

**Universidad Nacional del Comahue**

**Facultad de Ingeniería**



Proyecto Integrador Profesional de la carrera Ingeniería Química

---

“EVALUACIÓN DE LA EFICIENCIA DE BENTONITAS  
SÓDICAS Y CÁLCICAS DE LA CUENCA NEUQUINA EN LA  
ADSORCIÓN DE AFLATOXINAS”

Alumna: *Arnaiz Noelia*

Directora: *Dra. Susana Martinez Stagnaro*

Co-Directora: *Dra. Telma Belén Musso*

Neuquén - Argentina

Año 2024



## RESUMEN

La aflatoxina B1 (AfB1) se considera la micotoxina con el mayor potencial de contaminación en alimentos. Entre los enfoques más prácticos para reducir la aflatoxicosis se encuentra el agregado de materiales adsorbentes no nutritivos como las bentonitas a los alimentos para animales.

En la región Norpatagónica, las bentonitas se encuentran disponibles con una gran distribución, con la ventaja adicional de que, al ser productos naturales, implican relativamente bajos costos de obtención. En el presente trabajo se evaluó la capacidad de adsorción de AfB1 por parte de cuatro bentonitas comerciales de la cuenca neuquina denominadas BA, BN, BC y CATAE. Para ello, se realizaron ensayos de adsorción y desorción tipo *batch* y se analizaron propiedades químicas y fisicoquímicas del material arcilloso como parámetros que podrían afectar la eficacia de la adsorción. Por otra parte, con la finalidad de estudiar la forma de aplicar éstos materiales a modo de aditivo en el alimento para animales, se realizaron pellets con las muestras arcillosas naturales.

Las propiedades fisicoquímicas analizadas permitieron clasificar a las bentonitas BA, BN y CATAE como sódicas, mientras que la bentonita BC se clasifica como una bentonita cálcica. El orden de adsorción obtenido para el rango de concentraciones estudiado fue  $BC < BA < BN < CATAE$ , lo cual indicaría un mejor desempeño de las bentonitas sódicas respecto de la cálcica. La bentonita BC posee un alto contenido de magnesio como catión de intercambio, pudiendo ser esta característica la responsable de su peor desempeño.

Se observó que existe una alta afinidad para la totalidad de las muestras a bajas concentraciones. Partiendo de una concentración de 100 ppb, las muestras sódicas lograron remover cantidades de AfB1 que quedan por debajo del límite permisible.

En cuanto a la desorción, los valores obtenidos no superan el 5%, indicando que la toxina permanecería adsorbida a través de su paso por el tracto gastrointestinal.

Los pellets realizados a partir de las arcillas ensayadas presentan características adecuadas para su uso como material de soporte para alimentos. Tras el agregado de agua a las muestras secas, se obtuvieron masas de consistencia blanda y maleable. Los ensayos de disgregación muestran que los pellets tratados a bajas temperaturas (200 y 400°C), junto con los que se dejaron secar a temperatura ambiente, se disgregan en agua en menos de 5 segundos, aumentando así la



superficie de contacto entre las partículas y el medio. El comportamiento de los pellets no mostró variaciones en los distintos medios ensayados (pH=2 y pH=7).

Las propiedades de las bentonitas regionales analizadas junto con los altos porcentajes de adsorción y bajos porcentajes de desorción dan a conocer el gran potencial de este material como adsorbente de aflatoxina.

***Palabras clave:*** aflatoxina, AfB1, bentonita, adsorción



## ABSTRACT

Aflatoxin B1 (AfB1) is considered the mycotoxin with the highest potential in food contamination. Among the most practical approaches for reducing aflatoxicosis is the addition of non-nutritive adsorbent materials such as bentonites to animal feeds.

In the North Patagonian region, bentonites are widely available, with the additional advantage that, as natural products, they imply relatively low production costs. In the current project, the adsorption capacity of AfB1 by four commercial bentonites called BA, BN, BC and CATAE was evaluated. For this end, batch adsorption and desorption tests were carried out and chemical and physicochemical properties of the clay material were analyzed as parameters that could affect the efficiency of adsorption. On the other hand, in order to study how to apply these materials as an additive in animal feed, pellets with the natural clay samples were made.

The physicochemical properties analyzed allowed BA, BN and CATAE to be classified as sodium bentonites, while BC is classified as a calcium bentonite. For the studied range of concentrations, the adsorption order was  $BC < BA < BN < CATAE$ , which would indicate a better performance of sodium bentonites compared to calcium. BC bentonite has a high magnesium content as an exchange cation, this characteristic may be responsible for its poorer performance.

There is a high affinity for all the samples at low concentrations. At 100 ppb, the sodium samples managed to remove amounts of AfB1 that remain below the permissible limit.

Regarding desorption, the values obtained do not exceed 5%, indicating that the toxin would remain adsorbed through its passage through the gastrointestinal tract.

The pellets made from the tested clays have suitable characteristics as a support material for food. After adding water to the dry samples, masses with a soft and malleable consistency were obtained. The disintegration tests show that the pellets treated at low temperatures (200 and 400°C), together with those left to dry at room temperature, disintegrate in water in less than 5 seconds, thus increasing the contact surface between the particles and the medium. The behavior of the pellets did not show variations in the different medium tested (pH=2 and pH=7).

The properties of the analyzed regional bentonites together with the high adsorption and low desorption percentages reveal the great potential of this material as an aflatoxin adsorbent.

**Keywords:** *aflatoxin, AfB1, bentonite, adsorption*



## AGRADECIMIENTO

En primer lugar, a mi mamá, que con su apoyo incondicional hizo que fuera posible transitar este camino que requiere tanto esfuerzo y perseverancia.

A mi hermana, que compartimos caminos similares, cada una a su manera, siempre tratando de ayudarnos y motivarnos la una a la otra.

A mi novio, que estuvo siempre, para consolarme y darme aliento en los momentos difíciles y festejar cuando las cosas salieron bien.

A mi familia, por ese mensajito de felicitación con cada pequeño logro y de aliento con cada tropiezo.

A tantas compañeras que se convirtieron en amigas, en especial Viqui, que nos dimos fuerza mutuamente para poder terminar este recorrido.

A mis compañeros, siempre dispuestos a ayudar, con un apunte, una explicación, un mate o una palabra de aliento.

A Telma, por su paciencia y perseverancia para resolver todos los inconvenientes que se presentaban.

A Susi, por su calidez y apoyo a lo largo de este proceso.

A todos los integrantes del CIMAR y el departamento de química, no sólo por dejarme utilizar su espacio, sino por la predisposición para ayudar y la simpatía con la que siempre me recibieron.



## ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN .....	1
2. OBJETIVOS .....	5
2.1 Objetivo general: .....	5
2.2 Objetivos específicos:.....	5
3. ANTECEDENTES .....	6
Minerales arcillosos .....	6
Terminología.....	6
Estructura de los minerales arcillosos .....	7
Bentonitas .....	12
Aflatoxina B1 .....	14
Características químicas.....	14
Riesgo de exposición .....	15
Límites permisibles .....	16
Métodos de remoción de Aflatoxina .....	17
Ensayos de adsorción.....	19
Características físicas y usos de la arcilla pelletizada .....	22
4. MATERIALES Y MÉTODOS .....	23
4.1. Materiales .....	23
Arcillas .....	23
Aflatoxina .....	25
4.2. Metodología.....	26
Caracterización de las bentonitas.....	26
Análisis del espaciado basal (001) de las esmectitas .....	28
Ensayos de Adsorción y desorción .....	31
Elaboración de Pellets.....	34



5. RESULTADOS.....	37
Minerales arcillosos.....	37
Cationes de intercambio de las bentonitas .....	37
Análisis del espaciado basal (001) de las esmectitas .....	37
TG-ATD.....	41
Ensayos de adsorción y desorción.....	45
Porcentajes de adsorción.....	45
Isotermas de adsorción.....	47
Pellets.....	48
Análisis del espaciado basal de las bentonitas tratadas a diferentes temperaturas .....	48
Ensayo de disgregación.....	53
6. DISCUSIÓN .....	55
7. CONCLUSIONES .....	60
8. BIBLIOGRAFÍA .....	62
9. PRESENTACIONES EN EVENTOS CIENTÍFICOS.....	70



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 (a) Tetraedro [TO <sub>4</sub> ]; (b) hoja tetraédrica. O <sub>a</sub> y O <sub>b</sub> se refieren a los átomos de oxígeno apical y basal respectivamente. <i>a</i> y <i>b</i> se refieren a parámetros de la celda unidad.....	7
Figura 2: (a) O <sub>oct</sub> (OH, F, Cl) con orientación en octaedro <i>cis</i> y <i>trans</i> ; (b) ubicación de los sitios <i>cis</i> y <i>trans</i> en la hoja octaédrica. O <sub>a</sub> y O <sub>b</sub> se refieren a los átomos de oxígeno apical y basal respectivamente. <i>a</i> y <i>b</i> se refieren a parámetros de la celda unidad.....	8
Figura 3: Modelos de las capas estructurales 1:1 y 2:1. O <sub>a</sub> , O <sub>b</sub> y O <sub>oct</sub> se refieren al tetraedro basal, tetraedro apical y a la posición aniónica octaédrica, respectivamente. M y T indican los cationes octaédricos y tetraédricos, respectivamente.....	9
Figura 4: Estructura de un mineral arcilloso tipo 2:1, Mt. ....	12
Figura 5: Estructura química de Aflatoxina a) B1; b) B2; c) G1; d) G2.....	15
Figura 6: Sistema de clasificación de isoterms sólido/líquido [89].....	20
Figura 7: Estructura de la aflatoxina B1.....	25
Figura 8: Espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer modelo AAnalyst200.....	28
Figura 9: Esquema de funcionamiento de un espectrofotómetro de absorción atómica [98]. .	28
Figura 10: Difracción de Rayos X en una estructura cristalina ordenada.....	29
Figura 11: Equipo de difracción de rayos X modelo SmartLab SE marca Rigaku.....	30
Figura 12: Equipo ATD-TG NETZCH STA 409 CELL EQ 23 .....	31
Figura 13: Esquema de metodología de ensayos de adsorción de AfB1. ....	32
Figura 14: HPLC Waters Alliance 2695 .....	33
Figura 15: Esquema de metodología de ensayos de desorción .....	33
Figura 16: Muestras de arcillas molidas para el armado de los pellets. ....	34
Figura 17: Masa maleable de muestras de arcillas humedecidas. ....	34
Figura 18: Dimensiones del pellet obtenido.....	35
Figura 19: Pellets arcillosos tratados a diferentes temperaturas .....	36
Figura 20: Difractograma orientado de la fracción menor a dos micrones seco al aire. Bentonita BA (A). Difractograma con deconvolucion de picos (B).....	38
Figura 21: Difractograma orientado de la fracción menor a dos micrones seco al aire. Bentonita BN (A). Difractograma con deconvolucion de picos (B).....	39
Figura 22: Difractograma orientado de la fracción menor a dos micrones seco al aire. Bentonita BC (A). Difractograma con deconvolucion de picos. ....	40
Figura 23: Difractograma orientado de la fracción menor a dos micrones seco al aire. Bentonita CATAE (A). Difractograma con deconvolucion de picos. ....	40



Figura 24: ATD-TG para la muestra BA .....	43
Figura 25: ATD-TG para la muestra BN .....	43
Figura 26: ATD-TG para la muestra BC.....	44
Figura 27: ATD-TG para la muestra CATAE.....	44
Figura 28: Porcentajes de adsorción de AfB1 sobre las bentonitas .....	46
Figura 29: Isotermas de adsorción, pH 6, temperatura ambiente y agitación durante 24 h. ....	47
Figura 30: DRX de BA a pH2.....	49
Figura 31: DRX de BA a pH7 .....	49
Figura 32: DRX de BN a pH2.....	50
Figura 33: DRX de BN a pH7 .....	50
Figura 34: DRX de BC a pH2 .....	51
Figura 35: DRX de BC a pH7 .....	51
Figura 36: DRX de CATAE a pH2 .....	52
Figura 37: DRX de CATAE a pH7 .....	52
Figura 38: Ensayo de disgregación en agua a pH 7 y pH 2 de los pellets calcinados a diferentes temperaturas. (a) primeros segundos de contacto (b) muestras contactadas durante 8 hs. ....	54
Figura 39: Concentración final no retenida, para una concentración inicial de 100 ppb. ....	57



## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Clasificación de filosilicatos. ....	10
Tabla 2: Propiedades físicas de las bentonitas .....	13
Tabla 3: Características químicas de las aflatoxinas .....	14
Tabla 4: Composición mineralógica y semicuantificación de las fases cristalinas presentes en las bentonitas. ....	23
Tabla 5: Formula estructural de las esmectitas de las bentonitas estudiadas. ....	24
Tabla 6: Valores de CIC, superficie específica total e hinchamiento .....	24
Tabla 7: Características físicas de la aflatoxina B1 .....	25
Tabla 8: Cationes de intercambio de las bentonitas estudiadas. ....	37
Tabla 9: Espaciados basales d(001) de las esmectitas presentes en las bentonitas. ....	41
Tabla 10: Pérdida de masa en función de la temperatura de las bentonitas. ....	42
Tabla 11: Porcentajes de adsorción y desorción a 500 ppb de concentración inicial de AfB1. ....	46
Tabla 12: Parámetros de adsorción para la isoterma de Langmuir .....	48
Tabla 13: Capacidades máximas de adsorción de diferentes tipos de materiales adsorbentes según diferentes autores. ....	58



## 1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años, los cereales y alimentos balanceados contaminados por micotoxinas se han convertido en una seria preocupación en el mundo. La Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO) informó que alrededor del 25% de los cultivos producidos en todo el mundo están contaminados con micotoxinas [1].

Las micotoxinas son metabolitos secundarios producidos por algunas especies de hongos, que se forman durante el crecimiento, cosecha, secado o almacenamiento de frutas, semillas o granos [2]. Hasta ahora, se han detectado aproximadamente 400 tipos de micotoxinas. Entre ellas, las aflatoxinas, las ocratoxinas, el deoxinivalenol, la zearalenona y las fumonisinas han recibido mucha atención debido a su frecuente presencia en los alimentos y su efecto tóxico severo en animales y humanos [3]. Por un lado, la aparición de micotoxinas en los alimentos puede destruir o reducir el valor nutricional y la palatabilidad de los mismos y, por lo tanto, hacer que los animales se nieguen a comer, crezcan más lentamente, se enfermen fácilmente e incluso mueran [4]. Por otro lado, las micotoxinas pueden transferirse al cuerpo humano a través de la cadena alimentaria, por ejemplo a través de la leche, los huevos y otros productos, provocando una grave amenaza para la salud humana [5][6][7][8]. Las micotoxinas han obstaculizado seriamente el desarrollo saludable de las industrias ganaderas, por lo que los métodos prácticos y efectivos para su eliminación tienen una gran demanda [9][8].

Las aflatoxinas son metabolitos secundarios producidos en varios sustratos de algunas especies del hongo *Aspergillus section Flavi* [10], entre ellas, la aflatoxina B1 (AfB1) es de las más comunes y tóxicas [11]. La toxicidad de AfB1 en pollos de engorde ha sido ampliamente investigada debido a sus efectos cancerígenos, mutagénicos, teratogénicos e inhibidores del crecimiento [12][13][14][15]. En 2009, la Unión Europea (UE) aprobó el uso de agentes desintoxicantes de micotoxinas, como aditivos, para prevenir micotoxicosis en animales de granja. Sin embargo, se ha demostrado que los animales de granja presentan síntomas de micotoxicosis crónica aun cuando se exponen a alimentos contaminados con toxinas que se encuentran por debajo de los niveles de referencia [16]. Los ganaderos suelen notar efectos adversos agudos en el rendimiento de los animales, como baja ganancia de peso, trastornos reproductivos y metabólicos, con las consiguientes pérdidas económicas. Esto se debe a que no se han regulado todas las diferentes variedades de micotoxinas que se encuentran en los



alimentos para animales. Esto genera que a menudo los productores tienen que establecer límites internos más estrictos que los regulados, para evitar pérdidas.

Diferentes estrategias, incluidas medidas preventivas pre y pos-cosecha, se han desarrollado para neutralizar las micotoxinas en la alimentación animal. Las buenas prácticas agrícolas y las buenas prácticas de almacenamiento se consideran la mejor manera de controlar la contaminación por micotoxinas; sin embargo, incluso el ejercicio de buenas prácticas podría no evitar o eliminar por completo las micotoxinas en la cadena alimentaria [17]. Dentro de los posibles métodos de remoción, el uso de métodos físicos y químicos para la desintoxicación de productos agrícolas contaminados con micotoxinas, está restringido debido a los problemas asociados con la seguridad, las posibles pérdidas en la calidad nutricional, junto con la eficacia limitada y las implicaciones económicas [18];[19]. Una de las estrategias más comunes utilizadas en la industria de alimentos es la inclusión en la dieta de materiales adsorbentes para eliminar las toxinas durante el paso a través del tracto gastrointestinal. En la actualidad, varios tipos de adsorbentes, por ejemplo, componentes de la pared celular de la levadura [20], polímeros sintéticos (colestiramina, polivinilpirrolidona) [21][22], sustancias húmicas [23], fibras dietéticas [24][25], minerales arcillosos [26][27][28] y carbón activado [29][23] han sido ampliamente estudiados frente a diferentes tipos de micotoxinas. Entre ellos, los minerales arcillosos han atraído mayor atención debido a su excelente rendimiento de adsorción, alta estabilidad química y ventajas de biocompatibilidad. Además, los minerales arcillosos son naturalmente abundantes, no tóxicos, de bajo costo y amigables con el medio ambiente.

Tanto las bentonitas sódicas como cálcicas se utilizan como aglutinantes en la fabricación de piensos (alimento para animales) [30]. La bentonita finamente pulverizada es muy plástica y se une al alimento funcionando como soporte de suplementos medicinales necesarios, tales como antibióticos, vitaminas y minerales, en forma de pellets, que son fáciles de empaquetar y manipular. Este material actúa además como adsorbente de bacterias y enzimas que, al ser removidas del animal, promueven el crecimiento y mejoran la salud. Varios estudios demuestran que incorporar bentonita a la alimentación mejora la eficiencia, ya que aumenta el incremento de peso en el ganado, aumenta la producción de huevos en gallinas y aumenta la producción de leche en vacas lecheras [31].

Las bentonitas son arcillas constituidas principalmente por minerales arcillosos del grupo de las esmectitas. Se han revisado diferentes mecanismos posibles por los cuales las esmectitas pueden adsorber moléculas de AFB1 [32]. Estos mecanismos tienen en cuenta principalmente

enlaces químicos entre sitios activos en AfB1 y las esmectitas. Con base en los resultados *in vitro*, que mostraron la alta eficiencia de las bentonitas en el secuestro de AfB1, los nutricionistas de animales han tendido a incorporar arcillas a la dieta del ganado contaminada con AfB1 para examinar los efectos de tales aditivos [29]. Los estudios demuestran que la bentonita adsorbe con éxito AfB1 en el tracto gastrointestinal [33], reduce las lesiones hepáticas y la mortalidad [34], reduce AfM1 en la leche [35] y mejora el rendimiento [36]. Se sabe además, que la bentonita natural adsorbe AfB1 notablemente tanto en condiciones *in vitro* como *in vivo* [37][38].

En la región Norpatagónica, las bentonitas han sido uno de los recursos minerales explotados con continuidad desde hace más de cuatro décadas, por lo que son materiales que poseen una amplia disponibilidad en esta zona. El estudio de nuevas aplicaciones de los mismos aporta valor agregado a productos regionales con la ventaja comparativa de que, al ser productos naturales, implican relativamente bajos costos de obtención. En un estudio precedente [39], se analizaron las propiedades de cuatro bentonitas comerciales de la Cuenca Neuquina con diferente composición química para ser usadas como agentes detoxificantes en la elaboración de piensos. Se realizaron ensayos de adsorción de AfB1 (0,2; 0,5 y 1,0 $\mu\text{g/L}$ ) que arrojaron un porcentaje de adsorción superior al 95% en todas las concentraciones analizadas. Los altos porcentajes de adsorción imposibilitaron la realización de las isotermas de adsorción y la comparación de la eficacia de las diferentes bentonitas de acuerdo a sus propiedades químicas y fisicoquímicas.

En el presente trabajo, en base a las proyecciones planteadas por Centellegher [39], se realizaron ensayos de adsorción con mayor concentración de aflatoxina con la finalidad de estudiar el sistema a partir de la confección de isotermas, relacionando las propiedades físicas y químicas de las bentonitas con su capacidad de adsorción. Así mismo, se complementó el estudio con ensayos de desorción simulando las condiciones de pH del tracto gastrointestinal, que permitieron evaluar la posibilidad de que la toxina permanezca adsorbida.

