

Contaminantes emergentes en aguas y remediación de suelos con nanopartículas

Mishell Daniela Álvarez Calvopiña* **iD**, Mateo Joel Molina Maya** **iD**,
Génesis Andrea Recalde Parra*** **iD**

Ingeniería Biotecnología, Ciencias de la Vida y Agricultura, Universidad de las Fuerzas Armadas
ESPE, Quito, Ecuador.

Email autores corresponsales: *mdalvarez6@espe.edu.ec, **mjmolina5@espe.edu.ec,
***garecalde@espe.edu.ec

Recibido: 17 mayo 2021. **Aceptado:** 12 septiembre 2021

RESUMEN

Las matrices ambientales de aire, suelo y agua se ven alteradas por contaminantes, por esta razón, es necesario encontrar tecnologías que sean capaces de proporcionar remediación ambiental. En la presente revisión se aborda a los contaminantes emergentes en aguas y el uso de nanopartículas para la remediación de suelos contaminados. Los contaminantes emergentes (CE) son aquellos que aún no se encuentran regulados, pero que pueden representar un peligro actual o futuro para el ecosistema en general. Los contaminantes orgánicos emergentes (COEs) son un grupo de sustancias orgánicas artificiales que no se encuentran en el medio ambiente de forma natural, y su presencia causa daños al ecosistema. Dentro de este grupo se definen tres subgrupos: los productos farmacéuticos y de cuidado personal (PPCPs), los contaminantes orgánicos persistentes (COPs) y las sustancias químicas disruptoras endócrinas (DEs). Se ha planteado el uso de nanomateriales de ingeniería (NMI) como posibles remediadores, dentro de ellos se encuentra las nanopartículas (NP). Estos son materiales cuyo tamaño es menor a los 100 nm y que constan de tres capas: superficial, caparazón y núcleo. Para su fabricación existen dos estrategias principales: de arriba hacia abajo y viceversa. Las NP más utilizadas son aquellas que tienen una base de hierro (ZVI). La remediación de suelos mediante el uso de NP se da a través de tres procesos principales: adsorción, transformación y fotocatalisis; además, se puede hacer uso de tres procesos adicionales como son la absorción, quimisorción y fisiorción. En este trabajo se considera el uso de NP para la remediación de suelos contaminados con: metales pesados, pesticidas y compuestos orgánicos persistentes.

Palabras clave: Contaminantes; nanopartículas; suelo; remediación.

ABSTRACT

The environmental matrices of air, soil and water are altered by pollutants, for this reason, it is necessary to find technologies that are capable of providing environmental remediation. This review addresses emerging pollutants in waters and the use of nanoparticles for the remediation of contaminated soils. Emerging pollutants (EC) are those that are not yet regulated, but that may represent a current or future danger to the ecosystem in general. Emerging organic pollutants (EOCs) are a group of man-made organic substances that are not found in the environment naturally, and their presence causes damage to the ecosystem. Within this group, three subgroups are defined: pharmaceutical and personal care products (PPCPs), persistent organic pollutants (POPs) and endocrine disrupting chemicals (DEs). The use of engineering nanomaterials (NMI) has been proposed as possible remedies, among them are nanoparticles (NP). These are materials whose size is less than 100 nm and which consist of three layers: surface, shell and nucleus. For its manufacture there are two main strategies: from top to bottom and vice versa. The most commonly used NPs are those that have an iron base (ZVI). Soil remediation through the use of NP occurs through three main processes: adsorption, transformation and photocatalysis; In addition, three additional processes can be used, such as absorption, chemisorption and physisorption. In this work the use of NP for the remediation of contaminated soils with: heavy metals, pesticides and persistent organic compounds is considered.

Keywords: Pollutants; nanoparticles; soil; remediation.

INTRODUCCIÓN

Las matrices de agua, suelo y aire de todo el mundo están actualmente contaminadas. En los océanos se pueden encontrar islas de desechos plásticos, así como contaminación por aguas residuales y descargas industriales en las costas. El uso de productos químicos orgánicos e inorgánicos en las plantaciones representan un problema de contaminación a nivel terrestre. Las emisiones de las plantas industriales y el smog producido por los transportes son fuentes de alteración de la matriz aire [1]. Los contaminantes antes mencionados, a pesar de

encontrarse “regulados” en algunos países, representan un problema medio ambiental [2]. Otros contaminantes, como los emergentes, son de preocupación constante dado que cada año se crean un elevado número de nuevas sustancias químicas, que son empleadas en diversidad de actividades humanas y liberadas posteriormente al ambiente [3]. El principal problema con los contaminantes emergentes (CE) es que no están legislados, aun cuando se conocen sus posibles efectos negativos en las matrices agua, suelo y aire, y directamente en el ser humano [4,5].

Dados los problemas de contaminación existentes, se han propuesto el uso de varias tecnologías para remediar estos inconvenientes en las matrices ambientales, como la adsorción, fotocátalisis y filtración. En los nanomateriales se encontraron propiedades efectivas y convenientes para estos procesos, por su adecuada relación en cuanto a su área superficial y volumen, lo que puede producir una mayor reactividad de estas [6].

CONTAMINANTES EMERGENTES EN AGUAS

Se consideran contaminantes emergentes (CE) aquellos que aún no están regulados, pero que pueden representar un peligro actual o futuro. Estos no son necesariamente contaminantes nuevos, sino que se los ha detectado recientemente o se ha analizado su preocupante toxicología [2]. La calidad de los cuerpos de agua se ve deteriorada por la entrada de contaminantes orgánicos e inorgánicos. Los contaminantes orgánicos emergentes (COEs) son sustancias orgánicas artificiales que no se encuentran en el medio ambiente de forma natural, y su presencia, debido a la falta de regularización, causa daños al ecosistema [2,7].

Los productos farmacéuticos y de cuidado personal (PPCPs) pertenecen a la subclase COE [8]. Los PPCPs son bioactivos, no se

solubilizan con facilidad y no se evaporan en temperaturas o presiones normales, estas características les permite ingresar con facilidad al suelo y agua, causando efectos nocivos en humanos y animales, como: alteraciones del sistema inmunológico, daño al sistema nervioso, cáncer y trastornos reproductivos [4,5]; además, pueden causar daños ecológicos, como retraso en la madurez de peces y disminución de población de algas, lo que es preocupante considerando que las algas influyen directamente en el equilibrio del sistema acuático [4,9]

Otra subclase de CE son los contaminantes orgánicos persistentes (COPs). Los COPs son un gran grupo de contaminantes que se caracterizan por una vida media ambiental prolongada y un alto potencial de acumulación en las redes alimentarias y los organismos. Los COPs más volátiles tienen la capacidad de volver a dispersarse en la atmósfera después de su aplicación. Impulsados por el transporte atmosférico de largo alcance, estos COPs más o menos volátiles pueden viajar lejos de las regiones industrializadas y depositarse en áreas remotas como los polos, representando un peligro para los ecosistemas [10].

Las sustancias químicas disruptivas endócrinas (DEs) se definen como sustancia o mezcla exógena que altera la función o funciones del sistema endócrino y, en consecuencia, causa

efectos adversos para la salud en un organismo, su progenie, o subpoblaciones. Los DEs engloban un grupo de productos químicos muy heterogéneos, e incluyen tanto compuestos naturales como sintéticos [11]. Los DEs tienen la capacidad de interactuar y afectar los receptores tiroideos, la fertilidad masculina, la homeostasia de hormonas, la progresión del cáncer, los receptores de glucocorticoides y el sistema cardiovascular [12].

A. Fuentes y origen de los contaminantes

Los CE pueden llegar a aguas superficiales, aguas subterráneas, sedimentos, suelos y atmósfera, por diferentes fuentes. Las plantas de tratamiento de aguas residuales son el principal punto de entrada de los contaminantes emergentes al medio ambiente [13]. Estas contienen compuestos farmacéuticos, que son excretados por humanos y/o animales; de hecho, se estima que hasta el 90% de los medicamentos orales ingeridos terminan en las aguas residuales [14].

