EVALUACIÓN DE LA EFICIENCIA DE REMOCIÓN DE PESTICIDAS ORGANOCLORADOS APLICANDO DESHALOGENACIÓN Y OXIDACIÓN EN UN SUELO CONTAMINADO POR LA ACTIVIDAD ALGODONERA EN EL MUNICIPIO DE AGUSTÍN CODAZZI- CESAR

SHIRLEY YULIETH AVILA MARIN

UNIVERSIDAD PONTIFICIA BOLIVARIANA SECCIONAL BUCARAMANGA

ESCUELA DE INGENIERÍAS

FACULTAD DE INGENIERÍA AMBIENTAL

BUCARAMANGA

2015

EVALUACIÓN DE LA EFICIENCIA DE REMOCIÓN DE PESTICIDAS ORGANOCLORADOS APLICANDO DESHALOGENACIÓN Y OXIDACIÓN EN UN SUELO CONTAMINADO POR LA ACTIVIDAD ALGODONERA EN EL MUNICIPIO DE AGUSTÍN CODAZZI- CESAR

SHIRLEY YULIETH AVILA MARIN

Trabajo de grado como requisito para optar

al título de Ingeniera Ambiental

DIRECTORA

PhD. SANDRA N. CORREA

UNIVERSIDAD PONTIFICIA BOLIVARIANA SECCIONAL
BUCARAMANGA

ESCUELA DE INGENIERÍAS

FACULTAD DE INGENIERÍA AMBIENTAL

BUCARAMANGA

2015

Nota de aceptación

Presidente del Jurado

Jurado

Jurado

Bucaramanga, Julio de 2015.

Dedicado a Dios, a mis padres y a mis hermanos por ser mi mayor motivación en la vida y apoyo en mi formación profesional.

Shirley Yulieth Avila Marín.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco en primera instancia a Dios por todas las bendiciones que me ha regalado, por permitirme culminar mi pregrado, por ser mi guía y fortaleza siempre en cada paso que doy de la vida. A mis padres, por todos sus sacrificios y apoyo incondicional, y a mis hermanos porque son mi mayor motivación.

De manera especial ofrezco mis agradecimientos a mi directora Sandra N. Correa, por sus orientaciones y paciencia brindada, a la docente Maria Kopytko pues también hizo parte de este proceso como guía; a mi compañero y principal colaborador en mis días de laboratorio Fabian Solano, a Naydu Villamizar y a todo el personal del laboratorio de análisis químico de agua residual de la UPB, sin su apoyo no hubiese sido posible este logro.

Agradezco a los docentes de la facultad de ingeniería ambiental por proveerme las herramientas para alcanzar este logro. Doy gracias en especial a mi amiga Angela Plata Escobar porque estuvo conmigo desde siempre en mi experiencia universitaria, compartiendo cada momento; agradezco a Juan Carlos Serrano, porque hizo que la vida en la u fuera especial, a mi amiga Nathalia Caicedo y a todos las personas con las que compartí, compañeros y amigos.

CONTENIDO

Pag.

INTRODUCCIÓN **17**

1. **OBJETIVOS** **18**

1.1. Objetivo General 18

1.2. Objetivos Específicos 18

2. **MARCO TEÓRICO** **19**

2.1. EL SUELO 19

2.1.1. Formación y composición. 19

2.2. Propiedades físicas del suelo 20

2.2.1. Textura de los suelos. 21

2.2.2. Porosidad en suelos. 22

2.2.3. Permeabilidad en el suelo. 23

2.2.4. Infiltración en el suelo. 24

2.2.5. Humedad del suelo. 25

2.2.6. Capacidad de campo del suelo. 25

2.2.7. Densidad real del suelo. 25

2.2.8. Densidad aparente de los suelos. 26

2.3. Propiedades químicas del suelo 27

2.3.1. Capacidad de intercambio catiónico del suelo. 28

2.3.2. Materia Orgánica de los suelos 28

2.3.3. pH del suelo. 29

2.3.4. Conductividad eléctrica en suelos. 31

2.3.5. Nutrientes en suelos.. 31

2.4. Pesticidas 32

2.4.1. Pesticidas Organoclorados.. 33

2.5. Técnica de Deshalogenación Química 36

2.6. Técnica de Oxidación Química 40

3. **METODOLOGÍA 44**

3.1. Etapa preliminar. Muestreo de suelo en la zona de interés 45

3.2. Etapa 1. Análisis de la caracterización fisicoquímica del suelo 46

3.2.1. Determinación de los pesticidas organoclorados 48

3.3. Etapa 2. Aplicación de las técnicas deshalogenación y oxidación de manera consecutiva 48

3.3.1. Deshalogenación Química 49

3.3.2. Oxidación Química 52

3.4. Etapa 3. Determinación de la eficiencia de remoción de las técnicas deshalogenación y oxidación 55

4. **ANALISIS DE RESULTADOS 56**

4.1. Análisis de la caracterización fisicoquímica del suelo 56

4.1.1. Textura del suelo contaminado.. 56

4.1.2. Densidad real del suelo contaminado 59

4.1.3. Densidad aparente del suelo contaminado 60

4.1.4. Porosidad total del suelo contaminado 61

4.1.5. Humedad del suelo contaminado 62

4.1.6. Capacidad de campo y pérdida de humedad del suelo contaminado 64

4.1.7. pH del suelo contaminado. 66

4.1.8. Conductividad eléctrica del suelo contaminado. 67

4.1.9. Capacidad de intercambio catiónico del suelo contaminado.. 67

4.1.10. Carbono orgánico y Materia orgánica del suelo contaminado.. 68

4.1.11. Nutrientes del suelo contaminado..... 70

4.1.12. Determinación de los pesticidas organoclorados presentes en el suelo..72

4.2. Aplicación de las técnicas deshalogenación y oxidación de manera consecutiva. 75

4.2.1. Deshalogenación química..... 75

4.2.2. Oxidación química. 84

4.3. Determinación de la eficiencia de remoción de las técnicas deshalogenación y oxidación..... 92

5. CONCLUSIONES 96

6. RECOMENDACIONES..... 97

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS 98

8. ANEXOS..... 102

LISTA DE TABLAS

Pag.

Tabla 1. Clasificación de las partículas del suelo..... 21

Tabla 2. Clasificación del suelo según su porcentaje de porosidad total 23

Tabla 3. Variación de la permeabilidad según la textura 24

Tabla 4. Permeabilidad media según clasificaciones textural del suelo..... 24

Tabla 5. Relación entre la densidad aparente del suelo y la textura..... 27

Tabla 6. Estimativo de la cantidad de cationes intercambiables en el suelo..... 28

Tabla 7. Clasificación de los suelos según el valor de pH 30

Tabla 8. Clasificación de los OC según su estructura química 35

Tabla 9. Métodos empleados para análisis fisicoquímico del suelo..... 47

Tabla 10. Diseño Factorial 22 para la deshalogenación química..... 51

Tabla 11. Diseño Factorial 2^2 para la oxidación química. 54

Tabla 12. Porcentajes de las partículas texturales del suelo 56

Tabla 13. Porcentaje de partículas tamizadas para la determinación de la granulometría del suelo 58

Tabla 14. Determinación de la densidad real del suelo 60

Tabla 15. Determinación de la densidad aparente de suelo 61

Tabla 16. Determinación de la porosidad total del suelo 62

Tabla 17. Determinación de la humedad gravimétrica (%HG) 63

Tabla 18. Determinación de la humedad volumétrica del suelo..... 64

Tabla 19. Determinación de la humedad gravimétrica del suelo a capacidad de campo. 65

Tabla 20. Determinación del pH en el suelo 66

Tabla 21. Determinación de la conductividad eléctrica del suelo 67

Tabla 22. Capacidad de intercambio catiónico del suelo 68

Tabla 23. Determinación de carbono orgánico y materia orgánica del suelo 69

Tabla 24. Interpretación del porcentaje de Materia Orgánica (MO) 69

Tabla 25. Determinación de nitrógeno orgánico, nitrógeno total y fósforo en el suelo. 70

Tabla 26. Clasificación del suelo según el Nitrógeno Total (%) 70

Tabla 27. Clasificación del suelo según el contenido de Fósforo 71

Tabla 28. Determinación inicial de los pesticidas organoclorados 73

Tabla 29. Determinación de cloruros en el suelo a diferentes concentraciones de Bicarbonato de Sodio ($NaHCO_3$). 75

Tabla 30. Concentración de compuestos organoclorados aplicando deshalogenación química 78

Tabla 31. Diseño 2^2 para la deshalogenación del 4,4´DDE 80

Tabla 32. Diseño 2^2 para la deshalogenación del 4,4´DDD 82

Tabla 33. Diseño 2^2 para la deshalogenación del 4,4´DDT 83

Tabla 34. Concentración inicial de los OC para aplicación de la oxidación química 84

Tabla 35. Determinación de la concentración de KMnO4 para el diseño 2^2 85

Tabla 36. Determinación del factor tiempo para muestra con KMnO4 [0.01%] 86

Tabla 37. Determinación del factor tiempo para la muestra con KMnO4 [0.25%] 86

Tabla 38. Concentración de compuestos OC aplicando oxidación química 87

Tabla 39. Diseño 2^2 para la oxidación del 4,4´-DDE 89

Tabla 40. Diseño 2^2 para la oxidación del 4,4´-DDD 90

Tabla 41. Diseño 2^2 para la oxidación del 4,4´-DDT 91

LISTA DE ECUACIONES

Pag.

Ecuación 1. Fórmula de la densidad real del suelo 60

Ecuación 2. Fórmula de la densidad aparente en el suelo 61

Ecuación 3. Fórmula de la porosidad total en el suelo 62

Ecuación 4. Fórmula de la humedad gravimétrica del suelo 63

Ecuación 5. Fórmula de la humedad volumétrica del suelo 63

Ecuación 6. Fórmula de diferencia de pH en el suelo 66

Ecuación 7. Fórmula de materia orgánica en el suelo 68

Ecuación 8. Fórmula del efecto principal de la concentración de bicarbonato de sodio 79

Ecuación 9. Fórmula del efecto principal de la velocidad de flujo 79

Ecuación 10. Fórmula del efecto de la interacción de la concentración de bicarbonato de sodio y la velocidad de flujo 80

LISTA DE FIGURAS

Pag.

Figura 1. Componentes de un suelo con buena calidad 20

Figura 2. Triangulo textural según USDA 22

Figura 3. Estructura química de algunos organoclorados 34

Figura 4. Estructura química del DDT y sus principales metabolitos. 34

Figura 5. Proceso de la deshalogenación por descomposición catalizada por bases. 37

Figura 6. Esquema de oxidación química en suelos contaminados..... 41

Figura 7. Esquema general de la metodología aplicada.**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 8. Muestreo en la zona y extracción del suelo 46

Figura 9. Montaje deshalogenación 50

Figura 10. Montaje oxidación química con KMnO4..... 53

Figura 11. Clasificación del suelo según triangulo textural 57

Figura 12. Curva granulométrica del suelo 58

Figura 13. Curva de pérdida de humedad. 65

Figura 14. Curva de patrones para la detección de pesticidas organoclorados.... 74

Figura 15. Variación de cloruros en suelo según el factor velocidad de flujo..... 77

Figura 16. Concentración de la muestra NaHCO3 [0.5%]-Fmax por GC/MS 79

Figura 17. Reacciones sugeridas en el proceso de deshalogenación**¡Error! Marcador no defi**

Figura 18. Concentración de la muestra KMnO4 [0.01%] a cuatro días por GC/MS88

Figura 19. Variación de la concentración de los Pesticidas organoclorados durante el tratamiento químico..... 93

Figura 20. Porcentaje de remoción de los OC aplicando la deshalogenación 94

Figura 21. Porcentaje de remoción de los OC aplicando la oxidación 95

LISTA DE ANEXOS

Pag.

Anexo A. Diseños 2^2 para la deshalogenación del Endrín y trans-Clordano 102

Anexo B. Diseño 2^2 para la oxidación del trans-Clordano y Endrín 104

RESUMEN GENERAL DE TRABAJO DE GRADO

TITULO:	Evaluación de la eficiencia de remoción de pesticidas organoclorados aplicando deshalogenación y oxidación en un suelo contaminado por la actividad algodonera en el Municipio de Agustín Codazzi- Cesar.
AUTOR(ES):	Shirley Yulieth Avila Marín
FACULTAD:	Facultad de Ingeniería Ambiental
DIRECTOR(A):	Sandra N. Correa Torres

RESUMEN

La deshalogenación y oxidación química, resultan ser opciones rápidas y eficientes para la remediación de suelos contaminados por plaguicidas organoclorados, sin embargo su aplicación requiere equipos de alta tecnología. En el presente estudio se evaluó la eficiencia en remoción de organoclorados presentes en un suelo contaminado de pesticidas mediante ensayos a escala de laboratorio aplicando estas técnicas de maneras secuenciales y acopladas a un diseño factorial 22 para su optimización. El suelo de estudio fue colectado en una zona algodonera del municipio de Agustín Codazzi, Cesar y fueron analizadas sus características fisicoquímicas. Los resultados del análisis del suelo corresponden a un suelo franco, con pH neutro, CIC media y bajo contenido de humedad. Al suelo caracterizado se le aplico la técnica de deshalogenación agregando el NaHCO3 en solución a diferentes concentraciones y velocidades, posteriormente se implementó la técnica oxidación aplicando el KMnO4 a diferentes soluciones y tiempos de reacción. Las remociones de los organoclorados se encuentran en el rango del 32.7% y 85.4% de compuestos como 4, 4'-DDT, 4,4'-DDD, 4,4-DDE, trans-Clordano y Endrín, detectados por análisis de cromatografía de gases (GC/MS).

PALABRAS CLAVES:

Deshalogenación, oxidación, pesticidas organoclorados, diseño factorial 2^2.

GENERAL SUMMARY OF WORK OF GRADE

TITLE:	Evaluation of the efficiency removal of organochlorine pesticides by applying dehalogenation and oxidation in a soil contaminated by the cotton production in Agustín Codazzi, Cesar municipality.
AUTHOR(S):	Shirley Yulieth Avila Marín
FACULTY:	Facultad de Ingeniería Ambiental
DIRECTOR:	Sandra N. Correa Torres

ABSTRACT

Dehalogenation and chemical oxidation happens to be a fast and efficient method for remediating soils contaminated with organochlorine pesticides. However its application requires high-tech equipment. The aim of this project is to evaluate the efficiency of organochlorine removal by this technique under laboratory conditions, in a soil contaminated by pesticides applying these techniques sequentially and combined in a 22 factorial design for optimization. The soil of this study was collected in cotton crop zone in Agustin Codazzi municipality, Colombia, and its physical properties were measured. The results for soil analysis correspond to a loam soil with a neutral pH value, medium CIC and low moisture content. Dehalogenation technique was applied on the contaminated soil by adding NaHCO3 in solution at different concentrations and rates, subsequently oxidation technique was implemented by applying a solution of KMnO4 at different concentration and reaction times. Organochlorine were detected by gas chromatography analysis (GC / MS) and its removals were between 32.7% - 85.4% of compounds such as 4, 4'-DDT, 4,4'-DDD, 4,4-DDE, trans-Clordane y Endrin.

KEYWORDS:

Dehalogenation, chemical oxidation, organochlorine pesticides, 2^2 factorial design.

INTRODUCCIÓN

Los pesticidas organoclorados son compuestos orgánicos cuya principal característica es la resistencia a la degradación biológica y persistencia en el ambiente- COPs (Iwate et al., 1994). Estos pesticidas han sido ampliamente utilizados en las últimas décadas para el control de plagas en la industria y la agricultura, actualmente se encuentren distribuidos en ambientes terrestre y acuático como resultado de su persistencia y uso excesivo.

En Colombia, en el municipio de Agustín Codazzi, Cesar siguen manifiestos en el ambiente de compuestos organoclorados empelados en el cultivo de algodón entre los años 60s y 80s. A principio los años 90s esta actividad agrícola decayó por múltiples razones como el fenómeno del niño, inclusión de cultivos ilícitos y la crisis económica que atravesaba el país en esa época (Barrios, 2013), este suceso además de pérdidas económicas, acarreó la contaminación del recurso suelo debido al enterramiento e inadecuada disposición de los agroquímicos restantes (en especial pesticidas organoclorados) en los terrenos adyacentes a las zonas de cultivo (CORPOCESAR, 1997). Adicionalmente el enterramiento de estos pesticidas generó problemas de salud pública con el aumento de casos de cáncer y enfermedades congénitas, a tal punto que el municipio de Agustín Codazzi fue considerado como una de las ciudades con mayor índice de cáncer en el país (Rodríguez, 1999).

En la actualidad, gran parte de la zona afectada, se encuentra en abandono y olvido por parte del municipio y aun cuando existen estudios sobre el grado de contaminación del suelo y sus efectos, no se ha efectuado ninguna alternativa de solución a la problemática. Por esta razón, en el presente proyecto se desarrolló un tratamiento químico (a escala de laboratorio) con el fin remover compuestos organoclorados presentes en el suelo.

1. OBJETIVOS

1.1. Objetivo General

Evaluar la eficiencia de remoción de pesticidas organoclorados aplicando deshalogenación y oxidación en un suelo contaminado por la actividad algodonera en el municipio de Agustín Codazzi - Cesar.

1.2. Objetivos Específicos

- Analizar los resultados de la caracterización fisicoquímica de los suelos contaminados con pesticidas organoclorados en la zona de estudio.

- Optimizar el proceso de degradación de los pesticidas organoclorados en el suelo de interés aplicando las técnicas deshalogenación y oxidación de manera consecutiva.

- Determinar la eficiencia de remoción de las técnicas deshalogenación y oxidación.

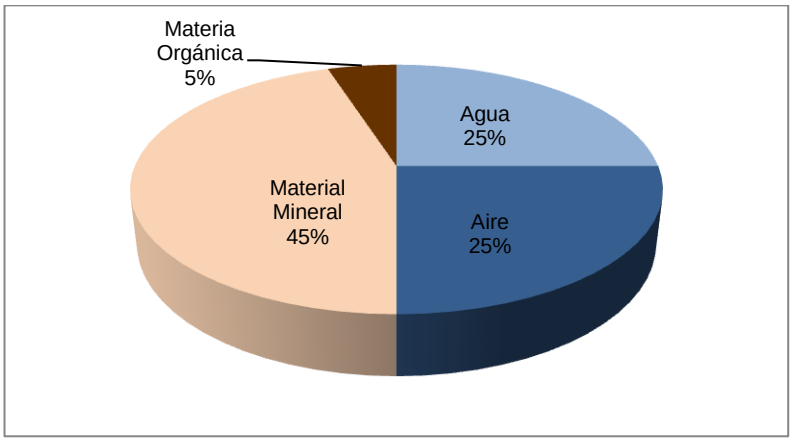
2. MARCO TEÓRICO

2.1. EL SUELO

2.1.1. Formación y composición. El vocablo suelo deriva del latín *solum* que significa piso y se define como la capa superior de la tierra donde se desarrollan las raíces de las plantas. Su formación es el resultado del proceso que se lleva a cabo en la naturaleza a lo largo de millones de años conocido como *meteorización*, donde el material parental o roca madre se erosiona (por factores químicos, físicos y biológicos) y se transforma paulatinamente en partículas más pequeñas. Estas partículas van formando una capa superficial que junto a la acción del clima, los organismos vivos, el relieve y el tiempo van formando este recurso natural, de ahí se justifica la diversidad de suelo presentes en las diferentes regiones del mundo. Existen suelos con espesor delgado y otros hasta más de tres metros de profundidad (suelos desarrollados), producto de la continua evolución (Porta et al 2003).

Aún cuando los suelos pueden llegar a ser tan variados de un lugar a otro por los factores de formación anteriormente nombrados, su función principal es soportar la vegetación y brindar los nutrientes necesarios para el desarrollo de las plantas. Los componentes que hacen parte del suelo son cuatro: materia mineral, materia orgánica, aire y agua (Huerta, 2010). La figura 1 representa los porcentajes recomendados de dichos componentes para un suelo.

Figura 1. Componentes de un suelo con buena calidad



Fuente. http://goo.gl/PqudXo.

La mitad del volumen total de un suelo de buena calidad está compuesto por el material mineral y la materia orgánica, donde el material mineral es una mezcla de roca desintegra con carácter inorgánico y la materia orgánica o humus son restos descompuestos de la vida animal y vegetal. Aunque la materia orgánica solo constituye una pequeña parte de la fase solida es fundamental debido a que es una fuente de nutrientes vegetales que contribuyen a la fertilidad y determina la capacidad del suelo para retener agua. La otra mitad son espacios porosos donde circula aire y agua entre las partículas sólidas, el aire es la fuente de oxígeno y dióxido de carbono necesario para que vivan en el suelo la mayoría de las plantas y microorganismos y el agua como elemento esencial para la vida. Cabe resaltar que el agua también contiene sustancias minerales, oxígeno (O_2) y dióxido de carbono (CO_2) en disolución (Navarro, 2001).

2.2. PROPIEDADES FÍSICAS DEL SUELO

Las propiedades físicas del suelo son las condiciones a las que el hombre está sujeto para darle uso al suelo, tienen que ver con aspectos como la facilidad de penetración de las raíces, la aireación, el almacenamiento de agua y la retención de nutrientes. Las propiedades físicas de los suelos más representativas son: textura, infiltración, permeabilidad, porosidad, densidad aparente y densidad real, entre otras.

2.2.1. Textura de los suelos. La textura establece la proporción de las partículas del suelo, es decir el porcentaje de arena, limo y arcilla presentes en el suelo. Esta propiedad interviene como factor de fertilidad y está relacionada con la aireación, el movimiento del agua en el suelo (permeabilidad o infiltración) y la capacidad de retención de humedad, así como las condiciones de labranza (FAO, 2015).

El tamaño de las partículas varia de un grupo a otro, las partículas más pequeñas son la *arcilla*s con diámetros menores de 0.002 mm, seguido de los *limos* con diámetros entre 0.002 y 0.05 mm y las más grandes son la *arenas* con tamaño de las partículas mayores a 0.05 mm. Así mismo dentro de las arenas existe otra división donde se encuentran *arenas gruesas*, *medias*, y *finas*. La tabla 1 presenta la clasificación de las partículas del suelo.