Para reconocer la factibilidad en la aplicación de éste tipo de materiales, se realizaron pellets con la totalidad de las arcillas ensayadas como adsorbentes con el fin de aportar una mejor maniobrabilidad de los minerales. Los mismos fueron sometidos a diferentes temperaturas para lograr una mejor consistencia por su consolidación térmica, evitando que las muestras se desgranen, por ejemplo durante el transporte. Por medio del contacto en dilución acuosa ácida



fue posible conocer su capacidad de disgregarse en una ambiente similar al que se expondría el material una vez ingerido.



## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo general:**

Evaluar la aptitud de bentonitas sódicas y cálcicas de la Cuenca Neuquina, para ser usadas como agentes detoxificantes en la elaboración de alimentos balanceados para animales.

### **2.2 Objetivos específicos:**

- Evaluar la capacidad de adsorción de micotoxinas (AfB1) por parte de cuatro bentonitas naturales comercializadas en la Cuenca Neuquina.
- Comparar el rendimiento de bentonitas sódicas y cálcicas en la adsorción de AfB1.
- Evaluar la capacidad de desorción de micotoxina (AfB1) a pH 2 con el fin de simular las condiciones del tracto gastrointestinal
- Analizar las propiedades físicas de la arcilla pelletizada, tratada a diferentes temperaturas.

### **3. ANTECEDENTES**

#### **Minerales arcillosos**

##### *Terminología*

Si bien aún no existe una nomenclatura uniforme referente a los términos “arcilla” y “mineral arcilloso” [40], los comités de nomenclatura de la AIPEA (Association Internationale pour l’Etude des Argiles) y la CMS (Clay Minerals Society) han avanzado en este aspecto en los últimos años, realizando una distinción entre ambos términos [41]. Según estos organismos, el término “arcilla” se refiere a un material que ocurre naturalmente, constituido principalmente por minerales de grano fino, generalmente plásticos a contenidos de agua apropiados y que se endurecen cuando se secan o calcina. Bajo esta definición las arcillas sintéticas o los materiales con propiedades similares no se consideran arcillas, a pesar de poder ser de grano fino y presentar la plasticidad y endurecimiento luego del secado.

Por su parte, el término “mineral arcilloso” corresponde a los minerales del grupo de los filosilicatos que imparten plasticidad a la arcilla y que se endurecen cuando se secan o calcinan. Este término no incluye en su definición ni el origen de los minerales, ni el tamaño de los mismos, por lo cual se puede referir a un mineral arcilloso de origen sintético. Además, los comités de nomenclatura han propuesto que los minerales que no pertenezcan al grupo de los filosilicatos se clasificarán como mineral arcilloso si le imparten plasticidad a la arcilla y se endurecen cuando secan o calcinan. [42].

De acuerdo a la disciplina de que se trate, y desde el punto de vista textual, el término “arcilla” es utilizado para denominar a los sedimentos que poseen un tamaño de partícula que varía entre  $< 4 \mu\text{m}$  (geología, sedimentología y geingeniería),  $< 2 \mu\text{m}$  (pedología) y  $< 1 \mu\text{m}$  (ciencias coloidales).

En las aplicaciones industriales se distinguen cuatro tipos de arcillas [43]:

- i. Bentonitas (con montmorillonita como principal constituyente)
- ii. Caolines (con caolinita como principal constituyente)
- iii. Sepiolita y palygorskita
- iv. “Arcillas comunes” (que contienen minerales arcillosos interestratificados del tipo illita/esmectita y son utilizados comúnmente para cerámica)

### Estructura de los minerales arcillosos

Los minerales arcillosos son filosilicatos que se caracterizan por presentar una estructura cristalina en láminas o capas. Dicha estructura consiste en una disposición bidimensional de hojas tetraédricas (T) y octaédricas (O) que se alternan en proporciones 1:1 o 2:1. La composición de la hoja tetraédrica es igual a  $TO_4$  (T: catión tetraédrico, normalmente  $Si^{4+}$ ,  $Al^{3+}$  o  $Fe^{3+}$ ). En la misma, cada tetraedro individual está enlazado con el vecino compartiendo tres oxígenos llamados oxígenos basales ( $O_b$ ) (Figura 1). De esta forma se genera un patrón de malla hexagonal bidimensional infinito a lo largo de las direcciones cristalográficas **a**, **b**. (Figura 1). El cuarto oxígeno, llamado oxígeno apical ( $O_a$ ), apunta en dirección normal a la hoja y al mismo tiempo forma parte de una hoja octaédrica inmediatamente adyacente.

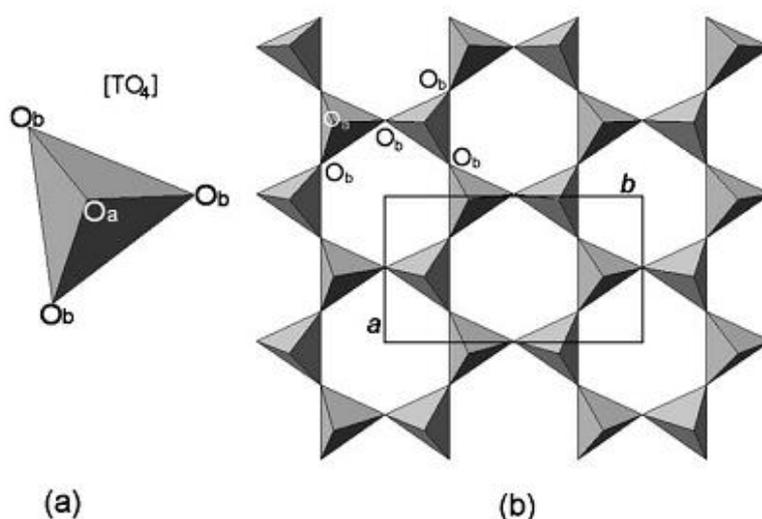


Figura 1 (a) Tetraedro  $[TO_4]$ ; (b) hoja tetraédrica.  $O_a$  y  $O_b$  se refieren a los átomos de oxígeno apical y basal respectivamente.  $a$  y  $b$  se refieren a parámetros de la celda unidad.

La hoja octaédrica está formada por una sucesión bidimensional de octaedros constituidos por un catión central coordinado a seis oxígenos u oxhidrilos en los vértices (Figura 2 (a)). En la hoja octaédrica, las conexiones entre cada octaedro con los octaedros vecinos se realizan compartiendo aristas formando de este modo hojas de simetría hexagonal o pseudohexagonal (Figura 2 (b)). Los octaedros muestran dos topologías diferentes relacionadas con la posición del grupo (OH), orientación *cis* y *trans* (Figura 2 (a)). Los cationes octaédricos más comunes son  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ , y  $Fe^{3+}$ , aunque otros cationes de mediano tamaño tales como  $Li^+$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ , y  $Zn^{2+}$ , también pueden estar presentes en algunas especies [44].

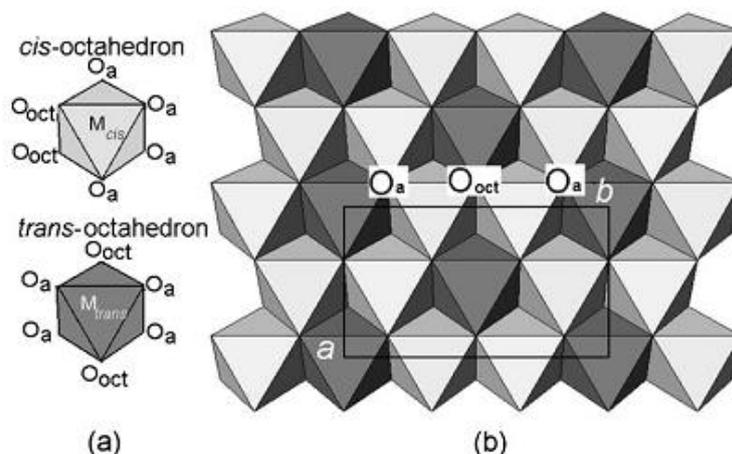


Figura 2: (a)  $O_{oct}$  (OH, F, Cl) con orientación en octaedro *cis* y *trans*; (b) ubicación de los sitios *cis* y *trans* en la hoja octaédrica.  $O_a$  y  $O_b$  se refieren a los átomos de oxígeno apical y basal respectivamente.  $a$  y  $b$  se refieren a parámetros de la celda unidad.

El plano común de unión entre la hoja tetraédrica y octaédrica consiste de oxígenos apicales compartidos y grupos OH que radican en el centro de cada anillo hexagonal tetraédrico en el mismo nivel que los oxígenos apicales. Las hojas tetraédricas y octaédricas se mantienen unidas compartiendo iones oxígeno, de manera tal que la unión química es muy fuerte. El espacio que separa a dos capas apiladas se llama espacio interlaminar.

La unión de una hoja tetraédrica con una hoja octaédrica forma una capa del tipo 1:1 o TO (Figura 3). En tales capas, el plano superior de aniones no compartidos en la hoja octaédrica consiste en su totalidad de grupos (OH) ( $O_{oct}$ ). En esta estructura, la celda unitaria está constituida por seis sitios octaédricos y cuatro sitios tetraédricos. Una capa 2:1 o TOT, está formada por la unión de dos hojas tetraédricas con una hoja octaédrica (Figura 3). En este caso, ambos planos aniónicos octaédricos poseen la misma composición de O y OH ( $O_a$  y  $O_{oct}$ ). La celda unitaria de esta estructura presenta seis sitios octaédricos y ocho sitios tetraédricos. Las estructuras con todos los sitios octaédricos ocupados se denominan trioctaédricas. Si sólo cuatro de los seis sitios octaédricos están ocupados, la estructura se denomina dioctaédrica.

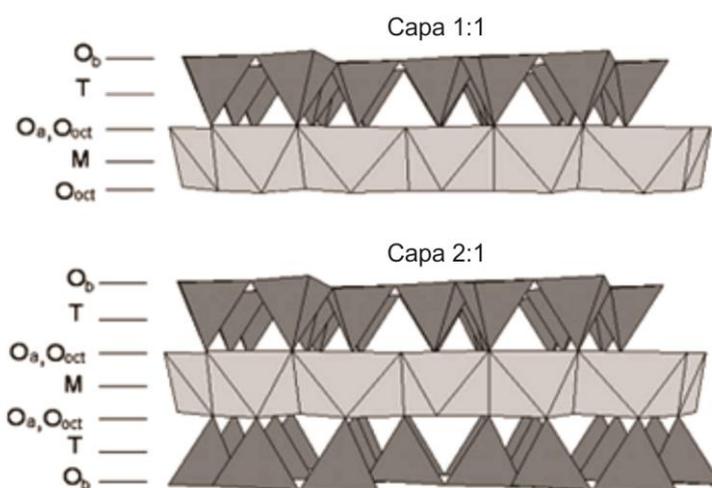


Figura 3: Modelos de las capas estructurales 1:1 y 2:1.  $O_a$ ,  $O_b$  y  $O_{oct}$  se refieren al tetraedro basal, tetraedro apical y a la posición aniónica octaédrica, respectivamente. M y T indican los cationes octaédricos y tetraédricos, respectivamente.

Los filossilicatos pueden ser clasificados sobre la base del tipo de capa (1:1 o 2:1), la carga de la capa, y el tipo de intercapa en 8 subgrupos principales [44]. Las siguientes divisiones en subgrupos y especies se realizan sobre la base del tipo de hoja octaédrica, la composición química, y la geometría de la superposición de las capas individuales e intercapas (Tabla 1).

Tabla 1: Clasificación de filosilicatos.

Tipo de capa	Grupo (z=carga por fórmula unitaria)	Subgrupo	Especies
1:1	Serpentina-caolín (z≅0)	Serpentinas (Tr)	Crisotilo, antigorita, lizardita, bertierina, odinita
		Caolines (Di)	Caolinita, dickita, nacrita, halloysita
2:1	Talco-pirofilita (z≅0)	Talco (Tr) Pirofilitas (Di)	
	Esmectita (z=0.2 - 0.6)	Esmectita trioctaédrica	Saponita, stevencita, hectorita
		Esmectita dioctaédrica	Montmorillonita, beidellita, nontronita
	Vermiculita (z=0.2 - 0.6)	Vermiculitas trioctaédricas	
		Vermiculitas dioctaédricas	
	Illita (z=0.2 - 0.6)	Illitas trioctaédricas	
		Illitas dioctaédricas	Illita, Fe-illita, glauconita, NH <sub>4</sub> -illita
	Mica (z≅1)	Micas trioctaédricas	Biotita, flogopita, wonesita
		Micas dioctaédricas	Moscovita, paragonita, phengita, celadonita
	Mica frágil (x≅2.0)	Micas frágiles dioctaédricas	Margarita
Clorita (z variable)	Tri, Tri cloritas	Clinocloro, chamosita, nimita	
	Di, Di cloritas	Donbasita	
	Di, Tri cloritas	Cookeita, sudoita	
2:1 cintas invertidas	Sepiolitas- paligorskita (z variable)		Sepiolita, loughlinita, palygorskita

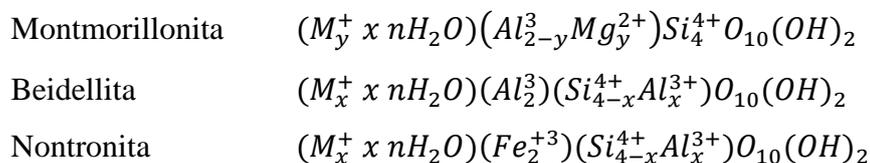
El término “esmeclita” fue aprobado en 1980 por la AIPEA [45], para denominar al grupo de filosilicatos 2:1 expansibles que poseen una carga entre 0,2 y 0,6 por media celda elemental.

Las esmeclitas llevan una carga negativa permanente, que se equilibra mediante contraiones catiónicos que ocupan el espacio entre capas. Los contraiones pueden intercambiarse por otros cationes orgánicos/inorgánicos, lo que hace que estos minerales arcillosos sean adsorbentes eficientes de contaminantes catiónicos [46];[47];[48].

Las especies de esmeclitas se pueden diferenciar de acuerdo con los siguientes criterios:

- i. Naturaleza dioctaédrica o trioctaédrica de la lámina octaédrica
- ii. Cation octaédrico predominante
- iii. Densidad y ubicación de la capa de carga

Existen tres tipos de esmeclitas dioctaédricas: montmorillonitas, beidellitas y nontronitas que varían de acuerdo a la composición de las capas tetraédricas y octaédricas y por lo tanto de la magnitud de la carga negativa. Los miembros finales más importantes de las esmeclitas dioctaédricas tienen las siguientes composiciones generales:



Donde  $x$  e  $y$  indican la carga de la capa resultante de la sustitución en los sitios tetraédricos y octaédricos respectivamente;  $M^+$  se refiere al catión monovalente genérico de la intercapa.

La montmorillonita (Mt) se encuentra dentro del grupo de las esmeclitas dioctaédricas. La Mt es un típico mineral arcilloso de tipo 2:1 (Figura 4). Las cargas negativas surgen principalmente de la sustitución isomórfica de  $Al^{3+}$  por  $Mg^{2+}$  en la hoja O, esto genera la buena capacidad de intercambio catiónico (CIC) y capacidad de expansión de capas característica de las Mt [42].

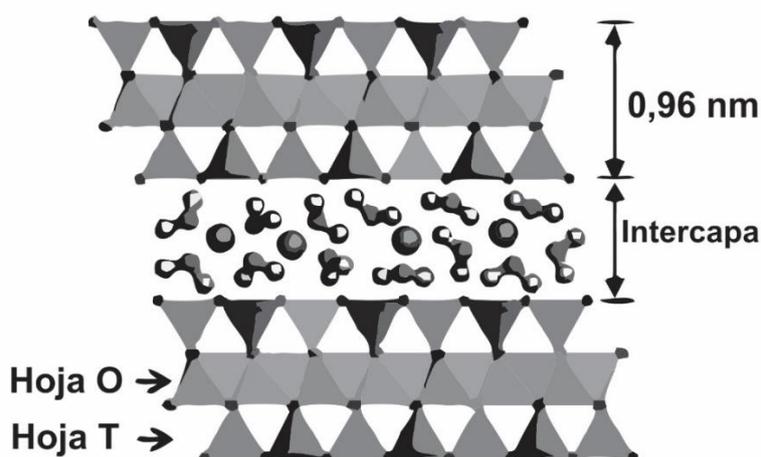


Figura 4: Estructura de un mineral arcilloso tipo 2:1, Mt.

En cuanto a su uso como adsorbente, la Mt tiene las siguientes ventajas:

- 1) Es económica, ambientalmente benigna y rica en reservas [49];[50].
- 2) Se puede usar directamente como adsorbente de alta eficiencia para varios contaminantes catiónicos [43];[51];[52], y también se puede modificar fácilmente (p. ej., intercalándolo con modificadores catiónicos, tratamiento térmico, lavado con ácido) para sintetizar varios adsorbentes [53];[54].
- 3) Los adsorbentes basados en Mt pueden usarse para una amplia variedad de contaminantes, y los mecanismos de adsorción relacionados en general son transferibles a otro tipo de minerales arcillosos [55];[54].
- 4) A menudo tienen una mejor capacidad de adsorción que las caolinitas y que las arcillas modificadas orgánicamente. [56];[57];[54].

### Bentonitas

Desde su descubrimiento, la definición de “bentonita” ha sido materia de controversia debido a que inicialmente este término se refería exclusivamente a arcillas que eran producto de la alteración de cenizas volcánicas [58];[59]. Posteriormente, esta terminología se hizo extensiva a cualquier arcilla constituida principalmente por minerales arcillosos del grupo de la esmectita, cuyas propiedades físicas están gobernadas por este mineral, con independencia de su génesis y modo de aparición [60];[61]. Las bentonitas se encuentran constituidas principalmente por montmorillonita, pero puede contener además un porcentaje bajo de minerales acompañantes como cuarzo, feldespato, yeso y zeolitas.

El principal uso industrial de la bentonita está asociado a su capacidad de hinchamiento en agua, propiedad que está controlada en gran parte por los tipos de iones de intercambio presentes. Las bentonitas sódicas se expanden o se hinchan en suspensiones acuosas mucho más que las cálcicas. A contenidos relativamente bajos de humedad, la forma hidratada estable de una montmorillonita sódica tiene una capa molecular de agua adsorbida entre capas adyacentes. A este mismo contenido de humedad, la montmorillonita cálcica es estable con dos capas moleculares de agua. A altos contenidos de humedad, o incluso en suspensión, una comparación de estas dos especies muestra que la variedad de calcio tiene menos capas de agua, con enlaces más fuertes, mientras que la variedad de sodio tiene mayor cantidad de capas de agua, pero unidas con menor fuerza.

Cuando la bentonita se disgrega en agua y tiene lugar el hinchamiento, el tamaño promedio de la partícula de arcilla disminuye. Como consecuencia de la disminución del tamaño, existe un mayor número de partículas por unidad de peso de la arcilla, aumentando la superficie específica disponible para la adsorción [62].

Tabla 2: Propiedades físicas de las bentonitas

Propiedad	Tipo de Bentonita			
	Ca	Ca	Na	Na
Contenido de esmectita (%)	68%	92%	68%	92%
Límite de plasticidad (%)	38	48	49	53
Adsorción de agua Enslin 24 h (%)	220	295	890	920
Hinchamiento (%)	43,24	67,68	121,59	222,11

En la Tabla 2 se observan valores para tres propiedades de bentonitas sódicas y cálcicas con diferentes contenidos de esmectita (68 y 92%). El límite de plasticidad se refiere al contenido de agua mínimo necesario para que una bentonita adquiera plasticidad y pueda ser moldeada en forma de hilos delgados sin romperse. Si una bentonita tiene un límite de plasticidad alto, significa que requiere más agua para adquirir plasticidad. Por otro lado, un límite de plasticidad bajo indica que la bentonita puede adquirir plasticidad con menos contenido de agua. Analizando los valores, vemos que la bentonita sódica tiene un límite de plasticidad levemente superior, lo que implicaría una mayor cantidad de agua, por ejemplo en la formación de pellets.

En cuanto a la adsorción de agua y el índice de hinchamiento, las bentonitas sódicas presentan valores muy superiores a las cálcicas. Esta diferencia se debe a la fuerza de atracción entre las capas, que aumenta con la presencia de calcio, reduciendo la cantidad de agua que puede ser adsorbida. Los cationes de sodio, por otro lado, causan una menor fuerza de atracción, permitiendo que una mayor cantidad de agua pueda penetrar entre las capas, y por lo tanto ser adsorbida [63].

