



SEP

SES

TecNM

TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Toluca

**“Remoción de Aflatoxina y Zearalenona por medio
de un carbón acondicionado con surfactante”**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS AMBIENTALES**

P R E S E N T A:

EDGAR ODILÓN PÉREZ GÓMEZ

No. Control: 1928D0267

DIRECTOR:

DRA. GENOVEVA GARCÍA ROSALES

CO-DIRECTOR:

DR. LUIS CARLOS LONGORIA GÁNDARA

METEPEC, ESTADO DE MÉXICO, FEBRERO DE 2023



Remoción de Aflatoxina y Zearalenona por medio de un carbón acondicionado con surfactante



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Toluca
División de Estudios de Posgrado e Investigación

Metepec, Edo. de México, 20/febrero/2023
DEPI-3200-DCAM-39/2023

**EDGAR ODILÓN PÉREZ GÓMEZ
CANDIDATO AL GRADO DE DOCTOR EN
CIENCIAS AMBIENTALES
PRESENTE**

De acuerdo con los Lineamientos para la Operación de los Estudios de Posgrado en el Tecnológico Nacional de México y las disposiciones en este Instituto, habiendo cumplido con todas las indicaciones que la Comisión Revisora realizó con respecto a su Trabajo de Tesis titulado **“Remoción de aflatoxina y zearalenona por medio de un carbón acondicionado con surfactante”**, la División de Estudios de Posgrado e Investigación de este Instituto, concede la Autorización para que proceda a la impresión del mismo.

Sin más por el momento, quedo de usted.

ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica®

“Educación, integridad y ciencia”

**JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN**

ccp. Archivo
JLGR/RCR



Av. Tecnológico S/N, Col. Agrícola Bellavista, Metepec, Edo. de México, C.P.52149. Tels. Dirección:
722 208 72 05, Subd. Académica: 722 208 7207, Subd. de Planeación: 208 7206, Subd. Administrativa:
722 208 7208, Conmut.: 722 208 72 00, e-mail: info@toluca.tecnm.mx. tecnm.mx | toluca.tecnm.mx



2023
AÑO DE
**Francisco
VILLA**
AL SERVIDOR PÚBLICO DEL FUTURO



Instituto Tecnológico de Toluca
División de Estudios de Posgrado e Investigación

Metepec, Edo. de México, 22/febrero/2023

**DR. JOSÉ LUIS GARCÍA RIVAS
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE
POSGRADO E INVESTIGACIÓN
PRESENTE**

Por este medio comunicamos a usted que la comisión Revisora designada para analizar la tesis denominada "REMOCIÓN DE AFLATOXINA Y ZEARALENONA POR MEDIO DE UN CARBÓN ACONDICIONADO CON SURFACTANTE", que como parte de los requisitos para obtener el grado académico de Doctor en Ciencias Ambientales presenta el C. Edgar Odilón Pérez Gómez con número de control 1928D0267 para sustentar el acto de Recepción Profesional, ha dictaminado que dicho trabajo reúne las características de contenido y calidad para proceder a la impresión del mismo.

ATENTAMENTE

Dra. Genoveva García Rosales
PRESIDENTE

Dr. Celso Hernández Tenorio
SECRETARIO

Dr. Isajás De La Rosa Gómez
VOCAL 1

Dr. Mario Alejandro Gómez Jiménez
VOCAL 2

Dra. María Dolores Tenorio Castilleros
VOCAL 3

Dr. Luis Carlos Longoria Gándara
SUPLENTE

ccp. Archivo
JLGR/RCR



Av. Tecnológico S/N, Col. Agrícola Bellavista, Metepec, Edo. de México, C.P.52149. Tels. Dirección: 722 208 72 05, Subd. Académica: 722 208 7207, Subd. de Planeación: 208 7206, Subd. Administrativa: 722 208 7208, Conmut.: 722 208 72 00, e-mail: info@toluca.tecnm.mx. tecnm.mx | toluca.tecnm.mx





DEDICATORIAS

*A Dios, por darme salud, prosperidad
y sabiduría para salir siempre adelante.*

*Porque han sido mi inspiración, **a mis padres** Rodolfo y María.
A mi hermana Evelin y **a mi sobrina** Mily
quien desde su llegada ha llenado de alegría a nuestra familia.*

***A mis abuelos** Juan y Evelyn, por sus enseñanzas y por su apoyo
en todo momento, **a mis tíos** Juan, Amparo y a sus familias.
A mis tíos Rubén y Rosaura al igual que a sus hijos Mario, Rubén y Carlos.*

***A Sofi y Jack** quienes son mi alegría.
A quien siempre me da ánimos, paciencia, amor y cariño
Eliacid, gracias por todo tu amor.*

*Nunca dejes que la opinión de los demás eclipse tus sueños,
recuerda que el sol eres tú, no ellos.*



AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para los estudios de posgrado en el Instituto Tecnológico de Toluca (ITTol) y al programa del Doctorado en Ciencias Ambientales del ITTol, por permitirme realizar mis estudios de posgrado y al Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA) por el apoyo otorgado para la realización de este trabajo.

De manera muy especial agradezco a la Dra. Genoveva García Rosales, por su dedicación, esfuerzo y enseñanzas a lo largo de mis estudios de posgrado, siempre le estaré muy agradecido por brindarme su apoyo, consejo y confianza. De igual forma agradezco al Dr. Luis Carlos Longoria Gándara por las asesorías, dedicación, apoyo y consejos para la realización de este trabajo.

A la Dra. María Dolores Tenorio Castilleros y a los Doctores Isaías de la Rosa Gómez, Celso Hernández Tenorio y Mario Alejandro Gómez Jiménez por sus valiosas aportaciones durante mis estudios de posgrado.

De manera muy especial agradezco a mis amigos y compañeros que conocí en mis estudios de posgrado de los cuales me llevo momentos felices y grandes aprendizajes: Javier, Esther, Tere, Mary, Erwin, Miguel y a las niñas: Jessi, Julia y Paola. En especial a Jessica, Diana y Dulce por tantas risas, comidas y muchos momentos llenos de alegrías.

A mis amigos incondicionales que siempre han estado conmigo en las buenas y en las malas: Alex, Karlita, Paty, Eliza, Erick, David, Diana, Jorge, Lupita y Meche. Agradezco a quien a pesar de la distancia siempre me han brindado su amistad, respeto y cariño: Lic. Araceli de la Cruz, Ing. Antonina del Carmen Tun Pérez, M. en C. Francis de Jesús Alvarado Santiago y a la M. en C. Leticia López Valdivieso.



RESUMEN

La presencia de micotoxinas en alimentos y piensos puede afectar la salud humana y animal por sus efectos toxicológicos, principalmente la Aflatoxina B1 (AFB1) y Zearalenona (Zea), las cuales están relacionadas con la inducción del cáncer hepático y efectos estrogénicos. Por lo cual este trabajo tiene como objetivo sintetizar, caracterizar y evaluar la adsorción de Aflatoxina B1 y Zearalenona por medio de biocarbones en fase acuosa, piensos alimenticios y la inhibición del hongo *Fusarium oxysporum* con extractos naturales combinados con nanopartículas de calcio y plata. Por lo que se obtuvieron tres materiales adsorbentes a través del proceso de pirólisis de la *Citrus tangerina*; el primero acondicionado con nanopartículas de calcio (C180NpsCa), seguido del activado físicamente con vapor de agua (C180F) y por último el modificado químicamente con dodecil dimetil betaina (C180Q). La temperatura del proceso de pirólisis se estableció mediante el análisis termogravimétrico (TGA) de la *Citrus tangerina* (600 °C), posteriormente, los materiales se caracterizaron por microscopia electrónica de barrido (MEB), espectroscopia de energía dispersiva (EDS), espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). El estudio del área específica, volumen y tamaño de poro se realizó a través del método BET, también se determinó la cinética de hidratación, la densidad de sitios de superficie, punto isoeléctrico y de carga cero. Enseguida, se realizaron las pruebas de adsorción de AFB1 y Zea en fase acuosa en sistema individual y binario en función del cambio de temperatura, tiempo, concentración y pH, así como la adsorción de estas micotoxinas en piensos alimenticios para gato, perro, pollo y cerdo en condiciones gastrointestinales (pH= 3.5, 6.5 y T= 37 °C). Los datos experimentales se ajustaron a diferentes modelos matemáticos. Siendo el C180NpsCa quien mejor capacidad de adsorción de AFB1 y Zea presenta en sistema simple, binario y en los piensos. Se realizó el análisis de inhibición del hongo *Fusarium oxysporum* proveniente de una planta de plátano infectada, utilizando extractos de *Citrus tangerina*, *Santolina*, Eucalipto (*globulus*, *cinerea* y *leaves*) con nanopartículas de Ca y Ag. Obteniéndose porcentajes de inhibición del 100 % con Eucalipto *leaves* y *Citrus tangerina*/ NpsAg.



ABSTRACT

The presence of mycotoxins in food and feed can affect human and animal health due to its toxicological effects, mainly Aflatoxin B1 (AFB1) and Zearalenone (Zea), which are related to the induction of liver cancer and estrogenic effects. Therefore, this work aims to synthesize, characterize and evaluate the adsorption of Aflatoxin B1 and Zearalenone by means of biocarbons in the aqueous phase, food feed and the inhibition of the fungus *Fusarium oxysporum* with natural extracts combined with calcium and silver nanoparticles. Therefore, three adsorbent materials were obtained through the pyrolysis process of *Citrus tangerina*; the first conditioned with calcium nanoparticles (C180NpsCa), followed by the physically activated with water vapor (C180F) and finally the chemically modified with dodecyl dimethyl betaine (C180Q). The temperature of the pyrolysis process was established by thermogravimetric analysis (TGA) of *Citrus tangerina* (600 °C), later, the materials were characterized by scanning electron microscopy (MEB), energy dispersive spectroscopy (EDS), infrared spectroscopy Fourier Transform Spectroscopy (FTIR) and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). The study of the specific area, volume and pore size was carried out through the BET method, the hydration kinetics, the density of surface sites, isoelectric point and zero charge were also determined. Next, the adsorption tests of AFB1 and Zea in the aqueous phase were carried out in individual and binary systems depending on the change in temperature, time, concentration and pH, as well as the adsorption of these mycotoxins in food feed for cats, dogs, chickens and pig under gastrointestinal conditions (pH= 3.5, 6.5 and T= 37 °C). The experimental data were fitted to different mathematical models. C180NpsCa being the one with the best adsorption capacity for AFB1 and Zea in simple, binary systems and in feed. The inhibition analysis of the *Fusarium oxysporum* fungus from an infected banana plant was carried out, using extracts of *Citrus tangerina*, *Santolina*, *Eucalyptus (globulus, cinerea and leaves)* with Ca and Ag nanoparticles. Obtaining 100% inhibition percentages with *Eucalyptus leaves* and *Citrus tangerina/NpsAg*.



ÍNDICE

RESUMEN	vi
ABSTRACT	vii
ÍNDICE	viii
ÍNDICE DE FIGURAS	xii
ÍNDICE DE TABLAS	xv
INTRODUCCIÓN	1
1. FUNDAMENTOS	3
1.1. Antecedentes	3
1.2. Micotoxinas	4
1.3. Hongo <i>Aspergillus Flavus</i> y <i>Fusarium</i>	6
1.3.1. Presencia del hongo <i>Fusarium oxysporum</i> en plantas de plátano	8
1.3.1.1. Pruebas microbiológicas	9
1.3.2. Aflatoxinas	9
1.3.2.1. Exposición aguda y crónica por consumo de aflatoxinas.	10
1.3.3. Aflatoxina B1	11
1.3.4. Zearalenona	12
1.4. Normas nacionales e internacionales	14
1.5. Piensos alimenticios	14
1.6. Uso de aditivos alimentarios	15
1.7. Seguridad alimentaria en piensos	16
1.8. Cáscara de mandarina (<i>Citrus tangerina</i>)	16
1.9. Proceso de pirólisis	17
1.9.1. Activación química con Dodecil dimetil betaína (BS-12)	18



1.10. Caracterización de los materiales	19
1.10.1. Análisis Termogravimétrico.....	19
1.10.2. Análisis morfológico y elemental.....	19
1.10.3. Análisis de grupos funcionales.....	20
1.10.4. Área específica, modelo de Brunauer-Emmet-Teller	20
1.10.5. Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X.....	21
1.10.6. Densidad de sitios de superficie	21
1.10.7. Punto de carga cero e isoelectrico.....	22
1.10.8. Cinética de hidratación.....	23
1.11. Adsorción	23
1.12. Ciclos de reuso de los adsorbentes	24
1.13. Cuantificación de micotoxinas por espectroscopía UV-Vis	24
1.14. Cinética y modelos cinéticos de adsorción.....	24
1.14.1. Modelo de Lagergren	25
1.14.2. Modelo de Ho McKay.....	25
1.14.3. Modelo de Elovich	26
1.15. Isoterma y modelos de adsorción.	27
1.15.1. Isoterma de Langmuir	27
1.15.2. Isoterma de Freundlich	28
1.15.3. Isoterma de Langmuir-Freundlich.....	29
1.15.4. Isoterma de Temkin	29
1.16. Parámetros termodinámicos	30
2. METODOLOGÍA	32
2.1. Recolección, lavado y secado de la <i>Citrus tangerina</i>	33



2.2. Análisis Termogravimétrico	33
2.3. Proceso de pirólisis	33
2.4. Activación física con vapor de agua y modificación química con dodecil dimetil betaina.....	34
2.5. Análisis morfológico e identificación de grupos funcionales.....	34
2.6. Cinética de hidratación y punto isoeléctrico.....	34
2.7. Área superficial específica BET y densidad de sitios activos.....	35
2.8. Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X (XPS).....	36
2.9. Estudios de adsorción de AFB1 y Zea.....	36
2.9.1. Cinéticas de adsorción.....	37
2.9.2. Isoterma en función de la concentración inicial de AFB1 y Zea.....	37
2.9.3. Isoterma en función del cambio de pH.....	38
2.9.4. Ciclos de reúso	38
2.10. Pruebas de remoción en el sistema binario	38
2.10.1. Efecto de la concentración inicial en el sistema AFB1-Zea.....	39
2.10.2. Cinéticas de adsorción de sistema binario AFB1-Zea	39
2.11. Determinación y adsorción de AFB1 y Zea en piensos.....	39
2.12. Pruebas antifúngicas del hongo <i>Fusarium</i>	40
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	41
3.1. Recolección lavado y secado de <i>Citrus tangerina</i>	41
3.1.2. Análisis termogravimétrico	42
3.1.3. Análisis morfológico	46
3.1.4. Identificación de los grupos funcionales por FTIR.....	55
3.2. Caracterización de la superficie	59



3.2.1. Cinética de hidratación con respecto al volumen y pH.....	59
3.2.2. Punto isoeléctrico y de carga cero	60
3.2.3. Área superficial específica, volumen y tamaño de poro	62
3.2.4. Densidad de sitios activos de los carbones	64
3.2.5. Estados energéticos XPS	65
3.2.5.1 Estado energético de C1S	68
3.2.5.2. Estado energético O1s	70
3.2.5.3. Estado energético Si2p, Ca2p, Mg1s, Na1s y Cl2p.	73
3.3. Cinéticas de adsorción de AFB1, Zea y AFB1-Zea a 20, 30 y 40 °C	75
3.4. Isotermas de sorción de AFB1, Zea y AFB1-Zea a 20, 30 y 40 °C.	85
3.5. Adsorción en función del cambio de pH para AFB1, Zea y AFB1-Zea.....	94
3.6. Parámetros termodinámicos en la adsorción de AFB1, Zea y AFB1-Zea.	96
3.7. Ciclos de reúso en la adsorción de AFB1, Zea y AFB1-Zea.	100
3.8. Propuesta del mecanismo de adsorción de AFB1	101
3.9. Propuesta del mecanismo de sorción de Zea	105
3.10. Determinación de la concentración de AFB1 y Zea en piensos	109
3.11. Estudio antifúngico del hongo <i>Fusarium</i> proveniente de musáceas.....	120
4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	127



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1.	Hongo <i>Aspergillus flavus</i> a) y <i>Fusarium</i> b).....	7
Figura 1.2.	Marchitez en las plantas de plátano por <i>Fusarium oxysporum</i> ...	9
Figura 1.3.	Molécula de Aflatoxina B1.....	12
Figura 1.4.	Estructura química de la Zearalenona.....	13
Figura 1.5.	Estructura semidesarrollada del dodecil dimetil betaina (BS-12)	18
Figura 2.1.	Bosquejo de la metodología.....	30
Figura 3.1.	Fruto a) y cáscara de la <i>Citrus tangerina</i> b).....	39
Figura 3.2.	Partículas de la CMN a) y cáscara seca después del proceso de lavado b).....	42
Figura 3.3.	Estabilidad térmica de la <i>Citrus tangerina</i>	44
Figura 3.4.	Mecanismo de obtención del biocarbón a partir de la <i>Citrus tangerina</i>	45
Figura 3.5.	Cáscara de <i>Citrus tangerina</i> natural a-d) y lavada e-h) a diferentes aumentos.....	47
Figura 3.6.	C180NpsCa antes a-b) y después del proceso de adsorción de AFB1c-d), Zea e-f) y binario AFB1-Zea g-h).....	50
Figura 3.7.	C180F antes a-b) y después del proceso de adsorción de AFB1 c-d), Zea e-f) y binario g h).....	52
Figura 3.8.	C180Q antes a-b) y después del proceso de sorción de AFB1 c-d), Zea e-f) y binario g-h).....	54
Figura 3.9.	Espectro IR de la CMN y CS a), C180Npsca b), C180F c) y C180Q d) antes y después de la adsorción de AFB1.....	56
Figura 3.10.	Espectro IR de C180Npsca a-d), C180F b-e) y C180Q c-f) antes y después de la adsorción de Zea y binario.....	58
Figura 3.11.	Cinética de hidratación con respecto al volumen a) y pH b).....	60
Figura 3.12.	Punto isoelectrico a) y de carga cero b) de los materiales.....	62



Figura 3.13.	Isoterma de adsorción-desorción de N ₂ del método BET para: a) C180NpsCa, b) C180F y c) C180Q.....	63
Figura 3.14.	Densidad de sitios de C180NpsCa a), C180F b) y C180Q c).....	65
Figura 3.15.	Espectros amplios XPS de CMN a), CS b), C180NpsCa c), C180F d) y C180Q e).....	67
Figura 3.16.	C1s en CMN a), CS b), C180NpsCa c), C180F d) y C180Q e)..	69
Figura 3.17.	Estados energéticos O1s de CMN a), CS b), C180NpsCa c), C180F d) y C180Q e).....	71
Figura 3.18.	Estados energéticos Si 2p a), Ca 2p b), Mg1s c), Cl2p d) y Na1s e).....	74
Figura 3.19.	Cinéticas de adsorción de AFB1 con C180NpsCa a), C180F b) y C180Q c).....	76
Figura 3.20.	Cinéticas de adsorción de Zea con C180NpsCa a), C180F b) y C180Q c).....	78
Figura 3.21.	Cinéticas de adsorción de AFB1-Zea con C180NpsCa a), C180F b) y C180Q c).....	82
Figura 3.22.	Isotermas de adsorción de AFB1: C180NpsCa a), C180F b) y C180Q c).....	85
Figura 3.23.	Isotermas de adsorción de Zea con C180NpsCa a), C180F b) y C180Q c).....	88
Figura 3.24.	Isotermas de adsorción de AFB1-Zea con C180NpsCa a), C180F b) y C180Q c).....	91
Figura 3.25.	Isotermas de adsorción en función del cambio de pH de AFB1 a), Zea b) y AFB1-Zea c) con C80NpsCa, C180F y C180Q.....	95
Figura 3.26.	Ciclos de reúso para AFB1 a), Zea b) y AFB1-Zea c).....	101
Figura 3.27.	Mecanismo de adsorción de AFB1 con C180NpsCa.....	102
Figura 3.28.	Mecanismo de adsorción de AFB1 con C180F.....	103
Figura 3.29.	Mecanismo de adsorción de AFB1 con C180Q.....	105
Figura 3.30.	Mecanismo de adsorción de Zea con C180NpsCa.....	106
Figura 3.31.	Mecanismo de adsorción de Zea con C180F.....	107



Figura 3.32.	Mecanismo de adsorción de Zea con C180Q.....	109
Figura 3.33.	Niveles de concentración de AFB1 a,c) y Zea b,d) en piensos de gatos, perros, pollos y cerdos.....	111
Figura 3.34.	Adsorción de AFB1 en piensos alimenticios con C180NpsCa, C180F y C180Q, en condiciones gástricas a pH=3.5.....	113
Figura 3.35.	Adsorción de AFB1 en piensos alimenticios con C180NpsCa, C180F y C180Q, en condiciones intestinales a pH=6.5.....	115
Figura 3.36.	Adsorción de Zea en piensos alimenticios con C180NpsCa, C180F y C180Q a pH=3.5.....	117
Figura 3.37.	Adsorción de Zea en piensos alimenticios con C180NpsCa, C180F y C180Q a pH=6.5.....	119
Figura 3.38.	Planta de platano con marchitez en hojas a), tallo b) y pseudotallo c) provocado por la presencia del hongo <i>Fusarium Oxysporum</i>	120
Figura 3.39.	Aislamiento del hongo <i>Fusarium Oxysporum</i> a-b) y levadura <i>Saccharomyces cerevisiae</i> c), morfología del hongo d-h) y levadura i).....	122
Figura 3.40.	Pruebas antifúngicas con extractos y combinaciones con nanopartículas de Ca y Ag.....	124



ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1.	Clasificación de los distintos tipos de micotoxinas en función del hongo.....	6
Tabla 3.1.	Área superficial específica, volumen y tamaño promedio de poro.....	64
Tabla 3.2.	Estados energéticos y áreas de participación de C1s en los materiales.....	70
Tabla 3.3.	Tabla 3.3. Estados energéticos y áreas de participación de O1s en los materiales.....	72
Tabla 3.4.	Parámetros cinéticos de la adsorción de AFB1.....	76
Tabla 3.5.	Parámetros cinéticos de la adsorción de Zea.....	80
Tabla 3.6.	Parámetros cinéticos de la adsorción de AFB1-Zea.....	84
Tabla 3.7.	Parámetros de las Isotermas de adsorción de AFB1.....	87
Tabla 3.8.	Parámetros de las Isotermas de adsorción de Zea.....	90
Tabla 3.9.	Parámetros de las Isotermas de adsorción de AFB1-Zea.....	93
Tabla 3.10.	Parámetros termodinámicos de AFB1 y Zea.....	97
Tabla 3.11.	Parámetros termodinámicos de la adsorción de AFB1-Zea.....	99
Tabla 3.12.	Comparación de los porcentajes de inhibición del hongo <i>Fusarium oxysporum</i> con extractos y nanopartículas.....	126



INTRODUCCIÓN

La Aflatoxina (AF) y Zearalenona (Zea) son micotoxinas que se producen a partir de sustancias metabólicas secundarias generadas por los hongos *Aspergillus* y *Fusarium*. Estas se caracterizan por su alta toxicidad, debido a la estructura química que poseen [1,2] además, de ser resistentes a bajas y altas temperaturas. Sin embargo, es importante señalar que actualmente, el hongo *Fusarium* está causando estragos en las plantaciones de plátano en Latinoamérica y diferentes regiones tropicales del mundo, provocando la muerte de los plantíos, lo que conlleva a pérdidas económicas de millones de dólares, por tanto, es importante y urgente encontrar alternativas de solución a esta problemática. Por otra parte, también es necesario centrar la atención en la presencia de micotoxinas en piensos alimenticios debido a que pueden llegar a afectar a los animales en su reproducción, crecimiento y sobrevivencia, provocando afecciones en el sistema inmune, nervioso, gastrointestinal y endocrinológico [3,4].

Las AF químicamente son metabolitos heterocíclicos, que están enlazadas entre sí, siendo la de mayor riesgo la AFB1 debido a que posee un anillo lactónico y el doble enlace a la mitad del anillo difurano responsable de su toxicidad [5], lo cual la hace altamente ionizable y reactiva, llegando a modificar el Ácido Desoxirribonucleico (ADN), Ácido Ribonucleico (ARN) y las proteínas [6]. Mientras que la Zea es una micotoxina del género *Fusarium* que ha sido frecuentemente encontrada en cereales, dando como resultado la contaminación de los piensos y productos alimenticios [7,8].

La Zea tiene la habilidad de generar la disfunción o trastornos estructurales en el sistema reproductivo de animales de granja, como bovinos, porcinos, peces entre otros [9,10]. Las propiedades estrogénicas de la Zea dan lugar a una serie de trastornos incluyendo la disminución del libido, anovulación, infertilidad o lesiones neoplásicas [11]. La Zea limita la acción del estrógeno natural (17β -estradiol), esto se debe a la unión con los receptores de estrógeno (RE), que con lleva a la activación de los genes de respuesta que codifican la proteína de la zona radiata (elementos estructurales principales del ovocito) [12].



De acuerdo con datos de la Organización para la Agricultura y la Alimentación (FAO) más del 25% de la producción agrícola mundial está contaminada por micotoxinas, lo que significa grandes pérdidas económicas [13], por lo que la presencia de AFB1 y Zea en alimentos y granos que se utilizan para la elaboración de piensos es un asunto que requiere especial atención [14] principalmente en aquellos que van destinados para aves de corral [15] y cerdos [16], ya que estos representan un mayor riesgo para para el consumo humano, debido a que las micotoxinas puede estar presente en granos y otros productos agrícolas durante la cosecha, almacenamiento y cocción [17,18].

Tomando en consideración lo anterior, este trabajo tiene como objetivo sintetizar, caracterizar y evaluar la adsorción de la Aflatoxina B1 y Zearalenona en sistemas individuales y binarios por medio de un carbón con nanopartículas de calcio, activado físicamente y modificado químicamente con dodecil dimetil betaina (BS-12) así como la determinación de la concentración de AFB1 y Zea en piensos alimenticios y las pruebas de adsorción en condiciones gastrointestinales, debido a que los adsorbentes obtenidos en este trabajo, pueden funcionar como aditivos y así cumplir la función de adsorber las micotoxinas en el tracto digestivo de los animales. Adicionalmente se presentan las pruebas antifúngicas del hongo *Fusarium* proveniente de una planta de plátano, con la finalidad de proponer una alternativa eficaz y económica que permita mitigar el hongo de la planta de plátano. En el primer capítulo de este escrito, se presentan los fundamentos y conceptos teóricos de las micotoxinas, así como de las técnicas de caracterización y de los modelos matemáticos empleados. En el segundo capítulo se presenta detalladamente la parte experimental para la obtención de los materiales, su caracterización, pruebas de adsorción, cuantificación de las micotoxinas, estudio de los piensos y la parte microbiológica. En el tercer capítulo se presentan los resultados y su discusión. Finalmente son incluidas las conclusiones y recomendaciones.



1. FUNDAMENTOS

1.1. Antecedentes

Actualmente algunas investigaciones para la eliminación de sustancias tóxicas se han centrado en las micotoxinas, ya que estas son sustancias metabólicas secundarias de hongos que se caracterizan por su alta toxicidad según lo reportado por Sweeney y colaboradores [19]. Por lo cual en 2019 Mao y colaboradores prepararon una serie de montmorillonitas tratadas con ácido y bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HTAB) para evaluar el rendimiento de adsorción para tres micotoxinas (aflatoxina B1, zearalenona y deoxinivalenol). Estas micotoxinas fueron evaluadas a pH 2.8 y 8.0, respectivamente. Los resultados indicaron que las capas de montmorillonita se exfolian después del tratamiento con ácido y se exponen sitios activos para la adsorción de micotoxinas. Mientras que la intercalación de HTAB conduce a un aumento del espaciamiento interlamilar y del carácter hidrofóbico de la montmorillonita. El HTAB-AMMT-3 modificado por ácido y HTAB exhibe una excelente capacidad de adsorción hacia la aflatoxina B1 (AFB1) y zearalenona (ZEA) ya sea en condiciones ácidas o alcalinas en comparación con la montmorillonita sin tratamiento (MMT). Sin embargo, todas las montmorillonitas modificadas tienen baja capacidad de adsorción para el dioxinivalenol (DON) debido a su escasa planitud que le impide entrar en la capa interfacial de montmorillonita. Lo anterior indica que las montmorillonitas modificadas pueden ser de gran utilidad durante los procesos de adsorción de AFB1 y Zea [20].

En el mismo año Tzou y colaboradores utilizaron arcillas modificadas con tensoactivos catiónicos y aniónicos para la adsorción de la AFB1 simulando lo que pasaría durante el proceso de alimentación de los pollos con los piensos contaminados de esta micotoxina, lo anterior se realizó en medio acuoso donde la fase móvil es la solución de AFB1 y la estacionaria son los compuestos organoarcillosos (OCC) de arcilla enriquecida con bentonita (BEC) con tensoactivos no iónicos, y así permitir evaluar la desintoxicación de los pollos contaminados con AFB1 si estas modificaciones permitirían a los pollos desintoxicar la aflatoxina B1 (AFB1). Después de que los pollos consumieron alimentos modificados durante 11 semanas, las concentraciones de



AFB1 en el hígado, los riñones y el plasma fueron significativamente más bajas que en el tratamiento de control. Por lo tanto, propusieron usar BEC con una adición de surfactante al 1% en peso. La modificación de BEC con surfactantes no iónicos muestra la promesa de mitigar la acumulación de AFB1 en pollos, lo que debería mejorar la seguridad alimentaria y reducir la contaminación ambiental [21].

En el 2020 Wang y colaboradores estudiaron la capacidad de adsorción de Aflatoxina B1 (AFB1) y Zearalenona (Zea) mediante montmorillonita (Mt) con quitosano (CTS). Encontrando que los grupos funcionales amina y amida protonados en la superficie de los adsorbentes muestran una interacción ion-dipolar con AFB1, y el aumento del contenido de carbono orgánico total de la Mt generan un efecto hidrofóbico lo cual favoreció la interacción con la zearalenona polar débil. En consecuencia, la funcionalización de la superficie proporciona una capacidad de adsorción mejorada de Mt para AFB1, aproximadamente dos veces en comparación con Mt, y capacidad de adsorción superior para Zea (10 mg /g) [22]. En el mismo año Muñoz-Solano y González-Peñas detectaron la presencia de aflatoxinas (G2, G1, B2 y B1), zearalenona y ocratoxinas A y B, en piensos de cerdos, vacas, ovejas y aves. Encontrando límites de detección de 2 µg/kg para las aflatoxinas B1 y G1, 0.64 µg/kg para las aflatoxinas B2 y G2, 42 µg/kg para la zearalenona y 5 µg/kg para las ocratoxinas A y B [23]. Por lo cual el uso de adsorbentes como los estudiados en este trabajo son de vital importancia para mitigar el daño de estas micotoxinas en los animales. Sin embargo hoy en día no solo las micotoxinas están causando problemas ambientales, sino también la presencia del hongo *Fusarium oxysporum* en plantaciones de plátano, causando marchitez y muerte de las mismas tal y como lo han reportado Olivares y colaboradores en 2021 [24]; Thangavelu y colaboradores en 2021 [25].

1.2. Micotoxinas

Las micotoxinas son metabolitos secundarios de los hongos *Fusarium*, *Penicillium* y *Aspergillus*, siendo este último uno de los principales grupos de hongos responsables



de la producción de la Aflatoxina B1 (AFB1) en plantas [26]. Los hongos productores de estas micotoxinas crecen en numerosos alimentos, tales como cereales [27], frutos secos y especias [28]. Su crecimiento puede tener lugar antes o después de la cosecha, durante el almacenamiento o en el mismo alimento en entornos cálidos y húmedos. La mayoría de las micotoxinas son químicamente estables y persisten tras el procesamiento de los alimentos [29]. La Organización para la Agricultura y la Alimentación (FAO) estima que las micotoxinas afectan a una cuarta parte de los cultivos a nivel mundial, incluyendo alimentos, piensos y cultivos de plátano [30,31]. Según datos publicados por el Sistema de Alerta Rápida para Alimentos y Piensos (RASFF) [32], las micotoxinas son las sustancias más tóxicas, seguidos por los de origen biológico y los plaguicidas [33]. Lo que ocasiona pérdidas económicas debido a sus efectos sobre la salud humana y los animales, tal como se ha observado en los países en desarrollo (excepto EU, Canadá, Japón, China, Rusia, España y Australia) donde los alimentos básicos como el maíz y frutos secos son susceptibles de contaminación, lo que con lleva a que la población pueda verse afectada de forma significativa por la morbilidad y las muertes prematuras relacionadas con la presencia de micotoxinas si no se toman las medidas necesarias [34].

En la actualidad han sido identificadas más de 300 micotoxinas con diferentes estructuras químicas y diferentes modos de acción en los seres vivos, siendo las más importantes desde el punto de vista de la seguridad alimentaria las micotoxinas producidas por hongos de los géneros *Aspergillus*, *Fusarium* y *Penicillium*, entre las que se encuentran las aflatoxinas, ocratoxina A, las fumonisinas y los tricotecenos [35,36,37]. En la Tabla 1.1 se encuentra una clasificación de los distintos tipos de micotoxinas en función del hongo y del alimento o plantas en el que su aparición es frecuente [38].

Tabla 1.1. Clasificación de los distintos tipos de micotoxinas en función del hongo.

Tipo de hongo	Micotoxinas producidas	Alimentos afectados	Referencias
<i>Aspergillus parasiticus</i>	Aflatoxinas B ₁ , B ₂ , G ₁ , G ₂	Maíz, sorgo, arroz, trigo, semillas oleaginosas, especias y frutos secos.	[39]
<i>Aspergillus flavus</i>	Aflatoxinas B ₁ y B ₂	Idem	[39]
Metabolito de aflatoxina B1 en mamíferos	Aflatoxina M ₁	Leche y productos lácteos	[40]
<i>Fusarium sporotrichioides</i>	Toxinas T-2 y HT-2	Cereales destinados a piensos alimenticios	[41]
<i>Fusarium graminearum</i>	Deoxinivalenol (o nivalenol) Zearalenona	Cereales	[42]
<i>Fusarium moniliforme</i> (<i>F. verticillioides</i>)	Fumonisinias B ₁ y B ₂	Maíz y derivados, sorgo, espárrago	[43]
<i>Aspergillus flavus</i> <i>Fusarium graminearum</i>	Aflatoxina B1 Zearalenona	Piensos alimenticios	[44]
<i>Fusarium graminearum</i> <i>verticillioides</i>	Zearalenona Deoxinivalenol Fumonisinias	Cereales destinados a piensos alimenticios	[45]
<i>Fusarium oxysporum f. sp. cubense</i>	Toxinas de <i>Fusarium</i>	Plantas de plátano	[46]
<i>Fusarium oxysporum f. sp. cubense</i>	Toxinas de <i>Fusarium</i>	Plantas de plátano macho	[47]
<i>Fusarium oxysporum f. sp. Cubense</i>	Toxinas de <i>Fusarium</i>	Planta de plátano rojo	[48]

1.3. Hongo *Aspergillus Flavus* y *Fusarium*.

El hongo *Aspergillus flavus* está compuesto de mótulas, esporas y de cadenas celulares, llamadas hifas, las cuales constituyen los micelios de este hongo (Figura 1.1a). sin embargo, las esporas flotan en las corrientes de aire, dispersándose desde

distancias cortas y largas, dependiendo de las condiciones ambientales que se presenten [49]. Por lo que fácilmente llegan a depósitos de aguas, plantas, frutas, verduras y cereales, lo que genera un riesgo para la salud en humanos, plantas y animales, principalmente estos últimos ya que consumen los piensos que al estar contaminados por este hongo propicia la producción de micotoxinas cancerígenas, principalmente la aflatoxina B1. Mientras que en humanos las esporas de *Aspergillus* pueden producir asma, reacciones alérgicas en la sangre y en la dermis. Actualmente son conocidas más de 300 especies de *Aspergillus* las cuales se distribuyen en diferentes climas provocando un alto potencial patógeno [50].

El *Fusarium* es un hongo filamentoso ampliamente distribuido en el suelo, asociado a enfermedades en las plantas, animales [51] y humanos comúnmente denominada fusariosis [52]. La mayoría de estos hongos son saprófitas (se alimentan de la materia orgánica o en descomposición) y son miembros relativamente abundantes de la microbiota del suelo. Son patógenos facultativos (saprófitos facultativos), capaces de sobrevivir en el agua, suelo [53] y producir micotoxinas estrogénicas como la zearalenona, lo que genera un riesgo tanto para la salud de las plantas, humanos y animales. Dicho hongo filamentoso está constituido por micelios, conidios, macroconidios y clamidosporas (Figura 1.1b).



Figura 1.1. Hongo *Aspergillus flavus* a) y *Fusarium* b) [54,55].



1.3.1. Presencia del hongo *Fusarium oxysporum* en plantas de plátano.

Las musáceas (plátanos), por sus valores nutritivos, se ubican entre los principales alimentos y frutas producidas con una estimación de 148 millones de Ton/año, esta fruta representa un alimento básico para más de 400 millones de personas a nivel mundial de acuerdo con datos de la FAO [56]. Lo que ha llevado a que incremente su producción, sin embargo, existen limitaciones fitosanitarias en la producción de musáceas debido a la presencia de Moko (*Ralstonia solanacearum*), Sigatoka negra (*Mycosphaerella fijiensis*) y marchitez por *Fusarium oxysporum f. sp. cubense* (Foc) [57], siendo esta última, considerada entre las diez enfermedades vegetales más importantes en la historia de la agricultura, así como la más letal y peligrosa.

La marchitez por *Fusarium* en las musáceas (Figura 1.2) ha sido considerada como la primera epidemia causada por este hongo, que originó pérdidas en el mercado internacional del plátano a finales de la década de los 50. En la actualidad, esta enfermedad tiene una rápida propagación, estando presente en veinte países, de 135 productores de plátanos; lo cual es motivo de preocupación a nivel global, con énfasis en la región de América Latina y el Caribe [58]. Por lo cual se han buscado alternativas para mitigar la enfermedad en la musáceas como el uso de carbendazim el cual es un fungicida que ha tenido una efectividad en las plantas del 80 %, también se han usado biofertilizantes como el estiércol combinado con amoníaco y la rotación de cultivos, sin embargo, como el hongo *Fusarium* tiene una velocidad de propagación de 2 días, las medidas anteriores no han sido suficientes para la mitigación de dicho hongo. Por lo cual el uso de extractos naturales puede ser una alternativa eficaz en la eliminación del hongo *Fusarium*, debido a que los extractos contienen terpenos los cuales presentan una actividad antimicrobiana debido a la presencia de grupos metílicos y fenólicos [59].



Figura 1.2. Marchitez en las plantas de plátano por *Fusarium oxysporum* [60].

1.3.1.1. Pruebas microbiológicas

El aislamiento y caracterización del hongo patógeno a partir de las muestras de musáceas con síntomas de marchitez, puede llevarse a cabo tomando un hisopado de la muestra y llevarla a diluciones o en siembra masiva, con la finalidad de aislar el hongo *Fusarium* en medio de cultivos mediante el uso de cajas Petri con agar nutritivo en incubación a una temperatura de 36 °C, durante un tiempo de 3 a 7 días, para observar el crecimiento patógeno. Posteriormente se puede estudiar la morfología e identificar el género comparando las características morfológicas de la colonia (forma y color de la colonia, tipo de hifas, presencia de clamidosporas, macro y microconidios) [61]. Una vez identificado el género del hongo se proceden hacer pruebas antifúngicas (ensayos de confrontación dual), en las cuales se colocan discos de tamaño milimétrico impregnados con una la solución antimicótica sobre la nueva siembra del hongo aislado que se deja incubar a 36 °C durante 7 días para poder observar su crecimiento o ausencia.

1.3.2. Aflatoxinas

Las aflatoxinas (AF) pueden ser producidas por las especies de *Aspergillus* (A): *A. flavus*, *A. parasiticus*, *A. nomius*. y *A. flavus*, de estas especies las dos primeras (*A. flavus*, y *A. parasiticus*) producen solamente aflatoxinas B, mientras las otras dos



especies (*A. nomius*. y *A. flavius*) producen ambos tipos de aflatoxinas, B y G. Estas toxinas pueden causar enfermedad y muerte, tanto en animales como en humanos. Las AFs son frecuentemente aisladas de alimentos como maíz, arroz, maní y otros, que han tenido un mal manejo postcosecha [62]. La ingestión de aflatoxinas puede producir una enfermedad conocida como aflatoxicosis [63]. Sin embargo, dentro de las aflatoxinas se han identificado 16 compuestos, pero sólo las aflatoxinas B1 (AFB1), B2 (AFB2), G1 (AFG1), G2 (AFG2) y M1 (AFM1) se analizan rutinariamente, siendo la más peligrosa de todas la AFB1 [64] por su efecto cancerígeno. Para esclarecer el efecto tóxico de estas micotoxinas en los seres vivos, se clasifican en exposiciones agudas y crónicas dependiendo del tiempo de exposición de estas.

1.3.2.1. Exposición aguda y crónica por consumo de aflatoxinas.

La exposición aguda está relacionada con el consumo de altos niveles de aflatoxinas sobre períodos relativamente cortos (días). El efecto de la toxina ha sido frecuentemente reportado en animales tales como aves de corral, truchas, ratones y conejos [65], que sufrieron de aflatoxicosis aguda clínica después del consumo de piensos contaminados [66]. En la intoxicación con aflatoxinas se observa una lesión hepática como coagulopatías, aumento de la fragilidad capilar, hemorragia y tiempos prolongados de coagulación y membranas ictericas [67]. Mientras que la exposición crónica es más difícil de identificar [68], debido a que los animales y el hombre están expuesto al consumo de ciertas cantidades de toxinas durante toda su vida o por largos períodos de tiempo. La exposición crónica a la toxina induce la producción de células cancerígenas, convirtiéndolo en un problema de salud pública, especialmente cuando se asegura que del 20 al 50% de todos los cánceres están relacionados con factores de la dieta [69]. Razón por la cual esta micotoxina junto al virus de la hepatitis B son considerados como los factores de riesgo de cáncer hepatocelular en China y África del Norte, estimándose en 250,000 muertes anualmente. Su efecto se puede subdividir en carcinogénico, mutagénico y teratogénico. Bioquímicamente, se considera que las aflatoxinas, en especial la AFB1, pueden pasar en el hígado por acción del complejo



citocromo p-450 mono oxigenasas que produce en el organismo una variedad de derivados reducidos y oxidados que no presentan actividad carcinogénica, como los productos AFQ1 y AFM1 [70].

1.3.3. Aflatoxina B1

La aflatoxina B1 (AFB1) tiene la capacidad de provocar el cáncer hepático y también cambios repentinos y permanentes en los genes, debido a que induce una mutación específica en el codón 249 del gen supresor P53, relacionado con la génesis de tumores [71]. Sin embargo, la ruta más conocida de exposición de la aflatoxinas para humanos es a través de la dieta, existe evidencia que las aflatoxinas pueden entrar por vía respiratoria, siendo inhaladas como partículas de polvo y provocando casos agudos y crónicos de intoxicación por esta toxina, incluso existe la sospecha del consumo de la toxina en drogadictos, la cual usan para hacer rendir las muestras de heroína, esto se debe a que al mezclarlas con la droga se transfiere el xenobiótico al consumidor, encontrándose las AFB1 en la orina [72]. Los principales cereales contaminados con AFB1 son el maíz, trigo, harina de semilla de algodón y harina de cacahuete entre otros [73]. Por lo cual los ovinos, porcinos y aves, se ven severamente afectados debido a que estos cereales son uno de los ingredientes principales de los piensos alimenticios de estos animales. La Figura 1.3 muestra la molécula de AFB1 en donde se observa que está compuesta por una lactona, la cual se encuentra unida a una cumarina y a dos moléculas de furano, siendo esta última la responsable de la toxicidad.

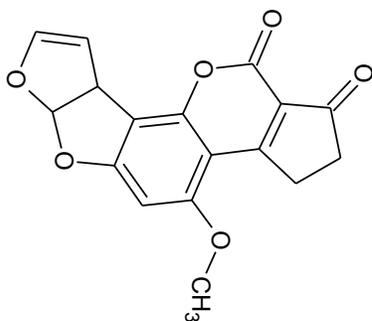


Figura 1.3. Molécula de Aflatoxina B1.

1.3.4. Zearalenona

La zearalenona (Zea) es una micotoxina producida por el hongo *Fusarium*. La ingesta de Zea puede ocurrir de forma directa, por ingesta de materias primas (cereales y sus derivados, frutos secos, frutas, etc) contaminadas por el hongo *Fusarium* o de forma indirecta, a través de la acumulación de sus residuos en la carne, los huevos y la leche, como consecuencia del consumo que tuvo el animal quienes pueden ingerir piensos contaminados con esta micotoxina [74,75]. En cuanto a los alimentos de origen vegetal, la Zea se encuentra comúnmente en maíz, pero también puede ser encontrada en otros cereales como el trigo, la cebada, el sorgo y el centeno tal es el caso del hallazgo de esta micotoxina en granos de maíz en Tlaxcala México [76]. Por tanto, los principales alimentos que pueden estar contaminados con zearalenona son los cereales de desayuno tipo “corn flakes”, de maíz, el maíz dulce en conserva y la cerveza. La Figura 1.4 presenta la molécula de la Zea que está constituida por dos grupos reactivos OH⁻ en el anillo del benceno y dos grupos menos reactivos C=O en la lactona macrocíclica.

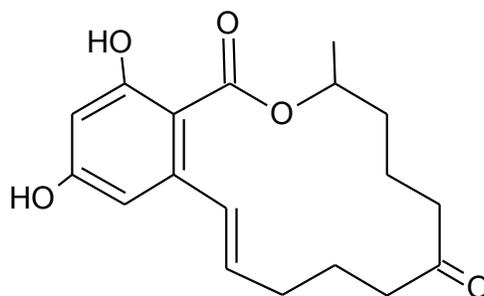


Figura 1.4. Estructura química de la Zearalenona [77]

Con todo lo anterior en el año 2000, el Comité Mixto FAO/OMS de Expertos en Aditivos Alimentarios, estableció una ingesta diaria tolerable (IDT) de Zea de 0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ por peso corporal (p.c.). En ese mismo año en Europa el Comité Científico de Alimentación Humana estableció una IDT temporal de 0.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.c. Sin embargo, las estimaciones de la exposición crónica de Zea, basados en los datos de prevalencia de ésta en los alimentos, se encuentran por debajo o en el mismo rango de la IDT en todos los grupos de edad por lo que no representaría una preocupación para la salud [78]. Siendo el principal mecanismo de toxicidad la absorción y metabolización en el cuerpo dando lugar al α -zearalenol (más estrogénico) y al β -zearalenol (menos estrogénico que la zearalenona parental). Tanto la zearalenona como el zearalenol, tienen estructura de lactonas y presentan actividad estrogénica mediante mecanismos de competitividad con los propios estrógenos, activando y desactivando sus rutas metabólicas, a pesar de su escasa semejanza estructural aparente con los estrógenos fisiológicos [79]. Sin embargo, la estructura tridimensional del anillo de la lactona sitúa un grupo OH^- en una posición tal que puede interactuar con los receptores de estrógenos. La afinidad de unión relativa al receptor estrogénico para la zearalenona y sus metabolitos es unas 10-20 veces menor a la de 17- β -estradiol, pero su vida media es considerablemente más larga. La afinidad es: α -zearalanol > α -zearalenol > β -zearalanol > zearalenona > β -zearalenol [80,81,82].



1.4. Normas nacionales e internacionales

Instituciones nacionales y organizaciones internacionales, como la Comisión Europea, la Food and Drug Administration (FDA) de E.U., la Organización Mundial de la Salud (OMS) y la Organización para la Agricultura y la Alimentación (FAO) han reconocido los potenciales riesgos para la salud de los animales y humanos que plantea la contaminación de alimentos por micotoxinas, abordando este problema mediante la adopción de límites reglamentarios para los compuestos más relevantes [83,84].

Tal es el caso de la norma general para los contaminantes y las toxinas presentes en los alimentos y piensos, CODEX STAN 193-1995. La cual indica los principios recomendados por el Codex Alimentarius en relación con los contaminantes y las toxinas presentes en los alimentos y piensos con límites de 1-15 $\mu\text{g}/\text{kg}$ de Aflatoxinas presentes en estos [85]. De esta norma se deriva el código de prácticas para reducir la presencia de Aflatoxina B1 en las materias primas y los piensos suplementarios para animales productores de leche, CAC/RCP 45-1997, la cual indica que el nivel máximo permitido de AFB1 en leche es de 0.17 a 3.3% [86]. En México existe la NOM-188-SSA1-2002, que se refiere a productos y servicios, del control de aflatoxinas en cereales para consumo humano y animal, así como especificaciones sanitarias [87]. Dicha Norma, establece el límite máximo permisible de aflatoxinas en los cereales destinados para el consumo humano y animal (20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ de peso corporal), así como los lineamientos y requisitos sanitarios para el transporte y almacenamiento de los productos. Mientras que la Unión Europea establece que el contenido máximo de Zea en cereales y maíz para consumo humano y animal es de 100 y 75 mg/kg (cereales), 200 mg/kg (maíz) y 50 mg/kg en pan (incluidos los pequeños productos de bollería y galletas) [88].

1.5. Piensos alimenticios

Los alimentos para animales denominados piensos están constituidos por granos, subproductos de molienda, vitaminas, minerales, aditivos, grasas, aceites añadidos y



otras fuentes nutricionales y energéticas [89]. Los alimentos de origen animal proporcionan una salida práctica para los subproductos vegetales y animales no aptos para el consumo humano. Según la Ley Federal de Alimentos, Medicamentos y Cosméticos (Ley FD&C por sus siglas en inglés), cualquier sustancia añadida o que se espera que se convierta en un componente de alimentos para animales, ya sea directa o indirectamente, debe usarse de acuerdo con una regulación de aditivos alimentarios a menos que sea generalmente reconocida como uso seguro.