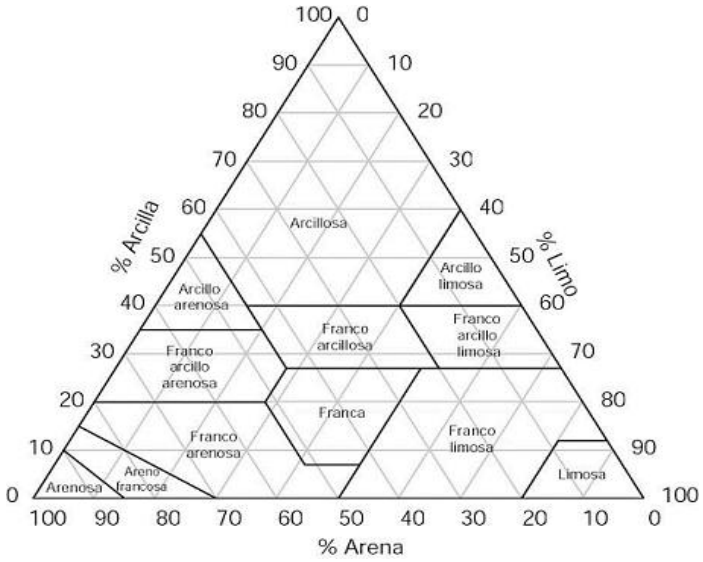
Tabla 1. Clasificación de las partículas del suelo

	Sistema del Dpto. de Agricultura de EE.UU	**Sistema internacional**
Fracción del suelo	**Diámetros límites en mm.**	**Diámetros límites en mm.**
Arena muy gruesa	2.00 – 1.00	
Arena gruesa	1.00 – 0.50	2.00 – 0.20
Arena media	0.50 – 0.25	
Arena Fina	0.25 – 0.10	0.20 – 0.02
Arena muy fina	0.10 – 0.05	
Limos	0.05 – 0.002	0.02 – 0.002
Arcilla	Menos de 0.002	Menos de 0.002

Fuente. Rucks, 2004.

El departamento de Agricultura de los EE.UU. (USDA) ha establecido un método para la identificación textural de los suelos mostrado en la figura 2, conocido como triangulo textural. Este triángulo permite determinar la textura del suelo a partir de los porcentajes de arenas, limos y arcillas presentes en el suelo.

Figura 2. Triangulo textural según USDA



Fuente. USDA

Un suelo con buena textura es aquel que con la proporción de los elementos que lo constituyen puede ser un soporte que permite la fijación del sistema radicular de las plantas y su nutrición. En términos generales los suelos francos cumplen con estas condiciones, por lo que son los más adecuados para usos agrícolas.

2.2.2. Porosidad en suelos. La porosidad hace referencia al porcentaje del volumen total del suelo ocupado por poros o espacios libres de partículas sólidas. Existen espacios porosos, los macroporos y los microporos. Los macroporos permiten el paso del agua y aire, siendo responsables del drenaje y la aireación, corresponden también al espacio disponible para el crecimiento radicular de las plantas. Por su parte los microporos retienen el agua, dejándola disponible para el desarrollo de las plantas.

La porosidad total, se describe como la suma de los macroporos y microporos presentes en los suelos y siempre su magnitud es mayor cuando prevalecen partículas finas. Esta propiedad depende básicamente de la textura y estructura del suelo. Un suelo ideal debe tener 50% de porosidad, sin embargo como esta condición no siempre se cumple, se requiere como porosidad mínima para un buen desarrollo de las plantas un valor de 35% en suelos arenosos y 45% en

suelos arcillosos (Rucks et. al, 2004). La tabla 2, muestra la clasificación del suelo según el porcentaje de porosidad total que presente.

Tabla 2. Clasificación del suelo según su porcentaje de porosidad total

Porosidad total (%)	Calificación
>70	Excesiva
55 - 70	Excelente
50 - 55	Satisfactoria
40 - 50	Baja
<40	Muy baja

Fuente. Kaurichev, (1984).

2.2.3. Permeabilidad en el suelo. La permeabilidad es la propiedad que tiene el suelo para transportar un fluido (agua y aire), está directamente relacionada con la porosidad, estructura y textura del suelo. La permeabilidad es medida en función de la velocidad del fluido a través del suelo en un tiempo determinado, generalmente expresada en centímetros por hora (cm/h), milímetros por hora (mm/h), o centímetros por día (cm/d). Si se hace énfasis en la textura como factor determinante de la permeabilidad, en términos generales mientras más fina sea la textura de un suelo la permeabilidad de este será menor. La tabla 3 y 4 presentan la relación que existe entre la textura del suelo y los valores promedios de permeabilidad.

Tabla 3. Variación de la permeabilidad según la textura

Suelos	Textura	Permeabilidad
Suelos arcillosos	Fina	De muy lenta a muy rápida
Suelos limosos	Moderadamente fina	
	Moderadamente gruesa	
Suelos arenosos	Gruesa	

Fuente. FAO, 2015.

Tabla 4. Permeabilidad media según clasificaciones textural del suelo

Textura	Permeabilidad media (cm/h)
Arenosos	5.0
Franco arenoso	2.5
Franco	1.3
Franco arcilloso	0.8
Arcillosos limoso	0.25
Arcilloso	0.05

Fuente. FAO, 2015.

2.2.4. Infiltración en el suelo. La infiltración del suelo corresponde al proceso de transporte del agua de la superficie al interior del suelo. El agua cae a la superficie, una parte se va por escorrentía superficial y la otra se infiltra, contribuyendo gradualmente al aumento de la humedad desde las capas superiores del suelo a las más profundas. A la medida de la velocidad con que el agua entra en el suelo se le conoce como velocidad de infiltración, que depende de la textura, estructura, características del fluido y en especial del contenido humedad presente en el suelo. En cuanto a la textura, suelos arenosos presentan régimen de infiltraciones veloces comparadas con suelos con mayor porcentaje

de arcillas. La estructura es otro factor determinante porque puede dificultar el paso del agua a la profundidad del suelo. Por su parte, la velocidad de infiltración es mayor cuando los suelos están secos y no húmedos (suelo saturados no permiten el proceso de infiltración) (Mirsal, 2008).

La velocidad de infiltración también es considerablemente reducida cuando la superficie del suelo presenta encostramientos o el suelo esta compactado.

2.2.5. Humedad del suelo. Consiste en la cantidad de agua presente por volumen de suelo, constituida por la cantidad de agua presente en los espacios porosos. Está directamente relacionada con la textura, contenido de materia orgánica, aportes naturales o artificiales de agua y la evapotranspiración en el suelo. Dicho de esta manera el clima es un factor fundamental para la determinación de la humedad en un suelo. Generalmente suelos presentes en zonas frías tienden a contener mayor humedad, por la baja evapotranspiración del suelo, mayor materia orgánica y mayor incidencia de lluvias. En cuanto a la textura, suelos con mayor contenido de partículas finas (arcillas) son favorables para esta propiedad.

2.2.6. Capacidad de campo del suelo. Este término hace referencia a la cantidad de agua que puede retener el suelo, luego de que un riego o lluvia lo ha saturado y el drenaje es libre hasta que el potencial hídrico se estabilice (pasada 24 a 48 horas de la lluvia o riego). Los macroporos permiten el drenaje por la acción de la gravedad al subsuelo y los microporos retienen el agua, pero en este punto los poros más grandes (macroporos) se llenan de aire y agua. Esto ocurre porque cuando hay encharcamiento el espacio de aire en el suelo es desplazado por agua. Se relaciona con el contenido de arcillas y la materia orgánica presente en el suelo (FAO, 2015).

2.2.7. Densidad real del suelo. La densidad real corresponde a la relación entre el peso de suelo seco (a 105°C) por el volumen que ocupa, es decir este análisis no tiene en cuenta la masa y el volumen de los poros. De esta manera lo que se calcula es la densidad de la partícula y varía con la proporción de los elementos

que lo constituyen pero en términos generales está alrededor de 2.65 g/cm^3 (Huerta, 2010).

La variación de la densidad real se presenta en especial en suelos minerales debido a que la materia orgánica pesa mucho menos que un volumen igual de sólidos minerales, afectando considerablemente la densidad de la partícula. Como consecuencia, los suelos superficiales poseen generalmente una densidad de partículas más baja que la del subsuelo (Buckman y Brady, 1966).

2.2.8. Densidad aparente de los suelos. A diferencia de la densidad real, la densidad aparente relaciona el peso de una muestra de suelo seco (a 105°C) con el volumen de suelo sin disturbar, que comprende partículas sólidas y los espacios porosos (agua y aire). Esta densidad es también llamada densidad de campo y se expresa en g/cm^3.

La densidad aparente (Da) depende de muchos factores que incluyen la textura, estructura y contenido de materia orgánica del suelo, de igual forma el manejo que se le de a este recurso. La importancia de la Da radica en que ayuda a revelar el grado de compactación del suelo debido a que relaciona sólidos con espacios porosos. Una alta densidad aparente indica un suelo compacto, que establece una baja permeabilidad e infiltración del agua y genera posibles condiciones de encharcamiento o escorrentía superficial. Así mismo permite estimar los procesos de establecimiento de las plantas como son la emergencia y el enraizamiento (Rubio, 2010).

La tabla 5 relaciona los valores de Da con la textura del suelo, que generalmente comprenden un rango entre 1.0 y 1.8 g/cm^3; en cuanto al contenido de materia orgánica suelos orgánicos tienen muy baja densidad aparente en comparación con los suelos minerales, estos últimos tienen un rango amplio que oscila entre 0.4 a 2.0 g/cm^3 (Aguilera,1989).

Tabla 5. Relación entre la densidad aparente del suelo y la textura

Textura	Densidad aparente
Arcillosos	1.00 - 1.30 g/cm^3
Francos	1.30 - 1.50 g/cm^3
Gruesos	1.50 - 1.70 g/cm^3

Fuente. Schargel y Delgado, 1990.

2.3. PROPIEDADES QUÍMICAS DEL SUELO

Las propiedades químicas son características del suelo que resultan del proceso de formación y evolución del mismo, su conocimiento es importante porque permite interpretar la relación suelo - planta (Fassbender,1987).

Estas propiedades dependen fundamentalmente de los coloides presentes en el suelo, debido a que son los principales factores que contribuyen a las reacciones químicas. Las arcillas y la materia orgánica humificada corresponden a las partículas coloidales en el suelo, que interfieren en los procesos de fertilización y nutrición vegetal. Algunas propiedades químicas de los suelos son: capacidad de intercambio catiónico, pH, nutrientes, materia orgánica y conductividad eléctrica entre otros.

2.3.1. Capacidad de intercambio catiónico del suelo. La capacidad de intercambio catiónico (CIC) es una medida de las cargas negativas existentes en las superficies de los coloides (arcilla, materia orgánica o sustancias húmicas), que a su vez expresa la cantidad de cationes que el suelo puede retener. La carga negativa atrae los cationes o iones positivos presentes en la fase acuosa del suelo como el Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^{+}, Na^{+} y Al^{3+}, así mismo compuestos como el NH^{4+} y NO^{3-}, responsables de la nutrición vegetal. Dicho de otra manera la CIC indica la capacidad que tiene el suelo para retener nutrientes a la planta (FAO, 2015).

Esta propiedad influye en otras características del suelo, tales como la estructura, actividad biológica, régimen hídrico y gaseosos, el pH potencial, los procesos genéticos del suelo y su formación (Fassbender,1987).

Por otro lado las partículas de arena no tienen reactividad y en este sentido suelos con mayor contenido de arcillas y materia orgánica tienen una mayor CIC que los arenosos con bajo contenido de materia orgánica. La capacidad de intercambio catiónico es expresada en miliequivalentes por 100 g de suelo seco (meq/100 g), la tabla 6 muestra una clasificación estimativa de la CIC en el suelo.

Tabla 6. Estimativo de la cantidad de cationes intercambiables en el suelo

Concentración de cationes intercambiables (meq/100 g)	**CIC**
Menos de 10	Baja
De 10 a 20	Media
Mayor de 20	Alta

Fuente. Rioja Molina, 2002.

2.3.2. Materia Orgánica de los suelos. La materia orgánica (M.O) está constituida por fragmentos orgánicos, que contiene los residuos vegetales y animales en diferentes estados de descomposición, tejidos y células de organismos que viven en el suelo, así como las sustancias que estos producen contribuyendo a mejorar las condiciones del suelo. Estos fragmentos se pueden

dividir en dos grupos, *lábiles* (compuestos fáciles de transformar a otros más estables) conformado por hidratos de carbono, ligninas, proteínas, taninos, ácidos grasos y las *fracciones húmicas* que incluyen ácidos fúlvicos, ácidos húmicos y huminas (FAO, 2015).

La materia orgánica interviene en procesos químicos que ocurren en el suelo como son el suministro de micronutrientes, nitrógeno (N), fosforo (P) y azufre (S) a las plantas; genera la estabilización de la acidez del suelo por su poder amortiguador y aumenta la capacidad de intercambio catiónico (CIC). También afecta algunas propiedades físicas significativas del suelo como, la estructura, favoreciendo la formación de agregados individuales, la reducción de la escorrentía superficial y erosión, contribución al uso eficiente del agua debido a que mejora la infiltración en el suelo, inhibición de la lixiviación de nutrientes y mejoramiento de la capacidad de retención de la humedad. Además de esto es fuente de alimento y energía para los microorganismos (Huerta, 2010).

El contenido de materia orgánica en un suelo es variado, para un suelo ideal el debe corresponder a 5% del volumen total. Este valor de M.O puede ser superado y los suelos pueden categorizarse en dos grupos: *suelos orgánicos* cuyo contenido de M.O es superior al 20% y *suelos minerales* para suelos con contenido de M.O menor a 20% (Rioja Molina, 2002).

2.3.3. pH del suelo. El pH del suelo determina el grado de adsorción de iones de hidrogeno (H^+) por las partículas del suelo e indica el estado de acidez, neutralidad y basicidad en que este se encuentra. El pH es una propiedad que depende de muchos factores dentro de los cuales se destaca: el tipo de material parental, el régimen de lluvias, presencia de sales disueltas, presencia de aluminio, presencia de CO_2, adición de fertilizantes, descomposición de residuos de cosecha, lavado de bases e intercambio de bases por H^+, oxidación de sulfuros y nitrógeno, entre otros.

Por ejemplo, la presencia de CO_2 generado en el proceso de descomposición de la materia orgánica, entra en contacto con el agua acidificada (lluvia ácida) y forma ácido carbónico (HCO_3^-), produciendo una disminución en el pH del agua, esta agua percola a través de las capas del suelo produciendo la acidez.

El pH es el parámetro más importante en la disponibilidad de nutrientes para las plantas, pues interfiere en la solubilidad de estos y en otros compuestos como los contaminantes inorgánicos. Así mismo la clase y tipo de actividad microbiana, condiciones muy ácidas, inhiben el desarrollo de los microorganismos (Porta et al., 2003). La tabla 7 muestra la clasificación del suelo según los valores de pH y los posibles efectos que genera.

Tabla 7. Clasificación de los suelos según el valor de pH.

Término descriptivo	**Rango de pH en agua**	**Efectos esperables**
Extremadamente ácido	< 4.5	Condiciones muy desfavorables
Muy fuertemente ácido	4.5 – 5.0	Toxicidad de Al^{+3} y Exceso de Co, Cu, Fe, Mn y Zn Deficiencia de Ca, K, N, Mg, Mo, P, S Actividad bacteriana escasa
Fuertemente ácido	5.1 – 5.5	
Moderadamente ácido	5.6 – 6.0	Adecuado para la mayoría de los cultivos
Ligeramente ácido	6.1 – 6.5	Máxima disponibilidad de nutrientes
Neutro	6.6 – 7.3	Mínimos efectos tóxicos Bajo pH 7,0 no hay carbonato de calcio
Ligeramente alcalino	7.4 – 7.8	Suelos generalmente con $CaCO_3$
Moderadamente alcalino	7.9 – 8.4	Disminuye la disponibilidad de P Deficiencia creciente de Co, Cu, Fe, Mn, Zn Clorosis férrica
Fuertemente alcalino	8.5 – 9.0	En suelos no sódicos, puede haber $MgCO_3$

		Mayores problemas de clorosis férrica Toxicidad de B
Muy fuertemente alcalino	>9.0	Presencia de carbonato de sodio Suelo sódico Toxicidad de B y Na Deficiencias de micronutrientes excepto Mo Actividad microbiana escasa Condiciones muy desfavorables

Fuente. Soil Science Society of America, 1987.

Los suelos neutros presentan valores de pH entre 6.6 y 7.3 considerándose ideales para la agricultura, debido a que a esos valores se encuentran disponibles gran cantidad de nutrientes.

2.3.4. Conductividad eléctrica en suelos. La conductividad eléctrica (CE) indica la cantidad de sales solubles presentes en el suelo. Estas sales están presentes en pequeñas cantidades, pero su exceso puede llegar a afectar la germinación de las semillas, el crecimiento y la absorción de agua por parte de las plantas.

La acumulación de sales solubles en el suelo se atribuye principalmente a problemas de drenaje y a la acción de riegos continuos, seguidos de evaporación y sequía. Las sales solubles que se encuentran en los suelos están formadas principalmente por los cationes Na^{+}, Ca^{2+} y Mg^{2+} asociados con los aniones Cl^{-}, SO_4^{2-}, NO_3^{-} y HCO_3^{-} (USDA, 1994).

2.3.5. Nutrientes en suelos. Corresponde a los 16 nutrientes esenciales para el desarrollo y crecimiento vegetal, suelen clasificarse como macronutrientes y micronutrientes, según su requerimiento. Los macronutrientes se requieren en grandes cantidades, incluyen Carbono(C), Hidrógeno (H), Nitrógeno(N), Fósforo (P), Potasio (K), Calcio (Ca), Magnesio (Mg), Azufre(S). Por su parte los micronutrientes se requieren en pequeñas cantidades, su insuficiencia puede dar lugar a carencia y su exceso a toxicidad, en este grupo se encuentran el Hierro

(Fe), Zinc (Zn), Manganeso (Mn), Boro (B), Cobre (Cu), Molibdeno (Mo), Cloro (Cl) (FAO, 2015).

2.4. PESTICIDAS

Según el código internacional de conducta para la distribución y utilización de plaguicidas (FAO, 1990) un plaguicida o pesticida es considerado como "cualquier sustancia o mezcla de sustancias destinadas a prevenir, destruir o controlar cualquier plaga, incluyendo los vectores de enfermedades humanas o de los animales, las especies no deseadas de plantas o animales que causan perjuicio o que interfieren de cualquier otra forma en la producción, elaboración, almacenamiento, transporte o comercialización de alimentos, productos agrícolas, madera y productos de madera o alimentos para animales, o que pueden administrarse a los animales para combatir insectos, arácnidos u otras plagas en o sobre sus cuerpos".

Existe una amplia categorización para los plaguicidas que atienden a diversos aspectos, dentro de las cuales se destacan los siguientes grupos: según su estructura química, la vida media del compuesto, peligrosidad y uso. Debido a su estructura química estas sustancias están agrupadas por familias: Orgánicos (como organoclorados, organofosforados y carbamatos) e inorgánicos. Según la vida media se clasifican en persistentes, moderadamente persistentes y no persistentes. Por su parte la ordenación por peligrosidad o grado de toxicidad aguda, expresada mediante la DL_{50}[1] o CL_{50} mide la capacidad del plaguicida de producir un daño agudo a la salud en un periodo de tiempo consideradamente corto, de ahí que se organicen en extremadamente peligrosos, altamente peligrosos, moderadamente peligrosos y ligeramente peligrosos. El uso de pesticidas se atribuye principalmente a la agricultura y otras áreas en menor proporción como a la salud pública, ganadería, industria, hogar y mantenimiento de áreas verdes (Ramírez et. al, 2001).

[1] DL50 es la dosis única, calculada estadísticamente de una sustancia tóxica (mg/kg) por peso corporal, necesario para matar al 50% de animales administrados para el experimento, con el fin de medir el efecto letal de la sustancia. Cuando la exposición a la sustancia tóxica es a través del aire o el agua se le llama CL50 y se expresa en mg/l.

Con el tiempo se han venido prohibiendo el uso de algunos plaguicidas por parte de entidades gubernamentales (Ministerio de Agricultura u otros ministerios autorizados). Sus razones están relacionadas con motivos sanitarios o ambientales, el deterioro producido por almacenamiento inadecuado o prolongado de dicha sustancia; además de que el producto no sea adecuado para el uso previsto o pueda ser difícilmente utilizable.

2.4.1. Pesticidas Organoclorados. Los pesticidas organoclorados (OC) son un grupo de plaguicidas sintéticos, los más utilizados y su estructura química consta básicamente de hidrocarburos con gran número de átomos de cloro, que le atribuyen una elevada estabilidad física y química, resistencia a la degradación biológica y por tal razón alta persistencia en el ambiente. Además, presentan un efecto de biomagnificación y son bioacumulables. Estos pesticidas se caracterizan también por ser insolubles en agua, no volátiles, altamente solubles en disolventes orgánicos y tejido adiposo (Ramírez et. a, 2001).

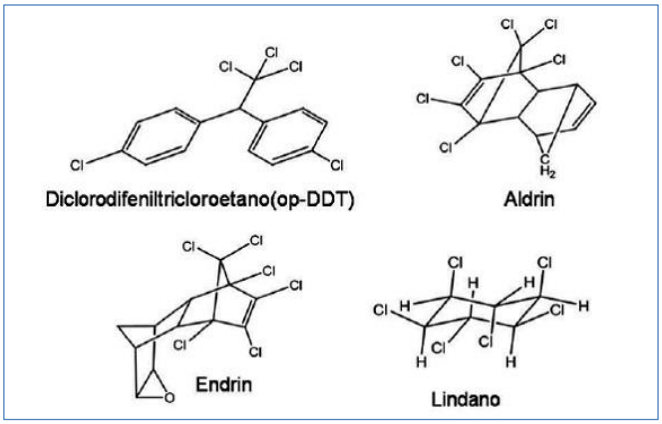
Estos pesticidas son altamente tóxicos y pueden inducir mutagénesis (alteración del ADN o de los cromosomas), teratogénesis (malformaciones en el embrión) y alteraciones sobre una gran variedad de funciones metabólicas y de reproducción (Goldberg, 1995). La presencia de estos compuestos afecta a la mayoría de las formas de vida, penetran a través de todas las vías de acceso: oral, dérmica e inhalatoria, al entrar se distribuyen en todos los tejidos y hace procesos metabólicos a nivel hepático, se metabolizan lentamente por acción de enzimas microsomales, las cuales transforman la molécula liposoluble en hidrosolubles y pueden ser eliminados por la bilis, heces, orina y leche materna.