## Aflatoxina B1

### Características químicas

Las aflatoxinas son inodoras, insípidas e incoloras. Químicamente, son estables en los alimentos y resistentes a la degradación bajo procedimientos de cocción normales. Es difícil eliminarlas una vez que se producen. Las aflatoxinas son un grupo de hepatocarcinógenos pertenecientes a la familia de las difurano-cumarinas, se clasifican en dos grandes grupos de acuerdo a su estructura química; la serie 1 difuro-cumaro-ciclo-pentanonas (AfB1, AfB2, AfM1, AfM2) y la serie 2 difuro-cumaro-lactonas (AfG1, AfG2) (Tabla 3) [64].

Tabla 3: Características químicas de las aflatoxinas

Tipo de Aflatoxina	Formula estructural	Peso molecular (g/mol)	Punto de fusión °C
Serie 1 difuro-cumaro-ciclo-pentanonas			
B1	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	312	268-269
B2	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub>	314	286-289
M1	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> O <sub>7</sub>	328	299
M2	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> O <sub>7</sub>	330	293
Serie 2 difuro-cumaro-ciclo-lactonas			
G1	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	328	244-246
G2	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> O <sub>7</sub>	330	237-240

Las dos principales especies de *Aspergillus* que producen aflatoxinas son *A. flavus* que origina únicamente aflatoxinas B1 y B2 y *A. parasiticus* que puede producir aflatoxinas B y G. Sin embargo, las más importantes son B1, B2, G1, G2, distinguidas por su color fluorescente bajo la luz ultravioleta (B: “blue”, azul y G: “green”, verde) (Figura 5).

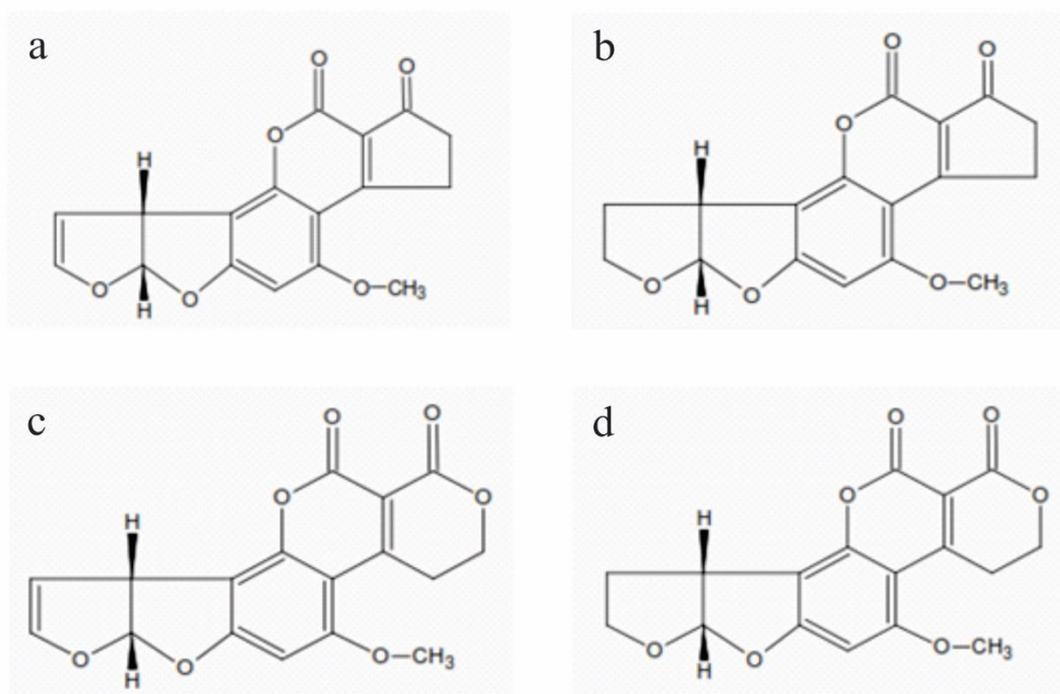


Figura 5: Estructura química de Aflatoxina a) B1; b) B2; c) G1; d) G2.

### Riesgo de exposición

La ingesta dietética es la principal fuente no ocupacional de exposición humana a las aflatoxinas. Las ingestas en el rango de nanogramos a microgramos por día ocurren principalmente a través del consumo de maíz y maní, que son alimentos básicos en algunos países, principalmente tropicales [65].

En términos generales, se consideran como no aptos para el consumo los alimentos cuyo contenido en aflatoxinas exceda los 20 µg/kg de aflatoxinas [66].

Según las monografías más recientes de la agencia internacional de estudios sobre el cáncer (IARC), en relación a las aflatoxinas se asegura que:

- Hay suficiente evidencia en humanos de la carcinogenicidad de las aflatoxinas. Las aflatoxinas causan cáncer de hígado (carcinoma hepatocelular).
- Hay pruebas suficientes en animales de experimentación de la carcinogenicidad de las mezclas naturales de aflatoxinas y de las aflatoxinas B<sub>1</sub>, G<sub>1</sub> y M<sub>1</sub>.
- Existe evidencia limitada en animales de experimentación sobre la carcinogenicidad de la aflatoxina B<sub>2</sub>.



- No hay evidencia adecuada en animales de experimentación sobre la carcinogenicidad de la aflatoxina G2.

### *Exposición ocupacional*

La exposición ocupacional a las aflatoxinas puede ocurrir durante el procesamiento y manejo de granos contaminados, particularmente alimentos para animales. Las concentraciones en el aire en el lugar de trabajo se encuentran típicamente en el rango de  $\text{ng/m}^3$ , pero se han reportado concentraciones más altas (hasta  $\mu\text{g/m}^3$ ).

### Límites permisibles

El Ministerio de Agricultura, Ganadería y Pesca de la Nación Argentina establece en el capítulo III, artículo 156 bis:

Se considerarán como no aptos para el consumo los siguientes alimentos cuyo contenido en aflatoxinas exceda los límites indicados a continuación:

- Maní y alimentos a base de maní, 20  $\mu\text{g/kg}$  de aflatoxinas B1 + B2 + G1 + G2 o 5  $\mu\text{g/kg}$  de aflatoxina B1. (AOAC. 14<sup>o</sup> Ed. DF 26.032 y CB 26.026)
- Maíz y alimentos a base de maíz, 20  $\mu\text{g/kg}$  de aflatoxinas B1 + B2 + G1 + G2 o 5  $\mu\text{g/kg}$  de aflatoxina B1. (AOAC. 14<sup>a</sup> Ed BF 26.032 y CB 26.026)
- Alimentos para lactantes; aflatoxinas no detectables.

En un estudio realizado durante el año 2020 se cuantificaron las aflatoxinas en alimentos no procesados vendidos en los mercados de alimentos de 13 distritos de la ciudad de Lima, Perú [67]. Se analizaron 20 tipos de alimentos que se consumen en forma masiva por la población y que son susceptibles de contaminarse con micotoxinas. Se encontró que 6 alimentos, superan los 20  $\mu\text{g/kg}$  permitidas. Estos alimentos pueden consumirse tanto crudos como cocidos. En los alimentos contaminados por AfB1 puede realizarse una cocción correcta del alimento y aun así persistir la presencia de aflatoxinas, ya que estas moléculas son termoestables, pudiendo generar un daño acumulativo en el organismo. Se identificó que 4 de los alimentos que exceden los límites permisibles son de la familia comúnmente denominada “ajíes” o “chiles”, alimentos que se consumen ampliamente en América Latina. El valor más alto fue el obtenido para la *arachis hypogaea*, planta de la cual se extrae el maní, con un valor de 149,3 ppb.

### **Métodos de remoción de Aflatoxina**

Dado las graves enfermedades que causan las micotoxinas, la UE aprobó el uso de agentes desintoxicantes de micotoxinas, al incluir un nuevo grupo de aditivos alimentarios definidos como “sustancias que pueden suprimir o reducir la absorción, promover la excreción de micotoxinas o modificar su modo de acción” [18]. Al mismo tiempo, la Autoridad Europea de Seguridad en Alimentos (AESAs) informó sobre una revisión de los agentes desintoxicantes de micotoxinas utilizados como aditivos para alimentos [68], que cubría aspectos como el modo de acción, la eficacia y la seguridad. Desde entonces, se han publicado numerosos estudios evaluando las distintas características de los agentes desintoxicantes.

Se han utilizado muchos enfoques, de métodos físicos, químicos y biológicos, para eliminar, destruir o reducir las micotoxinas [69];[70]. Diversos estudios recientes han abordado la detección temprana, la prevención y el control de las aflatoxinas en la cadena de alimentos y piensos en todo el mundo [71];[2];[72];[73];[74];[75];[76]. Estas publicaciones describen estrategias previas y posteriores a la cosecha como el manejo de campo, el uso de agentes biológicos y químicos, mejores condiciones de secado y almacenamiento, irradiación, control de la humedad, biocompetitividad y biotecnología, así como métodos de detección, tales como polímeros impresos moleculares, dispositivos de flujo lateral y tecnología de base molecular.

En general, los enfoques físicos incluyen la inactivación por calor, la irradiación (luz ultravioleta o radiación gamma) y la extracción con solventes. [77];[78];[79]. Los métodos químicos generalmente se basan en una gran cantidad de agentes químicos, incluidos ácidos, bases y agentes oxidantes, que al reaccionar con las micotoxinas las convierten en compuestos no tóxicos o aptos para el consumo [80];[81];[70]. Los métodos biológicos suelen basarse en diferentes microorganismos, como levaduras, actinomicetos y algas, que se encargan de degradar las micotoxinas [82];[83];[84];[85]. En general, todos estos enfoques son efectivos para las micotoxinas hasta cierto punto, pero aún tienen limitaciones considerables en las aplicaciones prácticas. Por ejemplo, el método físico es caro y las temperaturas extremas pueden producir cambios indeseables en los alimentos. El método químico puede alterar o destruir significativamente el valor nutricional y la palatabilidad de los alimentos, o dejar residuos tóxicos cancerígenos y mutagénicos en los productos finales, que son dañinos para los animales [81]. En cuanto a los métodos biológicos, algunas limitaciones, como el largo tiempo de degradación, la degradación incompleta y la pigmentación del cultivo, pueden restringir su aplicación en las industrias de alimentos balanceados.



Los agentes adsorbentes de micotoxinas (AA) son compuestos de gran peso molecular que se unen a las micotoxinas presentes en el alimento contaminado sin disociarse en el tracto gastrointestinal del animal, lo que limita su biodisponibilidad después de la ingestión y disminuye la exposición de los animales a las micotoxinas. Las micotoxinas pueden unirse a los AA mediante diferentes tipos de interacciones, como unión hidrofóbica, enlaces de hidrógeno, atracción o repulsión electrostática y enlaces de coordinación [17]. De esta forma, el complejo micotoxina-AA continúa su paso por el tracto gastrointestinal, hasta eliminarse por las heces. Este complejo tiene que ser estable a lo largo de todo el tracto digestivo, por lo cual el estudio de su estabilidad en pH variable es de gran importancia. La estabilidad del complejo micotoxina-AA está influenciado por las propiedades físicas del AA (carga total y distribución de carga, el tamaño de los poros y el área de superficie accesible) y por la toxina específica a la que se une. A su vez, las propiedades fisicoquímicas son parámetros cruciales a evaluar para evitar la desorción de la toxina [4];[16];[17]. Los AA también se conocen como aglutinantes de micotoxinas, agentes aglutinantes de micotoxinas, agentes secuestrantes o adsorbentes. Estos agentes se pueden dividir en tres subgrupos: compuestos inorgánicos, orgánicos o sintéticos [21];[16]. Dentro del subgrupo de compuestos inorgánicos se encuentran las bentonitas.

Las bentonitas han demostrado una gran eficacia en la adsorción, en particular de las aflatoxinas [14];[16];[17];[18];[19], pero también de otras micotoxinas (ZEN, OTA y FBs), en numerosos estudios *in vitro* e *in vivo* [31];[16];[17];[18].

La AESA también ha evaluado la seguridad y eficacia de la bentonita como aditivo para alimento balanceado. Se ha observado que las bentonitas no son genotóxicas y no se absorben, por lo que no suponen un riesgo toxicológico directo para el animal [16].

La adición de arcillas en la alimentación se requiere en pequeñas cantidades, generalmente las concentraciones de bentonita en la alimentación animal van del 0,5 al 5% [16];[17].

Dado que los mecanismos de adsorción son muy amplios y se desconoce el correspondiente a la adsorción de AfB1, es de vital importancia continuar con estudios que permitan dilucidar cuáles características de las bentonitas resultarán en una mayor adsorción de AfB1. A su vez, el proceso de adsorción debe ser selectivo para evitar la adsorción de componentes nutricionales, como las vitaminas [18].

Comparando los métodos de remoción mencionados con anterioridad, se destaca el método de adsorción, ya que puede reducir eficazmente el impacto tóxico de las micotoxinas, evitando a

su vez los residuos tóxicos. De esta forma, la adsorción es la forma más utilizada para proteger a los animales contra las micotoxinas. No obstante, varias micotoxinas pueden presentarse simultáneamente en los alimentos para animales [86];[87];[88], y los efectos tóxicos de cualquier micotoxina pueden amplificarse debido a la interacción sinérgica con otros micotoxinas. Por lo tanto, elegir y desarrollar adsorbentes eficientes se vuelve una tarea bastante difícil.

### Ensayos de adsorción

Las isotermas de adsorción desempeñan un papel esencial en la caracterización detallada de las interacciones entre adsorbato y adsorbente. A través del análisis de estas isotermas, se obtienen parámetros que permiten cuantificar las propiedades de superficie y la afinidad de los adsorbentes hacia diferentes adsorbatos.

La forma específica de las isotermas está ligada a la naturaleza de la relación entre el adsorbato y el adsorbente. Los diferentes modelos, como el de Langmuir o el de Freundlich, se utilizan para interpretar y ajustar los datos experimentales. Cada modelo representa diferentes aspectos del proceso de adsorción y puede revelar información, por ejemplo, sobre la superficie del adsorbente y la distribución de sitios de adsorción.

El ajuste del modelo que mejor se adapte a los resultados experimentales permite una descripción más precisa del sistema en estudio. Además, este enfoque facilita la predicción del comportamiento de adsorción en condiciones específicas, lo que es fundamental para diseñar sistemas eficientes de remoción de contaminantes o para seleccionar adecuadamente los materiales adsorbentes en diversas aplicaciones.

### *Isotermas de Giles*

Posiblemente, el enfoque más favorable de los aspectos teóricos de todos los sistemas de adsorción es el propuesto por Giles en el año 1974. El estudio de la isoterma consiste en representar la cantidad adsorbida frente a la concentración, a temperatura constante y, por lo general, en condiciones de equilibrio para sistemas sólido/líquido [89]. Un análisis preliminar necesario es la clasificación de las isotermas por su forma, ya que éstas están determinadas en gran medida por el mecanismo de adsorción y, por lo tanto, pueden usarse para diagnosticar la naturaleza de la adsorción. Se ha descrito un sistema de clasificación de isotermas que las divide a todas por su pendiente inicial, en cuatro clases principales [90].

- Curvas tipo S: indican una orientación en las moléculas adsorbidas sobre la superficie.
- Curvas tipo L: también conocida como isoterma de Langmuir, normalmente indican que las moléculas o iones adsorbidos en la superficie con una fuerza de atracción intermolecular particular.
- Curvas Tipo H: comienzan en un valor positivo sobre el eje x (concentración de sólido), también conocidas como de alta afinidad, se trata de solutos adsorbidos con iones de alta afinidad, intercambiando iones de baja afinidad.
- Curvas Tipo C: son también conocidas como de partición lineal. Los solutos penetran dentro del sólido más fácilmente que el solvente.

Esta clasificación tiene además varios subgrupos, 1, 2, 3, 4 o max, por las variaciones posteriores en la forma de la isoterma. En la Figura 6 se observa una tabla con la clasificación completa.

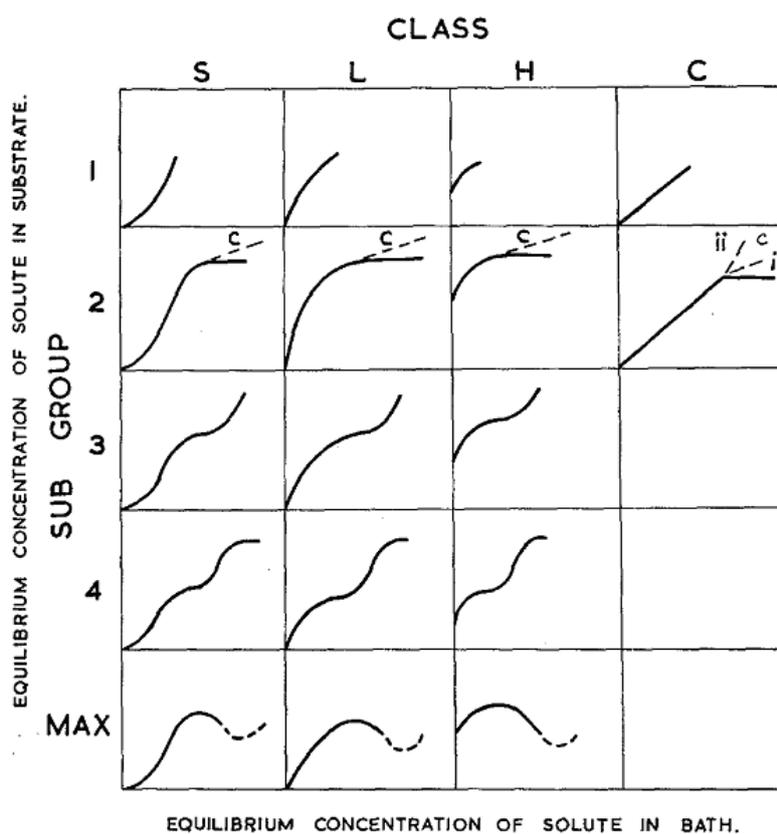


Figura 6: Sistema de clasificación de isothermas sólido/líquido [89].

En el trabajo de Giles se utilizan suposiciones razonables para simplificar el tratamiento, ya que no se pretende que sea exhaustivo, sino que pueda expresarse en una forma coherente con la

evidencia experimental disponible, sirviendo como base para experimentos y exámenes teóricos posteriores. [89]. Las ecuaciones de la isoterma se utilizan para estudiar la naturaleza de la adsorción. Estas isotermas se caracterizan por parámetros que expresan las propiedades de la superficie y la afinidad del adsorbente frente a diferentes adsorbatos. El modelo que mejor ajuste los datos experimentales puede utilizarse para describir el sistema y predecir el comportamiento de la adsorción.

En el modelo de isotermas de Langmuir se asume que la energía de adsorción de cada molécula es la misma y a su vez es independiente de la superficie que cubre, por ende todas las posiciones son equivalentes y la capacidad de una molécula para unirse a la superficie es independiente de si hay o no posiciones próximas ocupadas. Además, no hay una interacción entre las moléculas retenidas. Es un modelo termodinámico que se basa en las siguientes suposiciones:

- i. La adsorción máxima corresponde a una monocapa saturada de moléculas de soluto sobre la superficie del adsorbente.
- ii. La energía de activación es constante.
- iii. No existe migración de adsorbato sobre la superficie del adsorbente.

En la Ecuación 1, se representa la fórmula que describe el modelo de Langmuir.

$$\text{Ecuación 1} \quad Q_e = X_m \frac{b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}$$

Donde:

$Q_e$  = es la capacidad de adsorción en equilibrio

$X_m$  = constante de Langmuir relacionada con la capacidad máxima de adsorción

$b$  = constante de Langmuir relacionada con la energía de adsorción de enlace

$C_e$  = es la concentración de soluto de equilibrio en solución

Los valores de  $X_m$  y  $b$  son obtenidos por medio de la isoterma experimental. A su vez  $b$  es una constante de equilibrio que varía con la temperatura de acuerdo a la Ecuación 2 de Van't Hoff.

$$\text{Ecuación 2} \quad b = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H}{R \cdot T}\right)$$



Donde:

$k_0$  = Constante relacionada con la Entropía S

$\Delta H$  = Entalpía del sistema de adsorción

R = Constante universal de los gases

T = Temperatura

A partir del análisis de la forma de la isoterma y de los parámetros de adsorción es posible comparar el comportamiento de los distintos adsorbentes.