Otras fuentes son los compuestos que forman parte de productos comerciales, como los tensioactivos. Estos se liberan a través del agua que se utiliza para la limpieza de la casa o en el enjuague después del baño. Los lixiviados de los vertederos, la escorrentía agrícola, aguas

residuales de industrias y hospitales, también son fuentes de contaminantes [11,14]

Las industrias aportan en el incremento de estos CE al eliminar sus desechos químicos, la agricultura al utilizar plaguicidas y fertilizantes que son almacenados en suelos y lavados por aguas de riego llegando a contaminar otras fuentes, la ganadería al utilizar medicamentos los cuales contaminan aguas subterráneas y aguas de ríos [15].

La mayoría de CE son orgánicos, sin embargo, en los últimos años se han incluido compuestos inorgánicos como las nanopartículas. Estas sustancias pueden ser agrupadas de diferente manera como se ejemplifica en la figura 1 [16].

B. Formas químicas

Los PPCPs detectados con frecuencia en el medio ambiente son: antibióticos, analgésicos, esteroides, antidepresivos, antipiréticos, estimulantes, antimicrobianos, desinfectantes, fragancias y cosméticos (desodorantes, jabones, tintes, perfumes, champús, cremas, pasta dental) [4]. En un estudio realizado en Europa se detectaron comúnmente 5 fármacos y 22 compuestos de cuidado personal (PCP) en aguas subterráneas mencionados en la Tabla 1. Además, se resumen los principales COPs y DEs naturales y artificiales.



Figura 1. Ejemplos de varios contaminantes emergentes [14].

Tabla 1. Ejemplos de contaminantes emergentes PPCPs, COPs y DEs [2,11,12,17,18].

Contaminantes	Principales exponentes	Ejemplos
PPCPs:	Fármacos	Antiepilépticos Carbamazepina (CBZ) Sulfametoxazol Diclofenaco (DCF) e ibuprofeno (IBU) Bezafibrato
	Compuesto de cuidado personal (PCP)	Benzofenona N,N-dietil-m-toluamina (DEET) Triclosán Benzofenona-3 Propilparabeno
	Sustancias perfluoroalquilo (PFASs)	Ácido perfluorooctano sulfónico (PFOS)
	COPs:	Éter de polibromodifenilo (PBDEs)
Naftalenos policlorados (PCNs)		
Parafinas cloradas de cadena corta (SCCPs)		
DEs:	Naturales	Lignanos Cumestanos Isoflavonas Micotoxinas
	Sintéticos	Bifenilos policlorados (PCB) Bifenilos polibromados Diclorodifeniltricloroetano Alquilfenoles
		Bisfenol A (BPA) Ftalato de dietilo (DEP) Ftalato de dinpropilo (DPrP) Ftalato de dihexilo (DHXP)

C. Transformaciones, procesos de transporte y destino en aguas y suelos

Los CE son lo suficientemente móviles como para filtrarse desde la parte superior del suelo a capas más profundas donde pueden transferirse fácilmente a las plantas por absorción. Si estas plantas llegan a la cadena alimenticia, pueden representar serios problemas para la seguridad alimentaria [14].

Los CE están presentes en el agua y el suelo; por lo tanto, pueden acumularse en plantas, animales e incluso en el ser humano. La tasa de transferencia de los COEs al agua, plantas y animales depende de la polaridad del

contaminante y de las características del medio ambiente. Es decir, cuanto mayor es el contenido de lípidos en plantas o animales, mayores son las tasas de sorción de COEs no polares [14,19].

Una vez que un COEs alcanza un compartimento ambiental, puede sufrir varios fenómenos como: adsorción, absorción, dilución, hidrólisis, fotólisis, biodegradación, volatilización y oxidación, presentados en la figura 2 y explicados en la tabla 2. Cada uno de estos fenómenos conduce a la degradación, transformación o persistencia del compuesto en el medio ambiente [11].



Figura 2. Procesos de transporte de los contaminantes emergentes [14].

Tabla 2. Definición de los fenómenos que pueden sufrir los CE [20].

Proceso	Definición
Adsorción	Fenómeno mediante el cual una matriz sólida o líquida atrae y retiene en su superficie: gases, vapores, líquidos o cuerpos disueltos
Absorción (química)	Separación de uno o más componentes de una mezcla gaseosa con la ayuda de un solvente líquido.
Hidrólisis	Hace referencia a la descomposición de sustancias orgánicas por acción del agua
Fotólisis	Descomposición química que, durante la fotosíntesis, sufre una molécula de agua debido a la acción de los rayos UV
Biodegradación	Descomposición natural y no contaminante de sustancias o productos por la acción de agentes biológicos
Volatilización	Cambio de estado de una sustancia de estado sólido a gaseoso, sin pasar por el estado líquido, debido a un aumento de temperatura
Oxidación	Aumento de la cantidad de oxígeno en un compuesto o sustancia

Los COPs pueden transportarse a través del suelo y como los suelos juegan un papel importante en el ciclo global de contaminantes y son vínculos críticos entre los procesos atmosféricos e hidrológicos globales, ayudan a dispersar COPs aumentando la contaminación [17]. Una vez que los COPs se adecuan en aguas o suelos, empieza su proceso de degradación. La mayoría de los procesos de degradación de los COPs en el medio ambiente son asistidos por microorganismos. Sin embargo, las vidas medias de los procesos de biodegradación de los COPs son significativamente largas, lo que explica su persistencia en el medio ambiente [21].

D. Toxicidad e impacto en las matrices ambientales: agua y suelo

La microbiota natural de ríos, ambientes marinos, humedales e incluso suelos tiene un

papel importante en el equilibrio del ecosistema. La exposición a los CE, incluso a niveles traza, puede alterar la diversidad de la comunidad microbiana, así como su función en el ecosistema. Estas alteraciones pueden influir en la función del ecosistema y la biodiversidad [13].

La toxicidad aguda que presentan los contaminantes farmacéuticos, incluidos en los PPCPs se calcula mediante la CE_{50} [8]. Estos pueden provocar efectos crónicos, como alteraciones en los sistemas metabólicos o reproductivos en organismos no objetivos; pueden conducir a la resistencia antibiótica de los microorganismos planteando problemas de salud tanto para humanos como para animales [22].

Dado que la vegetación y especialmente los suelos son importantes reservas de carbono

orgánico, también son potenciales grandes reservorios de COPs. La contaminación de suelos por COPs causa toxicidad en las plantas, puesto que ingresan a estas junto con otros nutrientes del suelo. Los receptores finales de COPs son los herbívoros y los seres humanos [17].

Los COPs se encuentran de manera ubicua en fuentes de agua por lo que han sido encontrados en tejidos grasos de mamíferos marinos y en algunos peces. Esto ha producido su bioacumulación a través de la cadena alimentaria, lo que genera una alta exposición de los depredadores del nivel trófico superior [12]. La alta exposición a COPs puede causar varios problemas de salud como: alteraciones endocrinas, enfermedades cardiovasculares, cánceres, diabetes, defectos de nacimiento y disfunciones del sistema inmunológico y reproductivo [23].

En un estudio realizado en 2017 en el que se evalúa la toxicidad de los PPCPs y COPs: venlafaxina ansiolítica (VEN), carbamazepina antiepiléptica (CBZ), el conservante metilparabeno (MP), el antimicrobiano triclosán (TCS) y el ácido aminometilfosfónico (AMPA), en las especies acuáticas: ostra del Pacífico *Crassostrea gigas* (una especie de acuicultura líder en el mundo [24]), alga verde de agua dulce *Pseudokirchneriella subcapitata* (un importante productor primario y utilizada

en ensayos de biotoxicidad por su sensibilidad a agentes químicos [25,26]) y el crustáceo de agua dulce *Daphnia magna* (que ocupa una posición clave en la red alimentaria acuática al vincular las producciones primarias y secundarias [27]); se determinó que los compuestos por sí solos (en diferentes concentraciones) y la mezcla de los compuestos ocasionan embriotoxicidad y problemas en la metamorfosis de larvas de *C. gigas* debido a que en estas etapas se produce una formación de ejes morfológicos y reordenamiento de células. En *P. subcapitata* producen una inhibición en su crecimiento y en *D. magna* ocasionan la inhibición de su movimiento llegando a alterar funciones motoras. Además, se concluyó que TCS y AMPA fueron, las sustancias químicas más tóxicas ($CE_{50} < 1 \text{ mg.L}^{-1}$) y menos tóxicas ($CE_{50} > 50 \text{ mg.L}^{-1}$) respectivamente. Los autores mencionan también que dado el efecto tóxico observado en *C. gigas*, esta especie puede considerarse un sistema modelo para evaluar la toxicidad en aguas [28].