Entre los primeros OC creados está el DDT (Dicloro Difenil Tricloroetano), sintetizado desde 1874, pero empleado como insecticida solo hasta 1939, cuando se protegió la lana contra la polilla. El uso del DDT, también es histórico en los tiempos de la segunda Guerra Mundial para proteger a los soldados estadounidenses contra enfermedades transmitidas por vectores, como el control del mosquito *Anopheles* transmisor de la malaria; posteriormente su uso y comercialización se amplió por la progresiva industrialización y manejo de plagas. Actualmente el DDT es sinónimo de veneno y está prohibido en muchos países, incluyendo Colombia. Otros ejemplares de este grupo son: el DDD y DDE principales metabolitos o productos de degradación del DDT, Aldrín, Eldrín,

Heptaclorano, Toxafeno y Endosulfan. Las figuras 3 y 4 presentan la estructura química de algunos OC y del DDT con los principales metabolitos.

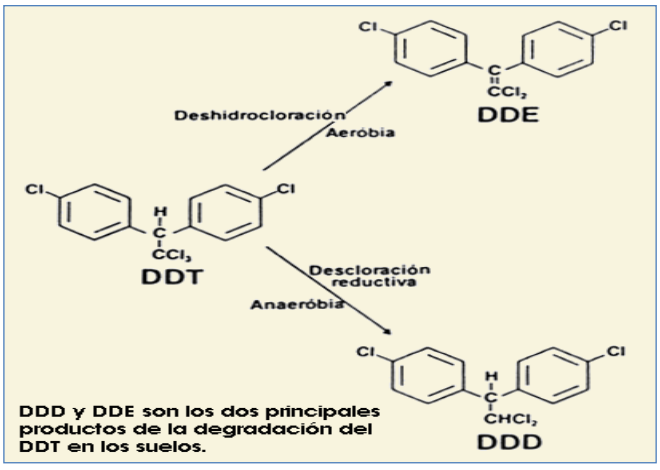
La Organización Mundial de la Salud (1986) estableció como ingesta diaria aceptada (IDA) para el DDT total (DDT y sus metabolitos), la cantidad de 0.005 mg/kg/día, este valor representa la cantidad máxima permisible de DDT que se puede ingerir en un día, durante la vida, sin que se manifieste daño aparente al organismo (Albert, 1997).

Figura 3. Estructura química de algunos organoclorados.



Fuente. www.revistas.unal.edu.co.

Figura 4. Estructura química del DDT y sus principales metabolitos.



Fuente. http://goo.gl/axYJYX.

Los OC pueden agruparse según la estructura química de cada compuesto, como se muestra en la tabla 8.

Tabla 8. Clasificación de los OC según su estructura química

Organoclorados según su estructura química	Ejemplo	Efectos
Derivados halogenados de hidrocarburos alicíclicos	Hexaclorociclohexano(HCH), Lindano	Afectan principalmente el sistema nervioso central, pues son neurotóxicos. Generan daños en procesos motores y sensitivos, producen cefalea, confusión mental, depresión de conciencia, insuficiencia respiratoria aguda, convulsiones y muerte. En algunos ciclodiénicos como el aldrin, dieldrin y endrin se han descrito neuropatías periféricas, hiperpigmentación en piel con hexaclorobenceno y efectos carcinogénicos en animales de experimentación a largo plazo con aldrín y dieldrín.
Derivados halogenados de hidrocarburos aromáticos	DDT, DDE, DDD, Dicofol, Metoxicloro, Clorobencilato.	
Derivados halogenados de hidrocarburos ciclodiénicos	Aldrín, Dieldrín, Endrín, Heptacloro, Clordano (*trans-clordano)*, Endulsofán.	
Derivados de hidrocarburos terpénicos	Toxafeno	

Fuente. Calva y Torres, 1998; Córdoba, 2002.

En general los OC son los más persistentes entre los plaguicidas, tienen un tiempo promedio de degradación de 5 años, entre los compuestos más persistentes sobresalen el Toxafeno (11 años), el DDT y Endrín (10 años), Clordano (8 años), Dieldrín (7 años), aldrín (5 años), Heptacloro (4 años) y Lindano (2 años), este carácter depende básicamente de la complejidad de la estructura y el número presente de cloros (Calva y Torres, 1998).

2.5. TÉCNICA DE DESHALOGENACIÓN QUÍMICA

Técnica mediante la cual reacciones químicas reducen el número de halógenos (cloro, bromo, iodo y flúor) que se encuentran en una molécula orgánica, generalmente empleada para remover sustancias cloradas como dioxinas, bifenilos policlorados y plaguicidas que se encuentran en suelos, aceites y fangos.

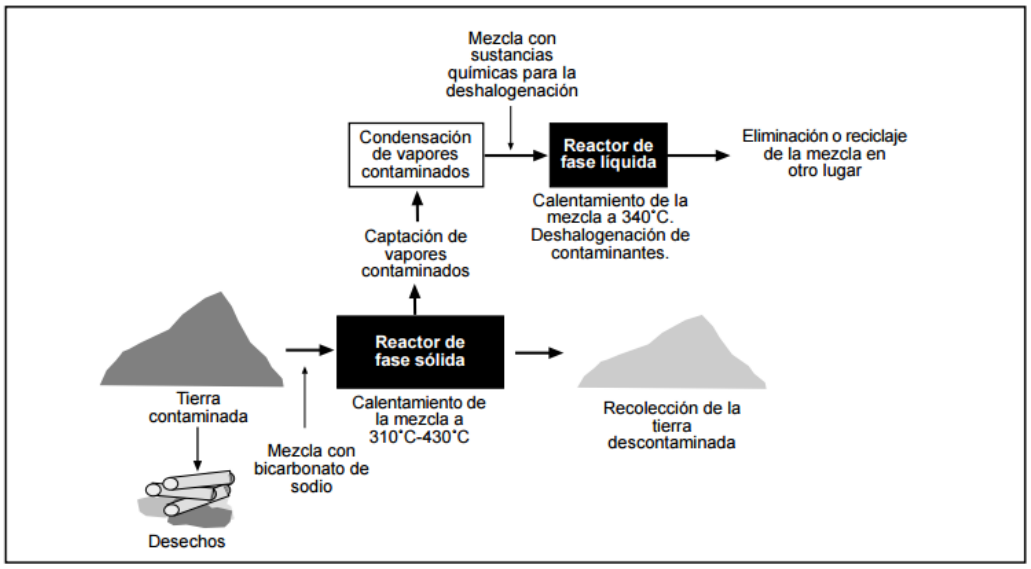
Existen dos tipos de deshalogenación química empleados: la deshalogenación por glicolatos y la descomposición catalizada por bases, desarrollada por la Agencia de Protección del Medio Ambiente, EPA, en el método 542-F-96-020.

En la descomposición catalizada por bases, el suelo debe estar previamente preparado, es decir una vez extraída la muestra del suelo contaminado se tritura y tamiza. Después de esto, el suelo se agrega a un reactor con bicarbonato de sodio (manejando una proporción aproximada de 1 parte de bicarbonato de sodio por 10 partes de suelo), se mezcla y luego se somete a calentamiento en un rango de temperatura entre (310°C – 430°C). El bicarbonato permite que el contaminante se evapore y luego se condense, dejando el suelo limpio. Los gases generados son nuevamente calentados a 340°C en otro contenedor, al cual se le adicionará una base, por ejemplo hidróxido de sodio, que al reaccionar con los contaminantes el hidrogeno tomará el lugar del halógeno en la molécula para formar una sal y una nueva sustancia menos tóxica (EPA, 1996).

Sin embargo la EPA en el año 2002 aunque no especifica los valores, reporta que el bicarbonato de sodio (en polvo), también permite evaporar los compuestos halogenados del suelo calentando a menores temperaturas.

La figura 5 presenta el proceso de deshalogenación por descomposición catalizada por bases.

Figura 5. Proceso de la deshalogenación por descomposición catalizada por bases.



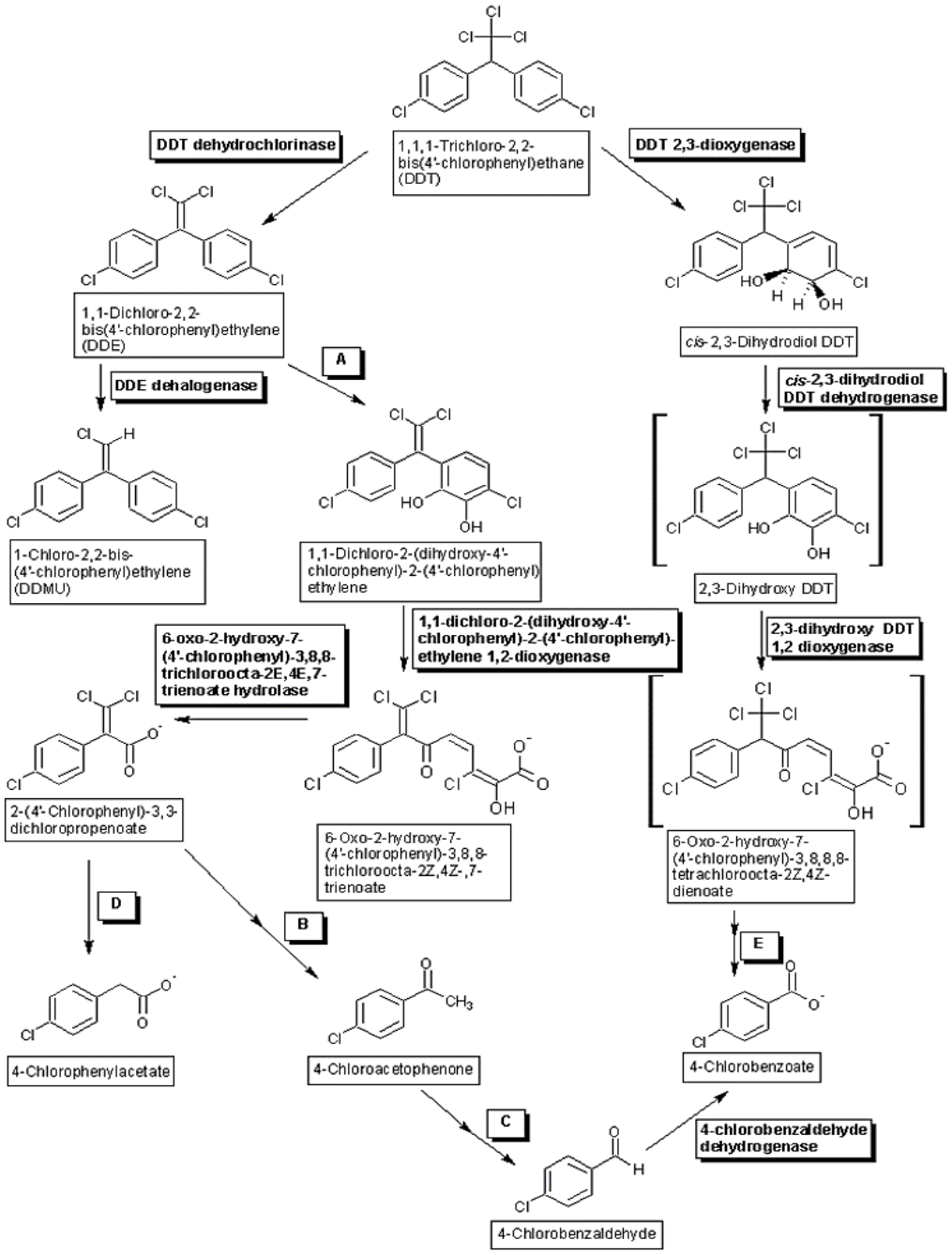
Fuente. EPA, 1996.

Esta técnica se considera innovadora, rápida y de bajos costos en comparación a los métodos tradicionalmente usados en la descontaminación de suelos, debido a que al reducir el número de halógenos el grado de toxicidad de la molécula disminuye (EPA, 2002).

Esta técnica contempla ciertos riesgos debido a que las reacciones químicas dentro del reactor pueden generar condiciones inflamables y explosivas; por lo que es necesario un diseño adecuado del reactor. Además se debe tener precaución con la manipulación de químicos, pues algunos son corrosivos y pueden causar daños en materiales y en la piel. La aplicación de esta técnica “in situ” requiere equipos en existencia, fáciles de transportar e instalar, en comparación con técnicas que requieran un incinerador (EPA, 2002).

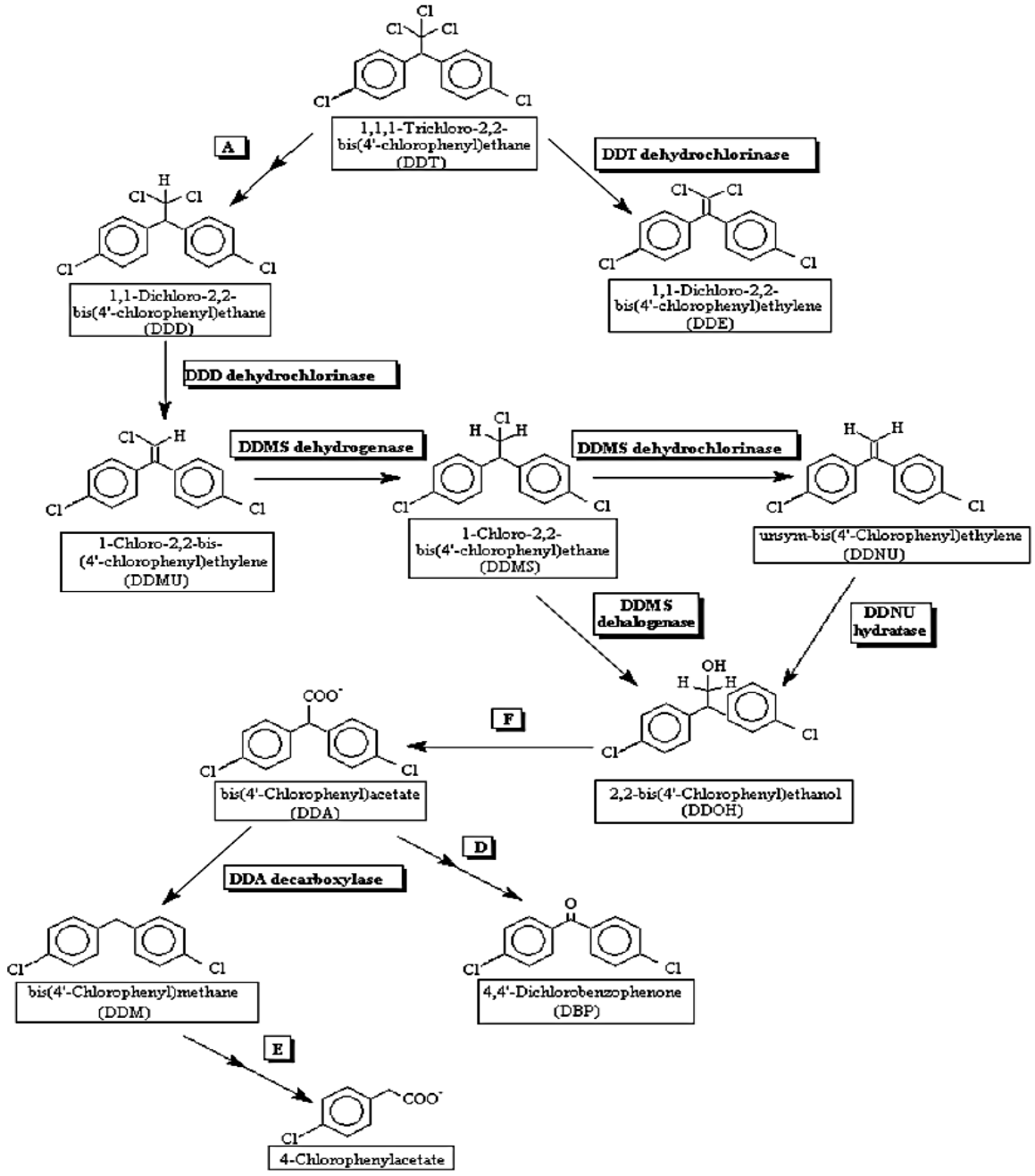
La literatura reporta las posibles reacciones que se llevan a cabo en el proceso de biodegradación del compuesto DDT en condiciones aerobias y anaerobias por acción de los microorganismos del suelo, incluyendo rutas de deshalogenación como lo muestra las figuras 6 y 7.

Figura 6. Ruta Aerobia de biodegradación del DDT



Fuente. Betancur, 2013.

Figura 7. Ruta Anaerobia de biodegradación del DDT



Fuente. Betancur, 2013.

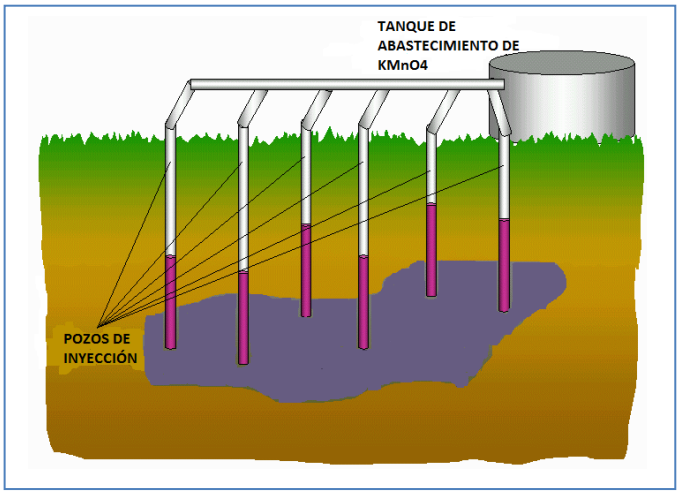
2.6. TÉCNICA DE OXIDACIÓN QUÍMICA

La oxidación química es un tratamiento en el cual se presentan reacciones oxido-reducción o redox, que permiten transformar sustancias potencialmente tóxicas en sustancias menos contaminantes. Esta técnica es comúnmente empleada para la destrucción de sustancias químicas como combustibles, solventes y plaguicidas presentes en el suelo y agua subterránea.

Las reacciones de redox se producen cuando entra en contacto el contaminante con un químico conocido como *oxidante* y se genera la transferencia de electrones de un compuesto a otro (agente oxidante gana electrones mientras que el agente reductor los pierde) formando una nueva sustancia. Este procedimiento puede ser “in situ” o “ex situ”; su velocidad y eficiencia depende del tipo de contaminantes, dimensión del área afectada, reactividad de los químicos empleados y las características del suelo (contaminantes atrapados en zonas de difícil acceso como arcillas o fracturas, el suelo no permita que el oxidante se distribuya de manera rápida), entre otras.

En el tratamiento “in situ”, los oxidantes se inyectan por bombeo a través de pozos instalados a diferentes profundidades en el área contaminada, esto con el fin de lograr una mejor distribución y tratar mayor cantidad de suelo. Una vez bombeado el oxidante se mezcla y reacciona con el contaminante generando nuevos productos. El proceso es optimizado recirculando la mezcla entre pozo y pozo, debido a que al recircular se puede tratar grandes cantidades de suelo contaminado en menor tiempo. En ocasiones pueden quedar restos de contaminantes en el suelo por lo que se suele aplicar otras técnicas de limpieza como atenuación natural controlada. En la figura 8 se presenta el esquema de la oxidación química in situ. (EPA, 2012).

Figura 8. Oxidación química in situ para descontaminación de suelos



Fuente. http://goo.gl/0tij9

Al aplicar la oxidación química se puede presentar un fenómeno donde las concentraciones de los contaminantes suben nuevamente o repuntan, estos ocurre por dos razones: los oxidantes inyectados no tuvieron contacto con toda la zona contaminada o el oxidante se agotó antes de tratar toda la contaminación, en este caso se recomienda realizar una segunda o tercera inyección del oxidante.

La oxidación química puede generar suficiente calor para que los contaminantes se evaporen y salgan a la superficie, por esta razón es importante controlar la cantidad de oxidante que se aplicará. Sin embargo si es necesario, los gases podrán ser recolectados para aplicar otro tratamiento. (EPA, 2012)

Los oxidantes usualmente empleados para la descontaminación son el peróxido de hidrogeno, ozono, persultafos y permanganato de potasio (también pueden ser de sodio, calcio o magnesio). Estos son de interés porque pueden llegar a descomponer contaminantes orgánicos en suelos. El permanganato de potasio ($KMnO_4$) como oxidante tiene algunas ventajas que sirven como criterio para su selección, dentro de las cuales está la no producción de vapores y mayor tiempo de contacto con los contaminantes. Este tiempo es más prolongado en comparación con el ozono y el peróxido de hidrogeno debido a que la reacción es más lenta (Dorronsoro, Universidad de Granada).

Por otro lado, para la implementación del tratamiento “ex situ”, existen varios estudios con reportes significativos que ayudan a comprender esta técnica y sus parámetros más influyentes.

- Mora et al., (2012) realizaron ensayos a escala de laboratorio para evaluar la eficiencia de degradación del fenantreno (un hidrocarburo policíclico aromático) con persulfato de sodio como agente oxidante. Para dicho estudio se mantuvo la misma concentración del fenantreno en diferentes muestras y se evaluó el efecto de la variación de la concentración del oxidante en la degradación de este contaminante a través del tiempo. Los resultados reportados demostraron que no hubo cambios en la concentración del contaminante pasadas 24 h, pero a 7 días de reacción la muestra con mayor concentración obtuvo porcentajes significativos de remoción comparados con la muestra control (suelo con solo fenantreno, bajo un proceso biológico natural).