1.6. Uso de aditivos alimentarios

Los aditivos alimentarios son aromatizantes, enzimas, probióticos, prebióticos, simbióticos, fitoncidas, minerales y adsorbentes, que normalmente no se consumen como alimento, su función es evitar riesgos, provocados por alteraciones causadas por microorganismos o agentes tóxicos, así como para mantener su color, olor y sabor del alimento desde su procesamiento hasta su consumo; de acuerdo con la organización mundial de la salud (OMS) el punto de partida para determinar si un aditivo alimentario se puede utilizar sin causar efectos perjudiciales es el establecimiento de la ingesta diaria admisible, que es una estimación de la cantidad de la sustancia presente en los alimentos o en agua potable que una persona puede ingerir a diario durante toda la vida sin que llegue a representar un riesgo apreciable para su salud.

Es por ello que existe una comisión reguladora en la OMS para dichos aditivos, siendo la Comisión del Codex Alimentarius, un órgano intergubernamental conjunto de la Organización para la Agricultura y la Alimentación (FAO), la cual utiliza las evaluaciones de la inocuidad realizadas por el Comité Mixto FAO/OMS de Expertos en Aditivos Alimentarios (JECFA por sus siglas en inglés) para fijar las dosis máximas de uso de aditivos que se pueden utilizar en los alimentos y las bebidas. Las normas del Codex son la referencia para establecer normas nacionales de protección de los consumidores y también en el comercio internacional, de modo que los consumidores



de todo el mundo tengan la seguridad de que los alimentos que ingieren cumplen los criterios convenidos de inocuidad y calidad, con independencia de su lugar de fabricación. Es por ello que una vez que el JECFA ha dictaminado que un determinado aditivo es inocuo y que se han establecido sus dosis máximas de uso en la Norma General del Codex para los Aditivos Alimentarios, se deben elaborar y aplicar reglamentos alimentarios en cada país para que esa sustancia se pueda utilizar en la práctica.

1.7. Seguridad alimentaria en piensos

La evaluación de la seguridad de los alimentos requiere experiencia en múltiples disciplinas, como la agricultura y la producción de cultivos, el procesamiento y la tecnología de alimentos y la nutrición animal. Además de estas disciplinas básicas, la evaluación de la seguridad de los alimentos también requiere una comprensión de las medidas de microbiología y bioseguridad, toxicología y ciencias de la salud animal (medicina veterinaria), en última instancia, experiencia en metodologías de evaluación de riesgos. Por lo cual dicha evaluación de riesgos ha evolucionado hacia un enfoque científico bien estructurado, con reglas transparentes, fuentes de datos extensas y procedimientos estadísticos diferenciados [90].

1.8. Cáscara de mandarina (*Citrus tangerina*)

Los frutos cítricos ocupan el sector más grande de la producción mundial de frutas, con más de 100 millones de toneladas producidas cada año. Aproximadamente el 20% del peso total de las cáscaras de cítricos en el procesamiento de alimentos convencional se ha desperdiciado como subproducto y ha contribuido a la contaminación ambiental [91]. Las cáscaras de mandarina poseen grandes beneficios tales como, alta porosidad, abundante contenido de C, O, N, Al y Si, los cuales



constituyen su tejido fibroso [92]. Una de las ventajas de las cáscaras de frutas es que poseen lignina, celulosa y hemicelulosa, ricas en C y O las cuales al descomponerse a altas temperatura dan paso a la carbonización debido a la deshidrogenación en la estructura y a las fracciones de los grupos carbonilos (C=O), Hidroxilos (OH) y enlaces C-O [93]. Además de contar con la presencia de flavonoides en la cáscara externa los cuales son compuestos fenólicos constituyentes de la parte no energética de la dieta humana. En un principio, fueron consideradas sustancias sin acción beneficiosa para la salud humana, pero después demostraron múltiples efectos positivos debido a su acción antioxidante y eliminadora de radicales libres [103]. Es por ello que a partir del uso de las cáscaras se puede obtener carbón que puede ser empleado como aditivo en piensos para actuar como adsorbente de micotoxinas en caso de que estas se encuentren presentes.

1.9. Proceso de pirólisis

El proceso de pirólisis comprende la descomposición térmica de un material en ausencia de oxígeno o cualquier otro reactante. Esta descomposición se produce a través de una serie compleja de reacciones químicas y de procesos de transferencia de materia y calor, este proceso aparece previo a la gasificación y la combustión. La pirólisis extrema, es aquella que deja carbón como residuo, conocido como carbonización [94], dicho proceso consta de tres etapas previas: en la primera etapa se produce una descomposición lenta con producción de pequeñas cantidades de agua, óxidos de carbono, hidrógeno y metano [95]. Esto es consecuencia de la ruptura de enlaces debido a las altas temperaturas a las que se lleva el proceso [96]. La segunda etapa es conocida como descomposición térmica activa, en la cual la temperatura aumenta y se produce una fragmentación más profunda de la molécula de carbón con la formación de hidrocarburos condensables y alquitranes. Esta etapa comienza alrededor de los 360 °C y finaliza cuando se han alcanzado temperaturas alrededor de los 560 °C aproximadamente [97]. La última etapa, que transcurre a

temperaturas superiores a los 600 °C, se caracteriza por la eliminación gradual de hidrógeno y otros heteroátomos obteniéndose como resultado el carbón [98].

1.9.1. Activación química con Dodecil dimetil betaína (BS-12)

La modificación química se desarrolla en una sola etapa, llevando una mezcla del agente activante con el material de partida. Los parámetros fundamentales que controlan el proceso de modificación química y el producto a obtener son: la relación de impregnación, la temperatura de activación y el tiempo de residencia. Por lo cual este proyecto presenta la modificación química con Dodecil dimetil betaina (BS-12), el cual es un tensioactivo anfótero compatible con aniónicos, no iónicos y catiónicos [99]. La Figura 1.5 muestra la estructura del BS-12 en la cual se aprecia la parte hidrofóbica (cadenas de carbonos) e hidrofílica (nitrógeno cuaternario unido a un grupo éster) del surfactante [100] que propicia la interacción electrostática que tendría con las micotoxinas a estudiar en este trabajo, debido a que son moléculas polares que de igual forma poseen una parte hidrofóbica e hidrofílica al igual que el BS-12.

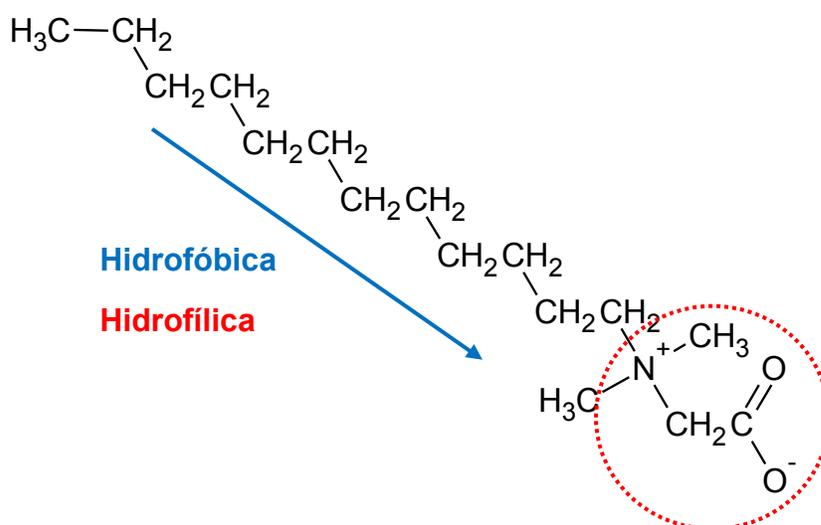


Figura 1.5. Estructura semidesarrollada del dodecil dimetil betaina (BS-12).



1.10. Caracterización de los materiales

1.10.1. Análisis Termogravimétrico

Con este análisis se determina la pérdida de masa en función de la temperatura, la información que proporciona es cuantitativa y la curva que se obtiene representa la variación de la masa en función de la temperatura y suministra información sobre la estabilidad térmica [101]. En este método, una variación de temperatura causa un cambio en la masa del analito, por tanto, está limitado en su mayor parte a las reacciones de descomposición y de oxidación, a procesos como vaporización, sublimación y desorción. La descomposición gradual de la muestra se puede dar por capas, en donde las más expuestas son las primeras en descomponerse.

1.10.2. Análisis morfológico y elemental.

La microscopía electrónica de barrido (MEB) es una técnica que permite estudiar la superficie de los sólidos, con una mayor resolución y profundidad, razones por las que esta técnica da una impresión tridimensional real. El funcionamiento del microscopio se basa en un haz de electrones que barre la superficie de la muestra y genera una imagen punto a punto de ella, proporcionando información directa de las estructuras que oscilan entre 0.2 y 200 nm, los estudios de MEB pueden ser al alto o bajo vacío dependiendo de la muestra a tratar, en algunos casos a las muestras se les aplica un baño de oro para poder lograr una mejor imagen. Mientras que el análisis elemental de los materiales se realiza por medio de la espectroscopia de energía dispersiva (EDS), la cual es una técnica semicuantitativa que consiste en hacer incidir un haz de electrones sobre una muestra, lo que da paso a la emisión de rayos X con una longitud de onda característica para cada elemento en las regiones de 0 a 50 eV. Esto permite identificar la cantidad relativa de cada uno de ellos, teniendo como resultado la composición elemental del material en porcentaje atómico y másico [102].



1.10.3. Análisis de grupos funcionales

La espectroscopia infrarroja (IR) es una técnica que permite identificar los grupos funcionales presentes en un material con base en la absorción de la radiación infrarroja, que forma parte del espectro de la radiación electromagnética. Se ubica entre la radiación visible y las ondas de microondas, con número de onda por unidad de longitud que van desde $13,000$ a 10 cm^{-1} o longitudes de onda (λ) entre 0.78 y $1000\text{ }\mu\text{m}$. Cuando un rayo infrarrojo de cierta energía incide sobre una molécula, existen dos posibilidades: a) Las vibraciones de la molécula son diferentes a las del rayo incidente, por lo que no ocurre ninguna interacción y b) La molécula vibra en la misma frecuencia, de manera que absorbe cierta cantidad de energía del rayo incidente para pasar a un estado excitado. La interacción de la radiación infrarroja con las vibraciones moleculares produce un espectro característico de la muestra, en el cual se pueden identificar las bandas de absorción correspondientes a distintos grupos funcionales [103].

1.10.4. Área específica, modelo de Brunauer-Emmet-Teller

El método BET se lleva a cabo mediante la adsorción de un gas en multicapas en el cual se asume que la superficie es homogénea y no porosa, donde las moléculas del gas se adsorben sobre la superficie en capas sucesivas en equilibrio dinámico entre sí y con las moléculas del gas, a una temperatura constante y ésta solo queda en función de la presión del adsorbato [104]. Mientras que el área específica se define como la proporción entre el área de un material sólido (A) y su masa (m_s). Su determinación implica la adsorción de un gas, generalmente nitrógeno, en los poros del material hasta formar una monocapa y posteriormente a multicapas. Los datos obtenidos se interpretan mediante el modelo de Brunauer-Emmet-Teller que fue propuesto en 1938 y que básicamente, establece que la adsorción de nitrógeno en la superficie del material sigue un comportamiento de multicapas, de forma que la tasa de



condensación de una monocapa de sorbato es igual a la tasa de desorción de la monocapa anterior.

1.10.5. Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X

Esta espectroscopía se basa en la interacción entre la materia y los fotones, en este caso, el principio físico aplicado es el efecto fotoeléctrico. El cual enuncia que cuando un fotón interacciona con un átomo, pueden ocurrir tres fenómenos diferentes: (1) el fotón puede pasar sin ninguna interacción, (2) el fotón puede interaccionar con una pérdida de energía parcial (scattering) y (3) el fotón puede interaccionar con un electrón de un orbital atómico con una transferencia total de la energía del fotón al electrón, dando lugar a la emisión del fotoelectrón del átomo [105]. Siendo este último punto el que describe exactamente el proceso de la fotoemisión, la cual es la base del XPS. La fotoemisión se basa en la irradiación de una muestra con fotones con una energía superior a la de ligadura de los electrones de los átomos. Esto hace que los electrones salgan de la muestra con una energía cinética igual a la diferencia de la energía del fotón y la energía de ligadura, dando como resultado un espectro energético [106], el cual mediante una deconvolución es posible identificar a los estados energéticos presentes en la superficie de las muestras.

1.10.6. Densidad de sitios de superficie

La superficie de un material en contacto con una fase acuosa adquiere carga debido a la quimisorción disociativa de las moléculas de agua. También conocidas como sitios activos o sitios de superficie, que permiten la adsorción de iones, por tanto, la cantidad por unidad de superficie del material, también conocida como densidad de sitios, provee una medida de la capacidad de sorción del material. La determinación de los sitios activos consiste en hidratar una cantidad fija del material en un volumen conocido de una solución con fuerza iónica constante, en donde mediante una titulación potenciométrica ácido-base, se cuantifican los moles de OH^- presentes en una

solución. La ecuación (1.1) se emplea para calcular la cantidad de sitios activos por unidad de superficie [107].

$$S_A = \frac{\left(\frac{C_2(OH) - C_1(OH)}{2}\right) NA}{Ae Vi Cc} \quad (1.1)$$

Donde: C_1 y C_2 (OH) representan los moles de los grupos hidroxilo en el blanco y el material; NA (6.023×10^{23} átomos/mol) es el número de Avogadro; Ae (nm^2/g) es el área específica del material; Vi (L) es el volumen inicial de la titulación y Cc (g/L) es la concentración del material en la solución.

1.10.7. Punto de carga cero e isoelectrico

El punto de carga cero, es el valor de pH en el cual la carga neta superficial del material es cero, indicando un equilibrio entre las cargas positivas y negativas en la superficie. Representa la frontera antes de la cual la superficie del material se encuentra cargada positivamente y una vez sobrepasado este valor de pH, la carga neta superficial será negativa. Esta carga, que permite atraer y retener iones y/o moléculas polares, se debe a que, dependiendo del pH de la solución, los materiales pueden actuar aceptando protones o cediéndolos. Por otro lado, el punto isoelectrico corresponde al valor de pH donde el potencial electrocinético es cero. Si el material se encuentra en un medio donde únicamente puede adsorber iones H^+ u OH^- , entonces el punto isoelectrico es el punto de carga cero. Cuando en el medio acuoso existen otros iones, el punto de carga cero y el punto isoelectrico serán diferentes, debido a la adsorción específica de estos [108].



1.10.8. Cinética de hidratación

La hidratación de un material es importante durante el proceso de adsorción, debido al proceso de difusión de los iones $[H]^+$ y $[OH]^-$. Este proceso de migración de iones hacia el material se ve reflejado en el cambio de pH de la solución, al que se puede denominar hidratación. La cinética de hidratación gobierna los procesos fisicoquímicos del material debido a la concentración de los iones $[H]^+$ y $[OH]^-$. Los sólidos en contacto con el agua tienen carga eléctrica en su superficie, por un lado, la interfaz supone una carga eléctrica neta electrostática ya sea negativa o positiva y un número equivalente de contraiones que forman una capa en la fase acuosa. La determinación de las interacciones que ocurren entre los sorbentes y sorbatos con el medio son fundamentalmente importantes para explicar su comportamiento en los procesos de sorción/desorción [109].

1.11. Adsorción

De acuerdo con la International Unión of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), la adsorción es el enriquecimiento de uno o más componentes en la superficie de un sólido (interfaz) [110]. En otras palabras, la adsorción es un proceso de transferencia de masa en el cual una o más sustancias (adsorbato) presentes en un fluido se acumulan en una fase sólida (adsorbente) y son removidas del fluido. En la actualidad se reconocen dos tipos principales de adsorción: la fisisorción y quimisorción, la primera se caracteriza por la presencia de las fuerzas de Van der Waals donde la molécula adsorbida no está fija en un lugar específico de la superficie, por ello está libre de trasladarse en la interfaz, la especie adsorbida conserva su naturaleza química y es cuando se presenta solo una unión. Mientras que en la quimisorción la especie adsorbida (quimisorbida) sufre una transformación para dar lugar a una especie distinta, donde el adsorbato forma enlaces fuertes con los sitios activos del adsorbente [111].



1.12. Ciclos de reúso de los adsorbentes

La eliminación del adsorbente puede tener un impacto ambiental adverso, que debe mitigarse mediante procesos de regeneración y reutilización, como la desorción. Con la finalidad de disminuir costos y aprovechar al máximo los materiales, por lo cual se reutilizan repetidas veces en la adsorción de AFB1 y Zea, con la intención de definir el número de veces que pueden ser empleados los adsorbentes de estudio.

1.13. Cuantificación de micotoxinas por espectroscopía UV-Vis

Mediante la espectrofotometría UV/Visible, es posible detectar la absorbancia de determinados elementos cromóforos en el rango de longitudes de onda comprendido entre 190 y 700 nm, es decir, desde el cercano UV (190 a 400 nm) hasta todo el espectro visible (400 a 700 nm). Esta técnica se basa en la capacidad de las moléculas en solución de absorber la radiación incidente, ya sea en forma total o parcial. La eficiencia con la cual las moléculas absorben energía a una determinada longitud de onda depende de la estructura atómica y de distintas condiciones del medio (temperatura, pH, fuerza iónica, etc.) [112]. La Ley de Beer establece una relación lineal entre la absorbancia A de una solución y su concentración C (M) (ecuación 1.2), de la siguiente forma:

$$A = IC\varepsilon \quad (1.2)$$

Donde: A (Adm) es la absorbancia; I (cm) es la longitud o distancia recorrida a través de la solución; C (M) la concentración y ε (M/cm) es el coeficiente de extinción.

1.14. Cinética y modelos cinéticos de adsorción.

El estudio cinético, permite determinar la velocidad a la cual el sorbato se adhiere en el adsorbente. Se han propuesto diversos modelos cinéticos capaces de describir el



mecanismo en el que transcurre el proceso de adsorción. La cinética de adsorción depende generalmente de la naturaleza química y física del sorbato y del sorbente, así como de la velocidad de agitación y de la temperatura del sistema. Los modelos más utilizados para ajustar los datos experimentales de la cinética son el de pseudo-primer y pseudo-segundo orden [113].

1.14.1. Modelo de Lagergren

El modelo de Lagergren o pseudo primer orden fue propuesto para la adsorción del sistema sólido-líquido. Este modelo cinético es comúnmente utilizado para describir la capacidad de adsorción de un soluto en fase acuosa, considera que la tasa de ocupación de los sitios de adsorción es proporcional al número de vacantes existentes y depende principalmente de la concentración del sorbato en el medio [114]. Dicho modelo no lineal se encuentra representado por la ecuación 1.3.

$$qt = qe(1 - e^{-k_1t}) \quad (1.3)$$

Donde: qe ($\mu\text{g}/\text{g}$) representa la cantidad adsorbida de soluto en el equilibrio; qt ($\mu\text{g}/\text{g}$) es la cantidad adsorbida de soluto al tiempo t y k_1 (min^{-1}) es la constante de velocidad de adsorción de Lagergren de pseudo primer orden.

1.14.2. Modelo de Ho McKay

Este modelo es expresado por la ecuación 1.4, el cual relaciona al soluto con los sitios activos sobre la superficie del adsorbente, asumiendo que la capacidad de adsorción es proporcional al número de sitios activos ocupados en el adsorbente. Por lo tanto, a medida que incrementa el tiempo de contacto entre el soluto y



adsorbente, la concentración del soluto sobre la superficie del material aumenta parabólicamente hasta llegar a un punto de saturación [115].

$$qt = \frac{k_2 qe^2 t}{1 + (k_2 qe^2 t)} \quad (1.4)$$

Donde: qe ($\mu\text{g}/\text{g}$) representa la capacidad de adsorción en el equilibrio; qt ($\mu\text{g}/\text{g}$) la cantidad adsorbida de soluto al tiempo t y K_2 (min^{-1}) es la constante de velocidad de adsorción de pseudo segundo orden

1.14.3. Modelo de Elovich

Mientras que el modelo de Elovich (ecuación 1.5) es útil para predecir la energía de difusión, activación y desactivación de masa y superficie de un sistema adsorbato-adsorbente. El cual supone que los sitios activos del adsorbente son heterogéneos [116] y por ende exhiben diferentes energías de activación, basándose en un mecanismo de reacción de segundo orden para un proceso de reacción heterogénea.

$$qt = \frac{1}{\beta} \ln t + \frac{1}{\beta} \ln \alpha \beta \quad (1.5)$$

Donde: qt ($\mu\text{g}/\text{g}$) es la cantidad de adsorbato en la superficie del adsorbente en el tiempo; α ($\text{g}/\mu\text{g min}$) es el coeficiente de Elovich que representa la tasa de adsorción inicial y β ($\mu\text{g}/\text{g}$) es el coeficiente de desorción.



1.15. Isoterma y modelos de adsorción.

Una isoterma de adsorción es una gráfica que muestra el equilibrio de una superficie entre el compuesto sorbido y el remanente de la disolución, en función de la concentración de ésta última. La forma más usual de representar esta distribución es expresando la cantidad de soluto sorbido por unidad de peso del adsorbente (q_e), como función de la concentración de soluto remanente en la solución en el equilibrio (C_e), a una temperatura fija (T) o en función de esta; esto se conoce como isoterma de adsorción. Existen numerosas expresiones matemáticas tratando de explicar los mecanismos termodinámicos de adsorción. Los cuales se pueden ajustar a los datos experimentales, considerando las propiedades fisicoquímicas y termodinámicas del material [117].

1.15.1. Isoterma de Langmuir

Este modelo está representado por la ecuación 1.6, en donde se relaciona la adsorción del contaminante en la superficie de un material sólido y se aplica tanto para la adsorción física como química. Se basa en los supuestos de que las moléculas retenidas son similares e independientes de la superficie de contacto; las moléculas se adsorben sobre un número determinado de sitios localizados en posiciones fijas; cada sitio de adsorción acepta solamente una molécula y se disponen en forma de monocapa y todos los sitios son energéticamente equivalentes, además no existen interacciones laterales entre moléculas adsorbidas. La velocidad de adsorción es proporcional a la concentración libre y a la fracción desocupada de los sitios disponibles [118].

$$q_e = \frac{qm K_L C_e}{1 + (K_L C_e)} \quad (1.6)$$



Donde: q_e ($\mu\text{g/g}$) es la cantidad de adsorbato retenido en el sorbente (sólido) en equilibrio o capacidad de adsorción en el equilibrio; q_m ($\mu\text{g/g}$) es la cantidad de adsorbato necesaria para formar una monocapa sobre el adsorbente o la concentración máxima a remover; C_e ($\mu\text{g/L}$) es la concentración de soluto en la solución cuando está en el equilibrio; K_L ($\text{L } \mu\text{g}^{-1}$) es la constante de Langmuir relativa a la energía de adsorción en monocapa o constante de sorción en el equilibrio.

1.15.2. Isoterma de Freundlich

El modelo de Freundlich se expresa a partir de la ecuación 1.7, no considera la formación de una monocapa homogénea durante el proceso de adsorción, sino a una superficie heterogénea con adsorción en cada sitio, por lo tanto, no se puede aproximar a una capacidad adsorptiva de saturación máxima, ya que la superficie se va modificando a medida que el proceso de adsorción avanza. La relación de equilibrio en los adsorbentes se puede describir mediante la relación de Freundlich siempre y cuando no exista asociación o disociación de las moléculas después de ser adsorbidas en la superficie y una completa ausencia de quimisorción. Es decir, la adsorción debe ser puramente un proceso físico sin cambio en la configuración de las moléculas [119].

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (1.7)$$

Donde: q_e ($\mu\text{g/g}$) es la cantidad de adsorbato retenido en el adsorbente (sólido) en equilibrio o capacidad de adsorción en el equilibrio; C_e ($\mu\text{g/L}$) es la concentración de soluto en la solución cuando está en el equilibrio; K_F ($\text{L}/\mu\text{g}$) es la constante de equilibrio para el sólido heterogéneo y n es el parámetro heterogéneo y se encuentra entre 0 y 1.

1.15.3. Isoterma de Langmuir-Freundlich

Describe la distribución de energía de adsorción en la superficie heterogénea del adsorbente. La cual estipula que, a bajas concentraciones del adsorbato, este modelo se convierte en el modelo de isoterma de Freundlich mientras que a altas concentraciones del adsorbato se convierte en la isoterma de Langmuir. La isoterma de Langmuir-Freundlich puede expresarse con la ecuación 1.8:

$$qe = \frac{q_{MLF} (K_{LF} C_e)^{MLF}}{1 + (K_{LF} C_e)^{MLF}} \quad (1.8)$$

Donde: qe ($\mu\text{g/g}$) es la cantidad de adsorbato retenido en el adsorbente (sólido) en equilibrio o capacidad de adsorción en el equilibrio; C_e ($\mu\text{g/L}$) es la concentración de soluto en la solución cuando está en el equilibrio; q_{MLF} ($\mu\text{g/g}$) es la capacidad máxima de adsorción de Langmuir-Freundlich; K_{LF} ($\text{L}/\mu\text{g}$) es la constante de equilibrio para el sólido heterogéneo; M_{LF} es el parámetro heterogéneo y se encuentra entre 0 y 1.

1.15.4. Isoterma de Temkin

El modelo de isoterma de Temkin supone que el calor de adsorción (ΔH_{ads}) de todas las moléculas en la capa disminuye linealmente como resultado del aumento de la cobertura de la superficie. De tal modo que la adsorción se caracteriza por una distribución uniforme de las energías de unión. La forma no lineal de Temkin se expresa en la ecuación 1.9.

$$qe = \frac{RT}{b} (\ln C_e + \ln A_t) \quad (1.9)$$



Donde: q_e ($\mu\text{g/g}$) es la capacidad de adsorción al equilibrio ó cantidad adsorbida por un peso unitario del adsorbente; A_t (L/g) es la constante de unión de equilibrio de Temkin; b es la constante de relación entre el adsorbente-adsorbato de Temkin; R (8.314 J/mol K) es la constante universal de los gases; (K) es la temperatura del sistema de adsorción (20, 30 y 40 °C).

1.16. Parámetros termodinámicos

Los cambios energéticos asociados a la temperatura durante el proceso de adsorción son descritos por los parámetros termodinámicos entalpía (ΔH° , kJ/mol) y entropía (ΔS° , kJ/mol °K) útiles para definir si la reacción de adsorción es endotérmica o exotérmica, mientras que la energía libre de Gibbs (ΔG° , kJ/mol) indica la espontaneidad del proceso de sorción (ecuación 1.10).

$$\Delta G = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (1.10)$$

Estos parámetros pueden ser calculados a partir de los datos experimentales obtenidos del proceso de adsorción a diferentes temperaturas y utilizando la ecuación de Van't Hoff (ecuación 1.11) que relaciona los cambios de temperatura (T°) con la constante de equilibrio obtenida al ajustar los datos experimentales al modelo de la isoterma de adsorción de Langmuir [120].

$$\ln k = -\left(\frac{\Delta H^\circ}{R}\right) \left(\frac{1}{T^\circ}\right) + \left(\frac{\Delta S^\circ}{R}\right) \quad (1.11)$$



Donde: R (8.314J/(mol K)) es la constante de los gases ideales; T (K) es la temperatura absoluta; K es la constante obtenida del ajuste de los modelos de la isoterma Langmuir, Freundlich; ΔH° es la (kJ/mol) entalpía y ΔS° (kJ/mol K) es la entropía.

2. METODOLOGÍA

En la Figura 2.1 se muestra el bosquejo del método de esta investigación.

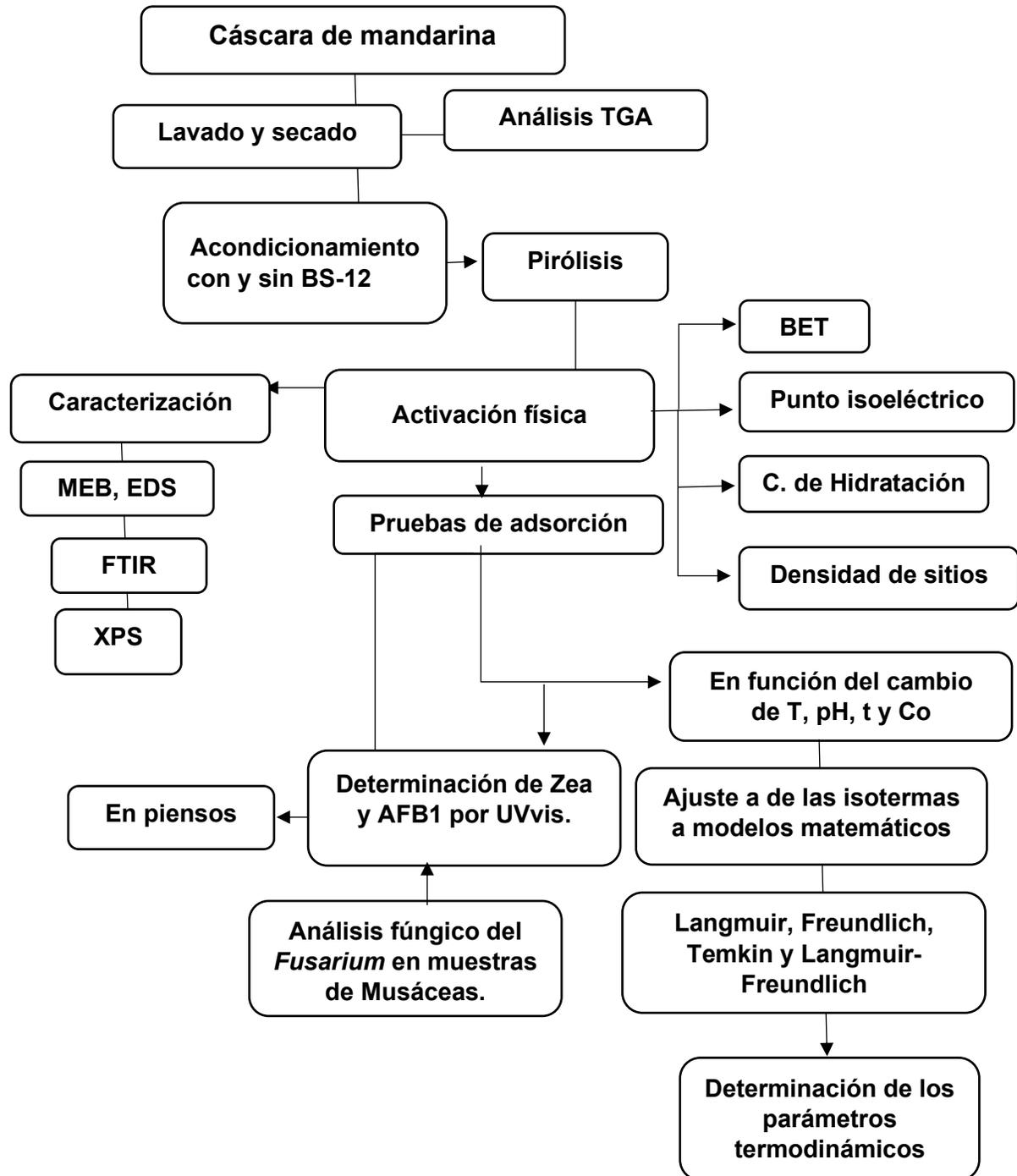


Figura 2.1. Bosquejo de la metodología.



2.1. Recolección, lavado y secado de la *Citrus tangerina*.

Las cáscaras de mandarina (CMN) fueron obtenidas en la central de abastos de la ciudad de Toluca, se lavaron y se deshidrataron al sol, durante 4 semanas, posteriormente se secaron en un horno de calentamiento a 45 °C durante 24 h y se molieron en un procesador de alimentos, el material resultante se tamizó, lavó y secó, a este material se le denominó (CS).

2.2. Análisis Termogravimétrico

Con la finalidad de determinar la descomposición térmica de la cáscara de mandarina y la temperatura óptima de pirólisis, se utilizó un analizador TA modelo LLC asociado a un calorímetro STD-Q600. Dicho análisis se llevó a cabo en presencia de Argón con flujo de 100 mL/min con intervalo de temperatura de 15 a 900 °C y una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

2.3. Proceso de pirólisis

Para llevar a cabo el proceso de pirólisis se colocó una fracción de CS en crisoles de alúmina fundida y se insertaron en la parte media de un tubo de cuarzo, mismo que fue montado en un horno Lindberg/Blue® modelo CC58114A-1, la temperatura de pirólisis fue de 600 °C durante 180 min en flujo de argón (Ar) para asegurar la atmósfera inerte.



2.4. Activación física con vapor de agua y modificación química con dodecil dimetil betaina.

Para la activación física, se colocó una fracción del C180NpsCa, en contacto con vapor de agua por 1 h, a este material se le denominó C180F. Mientras que para la modificación química con dodecil dimetil betaina (BS-12) de la marca Sigma-Aldrich®, se puso en contacto la CS con una solución de (BS-12) 0.25 M 1h y enseguida se pirolizó a 600 °C, este material se denominó C180Q.

2.5. Análisis morfológico e identificación de grupos funcionales.

El análisis de la morfología de los materiales se llevó a cabo utilizando un microscopio electrónico de barrido JEOL® modelo JSM-6610LV. En el cual se montaron cada una de las muestras sobre una cinta de cobre adheridas a un porta-muestras de aluminio. Mientras que para la determinación de la composición química elemental de cada material se realizó un análisis por EDS, depositando cada muestra sobre una cinta de cobre adherida a un porta-muestras de aluminio. Dicho análisis se realizó a 500 aumentos en cinco diferentes zonas de cada muestra bajo condiciones de vacío mediante una sonda marca Oxford® modelo PentaFetx5 acoplada al microscopio electrónico de barrido. Los análisis de grupos funcionales IR, se realizaron en un intervalo de 4000-400 cm^{-1} utilizando un equipo Varian® modelo 640IR en modo de transformada de Fourier con la finalidad de obtener un resultado más preciso sobre posibles cambios en la estructura de los materiales estudiados.

2.6. Cinética de hidratación y punto isoelectrico.

Para determinar la cinética de hidratación se pusieron en contacto 0.5 g de cada material en tubos de polipropileno con 10 mL de agua desionizada a diferentes tiempos: 5, 10, 20, 30, 60, 120, 180, 240, 300, 360, 720, 1440 y 2880 minutos, con agitación continua



a temperatura ambiente. Transcurrido el tiempo de contacto, se midió el pH de cada muestra con un potenciómetro Hanna Instruments® (pHmeter) HI8915. Mientras que para la determinación del punto isoeléctrico se utilizaron tubos de polipropileno con diferentes cantidades de cada material respectivamente: 0.025, 0.05, 0.075, 0.1, 0.125, 0.15, 0.175, 0.2, 0.225, 0.25, 0.275 y 0.3 g, enseguida se pusieron en contacto con 10 mL de agua desionizada. Para asegurar la completa hidratación de los materiales, el contacto se llevó a cabo durante 24 h en agitación continua a temperatura ambiente, transcurrido este tiempo, se midió el pH de cada suspensión empleando un potenciómetro Hanna Instruments® (pHmeter) HI8915.

2.7. Área superficial específica BET y densidad de sitios activos.

El área superficial específica de cada uno de los materiales estudiados se obtuvo por el método BET multipunto en un equipo BEL de Japan Inc®, modelo Gemini 2360 con N₂ como gas de operación a 77.49 kPa. Mientras que la densidad de sitios activos se llevó a cabo en un reactor con atmósfera inerte, para lo cual se colocaron 0.5 g de cada adsorbente (CMN, CS, C180NpsCa, C180F y C180Q), los cuales se pusieron en contacto con 30 mL de una solución de NaClO₄ de 0.1 M y se dejaron en agitación durante 24 h a temperatura ambiente. Posteriormente se midió el pH y se ajustó a 2 usando una solución de HClO₄ de 0.1 M, dicha suspensión se tituló con NaOH a 0.1 M hasta llegar a pH=12, se registró el cambio de pH de la suspensión con respecto al volumen agregado de NaOH, con un potenciómetro Hanna Instruments® (pH meter) HI8915. De la misma forma se tituló un blanco (30 mL de NaClO₄ 0.1 M) de referencia por cada material. Con los datos obtenidos de la titulación y el valor del área superficial específica de cada material se determinó la cantidad de sitios activos por unidad de superficie, empleando la ecuación 2.1.

$$S_A = \frac{\left(\frac{C_2(OH) - C_1(OH)}{2}\right) NA}{Ae Vi Cc} \quad (2.1)$$

Donde: S_A (sitios/nm²) son los sitios activos en la superficie; C_1 y C_2 son los moles de los grupos hidroxilo en el blanco y material, respectivamente; NA (6.023×10^{23} átomos/mol) es el número de Avogadro; Ae (nm²/g) es el área específica del material; Vi (L) es el volumen inicial de la titulación y Cc (g/L) es la concentración del material en solución.

2.8. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

El estudio de los estados energéticos de los materiales se realizó en el espectrofotómetro de Rayos X Thermo Scientific K-Alpha X-Ray Photoelectron Spectrometer[®], operando con una fuente de fotoelectrones de Al(K α). El equipo ejecutó 10 barridos por muestra en modo de lente normal, con tamaño de apertura de 400 μ m y energía de tamaño de paso de 0.1 eV.

2.9. Estudios de adsorción de AFB1 y Zea.

Los experimentos de sorción de AFB1 y Zea fueron realizados por lotes, se utilizó un estándar de AFB1 de la marca CHIRON[®] AS[™] 2.02 mg/L en acetonitrilo (AC), con el cual se preparó una solución patrón de 50 μ g/L, mientras que para la Zea se utilizó un estándar de la marca CHIRON[®] AS[™] de 50 mg/L en AC con el cual se preparó una solución patrón de 100 μ g/L. La determinación de la concentración de AFB1 y Zea en los remanentes de cada muestra se realizó mediante un equipo UV-Vis Perkin Elmer[®] Lambda 35 a una longitud de onda de 234 nm para AFB1 y 257 nm para Zea.



Los porcentajes de remoción de estas micotoxinas y la capacidad de adsorción q_e (mg/g) fueron calculados usando las ecuaciones 2.2 y 2.3 respectivamente.

$$\% \text{ Remoción} = \left[1 - \frac{C_e}{C_0} \right] \times 100 \quad (2.2)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{M} \quad (2.3)$$

Dónde: C_0 (ppb) es la concentración inicial; C_e (ppb) es la concentración de equilibrio; M (g) es el peso del material adsorbente y V (L) es el volumen de la solución.

2.9.1. Cinéticas de adsorción

Las cinéticas de AFB1 y Zea se realizaron en tubos de polipropileno en donde se colocaron 1 mg de C180NpsCa, C180F y C180Q con 5 mL de una solución de 18 $\mu\text{g/L}$, los experimentos se realizaron en un baño con agitación continua a 20, 30 y 40 °C, a los siguientes tiempos de contacto: 5, 10, 30, 60, 120, 180, 240, 300, 360, 720, 1440 y 2880 min. Posteriormente, se separó el remanente líquido y se determinó la concentración de AFB1 y Zea por UV-Vis.

2.9.2. Isotherma en función de la concentración inicial de AFB1 y Zea

Para evaluar la capacidad de adsorción de los materiales en función de la concentración inicial, se colocaron en tubos de propileno 1 mg de C180NpsCa, C180F y C180Q, con 5 mL de solución de AFB1 y Zea por separado, con las siguientes concentraciones 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16 y 18 $\mu\text{g/L}$. Los experimentos se realizaron en un baño con agitación continua a 20, 30 y 40 °C durante 24 h. Posteriormente, se



separó el remanente líquido y se determinó la concentración de AFB1 y Zea por UV-Vis.

2.9.3. Isotherma en función del cambio de pH

Para estudiar el efecto del cambio de pH se colocaron 1 mg de cada adsorbente en 5 mL de solución de AFB1 y Zea a una concentración de 18 µg/L a diferentes valores de pH en un intervalo de pH=2-11 para ambas micotoxinas. Los experimentos se realizaron en un baño con agitación continua a 20 °C durante 24 h. Posteriormente, se separó el remanente líquido y se determinó la concentración de AFB1 y Zea por UV-Vis.

2.9.4. Ciclos de reuso

Para evaluar los ciclos de reuso de cada adsorbente se realizaron 5 ciclos de contacto a 20 °C, donde se utilizó 1 mg de cada material con 5 mL de una solución de 18 µg/L de AFB1 y Zea. Posteriormente fueron guardadas y llevadas al equipo UV-Vis en donde se determinó la concentración de AFB1 a $\lambda=234$ nm y Zea a $\lambda=257$ nm.

2.10. Pruebas de remoción en el sistema binario

Para las pruebas de adsorción en sistema binario de AFB1-Zea se utilizaron 1 mg de cada adsorbente.



2.10.1. Efecto de la concentración inicial en el sistema AFB1-Zea

Para evaluar la capacidad de adsorción de los materiales en función de la concentración inicial en el sistema binario, se colocaron en tubos de propileno 1 mg de C180NpsCa, C180F y C180Q, con 5 mL de solución de AFB1-Zea, con las siguientes concentraciones 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16 y 18 $\mu\text{g/L}$. Los experimentos se realizaron en un baño con agitación continua a 20, 30 y 40 °C durante 24 h. Posteriormente, se separó el remanente líquido y se determinó la concentración de AFB1 y Zea por UV-Vis.

2.10.2. Cinéticas de adsorción de sistema binario AFB1-Zea

Las cinéticas de adsorción de AFB1-Zea se realizaron en tubos de polipropileno en donde se colocaron 1 mg de C180NpsCa, C180F y C180Q con 5 mL de una solución que contiene 18 $\mu\text{g/L}$ de ambas micotoxinas, los experimentos se realizaron en un baño con agitación continua a 20, 30 y 40 °C, a los siguientes tiempos de contacto: 5, 10, 30, 60, 120, 180, 240, 300, 360, 720, 1440 y 2880 min. Posteriormente, se separó el remanente líquido y se determinó la concentración de AFB1 y Zea por UV-Vis.

2.11. Determinación y adsorción de AFB1 y Zea en piensos.

Para la determinación de la concentración de AFB1-Zea se colocaron 0.5 g de cada pienso (gato, perro, pollo y cerdo) con 20 mL de agua para su hidratación durante 24 h, posteriormente se adicionó una cantidad de solvente orgánico y se pusieron en agitación durante 3 h, transcurrido el tiempo se filtró la suspensión, una fracción del filtrado se guardó para las lecturas de concentración y la otra se colocó en contacto con 2.5 y 10 mg de cada adsorbente a pH de 3.5 y 6.5, simulando el tracto gastrointestinal a una temperatura de 37 °C, la concentración en los sobrenadantes fue analizada por medio de UV-Vis.



2.12. Pruebas antifúngicas del hongo *Fusarium*

Para llevar a cabo las pruebas antifúngicas del hongo *Fusarium*, se tomó un hisopado de la muestra de plátano macho proveniente de la localidad las Flores 2 Sección del Municipio de Paraíso Tabasco. La muestra se dejó en contacto con agua estéril para realizar el sembrado en Agar Dextrosa Sabouraud de la marca Becton Dickinson® de México S.A de C.V, posteriormente se dejó incubar durante 48 h a 36 °C, para observar el crecimiento de este hongo, una vez aislado se realizaron sembrados en forma de estrías, posteriormente se analizó su morfología en un microscopio óptico, y se realizaron las pruebas antifúngicas colocando unos sensidiscos de 1.5 cm de diámetro los cuales están impregnados con extractos de *Citrus tangerina*, *Santolina*, Eucaliptos (*Globulus*, *Cinerea* y *Leaves*) y un mix de estos extractos, al igual que la combinación de estos con una solución de 200 mg/L de nanopartículas de calcio (NpsCa) y 140 mg/L de nanopartículas de plata (NpsAg), dichas pruebas se dejaron en incubación a 36 °C durante 7 días y se midió el crecimiento del hongo en dirección del estreptomiceto mediante un vernier. El porcentaje de inhibición se calculó a partir de la ecuación 2.4.

$$(\% \text{ Inhibición}) = \frac{FR-AR}{FR} \times 100 \quad (2.4)$$

Donde: FR representa el radio de crecimiento (cm) del hongo en la caja Petri y AR es el radio de crecimiento del hongo en dirección al crecimiento de *Streptomyces*.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se presentan los resultados obtenidos de los materiales de estudio, así como las pruebas de adsorción de AFB1 y Zea, los ajustes a los modelos matemáticos, los parámetros termodinámicos, ciclos de reuso, mecanismos de adsorción, análisis de los piensos alimenticios y las pruebas antifúngicas del hongo *Fusarium*.

3.1. Recolección lavado y secado de *Citrus tangerina*

La Figura 3.1. muestra la *Citrus tangerina* recolectada en la central de abastos de la ciudad de Toluca Estado de México, dicha fruta presentó un peso promedio de $135 \text{ g} \pm 0.03$ (Figura 3.1 a), de la cual solo el 11.11% corresponde a la cáscara de mandarina natural (CMN) (Figura 3.1 b). El color naranja característico de las cáscaras de las mandarinas es atribuido a la presencia de los flavonoides y carotenoides, los cuales son pigmentos orgánicos presentes en las frutas, plantas y animales. Dichos flavonoides son metabolitos secundarios presentes en las plantas que tienen la función de captar la luz e indicar el periodo de madurez de la fruta, dándole pigmentación (carotenoides) amarilla o naranja como indicador de maduración [121].

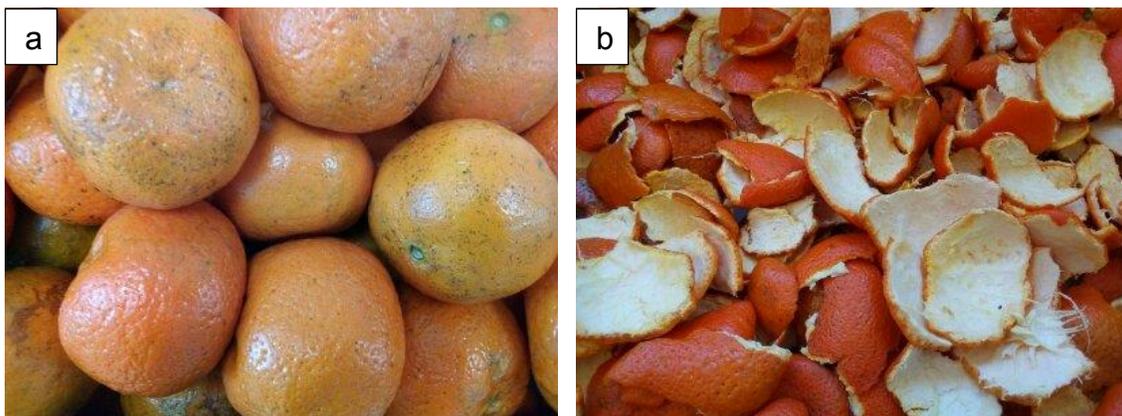


Figura 3.1. Fruto a) y cáscara de la *Citrus tangerina* b).

Para la utilización de la cáscara de la mandarina, primero se separó la cáscara de la pulpa y estas se secaron por 4 semanas ante la luz solar, teniendo un peso inicial de $15.87 \text{ g} \pm 0.015$ y final de $5.40 \text{ g} \pm 0.0007$ lo que indica que el 65.97% es agua y el 34.03% es de fibra, después se procedió a triturar y tamizar, homogenizándose a un tamaño de partícula de 0.600 mm (Figura 3.2 a), posteriormente se realizaron lavados con agua desionizada para retirar impurezas del material, observándose un aumento en cuanto al color en el material y que de acuerdo a lo reportado por Burri se debe a la presencia de astaxantina, la cual forma parte de los carotenos, misma que al ser hidrolizada por el calentamiento, libera astaxantina cambiando de color naranja a rojo (Figura 3.2 b). La cual tiene propiedades antioxidantes, anticancerígenas, antidiabéticas y antiinflamatorias [122].

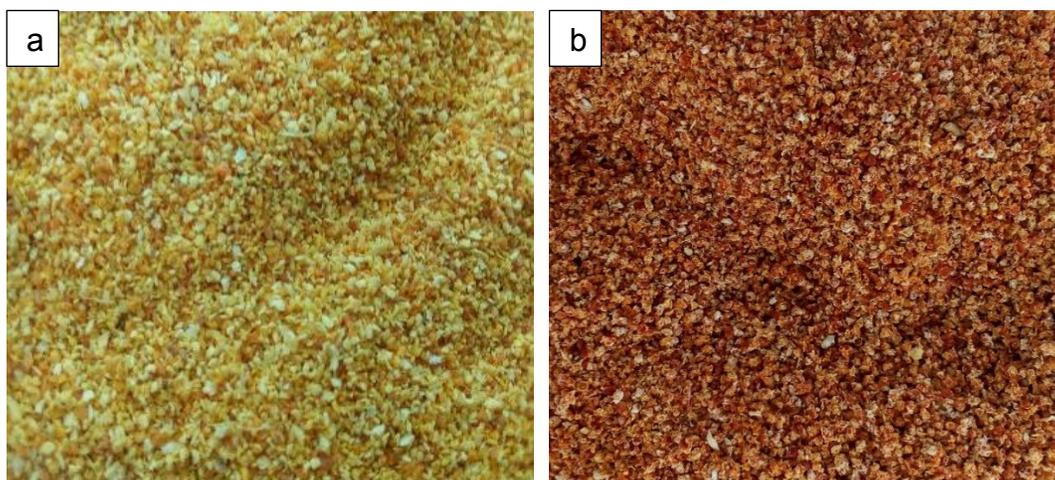


Figura 3.2. Partículas de la CMN a) y cáscara seca después del proceso de lavado b).