Caenorhabditis elegans, también se ha utilizado como un sistema modelo para evaluar la toxicidad de los DEs, dada su sensibilidad a los tóxicos. Los estudios de toxicidad llevados a cabo en 2019 han demostrado que los DEs pueden tener efectos en la fisiología y en la expresión génica de este organismo [16]. Los DEs pueden interferir con el sistema endocrino

y alterar la función fisiológica de las hormonas al imitar, bloquear o alterar el papel de las hormonas que afectan la salud de las especies humanas y animales. Los disruptores endocrinos también pueden interferir con las hormonas naturales incluso en concentraciones bajas. Un efecto directo en los peces es la aparición de cambios en las características sexuales debido a que los tejidos reproductores masculinos presentan cambios morfológicos relacionados con la feminización; dichos cambios se han encontrado en peces de agua dulce de todo el mundo [14].

E. Normativa

Debido a que los COEs se encuentran en trazas dentro del medio ambiente, especialmente en suelo y aguas, no existe una normativa específica para ellos. Sin embargo, algunos COEs específicamente los COPs han tratado de normarse, para ello se han recurrido a diferentes convenios. El principal es el Convenio de Estocolmo, que trata de proteger la salud humana y ambiental de los COPs. El Convenio consta de tres anexos, el anexo A contiene COPs que se tienen que eliminar, en el anexo B se encuentran los COPs que se deben restringir con sus respectivas excepciones (Tabla 3); y en el anexo C se mencionan los COPs (Hexaclorobenceno (HCB), Pentaclorobenceno (PeCB), Bifenilos policlorados (PCB),

Dibenzoparadioxinas y dibenzofuranos policlorados (PCDD/PCDF)) que se forman o liberan de manera no intencional por actividades antropogénicas y que deben ser tratados de acuerdo con lo mencionado en el artículo 5 del Convenio de Estocolmo. El Convenio es aplicable para los 151 países miembros, entre los que se encuentran países desarrollados con excepción de Estados Unidos, y países en vías de desarrollo como: Bolivia, Ecuador, Colombia, México, Costa Rica, entre otros.

Una de las normativas, que han adaptado las recomendaciones del convenio, es la europea que fue aprobada en 2019 con el nombre de Reglamento (UE) 2019/1021. En esta se han incluido COPs como: PFOs, PBDEs. Además, en este reglamento se han integrado algunos DEs como PCB. En ambos casos el valor máximo de concentración es 50 mg.Kg^{-1} [30]. Actualmente los riesgos ambientales que presenta la exposición a PPCPs no se encuentran normados, aun cuando las características de estos productos son conocidas y se reconocen sus posibles efectos adversos principalmente en la vida acuática [4].

NANOPARTÍCULAS PARA LA REMEDIACIÓN DE SUELOS

Los nanomateriales de ingeniería (NMI) debido a su tamaño pequeño, alta superficie específica, reactividad y la versatilidad, son considerados

Tabla 3. Anexos A y B del Convenio de Estocolmo.

Anexo	Compuesto	Excepciones
A	Aldrina	Ectoparasitocida local e insecticida.
	Alfa y beta hexaciclohexano	Ninguna
	Clordecona	Ninguna
	Dieldrina	En actividades agrícolas.
	Endrina	Ninguna
	Heptacloro	Termitocida
	Hexabromofenilo	Ninguna
	Lindano	Producto farmacéutico para la salud humana para el control de la pediculosis y la sarna como tratamiento de reserva.
	Bifenilos policlorados (PCB)	Parte II del anexo A: En equipos como transformadores, condensadores u otros: identificar, etiquetar y retirar de uso todo equipo que contenga más del 10% y 0.05% de PCB y volúmenes superiores a 5 L; y 0.005% de PCB y volúmenes superiores a 0.05 L
	Éter de tetrabromodifenilo y éter de pentabromodifenilo	Parte III del anexo A: Artículos que contengan estos componentes deberán ser eliminados o reciclados siguiendo protocolos de protección ambiental
B	DDT (1,1,1-tricloro-2,2-bis (4-clorofenil) etano)	Uso en la lucha contra los vectores de enfermedades como la malaria. Intermediario en la producción de dicofol.
	Ácido perfluorooctano sulfónico (PFOS), sus sales y fluoruro de perfluorooctano sulfonilo (PFOSF)	Parte III del anexo B: <ul style="list-style-type: none"> • Creación de imágenes ópticas • Revestimientos fotorresistentes y antirreflejantes para semiconductores • Agente decapante para semiconductores compuestos y filtros de cerámica • Fluidos hidráulicos para la aviación • Recubrimiento metálico (recubrimiento metálico duro) únicamente en sistemas en que la salida controla la entrada • Determinados dispositivos médicos (como las capas de copolímeros de etileno tetrafluoroetileno (ETFE) y la producción de ETFE radioopaco, dispositivos médicos de diagnóstico in vitro, y filtros de color CCD) • Espumas contra incendios • Cebos para el control de hormigas cortadoras de hojas de <i>Atta spp.</i> y <i>Acromyrmex spp.</i> • Insecticidas para el control de hormigas de fuego rojas importadas, y termitas • Producción de petróleo por medios químicos • Alfombras • Cuero y ropa • Textiles y tapizados • Papel y envoltorios • Revestimientos y aditivos para revestimientos • Caucho y plásticos

Adaptado de: Convenio de Estocolmo sobre contaminantes orgánicos persistentes COPs [29].



como una alternativa potencial para eliminar contaminantes recalcitrantes. Además, logran la selectividad de los contaminantes objetivo en medios ambientales complejos que pueden ser diseñados y sintetizados para que sean multifuncionales, es decir, para que puedan apuntar simultáneamente a contaminantes múltiples y mixtos. Dentro de estos se encuentran las nanopartículas (NP), las cuales incluyen en su estructura, sustancias particuladas que tienen un tamaño menor a 100 nm [31,32].

Las nanopartículas se definen como partículas ultrafinas con un tamaño de entre 1 y 100 nanómetros de diámetro [33] y se componen de tres capas: 1) *capa superficial*, la cual tiene la capacidad de fusionarse con varias moléculas pequeñas, iones metálicos, tensioactivos o polímeros; 2) *capa del caparazón*, cuyo material es totalmente diferente al del núcleo; 3) *núcleo*, parte central o NP en sí. Pueden ser utilizadas para administración de fármacos, detección de gases, captura de CO₂, remediación y más aplicaciones relacionadas [31].