### **Características físicas y usos de la arcilla pelletizada**

La bentonita es empleada por la industria para múltiples actividades. Ciertas aplicaciones industriales se vuelven evidentes a partir de la comprensión de la composición y estructura de la bentonita y las propiedades que la caracterizan. Cuando se mezcla una cantidad relativamente pequeña de agua con una gran cantidad de bentonita, la mezcla genera una masa pegajosa que tiene propiedades adhesivas. Las propiedades plásticas de un sistema arcilla-agua aumentan a medida que aumenta la proporción de agua. Cuando cada capa de montmorillonita ha absorbido su cantidad máxima, el agua adicional en el sistema actúa como lubricante para las partículas hidratadas. A nivel industrial, el mayor tonelaje de bentonita se utiliza anualmente con fines de unión, plastificación o suspensión. En estas aplicaciones, la bentonita suele estar en contacto con el agua, es por esto que las características arcilla-agua son de primordial importancia para la industria [62].

Las propiedades mencionadas anteriormente implican una cierta facilidad de la bentonita para ser modelada. La bentonita sódica natural se utiliza para peletización debido a su gran poder ligante en seco y a su resistencia a altas temperaturas. Tanto la bentonita sódica como la cálcica se utilizan como aglutinante en la fabricación de alimento para animales [30]. La bentonita que tendría las mejores características como aglutinante de alimentos es aquella que se disgrega en partículas extremadamente pequeñas y proporciona una gran superficie disponible [62].

Un pellet es un gránulo pequeño con forma de cilindro con un tamaño que varía según la aplicación. En el caso particular de utilizar la bentonita como secuestrante de aflatoxina, el armado de pellets es una forma más apropiada de venta, ya que facilita el transporte y le da a la bentonita un aspecto similar al del alimento balanceado. De esta forma, los pellets de bentonita pueden mezclarse con el alimento del animal, actuando como secuestrante de aflatoxina.

## 4. MATERIALES Y MÉTODOS

### 4.1. Materiales

#### Arcillas

Para este trabajo se utilizaron cuatro bentonitas comerciales de la Cuenca Neuquina, previamente caracterizadas desde un punto de vista mineralógico, químico y fisicoquímico [91][39]:

- 1) bentonita CATAE (Fm Allen), extraída en los alrededores del lago Pellegrini y comercializada por Castiglione, Pes y Cía.
- 2) bentonitas BA y BC (Fm Allen), extraídas en la zona de 25 de Mayo, La Pampa, y comercializada por Minera José Cholino e Hijos S.R.L.
- 3) bentonita BN (Fm Cerro Bandera) extraída de la meseta de la Barda Negra y comercializada por Minera José Cholino e Hijos S.R.L.

La composición mineralógica de las bentonitas analizadas tiene como principal componente una esmectita (82-94%) y como minerales acompañantes se determinaron: cristobalita, feldespatos, cuarzo, calcita, yeso y zeolita (Tabla 4). El menor contenido en esmectita lo presenta la bentonita BN, mientras que el mayor contenido se observa en la bentonita BA.

Tabla 4: Composición mineralógica y semicuantificación de las fases cristalinas presentes en las bentonitas.

Muestra	Mineral arcilloso (esmectita) (%)	Cristobalita	Feldespatos	Cuarzo	Calcita	Yeso	Zeolita
BA	94	-	1	2	-	3	-
BN	82	7	7	3	-	1	-
BC	89	9	-	1	1	-	-
CATAE	90	-	0,5-1	2	0,4	-	3-4

En la Tabla 5 se presentan las fórmulas estructurales calculadas a partir de los análisis químicos realizados sobre la fracción menor a 2  $\mu\text{m}$ , correspondiente a las esmectitas [91] [39]. El primer paréntesis representa los cationes de intercambio, el segundo la composición de la hoja tetraédrica y el tercero la composición de la hoja octaédrica.

Tabla 5: Formula estructural de las esmectitas de las bentonitas estudiadas.

MUESTRA	FÓRMULA ESTRUCTURAL (media celda unidad)
BA	$(Ca_{0,046}, Na_{0,195}, K_{0,014})((Si_{3,736}, Al_{0,264})(Al_{1,493}, Fe^{3+}_{0,225}, Mg_{0,336}, Ti_{0,030})O_{10}(OH)_2)$
BN	$(Ca_{0,106}, Na_{0,104}, K_{0,03})((Si_{3,725}, Al_{0,275})(Al_{1,274}, Fe^{3+}_{0,486}, Mg_{0,182}, Ti_{0,069})O_{10}(OH)_2)$
BC	$(Ca_{0,088}, Na_{0,120}, K_0)((Si_{3,967}, Al_{0,033})(Al_{1,498}, Fe^{3+}_{0,055}, Mg_{0,510}, Ti_{0,011})O_{10}(OH)_2)$
CATAE	$(Ca_{0,19}, Na_{0,0045}, K_{0,013})((Si_{3,853}, Al_{0,147})(Al_{1,426}, Fe^{3+}_{0,264}, Mg_{0,282}, Ti_{0,024})O_{10}(OH)_2)$

- Las esmectitas de BC y BA son sódicas, mientras que la esmectita de BN posee proporciones similares de  $Ca^{2+}$  y  $Na^+$ .
- La esmectita de CATAE también es sódica [91], lo cual no queda reflejado en su fórmula estructural ya que la misma está calculada en una muestra homoionizada con  $Ca^{2+}$ .
- En la hoja tetraédrica de la esmectita BN -  $Si_{3,725}$ ,  $Al_{0,275}$  - y BA -  $Si_{3,736}$ ,  $Al_{0,264}$  - hay mayor sustitución isomórfica de Al por Si, a diferencia de BC -  $Si_{3,967}$ ,  $Al_{0,033}$  - y de CATAE -  $Si_{3,853}$   $Al_{0,147}$  - que se comportan como montmorillonitas ideales [92].
- Se observa un mayor contenido de  $Fe^{3+}$  en la hoja octaédrica de BN pudiendo clasificarla como una montmorillonita férrica [93].

En la Tabla 6 se presentan algunas propiedades físicas y fisicoquímicas de las bentonitas [91];[39].

Tabla 6: Valores de CIC, superficie específica total e hinchamiento

Muestra	CIC (meq.100g <sup>-1</sup> )	Superficie específica total (<2um) (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Hinchamiento (mL.2g <sup>-1</sup> )
BA	101,72	552,4	20
BN	62,41	605,18	18,5
BC	110,62	506,19	17
CATAE	88,11	754,5	28

Los valores de CIC se corresponden con los de referencia bibliográfica para montmorillonita, que se encuentran entre los 70-120 meq.100g<sup>-1</sup> [94].

Los valores de superficie específica total son altos y similares a los esperados para esmectitas [95]. La bentonita con mayor valor de superficie es CATAE, mientras que BC es la que presenta el valor más bajo.

En cuanto a los datos obtenidos referentes al índice de hinchamiento se puede observar que los mismos coinciden en orden con los obtenidos para la superficie específica, siendo el mismo CATAE>BA>BN>BC.

### Aflatoxina

En el presente trabajo se utilizó aflatoxina B1. Su fórmula molecular es  $C_{17}H_{12}O_6$ , presentando la estructura ilustrada en la Figura 7.

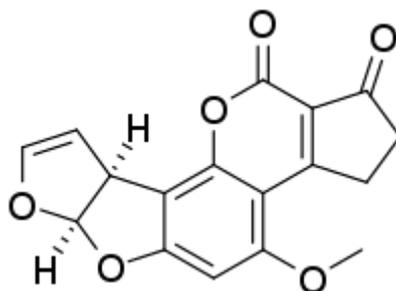


Figura 7: Estructura de la aflatoxina B1

En la Tabla 7 se detallan las características físicas de la aflatoxina [96].

Tabla 7: Características físicas de la aflatoxina B1

<b>AFLATOXINA B1 (1162-65-8)</b>	
Apariencia (forma)	Polvo
Apariencia (color)	Blanco amarillento
Solubilidad (solvente)	Cloroformo
Solubilidad (Concentración)	9,80 - 10,20 mg/ml
Solubilidad (Turbidez)	Clara
Solubilidad (color)	Transparente con tonos amarillos
Pureza	≥ 98.00%

## 4.2. Metodología

### Caracterización de las bentonitas

Se realizaron una serie de ensayos para completar la caracterización mineralógica y fisicoquímica de los materiales estudiados.

### *Tipo de cationes de intercambio*

El objetivo de este ensayo fue determinar el tipo y proporción de cationes intercambiables de las bentonitas, por lo que se trabajó sobre la muestra total. Se utilizó el método del  $\text{NH}_4(\text{CO}_2\text{CH}_3)$  1 N, pH 7 [97], para establecer el tipo de catión predominante en cada caso.

Las muestras fueron molidas hasta pasar por el tamiz #200. Se preparó una solución de  $\text{NH}_4(\text{CO}_2\text{CH}_3)$  1 N, pH 7. El acetato de amonio utilizado tiene una pureza del 97%, por lo cual para obtener la concentración deseada se pesaron 79,46 g de sal y se disolvieron en 1 litro de agua destilada. Se colocaron 0,6 g de muestra en tubos de centrifuga con 33 ml de solución. Se dejó en agitación suave 24 horas. Posteriormente se centrifugaron a 3600 rpm durante 20 minutos y luego se recuperó el sobrenadante en un matraz de 100 ml. Se repitió este procedimiento 2 veces, adicionando cada sobrenadante al anterior. La concentración de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{Mg}^{+2}$  en el sobrenadante fue medida mediante espectrofotometría de absorción atómica (EAA).

La EAA es un método analítico muy utilizado para la detección y la determinación de una gran cantidad de elementos químicos, particularmente metálicos. Consiste en irradiar una muestra (vapor atómico) con luz (energía radiante) de una cierta longitud de onda e intensidad, parte de la cual es absorbida por los átomos en estado fundamental para pasar a un estado excitado. La diferencia entre la intensidad de la luz incidente ( $I_0$ ) y la intensidad de la luz emergente ( $I$ ) depende de la concentración atómica. Se determina el valor de  $-\log(I/I_0)$  (que se denomina absorbancia) que es directamente proporcional a la concentración atómica que se quiere conocer.

Expresión de la Ley de Lambert y Beer:

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = k \cdot C$$



Donde:

A = Absorbancia

k = constante de proporcionalidad

C = concentración atómica

La Ley de Lambert-Beer establece que la absorbancia está directamente relacionada con las propiedades intrínsecas del analito, con su concentración y con la longitud de la trayectoria del haz de radiación al atravesar la muestra. La expresión matemática de la Ley de Lambert-Beer es:

$$A = C \cdot \epsilon \cdot L$$

Donde:

C = concentración de las especies absorbentes

$\epsilon$  = absorptividad molar de las especies absorbentes

L = longitud del recorrido

El procedimiento utilizado en este trabajo se basó en la medición de la absorbancia y el cálculo de la concentración por interpolación en la curva de calibración, utilizando métodos de regresión lineal. La curva de calibración es la representación gráfica de la absorbancia versus la concentración, utilizando patrones de concentración conocida.

Debido a que los átomos no se encuentran libres en la muestra, sino combinados formando moléculas o iones en solución, es necesario llevarlos al estado de átomos libres en estado gaseoso. El método de atomización utilizado fue el calentamiento de la muestra a alta temperatura por medio de una llama. El caudal de aspiración fue ajustado a 3 mL.min<sup>-1</sup>. Todas las lecturas se realizaron a una altura de observación en la llama de 10 mm aproximadamente, empleando un EAA marca Perkin Elmer modelo AAnalyst200 (Figura 8). En la Figura 9 puede observarse un esquema de un espectrofotómetro de llama de absorción atómica sencillo.

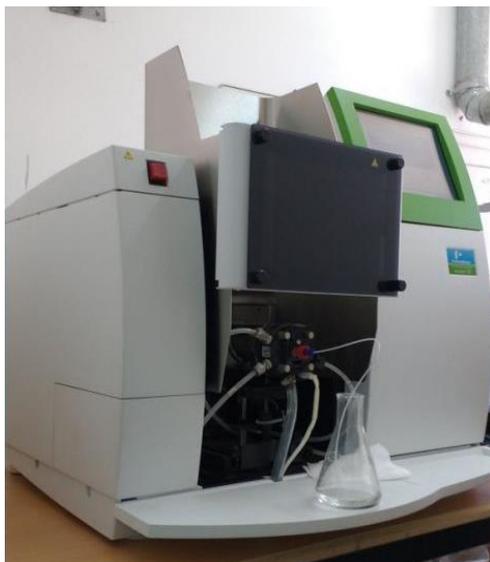


Figura 8: Espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer modelo AAAnalyst200

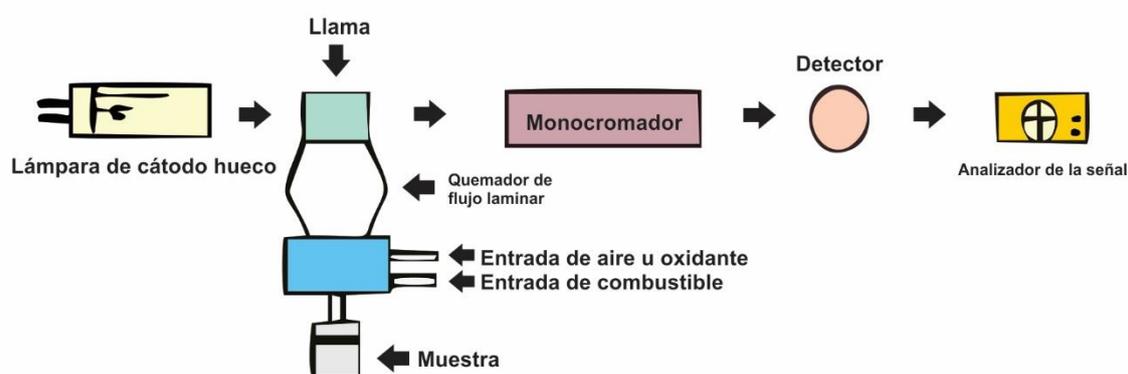


Figura 9: Esquema de funcionamiento de un espectrofotómetro de absorción atómica [98].

#### *Análisis del espaciado basal (001) de las esmectitas*

Este análisis se realizó con el objetivo de caracterizar el valor del espaciado basal (001) de las esmectitas naturales y de las esmectitas de los pellets calcinados a diferentes temperaturas. Para ello, se prepararon vidrios orientados con suspensiones agua-arcilla.

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica que permite, entre otras cosas, conocer la composición mineralógica de las muestras a partir de la incidencia de rayos X sobre los planos cristalinos que la componen.

Los cristales poseen una estructura ordenada tridimensional con periodicidades características, situados a lo largo de los ejes cristalográficos, la interacción de la estructura con los rayos X provoca un fenómeno de dispersión, los átomos dispersan la radiación incidente en todas las

direcciones, en algunas de éstas direcciones los rayos dispersados estarán completamente en fase, y por ello se refuerzan entre ellos para formar rayos difractados, interfiriendo constructivamente (Figura 10).

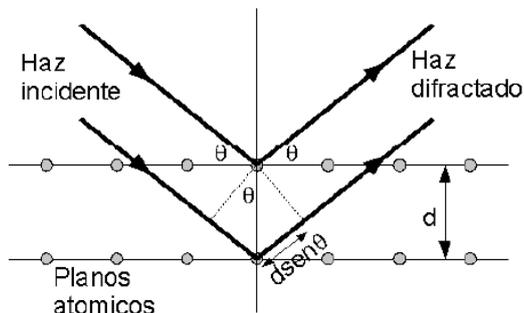


Figura 10: Difracción de Rayos X en una estructura cristalina ordenada.

Los rayos dispersados estarán completamente en fase si esa diferencia de fase es igual a un número entero  $n$  de longitudes de onda, este enunciado se conoce como Ley de Bragg.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen}\theta$$

Donde:

$n$  = es un número entero (1, 2, 3,... $n$ )

$\lambda$  = longitud de onda

$d$  = distancia entre los planos paralelos sucesivos

$\theta$  = ángulo de incidencia y reflexión de los rayos X sobre el plano considerado

El análisis se llevó a cabo en el laboratorio CIMAR utilizando un equipo de difracción de rayos X (Figura 11) modelo SmartLab SE marca Rigaku. Se realizaron barridos entre  $2$  y  $15^\circ 2\theta$  a una velocidad angular de  $2^\circ \text{min}^{-1}$  y un paso de  $0,02$ .



Figura 11: Equipo de difracción de rayos X modelo SmartLab SE marca Rigaku.

#### *Análisis Térmico*

Se caracterizó el comportamiento térmico (TG), así como también el tipo de reacción de descomposición (ATD) de las bentonitas estudiadas.

Para los ensayos termogravimétricos y termodiferencial se sometieron las muestras naturales a un rango de temperaturas de 2 a 1000°C

#### *Termo-gravimetría (TG)*

Este análisis implica la determinación del peso de una sustancia en función de la temperatura. La información que puede proporcionar el uso de la técnica TG es: rango de estabilidad térmica de los materiales, reconocimiento de las condiciones de oxidación de sustancias en atmósfera controlada, además se puede determinar la cinética de una reacción a partir de la curva TG de un compuesto cuando esta describe un proceso bien definido, como por ejemplo la estequiometría de deshidratación de un hidrato [99].

#### *Análisis Térmico Diferencial (ATD)*

El ATD implica la determinación de la diferencia de temperatura entre la sustancia en estudio y un material térmicamente estable, tal como  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , cuando se calientan ambos en condiciones idénticas. Estas diferencias de temperatura se relacionan con las reacciones

químicas o cambios de fases que pudieran ocurrir. La información que puede proporcionar el uso de la técnica ATD es: cambios de entalpía ( $\Delta H$ ) a los que ocurren los fenómenos térmicos, estimar la pureza de la muestra a partir de la forma de la banda endotérmica que pueda presentar la muestra, detectar las transiciones sólido-sólido y la medida de  $\Delta H$  de las mismas, observar la evolución de sistemas cristalinos, entre otras [99].

Los ensayos se realizaron en un equipo ATD-TG a una velocidad de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  con un paso de 1 segundo, empleando como material de referencia  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , en el Centro de Tecnología de recursos Minerales y Cerámica (CETMIC-CIC), La Plata (Figura 12).



Figura 12: Equipo ATD-TG NETZCH STA 409 CELL EQ 23

#### Ensayos de Adsorción y desorción

Se realizaron ensayos de adsorción en equilibrio tipo *batch* utilizando una relación sólido/líquido de  $1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  y concentraciones AfB1:  $20 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $50 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $100 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $200 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $300 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $400 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  y  $500 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Las muestras se hidrataron y se conservaron a pH 6 durante 24 h antes de realizar el ensayo, se separó la fase sólida por centrifugación y luego se pusieron en contacto con cada concentración de AfB1 durante 2 h. En la Figura 13 se muestra un esquema de la metodología utilizada.

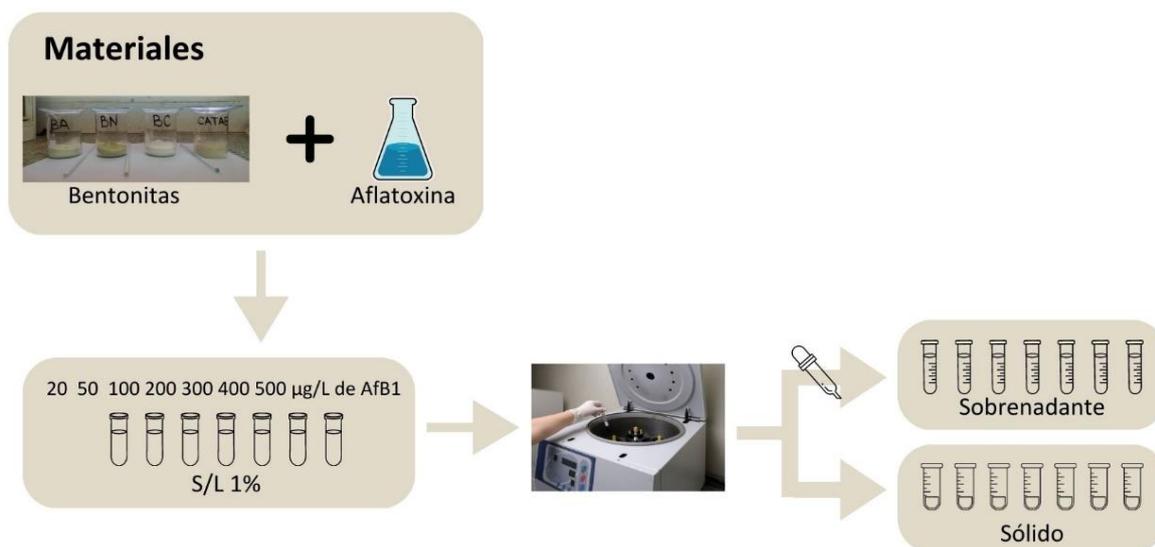


Figura 13: Esquema de metodología de ensayos de adsorción de AfB1.