3.1.2. Análisis termogravimétrico

El porcentaje de pérdida en masa de la CMN con respecto al incremento de temperatura (16 a 800 °C) se presenta en la Figura 3.3, en donde se observa que la primera pérdida de masa (6.48 %) ocurre de 16 a 180 °C la cual se atribuye a la pérdida de agua [123], mientras que de 200 a 300 °C ocurre la segunda pérdida de masa de



la CMN (40.67 %) la cual corresponde a la descomposición de la hemicelulosa teniendo como productos al Ácido acético, Furfural, 1-Hidroxi-2-propano, 2,5-Dietoxitetrahidrofurano, 2-Hidroxiciclopentano-2 en uno, 2-Hidroxi-3-metilciclopentano-2 al igual que CO₂, CO y agua los cuales resultan de las reacciones de descarbonilación y carboxilación según lo reportado por Wang y colaboradores [124]; y de 315 a 400 °C ocurre la descomposición de la celulosa con 19.39 % teniendo como subproductos a la levoglucosano y altrosa, al igual que CO₂, CO y agua [125,126,127].

Mientras que la última etapa de pérdida de masa de la CMN ocurre de 400 a 800 °C con 9.80 % la cual está relacionada con la descomposición de la lignina teniendo como productos Furfural, Fenol y reacciones del grupo metoxi (2-Metoxi-4-vinilfenol, 2,6-Dimetoxifenol, 2-Metoxi-4-etilfenol y 2,6-Dimetoxi-4-(2-propenil) fenol) [128,129], teniendo como resultado la oligomerización del biocarbón el cual puede contener enlaces con minerales como K y Ca²⁺ característicos de la *Citrus tangerina*.

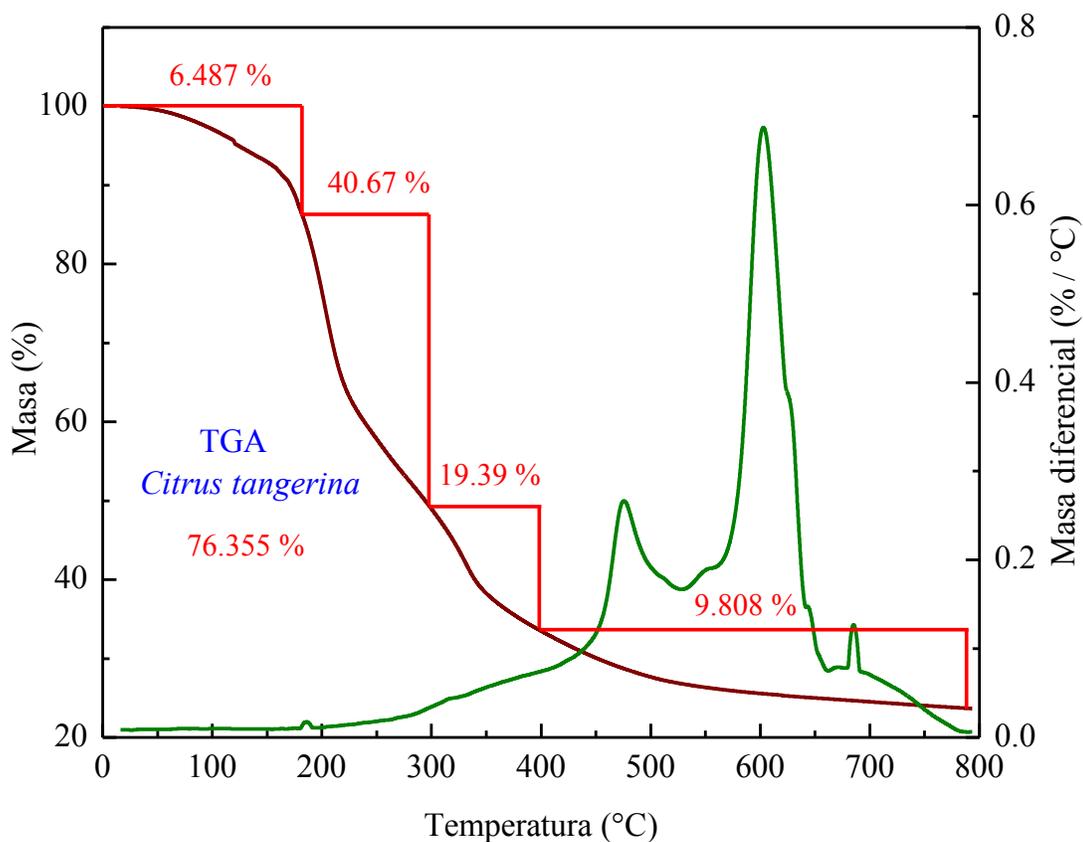


Figura 3.3. Estabilidad térmica de la *Citrus tangerina*.

En el diferencial másico se observan cuatro temperaturas de 180, 485, 618, y 685 °C, que pueden relacionarse con el equilibrio térmico entre la fase gaseosa y la muestra (CMN) [130], presentándose una pérdida de peso constante a 600 °C, siendo esta última temperatura a la que se obtuvieron los biocarbones de estudio, en la Figura 3.4 se presenta la propuesta del mecanismo de obtención del biocarbón.

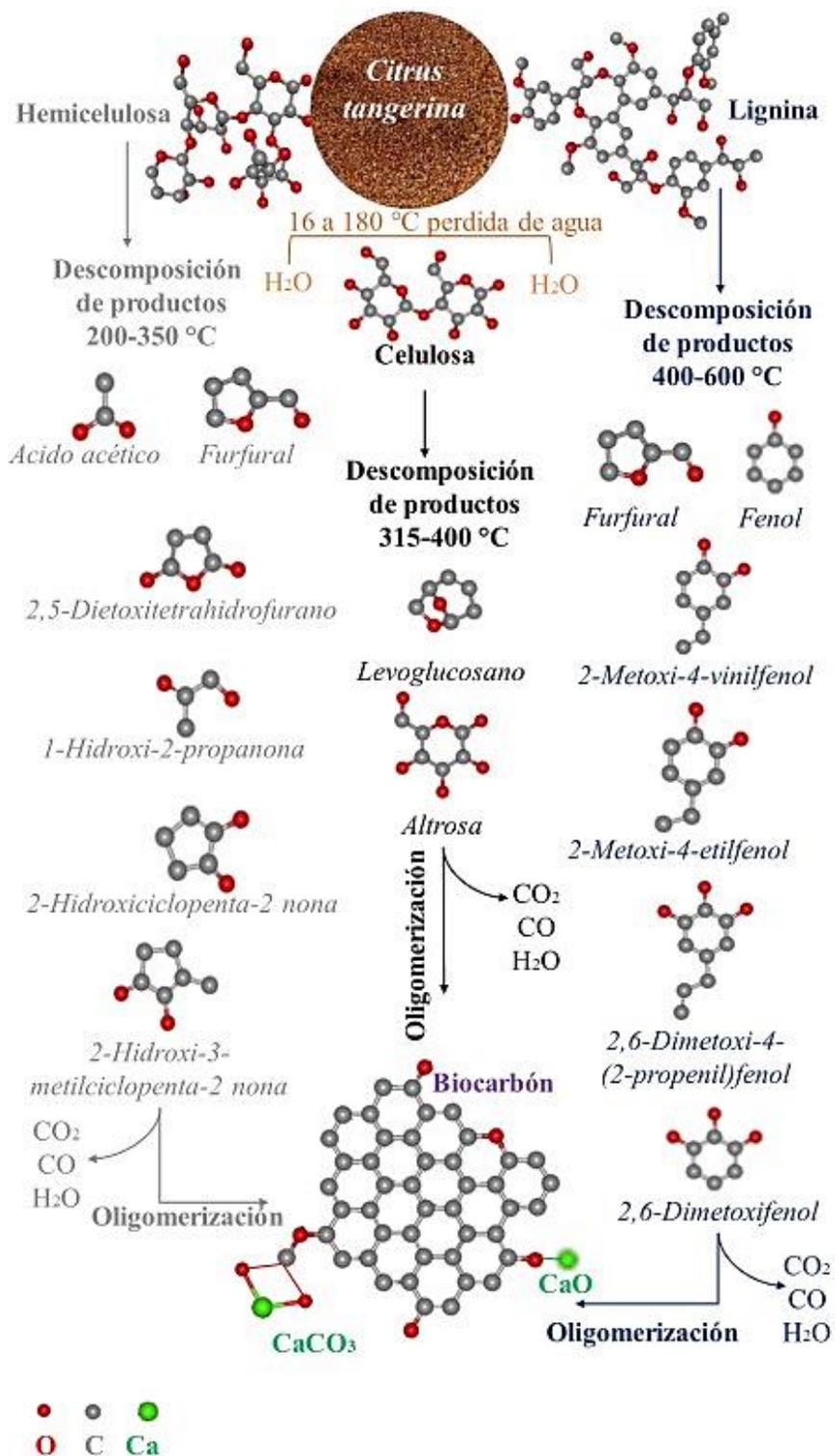


Figura 3.4. Mecanismo de obtención del biocarbón a partir de la *Citrus tangerina*

3.1.3. Análisis morfológico

La Figura 3.5 muestra la morfología de la cáscara de *Citrus tangerina* a diferentes aumentos (x500, x1000, x2500 y x5000). Observándose a x500 que la parte fibrosa de este residuo orgánico presenta una textura rugosa con pliegues sobre la superficie (Figura 3.5 a), estas estructuras pueden observarse con más detalle a x1000 (Figura 3.5 b). Sin embargo, a x2500 y x5000 se pueden identificar la presencia de cavidades en las paredes rugosas del material (Figura 3.5 c-d) [131]. La composición de la cáscara de *Citrus tangerina* es de: 55.4 % de C, 41.57 % de O, 0.176 % de K y 0.26 % de Ca, y está relacionada con los componentes principales de la cáscara de mandarina como la lignina, celulosa y hemicelulosa, además de los minerales que se encuentran presentes de manera natural. Sin embargo, dicha morfología cambia después de los lavados térmicos observándose que este material (CS) a x500 presenta cavidades en forma de panel con un diámetro promedio de $24.6 \mu\text{m} \pm 0.3$ (Figura 3.5 e), en las cuales se pueden apreciar pliegues semejantes a la morfología de la CMN, mientras que a 1000x se observa que dentro de ellas se formaron túneles de $10.9 \mu\text{m}$ los cuales pueden ser atribuidos al proceso de deshidratación de la muestra durante los procesos de lavado y secado térmico (Figura 3.5 f).

Al aumentar a 2500x, se observa que las paredes de las cavidades son lisas y otras rugosas (Figura 3.5 g), pero al aumentar a 5000x estas paredes presentan una textura erosionada (Figura 3.5 h), este resultado es similar al reportado previamente para otros biosorbentes [132]. La composición química elemental de la CS presenta porcentajes de 51.87 % de C, 47.92 % de O y 0.21 % de Ca, estos porcentajes son similares a los obtenidos en CMN.

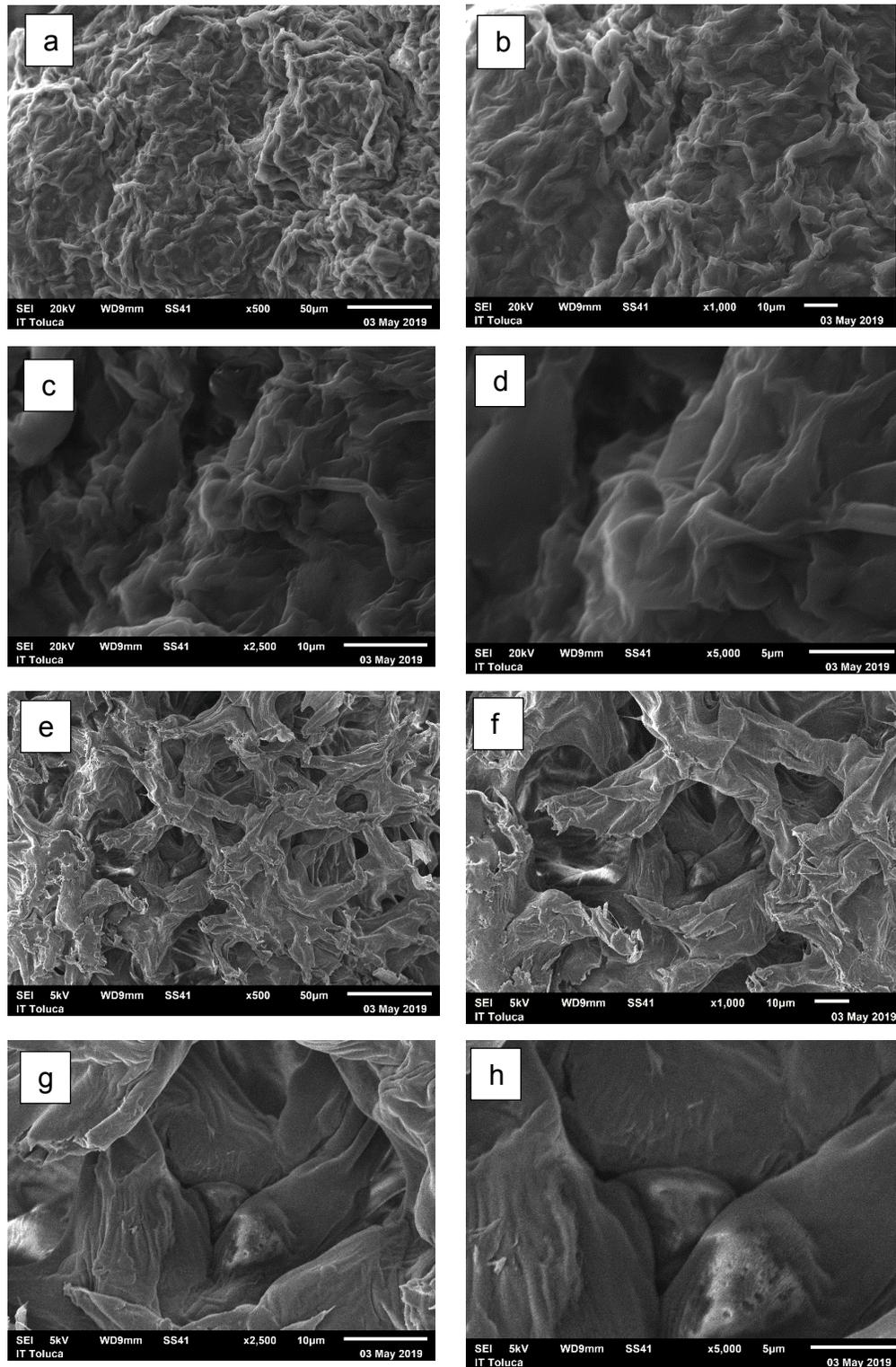


Figura 3.5. Cáscara de *Citrus tangerina* natural a-d) y lavada e-h) a diferentes aumentos.



En la Figura 3.6 a) se muestran las micrografías de C180NpsCa obtenidas a partir de CS a diferentes ampliaciones. En esta se observa que el carbón presenta cavidades con formas geométricas hexagonales y pentagonales, con un diámetro promedio de $18.9 \mu\text{m} \pm 0.02$. A 20,000x se observa que la textura de sus paredes es rugosa (Figura 3.6 b) con la presencia de nanopartículas esféricas que se formaron de manera natural (NpsCa) debido a que el Ca es parte de los minerales (K, Mg y Ca) de la *Citrus tangerina*. Estas nanopartículas son muy similares en morfología a las obtenidas por Fu, en donde utilizaron como precursor la celulosa microcristalina con CaCl_2 [133], dicho material (C180NpsCa) presenta una composición química elemental de 70.6 % de C, 21.29 % de O, 7.33 % de Ca y 0.78 % de K. El histograma de frecuencias en función del diámetro de las nanopartículas indica que la distribución es unimodal con una media aritmética promedio de $83 \pm 0.5 \text{ nm}$ que oscila de 40 a 140 nm tal como se presenta en la Figura 3.6 b).

Después del proceso de adsorción de AFB1 en C180NpsCa el material sigue presentando cavidades con superficie rugosa pero con la presencia de aglomerados de calcio con geometría cubica que se atribuyen a la calcita de acuerdo con Zheng y colaboradores [134], dicha formación se debe a que durante la adsorción de AFB1 las nanopartículas se aglomeraron y emergieron a la superficie formando calcita (Figura 3.6 c-d), el porcentaje atómico elemental es de 81.21% de C, 16.52% de O, 0.22% de K y 2.05% de Ca, lo anterior indica que el porcentaje atómico de carbono aumentó un 11 % después de la adsorción, lo que sugiere que los carbonos de la molécula de AFB1 interactuaron con los sitios activos de la superficie de C180NpsCa.

Caso contrario ocurre después de la adsorción de Zea con el mismo material adsorbente, en el cual se observa que el C180NpsCa presenta una superficie heterogénea con textura rugosa y formaciones del mismo adsorbente (Figura 3.6 e-f), con porcentaje atómico elemental de 77.98% de C, 18.88% de O, 0.36% de K y 2.69% de Ca, lo anterior indica que el porcentaje atómico de carbono aumenta 7.38 % después del proceso de adsorción, lo que sugiere que los carbonos de la molécula de Zea interactuaron con los sitios activos de la superficie de C180NpsCa.



En la Figura 3.6 g) se aprecia la morfología después de la adsorción del sistema binario AFB1-Zea, en la cual se observa que el C180NpsCa presenta una superficie rugosa con cavidades y formaciones del mismo adsorbente (Figura 3.6 h) similar a la morfología después del proceso de adsorción de Zea, con porcentaje atómico elemental de 86.6% de C, 9.87% de O, 0.32% de K y 3.22% de Ca, lo anterior indica que el porcentaje atómico de carbono aumento 16 % después de la adsorción de AFB1-Zea en comparación con el porcentaje atómico elemental del C180NpsCa, lo que sugiere que los carbonos de las moléculas de AFB1 y Zea interactuaron con los sitios activos de la superficie de C180NpsCa. Con base a lo anterior se observa que los porcentajes atómicos del Ca después de la adsorción de AFB1 disminuyen para C180NpsCa lo que indica que el CaCO_3 en forma de nanopartículas presenta una ligera solubilidad [135].

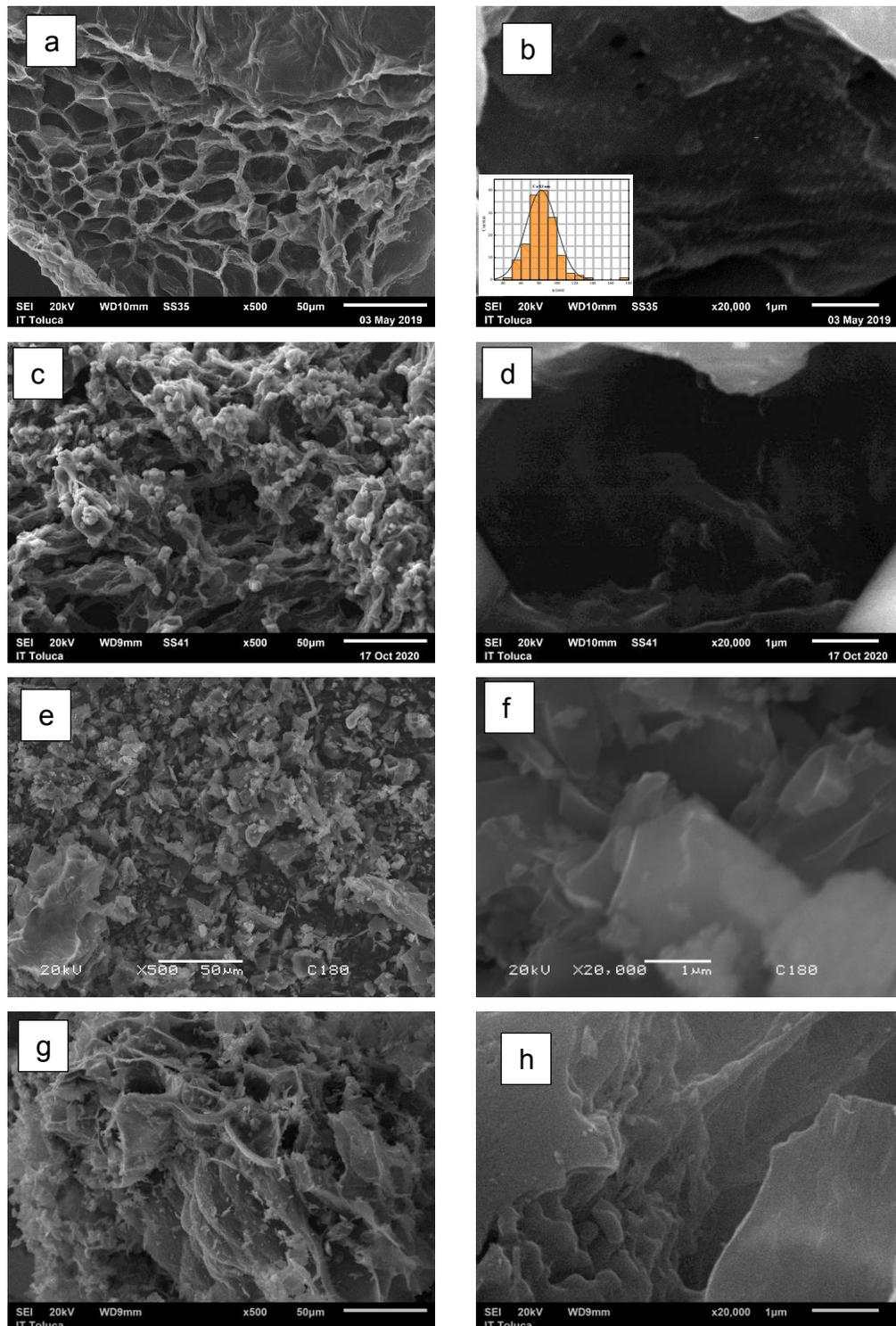


Figura 3.6. C180NpsCa antes a-b) y despues del proceso de adsorción de AFB1 c- d), Zea e-f) y binario AFB1-Zea g-h).

Después de observar la presencia de las NpsCa este material se activó físicamente con vapor de agua para ver el comportamiento de éstas, encontrándose que en los bordes de las cavidades del C180F se alojaron aglomerados de calcio con geometría esférica [136] (Figura 3.7 a) con diámetro promedio de $1.6 \mu\text{m} \pm 1.2$ y depósitos con geometría cúbica de calcita de $9 \mu\text{m}$, esta última geometría coincide con las calcitas reportadas por Zheng y colaboradores [137] (Figura 3.7 b) con composición química de 63.80 % de C, 12.26 % de O, 21.34 % de Ca y 1.90 % de K, en la cual se observa que el porcentaje de Ca se incrementó un 14 % en comparación con el C180NpsCa.

Después de la sorción de AFB1 se observan partículas aglomeradas en la superficie de diferentes geometrías y tamaños (Figura 3.7 c-d) con una composición química elemental de 80.99% de C, 14.94% de O, 0.13% de K y 3.94% de Ca, con lo anterior se observa que el porcentaje de C se incrementó 17.19% en comparación con el porcentaje atómico inicial de C180F, lo que indica que este adsorbente interactuó con los grupos metoxi ($\text{O}-\text{CH}_3$) de la molécula de AFB1. Después de la adsorción de Zea se observa la superficie del material erosionada, con la formación de partículas de diferentes morfologías y tamaños (Figura 3.7 e-f) con una composición química elemental de 72.95% de C, 20.79% de O, 0.23% de K y 6.01% de Ca, en este caso se observa también un incremento en el porcentaje de C en 9.15%, sin embargo, este resultado es menor al obtenido para AFB1. Por otra parte, el porcentaje de O aumentó un 5.85 % con respecto a la adsorción de AFB1, esto se debe a que la molécula de Zea posee dos hidroxilos en el anillo bencénico conocido como 1,5-difenol ($\text{HO}-\text{C}^*=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{OH})=\text{CH}-*$) lo que contribuye a que se incremente el porcentaje atómico de O.

Para AFB1-Zea se observan sobre la superficie diferentes estructuras laminares rugosas (Figura 3.7 g-h) con una composición química elemental de 85.19 % de C, 13.6 % de O, 0.09 % de K y 1.12 % de Ca, en este caso el porcentaje de C se incrementó 21.39% indicando que los sitios activos de este adsorbente interactúan eficientemente con las moléculas de AFB1 y Zea.

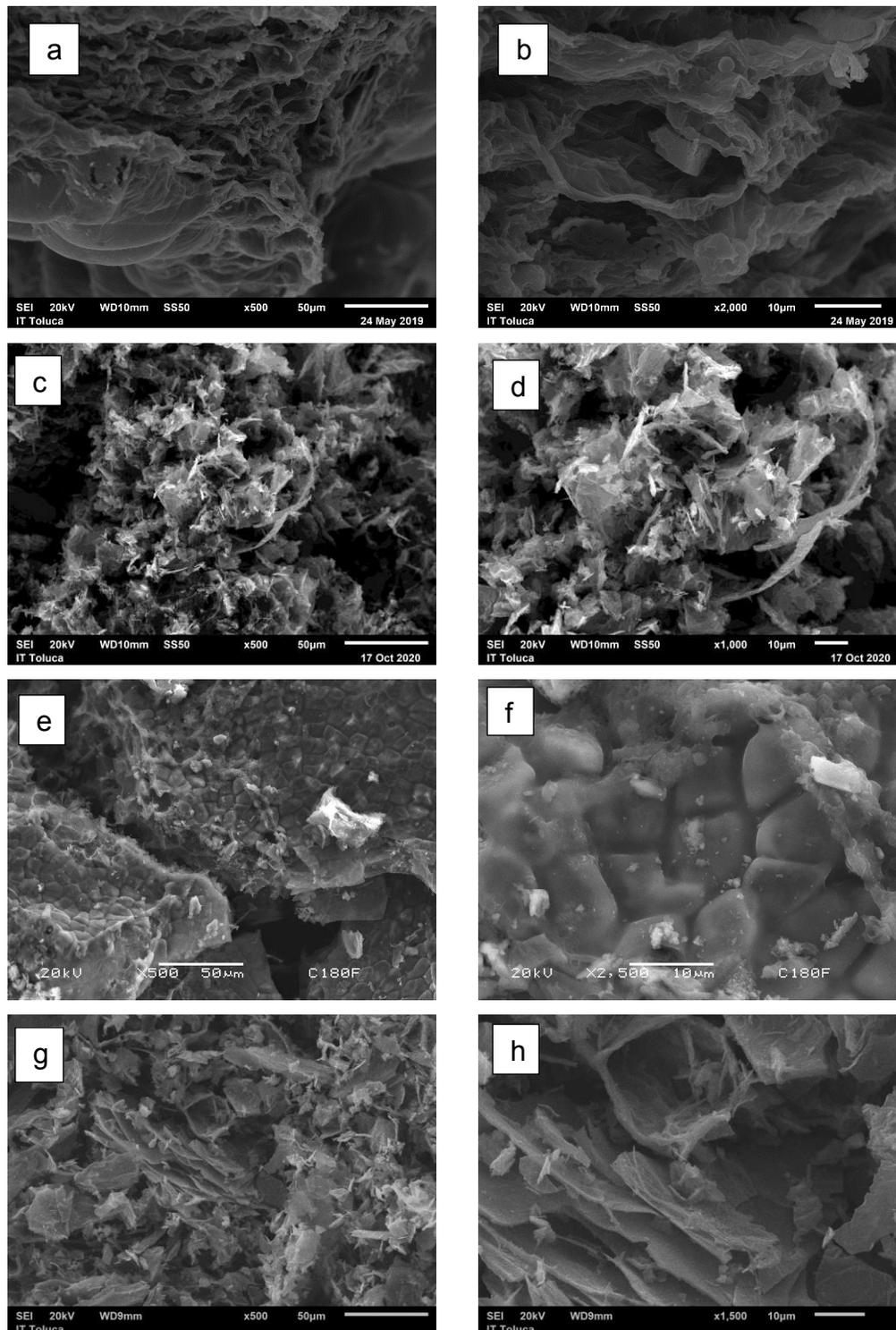


Figura 3.7. C180F antes a-b) y después del proceso de sorción de AFB1 c-d), Zea e-f) y binario g-h).

Para CS con dodecil dimetil betaina (BS-12) antes del proceso de pirólisis se obtuvo un adsorbente modificado estructuralmente (C180Q) rico en carbonos y oxígenos, debido a que este surfactante posee una cadena hidrofóbica de enlaces carbonosos y una cabeza hidrofílica con enlaces de oxígeno. Con lo anterior en la morfología del C180Q se observaron cristales en forma de agujas con diámetro promedio de 0.255 μm (Figura 3.8 a-b) estas estructuras filamentosas son atribuidas a la presencia del NaCl proveniente del BS-12 con el que fue acondicionado el material antes del proceso de pirólisis [138], el cual al ser sometido a 600 °C propició la formación de agujas y aglomerados de Ca, con una composición elemental de 46.52 % de C, 26.91 % de O, 11.10 % de Na, 14.24 % de Cl y 1.24 % de Ca. Sin embargo, después de la adsorción de AFB1 la morfología de C180Q presenta una superficie rugosa con cavidades de espesor cercano a $\sim 2.5 \mu\text{m}$, sobre las que se observan nanopartículas de calcio, con geometría esférica de 95 nm de diámetro (Figura 3.8 c-d) y con una composición química elemental de 59.79% de C, 26.65% de O, 1.19% de Na, 1.84% de Cl y 10.53% de Ca. Observándose que el porcentaje atómico de Ca se incrementa después de la adsorción de AFB1 esto se debe a que la presencia de NaCl y el surfactante BS-12 propician que emerjan las NpsCa de acuerdo con lo que se reporta en la literatura [139,140].

Después de la adsorción de Zea la superficie del material presenta una superficie rugosa (Figura 3.8 e-f) con composición química elemental de 80.38% de C, 14.26% de O, 2.06% de Na, 1.16% de Cl y 1.95% de Ca. Observándose que el % de C se incrementa 34 %, además de que los porcentajes atómicos del Na y Cl disminuyen 9 y 10 % con respecto al porcentaje inicial. Después del proceso de adsorción del sistema binario AFB1-Zea el material presenta una superficie con textura rugosa con la presencia de fragmentos de diferentes tamaños (Figura 3.8 g-h) con una composición elemental de 90.21 % de C, 8.85 % de O y 0.94 % de Ca. En este caso, también existe un incremento del porcentaje atómicos del C después de la adsorción de AFB1 y Zea de 43.69 % esto se debe a que los carbonos de ambas micotoxinas se encuentran presentes en la superficie de C180Q.

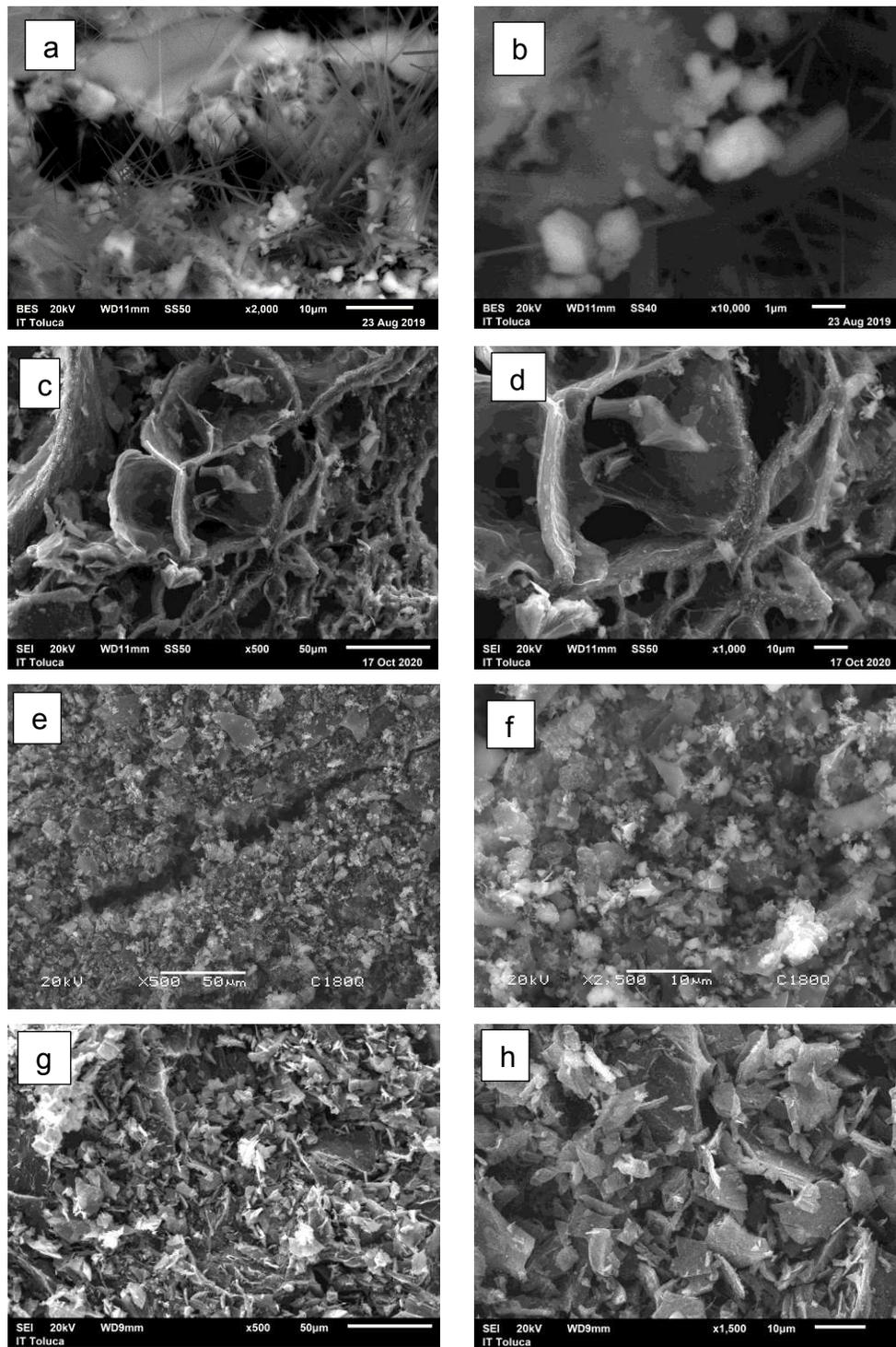


Figura 3.8. C180Q antes a-b) y despues del proceso de sorción de AFB1 c-d), Zea e-f) y binario g-h).



3.1.4. Identificación de los grupos funcionales por FTIR

La Figura 3.9 a), muestra los espectros infrarrojos de la CMN y CS, en función del número de onda (cm^{-1}), en donde se puede observar que para ambos biosorbentes se presentan las vibraciones en 3310 cm^{-1} característico del H_2O , mientras que en 2920 cm^{-1} se observan los grupos alifáticos $-\text{CH}_2-$ característicos de la lignina, celulosa y hemicelulosa [141] en CMN y CS, ambos biosorbentes presentan el grupo CO_2 del ambiente en 2365 cm^{-1} . Sin embargo en 1730 y 1625 cm^{-1} prevalecen los enlaces $\text{C}=\text{O}$ y $\text{C}=\text{C}$ característicos de la lignina en los biosorbentes (CMN y CS) [142].

Mientras que en 1244 cm^{-1} se encuentra el enlace $\text{C}-\text{O}$ característico de la hemicelulosa, celulosa y lignina, seguido de la vibración en 1061 cm^{-1} de $\text{C}-\text{O}$ que forman parte de la estructura química de los ácidos carboxílicos [143] en la CMN y CS, este último biosorbente presenta una vibración en 1161 cm^{-1} ($\text{C}-\text{O}$) característica de los enlaces $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ [144], lo que indica que ocurrió una interacción química después de los lavados térmicos, sin embargo, se aprecia que ambos biosorbentes presentan en 865 cm^{-1} el enlace $\text{C}-\text{O}$ característico del CaCO_3 [145]. De forma general, se infiere que ocurre un proceso de deshidratación de CMN debido a la disminución de la intensidad de la banda de los grupos hidroxilos, lo que da como resultado que se intensifiquen las bandas de los enlaces con oxígeno y carbono.

De la misma forma ocurre un proceso similar para el caso del CaCO_3 en la CMN y CS. Es importante señalar que todos los grupos funcionales presentes en los biosorbentes son de vital importancia debido a que constituyen la estructura química de los biocarbones (C180NpsCa, C180F y C180Q) durante el proceso de pirólisis tal y como se observó en el apartado de TGA.

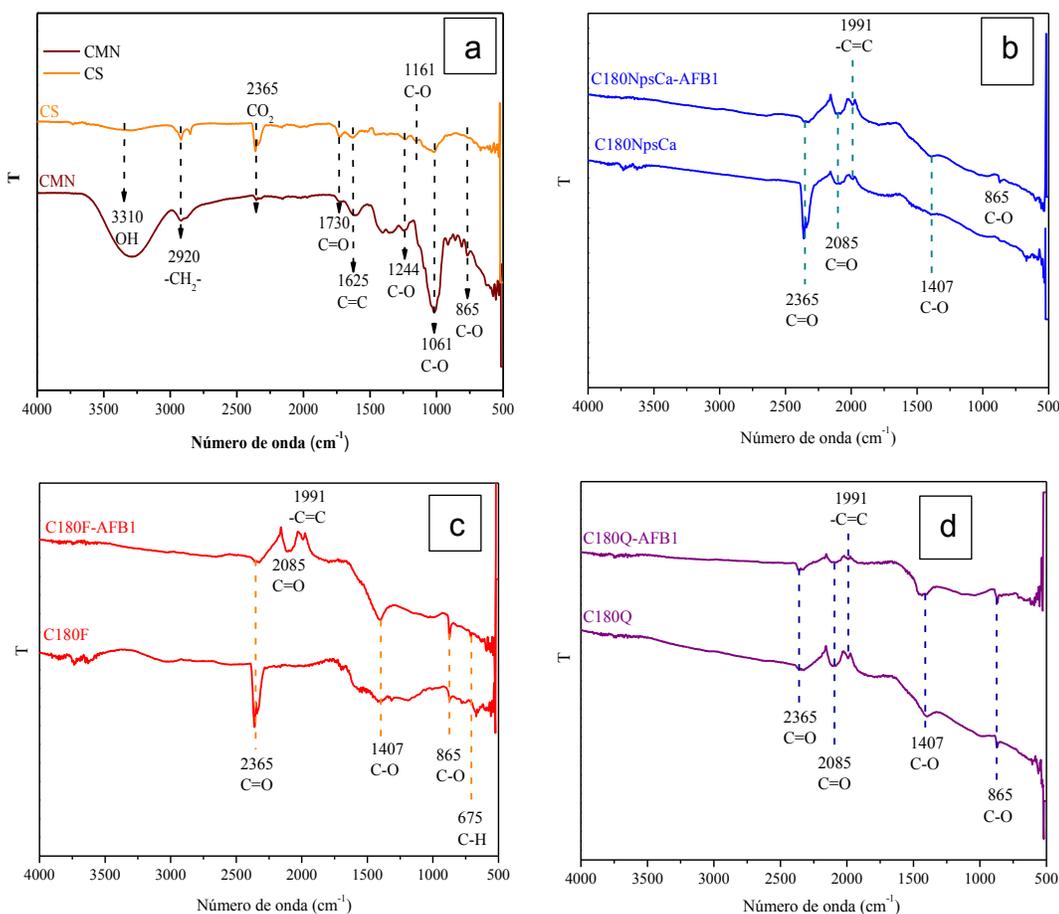


Figura 3.9. Espectro IR de la CMN y CS a), C180Npsca b), C180F c) y C180Q d) antes y después de la adsorción de AFB1.

La Figura 3.9 b-d), muestra los espectros infrarrojos de C180NpsCa, C180F y C180Q, antes y después del proceso de adsorción de AFB1, en donde se observan principalmente las vibraciones a 2365, 2085, 1191, 1407 y 865 cm^{-1} , siendo la primera vibración característica del CO_2 en todos los materiales de estudio (C180NpsCa, C180F y C180Q), mientras que la banda a 2085 cm^{-1} corresponde a $\text{C}=\text{O}$ de los grupos carboxílicos [146] y en 1991 cm^{-1} se presenta $\text{C}=\text{C}$ que corresponde a los grupos aromáticos, sin embargo las vibraciones a 1407 y 865 cm^{-1} corresponden a CO_3 [147]



y CaCO_3 [148] respectivamente y se presentan en C180NpsCa, C180F y C180Q antes y después del proceso de adsorción de AFB1.

Sin embargo para C180F se observa una diferencia significativa en sus bandas debido a que antes de la adsorción de AFB1, Zea y AFB1-Zea se tienen las vibraciones en 2365, 1407, 865 y 675 cm^{-1} , que corresponden a CO_2 , C-O, C-O y C-H respectivamente, las cuales después de la adsorción de AFB1, Zea y AFB1-Zea, se intensificaron a excepción de C-H (675 cm^{-1}) que desaparece durante la adsorción de Zea, dando paso a dos nuevas vibraciones ubicadas en 2085 y 1991 cm^{-1} (C=O y C=C) las cuales pueden atribuirse a la estructura química de los contaminantes orgánicos [149], debido a que se presentan después de la adsorción de AFB1, Zea y AFB1-Zea.

Con estos resultados se puede observar que los biocarbones con NpsCa y el modificado químicamente (C180Q), presentan estructuras aromáticas [150,151], con la presencia de grupos funcionales hidrofóbicos (-C-R). Los cuales son de gran interés debido a que las moléculas de los contaminantes orgánicos (AFB1, Zea y AFB1-Zea) poseen enlaces hidrofóbicos (C-H, C-C, C=C) e hidrofílicos (C-O, C=O) lo que les confiere la capacidad de adsorberse por interacción electrostática (+-) con C180NpsCa, C180F y C180Q (Figura 3.10 a-f).

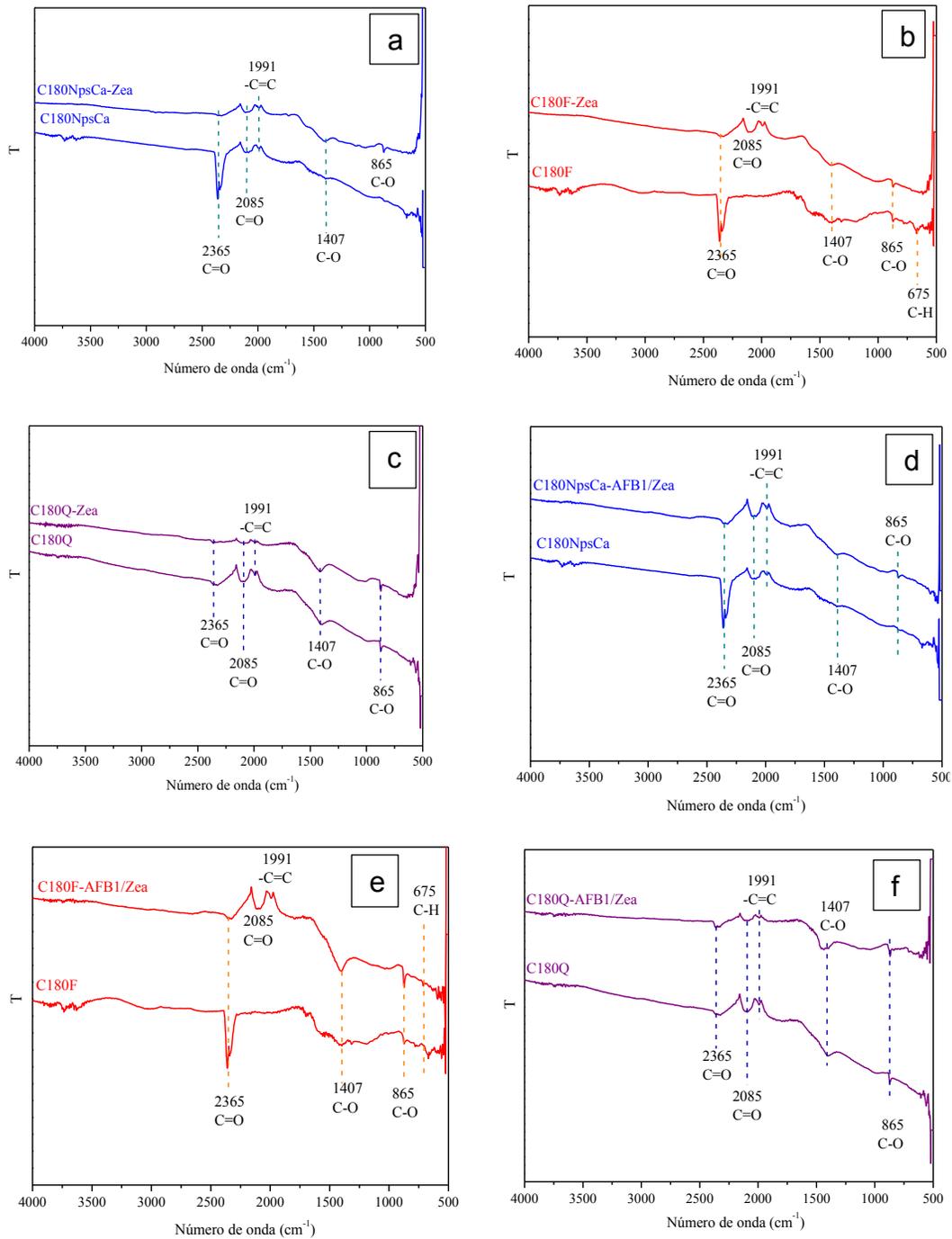


Figura 3.10. Espectro IR de C180Npsca a-d), C180F b-e) y C180Q c-f) antes y después de la adsorción de Zea y binario.

3.2. Caracterización de la superficie

3.2.1. Cinética de hidratación con respecto al volumen y pH

La Figura 3.11 a), presenta el cambio de volumen (V) en mL de los materiales (CMN, CS, C180NpsCa, C180F, C180Q) con respecto al tiempo de hidratación. Para la CMN su equilibrio de hidratación fue de 12 h de contacto con un 30 % de hidratación, tomando en cuenta que el 100% lo alcanza con 10 mL de H₂O desionizada, solo este material necesitaría 3 mL de líquido para hidratarse con $0.5g \pm 0.03$. Mientras que la CS tiene una hidratación del 70% situación que puede facilitar que este biosorbente posea un mayor número de sitios de superficie [152]. Mientras que los carbones (C180NpsCa, C180F y C180Q) absorben de 8 a 10 % de agua debido a que su estructura es hidrofóbica, alcanzando el equilibrio a los 720 min (12 h).

La Figura 3.11 b), presenta el cambio de pH con respecto al tiempo de hidratación de los materiales de estudio. En donde se observa que la hidratación de los materiales comienza desde los primeros minutos de contacto. Para la CMN el tiempo de hidratación es de 720 min (12 h) con pH de 3.2 ± 0.6 mientras que para la CS el equilibrio lo alcanza a los 300 min (5 h) con pH de 4.8 ± 0.2 . Sin embargo, los carbones alcanzan el equilibrio de hidratación a los 360 min (6 h) con valores a pH de 8.6 para C180F, 9.1 para C180Q y 10.3 para C180NpsCa, lo anterior se debe a que los carbones obtenidos a altas temperaturas (~ 600 °C) mediante pirólisis poseen potenciales de hidrógeno básicos, debido a que durante la carbonización ocurre una degradación de los ácidos carboxílicos y fenoles característicos de la estructura química de la lignina en los biosorbentes [153,154].

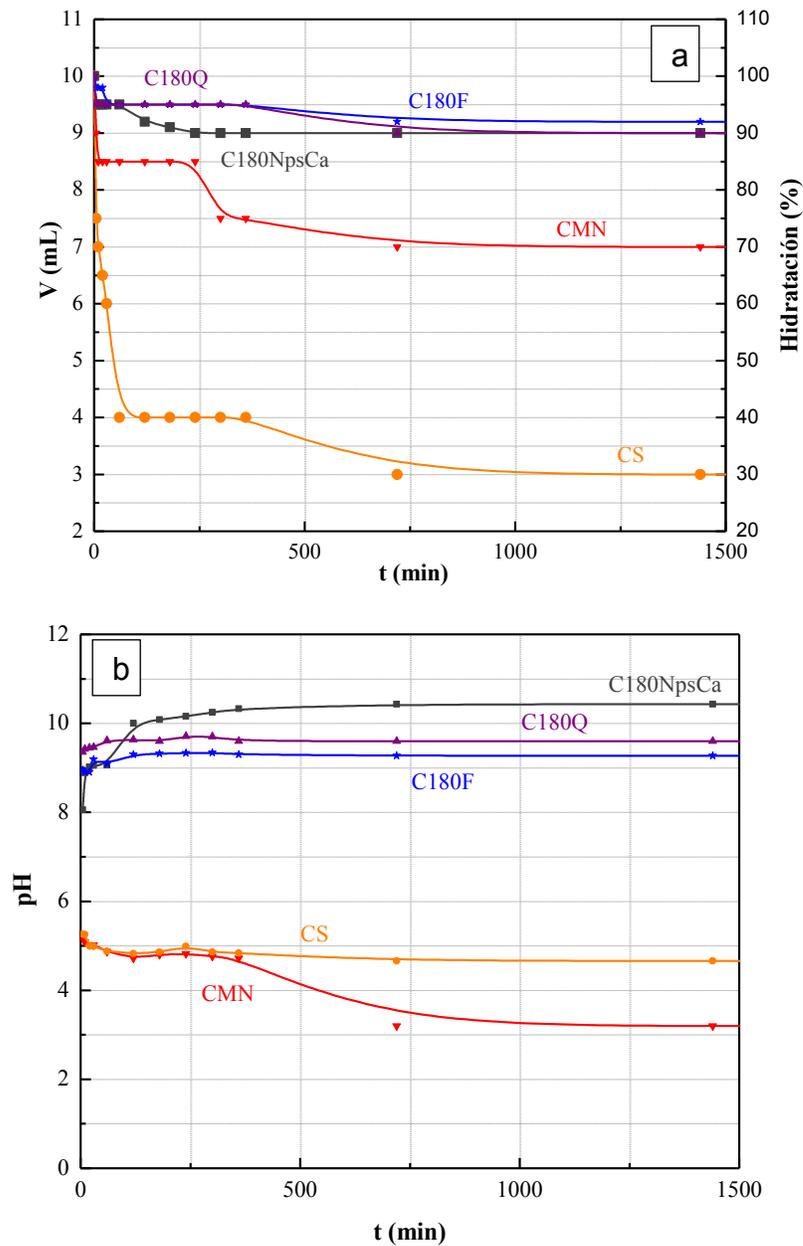


Figura 3.11. Cinética de hidratación con respecto al volumen a) y pH b).