Existen dos estrategias principales para fabricar nanopartículas. 1) *De arriba hacia abajo*, es decir, descomponer las piezas grandes de materiales en partículas de tamaño nanométrico mediante métodos físicos como molienda y trituración de bolas; y 2) *de abajo hacia arriba*,

es decir, para construir materiales de tamaño nanométrico a partir de entidades atómicas o moleculares. Las nanopartículas más utilizadas son las fabricadas con el segundo método [34]. Para remediación de suelos y aguas, es importante tener en cuenta tres criterios para la síntesis de nanopartículas: las nanopartículas deben ser no tóxicas; la síntesis debe evitar el uso de sustancias orgánicas tóxicas y disolventes costosos, es decir, se prefiere la síntesis basada en solución acuosa; y el proceso general debe ser simple, de bajo costo y ambientalmente benigno. Por esto, las nanopartículas más utilizadas para tratamiento ambiental se realizan a base de hierro, como nanopartículas de hierro (ZVI), sulfuro de hierro (FeS), magnetita (Fe₃O₄), fosfato de hierro (Fe₃(PO₄)₂), óxidos de metales binarios (Fe-Mn óxidos) y ZVI sulfurado (S-nZVI) [34]. Existen tres procesos principales en la remediación de suelos utilizando nanopartículas: la adsorción, transformación y fotocatalisis. La adsorción es el fenómeno de superficie que implica la unión de contaminantes en la superficie de un adsorbente. Es un proceso exotérmico mediado por interacciones superficiales e iónicas; se pueden realizar con nanopartículas de metal/óxido de metal (Me/MeONP), nanopartículas bimetalicas, nanopartículas modificadas y multicomponente. La

transformación se realiza por oxidación o reducción de contaminantes orgánicos e inorgánicos, generalmente se utiliza para eliminación de metales con nanopartículas de hierro cerovalente a nano escala (nZVI). Finalmente, en la fotocatalisis se utiliza un catalizador compuesto de materiales semiconductores que se sensibiliza primero mediante radiación visible o ultravioleta, lo que conduce a la formación de pares de electrones. Durante este proceso las moléculas de agua se

dividen en gas hidrógeno y radicales hidroxilos, que son responsables de la degradación oxidativa de los contaminantes orgánicos (Figura 3) [35].

A. Nanopartículas en remediación de metales pesados

Desde el punto de vista de toxicidad, los principales metales pesados que afectan a la matriz del suelo son: arsénico (As), cromo (Cr), cadmio (Cd), mercurio (Hg), cobre (Cu), plomo

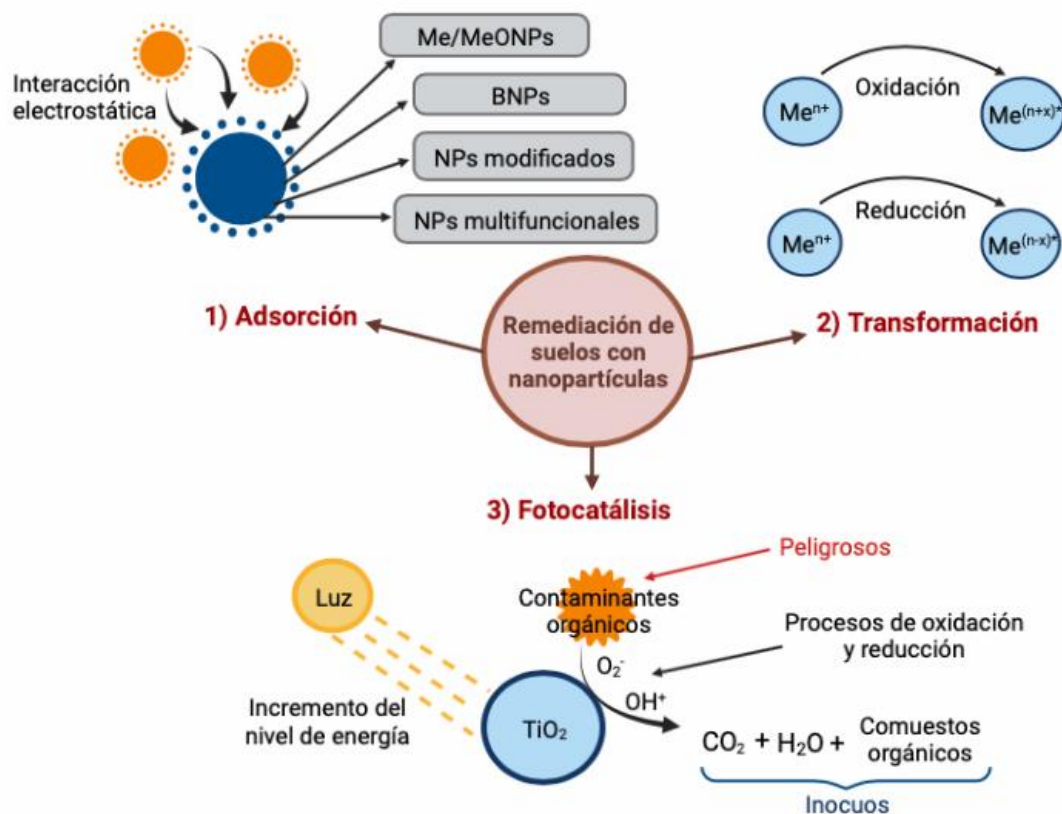


Figura 3. Mecanismos de eliminación de contaminantes orgánicos e inorgánicos mediante nanomateriales sintetizados biológicamente [35].

(Pb), cobalto (Co), zinc (Zn), níquel (Ni) y selenio (Se). También aquellos que son menos tóxicos como: oro (Au), plata (Ag), uranio (U) y antimonio (Sb). Las fuentes contaminantes de donde se los obtiene son principalmente la industria del papel, curtiduras, fábricas textiles y fertilizantes [36].

Las zeolitas provienen de fuentes naturales o sintéticas, cumplen la función de inmovilizar metales pesados y radionucleidos que se encuentren contaminando suelos, ya que aumentan el pH de estas superficies. Se ha demostrado que son capaces de adsorber Zn, Pb, Cu y Cd; reduciendo su porcentaje entre un 42 a 72%. Existen zeolitas de tipo sodio (Na) y tipo calcio (Ca), se recomienda el uso de tipo Ca si se desea plantar nuevamente en el suelo después de la descontaminación, ya que las zeolitas de tipo Na afectan negativamente el crecimiento de las plantas [37].

Las NP a base de óxido de hierro poseen características respetuosas con el medio ambiente y se obtienen a un bajo costo, un ejemplo de ello son las soluciones de nano-óxido de Hierro (nFeOx). Aunque estas no han sido estudiadas a profundidad en suelos, se ha demostrado su eficiencia en matrices como el agua. Estudios preliminares han establecido que las nFeOx son capaces de secuestrar las fracciones lábiles de metales del suelo mediante adsorción, disminuyendo su disponibilidad y

movilidad [37]. La magnetita (Fe_3O_4) tiene una gran capacidad para adsorber e inmovilizar metales como Cd y As de estas matrices. Las condiciones necesarias para que estas NP tengan su mayor eficiencia de sorción es a una temperatura de 10-20 °C y pH 6.0 [32].

Gracias a su alta reactividad y capacidad de reducción, la NP más utilizada para remediación de suelos con metales es nZVI. Su uso fue verificado cuando logró reducir la concentración de cromo hexavalente Cr (VI) a cromo trivalente Cr (III), estructura menos tóxica. Estas NP también han sido utilizadas para eliminar parcialmente Pb, Zn y U [36]. El hierro de valencia cero es un reductor fuerte, cuyo potencial de reducción es de -0.44 V; característica con la cual cualquier otro metal cuyo potencial sea mayor o positivo es inmovilizado de forma reductora por nZVI [37].

Las nZVI son utilizadas también para tratar suelos contaminados con iones metálicos como: Hg^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Ag^+ , As^{3+} , As^{5+} . Pueden actuar de dos formas, 1) La descontaminación se produce mediante la reducción de los iones a metales de valencia cero, en la superficie de los nZVI; 2) El suelo se descontamina mediante la adsorción de los iones mediante las NP. Estos procesos pueden ocurrir en simultáneo o por separado [27,38].

Aquellos NP cuya base es de fosfato, son

utilizados con frecuencia para la eliminación de metales, creando compuestos de fosfatos altamente insolubles y estables. Existen también los de base de sulfuro, útiles principalmente para tratar Hg y As; su mecanismo de acción es formar sedimentos ligados de sulfuro lo cual disminuirá la biodisponibilidad de los metales en la matriz [37].