- Villacreces, Luis (2013) aplicó a nivel de laboratorio el reactivo fenton (H_2O_2/Fe), conformado por peróxido de hidrógeno como oxidante y el metal hierro como catalizador, con el propósito de disminuir los tiempos de tratamientos a suelos con diferentes texturas contaminados con hidrocarburos. Aplicando H_2O_2 en concentraciones de 5% y 15%, comprueba el efecto de la aplicación por etapa de la oxidación química. Reportando remociones de los hidrocarburos totales entre 0 a 72% en proceso monoetápico y entre 21 a 90% en un proceso bietápico y determinó la influencia mínima de la adición del catalizador Fe^{+}. Dentro de los resultados se registran dos aspectos importantes: mayor conteo de microorganismos en el suelo contaminado que en el natural, indicando un proceso de atenuación natural, el otro punto importante es que existió una pérdida de la microbiota sin llegar a la esterilización (al dejar el suelo 7 días al ambiente luego de aplicar la oxidación). La no esterilización permite aplicar posteriores tratamientos con las bacterias o bioaumentación.

- Además de esto, basado en lo reportado por Siegrist *et al,* (2011) la textura del suelo genera efectos significativos en el proceso de reacción, los suelos medianamente limosos o limo arenosos exhiben velocidades de oxidación mayores. En términos generales los suelos de textura gruesa muestran mejores resultados que suelos de textura finas (Villa *et al,* 2010).

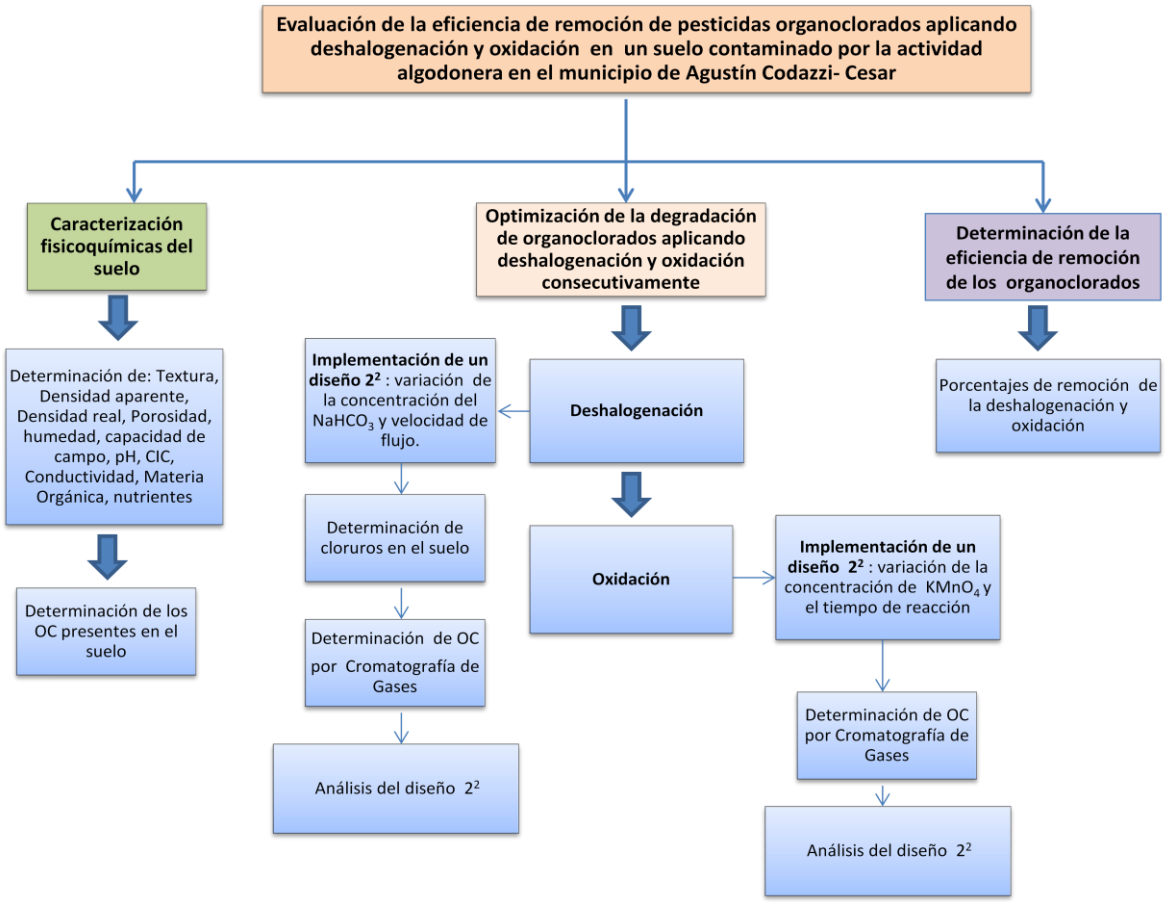
- Según Lozano *et al,* (2011) la presencia de materia orgánica afecta negativamente el proceso de oxidación, porque puede haber retención del contaminante o de los oxidantes en la matriz orgánica.

- Siegrist *et al,* (2011) afirma que la aplicación de oxidantes puede disminuir temporalmente la microbiota aerobia y anaerobia del suelo alterando la biodiversidad, sin embargo con el tiempo se recupera. Sugiere combinar la oxidación química con procesos como la bioaumentación y la atenuación natural.

3. METODOLOGÍA

En el presente trabajo se realizaron tres etapas que correspondieron a cada uno de los objetivos planteados. Como etapa previa se realizó el muestreo en la zona de interés del municipio Agustin Codazzi, Cesar, donde se extrajo el suelo objeto de estudio. En la primera etapa se realizó el análisis de la caracterización fisicoquímica del suelo de interés; en la segunda etapa se realizó la optimización de las técnicas de deshalogenación y oxidación. Finalmente se determinó la eficiencia de remoción de estas técnicas. En la figura 9 se presenta el esquema general de la metodología empleada en el proyecto.

Figura 9. Esquema general de la metodología aplicada



Fuente. Autor.

3.1. ETAPA PRELIMINAR. MUESTREO DE SUELO EN LA ZONA DE INTERÉS

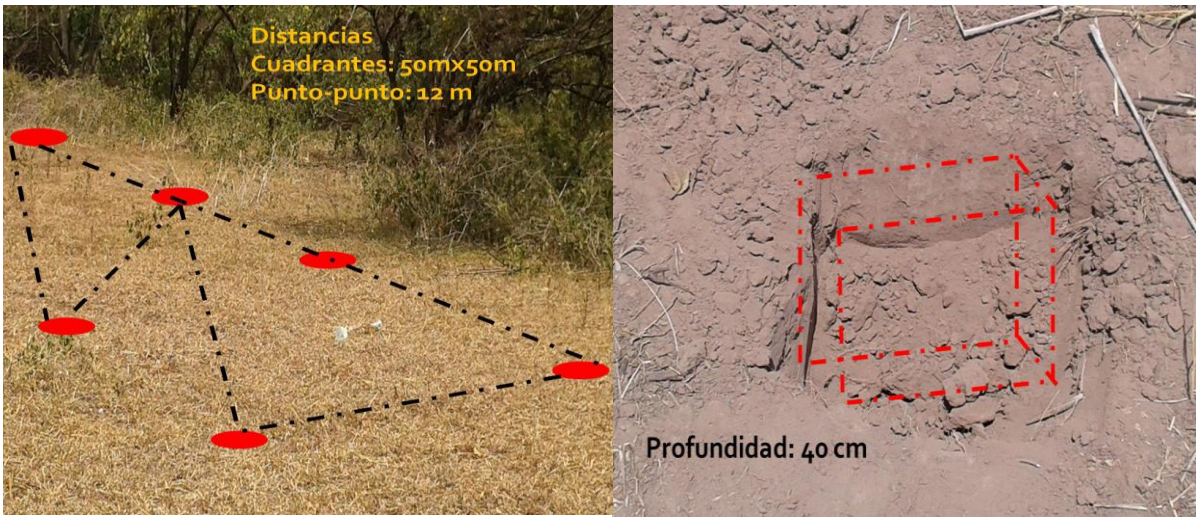
El muestreo del suelo se efectuó en las antiguas instalaciones del Instituto Técnico Agropecuario Antonio Galo Lafaurie, un colegio del municipio donde estudios realizados por la Corporación Autónoma del Cesar revelaron la presencia de una amplia variedad de pesticidas en esos terrenos debido a enterramiento masivo de estas sustancias años atrás (Corpocesar, 1997).

El procedimiento para la toma de muestras se llevó a cabo siguiendo la metodología planteada por Corpoica[2]; la zona afectada fue delimitada en dos cuadrantes de 50 x 50 metros y en cada uno se implementó un muestreo en zigzag, donde se recolectaron 80 muestras a 40 cm de profundidad y con un volumen aproximado de 3 kg respectivamente**.** En la figura 10 se presenta la distribución del muestreo.

Las muestras de suelo contaminado se trasladaron al laboratorio de suelos de la Universidad Pontificia Bolivariana, seccional Bucaramanga, donde se sometieron a un proceso de trituración, tamizado y homogenización para lograr una muestra compuesta, de esta manera el suelo estuvo listo para iniciar el proceso de tratamiento.

[2] CORPOICA (2014). Guía para la toma de muestras de suelos COROPICA FEDEGAN [en línea]. Disponible en: http://www.corpoica.org.co/sitioweb/Servicios/Documentos/GUIA_PARA_LA_TOMA_DE_MUESTRAS_DE_SUELOS_CORPOICA-FEDEGAN.pdf

Figura 10. Muestreo en la zona y extracción del suelo



Fuente. Autor.

3.2. ETAPA 1. ANÁLISIS DE LA CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DEL SUELO

Para el análisis de las características fisicoquímicas del suelo se realizaron las pruebas pertinentes con base a métodos estandarizados. Los parámetros que se determinaron fueron: textura, contenido de humedad, pérdida de humedad, densidad (aparente y real), porosidad total, pH, conductividad eléctrica y capacidad de intercambio catiónico (CIC). Estas pruebas se realizaron en el laboratorio de suelos de la Facultad de Ingeniería Ambiental de la Universidad Pontificia Bolivariana por triplicado.

La determinación de Carbono orgánico total (COT) y nutrientes como nitrógeno orgánico, nitrógeno total y fósforo fueron analizados por el Laboratorio de Análisis Químico de Aguas Residuales de la misma Universidad. Mediante los resultados de carbono orgánico se calculó la materia orgánica (MO).

La tabla 9 especifica los métodos implementados para cada uno de los parámetros analizados.

Tabla 9. Métodos empleados para análisis fisicoquímico del suelo

Parámetro	Métodos
Textura	Método de Bouyoucos y Granulometría
Contenido de humedad	Método gravimétrico
Capacidad de campo	Medida de la humedad gravimétrica una vez el suelo estabilice su potencial hídrico luego de saturarlo con agua (Tras 24 o 48 horas)
Pérdida de humedad	Análisis de la humedad del suelo por el método gravimétrico durante 5 días, luego de haberlo llevado a la capacidad de campo 24 horas antes.
Densidad real	Principio de Arquímedes, relación entre peso de suelo seco y el volumen de agua desplazado por esta cantidad.
Densidad aparente o de campo	Método del cilindro en campo.
Porosidad total	Porcentaje de volumen de suelo ocupado por aire y agua. Relación entre densidad aparente y densidad real.
pH	Medición con pH-metro en solución de suelo con KCl y agua destilada
Conductividad	Conductímetro
Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC)	Cantidad de cationes en miliequivalentes por 100 gramos (meq/100g) de suelo secado al horno a 105°C
Carbono Orgánico Total (COT) Materia Orgánica (MO)	Combustión seca NTC 5403
Nitrógeno orgánico	SM 4500 – Norg-B

Nitrógeno total Fósforo total	Método macro Kjeldahl, SM 4500 Norg B-SM 4500 NH_3 C. SM 4500 P –B-E
Pesticidas organoclorados	Cromatografía de gases con el detector de captura electrónica.

Fuente. Manual de laboratorio de suelos, Universidad Pontificia Bolivariana, 2009. Laboratorio de Análisis Químico de Aguas Residuales, UPB. Laboratorio CROM-MASS, Universidad industrial de Santander.

3.2.1. Determinación de los pesticidas organoclorados. El suelo fue sometido a análisis para la detección de los compuestos organoclorados presentes y sus concentraciones en el Laboratorio de Cromatografía de Gases y Espectrometría de Masas (CROM-MASS) de la Universidad Industrial de Santander (UIS). Este análisis se realizó utilizando técnica de dispersión de la matriz en fase sólida (MSPD), empleando como material de referencia la mezcla certificada de pesticidas organoclorados part N° OCP508-1JM (*ChemService, West Chester, PA 19381 PO BOX 599, EE.UU).* El análisis cromatográfico se realizó en un cromatógrafo de gases *AT* 6890 Series *plus (Agilent Techonologies,* palo Alto, California, EE.UU.), acoplado a un detector selectivo de masas (*Agilent Technologies,* MSD 5973), operado en modo SIM [monitoreo de ion(es) seleccionados(s)]. La columna empleada en el análisis fue DB-5MS [5%-fenil-poli (metilsiloxano), 60 m x 0.25 m x 0.25 µm]. La inyección se realizó en modo *splitless* (V_{iny} = 2 µL).

3.3. ETAPA 2. APLICACIÓN DE LAS TÉCNICAS DESHALOGENACIÓN Y OXIDACIÓN DE MANERA CONSECUTIVA

El tratamiento constó de la implementación de dos técnicas químicas aplicadas secuencialmente en el suelo para la descontaminación de este recurso afectado por compuestos organoclorados. En primer lugar se implementó la técnica deshalogenación química y seguido la técnica oxidación química. La optimización se realizó implementando un ***Diseño factorial 2^2 (dos factores en dos niveles)***

para cada técnica. Este diseño se empleó por ser el que maneja menor número de factores y además permitió seleccionar los mejores parámetros para descontaminar el suelo en cada técnica. En ambos diseños el objeto de estudio fue el suelo contaminado con los pesticidas organoclorados y la variable dependiente o de respuesta fue la concentración de los OC una vez aplicada la deshalogenación y la oxidación.

En cada técnica se seleccionaron dos factores que posiblemente favorecían la disminución de la toxicidad de los contaminantes o permitían su remoción. En la técnica deshalogenación los factores seleccionados fueron la concentración de la solución y la velocidad de flujo, con el fin de conocer la dosis del reactivo a aplicar mientras que para la oxidación se eligieron la concentración de la solución y el tiempo de reacción. Los anteriores factores se evaluaron en dos niveles, máximo y mínimo. Las muestras con mejores resultados obtenidos en la deshalogenación química fueron utilizadas para la oxidación química.

3.3.1. Deshalogenación Química. La técnica aplicada fue una variación de la deshalogenación química por descomposición catalizada por bases (EPA, 1996), en la cual se aplicó $NaHCO_3$ en solución a diferentes concentraciones y flujos, con calentamiento a un rango de temperatura entre 38°C y 40°C simulando la temperatura a la que está expuesto el suelo en su zona de origen. Estas modificaciones se realizaron con el fin de que la técnica tenga mayor aplicabilidad y sea menos costosa.

- **Descripción del montaje**

El montaje consistió en 100 g de suelos contenidos en un vaso de precipitado de vidrio de 100 ml, una plancha eléctrica de calentamiento, un termómetro marca Brand con rango de medición entre 0 a 150 °C para garantizar la temperatura deseada y una bomba peristáltica que dosificaba la solución de $NaHCO_3$ en el suelo a tratar. Los recipientes con el suelo contaminado estaban sellados con parafilm y conectados a botellas con agua destilada en condiciones herméticas, con el fin de recolectar los posibles gases generados en el transcurso de la técnica.

La cantidad de $NaHCO_3$ aplicada para cada prueba fue aproximadamente el 70% de la capacidad de campo del suelo. La figura 11 presenta el montaje utilizado para la deshalogenación.

Figura 11. Montaje deshalogenación

Fuente. Autor.

La tabla 10 muestra la estructura del diseño factorial 2^2 que se aplicó. En este diseño la concentración de $NaHCO_3$ y la velocidad de flujo fueron los factores analizados y cada uno se corrió a dos niveles: máximo y mínimo.

Tabla 10. Diseño Factorial 22 para la deshalogenación química

Factor		Combinación de tratamientos
[$NaHCO_3$]	V_{flujo}	
-	-	Concentración baja, velocidad baja
+	-	Concentración alta, velocidad baja
-	+	Concentración baja, velocidad alta
+	+	Concentración alta, velocidad alta

Fuente. Autor.

El diseño factorial 2^2 permitió determinar los efectos principales de la concentración de $NaHCO_3$ y de la velocidad de flujo y el efecto de la interacción de ambos factores en la disminución de concentración de los pesticidas organoclorados. Cada ensayo contó con tres replicas.

En el Laboratorio del Grupo de Investigación en Minerales, Biohidrometalurgia – GIMBA de la Universidad Industrial de Santander (UIS), se efectuaron análisis de cloruros en suelo por el método volumétrico según el Standard Methods numeral 4500-Cl^- B como base para seleccionar los parámetros más eficientes. La presencia de cloruros confirma el rompimiento de la molécula organoclorada y liberación del halógeno (Cl^-), disminuyendo la toxicidad de los pesticidas. Los OC residuales se trataron a través de la oxidación.

Seleccionadas las concentraciones de bicarbonato de sodio y las velocidades de flujo a emplear, se sometieron a análisis por cromatografía de gases para evaluar el cambio de las concentraciones para los compuestos organoclorados en

cuestión. Para dicho análisis del suelo, los ensayos fueron realizados por triplicado y a partir de estos se preparó una muestra compuesta.

Concentración de Bicarbonato de Sodio [$NaHCO_3$]

Las concentraciones de la solución de bicarbonato de sodio ($NaHCO_3$) evaluadas fueron 0.5 % p/v, 1% p/v, 5% p/v, 10% p/v y la muestra blanco. Estos ensayos fueron realizados con una velocidad de flujo constante de 0.4 ml/min.

Velocidad de flujo

Las velocidades de flujo evaluadas se manejaron acorde el rango que permitió la bomba peristáltica de 0 a 10 mL/min. Las velocidades seleccionadas fueron 0.4 mL/min como velocidad baja y 10 mL/min velocidad alta.

3.3.2. Oxidación Química. Después de implementar la deshalogenación química, el suelo fue sometido al proceso de oxidación química mediante la aplicación del permanganato de potasio como agente oxidante. Para la optimización de esta técnica también se implementó el diseño factorial 2^2 donde los factores fueron elegidos con base a lo reportado por la literatura**.**

Los factores a evaluar fueron la concentración del agente oxidante [$KMNO_4$] y el tiempo de reacción del suelo contaminado con $KMNO_4$. Para esta técnica se realizaron análisis por cromatografía de gases a las muestras y el análisis de resultados tuvo en cuenta las concentraciones de los OC antes y después de aplicar la oxidación.

- **Descripción del montaje de oxidación**

El montaje de oxidación constó de una base en metal galvanizada con nueve unidades portadoras de vasos de PVC. Este material se utilizó por el carácter oxidante del permanganato de potasio empleado en el proceso de descontaminación del suelo mediante esta técnica. Las dimensiones de los vasos de PVC fueron similares a las de los contenedores empleados en la técnica anterior, de manera que el suelo deshalogenado fue traspasado a estos vasos para aplicar la oxidación.

Los vasos contaban con una salida hecha con tubería del mismo material para la recolección de los posibles lixiviados generados, la salida era regulada por una válvula y conducía a vasos de precipitado de vidrio de 100 mL.

La cantidad agregada de permanganato de potasio para la oxidación química correspondió al 30% restante de la capacidad de campo que quedaba disponible en cada muestra de suelo. De esta manera se llevó el suelo al 100% de la capacidad de campo, igualmente las pruebas fueron realizadas por triplicado. La figura 12 muestra el montaje de oxidación utilizado para la descontaminación del suelo a escala laboratorio.

Figura 12. Montaje oxidación química con KMnO4

Fuente. Autor.

La tabla 11 presenta la estructura del diseño factorial 2^2 aplicado para la oxidación de los compuestos organoclorados. De igual manera que en la deshalogenación, el diseño permitió determinar los efectos principales de la concentración de $KMnO_4$ y del tiempo de reacción del oxidante y el efecto de la interacción de ambos factores en la disminución de las concentraciones de los pesticidas organoclorados.

Tabla 11. Diseño Factorial 2^2 para la oxidación química.

Factor		Combinación de tratamientos
$[KMnO_4]$	Tiempo de reacción	
-	-	Concentración baja, tiempo bajo
+	-	Concentración alta, tiempo bajo
-	+	Concentración baja, tiempo alto
+	+	Concentración alta, tiempo alto

Fuente. Autor.

Concentración del permanganato de potasio [$KMnO_4$]

Las concentraciones de permanganato de potasio evaluadas fueron: 1, 0.5, 0.25 y 0.01% p/v. Estos valores se seleccionaron al azar, teniendo como criterio el fuerte carácter oxidativo de esta sustancia, factor económico y buscando no generar graves efectos en la microbiota del suelo. Las muestras con las diferentes concentraciones de $KMnO_4$ fueron evaluadas 7 días después de la aplicación de este oxidante al suelo, acorde a lo recomendado por la literatura (Villacreces, Luis 2013; Mora et al., 2012)

Determinadas las concentraciones de permanganato de potasio se procedió a la determinación del tiempo de reacción para la optimización de la oxidación.

Tiempo de reacción

El segundo factor que se evaluó fue el tiempo de reacción del permanganato de potasio con el suelo contaminado, la literatura reporta que a los 7 días de aplicar el oxidante se obtienen resultados significativos en reducción de la concentración de los contaminantes sin generar esterilidad en el suelo. Los tiempos evaluados en la oxidación fueron 4, 7 y 14 días.

Los resultados de los análisis de cromatografía de gases permitieron elegir la mejor combinación para la oxidación química.

3.4. ETAPA 3. DETERMINACIÓN DE LA EFICIENCIA DE REMOCIÓN DE LAS TÉCNICAS DESHALOGENACIÓN Y OXIDACIÓN

Los análisis de cromatografía de gases permitieron determinar la eficiencia de remoción de los compuestos OC para cada una de las técnicas implementadas, debido a que los análisis reportaban las concentraciones de estos compuestos.

En la deshalogenación química, una vez fueron seleccionadas las variables del diseño factorial mediante la determinación de cloruros en suelo, se sometieron a análisis de cromatografía de gases para establecer la eficiencia de remoción con cada combinación. Igualmente la eficiencia de remoción de la oxidación química se calculó con los resultados arrojados por las cromatografías correspondientes a las variables seleccionadas para esta técnica.