3.2.2. Punto isoeléctrico y de carga cero

La Figura 3.12 a), muestra los resultados del punto isoeléctrico (PI) en función del incremento de la masa de los materiales, para la cáscara natural (CMN) y lavada (CS),



el pH en el que se encuentran en equilibrio las cargas sobre la superficie es de 4.32 ± 0.42 y 4.71 ± 0.11 respectivamente, lo anterior indica que debajo de ese valor se llevará a cabo la adsorción de aniones y por encima ocurrirá la adsorción de cationes [155]. El C180NpsCa presenta un pH alcalino de 10.51 ± 0.4 indicando que por debajo de este valor el material está protonado (H^+) y por encima de éste, está hidroxilado (OH^-) lo anterior indica que al igual que para los biosorbentes éste carbón es capaz de remover grupos aniónicos y catiónicos los cuales se encuentran en la estructura química de AFB1 y Zea. Mientras que el C180F y C180Q presentan un punto isoeléctrico alcalino de 8.31 ± 0.23 y 8.73 ± 0.38 respectivamente [156].

La Figura 3.12 b), muestra la gráfica del punto de carga cero (Pcz) en el cual la carga neta en la superficie de los materiales adsorbentes es neutra, es decir el número de sitios (H^+ OH^-) está en equilibrio [157,158,159]. Para los biosorbentes, el Pcz es aproximado al PI con valores de 4.5 y 4.66 correspondientes a la CMN y CS, lo cual indica que estos materiales tienen la superficie hidrofóbica, y para el caso donde el PI y el de carga son diferentes la superficie es hidrofílica [160] tal como sucede para C180Q con 9.16 y C180NpsCa de 10.93. Para el carbón activado físicamente (C180F) el Pcz de 8.45 es similar al PI lo que indica que estos biosorbentes en la superficie forman una monocapa protonada capaz de atraer aniones de las estructuras químicas de AFB1 y Zea [161].

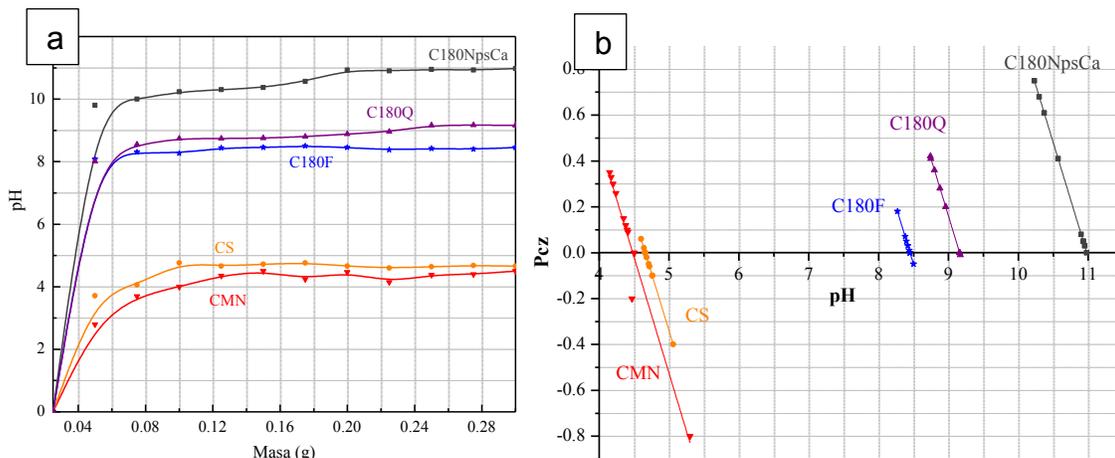


Figura 3.12. Punto isoeléctrico a) y de carga cero b) de los materiales.

3.2.3. Área superficial específica, volumen y tamaño de poro

En la Figura 3.13 se presentan las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los materiales a) C180NpsCa, b) C180F y c) C180Q. Donde de acuerdo con la clasificación de la IUPAC las tres isothermas son del tipo IV sin histéresis indicando que los materiales de estudio tienen poros con tamaños entre 2 y-50 nm que corresponden a materiales mesoporosos.

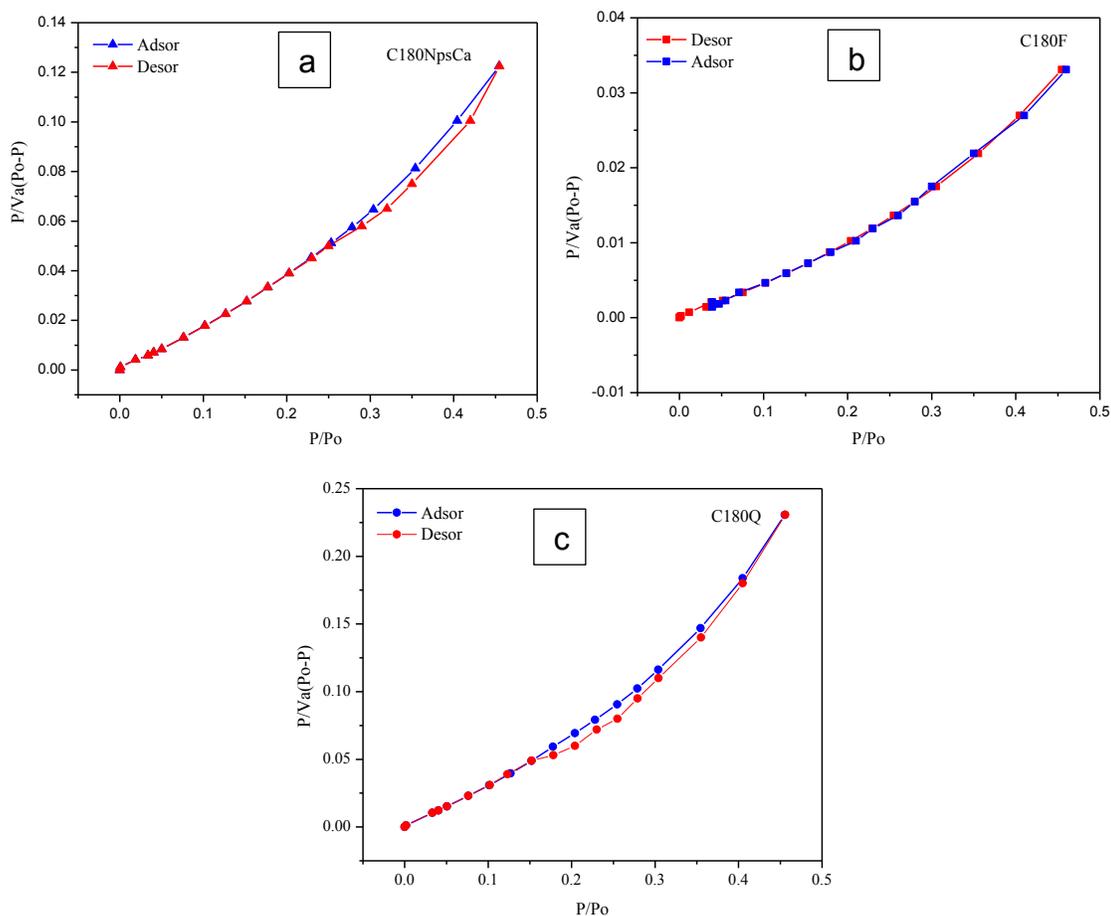


Figura 3.13 Isotherma de adsorción-desorción de N₂ del método BET para: a) C180NpsCa, b) C180F y c) C180Q.

Mediante BET se obtuvieron los resultados de área específica, volumen y diámetro de poro de los adsorbentes tal como se muestra en la Tabla 3.1, encontrándose que al modificar su estructura (C180Q) y activarse físicamente (C180F) la superficie del C180NpsCa, el área específica disminuye de 6.2746 a 3.0641 m²/g, mientras que el volumen de poro se mantiene casi constante con una ligera variación de ± 0.02 cm³/g en todos los adsorbentes, pero existe un cambio significativo en el diámetro de poro, pasando de 22.025 a 12.401 nm para C180NpsCa y C180Q, lo que significa que el surfactante modifica la estructura química del C180NpsCa durante el proceso de pirólisis haciendo que éste reduzca su diámetro, dicha afirmación se relaciona con el

cambio morfológico observado en SEM, caso contrario ocurre para el C180F el cual presenta un diámetro de 84.304 nm, esto se debe a la activación física con vapor de agua en la superficie del C180NpsCa. De acuerdo con los resultados del diámetro de poro el C180NpsCa y C180Q son materiales mesoporosos [162,163] mientras que el C180F es macroporoso [164].

Tabla 3.1. Área superficial específica, volumen y tamaño promedio de poro

Materiales	Volumen (cm³/g)	Área (m²/g)	Diámetro de poro (nm)
C180NpsCa	0.034549	6.2746	22.025
C180Q	0.013613	4.3916	12.401
C180F	0.064582	3.0641	84.307

3.2.4. Densidad de sitios activos de los carbones

Las Figuras 3.14 a-c), representan la relación de moles de [OH⁻] adicionados y los moles de [OH⁻] neutralizados para los adsorbentes (C180NpsCa, C180F y C180Q) con su respectivo blanco de NaClO₄. Dichas gráficas permitieron determinar la intersección de la parte lineal de cada una de las curvas con el eje de las coordenadas (Y), para así poder conocer la activación de los grupos [OH⁻] en la superficie de los materiales y el blanco [165,166]. El C180NpsCa muestra los moles añadidos de OH⁻ en función de los neutralizados en los carbones (Figura 3.14 a) encontrándose una intersección en moles hidroxilados de 0.0051 y del blanco de 0.0018, mientras que para la C180F la activación de los grupos hidroxilos fue de 0.0056 moles en contraste con 0.0019 moles de NaClO₄ (Figura 3.14 b).

Para el C180Q (Figura 3.14 c) se encontró una intersección en moles hidroxilados de 0.0028 y del blanco de 0.00037, con lo anterior se calcularon el número de sitios activos tomando en cuenta el área específica de los materiales, de tal modo que el número de sitios para C180NpsCa, C180F y C180Q, son 41.32, 84.58 y 89.56 sitios/nm respectivamente, lo que indica que al modificar la estructura con dodecil

dimetil betaina y al activar físicamente con vapor de agua, en la superficie de C180F y C180Q se favorece la formación de un número mayor de sitios de superficie en comparación con el C180NpsCa.

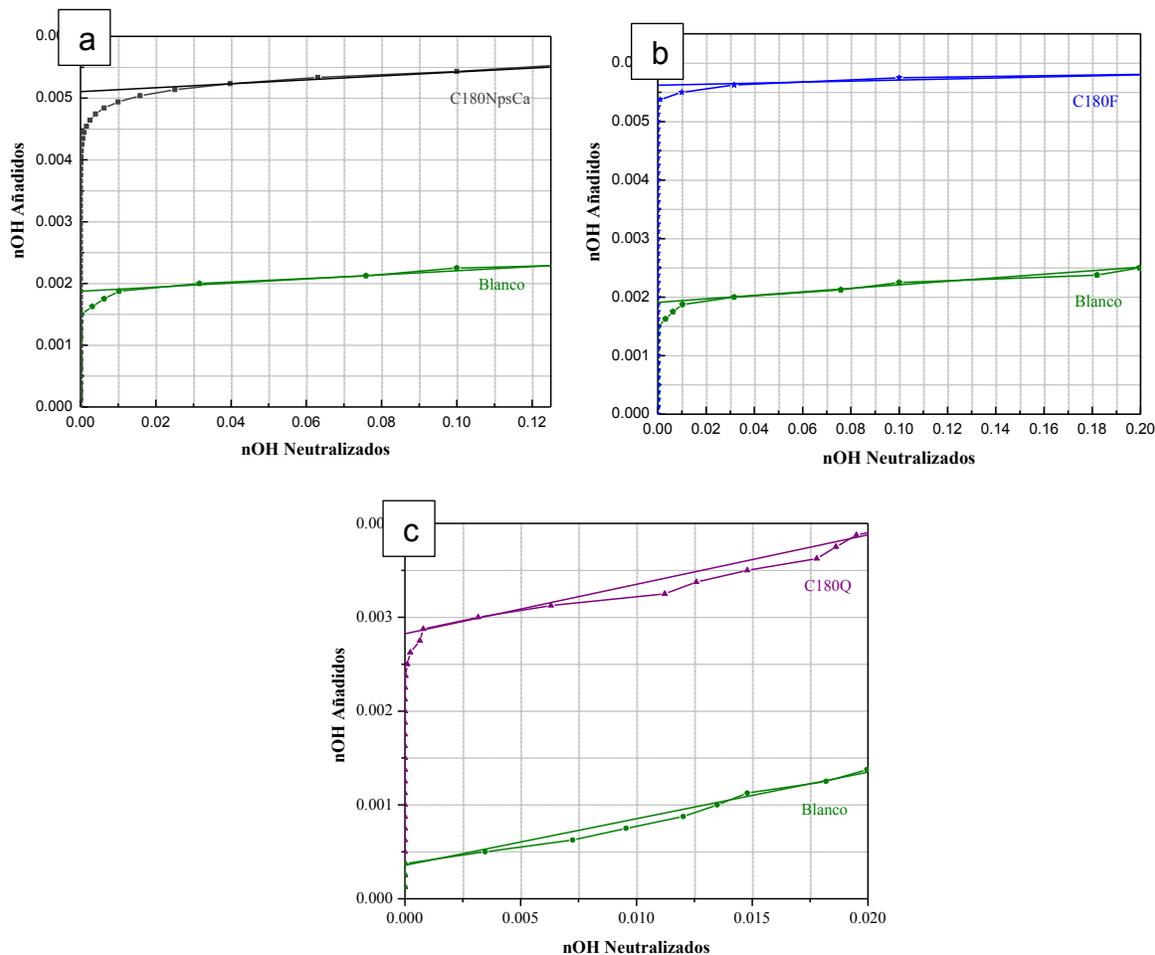


Figura 3.14. Densidad de sitios de C180NpsCa a), C180F b) y C180Q c).

3.2.5. Estados energéticos XPS

En la Figura 3.15 se observan los espectros XPS de CMN y CS, en donde CMN presenta orbitales C1s, O1s, Ca2p y Si2p con porcentaje atómico de 78.62, 20.63, 0.12 y 0.63 % respectivamente (Figura 3.15 a). Mientras que CS presenta orbitales C1s,



O1s y Ca2p con porcentaje atómico de 80.63, 18.97 y 0.4% respectivamente (Figura 3.15 b). De forma general se aprecia un ligero incremento en los porcentajes atómicos de los orbitales C1s y Ca2p. Mientras que para el C180NpsCa se encontró 89.9, 7.53 y 2.57 % atómico correspondiente al orbital C1s, O1s, y Ca2p respectivamente (Figura 3.15 c), lo que indica que después del proceso de pirólisis el porcentaje atómico del C1s y Ca2p incrementa un 9.2 y 2.1 % respectivamente, en comparación con los porcentajes de CS.

Sin embargo, al activar físicamente C180F, en la superficie del C180NpsCa se obtuvieron: C1s, O1s y Ca2p con 80.22, 14.7 y 5.08 en % atómico (Figura 3.15 d), indicando que el porcentaje atómico del C2p se ve favorecido, esto puede deberse a que las NpsCa que se encontraban dentro de las cavidades de C180NpsCa emergieron hacia la superficie en forma de partículas y nanopartículas tal y como se observa en el análisis morfológico SEM, mientras que al modificar su estructura química con el surfactante presenta 62.35, 1.43, 1.3, 19.78 y 15.14 % atómico de C1s, O1s, Ca2p, Na1s y Cl2p respectivamente (Figura 3.15 e), los dos últimos orbitales (Na1s y Cl2p) se deben al surfactante utilizado que contiene 30 % de dodecil dimetil betaina como sustancia activa y el 60 % que corresponde al cloruro de sodio (NaCl), el Na1s está acompañado por Na Auger (~500 eV) debido a los niveles de energía en el átomo ionizado.

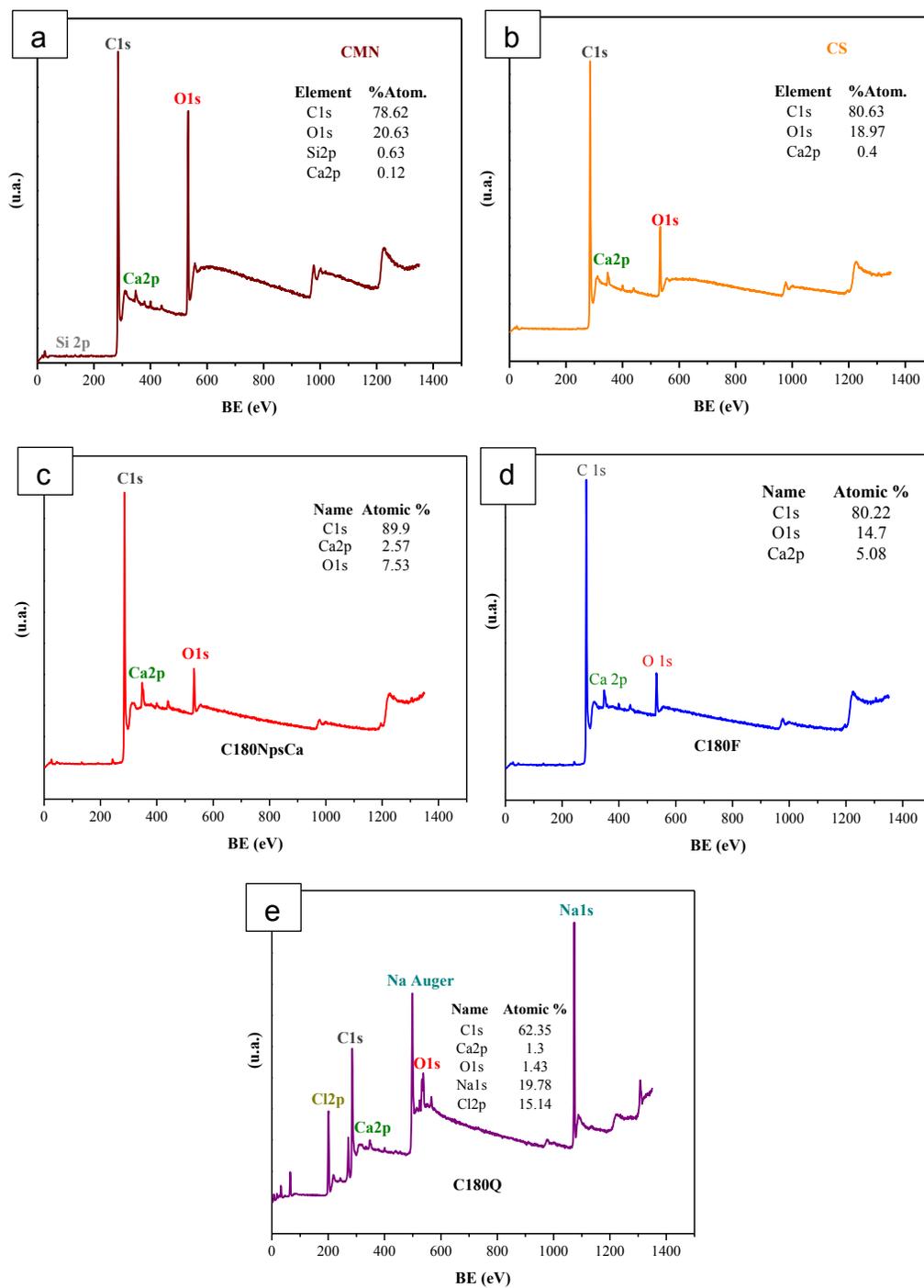


Figura 3.15. Espectros amplios XPS de CMN a), CS b), C180NpsCa c), C180F d) y C180Q e).

3.2.5.1 Estado energético de C1S

Para el C1s la distribución energética se realizó con $FWHM=1.1 \pm 0.1$ con respecto a (BE) (Figura 3.16 a-b), encontrándose que CMN y CS presentan en superficie C=C a 284.5 eV, dicho estado energético es característico de la estructura aromática de la lignina [167], mientras que a 285 eV se presenta el C-C, debido a los enlaces sencillos de la estructura química de la lignina [168], y en 285.6 eV el C-OH tanto para CMN como para la CS [169], seguido del estado energético C-O en 286.6 eV para CMN y CS, dicho estado es debido a la estructura de la hemicelulosa, celulosa y lignina [168], mientras que CS presenta C-O-C en 287 eV, característico de la lignina [167]. Estos resultados coinciden con el análisis FTIR, lo que sugiere que existe una modificación en la superficie del material cuando se lleva a cabo el lavado térmico y dicho cambio puede ser observado por MEB. Finalmente, se observa que CMN y CS presentan en superficie el C=O característico de los grupos carbonato en 288 eV [170].

Para el C180NpsCa, se presentan cinco curvas en 284.5, 284.8, 286.3, 286.9 y 288 eV que corresponden a C-C [171] de los grupos fenólicos, C=C [172] a los aromáticos, C-O [173] de los ésteres, O-C-O [174] de los carboxilos y C=O [175] de los $CaCO_3$ respectivamente (Figura 3.16 c) y que son característicos de los biocarbones obtenidos a partir de las biomásas. Para el C180F se presentan las energías a 284.5, 285.2 y 285.9 eV que corresponden a C-C [171] de los grupos fenólicos, C=C [172] de los grupos aromáticos y C-O [173] (Figura 3.16 d).

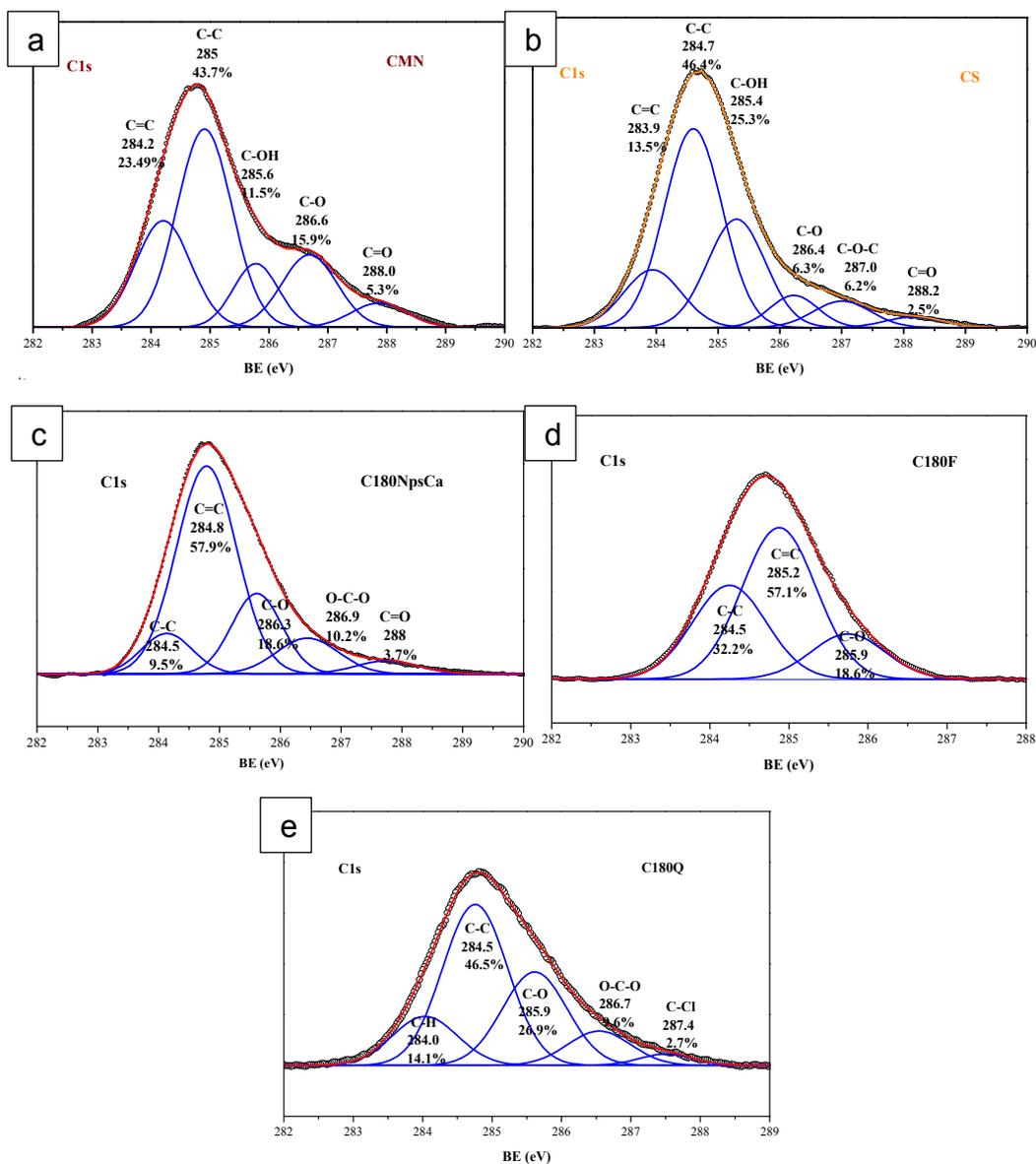


Figura 3.16. C1s en CMN a), CS b), C180NpsCa c), C180F d) y C180Q e).

Algo similar ocurre para el C180Q el cual presenta energías en 284.0, 284.5, 285.0, 285.9, 286.7 y 287.4 eV que corresponden a los grupos alquilo C-H, fenólicos C-C, aromáticos C=C, ésteres C-O, carboxilos O-C-O y a los enlaces covalentes de cloruro de carbono C-Cl [176] (Figura 3.16 e). La Tabla 3.2 presenta las energías de enlace y las áreas de participación del estado C1s.

Tabla 3.2. Estados energéticos y áreas de participación de C1s en los materiales

C1s								
FWHM= 1.1 eV								
CMN		CS		C180NpsCa		C180F		C180Q
Estados energéticos	BE (eV)	Área (%)	Área (%)	Estados energéticos	BE (eV)	Área (%)	Área (%)	Área (%)
C=C	284.5	23.49	13.5	C-H	284.0	-	-	14.1
C-C	285.0	43.7	46.4	C-C	284.5	9.5	32.2	46.5
C-OH	285.6	11.5	25.3	C=C	285.0	57.9	57.1	-
C-O	286.6	15.9	6.3	C-O	286.3	18.6	18.6	26.9
C-O-C	287.0	-	6.2	O-C-O	286.9	10.2	-	9.6
C=O	288.0	5.3	2.5	C-Cl	287.4		-	2.7
				C=O	288	3.7		

3.2.5.2. Estado energético O1s

Para el caso del O1s la distribución energética de los materiales, se ajustó con un FWHM = 1.4 ± 0.1 eV con respecto a BE (eV) (Figura 3.17). Encontrándose el estado energético del O-H característico de la hidratación de los biosorbentes en 530.5 eV [177] para CMN y CS, mientras que en 531.5 eV se encuentra el O-Si [178] para CMN, mientras que la CS en 532 eV presenta el C-O-C característico de la lignina [167], seguido de O-C en 533 eV de la hemicelulosa y celulosa [168] en CMN y CS, por último el estado O=C en 534 eV que forma parte de los carbonatos [169] (Figura 3.17 a-b).

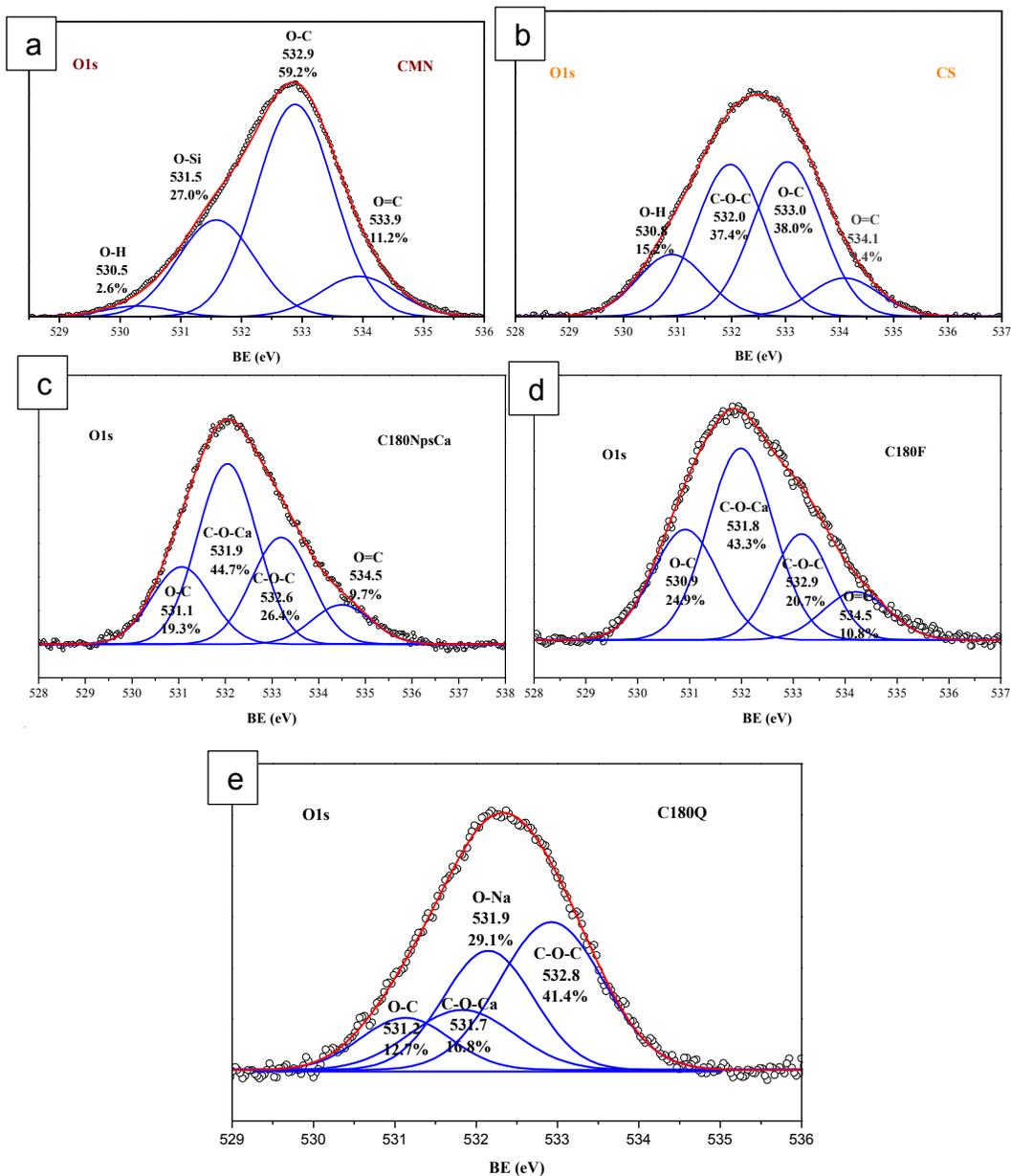


Figura 3.17. Estados energéticos O1s de CMN a), CS b), C180NpsCa c), C180F d) y C180Q e).

El C180NpsCa presentó cuatro curvas, la primera se ubica en 531.1 eV y corresponde al estado energético O-C [179], mientras que la segunda está en 531.9 eV representando el estado energético C-O-Ca similar a lo reportado por Fang y colaboradores [180], mientras que en 532.6 eV se muestra el estado C-O-C [181] de los grupos carboxilos y en 534 eV se encuentra presente el enlace O=C que forma parte del carbón orgánico [182] (Figura 3.17 c). El C180F presentó energías en 530.9, 531.8, 532.9 y 534.5 eV que corresponden a O-C, C-O-Ca, C-O-C y O=C respectivamente (Figura 3.17 d), que son características de los biocarbones pirolizados a partir de desechos orgánicos [183], mientras que el C180Q mostró energías en 531.2, 531.7, 531.9 y 532.8 eV que corresponden a los esterres O-C, óxido de calcio C-O-Ca, óxido de sodio O-Na, y éteres C-O-C respectivamente (Figura 3.17 e), en la Tabla 3.3 se pueden apreciar las diferencias en las energías y las áreas de participación de los estados energéticos.

Tabla 3.3. Estados energéticos y áreas de participación de O1s en los materiales

O1s									
FWHM= 1.4 eV									
CMN		CS		C180NpsCa		C180F		C180Q	
Estados energéticos	BE (eV)	Área (%)	Área (%)	Estados energéticos	BE (eV)	Área (%)	Área (%)	Área (%)	Área (%)
O-H	530.5	2.6	15.2	O-C	531.0	19.3	24.9	12.7	
O-Si	531.5	2.7	-	C-O-Ca	531.8	44.7	43.3	16.8	
C-O-C	532	-	37.4	O-Na	531.9	-	-	29.1	
O-C	533	59.2	38.0	C-O-C	532.8	26.4	20.7	41.4	
O=C	534	11.2	9.4	O=C	534.5	9.7	10.8	-	

3.2.5.3. Estado energético Si2p, Ca2p, Mg1s, Na1s y Cl2p.

La Figura 3.18 a) muestra el estado energético del Si2p con FWHM de 1.14 ± 0.1 eV el cual corresponde a la cáscara de mandarina natural (CMN), debido a que este elemento se encuentra en abundancia en el suelo, forma parte de la composición química, teniendo como unión al oxígeno (Si-O) con energías de 101, 103 y 103.9 eV según lo reportado por Hsieh y colaboradores [184], Mientras que el Ca2p está presente en los adsorbentes (C180NpsCa, C180F y C180Q) con FWHM de 1.81 ± 0.1 eV encontrándose que este metal alcalino tiene interacción electrostática con el oxígeno formando Ca-O que se asocia al CaCO_3 en la superficie de los materiales con energías de enlace de 347.2 y 350.1 eV (Figura 3.18 b) [185].

Por otro lado, el C180F presenta en la superficie el estado Mg1s con enlace de Mg-O en 1303 eV asociado a MgCO_3 esto se debe a que este mineral forma parte de la composición química elemental de la *Citrus tangerina* de la cual proviene el carbón pirolizado (Figura 3.18 c) [186]. Sin embargo, el C180Q presenta orbitales de Na1s y Cl2p, con enlaces para el primer orbital de (Na-Cl) en 1072.5 eV y (Na- ClO_4) en 1074 eV, mientras que en el segundo orbital Cl2p coincide en los complejos encontrados en el orbital Na1s con NaCl en 200 eV y NaClO_4 en 202 eV, estos compuestos deben su presencia al surfactante utilizado que contiene cloruro de sodio (NaCl) como solvente del dodecil dimetil betaina el cual interactuó con los oxígenos de la CS durante el proceso de pirólisis formando el NaClO_4 (Figura 3.18 d-e) [187].

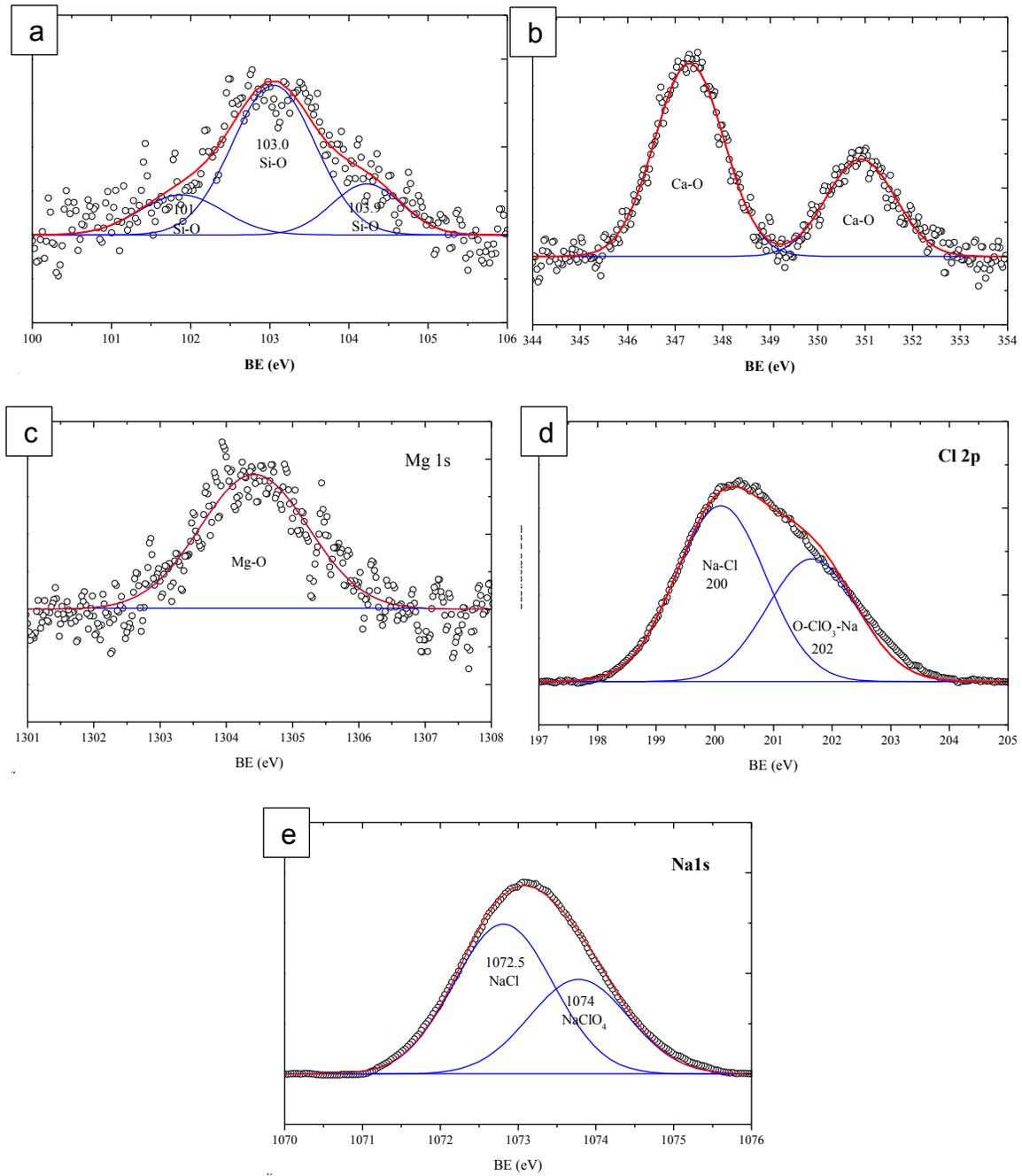


Figura 3.18. Estados energéticos de Si 2p a), Ca 2p b), Mg 1s c), Cl 2p d) y Na 1s e).



3.3. Cinéticas de adsorción de AFB1, Zea y AFB1-Zea a 20, 30 y 40 °C

El estudio cinético es un factor que determina la eficiencia y el mecanismo del proceso de adsorción, debido a que se espera que los adsorbentes muestren una velocidad de reacción rápida y una capacidad de adsorción eficiente. La Figura 3.19 a-c), muestra la cinética de adsorción de AFB1 utilizando C180NpsCa, C180F y C180Q, en función del tiempo (t) de adsorción. Los resultados muestran que el equilibrio cinético ocurre ~90 min para los adsorbentes antes mencionados a una temperatura de 20°C similar al reportado por Wang y colaboradores [188]. Sin embargo, conforme incrementa la temperatura de 30 a 40 °C, el tiempo de equilibrio ocurre ~ 60 min para C180NpsCa y C180F, mientras que para C180Q sucede ~ 400 min, este resultado demuestra que no en todos los casos con el incremento de temperatura se favorece el equilibrio cinético.

Sin embargo, la mejor capacidad de adsorción se lleva a cabo con el C180F, en dónde se tiene la formación de partículas de Ca (calcita) homogéneamente distribuidas en la superficie del material, situación que favorece significativamente la capacidad de remoción de AFB1, este resultado también era de esperarse debido a que este adsorbente presenta la mayor cantidad de sitios activos (89.56 sitios/nm²) y por tanto favorece significativamente el proceso de adsorción [189].

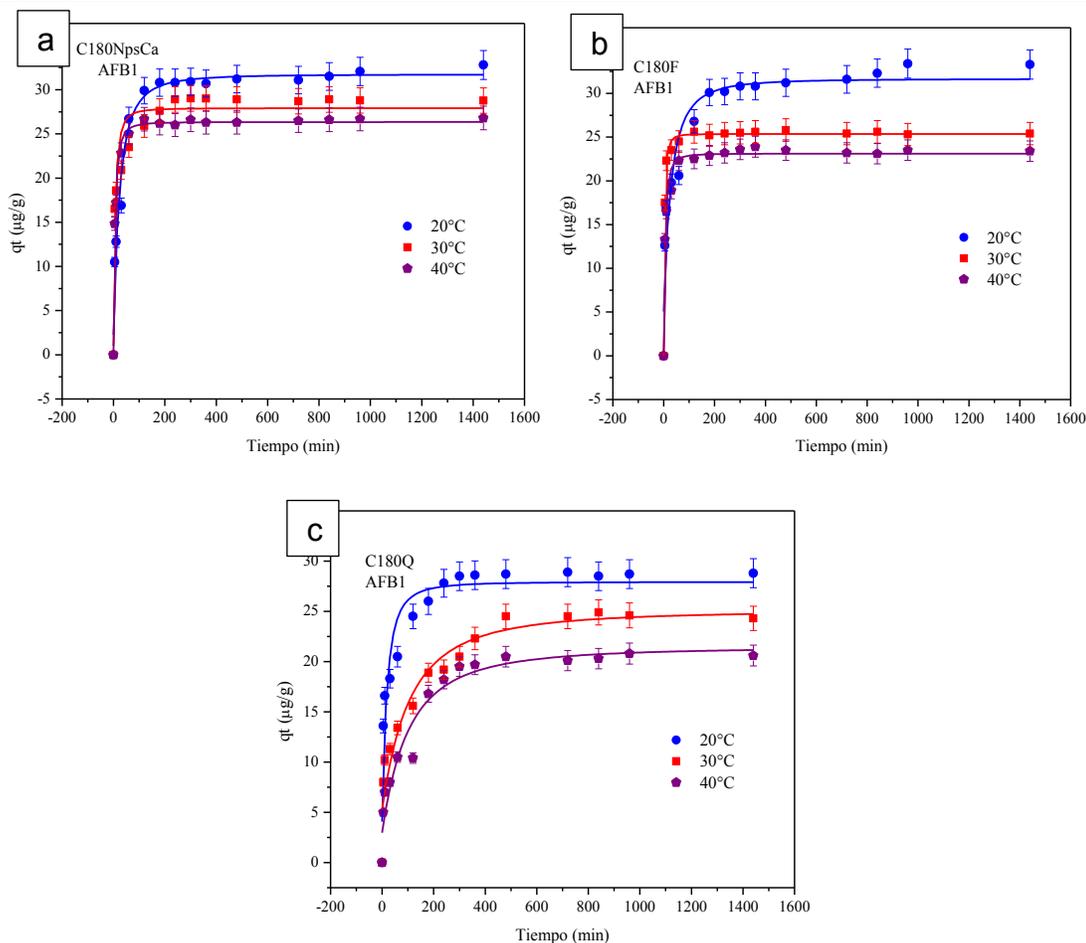


Figura 3.19. Cinéticas de adsorción de AFB1: C180NpsCa a), C180F b) y C180Q c).

Los datos experimentales de las cinéticas fueron ajustadas a 3 modelos matemáticos: pseudo-primer orden (Lagergren), pseudo-segundo orden (Ho-Mckay) y Elovich, encontrándose el mejor ajuste con el modelo cinético de Ho-Mckay debido a que los coeficientes de correlación (R^2) fueron muy cercanos a 1 para todos los materiales (Tabla 3.4), con equilibrios cinéticos que van desde 20.04 a 48.59 $\mu\text{g/g}$ y constantes de velocidad que van desde 0.003 a 0.009 $\text{g}/\mu\text{g min}$ para C180NpsCa. Mientras que para C180F este presenta equilibrios cinéticos que van desde 25.4 a 58.59 $\mu\text{g/g}$ con constantes de velocidad que van desde 0.006 a 0.020 $\text{g}/\mu\text{g min}$. Para el caso de C180Q este presenta equilibrios cinéticos que van desde 18.65 a 35.89 $\mu\text{g/g}$ con



constantes de velocidad que van desde 0.003 a 0.008 g/ μ g min, indicando que el proceso de adsorción se lleva a cabo a través de un proceso de quimisorción, lo que sugiere que la molécula de la AFB1 interactúa químicamente con los sitios activos de los adsorbentes [190,191].



Tabla 3.4. Parámetros cinéticos de la adsorción de AFB1

Modelos cinéticos de adsorción de AFB1										
Materiales	Temp.	Lagergren			Ho-Mckay			Elovich		
		K_L 1/min	q_e $\mu\text{g/g}$	R^2	K $\text{g}/\mu\text{g min}$	q_e $\mu\text{g/g}$	R^2	α $\mu\text{g/g min}$	β $\text{g}/\mu\text{g}$	R^2
C180NpsC a	20 °C	0.008	41.38	0.97	0.009	48.59	0.98	0.278	0.180	0.88
	30 °C	0.006	31.03	0.95	0.007	36.20	0.97	0.136	0.432	0.86
	40 °C	0.002	18.11	0.95	0.003	20.04	0.97	0.114	0.328	0.83
C180F	20 °C	0.006	37.38	0.95	0.020	58.59	0.97	0.274	0.115	0.86
	30 °C	0.004	29.31	0.96	0.009	38.02	0.98	0.107	0.369	0.84
	40 °C	0.001	18.88	0.95	0.006	25.40	0.97	0.110	0.130	0.85
C180Q	20 °C	0.007	31.38	0.97	0.008	35.89	0.98	0.250	0.109	0.87
	30 °C	0.005	25.13	0.95	0.006	28.20	0.97	0.118	0.510	0.86
	40 °C	0.002	16.89	0.96	0.003	18.65	0.97	0.115	0.303	0.83



Los datos experimentales de las cinéticas de sorción de Zea de 20 a 40 °C en intervalos de 10 °C se presentan en la Figura 3.20 a-c), en donde se observa que para el C180NpsCa el equilibrio cinético comienza a partir de los 120 min, seguido de C180F a 300 min y por último para el C180Q a partir de los 240 min, de igual forma se observa que conforme incrementa la temperatura (20, 30 y 40 °C) la adsorción de Zea disminuye. Los datos experimentales fueron ajustados a 3 modelos matemáticos: pseudo-primer orden (Lagergren), pseudo-segundo orden (Ho-Mckay) y Elovich, encontrando que el mejor ajuste fue con el modelo cinético de Ho-Mckay para el C180NpsCa y Lagergren para C180F y C180Q, debido a que los coeficientes de correlación (R^2) fueron muy cercanos a 1 para todos los materiales (Tabla 3.5).