La cantidad de micotoxina presente en el sobrenadante se cuantificó utilizando un equipo HPLC Waters Alliance 2695 acoplado a un detector de fluorescencia (Waters 2487) (Figura 14). La cantidad adsorbida se determinó por diferencia a través de la lectura de la cantidad de aflatoxina en la fase líquida en equilibrio y la cantidad de aflatoxina en la solución inicial previo al contacto. Las longitudes de onda de excitación y emisión fueron de 395 y 470 nm respectivamente. La separación se llevó a cabo en una columna C18 Luna Phenomenex (150 x 4,6mm, 5µm). Para la curva de calibración se utilizó una solución estándar de AfB1 2,06 µg.mL<sup>-1</sup> a partir del cual se realizaron diluciones desde 0,005 hasta 0,015 µg.mL<sup>-1</sup>.

La cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) es una técnica que permite separar, aislar e identificar los componentes de una mezcla de compuestos químicos. La muestra es distribuida entre dos fases inmiscibles (sólida, líquida o gas), una estacionaria y otra móvil, que se mueven una con respecto de la otra manteniendo un contacto íntimo, de tal forma que cada uno de los componentes de la mezcla es selectivamente retenido por la fase estacionaria. Los componentes de la mezcla a separar invierten un tiempo diferente en recorrer cada una de las fases, con lo que se produce la separación. Si un componente está la mayor parte del tiempo en la fase móvil el producto se mueve rápidamente, mientras que si se encuentra la mayor parte en la fase estacionaria, el producto queda retenido y su salida es mucho más lenta.



Figura 14: HPLC Waters Alliance 2695

Los resultados obtenidos se utilizaron para elaborar las isothermas. Las mismas se ajustaron utilizando los modelos de Freundlich y Langmuir.

Para conocer el comportamiento de los adsorbentes con AfB1 retenida, se realizaron ensayos de desorción sobre muestras contactadas con  $500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  de concentración de AfB1. Los ensayos se realizaron a pH 2, ajustando el mismo con una solución de ácido clorhídrico, simulando el medio ácido del estómago. Ambas determinaciones se realizaron en el departamento de microbiología e inmunología de la facultad de ciencias exactas fisicoquímicas y naturales de la Universidad Nacional de Río Cuarto (Responsable: Dra. Lilia Renee Cavaglieri). En la Figura 15 se muestra un esquema de la metodología utilizada para la desorción.

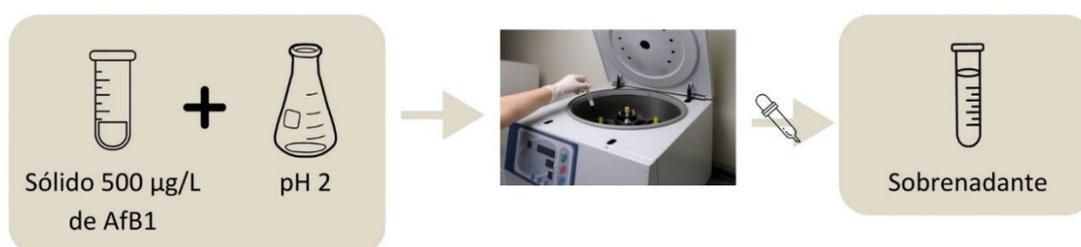


Figura 15: Esquema de metodología de ensayos de desorción

### Elaboración de Pellets

La peletización de las bentonitas consistió en: 1) molienda; 2) humedecimiento; 3) armado; y 4) endurecimiento. Este último se realizó mediante tratamientos térmicos con la finalidad de aportar mayor resistencia física, mejorando así la manipulación.

Las cuatro muestras se molieron con mortero hasta pasar por el tamiz #70 (Figura 16).

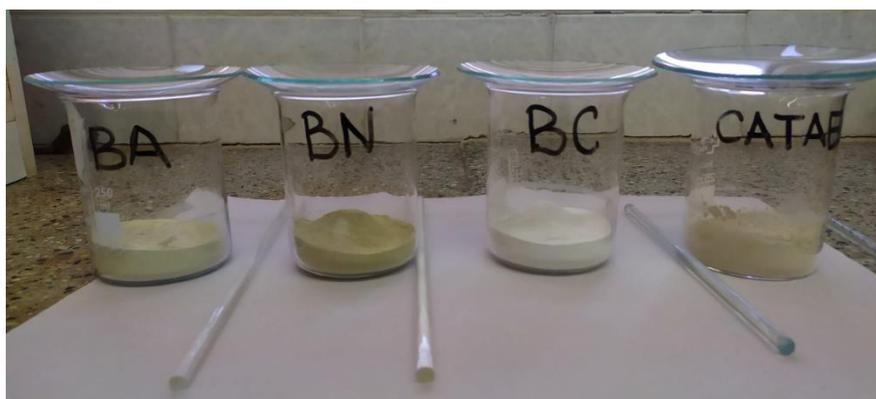


Figura 16: Muestras de arcillas molidas para el armado de los pellets.

A una masa de aproximadamente 50 g de arcilla se le agregaron entre 30 y 50 ml de agua destilada para obtener una mezcla maleable (Figura 17).

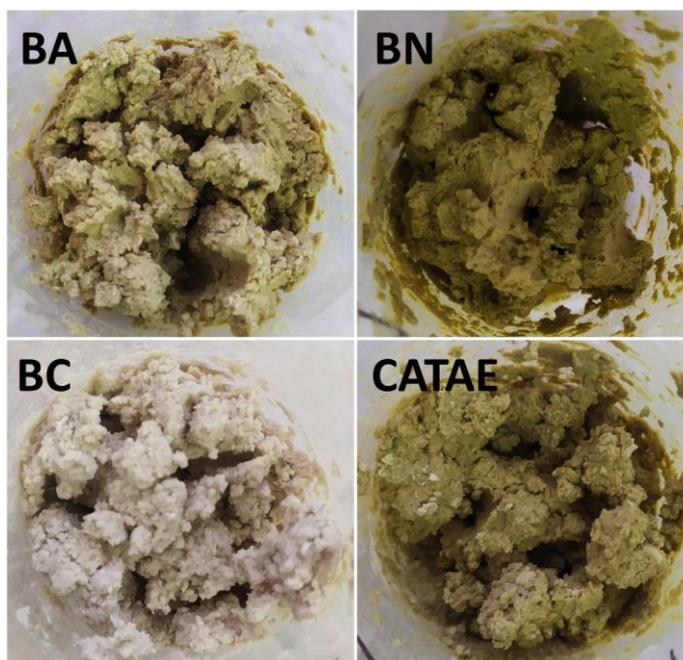


Figura 17: Masa maleable de muestras de arcillas humedecidas.

Se realizaron pastillas cilíndricas pasando la muestra a través de una jeringa de aproximadamente 0,5 cm de diámetro. La masa cilíndrica resultante se fraccionó en porciones de 1 cm de largo como se observa en la Figura 18

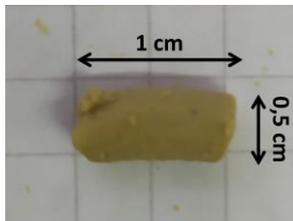


Figura 18: Dimensiones del pellet obtenido.

A los pellets obtenidos se les realizó un tratamiento térmico con el fin de lograr el endurecimiento de los mismos. Este tratamiento se realizó mediante calcinación a diferentes temperaturas con el fin de determinar la temperatura óptima a la cual se logra resistencia física, sin perder las propiedades de la arcilla por cambios estructurales que pudieran ocurrir por la temperatura. Las temperaturas utilizadas fueron:

T1: Temperatura ambiente.

T2: 200°C

T3: 400°C

T4: 800°C

Cada muestra se fraccionó en 4 grupos, uno para cada temperatura. Se colocaron las muestras en crisoles y se calentaron en mufla durante una hora a la temperatura establecida (Figura 19).

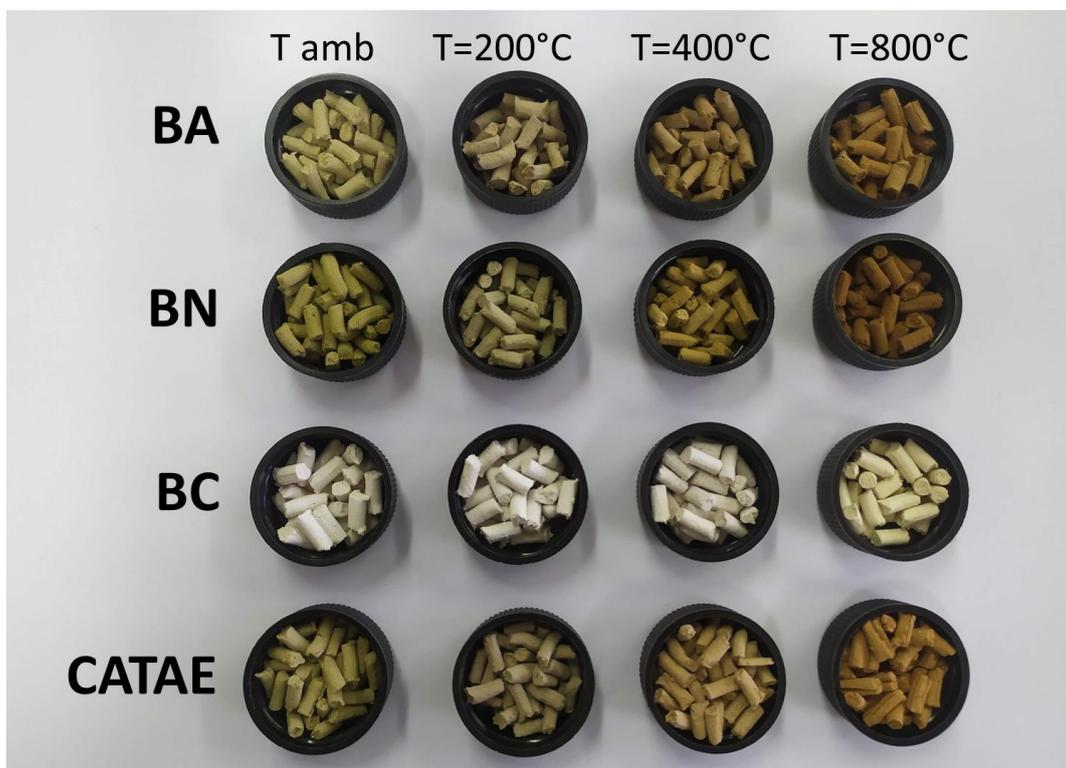


Figura 19: Pellets arcillosos tratados a diferentes temperaturas

Las muestras resultantes de los tratamientos térmicos fueron sometidas a ensayos de DRX. Esta técnica se utilizó para observar si se producen cambios estructurales mediante modificaciones en el espaciado basal  $d_{001}$  de las esmectitas.

#### *Ensayo de disgregación*

Los pellets también fueron sometidos a ensayos de disgregación en agua. Para ello se realizó un ensayo a dos valores de pH: pH neutro (agua destilada) y pH ácido (con un valor aproximado de 2). Se utilizaron dos valores de pH para evaluar si el mismo afecta la capacidad de disgregación de las muestras. La elección del pH ácido se realizó con el fin de simular las condiciones del tracto gastrointestinal.

Se colocaron en tubos de ensayo 4 pellets de arcilla, de pesos totales entre 0,4 y 0,6 gramos. Para cada muestra, uno de los tubos se llenó con un volumen de 10 ml de agua a pH neutro, y otro con 10 ml de la solución de pH ácido. Se observó el comportamiento de los pellets tratados a las distintas temperaturas durante 8 horas (tiempo aproximado de la digestión).

## 5. RESULTADOS

### Minerales arcillosos

#### *Cationes de intercambio de las bentonitas*

En la Tabla 8 se presentan los cationes de intercambio de las bentonitas BA, BN y BC. Los datos de CATAE corresponden al trabajo de Musso [91].

Tabla 8: Cationes de intercambio de las bentonitas estudiadas.

Muestra	Cationes de Intercambio (%)			
	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>+2</sup>	Mg <sup>+2</sup>	K <sup>+</sup>
BA	67,1	15,1	12,2	1
BN	44,5	38,6	1,5	1,4
BC	46	23	14	<1
CATAE	76,4	12,4	10,9	<1

En la bentonita BA predomina el Na<sup>+</sup> como catión de intercambio, con cantidades similares de Ca<sup>+2</sup> y Mg<sup>+2</sup> en forma secundaria. La bentonita BN posee cantidades similares de Na<sup>+</sup> y Ca<sup>+2</sup>, con Mg<sup>+2</sup> y K<sup>+</sup> de forma subordinada. La bentonita BC posee una composición del complejo de intercambio, también heterogénea, con predominio de Na<sup>+</sup> pero con alto porcentaje de Ca<sup>+2</sup>. BC es la arcilla con mayor proporción de Mg<sup>+2</sup>. La bentonita CATAE es la que posee el mayor porcentaje de Na<sup>+</sup>, con Ca<sup>+2</sup> y Mg<sup>+2</sup> en forma secundaria.

#### *Análisis del espaciado basal (001) de las esmectitas*

En las Figuras 20 a 23 se presentan los DRX de los preparados orientados (fracción menor a 2µm), secos al aire, de las muestras a bajos ángulos con sus correspondientes valores de d001.

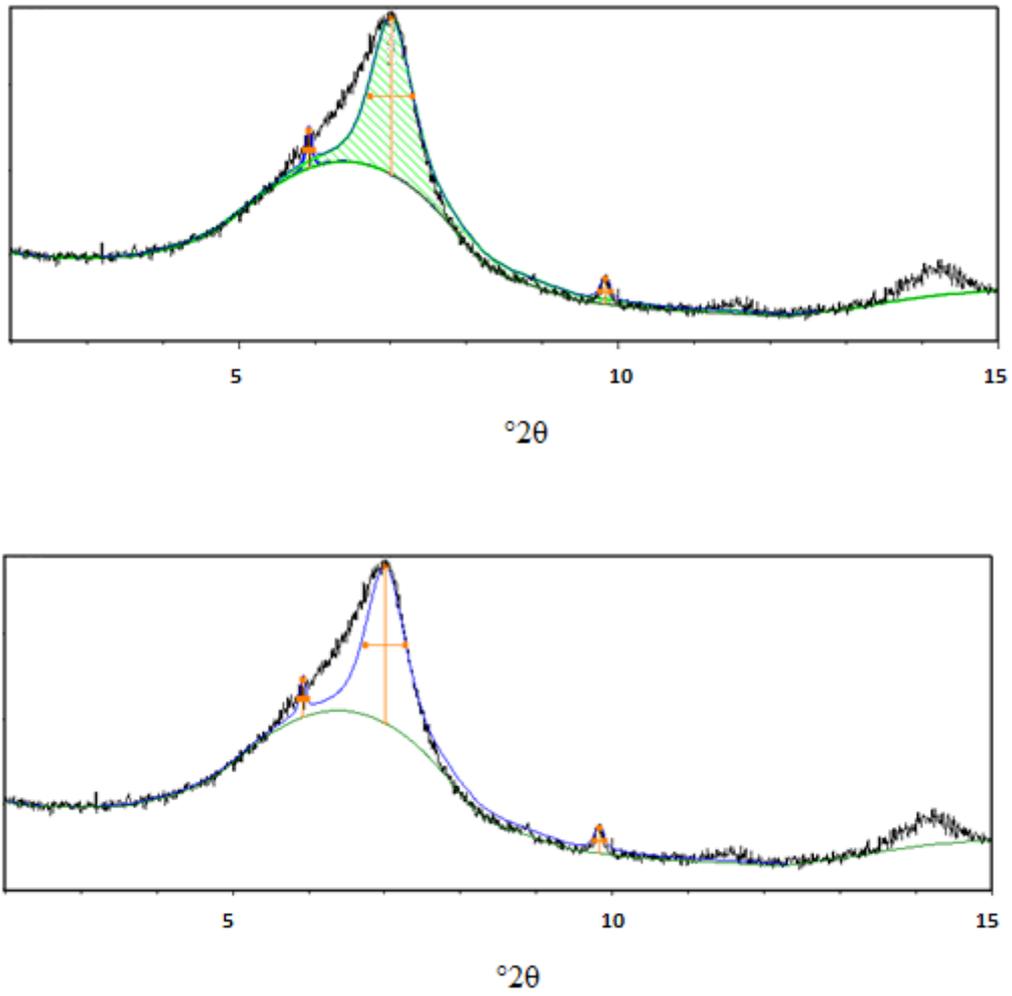


Figura 20: Difractograma orientado de la fracción menor a dos micrones seco al aire. Bentonita BA. Difractograma con deconvolución de picos.

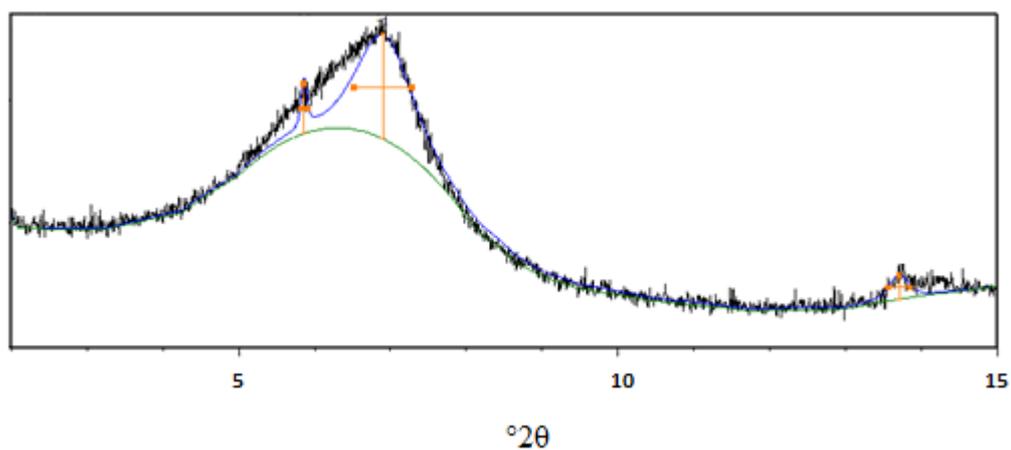
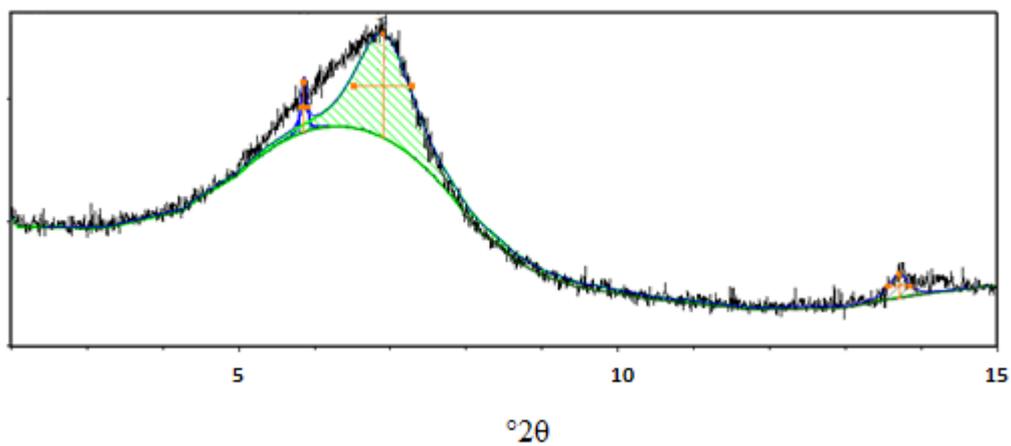
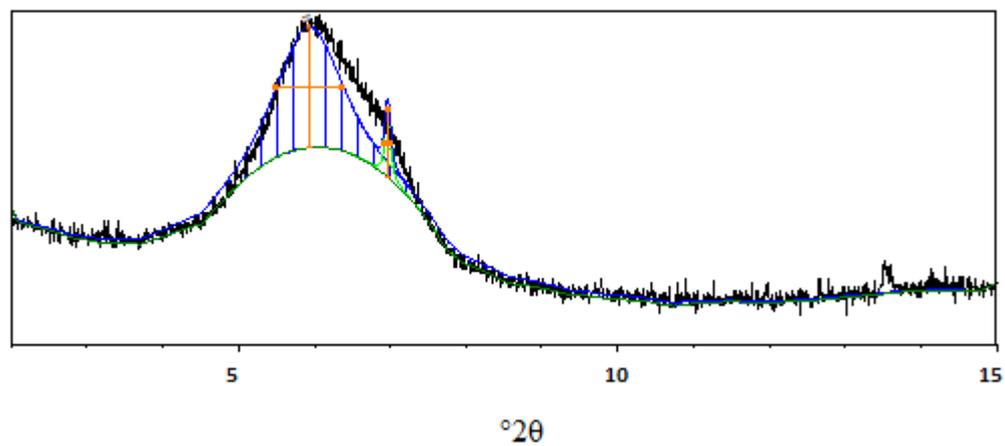


Figura 21: Difractograma orientado de la fracción menor a dos micrones seco al aire. Bentonita BN. Difractograma con deconvolución de picos.