B. Nanopartículas en remediación de pesticidas y compuestos orgánicos persistentes (COPs)

Los pesticidas y los compuestos orgánicos persistentes (COPs) tienen propiedades de bioacumulación y biomagnificación, por lo que plantean grandes riesgos de contaminación de la cadena alimentaria. Además, los pesticidas al contener compuestos de difícil degradación pueden acumularse durante años en los suelos. En cuanto a los COPs, estos representan mayor riesgo, puesto que pueden desplazarse largas distancias y acumularse en emplazamientos alejados de su fuente original [32]. Remover todos estos contaminantes resulta esencial para revitalizar suelos.

Para lograr este propósito, se utilizan generalmente la transformación con nZVI y la fotocatalisis. Contaminantes orgánicos persistentes y pesticidas como el tricloroetileno (TCE), los bifenilos policlorados (PCB), el trinitrotolueno (TNT), el

diclorodifeniltricloroetano (DDT) y el antibiótico ibuprofeno han sido eliminados eficazmente con nZVI [39].

Puntualmente, la degradación de TCE/PCBs con nZVI se realiza introduciendo las nanopartículas en el emplazamiento contaminado, donde reaccionarán con TCE/PCBs. Durante la degradación se separarán los átomos de cloro de los compuestos, formando iones cloruros y se obtendrán hidrocarburos más pequeños que continuarán degradándose con facilidad [34].

Los nZVI también pueden ser utilizados en combinación con bacterias como *Sphingomonas* sp. y compuestos como éter difenílico. Esta combinación es útil para la degradación de éteres difenílicos polibromados (PBDE). Además, la combinación de nanomateriales nZVI con remediación electrocinética, oxidación química y biorremediación ha sido útil en la remediación de sitios muy contaminados con pesticidas [40]. En la fotocatalisis, las nanopartículas actúan como catalizadores en presencia de luz y reaccionan con contaminantes químicos, es decir, pesticidas y COPs. Estos nano fotocatalizadores convierten los productos químicos nocivos presentes en estos contaminantes en moléculas más simples e inofensivas, como CO₂, N₂ y H₂O. Hasta ahora, el dióxido de titanio (TiO₂) y el óxido de zinc

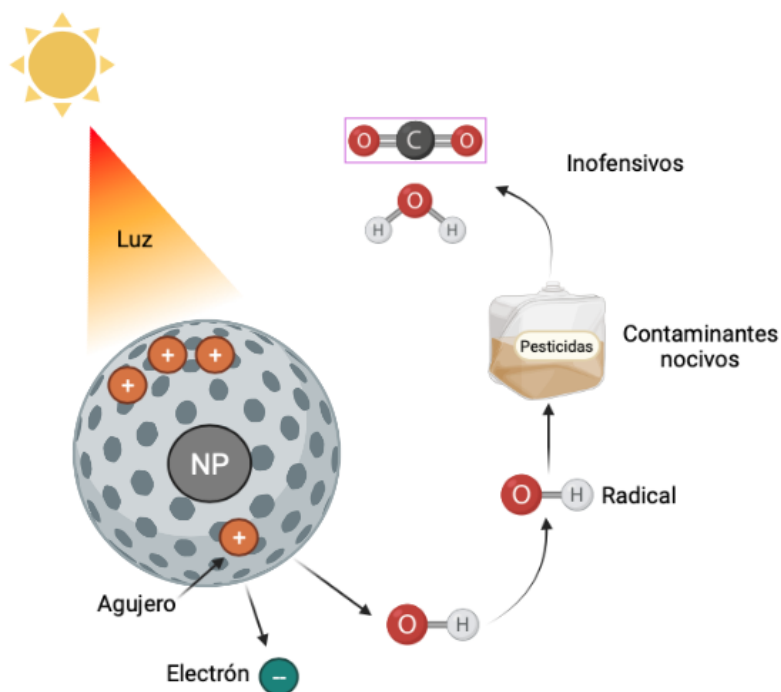


Figura 4. Proceso de degradación fotocatalítica con el uso de nanopartículas[36].

(ZnO) a nano escala se consideran buenos fotocatalizadores (Figura 4) [36].

C. Nanopartículas para el mejoramiento de la fitorremediación

La fitorremediación utiliza plantas para eliminar, degradar o contener contaminantes en medios ambientales (agua, aire, sedimentos y suelo). Las tecnologías de fitorremediación utilizadas para la contaminación del suelo se muestran en la figura 5, e incluyen fitovolatilización, fitoextracción, fitodegradación, fitoestabilización y rizodegradación. Una oportunidad emergente para mejorar la remediación de la contaminación subterránea es combinar la nanotecnología con la fitorremediación, este sinergismo permitirá

lograr la eliminación de compuestos altamente refractarios [41,42].

El uso de la fitorremediación en combinación con diferentes tecnologías, como la biorremediación microbiana y la nanotecnología, ha ganado amplia aceptación dada su mayor eficiencia y rentabilidad; esto debido a que la tecnología de fitorremediación sin combinación con otra usualmente necesita mucho tiempo, a menudo varios años, para proporcionar resultados positivos. Además, sus aplicaciones están limitadas por las condiciones climáticas, la calidad del suelo y la fitotoxicidad del contaminante. La fitorremediación con nanotecnología como adyuvante se ejemplifica en la figura 5 [36].

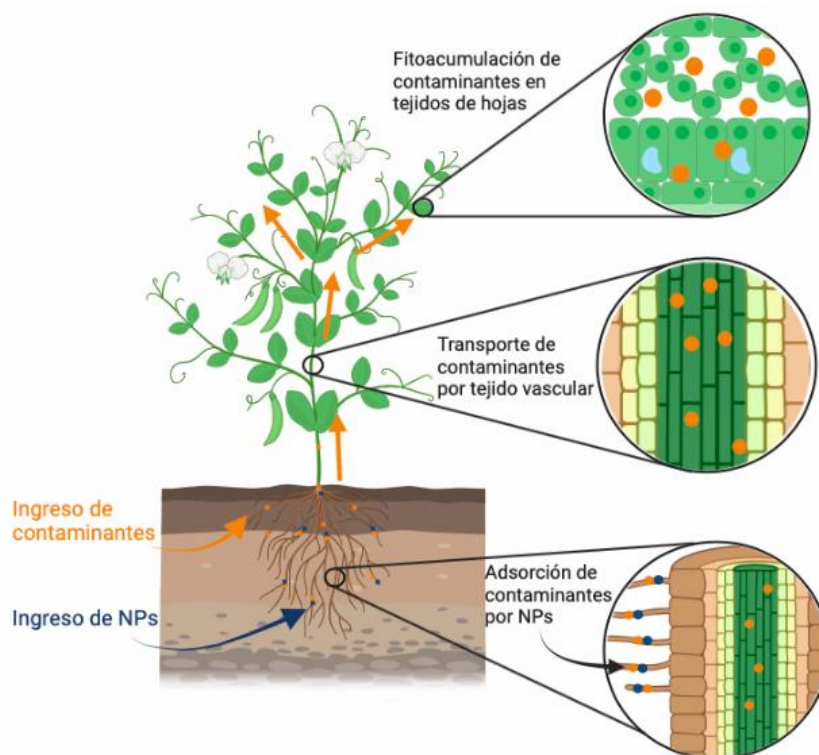


Figura 5. Uso de nanotecnología para fitorremediación de contaminantes en el suelo [4].

Los nanomateriales ayudan en la remediación del suelo dado que generalmente cubren una gran superficie específica, incluyen canales microporosos con estructuras de red y presentan niveles relativamente altos de capacidad de adsorción. Esta capacidad de adsorción permite dejar libre de metales pesados en suelos contaminados a una planta que se encuentre en crecimiento [42].

i. Efectos positivos de los nanomateriales en las plantas. La remediación de la contaminación con el uso combinado de plantas y nanomateriales involucra principalmente dos factores. Uno, implica afectar la estructura interna de las plantas con diferentes

nanomateriales, como la clorofila y los carotenoides, para promover el crecimiento de las plantas (TiO_2 en soja) [43]. Otra, implica el uso de nanomateriales combinados con plantas para adsorber metales pesados o metales similares en el suelo. Dado que los nanomateriales tienen efectos positivos en los cultivos y promueven el crecimiento de los mismos, será una buena idea utilizarlos en el futuro en concentraciones adecuadas, para el desarrollo agrícola [42].

ii. Fitorremediación facilitada por nanomateriales para la eliminación de metales pesados. La fitorremediación se utiliza ampliamente para la remediación *in situ* de

suelos contaminados con metales pesados. Un estudio del 2019 descubrió que se puede mejorar el proceso de fitorremediación de suelos contaminados con Cd, Cr, Pb, Ni y Zn, por medio de la aplicación de nanomateriales [41].