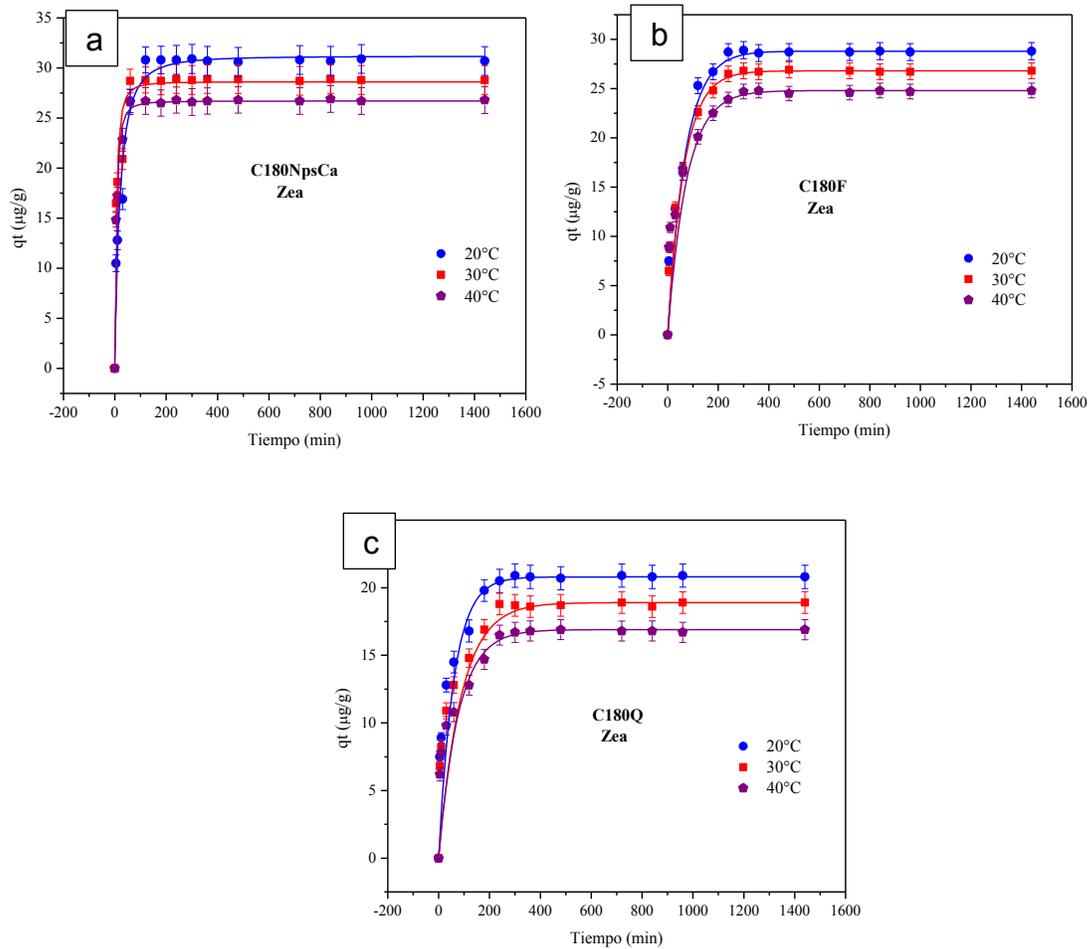


Figura 3.20. Cinéticas de adsorción de Zea con C180NpsCa a), C180F b) y C180Q c).

Por otra parte, el C180NpsCa presenta equilibrios cinéticos que van de 48.59 a 20.04 $\mu\text{g/g}$ y constantes de velocidad que van desde 0.009 a 0.003 $\text{g}/\mu\text{g min}$, indicando que el proceso de adsorción de Zea se lleva a cabo a través de un proceso de quimisorción [192] debido a que los parámetros anteriores corresponden al modelo cinético de Ho-Mckay. Mientras que el C180F presenta equilibrios cinéticos que van desde 38.6 a 20.1 $\mu\text{g/g}$ y constantes de velocidad que van desde 0.020 a 0.006 $\text{g}/\mu\text{g min}$.



El C180Q presenta equilibrios cinéticos que van desde 34.9 a 18.9 $\mu\text{g/g}$ con constantes de velocidad que van desde 0.008 a 0.003 $\text{g}/\mu\text{g min}$, de acuerdo con los resultados obtenidos mediante el ajuste al modelo cinético de Lagergren el proceso de sorción de Zea se lleva a cabo por medio de difusión [193]. Con los resultados anteriores para C180NpsCa, C180F y C180Q se observa que conforme incrementa la temperatura del sistema, la sorción de Zea decrece [194].



Tabla 3.5. Parámetros cinéticos de la sorción de Zea

		Modelos cinéticos de adsorción de Zea								
Materiales	Temp.	Lagergren			Ho-Mckay			Elovich		
		K_L 1/min	q_e $\mu\text{g/g}$	R^2	K $\text{g}/\mu\text{g}$ min	q_e $\mu\text{g/g}$	R^2	α $\mu\text{g/g min}$	β $\text{g}/\mu\text{g}$	R^2
C180NpsCa	20 °C	0.008	40.5	0.96	0.009	48.59	0.98	0.278	0.180	0.88
	30 °C	0.006	28.9	0.95	0.007	36.20	0.97	0.136	0.432	0.86
	40 °C	0.002	18.5	0.96	0.003	20.04	0.97	0.114	0.328	0.83
C180F	20 °C	0.020	38.6	0.97	0.004	37.38	0.95	0.274	0.115	0.86
	30 °C	0.009	32.5	0.98	0.002	29.31	0.97	0.107	0.369	0.84
	40 °C	0.006	20.1	0.97	0.001	18.88	0.96	0.110	0.130	0.85
C180Q	20 °C	0.008	34.9	0.98	0.003	31.38	0.97	0.250	0.109	0.87
	30 °C	0.006	28.7	0.97	0.002	25.13	0.96	0.118	0.510	0.86
	40 °C	0.003	18.9	0.97	0.002	16.89	0.96	0.115	0.303	0.83



Los datos experimentales de las cinéticas de sorción de AFB1-Zea de 20 a 40 °C en intervalos de 10 °C se presentan en la Figura 3.21 a-c), en dónde se puede observar que el equilibrio cinético del sistema binario ocurre a partir de los 120 min para C180NpsCa, 180 min para C180F y 360 min para C180Q, de igual forma se observa que a medida que aumenta la temperatura (20, 30 y 40 °C) las capacidades de adsorción disminuyen, dichos datos experimentales fueron ajustados a 3 modelos matemáticos: pseudo-primer orden (Lagergren), pseudo-segundo orden (Ho-Mckay) y Elovich. Encontrándose que el mejor ajuste para la adsorción de AFB1 fue con el modelo cinético de Ho-Mckay para el C180NpsCa, C180F y C180Q, debido a que los coeficientes de correlación (R^2) fueron muy cercanos a 1 para todos los materiales (Tabla 3.6).

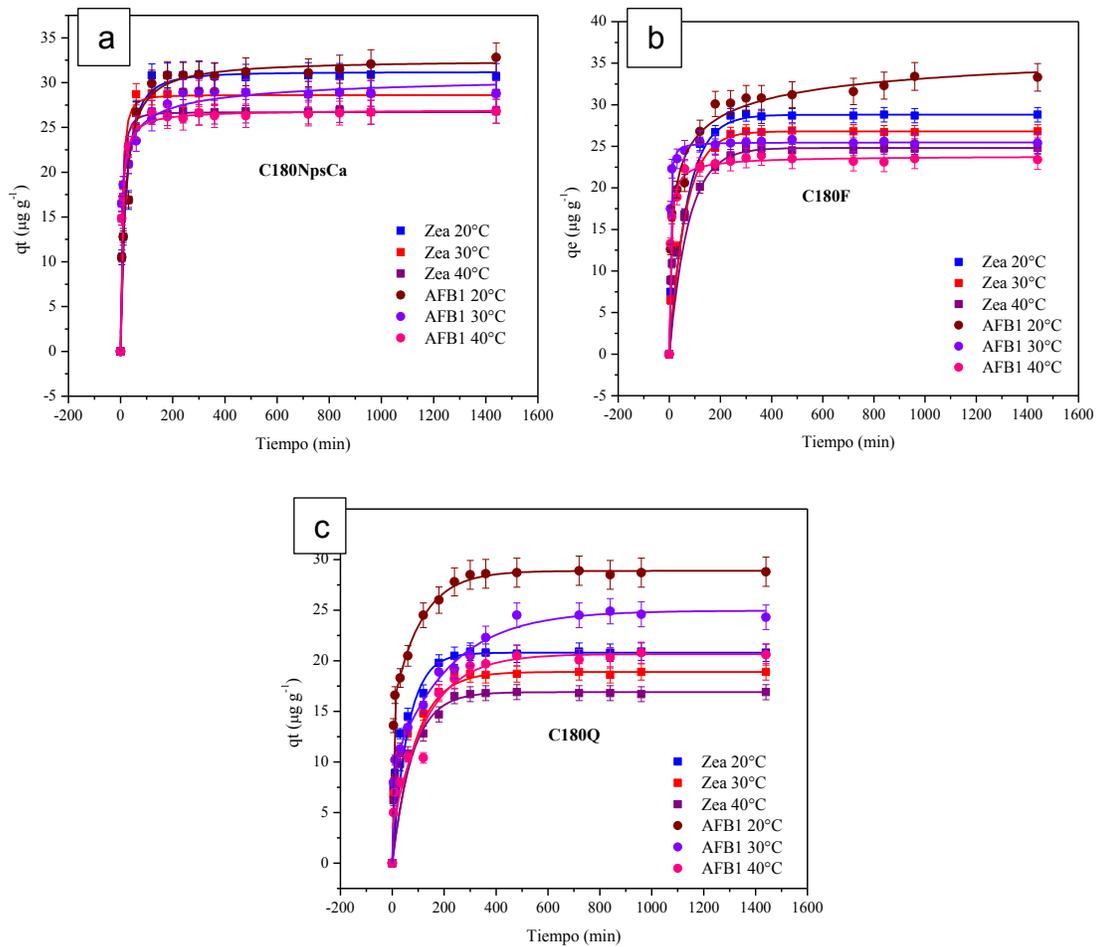


Figura 3.21. Cinéticas de adsorción de AFB1-Zea con C180NpsCa a), C180F b) y C180Q c).

El C180NpsCa presenta equilibrios cinéticos que van de 36.59 a 28.04 $\mu\text{g/g}$ y constantes de velocidad que van desde 0.008 a 0.005 $\text{g}/\mu\text{g min}$, mientras que para C180F los equilibrios cinéticos van de 38.99 a 24.40 $\mu\text{g/g}$ con constantes de velocidad que van desde 0.018 a 0.009 $\text{g}/\mu\text{g min}$, seguido del C180Q que presenta equilibrios cinéticos de 20.89 a 14.65 $\mu\text{g/g}$ con constantes de velocidad de 0.007 a 0.004 $\text{g}/\mu\text{g min}$, esto indica que el proceso de adsorción de AFB1 se lleva a cabo por medio de quimisorción [195] debido a que los parámetros anteriores corresponden al modelo cinético de Ho-Mckay.



Para la adsorción de Zea se observó que el C180NpsCa se ajustó al modelo de Ho-McKay, este resultado es diferente al de C180F y C180Q que se ajustaron al modelo de Lagergren, por lo cual el C180NpsCa presenta equilibrios cinéticos de adsorción de Zea que van desde 35.55 a 24.04 $\mu\text{g/g}$ con constantes de velocidad de 0.008 a 0.003 $\text{g}/\mu\text{g min}$, lo que indica que el proceso de adsorción de Zea se lleva a cabo a través de un proceso de quimisorción, debido a que el mejor ajuste fue al modelo de Ho-McKay.

Para el caso de C180F este presenta equilibrios cinéticos que van desde 27.1 a 15.2 $\mu\text{g/g}$ con constantes de velocidad que van desde 0.022 a 0.009 $\text{g}/\mu\text{g min}$. Por otra parte, para C180Q las capacidades de equilibrio fueron de 27.8 a 19.8 $\mu\text{g/g}$ con constantes de velocidad que van desde 0.008 a 0.003 $\text{g}/\mu\text{g min}$, de acuerdo con los resultados obtenidos mediante el ajuste al modelo cinético de Lagergren el proceso de adsorción de Zea se lleva a cabo por medio de difusión.



Tabla 3.6. Parámetros cinéticos de la adsorción del sistema binario AFB1-Zea

Materiales	Temp.	<i>Lagergren</i>			<i>Ho-Mckay</i>			<i>Elovich</i>		
		K_L (min ⁻¹)	Q_e (μg/g)	R^2	K (g/μg min)	Q_e (μg/g)	R^2	α (μg/g min)	β (g/μg)	R^2
C180NpsCa- AFB1	20 °C	0.005	38.31	0.97	0.008	36.59	0.98	0.128	0.108	0.88
	30 °C	0.004	31.25	0.96	0.007	32.20	0.97	0.116	0.042	0.86
	40 °C	0.003	28.52	0.95	0.005	28.04	0.97	0.104	0.028	0.83
C180F-AFB1	20 °C	0.004	37.38	0.96	0.018	38.99	0.97	0.174	0.117	0.86
	30 °C	0.003	23.19	0.97	0.010	32.02	0.98	0.157	0.069	0.84
	40 °C	0.002	20.18	0.95	0.009	24.40	0.97	0.130	0.030	0.85
C180Q-AFB1	20 °C	0.005	28.3	0.97	0.007	20.89	0.98	0.250	0.100	0.87
	30 °C	0.004	25.13	0.96	0.006	17.20	0.97	0.118	0.050	0.86
	40 °C	0.002	17.6	0.96	0.004	14.65	0.97	0.115	0.030	0.83
C180NpsCa- Zea	20 °C	0.006	35.2	0.97	0.008	35.55	0.98	0.178	0.187	0.88
	30 °C	0.005	28.6	0.96	0.005	32.20	0.97	0.133	0.132	0.86
	40 °C	0.004	21.5	0.96	0.003	24.04	0.97	0.144	0.128	0.83
C180F-Zea	20 °C	0.022	27.1	0.98	0.005	27.38	0.96	0.247	0.125	0.86
	30 °C	0.015	23.4	0.98	0.003	21.31	0.97	0.177	0.119	0.84
	40 °C	0.009	15.2	0.98	0.002	17.78	0.97	0.140	0.102	0.85
C180Q-Zea	20 °C	0.008	27.8	0.98	0.004	26.38	0.97	0.150	0.084	0.87
	30 °C	0.006	22.5	0.97	0.002	25.13	0.96	0.121	0.051	0.86
	40 °C	0.003	19.8	0.97	0.001	18.89	0.96	0.105	0.030	0.83

3.4. Isotermas de sorción de AFB₁, Zea y AFB₁-Zea a 20, 30 y 40 °C.

La sorción de AFB₁ en función de la concentración de esta micotoxina con respecto a los adsorbentes utilizados (C180NpsCa, C180F, C180Q) se presenta en la Figura 3.22 a-c). Los datos experimentales fueron ajustados a cuatro modelos matemáticos: Langmuir, Freundlich, Temkin y Langmuir-Freundlich, obteniéndose el mejor ajuste con el modelo de Langmuir con los coeficientes de correlación (R^2) muy cercanos a 1 tal como se observa en la Tabla 3.7, indicando que el proceso de adsorción se lleva a cabo por medio de una quimisorción en monocapa [196].

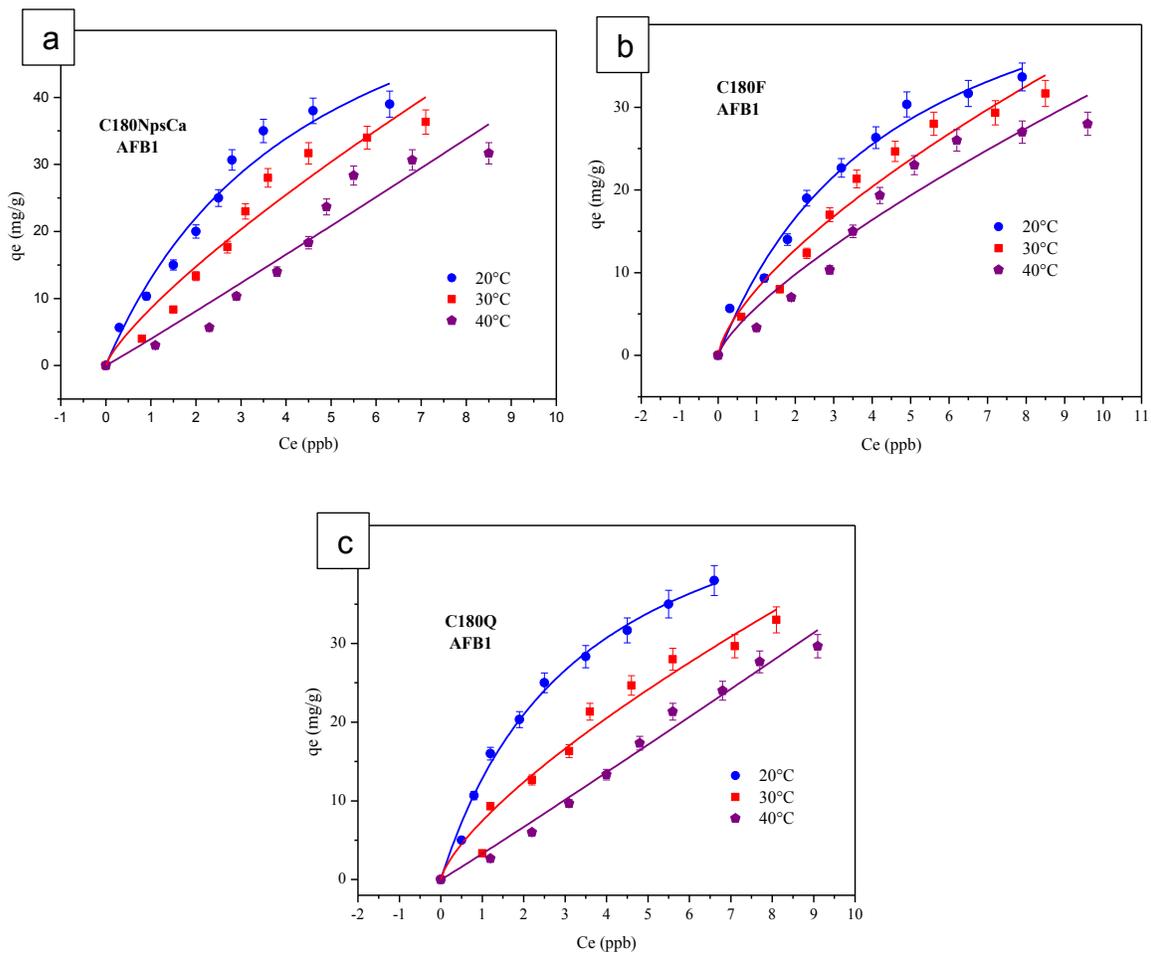


Figura 3.22. Isotermas de adsorción de AFB₁: C180NpsCa a), C180F b) y C180Q c).



Las capacidades máximas de adsorción (q_m) de AFB1 mediante el uso de los adsorbentes (C180NpsCa, C180F, C180Q), fueron de 75.90, 31.28 y 16.41 $\mu\text{g/g}$ para C180NpsCa a 20, 30 y 40 °C respectivamente, mientras que para C180F fue de 58.62, 42.38, 12.97 $\mu\text{g/g}$ a las mismas temperaturas (20, 30 y 40 °C) y para C180Q fue 44.22, 39.21, 25.64 $\mu\text{g/g}$. Cabe mencionar que el valor de q_m del C180NpsCa (75.90 $\mu\text{g/g}$) a 20 °C fueron superiores a las q_m de los otros adsorbentes, lo que indica que la presencia de la NpsCa favorece el proceso de adsorción de AFB1.

Mientras que a 30 °C se aprecia que C180F presenta una q_m (42.38 $\mu\text{g/g}$) superior a los otros adsorbentes. Sin embargo, a 40 °C la capacidad máxima de adsorción fue de 25.64 $\mu\text{g/g}$ para C180Q dicha capacidad se debe a la presencia de agujas de NaCl. Las capacidades de los adsorbentes antes mencionados son superiores a lo reportado por Zeng [197] en donde utilizaron microfibras de Hidratos de Silicato de Calcio Amorfo (ACSH), lo que sugiere que el uso de nano y partículas de Ca favorece el proceso de adsorción de AFB1, al igual que el uso del surfactante BS-12.



Tabla 3.7. Parámetros de las Isotermas de adsorción de AFB1

		Isotermas de adsorción de AFB1													
Materiales	Temp.	<i>Langmuir</i>			<i>Freundlich</i>			<i>Temkin</i>			<i>Langmuir-Freundlich</i>				
		K_L L/ μ g	q_m μ g/g	R^2	K_F (μ g/g)(L/ μ g) ^{1/n}	n	R^2	A_T L/ μ g	b Adm	R^2	K_{LF} L/ μ g	q_{MLF} μ g/g	MLF	R^2	
C180NpsCa	20 °C	0.188	75.90	0.98	0.005	0.105	0.97	1.273	49.38	0.95	0.021	37.62	0.340	0.97	
	30 °C	0.016	31.28	0.98	0.004	0.107	0.96	1.165	36.27	0.94	0.008	16.52	0.115	0.95	
	40 °C	0.001	16.41	0.96	0.002	0.113	0.95	0.987	18.68	0.94	0.005	12.94	0.028	0.93	
C180F	20 °C	0.196	58.62	0.98	0.004	0.106	0.96	1.189	44.32	0.95	0.011	24.63	0.256	0.95	
	30 °C	0.038	42.38	0.98	0.003	0.107	0.97	1.098	35.64	0.93	0.005	13.15	0.025	0.95	
	40 °C	0.008	12.97	0.95	0.001	0.114	0.94	0.756	15.13	0.92	0.002	11.48	0.012	0.93	
C180Q	20 °C	0.673	44.22	0.99	0.006	0.104	0.96	1.120	38.51	0.95	0.036	39.65	0.408	0.96	
	30 °C	0.145	39.21	0.97	0.004	0.107	0.95	1.008	27.62	0.94	0.018	32.10	0.302	0.96	
	40 °C	0.002	16.40	0.98	0.002	0.120	0.96	0.887	18.36	0.95	0.009	15.19	0.110	0.97	

La Figura 3.23 a-c) presenta las isotermas de adsorción de Zea a 20, 30 y 40 °C en intervalos de 10 °C, con respecto a los adsorbentes utilizados (C180NpsCa, C180F, C180Q), en la cual se observa que a medida que incrementa la temperatura de adsorción, la capacidad disminuye. Los datos experimentales fueron ajustados a cuatro modelos matemáticos: Langmuir, Freundlich, Temkin y Langmuir-Freundlich, obteniéndose el mejor ajuste para C180NpsCa con el modelo de Langmuir y para C180F y C180Q con el modelo de Freundlich, debido a que los coeficientes de correlación (R^2) se encuentran cercanos a 1 tal como se observa en la Tabla 3.8.

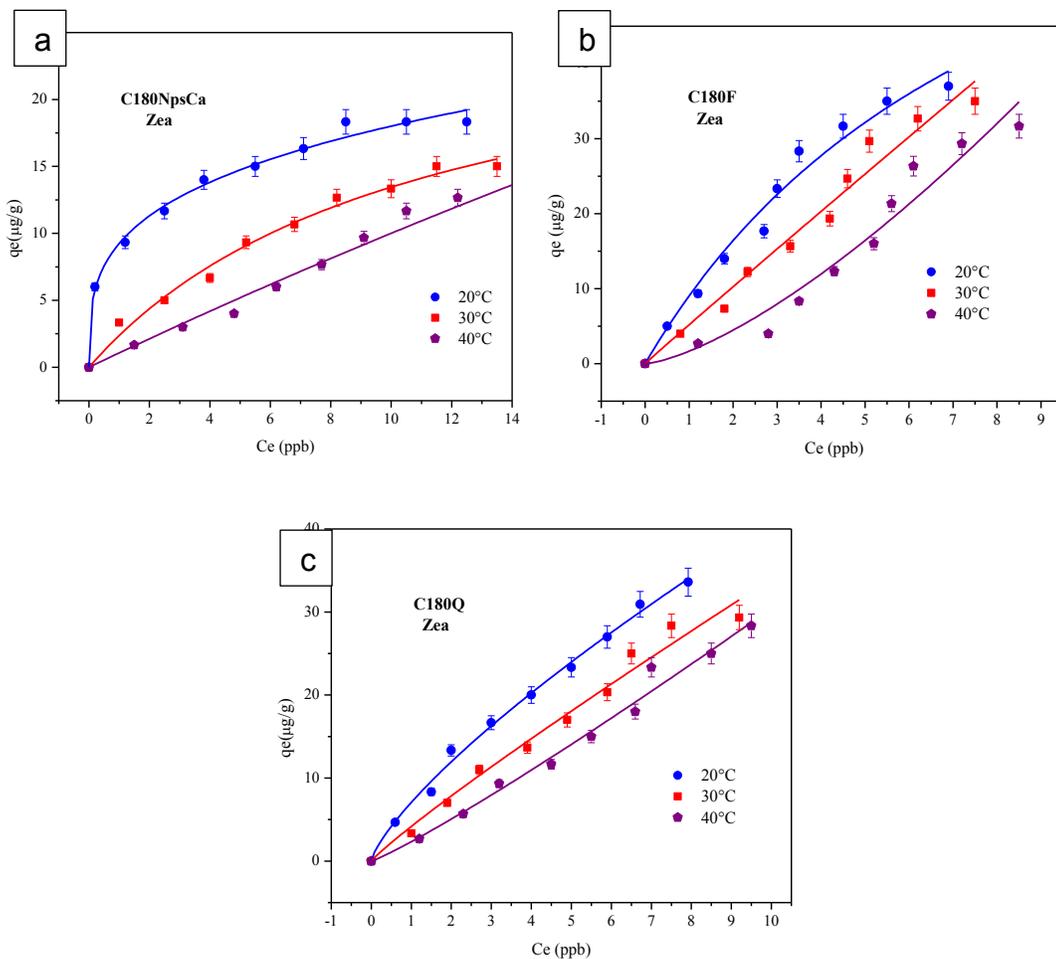


Figura 3.23. Isotermas de adsorción de Zea con C180NpsCa a), C180F b) y C180Q c).



Las capacidades máximas de adsorción (q_m) de Zea para C180NpsCa fueron de 28.03, 19.88 y 13.95 $\mu\text{g/g}$ respectivamente, indicando que el proceso de adsorción de Zea se lleva a cabo por medio de una quimisorción en monocapa [198]. Mientras que el C180F presenta capacidades de adsorción de 9.85, 5.19 y 1.670 $\mu\text{g/g}$, con intensidades de adsorción (n) de 0.726, 0.982, 1.420 que de acuerdo con la literatura si $n < 1$ el proceso de fisorción en superficies heterogéneas se ve desfavorecido, caso contrario ocurre cuando $n > 1$ [199], lo que indica que conforme incrementa la temperatura de adsorción de Zea (20, 30 y 40 °C) el proceso de fisorción se favorece. Este comportamiento es similar a lo obtenido para C180Q, en donde las capacidades de sorción son de 7.06, 4.17 y 2.33 $\mu\text{g/g}$, con intensidades de 0.76, 0.91 y 1.12 para 20, 30 y 40 °C.

De acuerdo con los resultados obtenidos en las isothermas de adsorción de Zea, se aprecia que conforme incrementa la temperatura del sistema, la capacidad de sorción de esta micotoxina disminuye gradualmente, lo que sugiere que los materiales (C180NpsCa, C180F y C180Q) pueden ser utilizados como adsorbentes de Zea en medio acuoso con una buena capacidad de adsorción, sin que el cambio de temperatura afecte su capacidad de adsorción. Por esta razón, estos materiales pueden ser considerados viables para su aplicación como aditivos en piensos alimenticios, debido a que la temperatura del tracto digestivo es de 37 °C [200], la cual está dentro del rango térmico estudiado en este trabajo.



Tabla 3.8. Parámetros de las Isotermas de adsorción de Zea

		Isotermas de adsorción de Zea													
Materiales	Temp.	Langmuir			Freundlich			Temkin			Langmuir-Freundlich				
		K_L L/ μ g	q_m μ g/g	R^2	K_F (μ g/g)(L/ μ g) ^{1/n}	n	R^2	A_T L/ μ g	b Adm	R^2	K_{LF} L/ μ g	q_{MLF} μ g/g	MLF	R^2	
C180NpsC a	20 °C	0.743	28.03	0.99	4.25	0.29	0.96	21.43	74.80	0.97	0.039	60.18	0.144	0.98	
	30 °C	0.092	19.87	0.99	3.18	0.26	0.98	1.378	50.29	0.95	0.029	37.55	0.310	0.98	
	40 °C	0.007	13.95	0.97	1.08	0.30	0.96	0.621	47.02	0.90	0.021	22.51	0.487	0.96	
C180F	20 °C	0.113	88.93	0.94	9.85	0.73	0.98	2.035	18.10	0.94	0.040	61.23	0.363	0.96	
	30 °C	0.080	20.07	0.92	5.19	0.98	0.97	1.141	16.78	0.91	0.033	45.19	0.491	0.96	
	40 °C	0.085	16.89	0.91	1.67	1.42	0.94	0.643	15.83	0.83	0.025	26.38	0.710	0.93	
C180Q	20 °C	0.234	19.76	0.95	7.06	0.76	0.99	1.763	21.29	0.94	0.036	52.31	0.379	0.98	
	30 °C	0.231	17.22	0.94	4.17	0.91	0.98	1.004	20.33	0.94	0.031	41.52	0.455	0.97	
	40 °C	0.188	15.44	0.92	2.33	1.12	0.98	0.764	20.87	0.91	0.027	31.59	0.557	0.97	

La Figura 3.24 a-c) presenta las isotermas de adsorción del sistema binario AFB1-Zea a 20, 30 y 40 °C, utilizando C180NpsCa, C180F y C180Q. Los datos experimentales fueron ajustados a cuatro modelos matemáticos: Langmuir, Freundlich, Temkin y Langmuir-Freundlich, obteniéndose el mejor ajuste para C180NpsCa con el modelo de Langmuir y para los C180F y C180Q con el modelo de Freundlich, debido a que los coeficientes de correlación (R^2) se encuentran cercanos a 1 (Tabla 3.9).

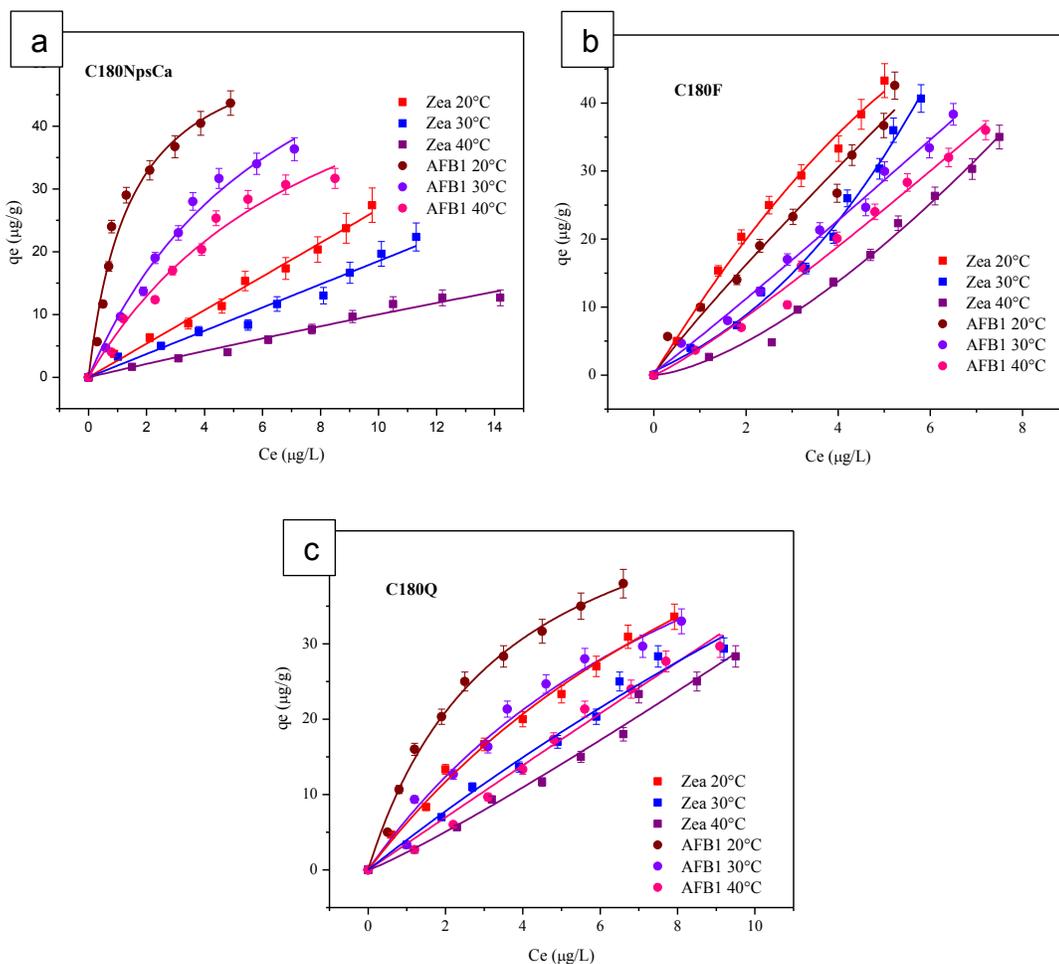


Figura 3.24. Isotermas de sorción de AFB1-Zea con C180NpsCa a), C180F b) y C180Q c).



Las capacidades máximas de adsorción (q_m) de AFB1 y Zea para C180NpsCa fueron de 40.37 a 24.11 $\mu\text{g/g}$ y de 38.84 a 17.70 $\mu\text{g/g}$ respectivamente, indicando que el proceso de adsorción tanto de AFB1 como de Zea se lleva a cabo por medio de una quimisorción en monocapa. Mientras que el C180F presenta capacidades de adsorción de AFB1 de 15.22 a 9.50 $\mu\text{g/g}$, con intensidades de adsorción (n) de 0.88 a 0.98 y para Zea fueron de 20.6 a 17.4 $\mu\text{g/g}$, con n de 0.99 a 1.02. Sin embargo, el C180Q presenta capacidades de adsorción de AFB1 de 19.6 a 10.8 $\mu\text{g/g}$, con n de 0.77 a 1.03 mientras que para Zea fueron de 30.2 a 18.4 $\mu\text{g/g}$, con n de 1.2 a 1.33.

De acuerdo con la literatura si $n < 1$ el proceso de fisorción en superficies heterogéneas se ve desfavorecido, caso contrario ocurre cuando $n > 1$, lo que indica que conforme incrementa la temperatura de sorción de Zea (20, 30 y 40 °C) el proceso de fisorción se favorece. Este resultado es similar al de los sistemas individuales de adsorción de AFB1 y Zea. Lo que sugiere que los materiales (C180NpsCa, C180F y C180Q) pueden ser utilizados como adsorbentes de Zea en medio acuoso y que podría ser utilizado como aditivo en piensos alimenticios, los cuales tendrían una eficiencia favorable, debido a que la temperatura del tracto digestivo es de 37 °C [201], la cual está dentro del rango térmico estudiado en este trabajo.



Tabla 3.9. Parámetros de las Isotermas de adsorción de AFB1-Zea

Materiales	T°	Langmuir			Freundlich			Temkin			Langmuir-Freundlich			
		K_L (L/ μ g)	q_m (μ g/g)	R^2	K_F (μ g/g)(L/ μ g) $1/n$	n	R^2	A_T L/ μ g	b Adm	R^2	K_{LF} L/ μ g	q_{MLF} μ g/g	MLF	R^2
C180NpsCa- AFB1	20 °C	0.008	40.37	0.98	20.51	0.97	0.97	8.27	18.34	0.79	0.050	37.80	0.49	0.96
	30 °C	0.004	31.88	0.98	9.84	0.99	0.97	1.86	15.78	0.88	0.040	20.18	0.52	0.95
	40 °C	0.001	24.11	0.99	6.02	0.98	0.98	1.12	12.11	0.86	0.035	16.47	0.48	0.97
C180F-AFB1	20 °C	0.006	18.62	0.98	15.22	0.88	0.99	7.23	17.45	0.90	0.011	24.63	0.50	0.94
	30 °C	0.003	12.38	0.97	11.65	0.91	0.98	1.09	15.64	0.93	0.005	13.15	0.25	0.95
	40 °C	0.001	11.77	0.97	9.50	0.98	0.98	0.89	12.13	0.92	0.002	11.48	0.12	0.93
C180Q- AFB1	20 °C	0.003	12.44	0.97	19.68	0.77	0.98	10.9	21.38	0.95	0.036	39.75	0.48	0.96
	30 °C	0.002	11.39	0.96	17.89	0.97	0.97	8.1	18.56	0.94	0.018	35.10	0.32	0.96
	40 °C	0.001	10.40	0.97	16.81	1.03	0.98	7.8	13.52	0.95	0.009	28.19	0.11	0.97
C180NpsCa- Zea	20 °C	0.629	38.84	0.99	15.56	0.38	0.98	16.0	37.57	0.96	0.045	74.26	0.20	0.98
	30 °C	0.030	18.88	0.98	6.23	0.77	0.97	1.56	21.60	0.94	0.036	47.94	0.38	0.97
	40 °C	0.005	17.70	0.99	2.88	1.03	0.97	0.65	17.61	0.95	0.028	34.54	0.36	0.98
C180F-Zea	20 °C	0.573	34.22	0.95	20.6	0.99	0.99	12.1	28.54	0.96	0.030	43.95	0.18	0.96
	30 °C	0.025	27.21	0.96	18.6	1.01	0.98	1.78	17.62	0.95	0.014	33.10	0.24	0.96
	40 °C	0.003	21.40	0.96	17.4	1.02	0.98	0.65	8.36	0.95	0.008	18.19	0.11	0.97
C180Q-Zea	20 °C	0.006	28.26	0.97	30.20	1.20	0.99	8.73	18.95	0.92	0.010	22.63	0.80	0.96
	30 °C	0.003	22.83	0.97	26.44	1.26	0.98	2.90	12.24	0.94	0.008	18.15	0.55	0.96
	40 °C	0.001	17.87	0.96	18.72	1.33	0.98	0.98	8.33	0.92	0.007	10.48	0.32	0.97



3.5. Adsorción en función del cambio de pH para AFB1, Zea y AFB1-Zea.

La isoterma de adsorción de AFB1 con respecto al cambio de pH para los adsorbentes (C180NpsCa, C180F y C180Q) se presenta en la Figura 3.25 a). En la cual se observa que conforme incrementa el pH el porcentaje de adsorción de AFB1 se ve favorecido. Para el caso del C180NpsCa se tiene un porcentaje máximo de adsorción del 69.2% mientras que para el C180F se observa un porcentaje de 80.1% y para C180Q se observa un ligero incremento a 83.1%.

Lo anterior indica que a pH alcalinos la adsorción de AFB1 en medio acuoso se ve favorecida, lo cual coincide con los estudios realizados por Wang y colaboradores [202]. En el cual indican que a pH alcalinos se fractura el anillo de la lactona de la estructura química de la AFB1, dando lugar a la fragmentación de su estructura. La isoterma de adsorción de Zea con respecto al cambio pH para los adsorbentes antes mencionados se presentan en la Figura 3.25 b). En la cual se observa que conforme incrementa el cambio de pH el porcentaje de adsorción de Zea aumenta a partir de $\text{pH} > 5$, lo cual puede favorecer su uso como aditivo en piensos alimenticios debido a que este valor de pH es similar al medio de los intestinos que es de 6.5.

De acuerdo con Kalagatur y colaboradores, la Zea a partir de $\text{pH} = 7$ toma la forma de anión fenolato [203] lo que favorece la capacidad de interacción electrostática entre la superficie de los adsorbentes (C180NpsCa, C180F y C180Q) y la Zea, esto se debe también a que los materiales poseen cargas positivas en superficie y a que de acuerdo con el punto isoeléctrico ($\text{pH} \sim 8$), se favorece la adsorción de Zea [204]. A partir de $\text{pH} > 9$ el C180F adsorbe 84 % de Zea seguido del C180NpsCa y C180Q con 78 y 79 %, esto se debe a que a partir de pH 9 la Zea se presenta en forma aniónica [205], lo que favorece el proceso de adsorción con los cationes presentes en los materiales de estudio. Para el sistema binario (AFB1-Zea), se observa que conforme incrementa el pH el proceso de adsorción aumenta, sin embargo, los porcentajes obtenidos presentan una ligera disminución para Zea y un incremento para AFB1, en comparación con los sistemas individuales de adsorción de estas micotoxinas. Siendo

el máximo porcentaje de adsorción del sistema binario (AFB1-Zea) de 78.5 y 61.1 % para AFB1 y Zea respectivamente utilizando el C180NpsCa, seguido del C180F con 83.2 y 63.4 % de AFB1 y Zea respectivamente, finalmente para C180Q se obtuvieron porcentajes de 81.5 y 61.5 % de AFB1 y Zea respectivamente (Figura 3.25 c).

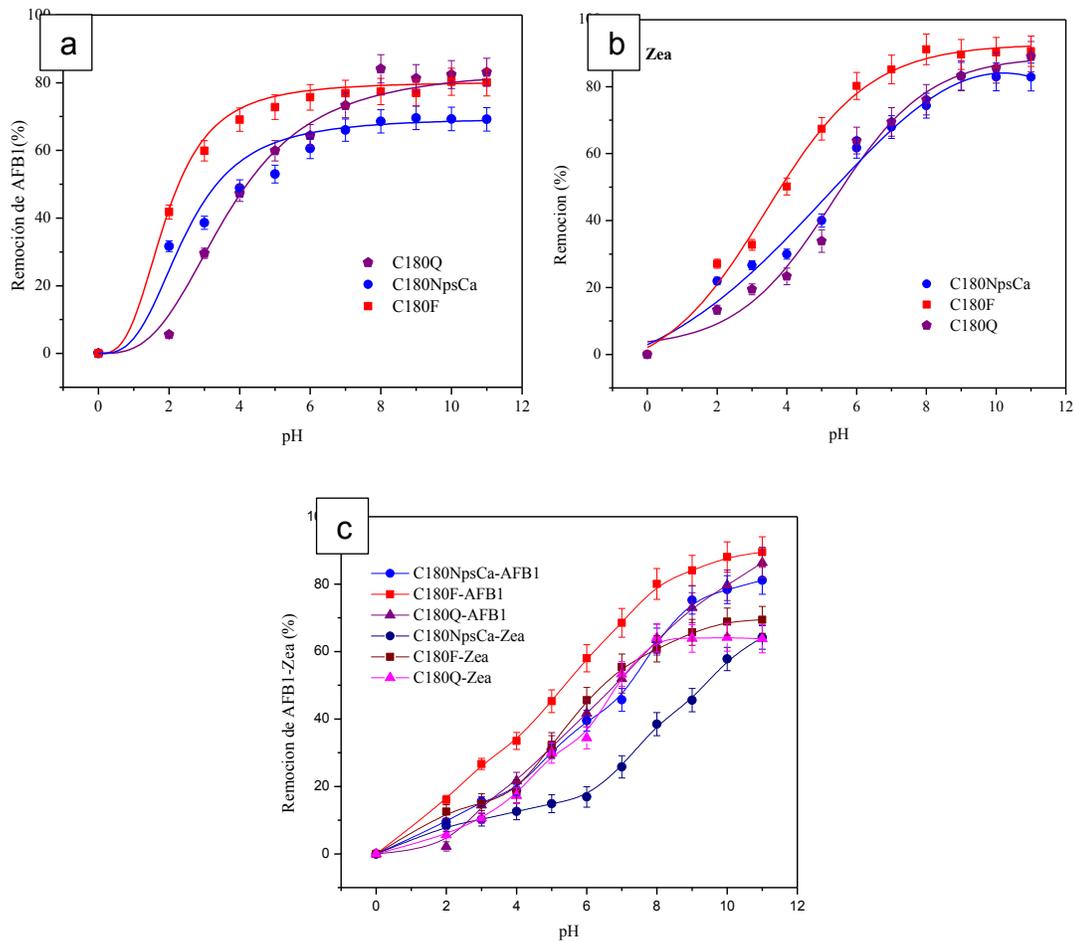


Figura 3.25. Isothermas de adsorción en función del cambio de pH de AFB1 a), Zea b) y AFB1-Zea c) con C80NpsCa, C180F y C180Q.



3.6. Parámetros termodinámicos en la adsorción de AFB1, Zea y AFB1-Zea.

Para evaluar el efecto de la temperatura en la adsorción de AFB1 con C180NpsCa, C180F y C180Q a 20, 30 y 40 °C (Tabla 3.10), se determinaron los diferentes parámetros termodinámicos obteniéndose que el proceso es endotérmico para los tres adsorbentes, debido a que ΔH es positiva con energías de 199.93, 122.06 y 220.83 kJ/mol, lo que indica que ocurre un proceso de quimisorción debido a que el valor de $\Delta H > 40$ kJ/mol [206,207]. Para la entropía se tienen valores de $\Delta S = -0.69, -0.42$ y -0.75 kJ/mol K para los adsorbentes antes mencionados. Mientras que la energía libre de Gibbs indica que conforme incrementa la temperatura (20, 30 y 40 °C) el sistema se vuelve no espontáneo [208], con energías positivas de $\Delta G = 403.13, 410.10$ y 417.04 kJ/mol para C180NpsCa con una variación de 7 kJ/mol conforme incrementa la temperatura de adsorción, mientras que para el C180F las energías son de $\Delta G = 248.08, 252.38$ y 256.68 kJ/mol con una variación de 4 kJ/mol y finalmente para el C180Q las ΔG son de 441.45, 448.98 y 456.50 kJ/mol con una variación de 7 kJ/mol conforme se incrementa la temperatura de adsorción.

Para Zea, el proceso de adsorción es endotérmico para los tres adsorbentes antes mencionados, debido a que ΔH es positiva con energías de 177.75, 67.49 y 42.26 kJ/mol, lo que indica que ocurre un proceso de quimisorción debido a que el valor de $\Delta H > 40$ kJ/mol [209], con ΔS de $-0.61, -0.21$ y -0.12 kJ/mol K. Los valores obtenidos de la energía libre de Gibbs indican que conforme incrementa la temperatura (20, 30 y 40 °C) el sistema se vuelve no espontáneo [210], debido a que se obtuvieron energías de $\Delta G = 355.98, 362.06$ y 368.14 kJ/mol para C180NpsCa, mientras que para el C180F ΔG es de 129.19, 131.30 y 133.40 kJ/mol y finalmente para el C180Q, $\Delta G = 79.73, 81.01$ y 82.29 kJ/mol (Tabla 3.10).



Tabla 3.10. Parámetros termodinámicos de la adsorción de AFB1 y Zea.

Materiales	Temperatura	Parámetros Termodinámicos		
	(°C)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol °K)
C180NpsCa-AFB1	20	403.13	199.63	-0.69
	30	410.10		
	40	417.04		
C180F-AFB1	20	248.08	122.06	-0.42
	30	252.38		
	40	256.68		
C180Q-AFB1	20	441.45	220.83	-0.75
	30	448.98		
	40	456.50		
C180NpsCa-Zea	20	355.98	177.75	-0.61
	30	362.06		
	40	368.14		
C180F-Zea	20	129.19	67.49	-0.21
	30	131.30		
	40	133.40		
C180Q-Zea	20	79.73	42.26	-0.12
	30	81.01		
	40	82.29		



Para el sistema binario AFB1-Zea (Tabla 3.11) se observó que el proceso es endotérmico para los tres adsorbentes de estudio, debido a que ΔH es positivo con energías de 79.03, 18.07 y 6.03 kJ/mol para AFB1 y de 184.96, 6.45 y 18.15 kJ/mol para Zea con C180NpsCa, C180F y C180Q respectivamente. Se observa que al estar en contacto ambas micotoxinas con el C180NpsCa, la Zea es quien tiene mayor energía de entalpia en comparación con la AFB1, además de presentar un ligero incremento en los valores de la entalpia en comparación con la adsorción individual.

Al entrar en contacto el sistema binario de AFB1-Zea con C180F y C180Q respectivamente, se obtienen valores de entalpia bajos en comparación con los sistemas individuales. Es importante señalar que el proceso de adsorción que predomina entre la AFB1 y Zea con C180NpsCa es la quimisorción en monocapa debido a que el valor de $\Delta H > 40$ kJ/mol [211, 212], caso contrario ocurre para los otros adsorbentes (C180F y C180Q) en donde se obtienen los valores de $\Delta H < 40$ kJ/mol, lo que sugiere que ocurre un proceso de fisisorción en multicapas, lo anterior se justifica con la similitud de los coeficientes de correlación en los parámetros de las cinéticas e isothermas de adsorción, lo que indica que pueden ocurrir tanto la quimisorción como la fisisorción.

Para la entropía se tienen valores de $\Delta S = -0.38$, -0.03 y -0.01 kJ/mol K para AFB1 y de $\Delta S = -0.63$, -0.03 y -0.03 kJ/mol K para Zea con C180NpsCa, C180F y C180Q respectivamente. Mientras que la energía libre de Gibbs indica que conforme incrementa la temperatura (20, 30 y 40 °C) el sistema se vuelve no espontáneo, debido a que se obtuvieron energías positivas de $\Delta G = 169.53$, 172.62 y 175.71 kJ/mol para AFB1 con una variación de 3 kJ/mol conforme incrementa la temperatura de adsorción y de $\Delta G = 371.48$, 377.85 y 384.21 kJ/mol para Zea con una variación de 6 kJ/mol conforme incrementa la temperatura con C180NpsCa, mientras que para el C180F las energías son de $\Delta G = 29.39$, 29.78 y 30.17 kJ/mol con una variación mínima de 0.39 kJ/mol para AFB1 y de $\Delta G = 5.54$, 5.51 y 5.48 kJ/mol con una variación mínima de 0.03 kJ/mol para Zea y por último para el C180Q las energías corresponden a $\Delta G = 4.80$, 4.76 y 4.71 kJ/mol con una ligera variación de 0.04 kJ/mol para AFB1 y de $\Delta G = 27.91$,



28.24 y 28.58 kJ/mol con una variación mínima de 0.34 kJ/mol para Zea (Tabla 3.11), con lo anterior se puede observar que estos resultados del ΔG en el sistema binario AFB1-Zea son menores en comparación con los sistemas individuales de adsorción de AFB1 y Zea, siendo el C180NpsCa quien mejor favorece el proceso de adsorción simultánea en comparación con C180F y C180Q.

Tabla 3.11. Parámetros termodinámicos de la adsorción de AFB1-Zea.