Para calcular las remociones de las técnicas se contó con los valores iniciales de las concentraciones de los pesticidas, determinados en el análisis fisicoquímico del suelo.

4. ANALISIS DE RESULTADOS

4.1. ANÁLISIS DE LA CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DEL SUELO

En esta sección se reportan los resultados obtenidos de la caracterización fisicoquímica del suelo proveniente del municipio de Agustin Codazzi, Cesar contaminado con pesticidas organoclorados.

4.1.1. Textura del suelo contaminado. Esta propiedad se determino a través de dos métodos, el método del hidrómetro o bouyoucos y granulometría. El primer método consiste en la determinación de los porcentajes de las partículas texturales del suelo, es decir arenas, arcillas y limos fundamentándose en la ley de stock la cual establece que la velocidad de caída de las partículas en un medio liquido es proporcional a su tamaño. El segundo método se basa en la distribución de las partículas del suelo por tamaño empleando tamices con diferentes diámetros de malla. La tabla 12 reporta los resultados obtenidos de la aplicación del método de *bouyoucos.*

Tabla 12. Porcentajes de las partículas texturales del suelo

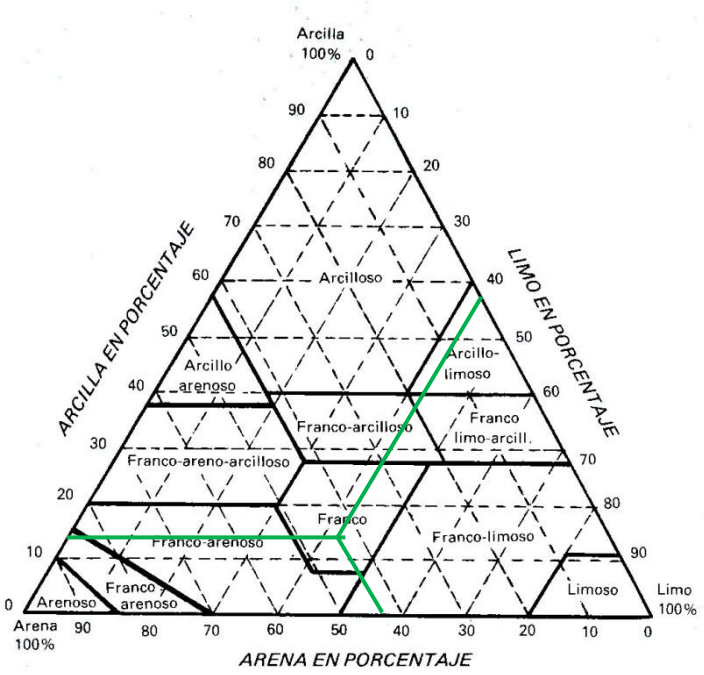
Partículas	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Promedio
Arenas (%)	49,28	44	44	**45,76**
Limos (%)	38	41,28	44,56	**41,28**
Arcillas (%)	12,72	14,72	11,44	**12,96**

Fuente. Autor.

Los resultados muestran un suelo con predominancia de arenas con un valor de 45,76%, seguido de los limos con 41,28% y las arcillas comprenden el 12,9% restante. A partir de estos resultados y utilizado el triangulo textural elaborado por el Departamento de Agricultura de los Estados Unidos (USDA), mostrado en la figura 13, el suelo fue clasificado como Franco.

Estos suelos se consideran con una buena textura para la vegetalización y usos agrícolas debido a que los componentes del suelo se encuentran en proporciones óptimas o cercanas a ellas para estos usos, la arena permite que sean relativamente sueltos favoreciendo la infiltración, los limos contribuyen a la fertilidad y las arcillas permiten una adecuada retención de la humedad.

Figura 13. Clasificación del suelo según triangulo textural



Fuente. USDA.

La textura por Granulometría constó en la construcción de una curva logarítmica que representa la distribución de las partículas del suelo determinada mediante el paso de la muestra por una columna de tamices con diámetros conocidos, decrecientes y el peso correspondiente de cada porción de suelo retenida en los diferentes tamices. Este análisis permitió determinar la proporción de los granos del suelo en función de su tamaño, es decir, la gradación del suelo.

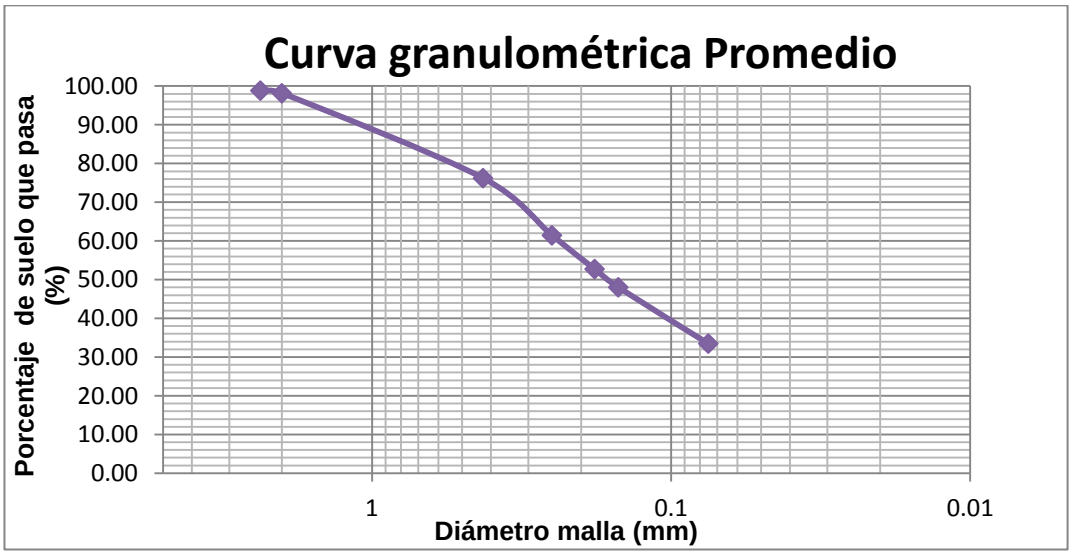
La Tabla 13 muestra los porcentajes de las partículas presentes en el suelo y su tamaño, que una vez relacionados permitieron la construcción de la curva granulométrica mostrada en la figura 14.

Tabla 13. Porcentaje de partículas tamizadas para la determinación de la granulometría del suelo

Partículas del suelo	Numero de tamiz	Diámetro malla (mm)	Porcentaje de muestra que pasa
Grava	8	2,36	98,84
Arenas gruesa	10	2	99,31
Arenas medias	40	0,425	77,95
	60	0,25	85,14
Arenas finas	80	0,18	91,24
	100	0,15	95,25
	200	0,075	85,37
Limos y arcillas	Fondo	< 0,075	66,17

Fuente. Autor.

Figura 14. Curva granulométrica del suelo



Fuente. Autor.

La curva granulométrica describe una elongación que abarca partículas limosas, arenosas y grava, con predominancia de limos con tamaños medianos. Este método indica igual al anterior que las partículas están bien distribuidas en cuanto al tamaño de los granos. Nótese que la curva comprende un pequeño porcentaje de gravas finas pero sin llegar hasta las gravas gruesas.

Adicionalmente de la curva granulométrica, el cálculo del coeficiente de uniformidad (Cu) y el coeficiente de curvatura (Cc) permitieron establecer si un suelo está bien o mal gradado. El coeficiente de uniformidad (Cu) midió la condición de uniformidad o de distribución de tamaño de las partículas del suelo y es interpretado de la siguiente manera, cuando la curva se extiende poco horizontalmente su valor es bajo, por el contrario si se extiende demasiado tendrá un valor alto indicando una buena distribución de tamaños; por su parte el coeficiente de curvatura (Cc) califica que sucede a la distribución de tamaños intermedios, es decir al equilibrio entre los diversos tamaños de partícula y su homogeneidad. Los suelos bien gradados tienen valores de Cu mayor a cinco y Cc entre uno y tres.

El suelo en cuestión presentó un coeficiente de uniformidad de 13 y un coeficiente de curvatura de 0.48, indicando que el suelo está bien gradado y que presenta una adecuada distribución de los tamaños de partículas, característica de los suelos franco, con un coeficiente de curvatura menor a 1, lo que revela la heterogeneidad de las partículas de suelo.

Los resultados obtenidos por el análisis granulométrico están acordes a los obtenidos de la determinación de textura por bouyoucos, suelos francos son considerados bien gradados.

4.1.2. Densidad real del suelo contaminado. La Densidad real del suelo se realizó mediante el principio de Arquímedes, es decir, calculando el volumen desplazado de agua por una cantidad conocida de suelo (20g). La tabla 14 reporta los resultados obtenidos para la determinación de la densidad real del suelo, cuyos cálculos se realizaron empleando la ecuación 1.

Ecuación 1. Fórmula de la densidad real del suelo

$$\mathrm{Dr} = \frac{\text{Masa de suelo seco}}{\text{Volumen de suelo seco}}$$

Tabla 14. Determinación de la densidad real del suelo

Muestra	Peso de la muestra de suelo (g)	Volumen de líquido desplazado (cm^3)	Dr (g/cm^3)
1	20	10	2
2	20	10,5	1,9
3	20	10,5	1,9
Promedio	20	10,3	**1,9**

Fuente. Autor.

Mediante la densidad real se calculó la densidad de la partícula del suelo, que generalmente en suelos minerales varía entre 2,6 y 2,75 g/cm^3. La muestra de suelo analizada obtuvo un promedio de 1,9 g/cm^3 en la densidad real, esto puede indicar la presencia de algunos sólidos especiales en el suelo como óxidos de hierro y/o de aluminosilicatos no cristalinos.

4.1.3. Densidad aparente del suelo contaminado. La densidad aparente (Da) fue determinada a través del método del cilindro en campo y relaciona el peso de la muestra una vez seca y el volumen total del cilindro, es decir que contempla los espacios porosos presentes en el suelo.

Mediante la densidad aparente se puede conocer el grado de compactación del suelo pues a mayor densidad aparente, menor es el espacio poroso. La tabla 15 presenta los resultados obtenidos de esta propiedad, los cálculos fueron realizados utilizando la ecuación 2.

Ecuación 2. Fórmula de la densidad aparente en el suelo

$$\text{Da} = \frac{\text{Peso muestra seca (g)}}{\text{Volumen total (cm}^3\text{)}}$$

Tabla 15. Determinación de la densidad aparente de suelo

Muestra	Peso muestra seca (g)	Volumen total (cm^3)	Da
1	488,85	304,03	1,607
2	493,5	304,03	1,623
3	481,5	304,03	1,583
Promedio	487,95	304,03	**1,604**

Fuente. Autor.

La determinación de la densidad aparente permitió estimar el grado de deterioro del suelo, teniendo en cuenta que cuando este valor es alto representa una degradación estructural del suelo, bien sea por compactación o por pérdida de materia orgánica. La densidad aparente obtenida en promedio fue de 1,604 g/cm^3, considerada alta para suelos francos. Según Schargel y Delgado, 1990, establecen los suelos francos tienen valores de densidad aparente entre 1,30-1,50 g/cm^3.

El resultado manifiesta señales de compactación del suelo que afecta el crecimiento de las plantas debido a los efectos que tiene la alta resistencia mecánica y la baja porosidad del suelo sobre las raíces.

4.1.4. Porosidad total del suelo contaminado. Producto de la relación entre la densidad aparente y la densidad real, determina el volumen de poros presentes en el suelo disponible para el paso del agua y aire. La tabla 16 presenta los resultados obtenidos del porcentaje de porosidad (%), calculados mediante la ecuación 3.

Ecuación 3. Fórmula de la porosidad total en el suelo

$$\%\mathrm{Pt} = \left[1 - \left(\frac{\mathrm{Da}}{\mathrm{Dr}}\right)\right] \times 100 \quad = \quad \left[\frac{\text{Masa de poros}}{\text{Masa total del suelo}}\right] \times 100$$

Tabla 16. Determinación de la porosidad total del suelo

Muestra	Dr (g/cm^3)	Da (g/cm^3)	Porosidad (%)
1	2,0	1,607	19,65
2	2,1	1,623	22,7
3	2,2	1,583	28,0
Promedio	2,1	1,604	**23,45**

Fuente. Autor.

La porosidad total presente en el suelo fue de 23,45 % en promedio, clasificada como *Muy Baja* según Kaurichev (1984). Esta propiedad está directamente relacionada con la densidad aparente (Da) del suelo, la baja porosidad representa alta densidad aparente y por consiguiente compactación. De esta forma los resultados están acorde a lo esperado.

Por otro lado, el bajo contenido de humedad presente en el suelo describe la predominancia de macroporos en esta matriz.

4.1.5. Humedad del suelo contaminado. El contenido de humedad del suelo se determinó mediante el cálculo del porcentaje de la humedad gravimétrica y la humedad volumétrica, importante para establecer la cantidad de agua disponible para las plantas.

La *Humedad Gravimétrica (%HG)* relaciona la masa de agua y la masa de suelo una vez seco, mientras que la *Humedad Volumétrica (%HV)* relaciona el volumen de agua y el volumen total o aparente del suelo una vez seco. La humedad

volumétrica indica la cantidad de agua que almacena el suelo a una determinada profundidad. Para la determinación de %HG se empleó la ecuación 4.

Ecuación 4. Fórmula de la humedad gravimétrica del suelo

$$\%HG = \frac{\text{Peso muestra húmeda-Peso muestra seca}}{\text{Peso muestra seca}} \times 100$$

A partir de la densidad aparente y %HG se realizó el cálculo de %HV, mediante la ecuación 5. Las tablas 17 y 18 reportan los valores obtenidos para la determinación de la humedad gravimétrica y volumétrica.

Ecuación 5. Fórmula de la humedad volumétrica del suelo

$$\%HV = HG \times \text{Densidad aparente}$$

Tabla 17. Determinación de la humedad gravimétrica (%HG)

Muestra	Peso muestra húmeda	Peso muestra seca	%HG
1	502,0	488,9	2,6
2	505,9	493,5	2,5
3	492,1	481,5	2.2
Promedio	500,0	487.9	**2,4**

Fuente: Autor.

Tabla 18. Determinación de la humedad volumétrica del suelo

Muestra	HG (%)	DA (g/cm^3)	HV (%)
1	2,6	1,607	4,18
2	2,5	1,623	4,06
3	2,2	1,583	3,48
Promedio	2,4	1,604	**3,9**

Fuente: Autor

La humedad gravimétrica arrojó un valor del 2,4% y la humedad volumétrica 3,9% para la muestra de suelo analizada, ambos valores indican escasez de humedad y bajo almacenamiento de agua. Estos resultados se relacionan con la presencia de partículas arenosas (45,76%) en la matriz del suelo que le confieren altas tasas de infiltración y baja retención de humedad, además de las condiciones ambientales de la zona de origen del suelo, cual presenta un clima cálido, con poca pluviosidad y altas temperaturas.

4.1.6. Capacidad de campo y pérdida de humedad del suelo contaminado. La determinación de la capacidad de campo del suelo se realizó mediante el método gravimétrico (%HG) luego de 24 horas de haber saturado el suelo con agua. Esto con el fin de conocer la capacidad que tiene el suelo para retener líquidos y poder establecer los volúmenes de las soluciones a aplicar en los tratamientos. La Tabla 19 muestra los resultados de la humedad gravimétrica obtenida a capacidad de campo para el suelo en estudio.

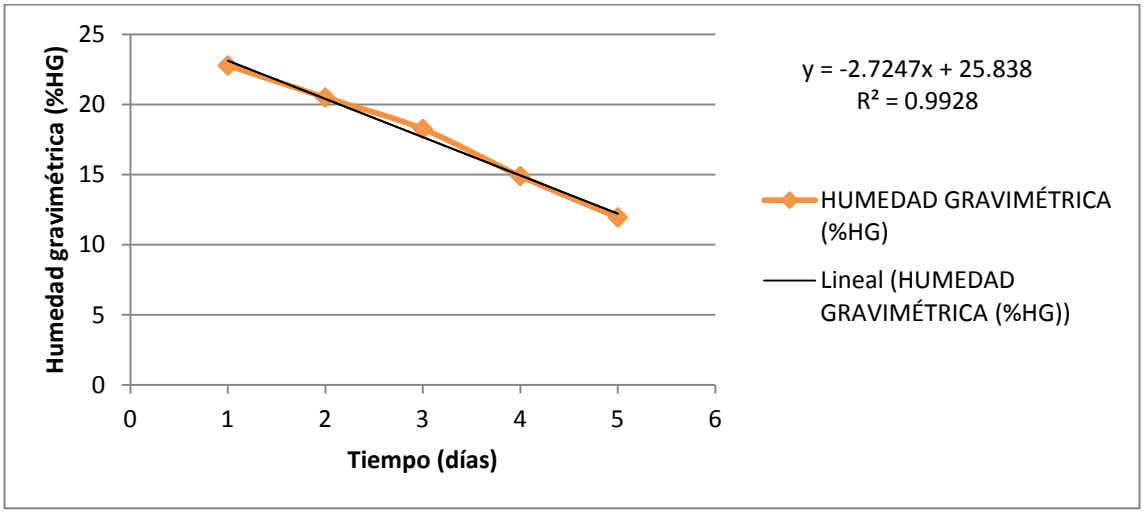
Tabla 19. Determinación de la humedad gravimétrica del suelo a capacidad de campo.

Muestra	% HG a capacidad de campo
1	28,20
2	21,95
3	21,07
Promedio	**23,74**

Fuente: Autor.

La pérdida de humedad del suelo se determinó mediante el cálculo de (%HG) durante 5 días y la construcción de una curva con el propósito de conocer la tendencia de la perdida de agua o cambio de humedad diaria del suelo. Para la construcción de la curva se llevo el suelo a capacidad de campo y se dejo sin riego los siguientes cinco días del ensayo. La figura 15 muestra la curva de pérdida de humedad del suelo en cuestión.

Figura 15. Curva de pérdida de humedad



Fuente. Autor.

4.1.7. pH del suelo contaminado. El análisis del pH se realizó mediante el uso de un potenciómetro y consistió en la medición del pH en una solución de suelo con agua y suelo con KCl. Esta última necesaria para conocer la diferencia de pH (ΔpH) en el suelo y establecer el tipo de carga de los coloides presentes, los resultados son reportados en la tabla 20. Para el cálculo de Δ pH *se* aplicó la ecuación 6.

Ecuación 6. Fórmula de diferencia de pH en el suelo

$$\Delta \text{ pH} = \text{pH en KCl} - \text{pH en agua}$$

Tabla 20. Determinación del pH en el suelo

Muestra	pH H_2O	pH KCL 1N	ΔpH
1	6,71	6,29	-0,42
2	6,77	6,20	-0,57
3	6,55	6,28	-0,27
Promedio	**6,68**	**6,26**	**-0,42**

Fuente: Autor.

El valor de pH promedio determinado en agua define al suelo como neutro y el pH determinado en KCL según Fassbender, 1982, lo cataloga como moderadamente acido (entre 6 y 6.9). De esta manera en términos generales se puede clasificar como un tipo de suelo neutro o casi neutro, con adecuada disponibilidad de nutrientes y elementos esenciales para el crecimiento y desarrollo vegetal debido a que con estos pH no hay interferencia en la solubilidad de estos. Por su parte la determinación del ΔpH en las tres pruebas presentó valores negativos (-), evidenciando que en este tipo de suelo predomina la carga negativa y por ende, es un intercambiador catiónico, es decir, que intercambia cationes con la fase acuosa del mismo.

4.1.8. Conductividad eléctrica del suelo contaminado. La determinación de la conductividad eléctrica se realizó mediante el uso de un conductímetro en una solución de agua-suelo con el fin de establecer la cantidad de sales presentes en el suelo y cuyos valores son reportados en la tabla 21.

Tabla 21. Determinación de la conductividad eléctrica del suelo

Muestra	Conductividad (µs/cm)
1	198,3
2	203,9
3	211,5
Promedio	**204,6**

Fuente: Autor.

La conductividad eléctrica del suelo resultó con un valor promedio de 204,6 µs/cm, que describe un suelo con poca salinidad, adecuada para el desarrollo de las plantas. Según Rioja Molina, 2002, una conductividad menor a 350 µs/cm es despreciable en la alteración del crecimiento de la vegetación debido a que no interfieren en la germinación de las semillas, crecimiento y absorción del agua.

4.1.9. Capacidad de intercambio catiónico del suelo contaminado. La determinación de la capacidad de intercambio catiónico (CIC) permitió conocer la capacidad del suelo para retener iones positivos, elementos como el calcio, magnesio, potasio y sodio, con cargas positivas son responsables de la mineralización de las plantas. Este intercambio depende del material coloidal pues ofrece cargas negativas. La tabla 22 registra los valores obtenidos de CIC en el suelo.

Tabla 22. Capacidad de intercambio catiónico del suelo

Muestra	CIC (meq/100g)
1	18.2
2	17.2
3	17.4
Promedio	**17.6**

Fuente: Autor.

Según Rioja Molina, 2002, un valor promedio de 17.6 meqg/100 g de CIC clasifica el suelo con media capacidad de intercambio catiónico, es decir, que logra retener una parte de los cationes o nutrientes esenciales presentes en la solución del suelo para el desarrollo de las plantas mientras que la otra parte se pierde por lixiviación dejándolos disponibles pero propensos a agotarse.

La materia orgánica y el contenido de arcillas son las partículas coloidales del suelo y son los responsables de retener los cationes; el suelo en estudio arrojó en la clasificación textural bajo porcentaje de arcillas y se esperaría un bajo contenido de materia orgánica.

4.1.10. Carbono orgánico y Materia orgánica del suelo contaminado. El carbono orgánico fue determinado mediante la norma técnica colombiana NTC 5403, una vez cuantificado el carbono orgánico, se calculó el porcentaje de materia orgánica presente mediante la ecuación 7.

Ecuación 7. Fórmula de materia orgánica en el suelo

$$\%MO = \%\ C \times 1{,}724$$

La tabla 23 reporta los resultados obtenidos de carbono orgánico y materia orgánica, respectivamente.

Tabla 23. Determinación de carbono orgánico y materia orgánica del suelo

Parámetro	Porcentaje (%)
Carbono Orgánico	1,06
Materia orgánica	1,83

Fuente: Autor.

