R., Arora, G., Yadav, P., Srivastava, A., & Sharma, R. K. (2020). Current Status of Heavy Metal Contaminants and Their Removal/Recovery Techniques [Chapter]. *Contaminants in Our Water: Identification and Remediation Methods, Part 3 - Current Status of Heavy Metal Contaminants and Their Removal/Recovery Techniques, 1*, 41–64. <https://doi.org/10.1021/bk-2020-1352.ch003>
- Zand, A. D., Mikaeili Tabrizi, A., & Vaezi Heir, A. (2020). Application of titanium dioxide nanoparticles to promote phytoremediation of Cd-polluted soil: contribution of PGPR inoculation. *Bioremediation Journal*, 24(2–3), 171–189. <https://doi.org/10.1080/10889868.2020.1799929>
- Zhang, H., Yuan, X., Xiong, T., Wang, H., & Jiang, L. (2020). Bioremediation of co-contaminated soil with heavy metals and pesticides: Influence factors, mechanisms and evaluation methods. *Chemical Engineering Journal*, 398(May). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125657>
- Zhao, C., Ren, S., Zuo, Q., Wang, S., Zhou, Y., Liu, W., & Liang, S. (2018). Effect of nanohydroxyapatite on cadmium leaching and environmental risks under simulated acid rain. *Science of the Total Environment*, 627, 553–560. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.267>
- Zhu, Y., Xu, F., Liu, Q., Chen, M., Liu, X., Wang, Y., Sun, Y., & Zhang, L. (2019). Nanomaterials and plants: Positive effects, toxicity and the remediation of metal and metalloid pollution in soil. *Science of the Total Environment*, 662, 414–421. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.234>