El Pb y el Cd son un ejemplo de la eficiencia de la combinación de la fitorremediación y la nanotecnología. Por un lado, se ha demostrado que el raigrás (*Lolium perenne L.*) aumenta en su eficiencia de fitoextracción de Pb cuando se aplican nanomateriales como nano-hidroxiapatita (NHAP) y nZVI. Por otro lado, se ha demostrado que las nanopartículas de TiO₂ tienen un efecto positivo en la acumulación de Cd en las plantas de soja (*Glycine max L.*), mientras que en la ramina (*Boehmeria nivea L.*), el nZVI ayuda a aumentar la acumulación de Cd en las raíces, tallos y hojas [41,43].

iii. Fitorremediación facilitada por nanomateriales para la eliminación de contaminantes orgánicos. La fitorremediación ha sido un enfoque eficaz para remediar el suelo contaminado con contaminantes orgánicos, especialmente pesticidas, hidrocarburos aromáticos policíclicos, petróleo y explosivos; es de suma importancia la eliminación de estos contaminantes debido a su toxicidad, persistencia y bioacumulación. En este contexto, se ha demostrado que la aplicación de

nanomateriales, como el fullereno o el nZVI, ha mejorado la fitorremediación de suelos contaminados con tricloroetileno, endosulfán y trinitrotolueno [41,44].

Un estudio realizado con Chittaratha (*Alpinia calcarata*) y nZVI en suelos contaminados por el plaguicida organoclorado “endosulfan”, determinó que en 7 días de tratamiento se eliminaba el 82% del contaminante. Sin embargo, al pasar los días el efecto o actividad de las NP comienza a disminuir gradualmente, por lo que se debe evaluar el tiempo óptimo al que estas deben ser reemplazadas [44].

D. Efectos negativos del uso de nanopartículas en la remediación de suelos

La liberación de NP de hierro (Fe) en concentraciones elevadas ha presentado problemas de toxicidad en aguas superficiales que pueden contaminar fuentes acuáticas, donde los peces cebras se han visto afectados, se ha observado interferencias en el desarrollo embrionario; lo que ha causado mortalidad, retraso en la eclosión y malformaciones [34].

Los nanomateriales de carbono pueden inhibir la absorción de nutrientes en algunas plantas y por lo tanto limitar su crecimiento. Además, afectan la actividad celular y proteica e inducen la producción de especies reactivas de oxígeno (ROS); lo que da lugar al estrés oxidativo, daño de ADN y peroxidación de lípidos en las plantas [16]. Un estudio del 2018, demostró que las

nanopartículas Ag, CeO₂, CO y Ni pueden trasladarse desde la raíz hasta las hojas de la albahaca (*Ocimum basilicum L.*), que al ser la parte comestible de la planta representa una evidencia de que las nanopartículas tienen la capacidad de introducirse en la cadena alimenticia [45].

Los nanomateriales también causan efectos negativos en los microorganismos presentes en los suelos remediados. Un ejemplo de ello son las nanopartículas de plata AgNPs. En bacterias Gram-negativas, las AgNPs se adhieren a la superficie de la membrana alterando las funciones de respiración y permeabilidad; además, pueden penetrar al interior de las bacterias y ocasionar daños en el DNA. Algo similar ocurre con las bacterias oxidantes de amoníaco (AOB), las AgNPs se adhieren a la

superficie de la membrana modificando su permeabilidad lo que ocasiona la pérdida de su capacidad para captar el amoníaco y consecuentemente reducen la tasa de potencial de nitrificación [46,47].

Los nanomateriales tienen efectos tóxicos sobre el medio ambiente y la cadena de nutrición; además, las altas concentraciones de nanomateriales oxidados tienen efectos tóxicos, principalmente provocan retraso en el crecimiento de las plantas, inhibición del crecimiento, entre otros. La absorción de agua y nutrientes por las hojas y raíces de las plantas muestra que diferentes partes de las plantas están sujetas a diferentes niveles de toxicidad. Las generalidades de la toxicidad en plantas se muestran en la figura 6 [42].

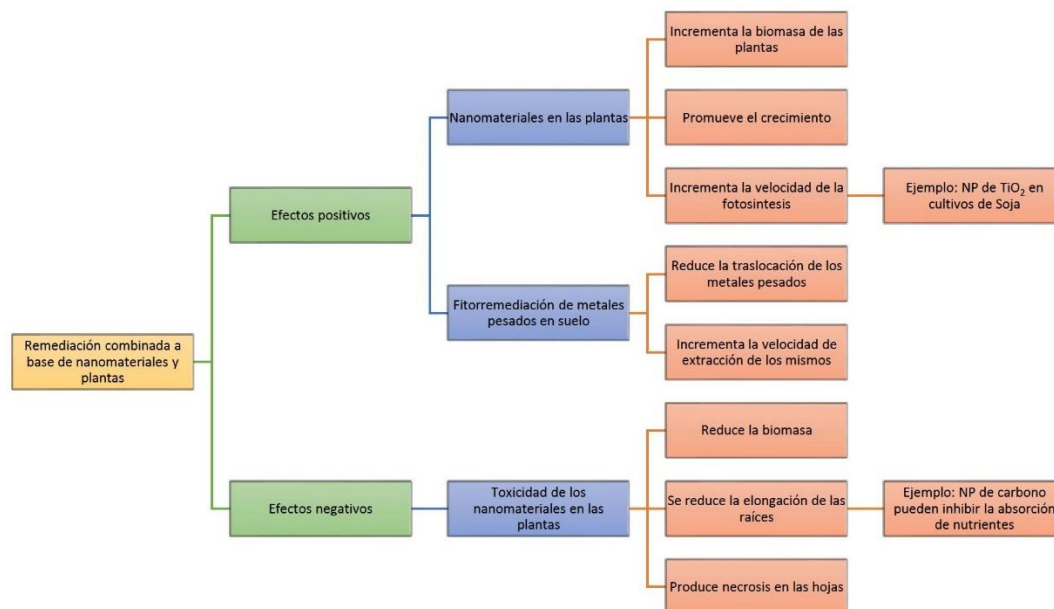


Figura 6. Efectos positivos y negativos de la aplicación de nanomateriales en combinación con plantas. Adaptado de [42].

Los NMI pueden ingresar a las plantas vasculares y transportarse dentro de ellas por las siguientes rutas: 1) Poros de la pared celular, 2) A través de la vía apoplástica, es decir intercambio entre la superficie de la pared celular y la membrana plasmática, 3) Por medio de los plasmodesmos, estos son canales pequeños que interaccionan entre celdas adyacentes. Las plantas tienen íntimo contacto con el suelo, agua y atmósfera; por lo que pueden recibir contaminación de estas fuentes. Además, estas son aprovechadas por las especies superiores, por lo que se acumulan a través de la cadena alimenticia [48].

Otros posibles efectos de los nanomateriales en el ecosistema del suelo incluyen: afectar la germinación de semillas de plantas, el desarrollo de raíces y brotes de plantas; influir en el crecimiento de microorganismos del suelo y distorsionar el metabolismo; mostrar efectos adversos sobre algunos animales invertebrados como caracoles, lombrices de tierra o larvas de insectos; contaminar las aguas subterráneas o el

sistema de agua potable; ser absorbido por los cultivos y posiblemente ingresar a la cadena alimentaria con un daño potencial para la salud humana [31].