El suelo en estudio presenta un porcentaje de materia orgánica menor a 20% indicando un suelo mineral. La tabla 24 presenta una clasificación para suelos minerales donde se relaciona la cantidad de materia orgánica y el clima de la zona a la que pertenece el suelo.

Acorde a los resultados obtenidos el suelo es clasificado como *mineral bajo o mineral con bajo contenido de MO*. Cabe resaltar que el clima de la zona donde se encuentra el suelo es importante para el porcentaje de materia orgánica presente, pues climas cálidos o donde existan temperaturas elevadas, la materia orgánica es degradada con mayor rapidez debido a la actividad microbiana presente.

Por otra parte tal como se esperaba, a este bajo contenido de materia orgánica se le asocia la limitada capacidad de intercambio catiónico del suelo.

Tabla 24. Interpretación del porcentaje de Materia Orgánica (MO)

Clima	Contenido de Materia Orgánica (%)		
	Mineral bajo	Mineral medio	Mineral alto
Cálido	Menos de 2	2 – 3	Mayor de 3
Medio	Menos de 3	3 – 5	Mayor 5
Frio	Menos de 5	5 – 10	Mayor de 10

Fuente: Jaramillo, 2002.

4.1.11. Nutrientes del suelo contaminado. Los nutrientes del suelo analizados fueron nitrógeno (N) y fosforo (P), los resultados se reportan en la tabla 25. Las tablas 26 y 27 presentan la clasificación del suelo según el contenido de nitrógeno total (%) y fosforo total (ppm).

Tabla 25. Determinación de nitrógeno orgánico, nitrógeno total y fósforo en el suelo.

Parámetro	Muestra promedio
Nitrógeno Total (%)	0,12075
Fosforo total (mg PO4-/Kg)	1,33

Fuente: Autor.

Tabla 26. Clasificación del suelo según el Nitrógeno Total (%)

Nitrógeno Total (%)	Clasificación
Mayor de 0,18%	Alto
De 0,15% - 0.18%	Ligeramente alto
De 0.10% - 0.15%	Normal
De 0.08% - 0.10%	Ligeramente bajo
De 0.05% - 0.08%	Bajo
Menor de 0,05%	Muy bajo

Fuente: http://www.agroinformacion.com

Tabla 27. Clasificación del suelo según el contenido de Fósforo

Fósforo (ppm)	Clasificación
P< 5	Suelo Pobre
5 - 10	Suelo Medio
P >10	Suelo Rico

Fuente: Urbano Terrón. 1995

A partir de los resultados obtenidos en el laboratorio de análisis químico de agua residual de la UPB y las clasificaciones establecidas según el contenido de nitrógeno y fosforo, se evidencia un suelo con porcentaje normal de nitrógeno con tendencia a ser ligeramente bajo y un suelo con pobre contenido de fosforo.

La tabla 28 resume los resultados obtenidos de la caracterización fisicoquímica del suelo en estudio.

Tabla 28. Resultados caracterización fisicoquímica del suelo

Propiedad	Resultado	Interpretación
Textura	Suelo franco Bien gradado	Predominancia de partículas limosas y arenas
Carbono orgánico y Materia Orgánica (%)	CO: 1.06 MO: 1.802	Suelo mineral, con bajo componente orgánico
CIC (meqg/100g Suelo)	17.6	CIC media, potencial medio para retener e intercambiar nutrientes vegetales
pH	H_2O: 6.68 KCL: 6.26 ΔpH: -0.42	Suelo neutro, adecuado para la solubilidad de nutrientes , carga de coloide negativa e intercambio de cationes.
Conductividad eléctrica (Ds/m)	0.205	Aceptable para el crecimiento de las plantas
Humedad (%)	HG: 2.43 HV: 3.9	Escasez de humedad
Cap. Campo (ml H_2O/Kg Suelo)	227.7	Suelo con capacidad de retención de líquido mediana
Densidad (g/cm^3)	Dr: 1.93 Da: 1.604	Compactación ligera a mediana
Nutrientes (mg/Kg)	N total: 1025.55 P total: 1.33	Contenido bajo a muy pobre

Fuente. Autor.

4.1.12. Determinación de los pesticidas organoclorados presentes en el suelo. La tabla 29 presenta los pesticidas organoclorados encontrados en la muestra de suelo en estudio y sus concentraciones, obtenidos mediante el análisis de cromatografía de gases. La figura 16 muestra la curva de patrones empleada para la detección de los compuestos organoclorados.

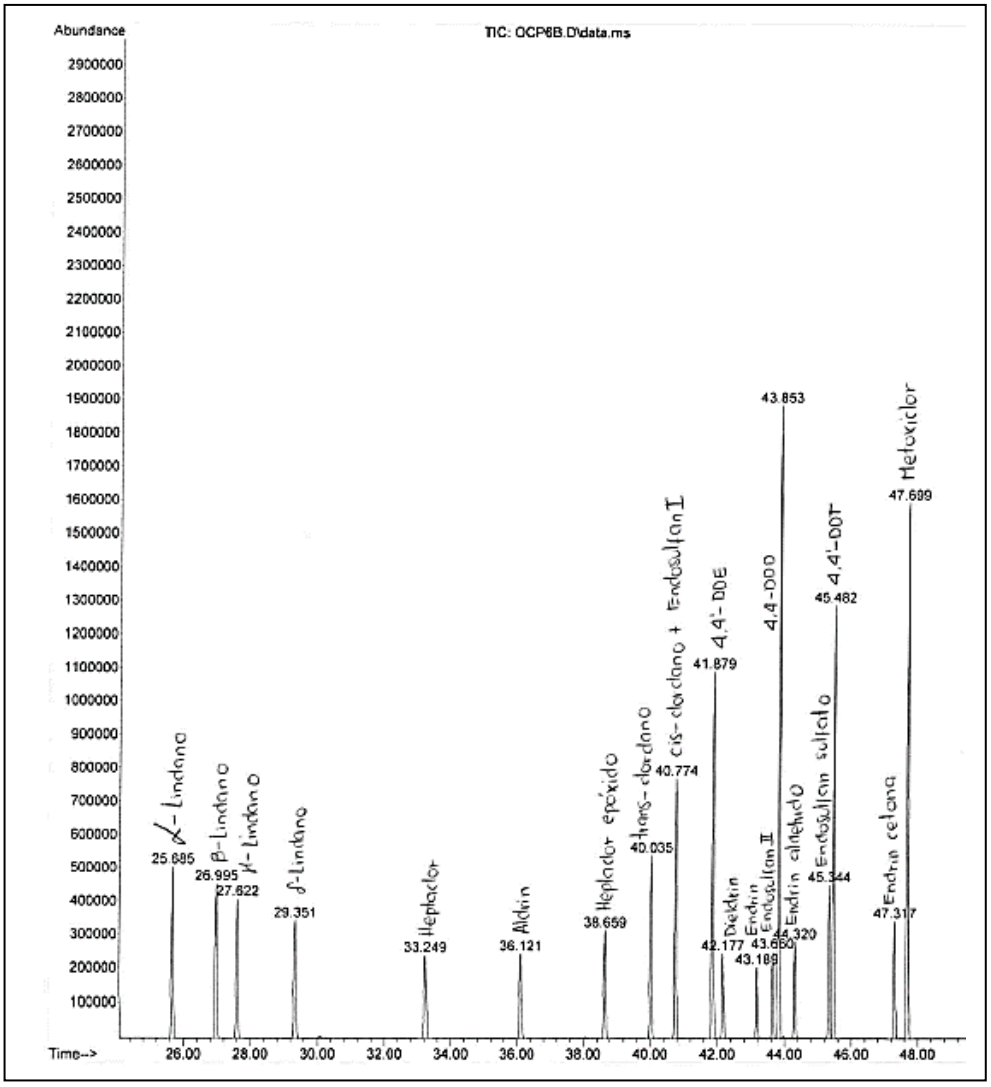
Tabla 29. Determinación inicial de los pesticidas organoclorados.

Compuesto	Concentración del compuesto en la muestra (mg/kg)
trans-Clordano	0.1
4,4´-DDE	1.1
Endrin	1.9
4,4´-DDD	2.4
4,4´-DDT	9.1

Fuente. Laboratorio CROM-MASS, Universidad Industrial de Santander.

Los resultados evidencian altas concentraciones para el pesticida DDT y sus metabolitos de degradación DDD y DDE, además de otros pesticidas como el Trans-Clordano y el Endrín. El DDT, Endrín y el Clordano en el año 2001 fueron incluidos en el convenio de Estocolmo para la prohibición o disminución de su uso debido a que hacen parte de los doce compuestos sucios cuya característica principal es la persistencia en el ambiente de ahí que sean catalogados como compuestos orgánicos persistentes o COPs. El presente estudio tiene un principal enfoque en el DDT al ser el compuesto más tóxico y sus dos metabolitos de degradación DDD y DDE.

Figura 16. Curva de patrones para la detección de pesticidas organoclorados.



Fuente. Laboratorio CROM-MASS, UIS.

4.2. APLICACIÓN DE LAS TÉCNICAS DESHALOGENACIÓN Y OXIDACIÓN DE MANERA CONSECUTIVA.

4.2.1. Deshalogenación química

Determinación de la concentración del Bicarbonato de Sodio [$NaHCO_3$]

Los análisis iniciales para la deshalogenación química se basaron en la evaluación de cloruros en el suelo contaminado. Las muestras fueron analizadas después de aplicar las diferentes concentraciones de $NaHCO_3$ (0.5, 1, 5 y 10% p/v) y la muestra patrón o blanco sin $NaHCO_3$. Los resultados obtenidos de los cloruros en suelo, se muestran en la tabla 30.

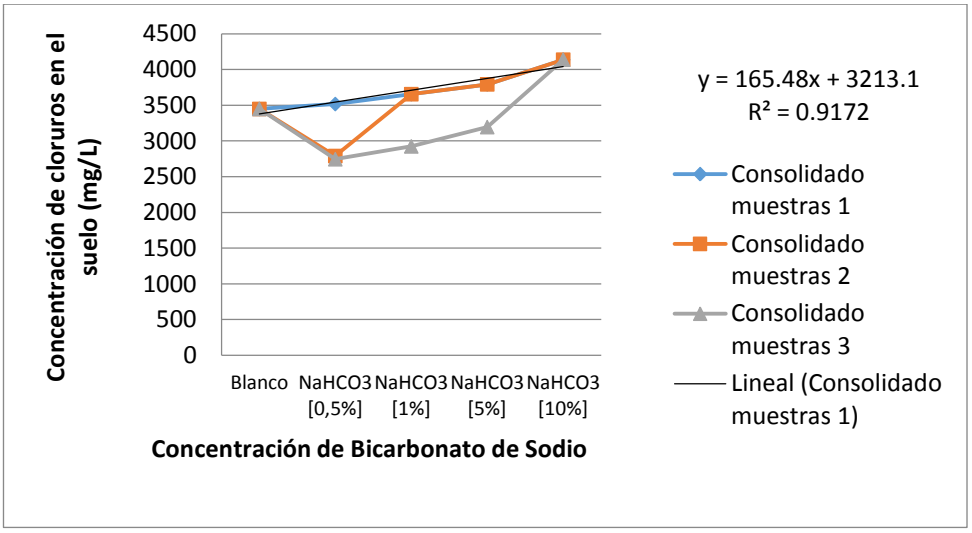
Tabla 30. Determinación de cloruros en el suelo a diferentes concentraciones de Bicarbonato de Sodio ($NaHCO_3$).

Muestra	Blanco (mg/L)	NaHCO3 [0,5%] (mg/L)	NaHCO3 [1%] (mg/L)	NaHCO3 [5%] (mg/L)	NaHCO3 [10%]
1	3447.51	3516.46	3654.36	3792.26	4137.02
2	3447.51	2789.14	3654.36	3792.26	4137.02
3	3447.51	2744.15	2924.09	3194.01	4137.02

Fuente: Autor.

A partir de los valores mostrados en la tabla 29 se elaboró la figura 17 para apreciar mejor el comportamiento de estos resultados.

Figura 17. Comportamiento de cloruros en suelo según concentración de bicarbonato de sodio.



Fuente. Autor

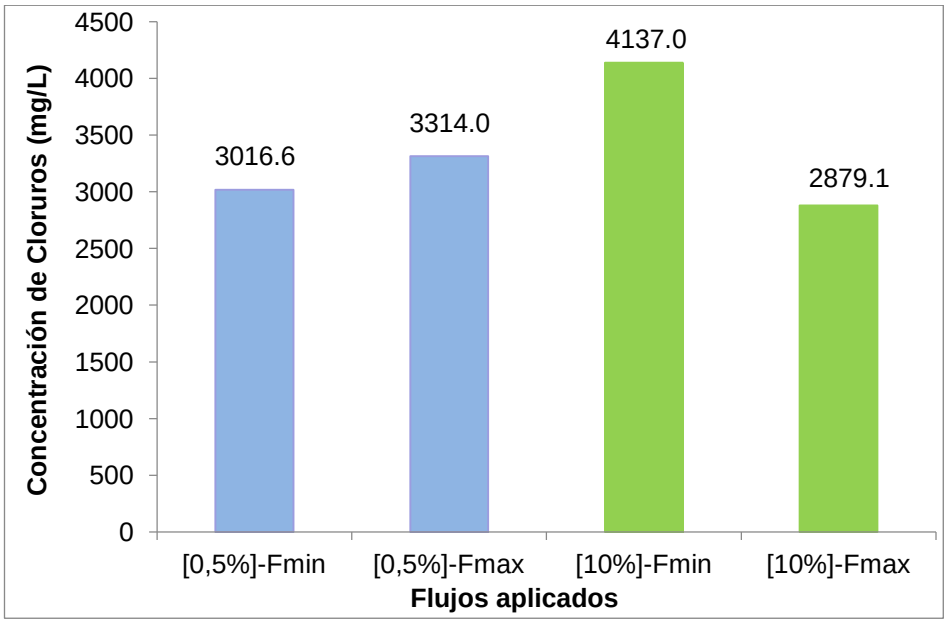
El consolidado de las muestras 1 de la figura 17 que corresponde a los resultados arrojados por el análisis de cloruros en suelo de la tabla 29 registra un aumento progresivo en las concentraciones de cloruros en suelo a medida que aumentan las concentraciones de bicarbonato de sodio aplicado, indicando que existe una relación directa entre ambos factores. Por su parte, los consolidados de las muestras 2 y 3 de suelo deshalogenado registran valores con alta variabilidad. Dichas muestras fueron analizadas días después de realizar el proceso de deshalogenación por lo que estos resultados pueden deberse a que en el transcurso del tiempo los iones Cl^- que fueron liberados por la deshalogenación de los compuestos organoclorados se asociaron con los iones intercambiables presentes en la matriz del suelo alterando los resultados. Sin embargo las muestras 1 evidencian claramente la relación directa que presenta la concentración de bicarbonato de sodio con los Cl^- depositados en el suelo.

Determinación de la velocidad de flujo

A partir de los resultados obtenidos de cloruros en suelo a diferentes concentraciones de bicarbonato de sodio se escogió la menor concentración de dicha solución, es decir a 0,5% p/v y la mayor 10% p/v para variar la velocidad de flujo en que se aplicaban. Igualmente se realizó un análisis de cloruros en suelo bajo estas condiciones, los resultados se reportan en la figura 18.

Donde velocidad de flujo baja (Fmin) corresponde a 0,4 ml/min y velocidad de flujo alta (Fmax) corresponde a 10 ml/min.

Figura 18. Variación de cloruros en suelo según el factor velocidad de flujo



Fuente. Autor.

La mayor concentración de cloruros en el suelo corresponde a 4137.0 mg/L y se obtuvo al aplicar el bicarbonato de sodio a [10%]-Fmin, es decir a una concentración de $NaHCO_3$ al 10% p/v con velocidad de flujo de 0.4ml/min, a partir de estos resultados se aplicó la deshalogenación química y se continuó con el proceso de oxidación.

Adicionalmente estas muestras fueron sometidas a análisis de pesticidas por la técnica Cromatografía de Gases acoplada a Masas (GC/MS), para evaluar el

cambio de las concentraciones de cada uno de los cinco pesticidas encontrados inicialmente y corroborar la mejor combinación de los factores para la remoción de estos contaminantes en el suelos, los resultados son reportados en la tabla 31.

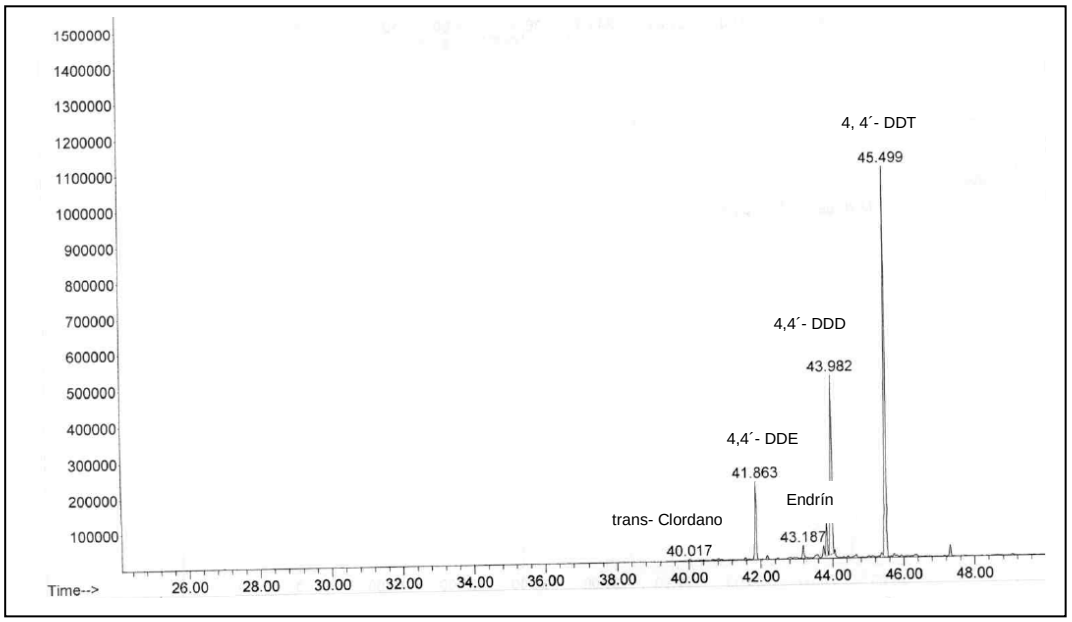
Tabla 31. Concentración de compuestos organoclorados aplicando deshalogenación química

Compuesto	Concentración del compuesto en la muestra (mg/kg)				
	Inicial	**[0,5%]-F_{min}**	**[0,5%]-F_{max}**	**[10%]-F_{min}**	**[10%]-F_{max}**
trans-Clordano	0.1	0.02	0.03	0.03	0.03
4,4´-DDE	1.1	0.42	0.41	0.64	0.62
Endrin	1.9	0.44	0.44	0.68	0.67
4,4´-DDD	2.4	0.74	0.64	0.89	0.83
4,4´-DDT	9.1	1.7	1.66	1.91	2.48

Fuente: Autor.

Acorde a los resultados registrados en la tabla 30 y comparando con las concentraciones iniciales del trans-Clordano, 4,4´-DDE, Endrín, 4,4´-DDD y 4,4´-DDT, se evidencia la disminución en las concentraciones de dichos compuestos en todas las muestras analizadas. Los valores obtenidos al aplicar la solución de bicarbonato al 0.5% p/v fueron los más significativos tanto en flujo alto como en el bajo, con mínimas diferencia en las concentraciones sugiriendo que el factor velocidad de flujo no es representativo. Sin embargo la combinación $NaHCO_3$ [0.5%]-Fmax, cuyo cromatograma corresponde a la figura 19, mostró los mejores resultados en la deshalogenación de todos los compuestos organoclorados evaluados.

Figura 19. Concentración de la muestra NaHCO3 [0.5%]-Fmax por GC/MS.



Fuente. Laboratorio CROM-MASS, UIS.

Para conocer los efectos principales de la concentración de $NaHCO_3$, de la velocidad de flujo y el efecto de la interacción de ambos factores se aplicaron las ecuaciones 8, 9 y 10.

Ecuación 8. Fórmula del efecto principal de la concentración de bicarbonato de sodio

$$Efecto\ principal\ de\ [NAHCO_3] = \frac{1}{2n}[ab + a - b - (1)]$$

Ecuación 9. Fórmula del efecto principal de la velocidad de flujo

$$Efecto\ principal\ de\ \mathrm{V}_{flujo}\ = \frac{1}{2n}[ab + b - a - (1)]$$

Ecuación 10. Fórmula del efecto de la interacción de la concentración de bicarbonato de sodio y la velocidad de flujo

$$Efecto\ de\ la\ interaccion\ de\ \ [NAHCO_3]\ \text{y}\ \mathrm{V}_{flujo} = \frac{1}{2n}[ab + (1) - a - b]$$

Donde:

$\boldsymbol{n} = N\acute{u}mero\ de\ r\acute{e}plicas$; $\boldsymbol{ab} = Concentración\ alta, velocidad\ alta$;

$\boldsymbol{b} = Concentracion\ baja, velocidad\ alta$; $\boldsymbol{a} = Concentracion\ alta. velocidad\ baja$

$(\mathbf{1}) = Concentracion\ baja, velocidad\ baja$

El análisis de la implementación del diseño factorial 2^2 fue realizado para los pesticidas organoclorados de interés, como se muestra en el tabla 32, 33 y 34. De igual manera se realizó para el Endrín y el trans-Clordano, cuyos resultados se presentan en el anexo A.