Materiales	Temperatura (°C)	Parámetros Termodinámicos		
		ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol °K)
C180NpsCa-AFB1	20	169.53	79.03	-0.38
	30	172.62		
	40	175.71		
C180F-AFB1	20	29.39	18.07	-0.03
	30	29.78		
	40	30.17		
C180Q-AFB1	20	4.80	6.03	-0.01
	30	4.76		
	40	4.71		
C180NpsCa-Zea	20	371.48	184.96	-0.63
	30	377.85		
	40	384.21		
C180F-Zea	20	5.54	6.45	0.03
	30	5.51		
	40	5.48		
C180Q-Zea	20	27.91	18.15	-0.03
	30	28.24		
	40	28.58		



3.7. Ciclos de reúso en la adsorción de AFB1, Zea y AFB1-Zea.

Para determinar la reutilización de los adsorbentes (C180NpsCa, C180F y C180Q) se realizaron 5 ciclos de reúso. En la Figura 3.26 a) se observa que conforme se reutilizan los adsorbentes, estos disminuyen su capacidad de adsorción, siendo el C180Q quien presenta los mejor porcentaje de adsorción de AFB1 en el último ciclo de reúso (64 a 18 %), esto puede atribuirse a que durante el proceso de adsorción emergen a la superficie las NpsCa de acuerdo con las imágenes que se obtuvieron en el análisis morfológico después de la adsorción de AFB1 y se forman nuevos sitios de superficie.

En el caso de C180NpsCa su capacidad de adsorción decrece gradualmente de 72 a 13 % de sorción de AFB1, para el caso de este adsorbente, se aprecia que durante el primer ciclo se remueve una cantidad considerable de micotoxina pero conforme avanzan los ciclos disminuye su porcentaje de adsorción, esto puede atribuirse a que durante el primer ciclo aún posee en su estructura una cantidad de sitios activos de superficie suficientes para llevar a cabo el proceso de adsorción, para el caso de C180F este presenta un decrecimiento de 57 a 8 % de remoción de AFB1 [213,214].

Mientras que para la adsorción de Zea se observa que el C180NpsCa es quien mejores porcentajes de reúso presenta desde el primer ciclo hasta el último, siendo de 65 a 18 %, seguido del C180F con porcentajes de reúso de 57 a 16 % y finalmente el C180Q quien presenta porcentajes de reúso de 49 a 11% (Figura 3.26 b). Resultados similares se observan en los ciclos de reúso en la adsorción simultanea de AFB1-Zea, siendo el C180NpsCa quien mejores porcentajes de reúso presenta de 63 a 15 % para AFB1 y de 64 a 16 % de Zea, en comparación con C180F quien presenta valores de 55 a 17 % para AFB1 y de 56 a 14 % para Zea, seguido del C180Q con porcentajes de reúso de 50 a 10 % para AFB1 y de 48 a 8 % para Zea (Figura 3.26 c). Con lo anterior se observa que el C180NpsCa es quien mejores porcentajes de adsorción presenta por cada ciclo de reúso tanto para los sistemas individuales de AFB1 y Zea como para el sistema simultaneo AFB1-Zea.

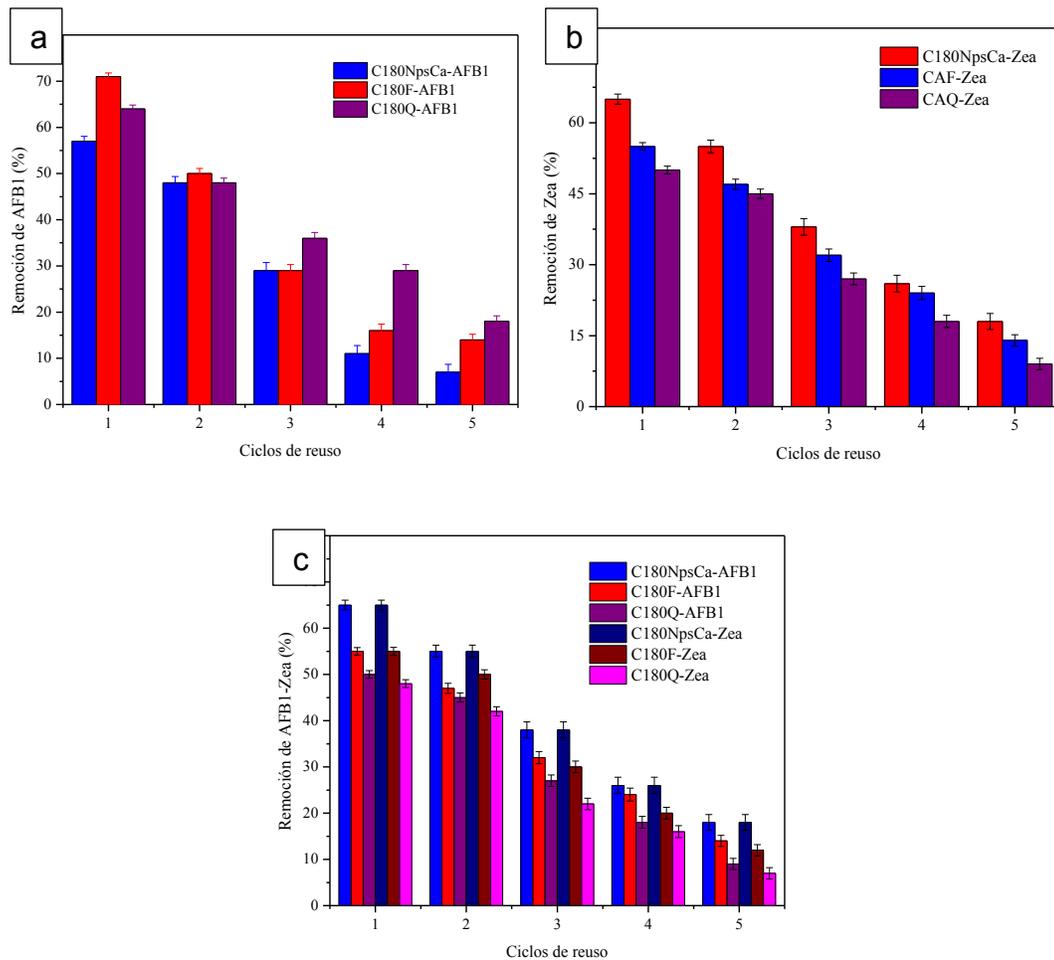


Figura 3.26. Ciclos de reuso para AFB1 a), Zea b) y AFB1-Zea c).

3.8. Propuesta del mecanismo de adsorción de AFB1

La propuesta de los mecanismos de sorción de AFB1 con C180NpsCa, C180F y C180Q se realizó con el software Avogadro Vision 1.2.0 (Figura 3.27). Tomando en cuenta los resultados obtenidos por FTIR, XPS y los ajustes de las isothermas de

adsorción a los diferentes modelos matemáticos, el principal mecanismo de sorción en los tres materiales de estudio (C180NpsCa, C180F y C180Q) es la quimisorción [215]. Debido a que el carbón con NpsCa posee grupos funcionales que favorecen la interacción electrostática principalmente, los enlaces C-O y C=O que interactúan por medio de atracción aniónica con el catión del metil (-CH₃) del grupo metoxi de la cumarina en la molécula de la AFB1, mientras que la interacción catiónica entre la superficie del carbón y la AFB1 se ve favorecida por la presencia de las NpsCa (C-O-Ca⁺) ya que el catión del calcio interactúa electrostáticamente [216] con los carbonilos (C=O) de la molécula de AFB1 (Figura 3.27 a). Es importante considerar, que los carbonos presentan enlaces hidrofóbicos (-C-C- y -C=C-) capaces de interactuar químicamente con la molécula de AFB1 mediante los enlaces Carbono-Carbono (Figura 3.27 b). Cabe mencionar que, aunque no predomina el proceso de fisorción es viable este proceso, a través de la formación de puente de hidrógeno entre el adsorbato y el adsorbente durante la adsorción (Figura 3.27 c).

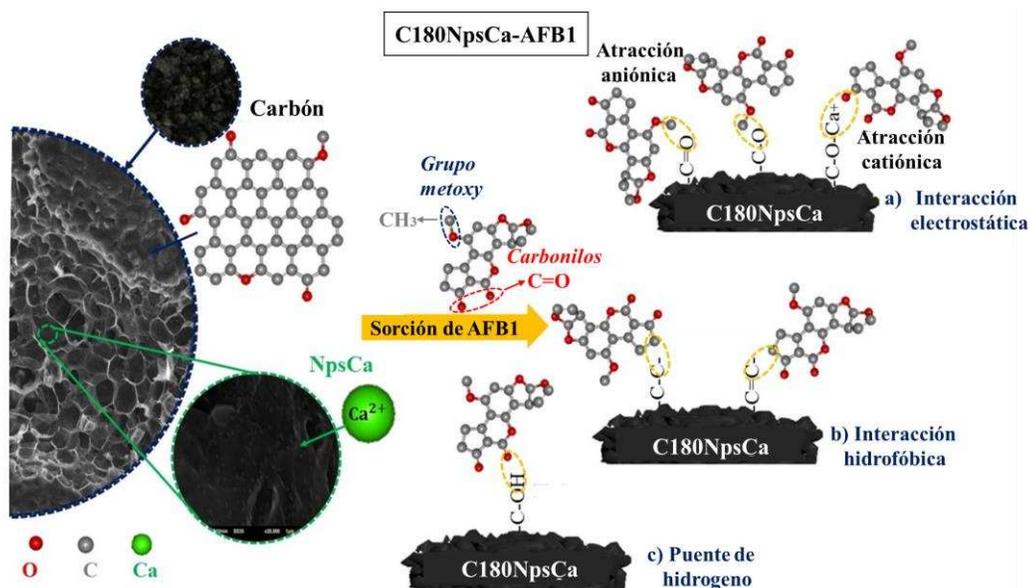


Figura 3.27. Mecanismo de adsorción de AFB1 con C180NpsCa

Mientras que para C180F las interacciones electrostáticas pueden llevarse a cabo con los enlaces hidrofílicos (OH⁻, C-O, C=O) e hidrofóbicos (-C-C, C=C, Ca²⁺) (Figura 3.28₁₋₂) que posee este adsorbente de acuerdo con los resultados obtenidos a través de la identificación de los grupos funcionales y de los estados energéticos (FTIR y XPS), así como los ajustes de las cinéticas e isothermas de adsorción a los modelos matemáticos, siendo el principal mecanismo la quimisorción aunque puede ocurrir también la fisisorción [217]. El proceso de quimisorción también queda evidenciado debido a la tendencia lineal que presentan las isothermas de adsorción en función de la concentración. Sin embargo, el proceso de fisisorción también puede llevarse a cabo mediante enlaces de puentes de hidrógenos en la adsorción de AFB1, debido a las uniones hidroxiladas de la molécula de agua en la superficie C180F y los oxígenos enlazados a la molécula de la AFB1 (Figura 3.28₃).

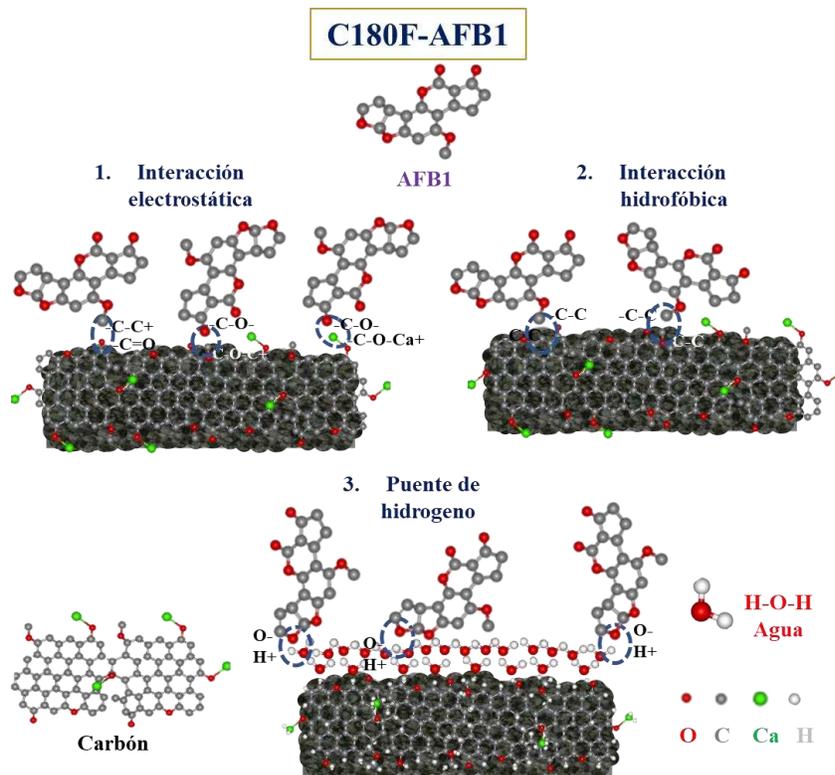


Figura 3.28. Mecanismo de adsorción de AFB1 con C180F



Mientras que para C180Q los resultados obtenidos sugieren, que pueden ocurrir tanto interacciones electrostáticas como hidrofóbicas y de puentes de hidrógeno, debido al número de grupos funcionales que posee en la superficie, además de las cadenas hidrofóbicas con cabezas hidrofílicas del surfactante BS-12 en el material (Figura 3.29), por lo que los enlaces C-O y C=O presentes en C180Q, pueden interactuar por medio de atracción aniónica con el metil (-CH₃) del grupo metoxy de la AFB1, mientras que la interacción catiónica entre la superficie de C180Q y la AFB1 se ve favorecida por la presencia de C-O-Ca⁺ debido a que el catión del calcio interactúa electrostáticamente [218] con los grupos carbonilos (C=O) de la molécula de AFB1 (Figura 3.29₁).

También es importante considerar que los biocarbones presentan enlaces hidrofóbicos -C-C- y -C=C- capaces de interactuar químicamente con la molécula de AFB1 mediante enlaces Carbono-Carbono, dichos enlaces se ven favorecidos en la superficie de C180Q debido a que presenta una superficie rica en carbono debido a la presencia del BS-12, que favorece las interacciones hidrofóbicas e hidrofílicas con la AFB1 (Figura 3.29₂), además de los enlaces que se forman a través de los puentes de hidrógenos con AFB1, debido a las uniones hidroxiladas de la molécula de agua en la superficie de C180Q y a los oxígenos de AFB1 (Figura 3.29₃).

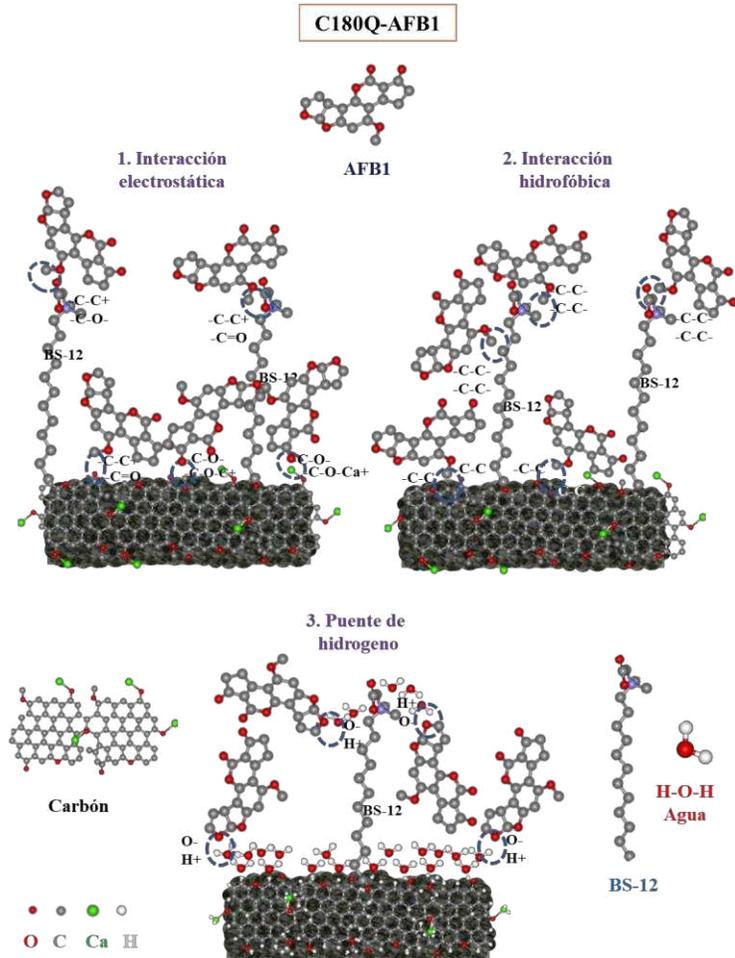


Figura 3.29. Mecanismo de adsorción de AFB1 con C180Q.

3.9. Propuesta del mecanismo de sorción de Zea

Para Zea con C180NpsCa, C180F y C180Q (Figura 3.30) el mecanismo de sorción en es la quimisorción, mientras que la fisorción se hizo presente en C180F y C180Q. Para el C180NpsCa la quimisorción predominó debido a que el carbón con NpsCa posee grupos funcionales que favorecen la interacción electrostática principalmente los enlaces C-O y C=O, los cuales interactúan por medio de atracción aniónica con el catión del metil (-CH₃) de la macromolécula de Zea, mientras que la interacción

catiónica entre la superficie del carbón y la Zea se ve favorecida por la presencia de las NpsCa ($C-O-Ca^+$) ya que el catión del calcio interactúa electrostáticamente [219] con los carbonilos ($C=O$) y los hidroxilos (OH^-) de la molécula de Zea (Figura 3.30 a).

Sin embargo, es importante considerar que los carbones presentan enlaces hidrofóbicos ($-C-C-$ y $-C=C-$) capaces de interactuar químicamente con la molécula de Zea mediante enlaces Carbono-Carbono (Figura 3.30 b), también en este material el proceso de fisisorción pudiera ser posible debido a la formación de puentes de hidrógeno entre el adsorbato y el adsorbente durante el proceso de sorción (Figura 3.30 c).

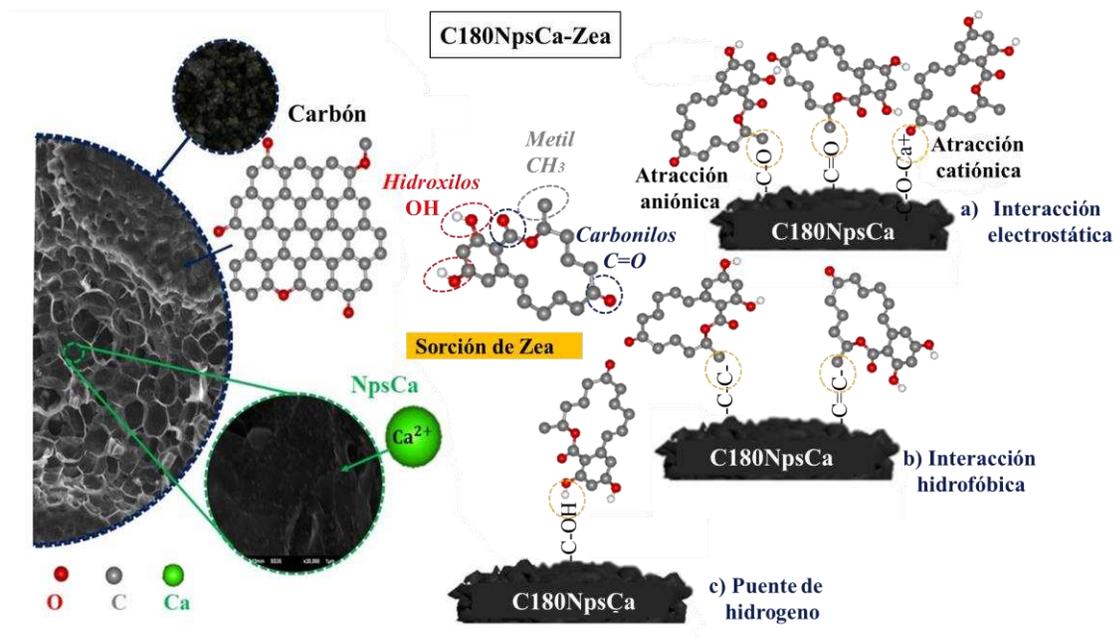


Figura 3.30. Mecanismo de adsorción de Zea con C180NpsCa

Mientras que para C180F las interacciones electrostáticas pueden llevarse a cabo con los enlaces hidrofílicos (OH^- , $C-O$, $C=O$) e hidrofóbicos ($-C-C$, $C=C$, Ca^{2+}) (Figura 3.31-2) que posee este adsorbente, siendo el principal mecanismo de sorción la fisisorción

aunque puede ocurrir también un proceso de quimisorción [220] debido a la tendencia lineal que mostraron las isotermas en función de la concentración, además de que después de la sorción de Zea, el pH del sobrenadante fue 6.7 lo que sugiere que el anión fenolato de la Zea pudo interactuar electrostáticamente con la superficie hidrofóbica del adsorbente, debido al potencial cercano que tiene con la especie de la Zea. Sin embargo, también pueden formarse enlaces de puentes de hidrógeno en la sorción de Zea, debido a las uniones hidroxiladas de la molécula de agua en la superficie C180F y los hidroxilos de la Zea (Figura 3.31₃).

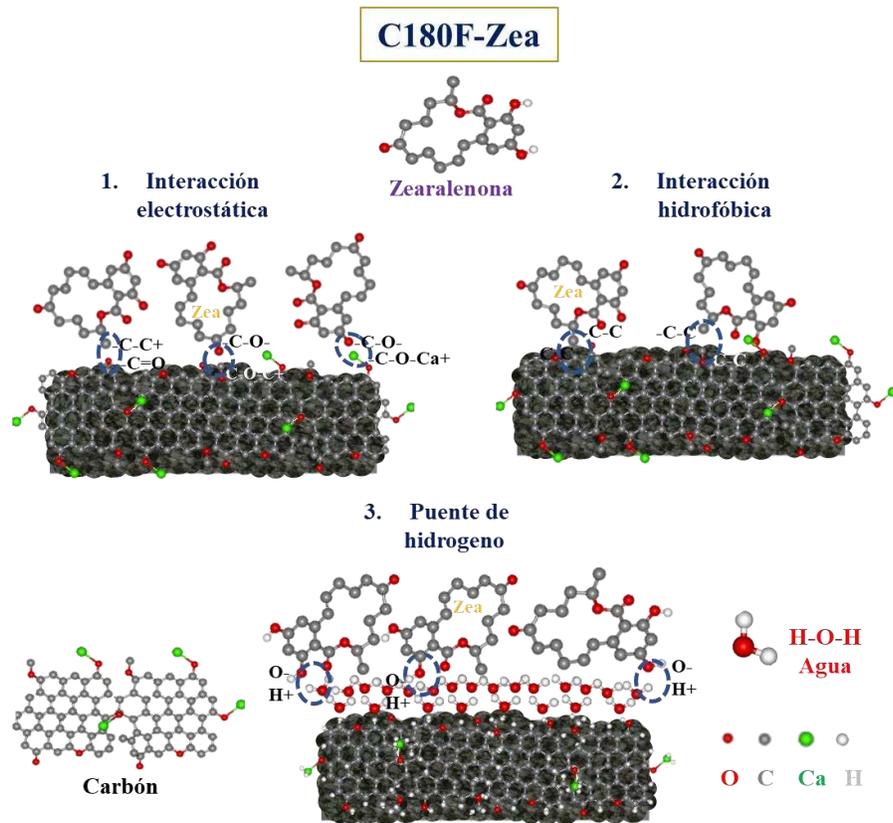


Figura 3.31. Mecanismo de adsorción de Zea con C180F



Para el caso de C180Q también pueden ocurrir tanto interacciones electrostáticas, hidrofóbicas como la formación de puentes de hidrógeno, debido a la riqueza de los grupos funcionales que posee en la superficie de acuerdo con el análisis FTIR y XPS, además de las cadenas hidrofóbicas con las cabezas hidrofílicas del surfactante BS-12 (Figura 3.32), por tanto los C-O y C=O presentes en C180Q, pueden interactuar a través de la atracción aniónica con el metil (-CH₃) de la macro lactona de la Zea, mientras que la interacción catiónica entre la superficie de C180Q y la Zea se ve favorecida por la presencia de C-O-Ca⁺ ya que el catión del calcio interactúa electrostáticamente [221] con los grupo carbonilo (C=O) e hidroxilo (OH⁻) de la molécula de Zea (Figura 3.32₁).

Lo cual coincide con el pH de 8.6 final de la solución después del proceso de adsorción de Zea, que sugiere que a este potencial se encuentra presente en su forma aniónica debido a la cercanía a un pH=9 donde las interacciones electrostáticas son favorecidas. Sin embargo, es importante considerar que los biocarbones presentan enlaces hidrofóbicos -C-C- y -C=C- capaces de interactuar químicamente con la molécula de Zea mediante enlaces Carbono-Carbono [222], tal como ocurre en C180Q que debido a la presencia de BS-12, se favorecen las interacciones hidrofóbicas e hidrofílicas con la Zea (Figura 3.32₂). Además de los enlaces por puentes de hidrógeno con la molécula de Zea (Figura 3.32₃).



Se utilizó una mezcla agua-solvente orgánico para la extracción de AFB1 y Zea en piensos alimenticios, encontrándose que para las muestras de gato los niveles de concentración detectados fueron de 129.64 a 114.51 $\mu\text{g/L}$ para AFB1 mientras que para Zea fueron de 354.75 a 275.17 $\mu\text{g/L}$ respectivamente. En los piensos para perros las concentraciones fueron de 134.41 a 107.53 $\mu\text{g/L}$ para AFB1 y 400.94 a 219.27 $\mu\text{g/L}$ para Zea respectivamente (Figura 3.33 a-b), estos niveles de concentración coinciden con algunos reportados previamente en España [225].

Para los piensos para pollo se encontraron niveles de concentración de 266.93 a 257.86 $\mu\text{g/L}$ para Zea y de 128.62 a 109.78 $\mu\text{g/L}$ para AFB1 respectivamente. La presencia de micotoxinas en piensos alimenticios de pollos ha sido de gran preocupación en décadas recientes, debido a los efectos que estas producen en las aves de traspatio lo que representa un gran riesgo para el consumidor [226,227]. En los piensos para cerdos se encontraron niveles de concentración de 368.76 a 194.29 $\mu\text{g/L}$ para Zea y para AFB1 de 111.97 a 109.25 $\mu\text{g/L}$ respectivamente (Figura 3.33 c-d). De acuerdo con los resultados anteriores los niveles de AFB1 y Zea en piensos de gato, perro, pollo y cerdo se encuentran dentro del rango de estudio de los cereales destinados a piensos alimenticios siendo de 299-1710 $\mu\text{g/L}$ y 44-807 $\mu\text{g/L}$ para Zea y para AFB1 de 2-1 $\mu\text{g/L}$ y 1-0 $\mu\text{g/L}$ para América del norte y América del sur. Sin embargo, esta última micotoxina en América no tiene altos niveles de concentración como en Asia del norte y del sur donde los niveles de AFB1 son de 4687-114 $\mu\text{g/L}$ y 6105-146 $\mu\text{g/L}$ respectivamente [228].

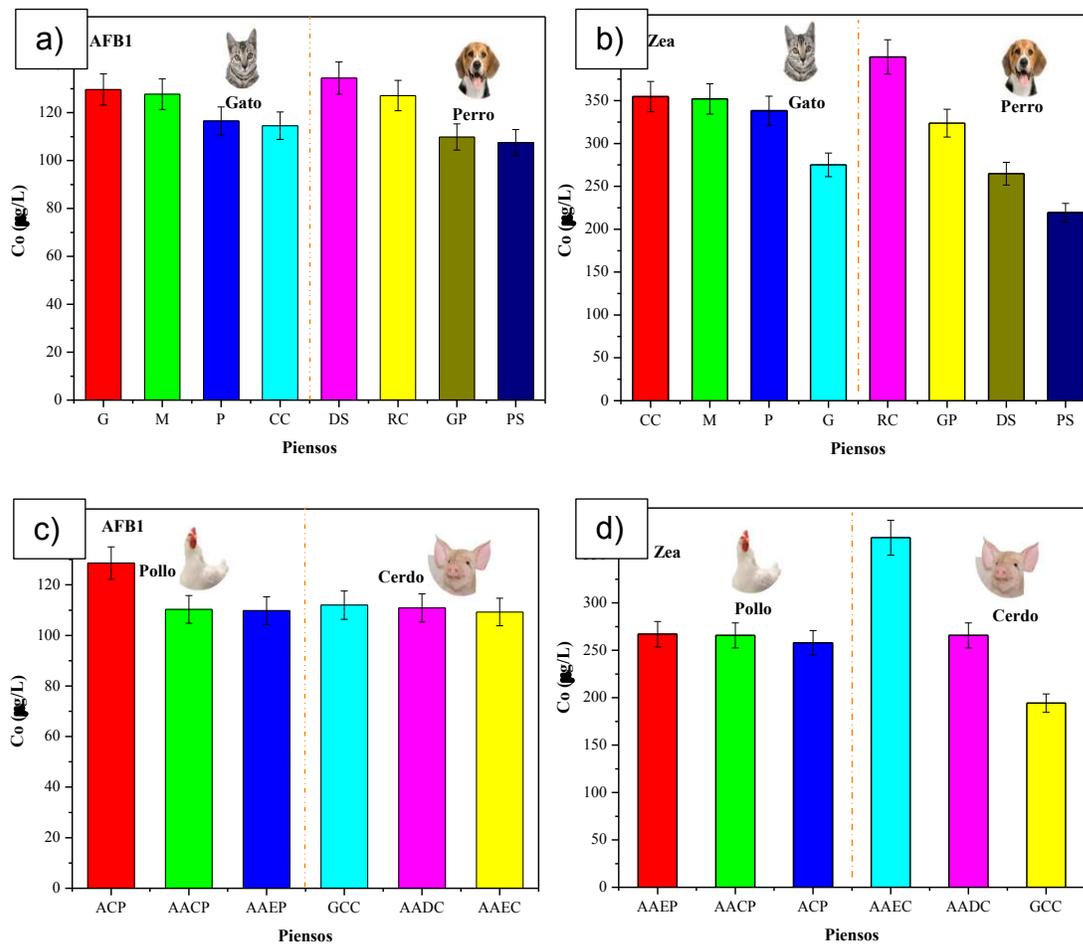


Figura 3.33. Niveles de concentración de AFB1 a,c) y Zea b,d) en piensos de gatos, perros, pollos y cerdos.

3.10.1. Adsorción de AFB1 en piensos a pH de 3.5.

A través de la determinación de la concentración de AFB1 en los 14 piensos alimenticios (Gato, Perro, Pollo y Cerdo) de diferentes marcas comerciales, se obtuvieron las siguientes concentraciones 354.75 a 275.17 µg/L, 400.94 a 219.27 µg/L, 266.93 a 257.86 µg/L y 368.76 a 194.29 µg/L para piensos de gato, perro, pollo y cerdo respectivamente, los estudios de adsorción se realizaron en función de la



cantidad de adsorbente utilizado (C180NpsCa, C180F y C180Q) entre 2.5 y 10 mg, en condiciones gástricas (pH=3.5 y T=37°C) [229].

Los resultados obtenidos muestran que en C180NpsCa los porcentajes de remoción de AFB1 para piensos de gatos oscilan de 48 a 56 % (Figura 3.34 a), mientras que al utilizar C180F oscilan de 11 a 40 % (Figura 3.34 b) y para el caso de C180Q la adsorción es de 21 a 46 % (Figura 3.34 c). De acuerdo con estos resultados, C180NpsCa es con quien se obtienen los mejores porcentajes de remoción de AFB1, este resultado puede deberse a que este material posee NpsCa, lo que favorece las interacciones electrostáticas entre el adsorbente y la AFB1.

Para los piensos para perro sucede algo similar debido a que el C180NpsCa es quien mejor porcentaje de remoción de AFB1 presenta de 47 a 62 % (Figura 3.34 d), mientras que el C180F remueve de 26 a 61 % (Figura 3.34 e) y el C180Q adsorbe de 26 a 47 % (Figura 3.34 f). Sin embargo, en los piensos para pollos se remueve de 44 a 62 % con C180NpsCa (Figura 3.34 g), seguido de 7 a 45 % con C180F (Figura 3.34 h) y de 29 a 46 % con C180Q (Figura 3.34 i). Lo anterior indica que el C180NpsCa remueve de manera eficiente las micotoxinas en condiciones gástricas, lo que puede ayudar a mitigar el daño hepático en los animales, en especial en los cerdos en donde el uso de C180NpsCa remueve de 42 al 54 % (Figura 3.34 j), seguido del C180F que remueve de 2 a 32 % (Figura 3.34 k), mientras que el C180Q adsorbe de 13 a 37 % (Figura 3.34 l). De acuerdo con los resultados de adsorción en piensos de gato, perro, pollo y cerdo en condiciones gástricas, el adsorbente C180NpsCa es quien presenta la mejor adsorción de AFB1.

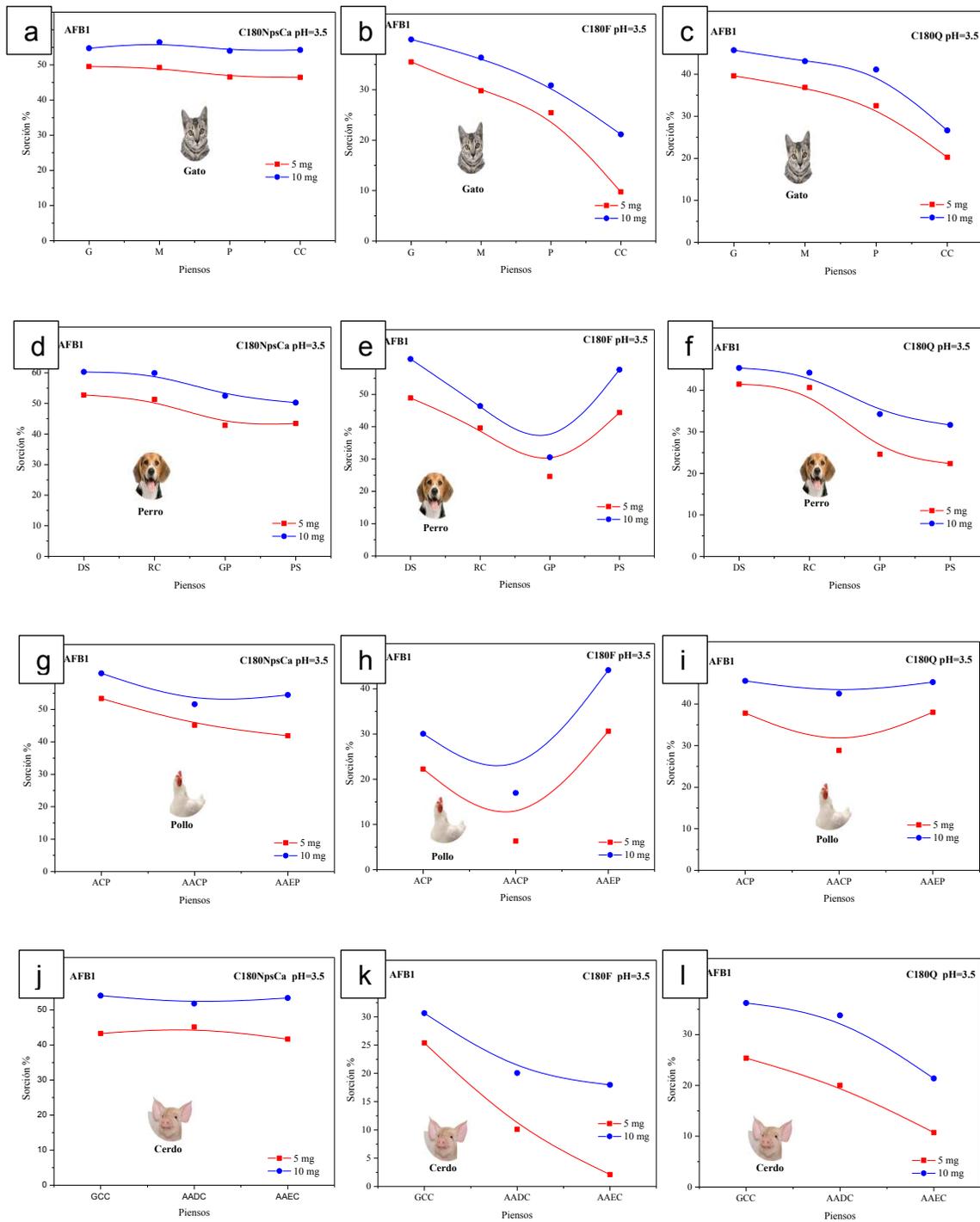


Figura 3.34. adsorción de AFB1 en piensos alimenticios con C180NpsCa, C180F y C180Q, en condiciones gástricas a pH=3.5.



3.10.2. Adsorción de AFB1 en piensos a pH=6.5

Para las pruebas de adsorción en condiciones intestinales a pH=6.5 y 37°C [230], se encontró que en los piensos para gato se remueve de 21 a 46 % al utilizar el C180NpsCa (Figura 3.35 a), seguido de C180F con porcentajes de adsorción de AFB1 de 7 a 23 % (Figura 3.35 b), mientras que C180Q remueve de 18 a 30 % (Figura 3.35 c). Para los piensos para perro se aprecia que al utilizar el C180NpsCa se obtienen porcentajes de adsorción de AFB1 de 22 a 47 % (Figura 3.35 d), seguido del C180F con porcentajes de 4 a 29 % (Figura 3.35 e) y al utilizar C180Q se obtiene una remoción de AFB1 de 14 a 32 % (Figura 3.35 f).

Para los piensos de pollo, C180NpsCa se observan porcentajes de 29 a 46 % (Figura 3.35 g) en comparación con el C180F que presenta porcentajes de remoción de 2 a 24 % y de 16 a 25 % para C180Q (Figura 3.35 h-i). Sin embargo, el proceso de adsorción de AFB1 en piensos de cerdo presenta porcentajes de 12 a 36 %, 4 a 17 % y 15 a 20 % para C180NpsCa, C180F y C180Q respectivamente (Figura 3.35 j-l). De igual forma se observa que el C180NpsCa es quien mejores porcentajes de adsorción de AFB1 presenta en comparación con C180F y C180Q.

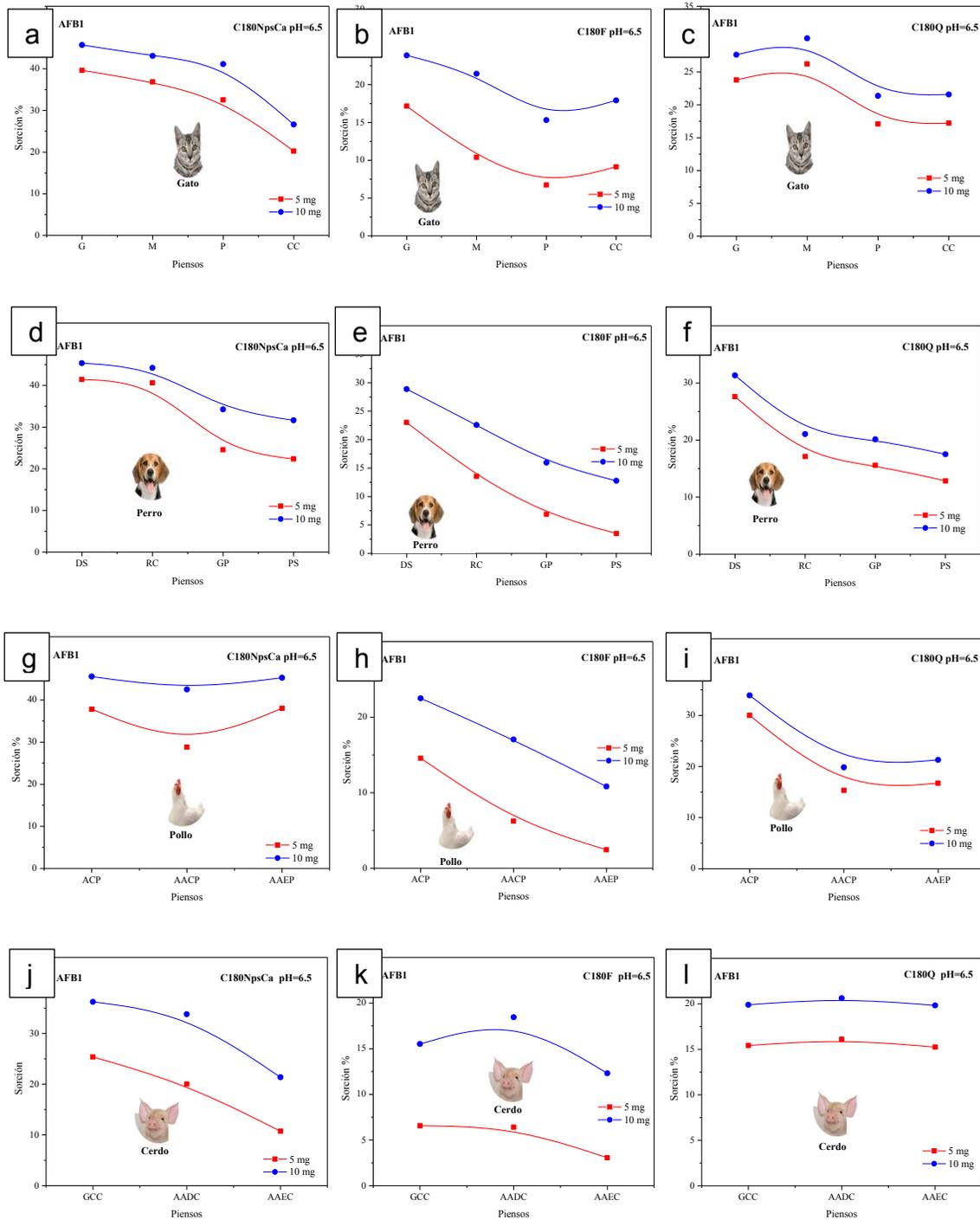


Figura 3.35. Adsorción de AFB1 en piensos alimenticios con C180NpsCa, C180F y C180Q, en condiciones intestinales a pH=6.5.

3.10.3. Adsorción de Zea en piensos a pH de 3.5.

A continuación, se presentan los resultados del proceso de adsorción en piensos alimentarios a condiciones gástricas ($\text{pH}=3.5$ y $T=37^{\circ}\text{C}$) en función de la dosis de cada adsorbente: C180NpsCa, C180F y C180Q utilizando de 2.5 a 10 mg [231]. En donde se observa que al utilizar C180NpsCa los porcentajes de remoción para piensos de gatos oscilan entre 38 a 56 % (Figura 3.36 a), mientras que los porcentajes de remoción al utilizar C180F son de 12 a 42 % (Figura 3.36 b), y para C180Q de 26 a 54 % (Figura 3.36 c), siendo C180NpsCa quien mejores porcentajes de remoción de Zea presenta, este comportamiento puede ser atribuido a que este material posee NpsCa lo que favorece las interacciones electrostáticas entre el adsorbente y Zea.

En los piensos para perro sucede algo similar debido a que el C180NpsCa es quien presenta el mejor porcentaje de remoción de Zea con 30 al 74 % (Figura 3.36 d), de adsorción, mientras que el C180F remueve de 11 a 57 % (Figura 3.36 e) y el C180Q adsorbe de 23 a 67 % (Figura 3.36 f). Sin embargo, en los piensos para pollos se remueve de 32 a 64 % con C180NpsCa (Figura 3.36 g), seguido de 2 a 44 % con C180F (Figura 3.36 h) y de 21 a 59 % con C180Q (Figura 3.36 i). Lo anterior indica que el C180NpsCa remueven de manera eficiente las micotoxinas en condiciones gástricas, lo que puede ayudar a mitigar el daño estrogénico en los animales en especial en los cerdos en donde el uso de C180NpsCa remueve de 31 al 66 % (Figura 3.36 j), seguido del C180F que remueve de 2 a 39 % (Figura 3.36 k), mientras que el C180Q adsorbe de 21 a 61 % (Figura 3.36 l). De acuerdo con los resultados de adsorción en piensos de gato, perro, pollo y cerdo en condiciones gástricas, el adsorbente C180NpsCa presenta la mejor eficiencia de adsorción de Zea.

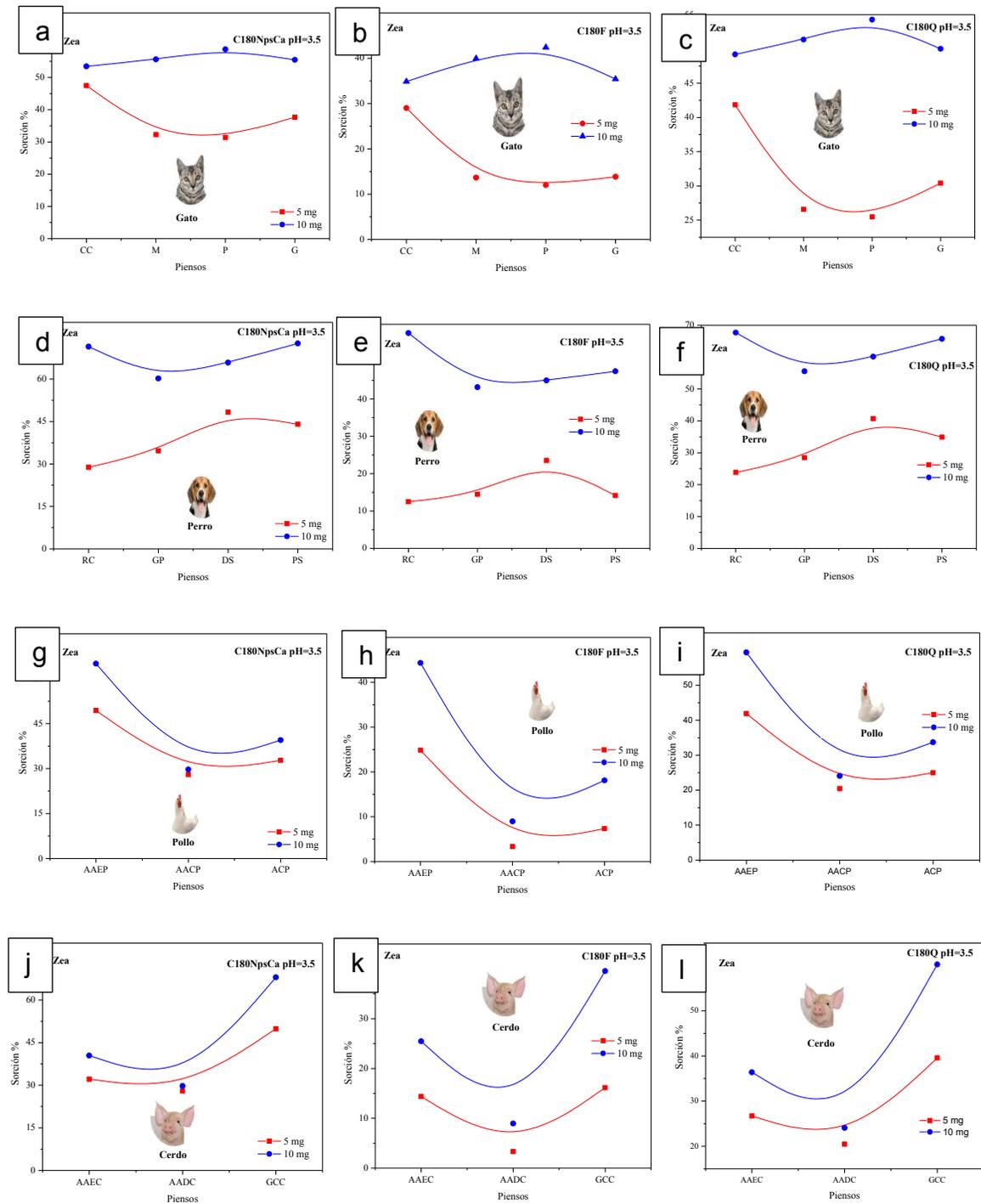


Figura 3.36. Adsorción de Zea en piensos alimenticios con C180NpsCa, C180F y C180Q a pH=3.5

3.10.4. Adsorción de Zea en piensos a pH=6.5

Se realizaron las pruebas de adsorción de Zea siguiendo la metodología del apartado anterior en función de la dosis de adsorbente de C180NpsCa, C180F y C180Q (2.5 y 10 mg) en condiciones intestinales a pH=6.5 y temperatura de sorción de 37°C [232]. Encontrándose que para los piensos para gato se remueve de 60 a 61 % al utilizar el C180NpsCa (Figura 3.37 a), seguido de C180F con porcentajes de adsorción de Zea de 35 a 45 % (Figura 3.37 b), mientras que el C180Q remueve de 48 a 59 % (Figura 3.37 c), cabe señalar que a diferencia de la adsorción a condiciones gástricas (apartado anterior) la adsorción de Zea en condiciones es mejor, esto se debe a que Zea en medios ácidos (pH>3.0) tiene una carga neutra mientras que a pH>6.5 es aniónica y por tanto se favorece el proceso de adsorción debido a las interacciones electrostáticas entre la superficie del adsorbente y la micotoxina (Zea).

En el caso de los piensos para perro se aprecia que al utilizar el C180NpsCa se obtienen porcentajes de adsorción de Zea de 75 a 80 % (Figura 3.37 d), seguido del C180F con porcentajes de 48 a 63 % (Figura 3.37 e) y al utilizar C180Q se obtiene una remoción de Zea de 56 a 74 % (Figura 3.37 f). Mientras que, para los piensos de pollo al utilizar el C180NpsCa el porcentaje de adsorción 36 a 73 % (Figura 3.37 g) en comparación con el C180F que presenta porcentajes de remoción de 11 a 59 % y de 21 a 66 % para C180Q (Figura 3.37 h-i). Sin embargo, el proceso de adsorción de Zea en piensos de cerdo presenta porcentajes de 32 a 77 %, 10 a 48 % y 20 a 69 % para C180NpsCa, C180F y C180Q respectivamente (Figura 3.37 j-l), observándose que C180NpsCa es quien mejores porcentajes de adsorción de Zea presenta en comparación con C180F y C180Q.