En la tabla 4 se ejemplifican algunas NP que en concentraciones mayores a las mencionadas pueden presentar efectos sobre especies o cultivos celulares.

CONCLUSIONES

Las matrices ambientales, principalmente agua y aire presentan elevados índices de contaminación, especialmente por contaminantes emergentes (COEs) como los productos farmacéuticos y de cuidado personal (PPCPs), los contaminantes orgánicos persistentes (COPs) y las sustancias químicas disruptoras endócrinas (DEs), y metales pesados. Los COEs ingresan al medio ambiente por diferentes fuentes como plantas de tratamiento de aguas residuales, lixiviados de vertederos, escorrentía agrícola, aguas residuales de industrias y hospitales. Su

Tabla 4. Ejemplos de NP con su respectiva concentración y efecto [49,51]

NP	Concentración	Organismo	Efecto
NP de Ag y Cu	40 a 60 $\mu\text{g.L}^{-1}$	<i>Daphnia pulex</i>	Toxicidad -muerte
NP de Ag	2 mg.L^{-1}	<i>Pseudomonas fluorescens</i>	Inhibición del crecimiento
NP de Al_2O_3	1.10 y 40 mg.L^{-1}	Alga verde unicelular (<i>Scenedesmus obliquus</i>)	Afecta las funciones de la membrana celular e inhibe el crecimiento
	25-40 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (24h)	HMSC (células madre mesenquimales humanas)	Disminuye la viabilidad celular

remediación es vital porque estos compuestos no solo ocasionan daño en la función del ecosistema, donde se han emplazado, sino que también pueden llegar directamente a la cadena alimenticia, a través de las plantas y finalmente al humano, representando un riesgo en la salud alimentaria en general. Por ello, es necesario adoptar medidas eficientes para la remoción de estos contaminantes.

Una de las técnicas con alto interés es la nanorremediación. Esta se puede realizar mediante tres procesos principalmente: adsorción, transformación y fotocatalisis. Ayudándose de varias nanopartículas como las de hierro (nZVI), las de tiosulfato (TiO₂) y las de óxido de zinc (ZnO), se ha logrado la remoción de metales pesados y compuestos orgánicos persistentes. Además, la nanorremediación junto con la fitorremediación, han potenciado el efecto de degradación llegando a ser útiles para la remoción de pesticidas, hidrocarburos aromáticos y contaminantes refractarios. A pesar de todas las ventajas de la nanotecnología en la remediación ambiental, se han presentado efectos negativos como la contaminación de aguas superficiales representando un riesgo para los organismos habitantes de ese ecosistema, la inhibición de crecimiento y desarrollo de plantas; y el ingreso a la cadena alimentaria a través de cultivos. Por esta razón,

es necesario continuar con las investigaciones sobre esta técnica para que su aplicación genere menos riesgos y más beneficios en remediación ambiental.

CONFLICTO DE INTERESES

Los autores declaran no tener conflictos de intereses.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a Ph.D Oliva Lucía Atiaga Franco Docente de Química Ambiental de la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE.

REFERENCIAS

- [1]. Canipari R, Santis L de, Cecconi S. Female fertility and environmental pollution. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 2020;17(23):1–19.
- [2]. Bunting SY, Lapworth DJ, Crane EJ, Grima-Olmedo J, Koroša A, Kuczyńska A, *et al.* Emerging organic compounds in European groundwater. *Environmental Pollution*. 2021;269(115945):1-13.
- [3]. Reichert G, Hilgert S, Fuchs S, Azevedo JCR. Emerging contaminants and antibiotic resistance in the different environmental matrices of Latin America. *Environmental Pollution*. 2019;255.
- [4]. Ohoro CR, Adeniji AO, Okoh AI, Okoh

- OO. Distribution and chemical analysis of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the environmental systems: A review. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 2019;16(17).
- [5]. Balderacchi M, Filippini M, Gemitzi A, Klöve B, Petitta M, Trevisan M, et al. Does groundwater protection in Europe require new EU-wide environmental quality standards? *Frontiers in Chemistry*. 2014;2(JUN):1–6.
- [6]. Guerra FD, Attia MF, Whitehead DC, Alexis F. Nanotechnology for environmental remediation: Materials and applications. *Molecules*. 2018;23(7):1–23.
- [7]. Lapworth DJ, Lopez B, Laabs V, Kozel R, Wolter R, Ward R, et al. Developing a groundwater watch list for substances of emerging concern: A European perspective. *Environmental Research Letters*. 2019;14(3).
- [8]. Chopra S, Kumar D. Ibuprofen as an emerging organic contaminant in environment, distribution and remediation. *Heliyon* [Internet]. 2020;6(6):e04087. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04087>
- [9]. Al-Farsi RS, Ahmed M, Al-Busaidi A, Choudri BS. Translocation of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) into plant tissues: A review. *Emerging Contaminants* [Internet]. 2017;3(4):132–7. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2018.02.001>
- [10]. Krasnobaev A, ten Dam G, Boerrigter-Eenling R, Peng F, van Leeuwen SPJ, Morley SA, *et al.* Legacy and Emerging Persistent Organic Pollutants in Antarctic Benthic Invertebrates near Rothera Point, Western Antarctic Peninsula. *Environmental Science and Technology*. 2020;54(5):2763–71.
- [11]. Lofrano G, Libralato G, Meric S, Vaiano V, Sacco O, Venditto V, et al. Occurrence and potential risks of emerging contaminants in water [Internet]. *Visible Light Active Structured Photocatalysts for the Removal of Emerging Contaminants*. Elsevier Inc.; 2020. 1–25. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-818334-2.00001-8>
- [12]. Akhbarizadeh R, Dobaradaran S, Schmidt TC, Nabipour I, Spitz J. Worldwide bottled water occurrence of emerging contaminants: A review of the recent scientific literature. *Journal of Hazardous Materials* [Internet]. 2020;392(2020):122271. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122271>
- [13]. Gomes IB, Maillard JY, Simões LC, Simões M. Emerging contaminants affect the microbiome of water systems—strategies for their mitigation. *npj Clean Water* [Internet]. 2020;3(1). Available from: <http://dx.doi.org/10.1038/s41545-020-00086-y>
- [14]. Pinos V, Esquivel G, Cipriani I, Mora E,

- Cisneros J, Alvarado A, et al. Emerging Contaminants in Trans-American Waters. *Revista Ambiente e Agua* [Internet]. 2019;14(6):e2436. Available from: 10.4136/ambi-agua.2436
- [15]. Reinoso Carrasco J del C, Serrano Delgado CY, Orellana Cobos DF. Contaminantes emergentes y su impacto en la salud. *Rev Fac Cienc Méd Univ Cuenca*. 2017;35(2):55–9.
- [16]. Chen H, Wang C, Li H, Ma R, Yu Z, Li L, et al. A review of toxicity induced by persistent organic pollutants (POPs) and endocrine-disrupting chemicals (EDCs) in the nematode *Caenorhabditis elegans*. *Journal of Environmental Management* [Internet]. 2019;237(February):519–25. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.02.102>
- [17]. Cabrerizo A, Muir DCG, de Silva AO, Wang X, Lamoureux SF, Lafrenière MJ. Legacy and Emerging Persistent Organic Pollutants (POPs) in Terrestrial Compartments in the High Arctic: Sorption and Secondary Sources. *Environmental Science and Technology*. 2018;52(24):14187–97.
- [18]. Choo G, Wang W, Cho HS, Kim K, Park K, Oh JE. Legacy and emerging persistent organic pollutants in the freshwater system: Relative distribution, contamination trends, and bioaccumulation. *Environment International* [Internet]. 2020;135(December 2019):105377. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105377>
- [19]. Farré M, Kantiani L, Petrovic M, Pérez S, Barceló D. Achievements and future trends in the analysis of emerging organic contaminants in environmental samples by mass spectrometry and bioanalytical techniques. *Journal of Chromatography A* [Internet]. 2012;1259:86–99. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2012.07.024>
- [20]. Real Academia Española [REA]. *Diccionario* [Internet]. 2021. Available from: <https://dle.rae.es/diccionario>
- [21]. T. Zacharia J. Degradation Pathways of Persistent Organic Pollutants (POPs) in the Environment. In: *Persistent Organic Pollutants*. 2019. p. 17–29.
- [22]. Vumazonke S, Khamanga SM, Ngqwala NP. Detection of pharmaceutical residues in surface waters of the Eastern Cape Province. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 2020;17(11):1–13.
- [23]. Guo W, Pan B, Sakkiah S, Yavas G, Ge W, Zou W, et al. Persistent organic pollutants in food: Contamination sources, health effects and detection methods. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 2019;16(22):10–2.