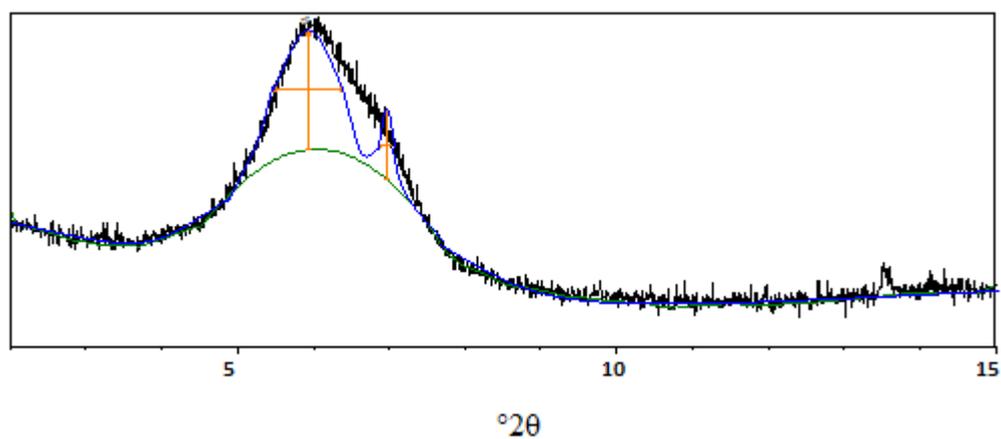


Figura 22: Diffractograma orientado de la fracción menor a dos micrones seco al aire. Bentonita BC. Diffractograma con deconvolución de picos.

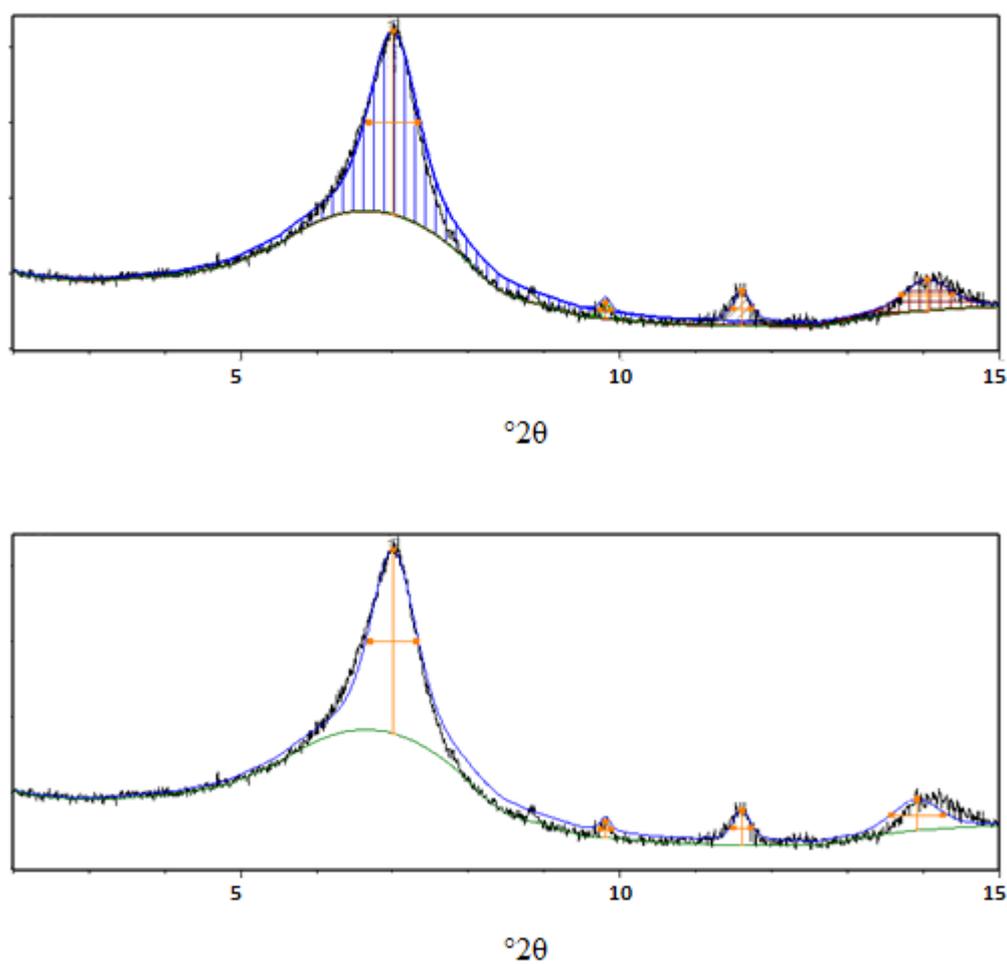


Figura 23: Diffractograma orientado de la fracción menor a dos micrones seco al aire. Bentonita CATAE. Diffractograma con deconvolución de picos.



La forma y posición de las reflexiones d(001) refleja la composición del complejo de intercambio descrita en el punto anterior. Las bentonitas con mayor heterogeneidad en el complejo de intercambio como BA, BC y BN presentan picos anchos y asimétricos (Fig. 20-23 A). Se observa que todas las bentonitas, excepto CATAE, poseen dos reflexiones, correspondientes una a un espaciado basal con  $\text{Na}^+$  y otra correspondiente a la presencia de un catión divalente ( $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ), confirmado con la deconvolución de los picos (Fig. 20-23 B). Solo en el caso de BC, la reflexión principal corresponde al predominio en el complejo de un catión divalente, que podría estar causada en este caso, por el alto porcentaje de  $\text{Mg}^{+2}$  con respecto a las demás muestras (Tabla 9).

Tabla 9: Espaciados basales d(001) de las esmectitas presentes en las bentonitas.

Muestra	Reflexión principal	Reflexión secundaria
BA	12,6	14,9
BN	12,8	15,0
BC	14,8	12,6
CATAE	12,6	-

### TG-ATD

En la Tabla 10 se presentan los valores de los porcentajes de pérdida de masa y la temperatura a la que tiene lugar, para la totalidad de las muestras en un rango de temperatura entre 30°C y 1000 °C.

Tabla 10: Pérdida de masa en función de la temperatura de las bentonitas.

Muestra	Temp (°C)	% Pérdida de masa
BA	146	10,8
	690	5,33
BN	135	4,9
	478	1,1
	668	1,1
BC	198	13,5
	651	4,2
CATAE	141	9,4
	675	4,5

Las curvas TG y ATD se muestran en las Figuras 24 a 27. Se observa que la curva ATD presenta bandas características de esmectitas para todas las bentonitas analizadas, es decir una pronunciada banda endotérmica en aproximadamente 150°C correspondiente a la pérdida de agua interlamina físicamente adsorbida, con una pérdida de masa de 9.65% (valor promedio) en el rango de temperatura de 130-200 °C. Una segunda banda endotérmica se observa en el rango de 500-700°C, con una pérdida de masa de alrededor del 4% (valor promedio), que corresponde a la pérdida de oxhidrilos de la estructura mineral [100]. La bentonita BN posee un pico adicional de deshidroxilación alrededor de los 500°C. La estructura de la hoja octaédrica (variedades con vacancia *cis* y *trans*) conduce a los minerales arcillosos 2:1 a diferentes temperaturas de deshidroxilación [101]. Teniendo en cuenta estudios anteriores [101];[102], dichas temperaturas permiten clasificar a las bentonitas como variedades de vacancia *cis*. La existencia de una endoterma adicional, ha sido explicada por otros autores como producto de un contenido más elevado de Fe [103]. Esto se observa para la bentonita BN, que tiene el mayor porcentaje de Fe octaédrico. Finalmente, es posible observar en todas las muestras, un doblete endo-exo, a temperaturas superiores a los 800°C en donde ocurre la ruptura de la estructura de la esmectita y reorganización a nuevas fases amorfas [104].

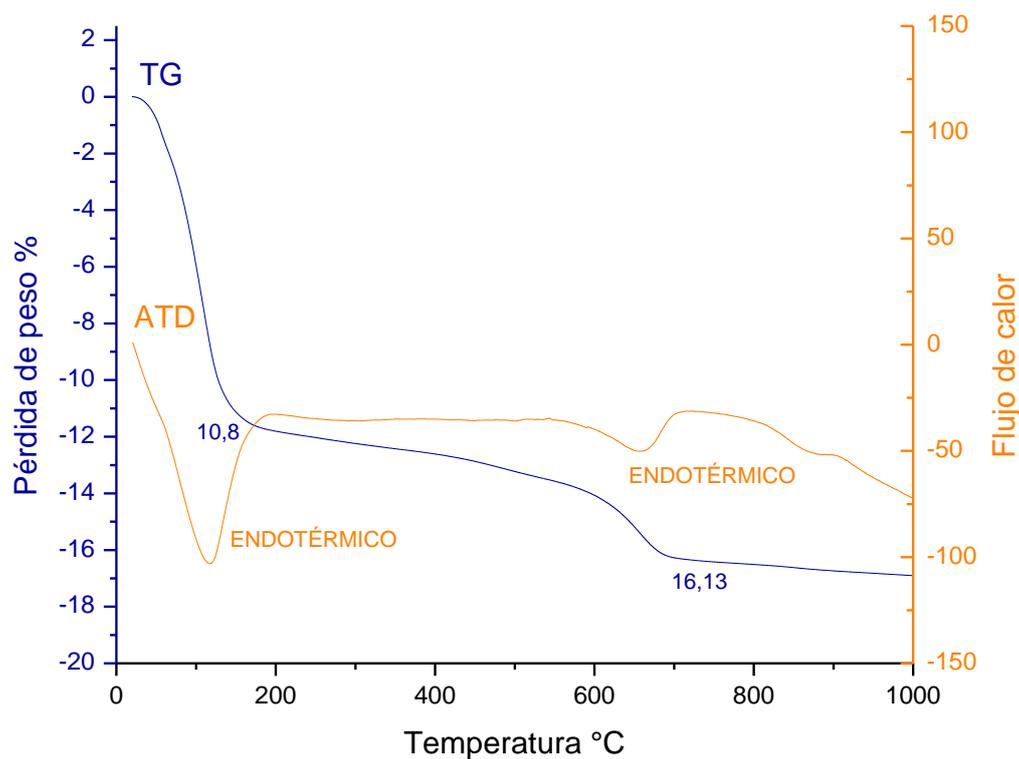


Figura 24: ATD-TG para la muestra BA

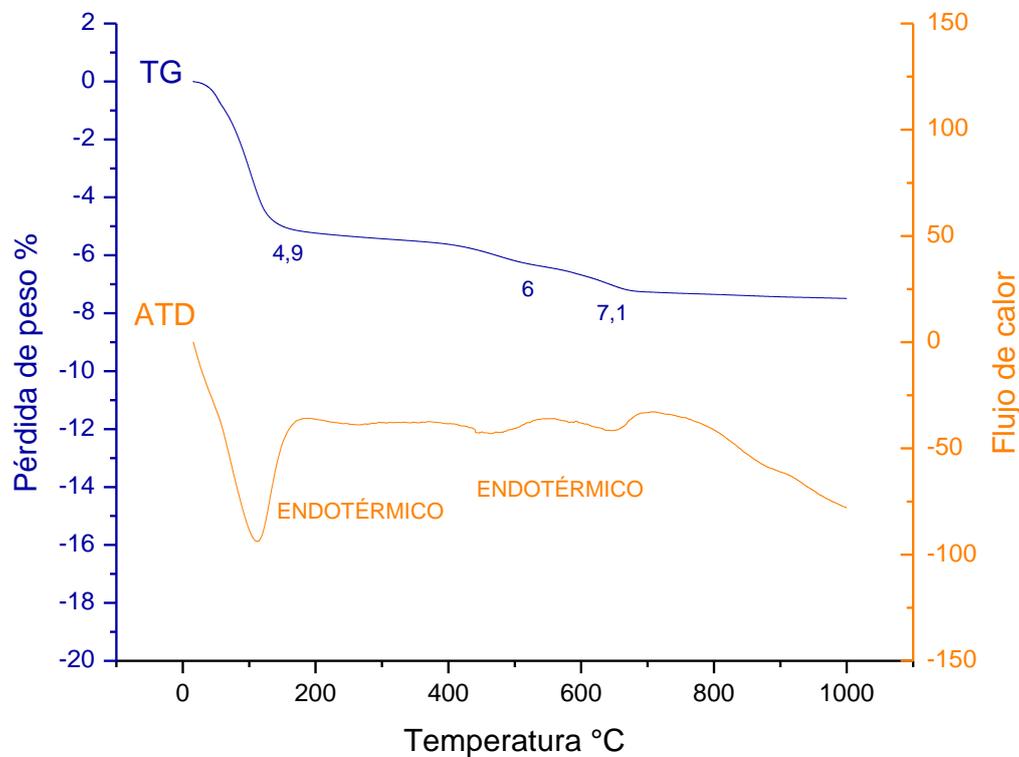


Figura 25: ATD-TG para la muestra BN

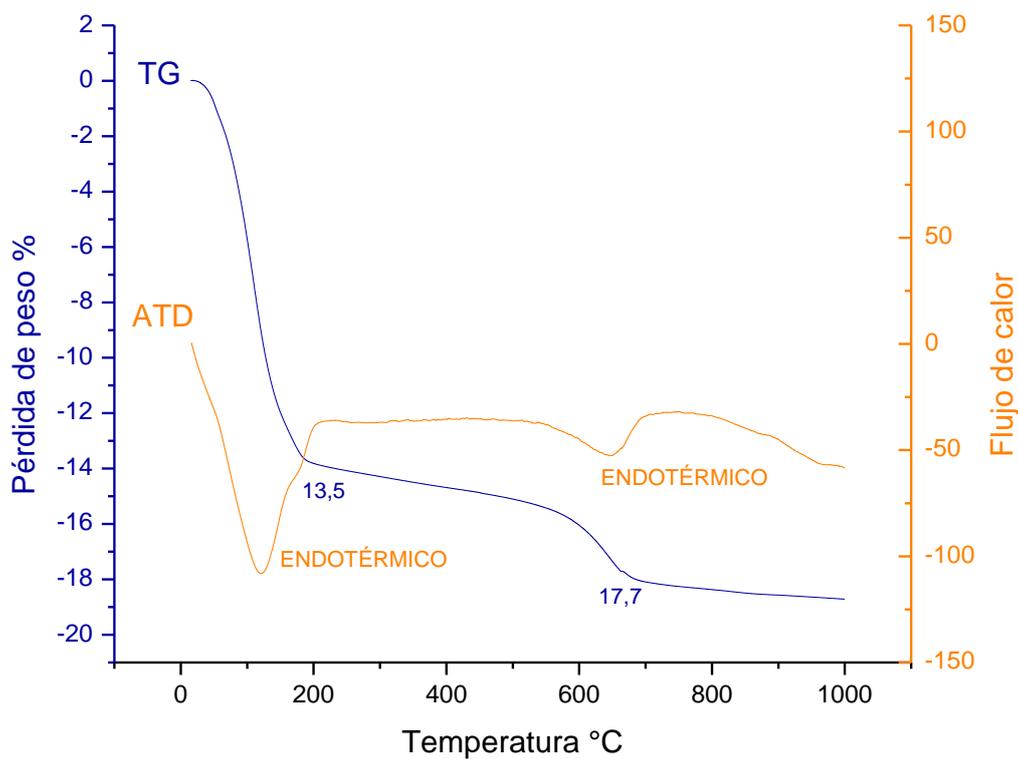


Figura 26: ATD-TG para la muestra BC

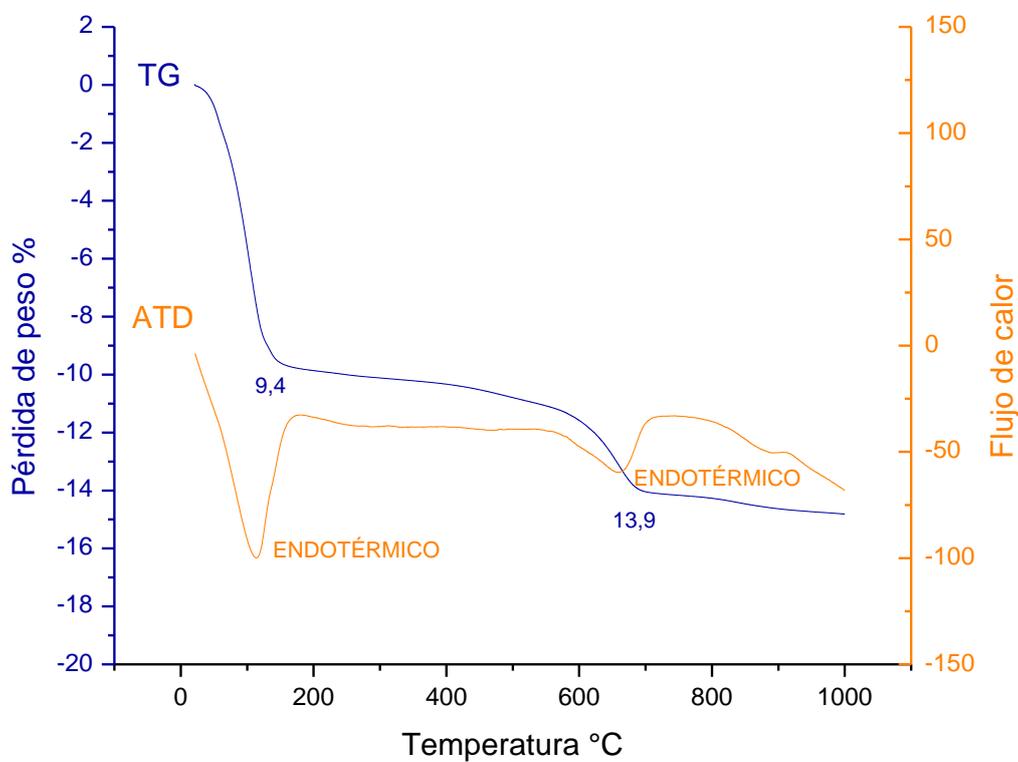


Figura 27: ATD-TG para la muestra CATAE



## **Ensayos de adsorción y desorción**

### Porcentajes de adsorción

Los porcentajes de adsorción para todos los adsorbentes tienen su máximo valor a la concentración inicial de 100 ppb, donde tres de las cuatro arcillas estudiadas adsorben entre el 96 y el 98%. En el rango de 200-500 ppb de concentración inicial, los porcentajes de adsorción disminuyen.

En el caso de las muestras BA y BN se observa un comportamiento similar a lo largo del rango de concentraciones contactadas, siendo levemente superior la arcilla BN de 100 a 400 ppb. Ambas muestras presentan los valores mínimos a la concentración inicial de 300 ppb, siendo los mismos 54 y 57% respectivamente. En la máxima concentración inicial de AfB1 se observa un cambio en el comportamiento de estos materiales adsorbentes, siendo la retención de BA levemente superior a la de BN (77 y 75%, respectivamente).

Para la muestra CATAE, el valor mínimo se obtiene para la concentración inicial de 200 ppb (70%), aumentando progresivamente en las concentraciones más altas, llegando al 83% de adsorción a la concentración inicial de 500 ppb.

Para el adsorbente BC, como se mencionó anteriormente, la mayor adsorción se obtiene a la concentración inicial de 100 ppb, siendo la misma de un 73%, luego desciende a un valor promedio de 33% para las concentraciones intermedias (200, 300 y 400 ppb). A la concentración inicial de 500 ppb el porcentaje de adsorción aumenta levemente llegando al 49%. El menor valor de adsorción de la totalidad de las muestras corresponde al ensayo realizado a la concentración inicial de 400 ppb (31%) para la muestra BC.