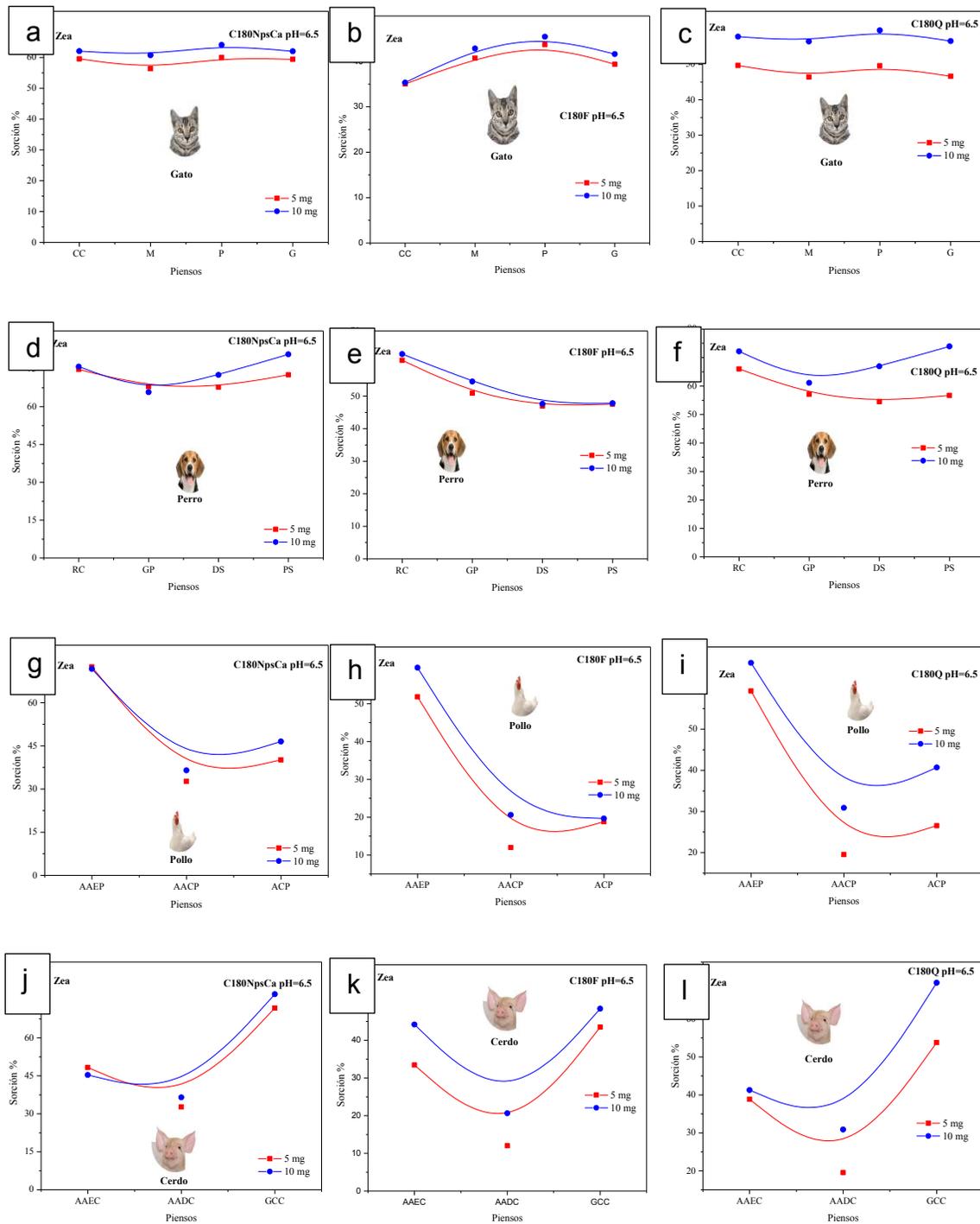


Figura 3.37. Adsorción de Zea en piensos alimenticios con C180NpsCa, C180F y C180Q a pH=6.5

3.11. Estudio antifúngico del hongo *Fusarium oxysporum* en musáceas.

Para realizar el análisis antifúngico se realizó un muestreo en una planta de plátano (musáceas) infectada con *Fusarium oxysporum*, de apariencia marchita, característica de la presencia del hongo [233]. Cuando dicha marchitez alcanza la zona vascular de las raíces laterales, ocurre la infección del rizoma, obstruyendo así los vasos xilemáticos e interfiriendo con la absorción de nutrientes y el transporte de agua hacia la parte superior (pseudotallo y hojas) [234], lo que genera la presencia de hifas en el pseudotallo provocando la muerte de la planta después de 3 semanas, liberándose así clamidosporas al suelo lo que infecta a otras plantaciones de plátano [235].

Debido a esta situación, se tomaron varias muestras de una planta de plátano macho proveniente de Paraíso Tabasco, la cual presentó coloración amarillenta-café en las hojas, el tallo y pseudotallo (Figura 3.38 a-c). En México se tiene registro de la presencia del hongo *Fusarium oxysporum f. sp. cubense*, raza tropical 4, considerado letal para las musáceas [236].

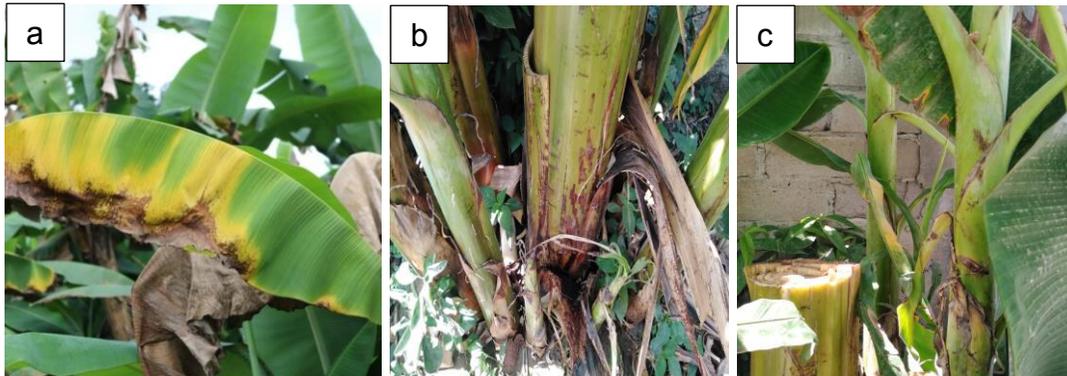


Figura 3.38. Planta de platano con marchitez en hojas a), tallo b) y pseudotallo c) provocado por la presencia del hongo *Fusarium oxysporum*.



Una vez recolectadas las muestras, se aisló el hongo *Fusarium oxysporum* y se realizaron los cultivos por duplicados en cajas petri, las cuales se dejaron incubar durante 7 días a 36 °C, observándose la presencia del hongo *Fusarium oxysporum spp.* el cual presentó coloración blanquilla con textura algodonosa [237] (Figura 3.39 a), de igual forma se observó la presencia de levaduras, las cuales tienen un olor similar al de la cerveza y que de acuerdo a lo reportado por Kwiatos y colaboradores cuando se tiene la presencia del hongo *Fusarium oxysporum* también es posible encontrar *Saccharomyces cerevisiae* [238], esto se debe a que el hongo *Fusarium oxysporum* posee monooxigenasas del citocromo P450 que producen ácidos grasos omega hidroxilados los cuales forman parte de la estructura química de la levadura de la cerveza *Saccharomyces cerevisiae* [239].

Posteriormente se realizaron nuevos cultivos, esta vez aislando el hongo de la levadura (Figura 3.39 b-c) y enseguida se realizaron las pruebas antifúngicas del hongo *Fusarium oxysporum spp.* Se analizó la morfología del hongo y de la levadura, por medio de un microscopio óptico a una amplificación de 40x, con el propósito de observar las hifas, conidios, macroconidios del hongo *Fusarium oxysporum spp.* y blastoconideas de las levaduras *Saccharomyces cerevisiae*.

Se observó que el hongo *Fusarium oxysporum spp.* presenta hifas y clamidosporas en forma de red [240] (Figura 3.39 d-f), en las que a 100x se puede observar la presencia de hifas con esporas del hongo *Fusarium oxysporum spp.* (Figura 3.39 g-h), dicha morfología coincide con lo reportado por Paparu y colaboradores [241]. Mientras que la morfología de la levadura *Saccharomyces cerevisiae* presenta aglomerados de blastoconideas [242] (Figura 3.39 i).

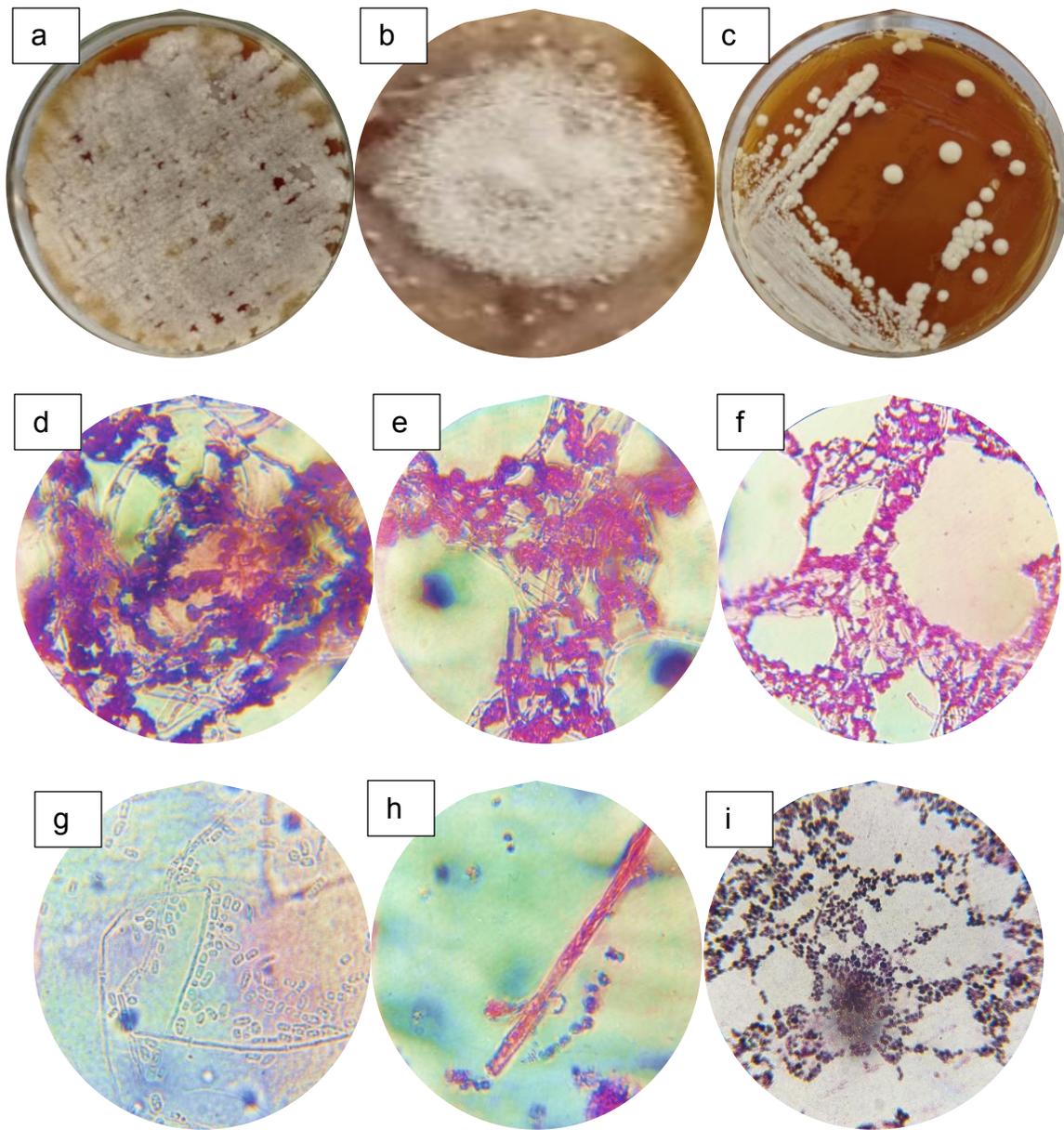


Figura 3.39. Aislamiento del hongo *Fusarium Oxysporum* a-b) y levadura *Saccharomyces cerevisiae* c), morfología del hongo d-h) y levadura i).

Después de identificar la presencia del hongo *Fusarium Oxysporum* se realizaron diferentes pruebas antifúngicas con extractos de *Citrus tangerina*, *Santolina*, Eucaliptos (*Globulus*, *Cinerea* y *Leaves*) y un mix de estos extractos, que también se



combinaron con nanopartículas de calcio (NpsCa) y de plata (NpsAg), dichas pruebas se dejaron en incubación durante 7 días. La Figura 3.40 muestra a los extractos de manera individual y con NpsCa en donde se observa que estos mostraron baja inhibición del hongo *Fusarium oxysporum* debido a que el hongo creció cerca o por encima del disco que contenía dichos extractos con las NpsCa.

Las NpsCa presentaron un porcentaje de inhibición del hongo *Fusarium oxysporum* del $34.29 \% \pm 0.17$, mientras que el extracto de *Citrus tangerina* fue del $21.43 \% \pm 0.11$ (Figura 3.40 a), seguido del mix de extractos con $34.29 \% \pm 0.17$ y Santolina *chamaecyparissus* con $22.86 \% \pm 0.11$ (Figura 3.40 b), mientras que con los Eucaliptos *globulus* y *cinérea* (Figura 3.40 c) se obtuvieron porcentajes de inhibición del $45.71 \% \pm 0.23$ y $37.43 \% \pm 0.19$, seguido del Eucalipto *leaves* y la *Citrus tangerina* con NpsCa (Figura 3.40 d) con $60.86 \% \pm 0.30$ y $33.57 \% \pm 0.17$, mix de extractos con NpsCa de $51.86 \% \pm 0.26$ y Santolina *chamaecyparissus* con NpsCa de $42.43 \% \pm 0.21$ (Figura 3.40 e), mientras que los Eucaliptos *globulus* con NpsCa y *cinérea* con Npsca (Figura 3.40 f) obtuvieron porcentajes de inhibición del $44.43 \% \pm 0.22$ y $43.71 \% \pm 0.22$ respectivamente, seguido del Eucalipto *leaves* con NpsCa y un blanco con agua desionizada de $47.86 \% \pm 0.24$ y $15.1 \% \pm 0.15$ (Figura 3.40 g).

Sin embargo, al utilizar NpsAg combinadas con los extractos, el porcentaje de inhibición se incrementó significativamente, siendo de $100 \% \pm 0.48$ para la *Citrus tangerina* con NpsAg y del $92.14 \% \pm 0.46$ para el mix de extractos con NpsAg (Figura 3.40 h), mientras que para la *Santolina chamaecyparissus* con NpsAg y el Eucalipto *globulus* con NpsAg fueron del $85.71 \% \pm 0.43$ y $84.71 \% \pm 0.42$ respectivamente (Figura 3.40 i), seguido del Eucalipto *cinerea* con NpsAg y Eucalipto *leaves* con NpsAg con $85.6 \% \pm 0.46$ y $100 \% \pm 0.47$ respectivamente (Figura 3.40 j), seguido de las NpsAg y NpsCa-Ag con porcentajes de inhibición del $87.14 \% \pm 0.44$ y $85.71 \% \pm 0.43$ (Figura 3.40 k). Con los resultados obtenidos, se observa que la *Citrus tangerina* y el Eucalipto *leaves* combinados con NpsAg tienen una eficiencia de inhibición del hongo *Fusarium oxysporum* del 100% similar a lo reportado por Zabka y colaboradores [243] en el cual utilizaron el extracto de *Pimienta dioica* como inhibidor.

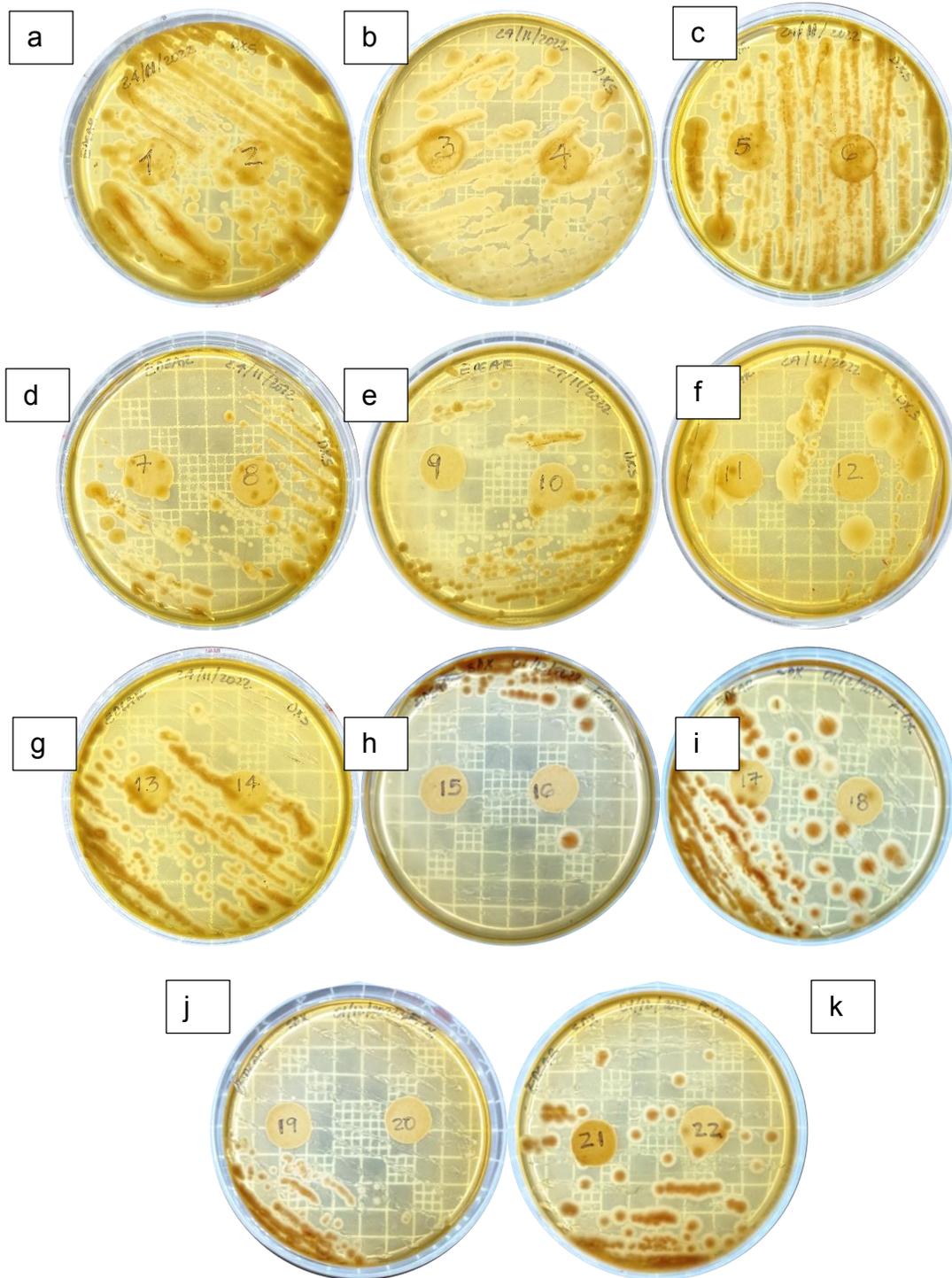


Figura 3.40. Pruebas antifúngicas con extractos y combinaciones con nanopartículas de Ca y Ag.



En la Tabla 3.12 se presentan los porcentajes de inhibición del hongo *Fusarium oxysporum* utilizando, los extractos de *Citrus tangerina*, *Santolina*, Eucaliptos (*Globulus*, *Cinerea* y *Leaves*), mix de estos extractos y la combinación con nanopartículas de calcio (NpsCa) y de plata (NpsAg), en comparación con los extractos y las NpsAg que han sido reportadas en la literatura. En el cual se observa que la utilización de los extractos de la *Citrus tangerina* y el Eucalipto *leaves* con NpsAg es una opción viable en el tratamiento antimicóticos del *Fusarium oxysporum*, debido a 100 % de inhibición del hongo patógeno, en comparación con lo reportado en la literatura. Además de ser sustentable al utilizar extractos naturales de hojas que se almacenan como basura en el suelo.

Tabla 3.12. Comparación de los porcentajes de inhibición del hongo *Fusarium oxysporum* utilizando sustratos y nanopartículas.

Extractos utilizados	% Inhibición del hongo <i>Fusarium</i>	Referencias
<i>N. cataria</i>	97.86 ± 0.05	
<i>P. dioica</i>	100 ± 0.05	[243]
Thymus vulgaris	98.4 ± 0.05	
<i>Syzygium aromaticum</i>	97.3 ± 0.01	[244]
<i>Larrea tridentata</i>	92.7 ± 0.01	
<i>Chenopodium quinoa</i>	50.0 ± 0.05	[245]
NpsAg-60 mg/L	39.04 ± 0.76	
NpsAg-90 mg/L	37.28 ± 0.11	[246]
NpsAg-120 mg/L	21.05 ± 3.95	
<i>Citrus tangerina</i>	21.43 ± 0.11	
<i>Santolina chamaecyparissus</i>	22.86 ± 0.11	
<i>Eucalyptus globulus</i>	45.71 ± 0.23	
<i>Eucalyptus cinérea</i>	37.43 ± 0.19	
<i>Eucalyptus leaves</i>	60.86 ± 0.30	
Mix de extractos	34.29 ± 0.17	
NpsCa	34.29 ± 0.17	
<i>Citrus tangerina</i> -NpsCa	33.57 ± 0.17	
<i>Santolina chamaecyparissus</i> -NpsCa	42.43 ± 0.21	
<i>Eucalyptus globulus</i> -NpsCa	44.43 ± 0.22	
<i>Eucalyptus cinérea</i> -NpsCa	43.71 ± 0.22	Este trabajo
<i>Eucalyptus leaves</i> -NpsCa	47.86 ± 0.24	
Mix de extractos-NpsCa	51.86 ± 0.26	
NpsAg	87.14 ± 0.44	
<i>Citrus tangerina</i> - NpsAg	100 ± 0.48	
<i>Santolina chamaecyparissus</i> - NpsAg	85.71 ± 0.43	
<i>Eucalyptus globulus</i> - NpsAg	84.71 ± 0.42	
<i>Eucalyptus cinérea</i> - NpsAg	85.6 ± 0.46	
<i>Eucalyptus leaves</i> - NpsAg	100 ± 0.47	
Mix de extractos-NpsAg	92.14 ± 0.46	
NpsCa-Ag	85.71 ± 0.43	



4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Los resultados mostraron que se pueden obtener biocarbones con nanopartículas de calcio de manera natural, a partir del proceso de pirolisis utilizando una temperatura de 600 °C en la cáscara de *Citrus tangerina*, el cual al ser activado físicamente con vapor de agua propicia la formación de calcitas en superficie, de acuerdo con el análisis morfológico SEM, mientras que al modificar químicamente con Dodecil dimetil betaina la morfología presenta agujas de NaCl.

De acuerdo con el proceso de adsorción de AFB1 y Zea en sistema individual y binario, el biocarbón con nanopartículas de calcio es quien mejor remueve estas micotoxinas en fase acuosa, seguido del biocarbón activado físicamente y modificado químicamente, cabe mencionar que de acuerdo con los ajustes a los modelos matemáticos tanto de cinéticas como de isothermas de adsorción puede ocurrir quimisorción y fisorción, por lo cual se propusieron mecanismos de remoción de estas micotoxinas tomando en cuenta los ajustes matemáticos, la presencia de grupos funcionales FTIR y estados energéticos XPS.

De igual forma en este estudio también se analizaron 14 muestras de piensos de diferentes marcas comerciales encontrándose la presencia de ambas micotoxinas. Por lo cual se realizaron las pruebas de adsorción con 5 y 10 mg de cada adsorbente simulando las condiciones gastrointestinales, encontrándose que al incrementar la dosis de adsorbente el proceso de adsorción se ve favorecido, por lo cual los biocarbones pueden ser utilizados como aditivos en la elaboración de los piensos alimenticios. Por otro lado, se realizaron pruebas de inhibición fúngica del *Fusarium oxysporum* encontrándose que al utilizar los extractos de Eucalipto leaves y *Citrus tangerina* con NpsAg se tienen porcentajes de inhibición del 100 % en comparación con los demás extractos utilizados en este trabajo. Para estudios futuros, se recomienda realizar un estudio bioquímico de ADN para corroborar la especie del hongo *Fusarium oxysporum*.



5. FUENTES CONSULTADAS

- [1] Smith, M.-C., Madec, S., Coton, E., & Hymery, N. (2016). Natural Co-Occurrence of Mycotoxins in Foods and Feeds and Their in vitro Combined Toxicological Effects. *Toxins*, 8(4), 94. doi:10.3390/toxins8040094
- [2] Zhang, L., Dou, X. W., Zhang, C., Logrieco, A. F., & Yang, M. H. (2018). A review of current methods for analysis of mycotoxins in herbal medicines. *Toxins*, 10(2).
- [3] Duarte S.C., Salvador Ná., Machado F., Costa E., Almeida A., Silva L.J.G., Pereira André.M.P.T., Lino C. & Pena A. (2020) Mycotoxins in teas and medicinal plants destined to prepare infusions in Portugal, *Food Control*.
- [4] Cowgera. C., Ward T.J., Nilssonb. K., Arellano. C., McCormick S. P., Mark Busman. (2020). Regional and field-specific differences in *Fusarium* species and mycotoxins associated with blighted North Carolina wheat. *International Journal of Food Microbiology*. Vol. 323:108594.
- [5] G. S. Shephard. (2009) Aflatoxin analysis at the beginning of the twenty-first century. *Anal. Bioanal. Chem*. Vol. 395; 1215-1214.
- [6] A. Zinedine, J.M. Soriano, J.C. Moltó, J. Mañes. (2007). Review on the toxicity, occurrence, metabolism, detoxification, regulations and intake of zearalenone: an oestrogenic mycotoxin, *Food Chem. Toxicol*. Vol. 45;1–18.
- [7] F. Minervini, A. Giannoccaro, A. Cavallini, A. Visconti. (2005). Investigations on celular proliferation induced by zearalenone and its derivatives in relation to the estrogenic parameters, *Toxicol. Lett*. Vol. 159; 272–283.
- [8] Ferrigo, D., Raiola, A., Causin, R., (2016). *Fusarium* toxins in cereals: occurrence, legislation, factors promoting the appearance and their management. *Molecules* 21, 627.
- [9] Mandal, P., Rai, A., Mishra, S., Tripathi, A., Das, M. (2018). Mutagens in Food, in: Kumar, A., Dobrovolsky, V., Shanker, A.D.R. (Eds.), *Mutagenicity: Assays and Applications*. Academic Press, Massachusetts, pp. 133-160.



- [10] Karaman EF, Zeybel M, Ozden S. (2020). Evaluation of the epigenetic alterations and gene expression levels of HepG2 cells exposed to zearalenone and α -zearalenol, *Toxicology Letters*.
- [11] B. Bi, J. Bao, G. Xi, Y. Xu, L. Zhang. (2018). Determination of multiple mycotoxin residues in *Panax ginseng* using simultaneous UPLC-ESI-MS/MS, *J. Food Saf.* Vol.12; 458.
- [12] G. Ren, Y. Hu, J. Zhang, L. Zou, G. Zhao. (2018). Determination of multi-class mycotoxins in tartary buckwheat by ultra-fast liquid chromatography coupled with triple quadrupole mass spectrometry, *Toxins (Basel)* Vol. 10; 28.
- [13] Eskola, M., Kos, G., Elliott, C. T., Hajšlová, J., Mayar, S., & Krska, R. (2020). Worldwide contamination of food-crops with mycotoxins: Validity of the widely cited “FAO estimate” of 25%. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 1–17. <https://doi.org/10.1080/10408398.2019.1658570>
- [14] Wu, N., Ou, W., Zhang, Z., Wang, Y., Xu, Q., & Huang, H. (2020). Recent advances in detoxification strategies for zearalenone contamination in food and feed. *Chin. J. Chem. Eng.* <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2020.11.011>
- [15] IQBAL, S. Z., ASI, M. R., NISAR, S., ZIA, K. M., JINAP, S., & MALIK, N. (2016). A Limited Survey of Aflatoxins and Zearalenone in Feed and Feed Ingredients from Pakistan. *J. Food Prot.* 79(10), 1798–1801. <https://doi.org/10.4315/0362-028x.jfp-16-091>
- [16] Bryden, W. L. (2012). Mycotoxin contamination of the feed supply chain: Implications for animal productivity and feed security. *Animal Feed Science and Technology*, 173(1-2), 134–158. <https://doi.org/10.1016/j.anifeedsci.2011.12>.
- [17] Zielonka, Ł., Gajęcka, M., Lisieska-Żołnierczyk, S., Dąbrowski, M., & Gajęcki, M. T. (2020). The Effect of Different Doses of Zearalenone in Feed on the Bioavailability of Zearalenone and Alpha-Zearalenol, and the Concentrations of Estradiol and Testosterone in the Peripheral Blood of Pre-Pubertal Gilts. *Toxins*, 12(3), 144. <https://doi.org/10.3390/toxins12030144>
- [18] Riberi, W. I., Tarditto, L. V., Zon, M. A., Arévalo, F. J., & Fernández, H. (2018). Development of an electrochemical immunosensor to determine zearalenone in



- maize using carbon screen printed electrodes modified with multi-walled carbon nanotubes/polyethyleneimine dispersions. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 254, 1271–1277. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.07.113>
- [19] Sweeney, M. (1998). Mycotoxin production by *Aspergillus*, *Fusarium* and *Penicillium* species. *International Journal of Food Microbiology*, 43(3), 141–158. [https://doi.org/10.1016/s0168-1605\(98\)00112-3](https://doi.org/10.1016/s0168-1605(98)00112-3)
- [20] Mao, J., Lv, G., & Zhou, R. (2019). Effect of acid-treated and hexadecyltrimethylammonium bromide–modified montmorillonites on adsorption performance of mycotoxins. *Environmental Science and Pollution Research*. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-07118-2>
- [21] Tzou, Y.-M., Chan, Y.-T., Chen, S.-E., Wang, C.-C., Chiang, P.-N., Teah, H. Y., Liu, Y.-T. (2019). Use 3-D tomography to reveal structural modification of bentonite-enriched clay by nonionic surfactants: Application of organo-clay composites to detoxify aflatoxin B1 in chickens. *Journal of Hazardous Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.04.084>
- [22] Wang, G., Xu, J., Sun, Z., & Zheng, S. (2020). Surface Functionalization of Montmorillonite with Chitosan and Role of Surface Properties on Its Adsorptive Performance: A Comparative Study on Mycotoxins Adsorption. *Langmuir*. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b03673>
- [23] Muñoz-Solano, B., & González-Peñas, E. (2020). Mycotoxin Determination in Animal Feed: An LC-FLD Method for Simultaneous Quantification of Aflatoxins, Ochratoxins and Zearalenone in This Matrix. *Toxins*, 12(6), 374. <https://doi.org/10.3390/toxins12060374>
- [24] Olivares, B. O., Rey, J. C., Lobo, D., Navas-Cortés, J. A., Gómez, J. A., & Landa, B. B. (2021). *Fusarium* Wilt of Bananas: A Review of Agro-Environmental Factors in the Venezuelan Production System Affecting Its Development. *Agronomy*, 11(5), 986. <https://doi.org/10.3390/agronomy11050986>
- [25] Thangavelu, R., Saraswathi, M. S., Uma, S., Loganathan, M., Backiyarani, S., Durai, P., Raj, E. E., Marimuthu, N., Kannan, G., & Swennen, R. (2021). Identification of sources resistant to a virulent *Fusarium* wilt strain (VCG 0124)



- infecting Cavendish bananas. *Scientific Reports*, 11(1).
<https://doi.org/10.1038/s41598-021-82666-7>
- [26] A.L. Manizan, M. Oplatowska-Stachowiak, I. Piro-Metayer, K. Campbell, R. Koffi-Nevry, C. Elliott, D. Akaki, D. Montet, C. Brabet. (2018). Multi-mycotoxin determination in rice, maize and peanut products most consumed in Côte d'Ivoire by UHPLC-MS/MS, *Food Control*. Vol. 87; 22–30.
- [27] Smith J, Hacking A. (1983). *Fungal toxicity. The filamentous fungi*. London: Arnold EV. 238-64.
- [28] Hussein HS, Brasel JM. (2001). Toxicity, metabolism, and impact of mycotoxins on humans and animals. *Toxicology* ; Vol. 167: 101- 34.
- [29] Mirocha C, Pathre S, Christensen, C. (1978). *Micotoxins: Economic microbiology*. London: Academic Press. 468-83.
- [30] Hesseltine C, Sorrenson W, Smith M. (1970). Taxonomic studies of the aflatoxin producing strains in the *Aspergillus flavus* group. *Micología*: 123-32.
- [31] Nasir, N.N.M.; Ho, C.-L.; Lamasudin, D.U.; Saidi, N.B. (2020). Nitric oxide improves tolerance to *Fusarium oxysporum* f. sp. *ubense* Tropical Race 4 in banana. *Physiological and Molecular Plant Pathology*, 111(), 101503–. doi:10.1016/j.pmpp.2020.101503
- [32] Kabak, B., Dobson, A.D., Var, I. (2006). Strategies to prevent mycotoxin contamination of food and animal feed: a review. *Crit Rev Food Sci Nutr*. 46(8), 593-619.
- [33] Kabak, B., (2009). The fate of mycotoxins during thermal food processing. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 89, 549-554.
- [34] G. S. Shephard. (2009). Aflatoxin analysis at the beginning of the twenty-first century. *Anal. Bioanal. Chem*. Vol. 395; 1215-1214.
- [35] European Pharmacopoeia 6.0. "01/2008:20818. Determination of Aflatoxin B1 in herbal drugs", Pag. 256-257.
- [36] M. W. Trucksess, A. E. (2002). Pohland, *Methods and method evaluation for mycotoxins*. *Molecular Biotechnology* Vol. 22; 287-292.



- [37] Gao, H. P., & Yoshizawa, T. (1997). Further study on *Fusarium* mycotoxins in corn and wheat from a high-risk area for human esophageal cancer in China. *Mycotoxins*, 45, 51–55.
- [38] J.M. Soriano del Castillo. (2007). “Micotoxinas en alimentos”. Díaz de Santos, Madrid.
- [39] Adebo, O.A., Njobeh, P.B., Gbashi, S., Nwinyi, O.C., & Mavumengwana., V. (2017). Review on microbial degradation of aflatoxins. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr*, 57, 3208-3217
- [40] Materese, F., Sarrocco, S., Gruber, S., Seidl-Seiboth, V., & Vannacci, G. (2012). Biocontrol of *Fusarium* head blight: Interactions between *Trichoderma* and mycotoxigenic *Fusarium*. *Microbiology*, 158, 98-106.
- [41] Perveen, K., & Bokhari, N.A. (2012). Antagonistic activity of *Trichoderma harzianum* and *Trichoderma viride* isolated from soil of date palm field against *Fusarium oxysporum*. *Afr. J. Microbiol. Res.*, 6, 3348-3353.
- [42] S. Kondela, K. Soos, J. Sonar, G. Biro. (1990). *Acta Alimentaria*. Vol.19 229.
- [43] Pestka, J. J., Islam, Z., & Amuzie, C. J. (2008). Immunochemical assessment of deoxynivalenol tissue distribution following oral exposure in the mouse. *Toxicology Letters*, 178(2), 83–87. doi:10.1016/j.toxlet.2008.02.005
- [44] Biscoto, G. L., Salvato, L. A., Alvarenga, É. R., Dias, R. R. S., Pinheiro, G. R. G., Rodrigues, M. P., Pinto, P. N., Freitas, R. P., Keller, K. M. (2022). Mycotoxins in Cattle Feed and Feed Ingredients in Brazil: A Five-Year Survey. *Toxins*, 14, 552. <https://doi.org/10.3390/toxins14080552>
- [45] Kolawole, O., Graham, A., Donaldson, C., Owens, B., Abia, W.A., Meneely, J., Alcorn, M.J., Connolly, L., Elliott, C.T. (2020). Low Doses of Mycotoxin Mixtures below EU Regulatory Limits Can Negatively Affect the Performance of Broiler Chickens: A Longitudinal Study. *Toxins*, 12, 433. <https://doi.org/10.3390/toxins12070433>
- [46] Bidabadi, Siamak Shirani; Sijun, Zheng (2018). Banana *Fusarium* wilt (*Fusarium oxysporum* f. sp. *cubense*) Control and Resistance, in the Context of Developing



- Wilt-resistant Bananas Within Sustainable Production Systems. Horticultural Plant Journal, S2468014118301948–. doi:10.1016/j.hpj.2018.08.001
- [47] Lixiang Cao; Zhiqi Qiu; Xin Dai; Hongming Tan; Yongcheng Lin; Shining Zhou (2004). Isolation of Endophytic Actinomycetes From Roots and Leaves of Banana (*Musa Acuminata*) Plants and Their Activities Against *Fusarium oxysporum* f. sp. *cubense*. , 20(5), 501–504. doi:10.1023/b:wibi.0000040406.30495.48
- [48] R. Morpurgo; S. V. Lopato; R. Afza; F. J. Novak (1994). Selection parameters for resistance to *Fusarium oxysporum* f. sp. *cubense* race 1 and race 4 on diploid banana (*Musa acuminata* Colla). , 75(1-2), 121–129. doi:10.1007/bf00024539
- [49] Snelders, E., van der Lee, H. A. L., Kuijpers, J., Rijs, A. J. M. M., Varga, J., Samson, R. A., Mellado, E., Donders, A. R., Melchers, W. J. G., & Verweij, P. E. (2008). Emergence of Azole Resistance in *Aspergillus fumigatus* and Spread of a Single Resistance Mechanism. *PLoS Medicine*, 5(11), e219. doi:10.1371/journal.pmed.0050219
- [50] Klich MA. (2002). Identification of Common *Aspergillus* Species. First edition. Centraalbureau voor Schimmelcultures, Utrecht. The Netherlands. 166p.
- [51] Z. Yu, L. Zhang, D. Wu, F. Liu. (2005). Anti-apoptotic action of zearalenone in MCF-7 cells, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* Vol. 62; 441–446.
- [52] Al-Hatmi, Abdullah M.S.; Bonifaz, Alexandro; Ranque, Stephane; de Hoog, G. Sybren; Verweij, Paul. E.; Meis, Jacques F. (2017). Current antifungal treatment of fusariosis. *International Journal of Antimicrobial Agents*, S0924857917302662–. doi:10.1016/j.ijantimicag.2017.06.017
- [53] Z. Yan, L. Wang, J. Wang, Y. Tan, D. Yu, X. Chang, Y. Fan, D. Zhao, C. Wang, M. De Boevre, S. De Saeger, C. Sun, A. Wu. (2018). A QuEChERS-based liquid chromatography tandem mass spectrometry method for the simultaneous determination of nine zearalenone-like mycotoxins in pigs, *Toxins (Basel)* Vol. 10; 129.



- [54] Iheanacho, Henry E.; Njobeh, Patrick B.; Dutton, Francis M.; Steenkamp, Paul A.; Steenkamp, Lucia; Mthombeni, Julian Q.; Daru, Barnabas H.; Makun, Anthony H. (2014). Morphological and molecular identification of filamentous *Aspergillus flavus* and *Aspergillus parasiticus* isolated from compound feeds in South Africa. *Food Microbiology*, 44(), 180–184. doi:10.1016/j.fm.2014.05.019
- [55] Yun-Tae Kim, Sararat Monkhang, Yong Seong Lee, & Kil Yong Kim. (2019). Effects of *Lysobacter antibioticus* HS124, an effective biocontrol agent against *Fusarium graminearum*, on crown rot disease and growth promotion of wheat. *Canadian Journal of Microbiology*. 65(12): 904-912. <https://doi.org/10.1139/cjm-2019-0285>
- [56] FAO. (2017). Global programme on banana *Fusarium* wilt disease: Protecting banana production from the disease with focus on tropical race 4 (TR4). FAO, Rome, ITA. <http://www.fao.org/3/a-i7921e.pdf> (accessed Dec. 3, 2018).
- [57] Zheng, S.J., F.A. García-Bastidas, X. Li, L. Zeng, T. Bai, S. Xu, K. Yin, H. Li, G. Fu, Y. Yu, L. Yang, H.C. Nguyen, B. Douangboupha, A.A. Khaing, A. Drenth, M.F. Seidl, H.J.G. Meijer, & G.H.J. Kema. (2018). New geographical insights of the latest expansion of *Fusarium oxysporum* f. sp. *cubense* tropical race 4 into the greater Mekong subregion. *Front. Plant Sci*. 9:457. doi:10.3389/fpls.2018.00457
- [58] Bubici, G., Kaushal, M., Prigigallo, M., Gómez-lama, C., & Mercado-blanco, J. (2019) Biological control agents against *Fusarium* wilt of banana. *Front. Microbiol*. 10:616. doi:10.3389/fmicb.2019.00616
- [59] Sanchez Martinez, Jose David; Bueno, Monica; Alvarez, Gerardo; Tudela, Jose; Ibanez, Elena; Cifuentes, A. (2020). In-vitro neuroprotective potential of terpenes from industrial orange juice by-products.. *Food & Function*, 10.1039.D0FO02809F–. doi:10.1039/d0fo02809f
- [60] FAO. (2020). Prevención de la propagación y la introducción de la marchitez del banano por *Fusarium* Raza 4 tropical (R4T) - Guía para viajeros. Roma.



- [61] Evangelista-Martínez Z, Contreras-Leal EA, Corona-Pedraza LF and Gastelum-Martínez E. (2020). Biocontrol potential of *Streptomyces* sp. CACIS-1.5CA against phytopathogenic fungi causing postharvest fruit diseases. *Egyptian Journal of Biological Pest Control* 30: 117. <https://doi.org/10.1186/s41938-020-00319-9>
- [62] Xiong, X., Li, Y., Yuan, W., Lu, Y., Xiong, X., Li, Y., Liu, Y. (2019). Screen printed bipolar electrode for sensitive electrochemiluminescence detection of aflatoxin B1 in agricultural products. *Biosensors and Bioelectronics*, 111873.
- [63] Carvajal M, Berumen J, and Guardado EM. (2013). The presence of aflatoxin B - FAPY adduct and human 1 papilloma virus in cervical smears from cancer patients in Mexico. *Food Additives & Contaminants: Part A: Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment*. Vol. 29:258-268.
- [64] Moudgil V, Redhu D, Dhanda S, and Singh J. (2013). A review of molecular mechanisms in the development of hepatocellular carcinoma by aflatoxin and hepatitis B and C viruses. *Journal of Environmental Pathology, Toxicology and Oncology*. Vol. 32:165-175.
- [65] Yunus, A.W.; Razzazi-Fazeli, E.; Böhm, J. (2011). Aflatoxin B1 in affecting broiler's performance, immunity, and gastrointestinal tract: A review of history and contemporary issues. *Toxins*. Vol. 3. 566–590.
- [66] Food and Agriculture Organization (FAO). (2004). *Worldwide Regulations for Mycotoxins in Food and Feed in 2003*; FAO Food and Nutrition Paper 81; Food and Agriculture Organization of the United Nations: Rome, Italy.
- [67] Raza, R. (2006). Occurrence of aflatoxin M1 in the milk marketed in the city of Karachi, Pakistan. *J. Chemical Soc. Pakistan*. Vol. 28, 155–157.
- [68] C.P. Wild, P.C. Turner. (2002). The toxicology of aflatoxins as a basis for public health decisions, *Mutagenesis* 17 (6).
- [69] H. Møller, E. Heseltine, H. Vainio. (1995). Working group report on schistosomes, liver flukes and *Helicobacter pylori*, *Int. J. Cancer* 60 (5).



- [70] R.A. Squire. (1981). Ranking animal carcinogens: a proposed regulatory approach, Science (New York, N.Y.). 214 (4523).
- [71] M.C. Kew. (2013). Aflatoxins as a cause of hepatocellular carcinoma, J. Gastrointestin. Liver. Dis. 22 (3).
- [72] EFSA. (2006). Opinion of the Scientific Panel on contaminants in the food chain related to Zearalenone as undesirable substance in animal feed, EFSA J. Vol. 1.
- [73] N.P. Keller, G. Turner, J.W. Bennett. (2005). Fungal secondary metabolism-from biochemistry to genomics, Nat. Rev. Microbiol. 3 (12).
- [74] F. Zhang, B. Liu, W. Sheng, Y. Zhang, Q. Liu, S. Li, S. Wang. (2018). Fluoroimmunoassays for the detection of zearalenone in maize using CdTe/CdS/ZnS quantum dots, Food Chem. Vol. 255; 421–428.
- [75] F. Navarro-Villoslada, J.L. Urraca, M.C. Moreno-Bondi, G. Orellana. (2007). Zearalenone sensing with molecularly imprinted polymers and tailored fluorescent probes, Sens. Actuators B Chem. Vol. 121; 67–73.
- [76] Briones-Reyes, D., Gómez-Martínez, L., & Cueva-Rolón, R. (2007). Zearalenone contamination in corn for human consumption in the state of Tlaxcala, Mexico. Food Chemistry, 100(2), 693–698. doi:10.1016/j.foodchem.2005.10.027
- [77] W.I. Riberi, L.V. Tarditto, M.A. Zon, F.J. Arévalo, H. Fernández. (2018). Development of an electrochemical immunosensor to determine zearalenone in maize using carbon screen printed electrodes modified with multi-walled carbon nanotubes/polyethyleneimine dispersions, Sens. Actuators B Chem. Vol. 254; 1271–1277.
- [78] M.Z.M. Nasir, M. Pumera. (2014). Mycotoxins: simultaneous detection of zearalenone and citrinin by voltammetry on edge plane pyrolytic graphite electrode, Electroanalysis Vol. 26; 1901–1904.
- [79] Bennet, G. A., & Shotwel, O. L. (1979). Zearalenone in cereal grains. Journal of American Oil Chemists Society. Vol. 56; 812–819.



- [80] Erasmusson, A. F., Scahill, B. G., & West, D. M. (1994). Natural zearanol (a zearalanol) in the urine of pasture-fed animals. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. Vol. 42; 2721–2725.
- [81] Szuetz, P., Mesterhazy, A., Falkay, G. Y., & Bartok, T. (1997). Early telearche symptoms in children and their relation to zearalenona contamination in foodstuffs. *Cereal Research Communication*, 25, 429–436.
- [82] Gao, H. P., & Yoshizawa, T. (1997). Further study on *Fusarium* mycotoxins in corn and wheat from a high-risk area for human esophageal cancer in China. *Mycotoxins*, 45, 51–55.
- [83] Libro Blanco sobre Seguridad Alimentaria. Comisión de las Comunidades Europeas. Bruselas, 12-1-2000. COM (1999) 719 final.
- [84] Norma general para los contaminantes y las toxinas presentes en los alimentos y piensos, CODEX STAN 193-1995
- [85] Código de prácticas para reducir la Aflatoxina B1 presente en las materias primas y los piensos suplementarios para animales productores de leche, CAC/RCP 45-1997
- [86] Reglamento (CE) N° 1881/2006 por el que se fija el contenido máximo de determinados contaminantes en los productos alimenticios. DOUE L364 (2006) 5-24.
- [87] NOM-188-SSA1-2002, Productos y Servicios. Control de aflatoxinas en cereales para consumo humano y animal
- [88] Gromadzka, K., Waśkiewicz, A., Goliński, P., & Świetlik, J. (2009). Occurrence of estrogenic mycotoxin – Zearalenone in aqueous environmental samples with various NOM content. *Water Research*, 43(4), 1051–1059. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.11.042>



- [89] Parker, M. E., Parker, J. A., Short, G., O'Connor, M. A., & Wittum, E. T. (2022). Salmonella detection in commercially prepared livestock feed and the raw ingredients and equipment used to manufacture the feed: A systematic review and meta-analysis. *Preventive Veterinary Medicine*, 198. <https://doi.org/10.1016/j.prevetmed.2021.105546>
- [90] Fink-Gremmels, J. (2012). Introduction to animal feed contamination. *Animal Feed Contamination*, 1–10. <https://doi.org/10.1533/9780857093615.1>
- [91] Foo, K.Y., Hameed, B.H. (2012). Porous structure and adsorptive properties of pineapple peel based activated carbons prepared via microwave assisted KOH and K₂CO₃ activation. *Microporous and Mesoporous Materials* Vol. 148; 191-195.
- [92] Brandt, R. K.; Hughes, M. R.; Bourget, L. P.; Truszkowska, K.; Greenler, R. G. (1993). The interpretation of CO adsorbed on Pt/SiO₂ of two different particle-size distributions. *Surface Science* 286 (1–2): 15-25
- [93] Kisliuk, P. (1957). The sticking probabilities of gases chemisorbed on the surfaces of solids. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 3 (1–2): 95-101.
- [94] Karim, N. A., Ramli, M. M., Ghazali, C. M. R., & Mohtar, M. N. (2019). Synthetic graphite production of oil palm trunk chip at various heating rate via pyrolysis process. *Materials Today: Proceedings*, 16, 2088–2095. doi :10.1016/j.matpr.2019.06.096
- [95] Kusy, J., Andel, L., Safarova, M., Vales, J., & Ciahotny, K. (2012). Hydrogenation process of the tar obtained from the pyrolysis of brown coal. *Fuel*, 101, 38–44. doi:10.1016/j.fuel.2011.08.016
- [96] De Souza, C. B., Nakagawa, M. A., Vargas, L. R., Hilário, R. B., Impère, A. G. D., Matsushima, J. T., & Gonçalves, E. S. (2019). Evolution of dielectric properties of thermally reduced graphene oxide as a function of pyrolysis temperature. *Diamond and Related Materials*. doi:10.1016/j.diamond.2019.01.015
- [97] Heredia Salgado, M. A., Coba S, J. A., & Tarelho, L. A. C. (2020). Simultaneous production of biochar and thermal energy using palm oil residual biomass as



- feedstock in an auto-thermal prototype reactor. *Journal of Cleaner Production*, 121804. doi:10.1016/j.jclepro.2020.121804
- [98] Sanchez-Monedero, M. A., Cayuela, M. L., Roig, A., Jindo, K., Mondini, C., & Bolan, N. (2018). Role of biochar as an additive in organic waste composting. *Bioresource Technology*, 247, 1155–1164. doi:10.1016/j.biortech.2017.09.193
- [99] Hu, N., Shu, T., Wu, Z., Liu, G., Li, Z., Zhao, Y., Huang, D. (2018). BS12-assisted flotation for the intensification of SNPs separation from CMP wastewater using a novel flotation column. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 344; 788–796.
- [100] Chen, P., Chai, X., Tian, M., Chen, W., Wan, S., Meng, Q., & Gao, Y. (2020). The Performance and Adsorption Mechanism of a Novel Collector, Dodecyl Dimethyl Betaine (BS-12), for the Flotation Separation of Ilmenite and Titanogite. *Minerals*, 10(2), 116. doi:10.3390/min10020116
- [101] Coats, A. W., & Redfern, J. P. (1963). Thermogravimetric analysis. A review. *The Analyst*, 88(1053), 906. doi:10.1039/an9638800906
- [102] Yacaman, J.M., Reyes Gasga, J. (1995). *Microscopia electrónica: una visión del Microcosmos*. Fondo de Cultura Económica. Vol. 1. 1-50
- [103] Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A. (2001). *Principios de Análisis Instrumental*. McGraw-Hill/interamericana de España, S.A.U. Aravaca Madrid. 577-605.
- [104] Kabata Pendias, A. (2011). *Trace elements in soils and plants*. 4th ed. Taylor and Francis Group, LLC. 287-304, 181-198 y 227-234.
- [105] Ratner, b. D.; Castner, d. G. (2009). *Surface Analysis – The Principal Techniques*, 2.a ed., Cap. 3, John C. Vickerman e Ian S. Gilmore (eds.), John Wiley & Sons, Ltd. Chichester.
- [106] Watts, J. F.; Wolstenholme, J. (2003). *An introduction to surface analysis by XPS and AES*, John Wiley & Sons, Ltd. Chichester.