- [24]. Mottier A, Kientz-Bouchart V, Serpentine A, Lebel JM, Jha AN, Costil K. Effects of glyphosate-based herbicides on embryo-larval development and metamorphosis in the Pacific oyster, *Crassostrea gigas*. *Aquatic Toxicology* [Internet]. 2013;128–129:67–78. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.aquatox.2012.12.002>
25. Blaise C, Vasseur P. Algal microplate toxicity test. *Small-Scale Freshwater Toxicity Investigations: Volume 1 - Toxicity Test Methods*. 2005;1:137–79.
26. Soto P, Gaete H, Hidalgo ME. Evaluación de la actividad de la catalasa, peroxidación lipídica, clorofila-a y tasa de crecimiento en la alga verde de agua dulce *Pseudokirchneriella subcapitata* expuesta a cobre y zinc. *Latin American Journal of Aquatic Research*. 2011;39(2):280–5.
27. Miner BE, de Meester L, Pfrender ME, Lampert W, Hairston NG. Linking genes to communities and ecosystems: *Daphnia* as an ecogenomic model. *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences*. 2012;279(1735):1873–82.
28. di Poi C, Costil K, Bouchart V, Halm-Lemeille MP. Toxicity assessment of five emerging pollutants, alone and in binary or ternary mixtures, towards three aquatic organisms. *Environmental Science and Pollution Research*. 2018;25(7):6122–34.
- [29]. Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente. Convenio de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes (COP). *Climate Change 2013 - The Physical Science Basis* [Internet]. 2010;53:1–30. Available from: <http://ebooks.cambridge.org/ref/id/CBO9781107415324A009%5Cnhttp://arxiv.org/abs/1011.1669%5Cnhttp://dx.doi.org/10.1088/1751-8113/44/8/085201>
- [30]. European Commission. Regulation (EU) 2019/1021 of the European Parliament and of the Council of 20 June 2019 on persistent organic pollutants (recast). *Official Journal of the European Union*. 2019;L169(850):45–77.
- [31]. Khan I, Saeed K, Khan I. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arabian Journal of Chemistry* [Internet]. 2019;12(7):908–31. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.011>
- [32]. Qian Y, Qin C, Chen M, Lin S. Nanotechnology in soil remediation – applications vs. implications. *Ecotoxicology and Environmental Safety* [Internet]. 2020;201(May):110815. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110815>
- [33]. Mohajerani A, Burnett L, Smith J v., Kurmus H, Milas J, Arulrajah A, *et al.*

Nanoparticles in construction materials and other applications, and implications of nanoparticle use. *Materials*. 2019;12(19):1–25.

[34]. Cai Z, Zhao X, Duan J, Zhao D, Dang Z, Lin Z. Remediation of soil and groundwater contaminated with organic chemicals using stabilized nanoparticles: Lessons from the past two decades. *Frontiers of Environmental Science and Engineering*. 2020;14(5):84.

[35]. Das S, Chakraborty J, Chatterjee S, Kumar H. Prospects of biosynthesized nanomaterials for the remediation of organic and inorganic environmental contaminants. *Environmental Science: Nano*. 2018;5(12):2784–808.

[36]. Bakshi M, Abhilash PC. Nanotechnology for soil remediation: Revitalizing the tarnished resource [Internet]. *Nano-Materials as Photocatalysts for Degradation of Environmental Pollutants: Challenges and Possibilities*. Elsevier Inc.; 2019. 345–370. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-818598-8.00017-1>

[37]. Altieri M a, Nicholls CI. Sustainable Agriculture Reviews [Internet]. Vol. 11, *Sustainable Agriculture Reviews*. 2012. 1–29. Available from: <http://link.springer.com/10.1007/978-94-007-5449-2>

[38]. O’Carroll D, Sleep B, Krol M, Boparai H, Kocur C. Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation. *Advances in Water Resources* [Internet]. 2013;51:104–22. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.advwatres.2012.02.005>

[39]. Huang D, Qin X, Peng Z, Liu Y, Gong X, Zeng G, *et al.* Nanoscale zero-valent iron assisted phytoremediation of Pb in sediment: Impacts on metal accumulation and antioxidative system of *Lolium perenne*. *Ecotoxicology and Environmental Safety* [Internet]. 2018;153:229–37. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.01.060>

[40]. Vázquez-Núñez E, Molina-Guerrero CE, Peña-Castro JM, Fernández-Luqueño F, de la Rosa-Álvarez MG. Use of nanotechnology for the bioremediation of contaminants: A review. *Processes*. 2020;8(7):1–17.

[41]. Song B, Xu P, Chen M, Tang W, Zeng G, Gong J, *et al.* Using nanomaterials to facilitate the phytoremediation of contaminated soil. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* [Internet]. 2019;49(9):791–824. Available from: <https://doi.org/10.1080/10643389.2018.1558891>

[42]. Zhu Y, Xu F, Liu Q, Chen M, Liu X, Wang Y, *et al.* Nanomaterials and plants:



Positive effects, toxicity and the remediation of metal and metalloid pollution in soil. *Science of the Total Environment* [Internet]. 2019;662:414–21. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.234>

[43]. Singh J, Lee BK. Effects of Nano-TiO₂ particles on bioaccumulation of ¹³³Cs from the contaminated soil by Soybean (*Glycine max*). *Process Safety and Environmental Protection* [Internet]. 2018;116:301–11. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.02.016>

[44]. Singh J, Lee BK. 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* [Internet]. 2016;170:88–96. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.01.015>

[45]. Puthenveedu H, Pillai S, Kottekottil J. Nano-Phytotechnological Remediation of Endosulfan Using Zero Valent Nanoparticles. *Journal of Environmental Protection*. 2016;7(April):734–44.

[46]. Vittori Antisari L, Carbone S, Bosi S, Gatti A, Dinelli G. Engineered nanoparticles effects in soil-plant system: Basil (*Ocimum basilicum* L.) study case. *Applied Soil Ecology* [Internet]. 2018;123(January):551–60. Available from:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsoil.2018.01.007>

[47]. Courtois P, Rorat A, Lemiere S, Guyoneaud R, Attard E, Levard C, *et al.* Ecotoxicology of silver nanoparticles and their derivatives introduced in soil with or without sewage sludge: A review of effects on microorganisms, plants and animals. *Environmental Pollution*. 2019;253:578–98.

[48]. Ochoa SA, Erosa G, Vega D, Nevárez V. Amonio-Oxidases Bacterianas y Arqueales Involucradas En El Ciclo Del Nitrógeno. *Terra Latinoamericana*. 2015;33(3):233–45.

[49]. Miralles P, Church TL, Harris AT. Toxicity, uptake, and translocation of engineered nanomaterials in vascular plants. *Environmental Science and Technology*. 2012;46(17):9224–39.

[50]. Ramanathan A. Toxicity of nanoparticles_ challenges and opportunities. *Applied Microscopy*. 2019;49(1).

[51]. Bahadar H, Maqbool F, Niaz K, Abdollahi M. Toxicity of nanoparticles and an overview of current experimental models. *Iranian Biomedical Journal*. 2016;20(1):1–11.

[52]. Carocci A, Catalano A, Lauria G, Sinicropi MS, Genchi G. Brief History of the Development of the Transfusion Service. How to Recruit Voluntary Donors in the Third World? 2015;238(December):22–8.