Tabla 32 . Diseño 2^2 para la deshalogenación del 4,4´DDE

Factor		Combinación de tratamientos	Concentración en la muestra (mg/kg)
[$NaHCO_3$]	**V_{flujo} (ml/min)**		
0.5%	0.4	Concentración baja, velocidad baja	0.42
10%	0.4	Concentración alta, velocidad baja	0.64
0.5%	10	Concentración baja, velocidad alta	0.41
10%	10	Concentración alta, velocidad alta	0.62

Fuente. Autor

Utilizando la ecuación 8, 9 y 10 y adicionando los datos de la tabla 32 se obtuvieron los resultados de los efectos y su interacción para el 4,4´DDE.

$$Efecto\ principal\ de\ [NAHCO_3] = \frac{1}{2(1)}[0.62 + 0.64 - 0.41 - 0.42] = 0.215$$

$$Efecto\ principal\ de\ \mathrm{V}_{flujo} = \frac{1}{2(1)}[0.62 + 0.41 - 0.64 - 0.42] = -0.015$$

$$Efecto\ de\ la\ interaccion\ [NAHCO_3]\ \mathrm{y}\ \mathrm{V}_{flujo} = \frac{1}{2n}[0.62 + 0.42 - 0.64 - 0.41] = -0.005$$

El efecto de la concentración de $NaHCO_3$ es positivo; esto sugiere que al aumentar la concentración del nivel bajo (0.5% p/v) al nivel alto (10% p/v) las concentración de 4,4´-DDE incrementarán. En otras palabras se indica que entre más baja sea la concentración del bicarbonato de sodio se obtiene menor valor de este compuesto en el suelo, además este efecto presenta mayor magnitud, evidenciando que es el más representativo en los resultados. El efecto de la V_{flujo} es negativo, esto sugiere que al incrementarse la velocidad de flujo con que se aplica el bicarbonato de sodio al suelo se reducirá la concentración de dicho OC. El efecto de la interacción de ambos factores es muy pequeño y negativo, sugiriendo que al combinar estos dos factores generará en un leve grado la disminución en la concentración del 4,4´-DDE.

El efecto de la V_{flujo} y el efecto de la interacción de ambos factores presentan magnitudes muy bajas en comparación con la magnitud del efecto de la concentración de $NaHCO_3$, por lo que estos dos efectos se consideran pocos representativos en la deshalogenación de dicho compuesto.

La tabla 33 se presenta el diseño 2^2 implementado en la deshalogenación del 4,4´DDD.

Tabla 33. Diseño 2^2 para la deshalogenación del 4,4´DDD

Factor		Combinación de tratamientos	Concentración en la muestra (mg/kg)
[$NaHCO_3$]	**V_{flujo} (ml/min)**		
0.5%	0.4	Concentración baja, velocidad baja	0.74
10%	0.4	Concentración alta, velocidad baja	0.89
0.5%	10	Concentración baja, velocidad alta	0.64
10%	10	Concentración alta, velocidad alta	0.83

Fuente. Autor.

Los efectos generados por los dos factores y su interacción en la deshalogenación del 4,4´DDD fueron calculados mediante las ecuaciones 8, 9 y 10 y los datos de la tabla 33.

$$Efecto\ principal\ de\ [NAHCO_3] = \frac{1}{2(1)}[0.83 + 0.89 - 0.64 - 0.74] = 0.17$$

$$Efecto\ principal\ de\ \mathrm{V}_{flujo} = \frac{1}{2(1)}[0.83 + 0.64 - 0.89 - 0.74] = -0.08$$

$$Efecto\ de\ la\ interaccion\ [NAHCO_3]\ \mathrm{y}\ \mathrm{V}_{flujo} = \frac{1}{2n}[0.83 + 0.74 - 0.89 - 0.64] = 0.02$$

De igual manera que en 4,4´-DDE, para el compuesto 4,4´-DDD, el efecto de la concentración de $NaHCO_3$ es positivo, sugiriendo que al aumentar la concentración del nivel bajo (0.5% p/v) al nivel alto (10% p/v) su concentración incrementarán, por lo que es conveniente menores concentraciones de bicarbonato de sodio para su disminución, también por su mayor magnitud este efecto es el más representativo. El efecto de la V_{flujo} es negativo, sugiriendo que al incrementarse la velocidad de flujo con que se aplica el bicarbonato de sodio al

suelo se reducirá las concentraciones de 4,4´-DDD. Por su parte, el efecto de la interacción de ambos factores es positivo, sugiriendo que al combinar estos dos factores generará un incremento de la concentración de este compuesto. Estos dos últimos efectos presentan magnitudes bajas por lo que no son muy representativos en la deshalogenación de este OC.

La tabla 34 muestra el diseño factorial 2^2 implementado en la deshalogenación del 4,4´DDT.

Tabla 34. Diseño 2^2 para la deshalogenación del 4,4´DDT

Factor		Combinación de tratamientos	Concentración en la muestra (mg/kg)
[$NaHCO_3$]	**V_{flujo} (ml/min)**		
0.5%	0.4	Concentración baja, velocidad baja	1.7
10%	0.4	Concentración alta, velocidad baja	1.91
0.5%	10	Concentración baja, velocidad alta	1.66
10%	10	Concentración alta, velocidad alta	2.48

Fuente. Autor.

De igual manera los efectos generados por los dos factores y la interacción en la deshalogenación se calcularon con las ecuaciones 8, 9 y 10 y los datos de la tabla 33.

$$Efecto\ principal\ de\ [NAHCO_3] = \frac{1}{2(1)}[2.48 + 1.91 - 1.66 - 1.7] = 0.515$$

$$Efecto\ principal\ de\ \mathrm{V}_{flujo} = \frac{1}{2(1)}[2.48 + 1.66 - 1.91 - 1.7] = 0.265$$

$Efecto\ de\ la\ interaccion\ [NAHCO_3]$ y $V_{flujo} = \frac{1}{2n}[2.48 + 1.7 - 1.91 - 1.66] = 0.305$

En el 4,4´-DDT el efecto de la concentración de $NaHCO_3$ y el efecto de la V_{flujo} son positivos, sugiriendo que al aumentar la concentración del bicarbonato de sodio y la velocidad de flujo se incrementará la concentración de este contaminante, igualmente el efecto de la interacción de ambos factores es positivo sugiriendo la generación del mismo efecto de incremento en la concentración del 4,4´-DDT en el suelo. Por otro lado es importante recalcar que por mayor magnitud en los resultados el efecto más significativo es la concentración del $NaHCO_3$ empleado.

En resumen los resultados obtenidos de la aplicación del diseño 2^2 para los tres compuestos organoclorados de interés sugieren que el factor concentración de bicarbonato de sodio ($NaHCO_3$), es el más relevante en la remoción de estos compuestos, donde menores concentraciones favorecerán su disminución en el suelo. Lo anterior se evidenció en la tabla 31 que reporta los mejores resultados para todos los compuestos en la muestra con $NaHCO_3$ [0.5%].

4.2.2. Oxidación química. Aplicada la deshalogenación se procedió a los ensayos de la técnica de oxidación química. Como se expuso anteriormente para estos ensayos se empleó el suelo deshalogenado bajo las siguientes condiciones: bicarbonato de sodio al [10%] con velocidad de flujo baja (0.4 ml/min). Por consiguiente las concentraciones iniciales de los OC para la oxidación fueron las obtenidas de la deshalogenación aplicada bajo esta combinación, la tabla 35 registra estos datos.

Tabla 35. Concentración inicial de los OC para aplicación de la oxidación química

Compuesto	Concentración en la muestra (mg/kg)
trans-Clordano	0.03
4,4´-DDE	0.64
Endrin	0.68
4,4´-DDD	0.89
4,4´-DDT	1.91

Fuente. Autor.

Determinación de la concentración del permanganato de potasio [$KMnO_4$]

Para la determinación de este factor se realizaron cuatro ensayos aplicando diferentes concentraciones de $KMnO_4$ (1, 0.5, 0.25, 0.01% p/v) y se analizaron luego de siete días por cromatografía de gases, los resultados son reportados en la tabla 36.

Tabla 36. Determinación de la concentración de KMnO4 para el diseño 2^2

Compuesto	Concentración del compuesto en la muestra (mg/kg)				
	Inicial	**KMnO4: [1%]**	**KMnO4: [0,5%]**	**KMnO4: [0.25%]**	**KMnO4: [0.01%]**
trans-Clordano	0.03	0.09	0.05	0.05	0.05
4,4´-DDE	0.64	0.65	1.3	0.74	0.61
Endrin	0.68	0.64	**2.78**	0.74	0.68
4,4´-DDD	0.89	**8.45**	1.99	0.96	0.84
4,4´-DDT	1.91	1.46	**3.23**	1.18	1.08

Fuente. Autor.

Según los resultados de la tabla 36 la oxidación con $KMnO_4$ al 0.25 y 0.01% p/v muestra que las concentraciones de los compuestos en cuestión descienden y presentan un comportamiento uniforme, mientras que la oxidación con $KMnO_4$ al 1 y 0.05% p/v reportan valores atípicos donde las concentraciones de los contaminantes suben nuevamente o repuntan. Esto puede atribuirse a que el agente oxidante al distribuirse no tuvo contacto con toda la zona contaminada, para estos casos es pertinente realizar un segunda y tercera inyección del oxidante (EPA, 2012).

En base a lo evidenciado las concentraciones elegidas para el diseño factorial del proceso de oxidación fueron 0.25 y 0.01% p/v.

Tiempo de reacción

Las concentraciones seleccionadas de permanganato de potasio 0.25 y 0.01% p/v fueron evaluadas en tres tiempos establecidos (4, 7 y 14 días), la tabla 37 y 38 muestras los resultados obtenidos por análisis de cromatografía de gases.

Tabla 37. Determinación del factor tiempo para muestra con KMnO4 [0.01%]

Compuesto	Concentración del compuesto en la muestra (mg/kg)			
	Inicial	4 días	7 días	14 días
trans-Clordano	0.03	0.06	0.08	0.05
4,4´-DDE	0.64	0.74	1.08	0.59
Endrin	0.68	0.52	0.74	0.48
4,4´-DDD	0.89	1.16	1.52	0.84
4,4´-DDT	1.91	1.33	2.99	1.61

Fuente. Autor.

Tabla 38. Determinación del factor tiempo para la muestra con KMnO4 [0.25%]

Compuesto	Concentración del compuesto en la muestra (mg/kg)			
	Inicial	4 días	7 días	14 días
trans-Clordano	0.03	0.02	0.08	0.06
4,4´-DDE	0.64	0.54	1.05	0.93
Endrin	0.68	0.6	0.93	0.72
4,4´-DDD	0.89	0.82	1.41	0.75
4,4´-DDT	1.91	1.82	3.08	2.82

Fuente. Autor.

Como se observa en la tabla 37 y 38, las muestras en t=7 días con concentración de permanganato de sodio a 0.01 y 0.25% p/v registran aumento en las concentraciones para los compuestos evaluados y de manera significativa en el DDT con respeto a t=4 días y t=14 días, evidenciando nuevamente el fenómeno de repunte de las concentraciones de contaminantes referenciado por la EPA, que a su vez es desfavorable para la remoción del compuesto.

Los tiempos seleccionados para el diseño factorial 2^2 fueron 4 y 14 días acorde a lo planteado anteriormente. La tabla 39 compila de la tabla 37 y 38 los resultados necesarios para la elaboración del diseño factorial 2^2.

Tabla 39. Concentración de compuestos OC aplicando oxidación química

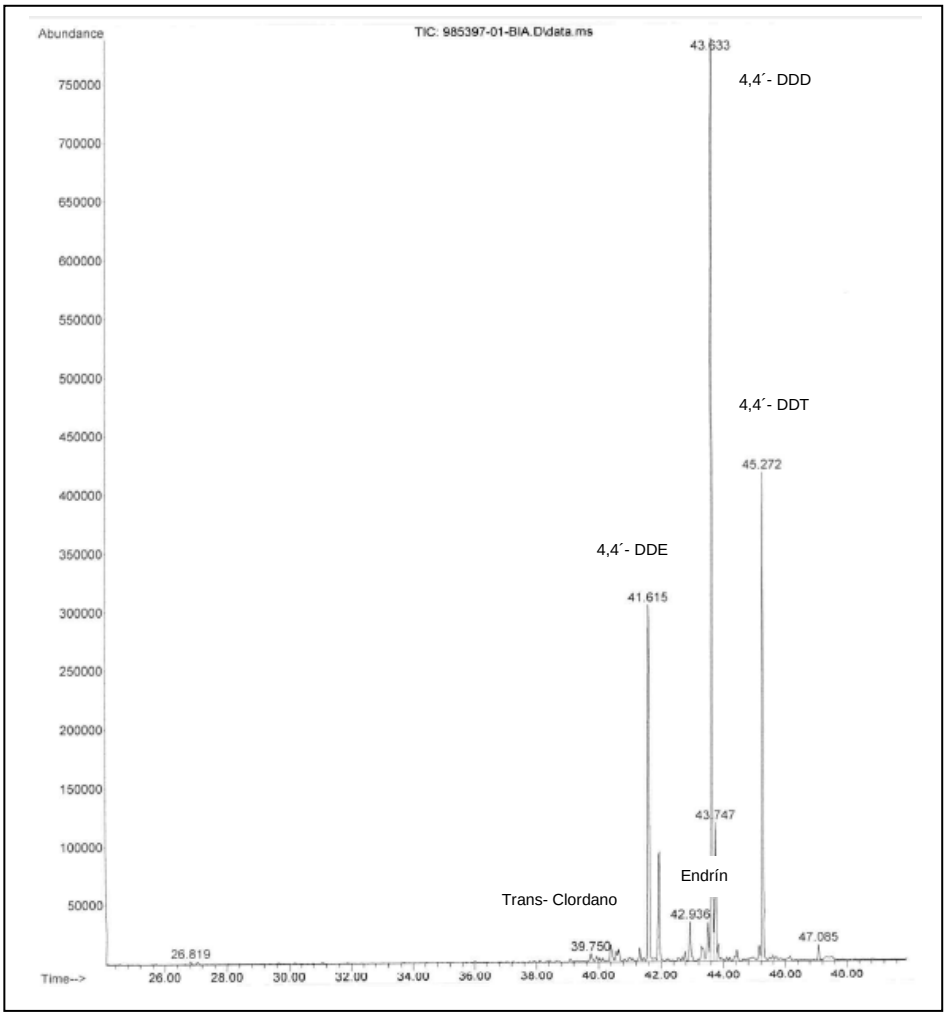
Compuesto	Concentración del compuesto en la muestra (mg/kg)			
	KMnO4 [0.01%] a 4 días	**KMnO4 [0.01%] a 14 días**	**KMnO4 [0.25%] a 4 días**	**KMnO4 [0.25%] a 14 días**
trans-Clordano	0.06	0.05	0.02	0.06
4,4´-DDE	0.74	0.59	0.54	0.93
Endrín	0.52	0.48	0.6	0.72
4,4´-DDD	1.16	0.84	0.82	0.75
4,4´-DDT	1.33	1.61	1.82	2.82

Fuente. Autor.

Los resultados en la oxidación química con permanganato de potasio evidencian inconsistencia en el comportamiento, por esta razón se escogió como criterio de selección de la combinación de factores para la oxidación química a los factores que resultaron más favorables para la eliminación del compuesto con mayor toxicidad, 4,4´-DDT.

En la tabla 38 se observa que la muestra con KMnO4 [0.01%] analizada luego de 4 días reporta el mejor resultado para el 4,4´-DDT, sin embargo no genera el mismo efecto para el 4,4´-DDD y 4,4´-DDE. La figura 20 presenta el cromatograma correspondiente a dicha muestra.

Figura 20. Concentración de la muestra KMnO4 [0.01%] a cuatro días por GC/MS



Fuente. Laboratorio CROM-MASS, UIS.

Los análisis del diseño 2^2 para los compuestos de interés son presentados en las tablas 40, 41 y 42. De igual manera que en la deshalogenación se determinó el efecto principal de cada uno de los factores: concentración de KMnO4 y tiempo de reacción y el efecto de la interacción de ambos factores sobre la eliminación del 4,4´-DDT, 4,4´-DDD y 4,4´-DDE como compuestos de interés. Los análisis del diseño factorial del Endrín y trans-Clordano son presentados en el anexo B.

Tabla 40. Diseño 2^2 para la oxidación del 4,4´-DDE

Factor		Combinación de tratamientos	Concentración en la muestra (mg/kg)
[$KMnO_4$]	**Tiempo de reacción (días)**		
0.01%	4	Concentración baja, tiempo bajo	0.74
0.25%	4	Concentración alta, tiempo bajo	0.54
0.01%	14	Concentración baja, tiempo alto	0.59
0.25%	14	Concentración alta, tiempo alto	0.93

Fuente. Autor.

Los efectos del factor concentración de $\mathrm{KMnO_4}$ y tiempo de reacción en la oxidación del 4,4´-DDE fueron determinados mediante las formulas 8, 9 y 10 y los datos registrados en la tabla 40.

$$Efecto\ principal\ de\ [KMnO_4] = \frac{1}{2(1)}[0.93 + 0.54 - 0.59 - 0.74] = 0.07$$

$$Efecto\ principal\ del\ tiempo\ = \frac{1}{2(1)}[0.93 + 0.59 - 0.54 - 0.74] = 0.12$$

$$Efecto\ de\ la\ interaccion\ \text{de}\ [KMnO_4]\ \text{y tiempo}\ = \frac{1}{2n}[0.93 + 0.74 - 0.54 - 0.59] = 0.27$$

Los resultados muestran que el efecto de la concentración de $KMnO_4$ es positivo, esto sugiere que al incrementar la concentración del permanganato de sodio del nivel bajo (0.01%) al nivel alto (0.25%), la concentración del 4,4´-DDE incrementará. El efecto del tiempo también es positivo, esto sugiere que al incrementar el tiempo de reacción igualmente incrementará la concentración de

este compuesto, además este efecto es el de mayor magnitud indicando mayor relevancia en el proceso de oxidación. El efecto de la interacción de ambos factores es positivo, por lo tanto el combinarlos contribuye al aumento de la concentración del 4,4´-DDE.

La tabla 41 muestra el diseño 2^2 implementado para la oxidación del compuesto 4,4´-DDD.

Tabla 41. Diseño 2^2 para la oxidación del 4,4´-DDD

Factor		**Combinación de tratamientos**	**Concentración en la muestra (mg/kg)**
[$KMnO_4$]	**Tiempo de reacción (días)**		
0.01%	4	Concentración baja, tiempo bajo	1.16
0.25%	4	Concentración alta, tiempo bajo	0.82
0.01%	14	Concentración baja, tiempo alto	0.84
0.25%	14	Concentración alta, tiempo alto	0.75

Fuente. Autor.

Utilizando las ecuaciones 8, 9 y 10 y los datos de la tabla 41 se determinaron los efectos generados por los factores y la interacción, para la oxidación del 4,4´-DDD.

$$Efecto\ principal\ de\ [KMnO_4] = \frac{1}{2(1)}[0.75 + 0.82 - 0.84 - 1.16] = -0.215$$

$$Efecto\ principal\ del\ tiempo\ = \frac{1}{2(1)}[0.75 + 0.84 - 0.82 - 1.16] = -0.195$$

$$Efecto\ de\ la\ interaccion \text{ de } [KMnO_4] \text{ y tiempo } = \frac{1}{2n}[0.75 + 1.16 - 0.82 - 0.84]$$
$$= 0.125$$

En este compuesto el efecto de la concentración de $KMnO_4$ es negativo, esto sugiere que al incrementar la concentración del permanganato de sodio del nivel bajo (0.01%) al nivel alto (0.25%), la concentración de dicho compuesto se disminuirá. El efecto del tiempo también es negativo, sugiriendo que al incrementar el tiempo de reacción disminuirá la concentración de este organoclorado. El efecto de la interacción de ambos factores es positivo, por lo tanto el combinarlos contribuye al aumento de la concentración del 4,4´-DDD.

Se observa que la mayor magnitud la presenta el efecto de [$KMnO_4$] indicando que la acción de este factor en la oxidación de este compuesto es la más significativa.

La tabla 42 presenta el diseño 2^2 implementado en la oxidación del 4,4´-DDT.

Tabla 42. Diseño 2^2 para la oxidación del 4,4´-DDT

Factor			
[$KMnO_4$]	**Tiempo de reacción (días)**	**Combinación de tratamientos**	**Concentración en la muestra (mg/kg)**
0.01%	4	Concentración baja, tiempo bajo	1.33
0.25%	4	Concentración alta, tiempo bajo	1.82
0.01%	14	Concentración baja, tiempo alto	1.61
0.25%	14	Concentración alta, tiempo alto	2.82

Fuente: Autor.

De la misma forma se determinaron los efectos generados por los factores y la interacción para la oxidación del compuesto 4,4´-DDT.

$$Efecto\ principal\ de\ [KMnO_4] = \frac{1}{2(1)}[2.82 + 1.82 - 1.61 - 1.33] = 1.7$$

$$Efecto\ principal\ del\ tiempo\ = \frac{1}{2(1)}[2.82 + 1.61 - 1.82 - 1.33] = 0.64$$

$$Efecto\ de\ la\ interaccion\ \text{de}\ [KMnO_4]\ \text{y tiempo}\ = \frac{1}{2n}[2.82 + 1.33 - 1.61 - 1.82] = 0.36$$

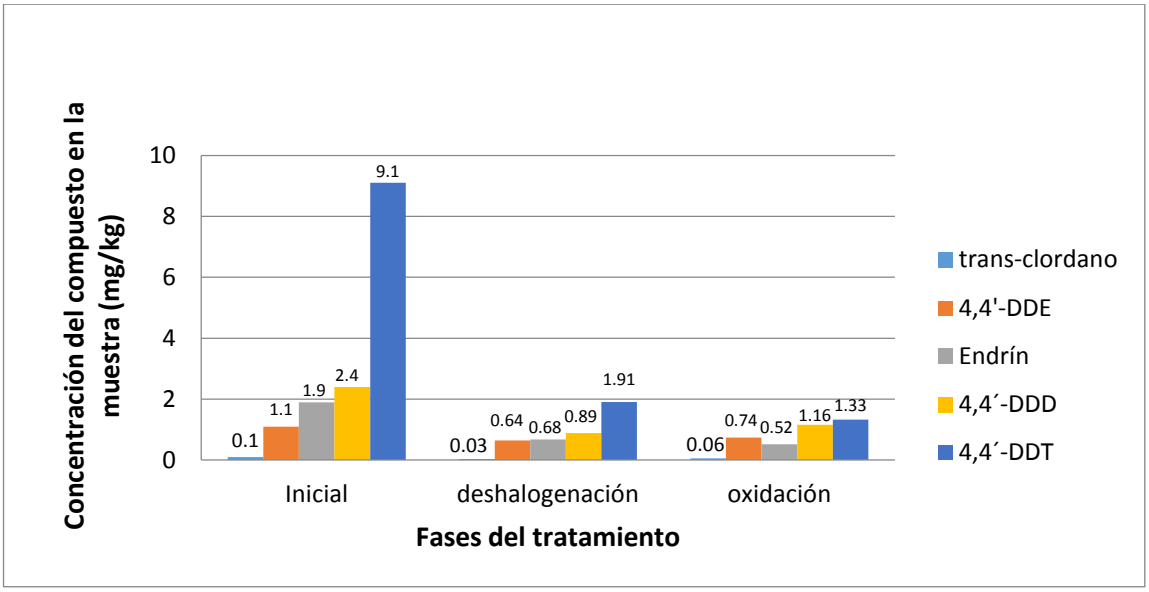
En el compuesto 4,4´-DDT los resultados del efecto de la concentración de $KMnO_4$ y del tiempo de reacción son positivos, esto sugiere que al incrementar la concentración del permanganato de sodio del nivel bajo (0.01%) al nivel alto (0.25%) y al aumentar el tiempo de reacción del oxidante (pasando de 4 días a 14 días) con este compuesto presente en el suelo generará un incremento en la concentración del 4,4´-DDT. Así mismo el efecto de la interacción de ambos factores es positivo, por lo tanto el combinarlos igualmente contribuirá al aumento de la concentración de este compuesto. Por su parte la mayor magnitud la presenta el efecto del tiempo indicando que la acción de este factor en la oxidación de este compuesto es la más significativa.