La muestra que presentó mayores valores de retención es CATAE, superando el 70% en todo el rango de concentración estudiado. Finalmente, la muestra que presenta menores porcentajes de adsorción es la BC, siendo los mismos menores al 73% en todo el rango de concentraciones. En la Figura 28 se observan los porcentajes de adsorción, correspondientes a cada muestra, a las diferentes concentraciones iniciales estudiadas.

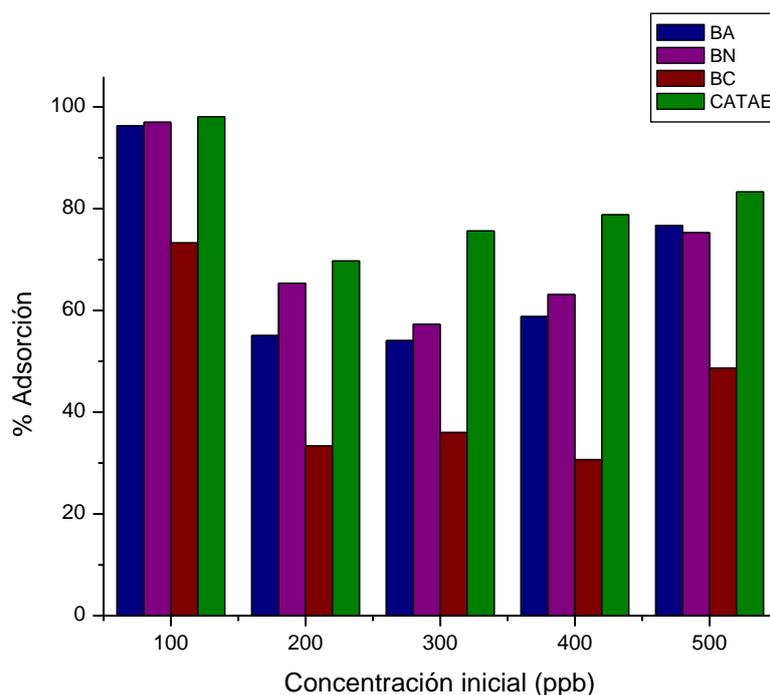


Figura 28: Porcentajes de adsorción de AFB1 sobre las bentonitas

A partir de los ensayos de adsorción y desorción realizados a las concentraciones máximas de 500 ppb de AFB1, se obtuvieron los valores porcentuales que se presentan a continuación, junto con su relación desorción/adsorción (Tabla 11).

Tabla 11: Porcentajes de adsorción y desorción a 500 ppb de concentración inicial de AFB1

<i>Muestra</i>	<i>Adsorción % (pH 6)</i>	<i>Desorción % (pH 2)</i>	<i>Relación (Des/Ad)</i>	<i>Porcentaje % (Des/Ad)</i>
<b>BA</b>	76,71	5,29	0,0690	6,90
<b>BN</b>	75,29	3,68	0,0489	4,89
<b>BC</b>	48,63	5,64	0,1160	11,60
<b>CATAE</b>	83,29	5,49	0,0659	6,59

En todas las muestras se observaron bajos porcentajes de desorción a pH 2. Analizando los valores obtenidos en la Tabla 11 podemos ver que la bentonita BC, además de ser la de menor adsorción, es la de mayor desorción, esto se ve reflejado en el mayor valor de relación desorción/adsorción.

En cuanto a la desorción, BA y CATAE presentan valores similares, alrededor del 5%, mientras que BN es la muestra con el menor porcentaje de desorción (3,68%), esto implica una mejor relación desorción/adsorción para la muestra BN.

### Isotermas de adsorción

En la Figura 29 se presentan las isotermas de adsorción de AfB1 sobre las bentonitas estudiadas.

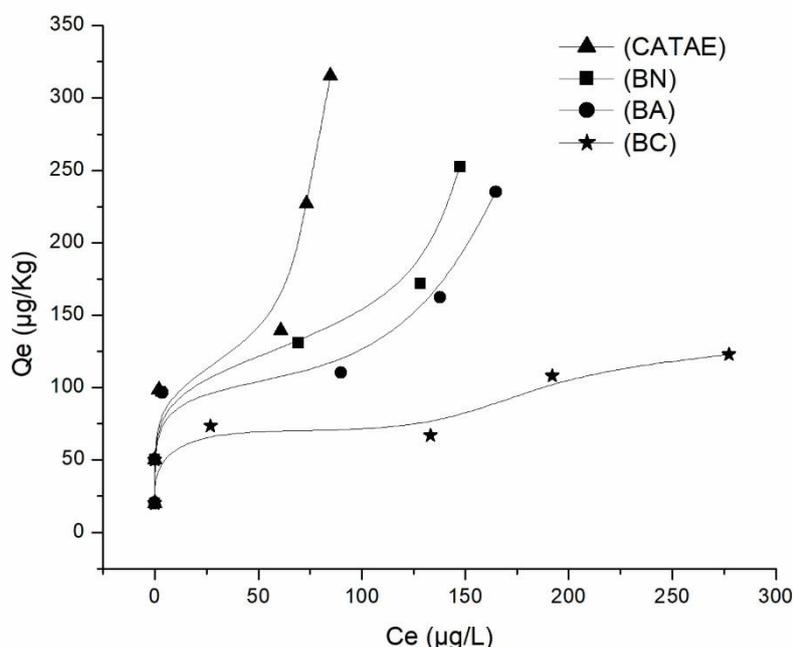


Figura 29: Isotermas de adsorción, pH 6, temperatura ambiente y agitación durante 24 h.

Las isotermas de CATAE, BN y BA se clasifican como L3 [89], mientras que BC posee una isoterma del tipo L2 [89]. Las curvas tipo L, también conocidas como isotermas de Langmuir, indican que las moléculas o iones son adsorbidos en la superficie con una fuerza de atracción intermolecular particular. El subgrupo 2 representa la formación de una monocapa saturada, reflejada por una forma tipo plateau o meseta. Por otro lado, el subgrupo 3 se corresponde con una adsorción adicional, evidenciada por un aumento en la pendiente posterior al plateau. En las isotermas correspondientes a los ensayos realizados con el adsorbente CATAE, BN y BA, existe un aumento de la adsorción luego de la retención en la primera capa, no habiéndose llegado a la saturación de la misma, reflejado esto en la ausencia de un segundo plateau en la curva. Para el caso de BC, la pendiente de la curva se vuelve casi constante, indicando que la monocapa se ha saturado, lo que corresponde con isotermas del tipo L2 [89]. Se aprecia además

un primer plateau, seguido por un aumento en la pendiente, que luego se vuelve constante. Esto podría relacionarse con una adsorción posterior, una vez completa la monocapa.

En todas se observa una alta afinidad a bajas concentraciones siendo el orden de adsorción  $BC < BA < BN < CATAE$ . La bentonita sódica CATAE es la que posee la mayor capacidad de adsorción de AfB1, mientras que la bentonita BC es la que menos adsorbe.

Tabla 12: Parámetros de adsorción para la isoterma de Langmuir

	$X_m$ ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$b$ ( $\text{L}\cdot\mu\text{g}^{-1}$ )	$R^2$
BA	221,2389	0,0295	0,7066
BN	238,0952	0,0412	0,8050
BC	140,0560	0,0150	0,7874
CATAE	268,0965	0,0665	0,6108

El modelo de Langmuir permite el cálculo de parámetros de adsorción,  $X_m$  y  $b$ , a través de los cuales es posible evaluar la eficiencia de adsorción de las bentonitas. En la Tabla 12 se observan dichos parámetros. El mayor valor de  $X_m$  se obtuvo para CATAE, indicando que posee el valor más alto de capacidad de adsorción máxima, seguida por BN y BA, con valores similares entre sí. La muestra BC presenta un valor inferior de capacidad de adsorción, como se observó anteriormente en el análisis de la isoterma. Los valores de  $b$ , que representan la fuerza de unión entre el adsorbato y adsorbente, siguen el orden  $BC < BA < BN < CATAE$ .

## Pellets

### Análisis del espaciado basal de las bentonitas tratadas a diferentes temperaturas

Del análisis DRX se reportan valores de espaciado basal de las muestras tratadas a diferentes temperaturas y a los dos valores de pH analizados: pH 2 y pH=7 (Figuras 30 a 37).

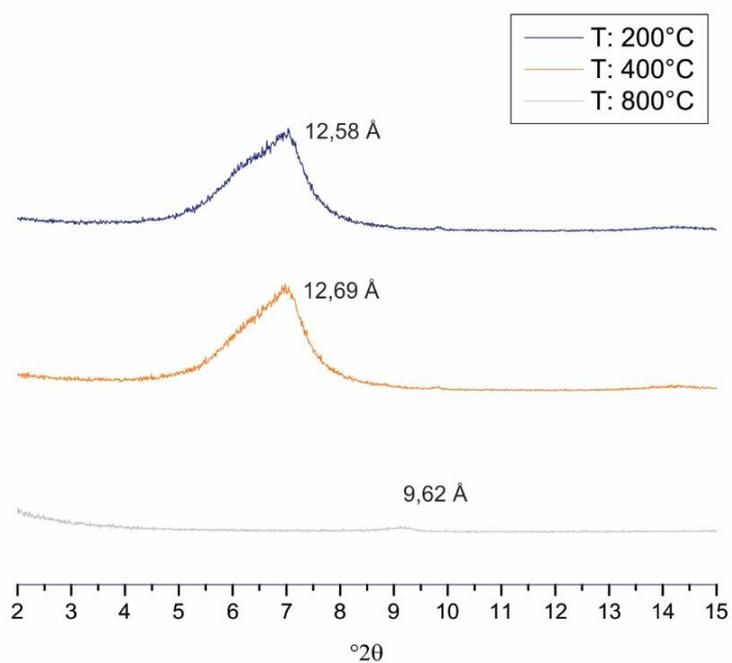


Figura 30: DRX de BA a pH2

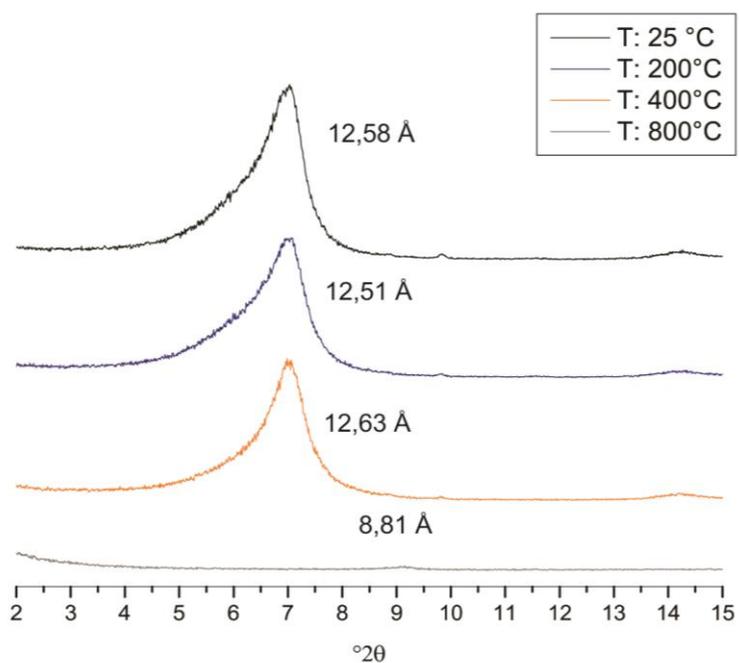


Figura 31: DRX de BA a pH7

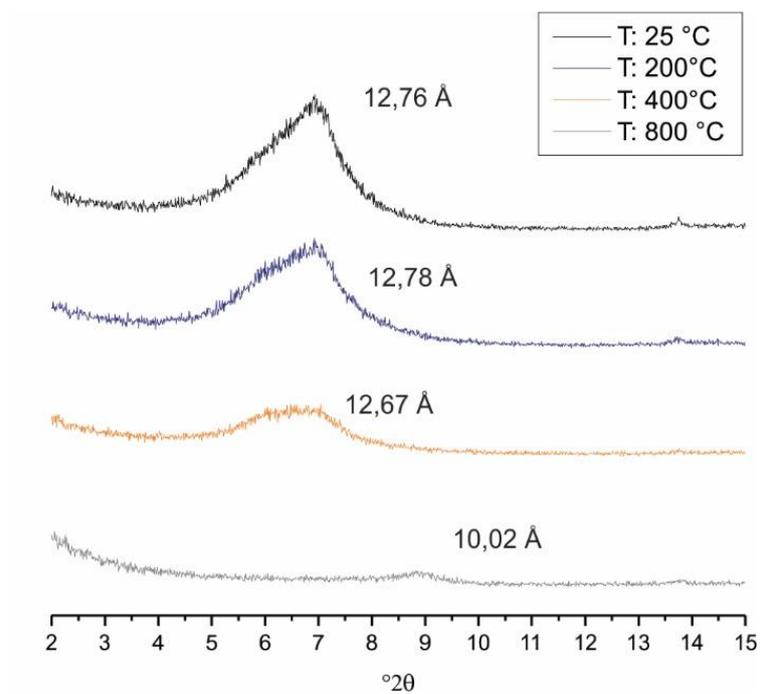


Figura 32: DRX de BN a pH2

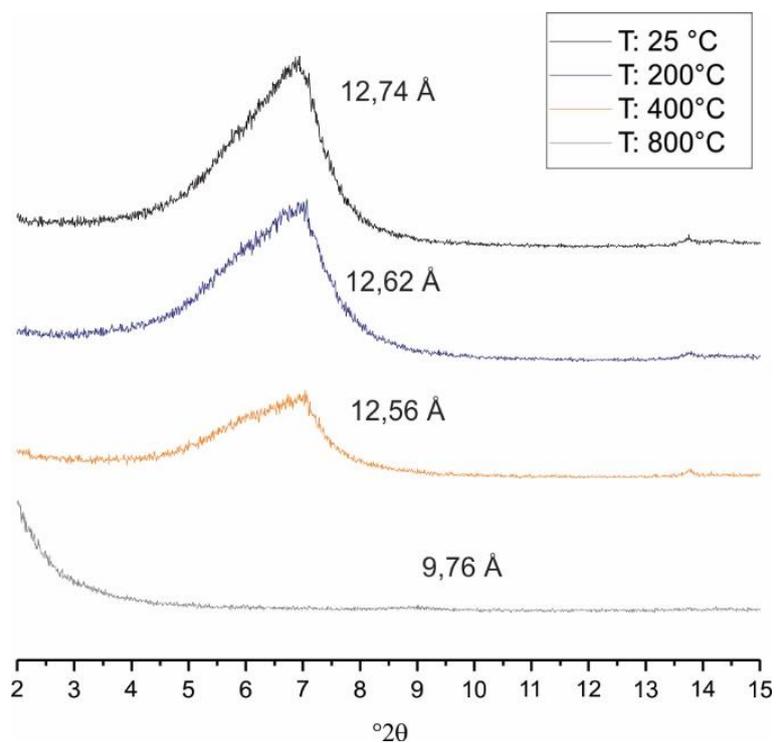


Figura 33: DRX de BN a pH7

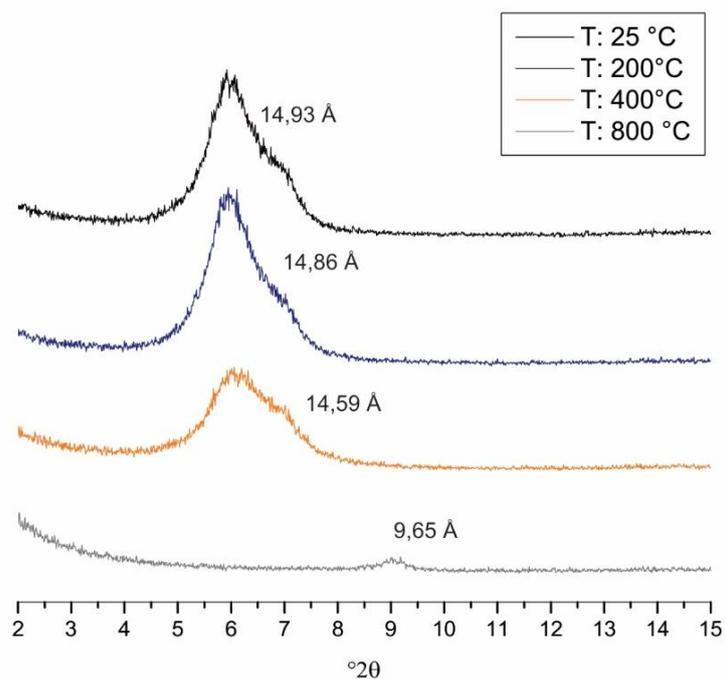


Figura 34: DRX de BC a pH2

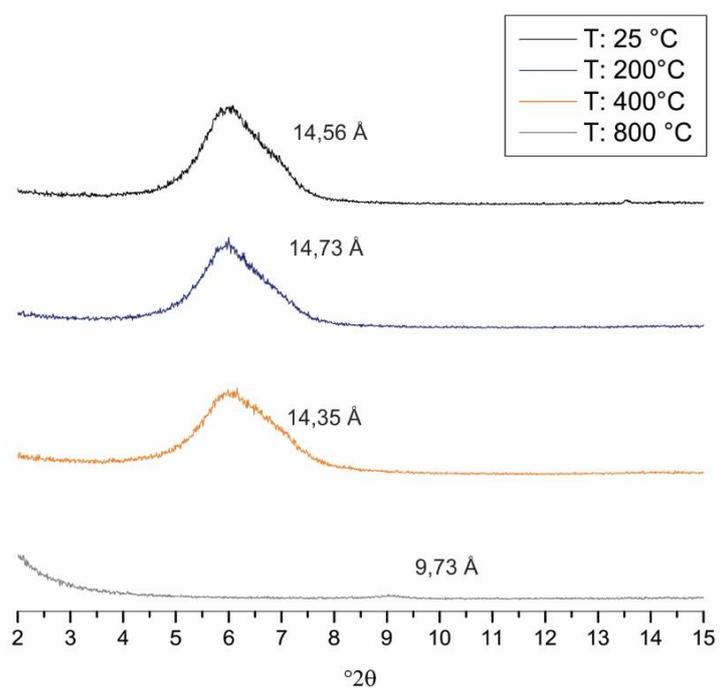


Figura 35: DRX de BC a pH7

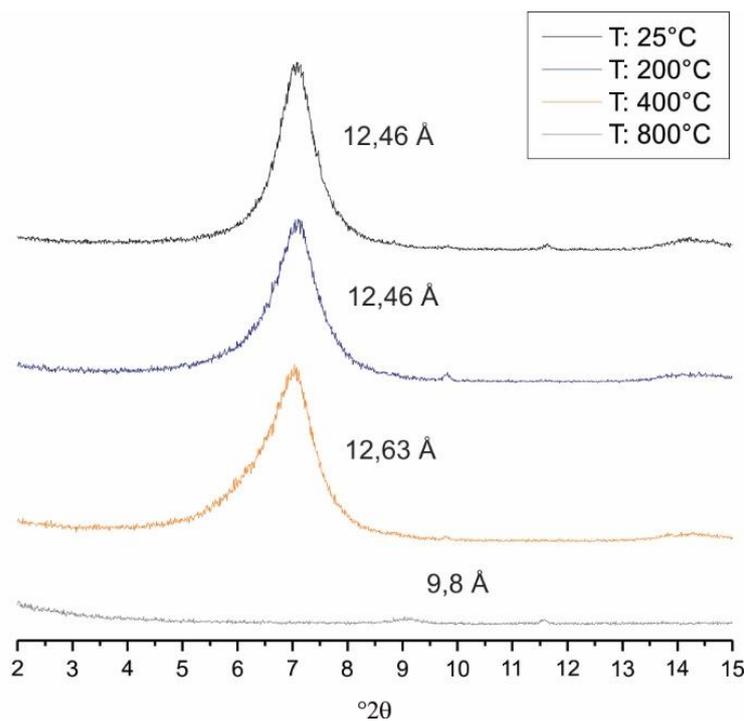


Figura 36: DRX de CATAE a pH2

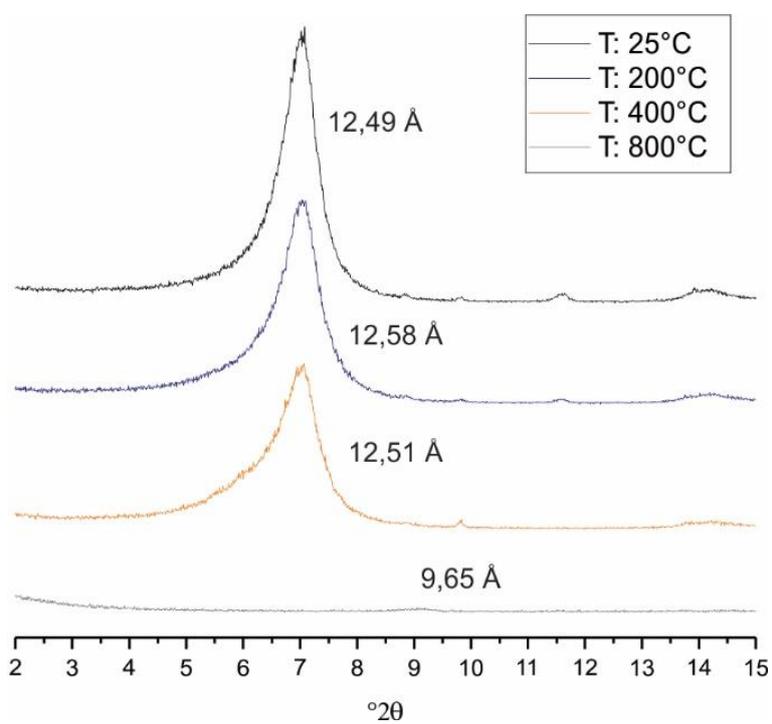


Figura 37: DRX de CATAE a pH7



En los gráficos no se evidencian cambios a los diferentes valores de pH. Los valores de espaciado basal no varían de forma significativa para las temperaturas inferiores a 400°C. Se observa en general una disminución de la cristalinidad de las esmectitas, evidenciada por un ensanchamiento de los picos al aumentar la temperatura de calcinación de 25 a 400°C. Para 800°C se observa una ausencia de reflexiones que indica el colapso de la estructura cristalina.