- [107] Goswami, A. Raul, P.K. Purkait, M.K. (2012). Arsenic adsorption using copper (II) oxide nanoparticles. *Chemical Engineering Research and Design* . Vol. 90, 1387–1396.
- [108] Watanabe, H., & Seto, J. (1986). The Point of Zero Charge and the Isoelectric Point of γ -Fe₂O₃ and α -Fe₂O₃. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 59(9), 2683–2687. doi:10.1246/bcsj.59.2683
- [109] Olivelli, M. S., Schampera, B., Woche, S. K., Torres Sánchez, R. M., & Curutchet, G. A. (2017). Importance of the Hydration Degree in the Use of Clay–Fungal Biocomposites as Adsorbents for Uranium Uptake. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(10), 2824–2833. doi:10.1021/acs.iecr.6b04881
- [110] Ho, Y.-S., McKay, G. (2003). Sorption of dyes and copper ion onto biosorbentes. *Process Biochemistry* Vol. 38; 1047-1061.
- [111] Gaspard, J. P. (1982). Physisorption and Chemisorption. *Interfacial Aspects of Phase Transformations*, 103–118. doi:10.1007/978-94-009-7870-6_4
- [112] Antony, A., & Mitra, J. (2021). Refractive index-assisted UV/Vis spectrophotometry to overcome spectral interference by impurities. *Analytica Chimica Acta*, 1149, 238186. doi:10.1016/j.aca.2020.12.061
- [113] Wang, J., & Guo, X. (2020). Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. *Journal of Hazardous Materials*, 390, 122156. doi:10.1016/j.jhazmat.2020.122156
- [114] Lagergren, S. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *kungliga svenska vetenskapsakademiens. Handlingar*. Vol. 24, 1–39
- [115] Ho, Y.S. (2006). Review of second-order models for adsorption systems, *J Hazard Mater* 136 681-689.
- [116] Cheung, C.W., Porter, J.F. & McKay, G. (2000). Elovich equation and modified second-order equation for sorption of cadmium ions onto bone char. *J. Chem. Technol. Biotechnol*, 75: 963-970. [https://doi.org/10.1002/1097-4660\(200011\)75:11<963::AID-JCTB302>3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/1097-4660(200011)75:11<963::AID-JCTB302>3.0.CO;2-Z)



- [117] Kinniburgh, D. G. (1986). General purpose adsorption isotherms. *Environmental Science & Technology*, 20(9), 895–904. doi:10.1021/es00151a008
- [118] Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*. Vol. 40, 1361–1403,
- [119] Freundlich, H.M.F. (1906). Uber die adsorption in lasungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, Vol. 57; 385–470.
- [120] Lima, E. C., Gomes, A. A., & Tran, H. N. (2020). Comparison of the nonlinear and linear forms of the van't Hoff equation for calculation of adsorption thermodynamic parameters (ΔS° and ΔH°). *Journal of Molecular Liquids*, 113315. doi:10.1016/j.molliq.2020.113315
- [121] Xu, C.J., Fraser, P.D., Wang, W.J., Bramley, P.M. (2006). Differences in the carotenoid content of ordinary citrus and lycopene-accumulating mutants. *J. Agric. Food Chem.* 54, 5474–5481.
- [122] Burri, B. (2015). Beta-cryptoxanthin as a source of vitamin A. *J Sci Food Agric*; 95: 1786–1794
- [123] García-Rosales, G., & Colín-Cruz, A. (2010). Biosorption of lead by maize (*Zea mays*) stalk sponge. *Journal of Environmental Management*, 91(11), 2079–2086. DOI:10.1016/j.jenvman.2010.06.004
- [124] Wang, S., Ru, B., Lin, H., & Luo, Z. (2013). Degradation mechanism of monosaccharides and xylan under pyrolytic conditions with theoretic modeling on the energy profiles. *Bioresource Technology*, 143, 378–383. DOI:10.1016/j.biortech.2013.06.026
- [125] Hosoya, T., Kawamoto, H., & Saka, S. (2008). Pyrolysis gasification reactivities of primary tar and char fractions from cellulose and lignin as studied with a closed ampoule reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 83(1), 71–77. DOI:10.1016/j.jaap.2008.06.002
- [126] Fernandez, A., Soria, J., Rodriguez, R., Baeyens, J., & Mazza, G. (2019). Macro-TGA steam-assisted gasification of lignocellulosic wastes. *Journal of Environmental Management*, 233, 626–635. DOI:10.1016/j.jenvman.2018.12.087



- [127] Lin, Y.-C., Cho, J., Tompsett, G. A., Westmoreland, P. R., & Huber, G. W. (2009). Kinetics and Mechanism of Cellulose Pyrolysis. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(46), 20097–20107. DOI:10.1021/jp906702p
- [128] Kawamoto, H. (2017). Lignin pyrolysis reactions. *Journal of Wood Science*, 63(2), 117–132. DOI:10.1007/s10086-016-1606-z
- [129] Patwardhan, P. R., Brown, R. C., and Shanks, B. H. (2011). Product distribution from the fast pyrolysis of hemicellulose. *Chem. Sus Chem.* 4, 636–643. DOI: 10.1002/cssc.201000425
- [130] Sena Neto, A. R., Araujo, M. A. M., Souza, F. V. D., Mattoso, L. H. C., & Marconcini, J. M. (2013). Characterization and comparative evaluation of thermal, structural, chemical, mechanical and morphological properties of six pineapple leaf fiber varieties for use in composites. *Industrial Crops and Products*, 43, 529–537. DOI:10.1016/j.indcrop.2012.08.001
- [131] Sena Neto, A.R. Araujo, M.A.M., Souza, F.V.D., Mattoso, L.H.C. Marconcini, J.M. (2013). Characterization and comparative evaluation of thermal, structural, chemical, mechanical and morphological properties of six pineapple leaf fiber varieties for use in composites. *Industrial Crops and Products* 43, 529-537.
- [132] Akar, T., Celik, S. (2011). Efficient biosorption of a reactive dye from contaminated media by *Neurospora sitophila* cells-Zea mays silk tissue biomass system. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 86, 1332-1341.
- [133] Lian-Hua Fu, Chao Qi, Yan-Ru Hu, Chang-Gen Mei, Ming-Guo Ma. (2019). Cellulose/vaterite nanocomposites: Sonochemical synthesis, characterization, and their application in protein adsorption. *Materials Science & Engineering C* 96 426–435
- [134] Zheng, T., Xiao Zhang, Haihe Yi. (2019). Spherical vaterite microspheres of calcium carbonate synthesized with poly (acrylic acid) and sodium dodecyl benzene sulfonate. *Journal of Crystal Growth* 528. 125275
- [135] Wondu, E., Lule, Z. C., & Kim, J. (2020). Water-soluble polyurethane/ CaCO₃ composites for gunpowder storage. *Polymer Composites*. doi:10.1002/pc.25736



- [136] Cherkas, O., T. Beuvier, F. Zontone, Y. Chushkin, L. Demoulin, A. Rousseau, A. Gibaud. (2018) On the kinetics of phase transformations of dried porous vaterite particles immersed in deionized and tap water. *Advanced Powder Technology*. 1-9.
- [137] Zheng, T., Xiao Zhang, Haihe Yi. (2019). Spherical vaterite microspheres of calcium carbonate synthesized with poly (acrylic acid) and sodium dodecyl benzene sulfonate. *Journal of Crystal Growth* 528 125275
- [138] Zhang, H., Li, M., Zhou, Z., Shen, L., & Bao, N. (2019). Microstructure and Morphology Control of Potassium Magnesium Titanates and Sodium Iron Titanates by Molten Salt Synthesis. *Materials*, 12(10), 1577. <https://doi.org/10.3390/ma12101577>
- [139] Lee, Y.-E., Jo, J.-H., Kim, I.-T., & Yoo, Y.-S. (2018). Influence of NaCl Concentration on Food-Waste Biochar Structure and Templating Effects. *Energies*, 11(9), 2341. doi:10.3390/en11092341
- [140] Zhang, W., Yang, X., Lin, C., Feng, J., Wang, H., & Yan, W. (2021). Insight into the effect of surfactant modification on the versatile adsorption of titanate-based materials for cationic and anionic contaminants. *Chemosphere* 269. 129383
- [141] Xu, M., Tian, G., Zhao, C., Ahmad, A., Zhang, H., Bi, J., Xiao, H., and Zheng, J. (2017). Infrared Drying as a Quick Preparation Method for Dried Tangerine Peel. *International Journal of Analytical Chemistry*, 17, 1–11.
- [142] García-Rosales, G., and Colín-Cruz, A. (2010). Biosorption of lead by maize (*Zea mays*) stalk sponge. *Journal of Environmental Management*, 91(11), 2079–2086.
- [143] Yashni, G., Al-Gheethi, A., Mohamed, R., Shanmugan, V.A., Al-Sahari, M.N.A. (2021). Phytotoxicity evaluation of ZnO nanoparticles synthesized from *Coriandrum sativum* leaf extract. *Materials Today*.
- [144] Mehmandost, N., García-Valverde, M. T., Laura Soriano, M., Goudarzi, N., Lucena, R., Chamjangali, M. A., and Cardenas, S. (2020). *Heracleum Persicum* based biosorbent for the removal of paraquat and diquat from waters. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 104481.



- [145] Stoica-Guzun, A., Stroescu, M., Jinga, S., Jipa, I., Dobre, T., and Dobre, L. (2012). Ultrasound influence upon calcium carbonate precipitation on bacterial cellulose membranes. *Ultrasonics Sonochemistry*, 19(4), 909–915.
- [146] Kinney, T. J., Masiello, C. A., Dugan, B., Hockaday, W. C., Dean, M. R., Zygourakis, K., & Barnes, R. T. (2012). Hydrologic properties of biochars produced at different temperatures. *Biomass and Bioenergy*, 41, 34–43. DOI:10.1016/j.biombioe.2012.01.033
- [147] Xu, X., Cao, X., Zhao, L., Wang, H., Yu, H., & Gao, B. (2012). Removal of Cu, Zn, and Cd from aqueous solutions by the dairy manure-derived biochar. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(1), 358–368. DOI:10.1007/s11356-012-0873-5
- [148] Stoica-Guzun, A., Stroescu, M., Jinga, S., Jipa, I., Dobre, T., & Dobre, L. (2012). Ultrasound influence upon calcium carbonate precipitation on bacterial cellulose membranes. *Ultrasonics Sonochemistry*, 19(4), 909–915. DOI:10.1016/j.ultsonch.2011.12.002
- [149] Król, A., Pomastowski, P., Rafińska, K., Railean-Plugaru, V., Walczak, J., & Buszewski, B. (2017). Microbiology neutralization of zearalenone using *Lactococcus lactis* and *Bifidobacterium* sp. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 410(3), 943–952. doi:10.1007/s00216-017-0555-8
- [150] Keiluweit, M., Nico, P. S., Johnson, M. G., & Kleber, M. (2010). Dynamic Molecular Structure of Plant Biomass-Derived Black Carbon (Biochar). *Environmental Science & Technology*, 44(4), 1247–1253. DOI:10.1021/es9031419
- [151] Hajaligol, M. R., Martoglio Smith, P. A., Wooten, J. B., & Baliga, V. (2000). Characterization of Char from Pyrolysis of Chlorogenic Acid. *Energy & Fuels*, 14(5), 1083–1093. DOI:10.1021/ef000058z
- [152] Chatterjee, J., Haik, Y., Chen, C.-J. (2003). Size dependent magnetic properties of iron oxide nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 257, 113–118.



- [153] Kwak JH, Islam MS, Wang S, Messele SA, Naeth MA, El-Din MG, (2019). Biochar properties and lead(II) adsorption capacity depend on feedstock type, pyrolysis temperature, and steam activation. *Chemosphere*; 231: 393-404.
- [154] Huang Z, Hu L, Zhou Q, Guo Y, Tang W, Dai J. (2018). Effect of aging on surface chemistry of rice husk-derived biochar. *Environmental Prog. Sustain. Energy*, 37: 410- 417.
- [155] Barnette, A.L., Lee, C., Bradley, L.C., Schreiner, E.P., Park, Y.B., Shin, H., Cosgrove, D.J., Park, S., Kim, S.H. (2012). Quantification of crystalline cellulose in lignocellulosic biomass using sum frequency generation (SFG) vibration spectroscopy and comparison with other analytical methods. *Carbohydrate Polymers* 89, 802-809.
- [156] Hameed, B.H., Krishni, R.R., Sata, S.A. (2009). A novel agricultural waste adsorbent for the removal of cationic dye from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* 162, 305-311.
- [157] E. Fabre, C.B. Lopes, C. Vale. (2019). Valuation of banana peels as an effective biosorbent for mercury removal under low environmental concentrations, *Science of the Total Environment*.
- [158] Fiol, N., Villaescusa, I., (2009). Determination of sorbent point zero charge: usefulness in sorption studies. *Environ. Chem. Lett.* 7, 79–84.
- [159] Franks, G. & Meagher, L. (2003). The isoelectric points of sapphire crystals and alpha-alumina powder. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 214 (1-3): 99-/110.
- [160] Zhang, M., Yang, J., Tang, L., Zhang, D., Pan, X. (2020). Lability-specific enrichment of typical engineered metal (oxide) nanoparticles by surface-functionalized microbubbles from waters. *Science of the Total Environment* 719 137526.
- [161] Huang Z, Hu L, Zhou Q, Guo Y, Tang W, Dai J. Effect of aging on surface chemistry of rice husk-derived biochar. *Environmental Prog. Sustain. Energy* 2018; 37: 410- 417.



- [162] Chierici, M., Fransson, A., (2009). Calcium carbonate saturation in the surface water of the Arctic Ocean: undersaturation in freshwater influenced shelves. *Biogeosciences* 6, 2421–2431.
- [163] D. Fang, L. Huang, Z. Fang, Q. Zhang, Q. Shen, Y. Li, X. Xu, F. Ji. (2018). Evaluation of porous calcium silicate hydrate derived from carbide slag for removing phosphate from wastewater, *Chemical Engineering Journal*.
- [164] Y. Kuwahara, S. Tamagawa, T. Fujitani, H. Yamashita. (2013). A novel conversion process for waste slag: Synthesis of calcium silicate hydrate from blast furnace slag and its application as a versatile adsorbent for water purification, *J. Mater. Chem. A*. 1, 7199–7210.
- [165] G. Gong, S. Ye, Y. Tian, Q. Wang, J. Ni, Y. Chen. (2009). Preparation of a new sorbent with hydrated lime and blast furnace slag for phosphorus removal from aqueous solution, *J. Hazard. Mater.* 166, 714–719.
- [166] Donoso, P., & Vargas, C. (2010). Efecto de las propiedades físicas del carbón activado en la adsorción de oro desde medio cianuro. *Revista de Metalurgia*. 46. <https://doi.org/10.3989/revmetalm.0929>.
- [167] Atchudan, R., Jebakumar Immanuel Edison, T. N., Shanmugam, M., Perumal, S., Somanathan, T., and Lee, Y. R. (2020). Sustainable synthesis of carbon quantum dots from banana peel waste using hydrothermal process for in vivo bioimaging. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 114417.
- [168] Das, D., Mukherjee, M., Pal, A. K., and Ghosh, A. K. (2017). Extraction of xylem fibers from *Musa sapientum* and characterization. *Fibers and Polymers*, 18(11), 2225–2234.
- [169] Wu, Y., Bo, S.-H., and Xia, Y. (2020). Solid-electrolyte interphase formation process on $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$ anode in LiPF_6 -based carbonate electrolyte. *Journal of Power Sources*, 467, 228292.
- [170] Baer, D. R., and Moulder, J. F. (1993). High Resolution XPS Spectrum of Calcite (CaCO_3). *Surface Science Spectra*, 2(1), 1–7.



- [171] Zhang, S., Yang, X., Ju, M., Liu, L., & Zheng, K. (2018). Mercury adsorption to aged biochar and its management in China. *Environmental Science and Pollution Research*. DOI:10.1007/s11356-018-3945-3
- [172] Ali, S., Noureen, S., Shakoor, M. B., Haroon, M. Y., Rizwan, M., Jilani, A., Khalil, U. (2020). Comparative evaluation of wheat straw and press mud biochars for Cr(VI) elimination from contaminated aqueous solution. *Environmental Technology & Innovation*, 19, 101017. DOI:10.1016/j.eti.2020.101017
- [173] Xu, J., Chen, L., Qu, H., Jiao, Y., Xie, J., & Xing, G. (2014). Preparation and characterization of activated carbon from reedy grass leaves by chemical activation with H_3PO_4 . *Applied Surface Science*, 320, 674–680. DOI:10.1016/j.apsusc.2014.08.178
- [174] He, R., Yuan, X., Huang, Z., Wang, H., Jiang, L., Huang, J., Li, H. (2019). Activated biochar with iron-loading and its application in removing Cr (VI) from aqueous solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 123642. DOI:10.1016/j.colsurfa.2019.123642
- [175] Baer, D. R., & Moulder, J. F. (1993). High Resolution XPS Spectrum of Calcite ($CaCO_3$). *Surface Science Spectra*, 2(1), 1–7. DOI:10.1116/1.1247719
- [176] Wang, L., Wu, B., Li, W., Wang, S., Li, Z., Li, M., Pan, D., & Wu, M. (2018). Amphiphilic Graphene Quantum Dots as Self-Targeted Fluorescence Probes for Cell Nucleus Imaging. *Advanced Biosystems*, 2(8), 1700191. <https://doi.org/10.1002/adbi.201700191>
- [177] Khaled, B., Nassira, Z., and Imene, H. (2020). Eco-friendly synthesis of self-regenerative low-cost biosorbent by the incorporation of CuO: a photocatalyst sensitive to visible light irradiation for azo dye removal. *Environmental Science and Pollution Research*. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09364-1>
- [178] García-Rosales, G., Longoria-Gándara, L. C., Cruz-Cruz, G. J., Olayo-González, M. G., Mejía-Cuero, R., and Pérez, P. Á. (2018). Fe-TiO_x nanoparticles on pineapple peel: Synthesis, characterization and As(V) sorption. *Environmental*



- Nanotechnology, Monitoring & Management, 9, 112-121. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2018.01.002>
- [179] Kharel, G., Sacko, O., Feng, X., Morris, J. R., Phillips, C., Trippe, K., & Lee, J. W. (2019). Biochar Surface Oxygenation by Ozonization for Super High Cation Exchange Capacity. ACS Sustainable Chemistry & Engineering. DOI:10.1021/acssuschemeng.9b03536
- [180] Fang, D., Huang, L., Fang, Z., Zhang, Q., Shen, Q., Li, Y., & Ji, F. (2018). Evaluation of porous calcium silicate hydrate derived from carbide slag for removing phosphate from wastewater. Chemical Engineering Journal, 354, 1–11. DOI:10.1016/j.cej.2018.08.001
- [181] Hu, X., Zhang, X., Ngo, H. H., Guo, W., Wen, H., Li, C., ... Ma, C. (2019). Comparison study on the ammonium adsorption of the biochars derived from different kinds of fruit peel. Science of The Total Environment, 135544. doi:10.1016/j.scitotenv.2019.135544
- [182] Wu, H., Li, L., Chang, K., Du, K., Shen, C., Zhou, S., & Guo, X. (2020). Graphene oxide decorated nanoscale iron sulfide for highly efficient scavenging of hexavalent chromium from aqueous solutions. Journal of Environmental Chemical Engineering, 8(4), 103882. DOI:10.1016/j.jece.2020.103882
- [183] Feng, D., Zhang, Y., Zhao, Y., & Sun, S. (2020). Mechanism of In-Situ Catalytic Cracking of Biomass Tar over Biochar with Multiple Active Sites. Applications of Biochar for Environmental Safety. <https://doi.org/10.5772/intechopen.91380>
- [184] Cheng-Che Hsieh, Wei-Ren Liu. (2019). Effects of nitrogen doping on Si/carbon composite anode derived from Si wastes as potential active materials for Li ion batteries. Journal of Alloys and Compounds 790 829e836.
- [185] D. Fang, L. Huang, Z. Fang, Q. Zhang, Q. Shen, Y. Li, X. Xu, F. Ji. (2018). Evaluation of porous calcium silicate hydrate derived from carbide slag for removing phosphate from wastewater, Chemical Engineering Journal.



- [186] Wang, X., Li, L., Xie, Z.-H., & Yu, G. (2018). Duplex coating combining layered double hydroxide and 8-quinolinol layers on Mg alloy for corrosion protection. *Electrochimica Acta*, 283, 1845–1857.
- [187] Bodenes, L., Darwiche, A., Monconduit, L., Martinez, H. (2015). The Solid Electrolyte Interphase a key parameter of the high performance of Sb in sodium-ion batteries: Comparative X-ray Photoelectron Spectroscopy study of Sb/Na-ion and Sb/Li-ion batteries. *Journal of Power Sources* 273 14e24
- [188] Wang, G., Xu, J., Sun, Z., & Zheng, S. (2020). Surface Functionalization of Montmorillonite with Chitosan and Role of Surface Properties on Its Adsorptive Performance: A Comparative Study on Mycotoxins Adsorption. *Langmuir*. DOI:10.1021/acs.langmuir.9b03673
- [189] Kinney, T. J., Masiello, C. A., Dugan, B., Hockaday, W. C., Dean, M. R., Zygourakis, K., & Barnes, R. T. (2012). Hydrologic properties of biochars produced at different temperatures. *Biomass and Bioenergy*, 41, 34–43. DOI:10.1016/j.biombioe.2012.01.033
- [190] Sprynskyy, M., Krzemień-Konieczka, I., Gadzała-Kopciuch, R., & Buszewski, B. (2018). Separation of aflatoxin B1 from synthetic physiological fluids using talc and diatomite: Kinetic and isotherm aspects. *Journal of Chromatography B*, 1072, 1–8. DOI:10.1016/j.jchromb.2017.11.001
- [191] Deng, Y., Velázquez, A. L. B., Billes, F., & Dixon, J. B. (2010). Bonding mechanisms between aflatoxin B1 and smectite. *Applied Clay Science*, 50(1), 92–98. DOI:10.1016/j.clay.2010.07.008
- [192] Gao, Y., Kang, R., Xia, J., Yu, G., & Deng, S. (2019). Understanding the adsorption of sulfonamide antibiotics on MIL-53s: Metal dependence of breathing effect and adsorptive performance in aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 535, 159–168. doi:10.1016/j.jcis.2018.09.090
- [193] Zhang, Zhang, Wang, Dong, Cheng, Xu, & Shan. (2019). A Novel Adsorbent Albite Modified with Cetylpyridinium Chloride for Efficient Removal of Zearalenone. *Toxins*, 11(11), 674. doi:10.3390/toxins11110674



- [194] Li, W., Zhang, H., & Shi, Y. (2018). Simultaneous determination of aflatoxin B1 and zearalenone by magnetic nanoparticle filled amino-modified multi-walled carbon nanotubes. *Analytical Methods*, 10(27), 3353–3363. doi:10.1039/c8ay00815a
- [195] Gao, Y., Kang, R., Xia, J., Yu, G., & Deng, S. (2019). Understanding the adsorption of sulfonamide antibiotics on MIL-53s: Metal dependence of breathing effect and adsorptive performance in aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 535, 159–168. doi:10.1016/j.jcis.2018.09.090
- [196] Kinney, T. J., Masiello, C. A., Dugan, B., Hockaday, W. C., Dean, M. R., Zygourakis, K., & Barnes, R. T. (2012). Hydrologic properties of biochars produced at different temperatures. *Biomass and Bioenergy*, 41, 34–43. DOI:10.1016/j.biombioe.2012.01.033
- [197] Zeng, L., Yang, L., Wang, S., & Yang, K. (2014). Synthesis and Characterization of Different Crystalline Calcium Silicate Hydrate: Application for the Removal of Aflatoxin B1 from Aqueous Solution. *Journal of Nanomaterials*, 2014, 1–10. DOI:10.1155/2014/431925
- [198] Ayawei, N., Ebelegi, A. N., & Wankasi, D. (2017). Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. *Journal of Chemistry*, 2017, 1–11. doi:10.1155/2017/3039817 Ayawei, N., Ebelegi, A. N., & Wankasi, D. (2017). Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. *Journal of Chemistry*, 2017, 1–11. doi:10.1155/2017/3039817
- [199] Xing, B., & Pignatello, J. J. (2005). SORPTION. *Organic Chemicals. Encyclopedia of Soils in the Environment*, 537–548. doi:10.1016/b0-12-348530-4/00555-5
- [200] Palade, L. M., Dore, M. I., Marin, D. E., Rotar, M. C., & Taranu, I. (2020). Assessment of Food By-Products' Potential for Simultaneous Binding of Aflatoxin B1 and Zearalenone. *Toxins*, 13(1), 2. doi:10.3390/toxins13010002
- [201] Wang, G., Lian, C., Xi, Y., Sun, Z., & Zheng, S. (2018). Evaluation of nonionic surfactant modified montmorillonite as mycotoxins adsorbent for aflatoxin B 1 and



- zearalenone. *Journal of Colloid and Interface Science*, 518, 48–56. doi:10.1016/j.jcis.2018.02.020
- [202] Wang, G., Lian, C., Xi, Y., Sun, Z., & Zheng, S. (2018). Evaluation of nonionic surfactant modified montmorillonite as mycotoxins adsorbent for aflatoxin B 1 and zearalenone. *Journal of Colloid and Interface Science*, 518, 48–56. doi:10.1016/j.jcis.2018.02.020
- [203] Kalagatur, N. K., Karthick, K., Allen, J. A., Nirmal Ghosh, O. S., Chandranayaka, S., Gupta, V. K., Mudili, V. (2017). Application of Activated Carbon Derived from Seed Shells of *Jatropha curcas* for Decontamination of Zearalenone Mycotoxin. *Frontiers in Pharmacology*, 8. doi:10.3389/fphar.2017.00760
- [204] Sun, Z., Song, A., Wang, B., Wang, G., & Zheng, S. (2018). Adsorption behaviors of aflatoxin B 1 and zearalenone by organo-rectorite modified with quaternary ammonium salts. *Journal of Molecular Liquids*, 264, 645–651. doi:10.1016/j.molliq.2018.05.091
- [205] Daković, A., Matijašević, S., Rottinghaus, G. E., Dondur, V., Pietrass, T., & Clewett, C. F. M. (2007). Adsorption of zearalenone by organomodified natural zeolitic tuff. *Journal of Colloid and Interface Science*, 311(1), 8–13. doi:10.1016/j.jcis.2007.02.033
- [206] Li, Y., Wang, R., Chen, Z., Zhao, X., Luo, X., Wang, L., Teng, F. (2020). Preparation of magnetic mesoporous silica from rice husk for aflatoxin B1 removal: Optimum process and adsorption mechanism. *PLOS ONE*, 15(9), e0238837. doi:10.1371/journal.pone.0238837
- [207] Khan, M. A., Kim, S., Rao, R. A. K., Abou-Shanab, R. A. I., Bhatnagar, A., Song, H., & Jeon, B.-H. (2010). Adsorption studies of Dichloromethane on some commercially available GACs: Effect of kinetics, thermodynamics and competitive ions. *Journal of Hazardous Materials*, 178(1-3), 963–972. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.02.032
- [208] Imanipoor, J., Mohammadi, M., Dinari, M., & Ehsani, M. R. (2020). Adsorption and Desorption of Amoxicillin Antibiotic from Water Matrices Using an Effective and



- Recyclable MIL-53(Al) Metal–Organic Framework Adsorbent. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 66(1), 389–403. doi:10.1021/acs.jced.0c00736
- [209] Lian, L., Guo, L., & Guo, C. (2009). Adsorption of Congo red from aqueous solutions onto Ca-bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, 161(1), 126–131. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.03.063
- [210] Imanipoor, J., Mohammadi, M., Dinari, M., & Ehsani, M. R. (2020). Adsorption and Desorption of Amoxicillin Antibiotic from Water Matrices Using an Effective and Recyclable MIL-53(Al) Metal–Organic Framework Adsorbent. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 66(1), 389–403. doi:10.1021/acs.jced.0c00736
- [211] Li, Y., Wang, R., Chen, Z., Zhao, X., Luo, X., Wang, L., ... Teng, F. (2020). Preparation of magnetic mesoporous silica from rice husk for aflatoxin B1 removal: Optimum process and adsorption mechanism. *PLOS ONE*, 15(9), e0238837. doi:10.1371/journal.pone.0238837
- [212] Khan, M. A., Kim, S., Rao, R. A. K., Abou-Shanab, R. A. I., Bhatnagar, A., Song, H., & Jeon, B.-H. (2010). Adsorption studies of Dichloromethane on some commercially available GACs: Effect of kinetics, thermodynamics and competitive ions. *Journal of Hazardous Materials*, 178(1-3), 963–972. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.02.032
- [213] Ren, Z., Luo, J., & Wan, Y. (2019). Enzyme-like Metal-Organic Frameworks in Polymeric Membrane for Efficient Removal of Aflatoxin B1. *ACS Applied Materials & Interfaces*. DOI:10.1021/acsami.9b08011
- [214] Zhou, F., Luo, J., Qi, B., Chen, X., & Wan, Y. (2019). Horseradish Peroxidase Immobilized on Multifunctional Hybrid Microspheres for Aflatoxin B1 Removal: Will Enzymatic Reaction be Enhanced by Adsorption. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. DOI:10.1021/acs.iecr.9b02094
- [215] Gibson, N. M., Luo, T. J. M., Brenner, D. W., & Shenderova, O. (2011). Immobilization of mycotoxins on modified nanodiamond substrates. *Biointerphases*, 6(4), 210–217. DOI:10.1116/1.3672489



- [216] Mandaliev, P., Dähn, R., Tits, J., Wehrli, B., & Wieland, E. (2010). EXAFS study of Nd(III) uptake by amorphous calcium silicate hydrates (C–S–H). *Journal of Colloid and Interface Science*, 342(1), 1–7. DOI:10.1016/j.jcis.2009.06.011
- [217] Gibson, N. M., Luo, T. J. M., Brenner, D. W., & Shenderova, O. (2011). Immobilization of mycotoxins on modified nanodiamond substrates. *Biointerphases*, 6(4), 210–217. <https://doi.org/10.1116/1.3672489>
- [218] Mandaliev, P., Dähn, R., Tits, J., Wehrli, B., & Wieland, E. (2010). EXAFS study of Nd(III) uptake by amorphous calcium silicate hydrates (C–S–H). *Journal of Colloid and Interface Science*, 342(1), 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.06.011>
- [219] Mandaliev, P., Dähn, R., Tits, J., Wehrli, B., & Wieland, E. (2010). EXAFS study of Nd(III) uptake by amorphous calcium silicate hydrates (C–S–H). *Journal of Colloid and Interface Science*, 342(1), 1–7. DOI:10.1016/j.jcis.2009.06.011
- [220] Gibson, N. M., Luo, T. J. M., Brenner, D. W., & Shenderova, O. (2011). Immobilization of mycotoxins on modified nanodiamond substrates. *Biointerphases*, 6(4), 210–217. <https://doi.org/10.1116/1.3672489>
- [221] Mandaliev, P., Dähn, R., Tits, J., Wehrli, B., & Wieland, E. (2010). EXAFS study of Nd(III) uptake by amorphous calcium silicate hydrates (C–S–H). *Journal of Colloid and Interface Science*, 342(1), 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.06.011>
- [222] Wang, G., Lian, C., Xi, Y., Sun, Z., & Zheng, S. (2018). Evaluation of nonionic surfactant modified montmorillonite as mycotoxins adsorbent for aflatoxin B 1 and zearalenone. *Journal of Colloid and Interface Science*, 518, 48–56. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.02.020>
- [223] Ismail, A., Gonçalves, B. L., de Neeff, D. V., Ponzilacqua, B., Coppa, C. F. S. C., Hintzsche, H., Oliveira, C. A. F. (2018). Aflatoxin in foodstuffs: Occurrence and recent advances in decontamination. *Food Research International*, 113, 74–85. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.06.067>
- [224] Pallaroni, L., Björklund, E., & von Holst, C. (2002). Alternative extraction methods for Zearalenone: Microwave Assisted Extraction and Accelerated Solvent



- Extraction. Mycotoxin Research, 18(S1), 74–77. <https://doi.org/10.1007/bf02946068>
- [225] Macías-Montes, A., Rial-Berriel, C., Acosta-Dacal, A., Henríquez-Hernández, L. A., Almeida-González, M., Rodríguez-Hernández, Á., Zumbado, M., Boada, L.D., Zaccarona, A., & Luzardo, O. P. (2019). Risk assessment of the exposure to mycotoxins in dogs and cats through the consumption of commercial dry food. *Science of The Total Environment*, 134592. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.1345>
- [226] Lee, K.-E., Kim, B. H., & Lee, C. (2010). Occurrence of *Fusarium* mycotoxin beauvericin in animal feeds in Korea. *Animal Feed Science and Technology*, 157(3–4), 190–194. <https://doi.org/10.1016/j.anifeedsci.2010.03>
- [227] Li, Z., Yang, Z. B., Yang, W. R., Wang, S. J., Jiang, S. Z., & Wu, Y. B. (2012). Effects of feed-borne *Fusarium* mycotoxins with or without yeast cell wall adsorbent on organ weight, serum biochemistry, and immunological parameters of broiler chickens. *Poultry Science*, 91(10), 2487–2495. <https://doi.org/10.3382/ps.2012-02437>
- [228] Rodrigues, I., & Naehrer, K. (2012). A Three-Year Survey on the Worldwide Occurrence of Mycotoxins in Feedstuffs and Feed. *Toxins*, 4(9), 663–675. <https://doi.org/10.3390/toxins4090663>
- [229] Fernandes, I., de Freitas, V., Reis, C., & Mateus, N. (2012). A new approach on the gastric absorption of anthocyanins. *Food & Function*, 3(5), 508. <https://doi.org/10.1039/c2fo10295a>
- [230] Marques Peixoto, F., Fernandes, I., Gouvêa, A. C. M. S., Santiago, M. C. P. A., Galhardo Borguini, R., Mateus, N., Freitas, V., Godoy, R.L.O., & Ferreira, I. M. P. L. V. O. (2016). Simulation of in vitro digestion coupled to gastric and intestinal transport models to estimate absorption of anthocyanins from peel powder of jaboticaba, jamelão and jambo fruits. *Journal of Functional Foods*, 24, 373–381. <https://doi.org/10.1016/j.jff.2016.04.021>



- [231] Fernandes, I., de Freitas, V., Reis, C., & Mateus, N. (2012). A new approach on the gastric absorption of anthocyanins. *Food & Function*, 3(5), 508. <https://doi.org/10.1039/c2fo10295a>
- [232] Marques Peixoto, F., Fernandes, I., Gouvêa, A. C. M. S., Santiago, M. C. P. A., Galhardo Borguini, R., Mateus, N., Freitas, V., Godoy, R.L.O., & Ferreira, I. M. P. L. V. O. (2016). Simulation of in vitro digestion coupled to gastric and intestinal transport models to estimate absorption of anthocyanins from peel powder of jaboticaba, jamelão and jambo fruits. *Journal of Functional Foods*, 24, 373–381. <https://doi.org/10.1016/j.jff.2016.04.021>
- [233] Bai, T.T., W.B. Xie, P.P. Zhou, Z.L. Wu, W.C. Xiao, L. Zhou, J. Sun, X.L. Ruan, and H.P. Li. (2013). Transcriptome and expression profile analysis of highly resistant and susceptible banana roots challenged with *Fusarium oxysporum* f. sp. cubense tropical race 4. *PLoS ONE* 8:e73945. doi:10.1371/journal.pone.0073945
- [234] Li, C., J. Yang, W. Li, J. Sun, and M. Peng. (2017). Direct root penetration and rhizome vascular colonization by *Fusarium oxysporum* f. sp. cubense are the key steps in the successful infection of Brazil Cavendish. *Plant Dis.* 101:2073-2078. doi:10.1094/PDIS-04-17-0467-RE
- [235] Xiao, R.F., Y.J. Zhu, Y.D. Li, and B. Liu. (2013). Studies on vascular infection of *Fusarium oxysporum* f. sp. cubense race 4 in banana by field survey and green fluorescent protein reporter. *eSci. J. Plant Pathol.* 2:44-51.
- [236] Rebouças, T. A., de Jesus Rocha, A., Cerqueira, T. S., Adorno, P. R., Barreto, R. Q., Ferreira, M. dos S., Dos Santos-Serejo J. A., Haddad, F., Fortes, F. C., & Amorim, E. P. (2021). Pre-selection of banana somaclones resistant to *Fusarium oxysporum* f. sp. cubense, subtropical race 4. *Crop Protection*, 147, 105692. doi:10.1016/j.cropro.2021.105692
- [237] WU, K., CHEN, W., YANG, S., WEN, Y., ZHENG, Y., Anjago, W. M., YUN, Y. Z., & WANG, Z. (2019). Isolation and identification of *Fusarium oxysporum* f. sp. cubense in Fujian Province, China. *Journal of Integrative Agriculture*, 18(8), 1905–1913. doi:10.1016/s2095-3119(18)62149-5



- [238] Kwiatos, N., Jędrzejczak-Krzepkowska, M., Krzemińska, A., Delavari, A., Paneth, P., & Bielecki, S. (2020). Evolved *Fusarium oxysporum* laccase expressed in *Saccharomyces cerevisiae*. *Scientific Reports*, 10(1). doi:10.1038/s41598-020-60204-1
- [239] Durairaj, P., Malla, S., Nadarajan, S. P., Lee, P.-G., Jung, E., Park, H. H., Kim, B. G., & Yun, H. (2015). Fungal cytochrome P450 monooxygenases of *Fusarium oxysporum* for the synthesis of ω -hydroxy fatty acids in engineered *Saccharomyces cerevisiae*. *Microbial Cell Factories*, 14(1). doi:10.1186/s12934-015-0228-2
- [240] Rentería-Martínez, M. E., Guerra-Camacho, M. A., Ochoa-Meza, A., Moreno-Salazar, S. F., Meza-Moller, A. C., & Guzmán-Ortíz, J. M. (2019). Descripción y comparación entre morfotipos de *Fusarium brachygibbosum*, *F. falciforme* y *F. oxysporum* patogénicos en sandía cultivada en Sonora, México. *Revista mexicana de fitopatología*, 37(1), 16-34. <https://doi.org/10.18781/r.mex.fit.1808-1>
- [241] Paparu, P., Dubois, T., Gold, C. S., Niere, B., Adipala, E., & Coyne, D. (2007). Screenhouse and Field Persistence of Nonpathogenic Endophytic *Fusarium oxysporum* in Musa Tissue Culture Plants. *Microbial Ecology*, 55(3), 561–568. <https://doi.org/10.1007/s00248-007-9301-7>
- [242] Hayashi, K., Yamaguchi, Y., Ogita, A., Tanaka, T., Kubo, I., & Fujita, K. (2018). Effect of nagilactone E on cell morphology and glucan biosynthesis in budding yeast *Saccharomyces cerevisiae*. *Fitoterapia*, 128, 112–117. doi:10.1016/j.fitote.2018.05.003
- [243] Zabka, M., Pavela, R., & Slezakova, L. (2009). Antifungal effect of *Pimenta dioica* essential oil against dangerous pathogenic and toxinogenic fungi. *Industrial Crops and Products*, 30(2), 250–253. doi:10.1016/j.indcrop.2009.04.002
- [244] López-Benítez, A., López-Betancourt, S. R., Vázquez-Badillo, M. E., Rodríguez-Herrera, S. A., Mendoza-Elos, M., Padrón-Corral, E. (2005). Inhibición del Crecimiento Micelial de *Fusarium oxysporum* *Schlechtend. f. sp. lycopersici* (Sacc.) *Snyder y Hansen*, *Rhizoctonia solani* Kühn y *Verticillium dahliae* Kleb. Mediante Extractos Vegetales Acuáticos. *Revista Mexicana de Fitopatología*, 23(2), 183-190.



-
- [245] Tenorio, R., Terrazas, E., Alvarez, M. T., Vila, J. L., & Mollinedo, P. (2010). CONCENTRADOS DE SAPONINA DE CHENOPODIUM QUINOA Y DE CAIPHORA ANDINA: ALTERNATIVAS COMO BIOCONTROLADORES DE HONGOS FITOPATÓGENOS. *Revista Boliviana de Química*, 27(1), 33-40.
- [246] Vera-Reyes, I.; Altamirano-Hernández, J.; Reyes-de la Cruz, H.; Granados-Echegoyen, C.A.; Loera-Alvarado, G.; López-López, A.; Garcia-Cerda, L.A.; Loera-Alvarado, E. (2022). Inhibition of Phytopathogenic and Beneficial Fungi Applying Silver Nanoparticles In Vitro. *Molecules*, 27, 8147. <https://doi.org/10.3390/molecules27238147>



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Hazardous Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jhazmat

Research Paper

Obtention of biochar-Ca nanoparticles using *Citrus tangerina*: A morphological, surface and study remotion of Aflatoxin AFB₁

E.O. Pérez-Gómez^a, G. García-Rosales^{a,*}, L.C. Longoria-Gándara^b, J.C. Gómez-Vilchis^a^a TECNM/Instituto Tecnológico de Toluca/Departamento de posgrado, Avenida Tecnológico 100 s/n. Colonia Agrícola, Bellavista, La Virgen, 52149 Metepec, Mexico^b Division for Latin America/Department of Technical Cooperation International Atomic Energy Agency, Wagramer Strasse 5, P.O. Box 100, A-1400 Vienna, Austria

ARTICLE INFO

Editor: Dr. H. Arturo

ABSTRACT

This work presents the formation of biochar with calcium nanoparticles (NPsCa) in function of pyrolysis time (C10, C30, C60, C120 and C180 min) using the *Citrus tangerina* peel and their evaluation in the remotion of Aflatoxin B₁ (AFB₁) in aqueous phase. Firstly, the *Citrus tangerina* was studied by Thermogravimetric analysis to determine the optimal temperature (TGA), obtaining a result of 600 °C. The biochar (NPsCa) were characterized by Scanning Electronic Microscopy (SEM) and Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), as well as surface properties including the identification of functional groups by Fourier Transform Infrared Spectrometry (FTIR), and energetic states through the X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). The adsorption studies were carried out on the different materials and later, the experimental data was adjusted to different mathematical models, obtaining the best fit of the kinetic data to the Ho-McKay model, whilst the adsorption isotherms were adjusted to the model of Langmuir, which indicates that the Aflatoxin B₁ adsorption process is carried out through a monolayer chemisorption process with maximum sorption capacities (qm) ranging between 15.72 and 63.22 μg g⁻¹ with the 180th minute being the adequate time to obtain the carbon with the best surface properties and the best adsorption capacity. Additionally, it was observed that each material can be reused up to five times in accordance with the results from the reuse cycles.

1. Introduction

Food supply is critical to animal production systems and spoilage by fungi, which can be a problem. According to the FAO, more than 25% of agricultural production is contaminated by mycotoxins, with significant economic losses, which is why the examination of raw materials and products is required to guarantee the safety of food and nutrition in order to protect the health of consumers. Many countries in the world, and in particular Europe, have established regulatory limits and guideline values for certain mycotoxins in food products (Alshannaq and Yu, 2017; Eskola et al., 2018). The term "mycotoxins" refer to a series of toxic secondary metabolites produced by fungi that are based on different agricultural products such as fruits, cereals, nuts, spices, soy products (Creppy, 2002), alcoholic beverages such as beer (Mably et al., 2005; Nakajima et al., 1999), wine (Khoury et al., 2006, 2008) and food feeds (Bryden, 2012; Jangampalli Adi and Matcha, 2018; Pleadin et al., 2014). From more than 300 mycotoxins identified, aflatoxins are the toxins with the greatest risk to human and animal health (Yugender Goud et al., 2016; Manizan et al., 2018).

Aflatoxins are produced mainly by strains of *Aspergillus flavus*, *Aspergillus parasiticus* and *Aspergillus nomius* (Feibelman et al., 1998; Nesci et al., 2007) and these generate principally four types: Aflatoxin B₁ (AFB₁), Aflatoxin B₂ (AFB₂), Aflatoxin G₁ (AFG₁) and Aflatoxin G₂ (AFG₂) (Moudgil et al., 2013). AFB₁ being the one that represents the greatest risk to health because it can cause liver damage (Squire, 1981) and according to the International Agency for Research in Cancer (IARC) it has been considered carcinogenic (International Agency for Research on Cancer, 2002; Xiong et al., 2019; Carvajal et al., 2012), with a medium lethal dose (DL₅₀) of 0,36 mg kg⁻¹ (Nonaka et al., 2009; Wong and Hsieh, 1976; Lacy, 2004). AFB₁ contains an organic lactone, two adjacent carbonyls, a five-carbon ring, and a phenyl group in its structure, Fig. 1. of these chemical groups, carbonyls are rich in electrons, so they interact strongly with adsorbents that have a protonated surface (Deng et al., 2010).

Aflatoxins can survive thermal and physicochemical treatments in the food processing industry, therefore their elimination is essential and to achieve this objective, some strategies have been implemented such as: biodegradation, irradiation and physical separation as the filtration,

Journal of Environmental Management
Using Biochar-BS-12 as a supplement in the adsorption of zearalenone in water and in feeds for cats, dogs, chickens, and pigs.
 --Manuscript Draft--

Manuscript Number:	JEMA-D-23-01627
Article Type:	Research Article
Keywords:	Zearalenone; Carbon; adsorption; BS-12; Feed; food safety
Corresponding Author:	García Rosales National Technology of Mexico MEXICO
First Author:	García Rosales
Order of Authors:	García Rosales E.O. Pérez-Gómez L.C. Longoria-Gándara D. Tenorio-Castilleros
Abstract:	Mycotoxins pose a significant threat to human health due to their toxic nature and potential to cause damage. These toxins can be found in various foods such as meat, eggs, milk, and more, and can also be ingested through contaminated feed by animals like cows, chickens, pigs, and others. In order to address this issue, this study presents two new carbonaceous materials derived from mandarin peel that can be used as additives to mitigate the effects of mycotoxins. The first material, CAQ, was conditioned with dodecyl dimethyl betaine (BS-12), while the second, CAF, was physically activated with water vapor. The adsorption capacity of these materials was evaluated under different conditions, including pH changes, temperature, Zea concentration, and contact time. Additionally, the concentration of Zea in samples of feed from cats, pigs, dogs, and chickens was determined to simulate the conditions of the digestive tract and test the adsorption capacity of the materials under these conditions. The initial concentrations of Zea in the feedstuffs ranged from 194 to 401 $\mu\text{g L}^{-1}$, and it was found that the material conditioned with the surfactant (CAQ) had a higher Zea adsorption capacity.
Suggested Reviewers:	H.Shar Zahid zahidshar_2009@yahoo.com He is an expert in this type of research Buszewski 1. Bogusław bbusz@chem.umk.pl