Lo anterior muestra que los análisis del diseño factorial 2^2 en los tres compuestos de interés no arrogaron relación entre ellos, evidenciando la inconsistencia del comportamiento de la técnica oxidación química aplicada, sin embargo se requieren réplicas de los ensayos para profundizar en estos resultados.

4.3. DETERMINACIÓN DE LA EFICIENCIA DE REMOCIÓN DE LAS TÉCNICAS DESHALOGENACIÓN Y OXIDACIÓN

En base a las concentraciones detectadas por los análisis de cromatografía de gases de cada una de cada las técnicas aplicadas y las concentraciones iniciales de pesticidas en el suelo, se analizó la remoción de los OC del suelo de interés. La figura 21 muestra el cambio de las concentraciones de los OC a lo largo de cada técnica con las combinaciones de factores seleccionados.

Figura 21. Variación de la concentración de los pesticidas organoclorados durante las fases del tratamiento químico

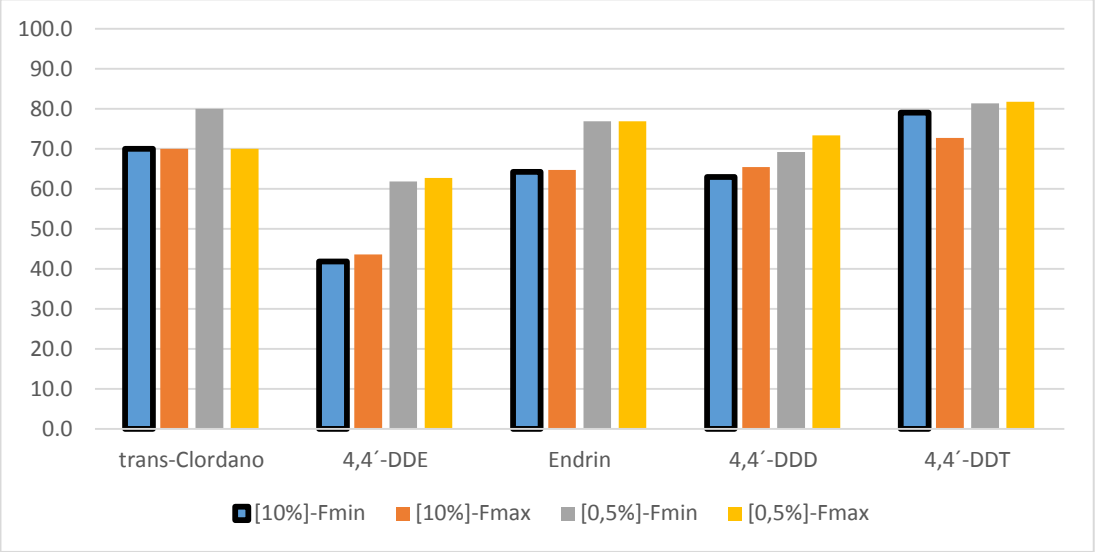


Fuente. Autor.

La figura 21 muestra la disminución de la concentración de todos los compuestos OC detectados por Cromatografía de Gases en la deshalogenación con respecto a la concentraciones inicial del suelo (mostradas en la tabla 28). Posteriormente en la oxidación el 4,4´-DDE, 4,4´-DDD y trans-clordano evidencian un leve incremento sin llegar a las concentraciones iniciales del suelo. Sin embargo los resultados son muy significativos al evaluar el cambio de la concentración del compuesto 4,4´-DDT el cual tiende a disminuir en ambas técnicas.

Por último, las figuras 22 y 23 muestran los porcentajes de remoción de los OC en la primera y segunda fase del tratamiento, es decir, en la deshalogenación y la oxidación, respectivamente.

Figura 22. Porcentaje de remoción de los OC aplicando la deshalogenación

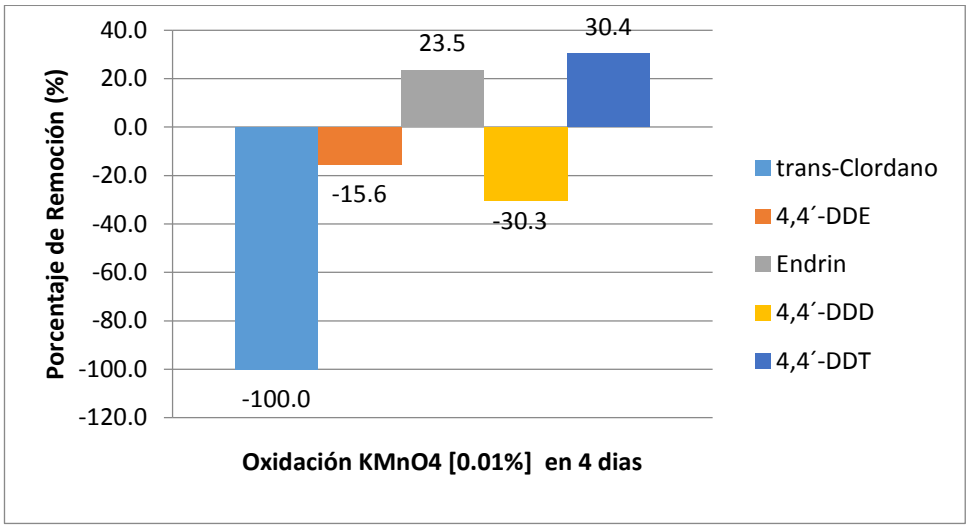


Fuente. Autor.

La figura 22 registra porcentajes de remociones superiores al 40% para todos los OC en las diferentes combinaciones aplicadas para la deshalogenación, se destacan las remociones entre 61.8% y 81.8% de OC para las muestras cuya concentración de bicarbonato de sodio [$NaHCO_3$] corresponde a 0.5% p/v. las barras enmarcadas conciernen a las remociones obtenidas en la muestra con $NaHCO_3$ [10%]-Fmin representado en la grafica 19, concentración empleada para la deshalogenación y posterior aplicación de la oxidación.

Estos resultados demuestran que la deshalogenación química aplicada bajo las nuevas condiciones planteadas en este estudio resulta viable para el tratamiento de remediación del suelo proveniente del municipio de Agustin Codazzi, Cesar contaminado con pesticidas organoclorados.

Figura 23. Porcentaje de remoción de los OC aplicando la oxidación



Fuente. Autor.

En la técnica de oxidación se continuó con la reducción del compuesto con mayor toxicidad 4,4´-DDT, en donde se removió 30.4% de la concentración remanente, igualmente el endrín restante de la deshalogenación se redujo 23.5%. Por el contrario los tres compuestos restantes (4,4´-DDD, 4,4´-DDE y trans-clordano) presentaron aumento en sus concentraciones generando resultados desfavorables como lo muestra la figura 23. Ejemplo de esto es el trans-clordano el cual su concentración incrementa a tal punto que supera la remoción obtenida por deshalogenación.

Finalmente, en el tratamiento químico se obtuvieron remociones totales de 85.4% de 4,4´-DDT, 32.7% de 4,4´-DDE, 51.7% de 4,4´-DDD, 40.0% de trans-clordano y 72.6% de Endrín.

Los mejores resultados en la deshalogenación química se registraron a las muestras con NaHCO3 al 0.5% p/v y velocidad de flujo de 0.4ml/min. Por su parte, en la oxidación química las muestras con $KMnO_4$ al 0.01% y tiempo de reacción de 4 días, obtuvieron los mejores resultados para la oxidación del compuesto 4,4´-DDT.

5. CONCLUSIONES

❖ Los análisis fisicoquímicos del suelo describen una textura franca favorable para la vegetalización, con un pH neutro de 6.68 óptimo para la solubilidad de nutrientes esenciales para las plantas y conductividad eléctrica irrelevante, sin embargo presenta signos de degradación por compactación evidenciados con el valor de la Da (1.604 g/cm3) y porosidad total (23.45%), además de un bajo contenido de materia orgánica, (1,08%) media capacidad de intercambio de cationes (17.6 meqg/100 g Suelo) y deficiencia de nutrientes (P y N).

❖ La técnica de deshalogenación propuesta en este estudio presentó resultados favorables para la disminución de las concentraciones de los OC en el suelo alcanzando hasta un 81.8%. Los análisis de los diseños 2^2 sugirieron que el factor concentración de bicarbonato de Sodio es más significativo que la velocidad de flujo empleada, revelando que al disminuir el nivel de la concentración de este químico se obtiene mayor disminución en todos los OC.

❖ En la oxidación química con $KMnO_4$ se evidenciaron aumentos en las concentraciones de los OC en algunas muestras, atribuyéndose este fenómeno a la incompleta distribución del agente oxidante en la matriz del suelo contaminado. En el diseño factorial 2^2 se determinó inconsistencia en el comportamiento de esta técnica, sin embargo la oxidación permite remover el 4,4´-DDT, 4,4´- DDE y el 4,4´-DDD a diferentes condiciones cada uno.

❖ Los porcentajes de remoción obtenidos en la primera fase del tratamiento comprendido por la técnica de deshalogenación fueron de 79.0% para 4,4´-DDT, 41.8% para 4,4´-DDE y 62.9% para 4,4´-DDD. La segunda fase comprendida por la oxidación química favoreció la continua reducción del compuesto 4,4´-DDT alcanzando hasta 85.4% su remoción, sin embargo generó un descenso de las remociones anteriormente obtenidas del 4,4´-DDE y 4,4´-DDE a valores de 32.7% y 51.7% respectivamente.

6. RECOMENDACIONES

- Se sugiere realizar las pruebas pertinentes para la determinación de los mecanismos y los productos generados en las reacciones de deshalogenación y oxidación de los compuestos organoclorados.

- Se recomienda realizar mínimo tres replicas a los ensayos, con sus respectivos análisis de cromatografía de gases para conocer a profundidad lo que sucede en las técnicas planteadas y poder efectuar un mejor análisis estadístico.

- Se recomienda evaluar las afectaciones de ambas técnicas químicas a la microbiota del suelo; finalizada la oxidación química se propone complementar con tratamientos biológicos como bioaumentación o atenuación natural controlada.

- Finalmente, al considerar la deshalogenación química planteada una técnica prometedora para la remoción de compuestos organoclorados presentes en el suelo en estudio, se recomienda su perfeccionamiento y aplicación a campo.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUILERA N. (1989). Tratado de Edafología de México, Tomo I, Facultad de Ciencias Universidad Nacional Autónoma de México.

ALBERT L. Introducción a la toxicología de Ecología Humana y Salud. Organización Panamericana de la Salud. OMS 1997.

BARRIOS, M. (17 de marzo de 2013). En Codazzi solo quedan ruinas de la bonanza algodonera. *El Heraldo*, pág. 1.

BETANCUR, Bibiana. (2013). Biorremediación de Suelo Contaminado con el Pesticida 1,1,1-Tricloro-2,2'bis(P-Clorofenil)Etano (DDT) mediante Protocolos de Bioestimulación y Adición de Surfactante.

BUCKMAN, Harry and N.C. Brady (1966). The Nature and Properties of Soils. The Macmillan company. 590 pp

CALVA, Laura Georgina; Torres, María del Rocío. (1998). Plaguicidas organoclorados. En línea. Disponible en: <http://www.izt.uam.mx/newpage/contactos/anterior/n30ne/pdf/plaga.pdf>.

CÓRDOBA D. Toxicología Darío Córdoba. Cuarta edición. Editorial Manual Moderno.2002

DORRONSORO, C. (2009). *Descontaminación de Suelos.* Recuperado el 28 de Enero de 2014, de Edafologia.ugr: edafologia.ugr,es/desconta/quimica2.pdf

CORPOCESAR. (1997). Estudio de diagnóstico y evaluación del enterramiento de pesticidas en el municipio de Agustín Codazzi y procedimiento de descontaminación y disposición final de los mismos., Tomo 1, Valledupar, Cesar: Geosísmica y Ambiente.

CORPOCESAR. (1997). Estudio de diagnóstico y evaluación del enterramiento de pesticidas en el municipio de Agustín Codazzi y procedimiento de descontaminación y disposición final de los mismos., Tomo 2, Valledupar, Cesar: Geosísmica y Ambiente.

CORPOICA, Corporación Colombiana de Investigación Agropecuaria. (2014). Guía para la toma de muestras de suelo.

EPA, United States Environmental Protection Agency. Guía del ciudadano sobre la oxidación química in situ. Septiembre de 2012.

EPA, United States Environmental Protection Agency. (2002) Guía para el ciudadano sobre deshalogenación química. En línea. Disponible en: [http://www.epa.gov/superfund/action/spanish/pdfs/chemdehalo_sp-1.pdf].

EPA, United States Environmental Protection Agency. (1996). Guia del cuidadano: La deshalogenación Química. En línea. Disponible en: <http://webapp1.dlib.indiana.edu/virtual_disk_library/index.cgi/4303362/FID3482/pdf/CITGUIDE/spanchde.pdf>

FAO, Food and Agriculture Organization of the United Nations. (2015). Propiedades del suelo. En línea. Disponible en: http://www.fao.org/soils-portal/levantamiento-de-suelos/propiedades-del-suelo/es/

FASSBENDER, Hans. (1987). Química de suelos con énfasis en suelos de América Latina. Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura. San José, Costa Rica.

GOLDBERG, D.E. 1 995. Emerging Problems in the Coastal Zone for the Twenty-first Century. M ar. Pollut. Bull. 31 :1 52-1 5 8.

HUERTA, Hilda. (2010). Determinación de propiedades físicas y químicas de suelos con mercurio en la región de san joaquín, qro., y su relación con el crecimiento bacteriano. Trabajo de grado licenciada en biología. México. Universidad Autónoma de Querétaro. pp. 49.

IWATE, H., S. TANABE, N. SAKAI, A. NISHIMURA, R. TATSUKAWA. (1994). Geographical distribution of persistent organochlorines in air, water and sediments from Asia and Oceania, and their implications for global redistribution from lower latitudes. Environmental Pollution. 85:15-33

JARAMILLO, Daniel F. Introducción a la Ciencia del Suelo. En: Universidad Nacional de Colombia, 2002.

KAURICHEV, I. S.(1984). Practicas de edafología. Editorial MIR., Moscú.

LOZANO, A., ROVIRA, T., (2011), Evaluación a escala laboratorio de procesos de eliminación de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) en suelos y aguas subterráneas: Integración de procesos de adsorción, Anexo H: procesos de oxidación, p 35.

MIRSAL, Ibrahim A. (2008). Soil Pollution. Origin, Monitoring, & Remediation. Berlin: Springer, ISBN 978-3-540-70775-2.

MONTGOMERY, Douglas C. Diseño y Análisis de Experimentos. Segunda Edición. Limusa Wiley, 2011.

MORA, Veronica C; PELUFFO, Marina; ROSSO, Janina A; DEL PANNO, Maria T; MORELLI, Irma S. (2012). Remediación de suelos contaminados con fenantreno por oxidación química: Efecto de la concentración de oxidante. Actas 7mo Congreso de Medio Ambiente. UNLP. La plata Argentina.

PORTA-CASANELLAS, J., LÓPEZ-ACEVEDO M., ROQUERO DE LABURU C., (2003). Edafología para la agricultura y el medio ambiente, Tercera edición; Impreso en España, Ediciones Mundi-prensa, pp.929.

RAMÍREZ, J.A., LACASAÑA, M.(2001) Plaguicidas: clasificación, uso, toxicología y medición de la exposición.

RODRÍGUEZ, Mario; Revista Semana, (1999).

RUBIO, Ana. (2010). La densidad aparente en suelos forestales del parque natural los alcornocales. Trabajo de grado ingeniera técnica agrícola. Universidad de Sevilla.

RUCKS, L., GARCIA, F., KAPLÁN, A., PONCE DE LEÓN,J., HILL, M. (2004). Propiedades Físicas del suelo. Departamento de Suelos y Aguas. Facultad de Agronomía. Universidad de la República.

SCHARGEL, R. y DELGADO, F. (1990). Características y manejo de los suelos utilizados en la producción de carne en Venezuela. En Plasse, D., Peña de Borsotti, N., eds. VI Cursillo sobre Bovinos de Carne. FCV-UCV, Maracay. pp. 187-220.

SIEGRIST, R. CRIMI, M. SIMPKIN, Th. (2011). In Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation, SERDP ESTCP Environmental Remediation Techonogy, Springer.

SOIL SCIENCE SOCIETY OF AMÉRICA, 1987; PORTA, LÓPEZ-ACEVEDO y ROQUERI, 1999, BRADY Y WEIL, 2002; SCHOENEBERGER et al., 2002.

USDA, Departamento de Agricultura de los Estados Unidos. (1994). Guía para la Evaluación de la Calidad y Salud del Suelo.

VILLA, R., TROVÓ, A., PUPO, R., (2010), Diesel Degradation in soil by Fenton Process, Brazilian. Chemical Society, Vol. 21, No 6, 1088-1095.

VILLACRECES, Luis. (2013) Evaluación a nivel de laboratorio de oxidación química asistida con detergente para tratar suelos contaminados con petróleo.

8. ANEXOS

Anexo A. Diseños 2^2 para la deshalogenación del Endrín y trans-Clordano

trans-clordano

Factor		Combinación de tratamientos	Concentración en la muestra (mg/kg)
[$NaHCO_3$]	**V_{flujo} (ml/min)**		
0.5%	0.4	Concentración baja, velocidad baja	0.02
10%	0.4	Concentración alta, velocidad baja	0.03
0.5%	10	Concentración baja, velocidad alta	0.03
10%	10	Concentración alta, velocidad alta	0.03

Fuente. Autor.

$$Efecto\ principal\ de\ [NAHCO_3] = \frac{1}{2(1)}[0.03 + 0.03 - 0.03 - 0.02] = 0.05$$

$$Efecto\ principal\ de\ \mathrm{V}_{flujo} = \frac{1}{2(1)}[0.03 + 0.03 - 0.03 - 0.02] = 0.05$$

$$Efecto\ de\ la\ interaccion\ [NAHCO_3]\ \mathrm{y}\ \mathrm{V}_{flujo} = \frac{1}{2n}[0.03 + 0.02 - 0.03 - 0.03] = -0.03$$

Endrín

Factor		Combinación de tratamientos	Concentración en la muestra (mg/kg)
[$NaHCO_3$]	**V_{flujo} (ml/min)**		
0.5%	0.4	Concentración baja, velocidad baja	0.44
10%	0.4	Concentración alta, velocidad baja	0.68
0.5%	10	Concentración baja, velocidad alta	0.44
10%	10	Concentración alta, velocidad alta	0.67

Fuente. Autor.

$$Efecto\ principal\ de\ [NAHCO_3] = \frac{1}{2(1)}[0.67 + 0.68 - 0.44 - 0.44] = 0.235$$

$$Efecto\ principal\ de\ \mathrm{V}_{flujo} = \frac{1}{2(1)}[0.67 + 0.44 - 0.68 - 0.44] = -0.005$$

$$Efecto\ de\ la\ interaccion\ [NAHCO_3]\ \mathrm{y}\ \mathrm{V}_{flujo} = \frac{1}{2n}[0.67 + 0.44 - 0.68 - 0.44] = -0.005$$

Anexo B. Diseño 2^2 para la oxidación del trans-Clordano y Endrín

Trans-Clordano

Factor		Combinación de tratamientos	Concentración en la muestra (mg/kg)
$[KMnO_4]$	**Tiempo de reacción (días)**		
0.01%	4	Concentración baja, tiempo bajo	0.06
0.25%	4	Concentración alta, tiempo bajo	0.02
0.01%	14	Concentración baja, tiempo alto	0.05
0.25%	14	Concentración alta, tiempo alto	0.06

$$Efecto\ principal\ de\ [KMnO_4] = \frac{1}{2(1)}[0.06 + 0.02 - 0.05 - 0.06] = -0.015$$

$$Efecto\ principal\ del\ tiempo\ = \frac{1}{2(1)}[0.06 + 0.05 - 0.02 - 0.06] = 0.015$$

$$Efecto\ de\ la\ interaccion\ \text{de}\ [KMnO_4]\ \text{y tiempo}\ = \frac{1}{2n}[0.06 + 0.06 - 0.02 - 0.05] = 0.025$$

Endrín

Factor		Combinación de tratamientos	Concentración en la muestra (mg/kg)
[$KMnO_4$]	**Tiempo de reacción (días)**		
0.01%	4	Concentración baja, tiempo bajo	0.52
0.25%	4	Concentración alta, tiempo bajo	0.6
0.01%	14	Concentración baja, tiempo alto	0.48
0.25%	14	Concentración alta, tiempo alto	0.72

$$Efecto\ principal\ de\ [KMnO_4] = \frac{1}{2(1)}[0.72 + 0.6 - 0.48 - 0.52] = 0.16$$

$$Efecto\ principal\ del\ tiempo\ = \frac{1}{2(1)}[0.72 + 0.48 - 0.6 - 0.52] = 0.04$$

$$Efecto\ de\ la\ interaccion\ \text{de}\ [KMnO_4]\ \text{y tiempo}\ = \frac{1}{2n}[0.72 + 0.52 - 0.6 - 0.48] = 0.08$$