#### Ensayo de disgregación

En la Figura 38 se observa el comportamiento de las muestras tratadas a las diferentes temperaturas al ponerlas en contacto con agua a pH 7 y 2. No se observan diferencias en el comportamiento según el valor del pH, no obstante, los pellets presentaron diferente comportamiento en este ensayo de acuerdo a la temperatura de calcinación. Las muestras tratadas a 800°C mantuvieron su forma sin disgregarse, lo que se traduce en una menor superficie de contacto sólido/líquido, mientras que las muestras tratadas a temperaturas menores a 400°C se disgregaron en menos de 5 segundos, aumentando así la superficie de contacto entre las partículas y el medio.

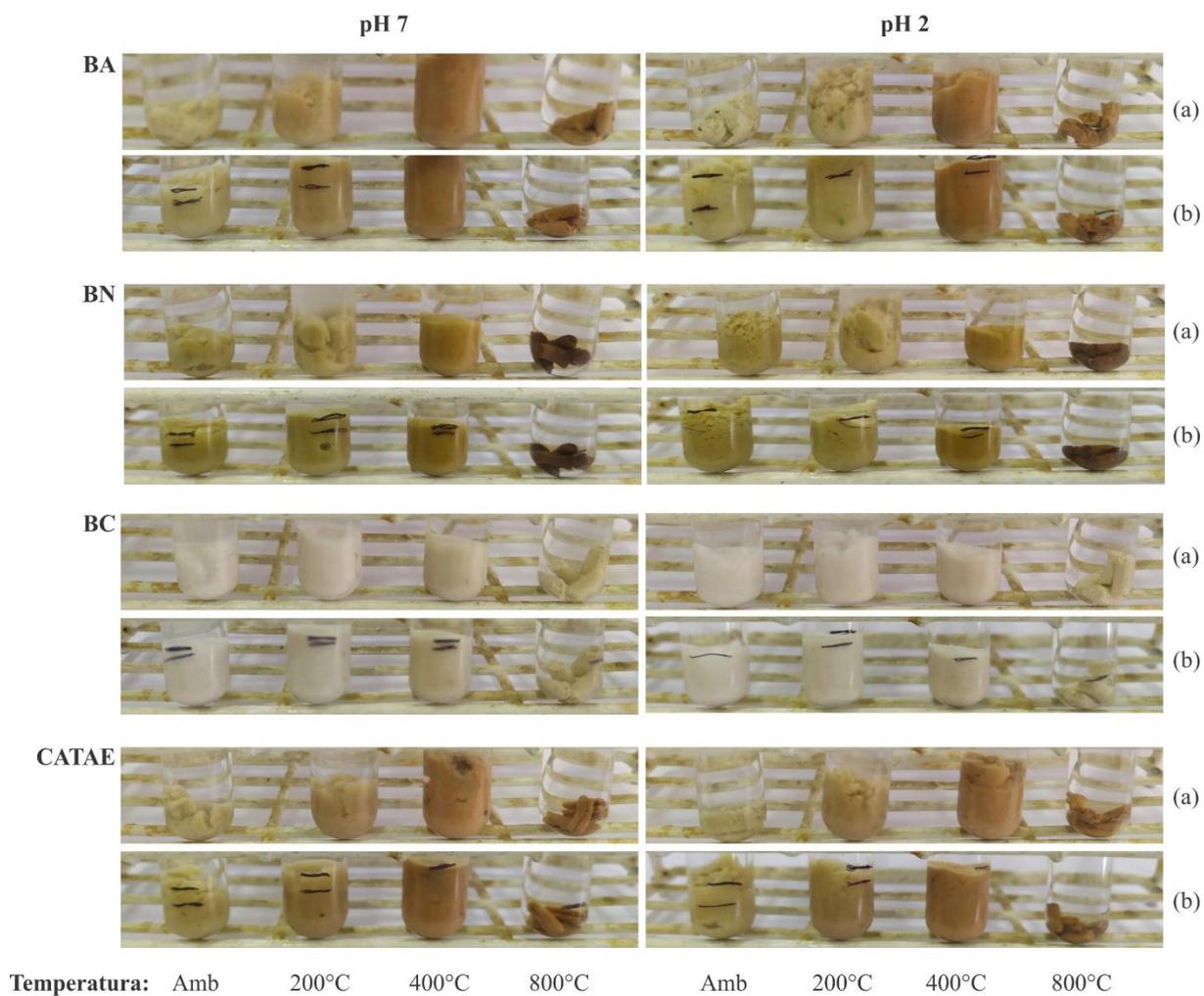


Figura 38: Ensayo de disgregación en agua a pH 7 y pH 2 de los pellets calcinados a diferentes temperaturas. (a) primeros segundos de contacto (b) muestras contactadas durante 8 hs.

## 6. DISCUSIÓN

El análisis de la fórmula estructural de las bentonitas, realizado por Centellegher [39] muestra que las esmectitas de las bentonitas CATAE, BA y BC se pueden clasificar como montmorillonitas ideales, mientras que BN presenta una mayor cantidad de hierro estructural pudiendo clasificarse como montmorillonita férrica. Ésta diferencia en la estructura se vio reflejada también en el análisis de los gráficos TG-ATD, donde la presencia de dos pequeñas bandas endotérmicas en el rango de 400°C-700°C, en la bentonita BN, se relaciona con la existencia de dos tipos de esmectitas, el primero de ellos coincidente con la estructura de deshidroxilación de montmorillonitas con alto contenido de Fe estructural, y el segundo perteneciente a una montmorillonita ideal. La existencia de solo una banda endotérmica, cercana a los 650°C en las tres bentonitas restantes, BA, BC y CATAE, concuerda con una montmorillonita ideal.

En la determinación de los cationes de intercambio se observó que en las muestras CATAE y BA predomina el  $\text{Na}^+$ , mientras que en BC y BN se observa una composición heterogénea del complejo de intercambio. Éstas últimas poseen los mayores porcentajes de  $\text{Ca}^{2+}$ , aunque no es el catión predominante. La bentonita BC se diferencia por tener un porcentaje más elevado de  $\text{Mg}^{2+}$ . Los cationes analizados coinciden con los que se encuentran presentes en la fórmula estructural y se relacionan a su vez con los valores del espaciado interlaminar.

El orden observado en los valores del espaciado basal de las muestras es  $\text{CATAE} < \text{BA} < \text{BN} < \text{BC}$ . Los  $d_{001}$  son del orden de 12 Å para BA, BN y CATAE, lo que se corresponde con bentonitas sódicas, y coincide a su vez con el tipo de catión predominante en estas tres bentonitas. El orden relativo de espaciado basal puede asociarse a la mayor presencia de los cationes de  $\text{Ca}^{+2}$  respecto al  $\text{Na}^+$ , siendo la relación  $\text{Ca}^{+2}/\text{Na}^+$  creciente (0,16; 0,23; 0,87), coincidente con el crecimiento de los valores del  $d_{001}$ .

Para BC, el  $d_{001}$  es de 14 Å, indicando que se trata de una muestra con una composición heterogénea, donde además de sodio y calcio, se encuentra presente como catión de intercambio el magnesio, pudiendo ser éste el responsable del mayor espaciado interlaminar.

Las bentonitas presentaron diferentes porcentajes de remoción en función de la concentración inicial contactada. Analizando todo el rango de concentraciones estudiado, la bentonita CATAE fue la que más retuvo y la bentonita BC fue la de menor retención.

Tenorio Arvide [105] observó que la composición estructural de la hoja octaédrica en esmectitas afectaba la capacidad de adsorción de aflatoxina. Las esmectitas con cierta cantidad de hierro estructural y sustituciones octaédricas de magnesio tenían mayor capacidad de adsorción que las esmectitas con menor cantidad de sustituciones por aluminio. La mejor adsorción de BN frente a BA podría atribuirse entonces a la mayor presencia de hierro estructural.

Si bien la bentonita CATAE es la que posee los mayores valores de adsorción, también posee altos valores de desorción, a la concentración de 500 ppb, siendo la bentonita BN la que presenta mejor relación adsorción/desorción. Los bajos valores de desorción a pH 2 (entre el 3,7 y 5,6%) indican que la toxina permanecería adsorbida en la superficie de los minerales arcillosos ensayados, durante su paso por el tracto gastrointestinal. La bentonita BC posee el valor más alto de desorción, reafirmando que la muestra BC sería la menos eficiente al momento de ser utilizada como adsorbente de AfB1.

En el estudio realizado por D’Ascanio [106] se analizan las propiedades fisicoquímicas de 29 muestras de bentonitas de diferente origen geológico. Dentro del grupo de las esmectitas sedimentarias, que presentan mejores porcentajes de adsorción que las hidrotermales, se encontró que existe una correlación positiva entre el contenido de sodio, el índice de hinchamiento y la adsorción de AfB1. Por otro lado, el espaciado basal, el contenido de magnesio y el contenido de calcio, se relacionan de manera negativa. El análisis de los parámetros mencionados coincide con la mejor adsorción de CATAE frente a BC.

En los ensayos de disgregación en agua se observa que las muestras hasta 400°C se disgregan fácilmente aumentando así la superficie de contacto entre las partículas y el medio y a su vez conservan la estructura del mineral arcilloso de acuerdo a lo mencionado en el análisis de DRX y TG.

Analizando los porcentajes de adsorción se observa que, salvo para la concentración inicial de 100 ppb, el rango de concentraciones estudiado no permite alcanzar los valores de los límites permisibles establecidos por el Ministerio de Agricultura, Ganadería y Pesca de la Nación Argentina. Por otro lado, en el trabajo realizado por J. R. Jaimes [67] se encontraron concentraciones máximas de 150 ppb en los alimentos analizados.

En el Figura 39 se presenta una comparación entre la concentración final de AfB1 luego del contacto con las arcillas. Se analizó la concentración inicial de 100 ppb, siendo ésta la concentración más cercana a la que podría encontrarse naturalmente en los alimentos [67].

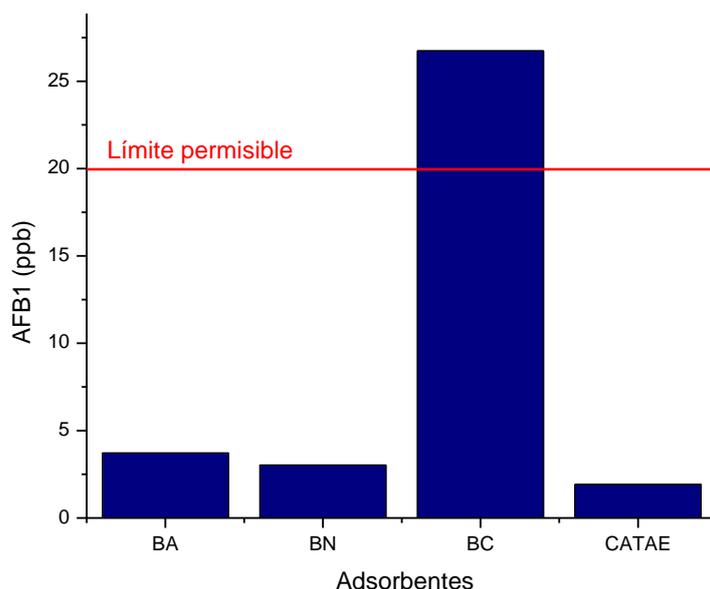


Figura 39: Concentración final no retenida, para una concentración inicial de 100 ppb.

Se observa que las concentraciones finales, luego del contacto con las arcillas, quedaron por debajo del límite permisible, a excepción de la arcilla BC, para la cual se obtuvo una concentración final de 26 ppb, superando por 6 ppb el límite permisible.

En la bibliografía consultada se emplean adsorbentes arcillosos u otros materiales absorbentes como el carbón activado para la remoción de AfB1 [107];[108];[109];[110]. En la Tabla 13 se muestran los valores de capacidad máxima de adsorción, junto con el tipo de adsorbente y los parámetros que se utilizaron en distintos trabajos.

Tabla 13: Capacidades máximas de adsorción de diferentes tipos de materiales adsorbentes según diferentes autores.

Autor	Adsorbente	Concentración de AfB1	Relación sólido/líquido	Xm ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	Porcentaje
R. Usman et al. 2021	Bentonita pilariada	12 ppm	0,1–1,0 mg/mL	86,19	85%
W. F. Jaynes et al. 2011	Arcilla comercial y carbón activado	1,5 ppm	0,1-2 mg/mL	Novasil plus: 352	-
				Carbón activado: 179	-
A. L. Barrientos-Velázquez et al. 2016	Esmectitas	0 - 8 ppm	2 mg/mL.	Mt Ba 181,12	-
				Ca 162,39	-
				Na 96,81	-
				Beidellita Ba 140,53	-
				Ca 78,07	-
				Na 40,60	-
				Nontronita Ba 137,40	-
				Ca 115,54	-
				Na 59,33	-
A. Dakovic et al. 2005	Organozeolitas	2 ppm	0,4-4 mg/mL	No informa	73% (pH3)
	Zeolita				34% (pH7)
					95% (pH3)
					87% (pH7)
<b>Este estudio</b>	<b>Bentonitas sódicas y cálcicas de la cuenca Neuquina</b>	<b>20-500 ppb</b>	<b>1 mg/mL</b>	<b>BA: 221</b> <b>BN: 238</b> <b>BC: 140</b> <b>CATAE: 268</b>	

Dado que las condiciones de los ensayos son variables no se puede hacer una comparación directa de la capacidad de adsorción, sin embargo, ante los diferentes tipos de adsorbentes, los minerales arcillosos naturales poseen, en general, una alta capacidad de remoción de AfB1. En cuanto a las condiciones, se observa que las concentraciones iniciales utilizadas por otros autores son del orden de  $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  (ppm), muy elevadas respecto a las ensayadas en el presente trabajo, siendo la misma del orden de  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  (ppb). Es importante destacar que, como se mencionó con anterioridad, la elección de las concentraciones iniciales de AfB1 fue decidida en función de las concentraciones encontradas en los alimentos, de acuerdo a la bibliografía

[67];[111]. En todos los trabajos analizados en la Tabla 13 se llegó a la conclusión de que el modelo de Langmuir es el más apropiado para describir la adsorción, afirmando el mecanismo de adsorción en monocapa.

Analizando las capacidades de adsorción, vemos que el mayor valor corresponde a la arcilla comercial Novasil Plus, siendo el mismo de  $352 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ . El valor más bajo obtenido se reporta para una beidellita homoionizada con sodio, con un valor de  $40,6 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ . Para las bentonitas analizadas en el presente trabajo, los valores se encuentran entre los 140 y  $268 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , siendo los mismos intermedios entre el máximo y el mínimo reportados por otros autores.

Existen numerosos estudios con respecto a la adsorción de AfB1 por diferentes adsorbentes. Es común, por ejemplo, el uso de carbón activado para reducir la aflatoxicosis. Sin embargo, estudios de alimentación animal concluyen que el carbón activado no disminuye la toxicidad tan efectivamente como lo hacen los aditivos de arcillas [35], [112]. Una reseña de diferentes estudios sobre alimentación de animales no recomienda la inclusión de carbón activado dado que, al ser un adsorbente no específico, adsorbe nutrientes esenciales como la vitamina B12 [113], [114].

La modificación química de filosilicatos y zeolitas con cationes orgánicos de cadena larga, es decir, iones cetilpiridinio (CP) o hexadeciltrimetilamonio (HDTMA), da como resultado una mayor hidrofobicidad de la superficie mineral, proporcionando una alta afinidad por moléculas orgánicas hidrófobas como la mayoría de las micotoxinas. El trabajo realizado por A. Dakovic [110] muestra que la presencia del catión orgánico en la superficie de la zeolita disminuye notablemente la adsorción de AfB1, esto se debe a que la toxina es una molécula de tamaño demasiado grande para ingresar a los canales de la zeolita, por lo cual la adsorción está limitada sólo a la superficie externa.

En el estudio realizado por Centellegher [39] se realizó la modificación orgánica de las bentonitas analizadas aquí, intercalando las mismas con HDTMA. Allí se observó que la modificación orgánica mejoró los porcentajes de adsorción sólo entre un 1 y 2% para cada una de las muestras. Comparando el desempeño de las bentonitas naturales y modificadas, consideramos que no sería necesario realizar una modificación orgánica de las bentonitas para el tipo de aplicación planteado en el presente trabajo, ya que la montmorillonita tratada con cationes orgánicos tales como el HDTMA y feniltrimetilamonio (PTMA) son consideradas tóxicas, por lo cual no serían apropiadas para el uso como aditivos en alimentos [108].

## 7. CONCLUSIONES

Con el fin de evaluar la eficiencia de bentonitas sódicas y cálcicas de la cuenca Neuquina para adsorber micotoxinas (AfB1) se realizaron ensayos que permitieron expandir la caracterización de estos materiales, evaluar su capacidad de adsorción y desorción y determinar las características físicas de la bentonita peletizada.

A continuación se presentan las principales conclusiones a las que se arribó.

- El estudio de las propiedades permitió clasificar a las bentonitas BA, BN y CATAE como bentonitas sódicas, y a la bentonita BC como cálcica.
- Todas las bentonitas presentan altos porcentajes de adsorción y bajos porcentajes de desorción. Su mayor adsorción tiene lugar a bajas concentraciones (100ppb), lo que es muy beneficioso para el fin evaluado ya que son las que se encuentran con mayor frecuencia en los alimentos (valores inferiores a las 150ppb).
- El orden de adsorción encontrado fue: CATAE>BN>BA>BC, observándose la mayor adsorción para la bentonita con mayor porcentaje de Na<sup>+</sup> en el complejo de intercambio.
- Para el rango de concentraciones estudiado, la bentonita cálcica BC es quien presenta el peor desempeño como adsorbente. Asimismo, es la que posee la mayor relación porcentual desorción/adsorción, siendo ésta de 11,6%. Esto podría relacionarse con su naturaleza cálcica, así como también con un mayor contenido de magnesio en el complejo de intercambio.
- Teniendo en cuenta una concentración inicial de 100 ppb, que es la más cercana a la que se encuentra en los alimentos, luego del contacto con las bentonitas, las concentraciones finales de AfB1 quedan por debajo del límite permisible para todas las muestras, a excepción de la bentonita cálcica BC.
- En comparación con otros adsorbentes, las bentonitas naturales son económicas, de fácil extracción y no tóxicas, lo que las convierte en la mejor opción para la utilización como aditivo de alimentos.
- Las bentonitas naturales podrían comercializarse en forma de pellets y mezclarse con alimentos naturales sin procesar o podrían ser utilizadas como material de soporte en la fabricación de alimento balanceado.
- El análisis de DRX de los pellets calcinados indica que a 800°C ocurre la ruptura de la estructura de la esmectita, lo cual provocaría una menor capacidad de adsorción. Las



muestras tratadas a 25, 200 y 400°C se comportaron de manera muy similar al disgregarse en agua, para ambos valores de pH. Por lo tanto, dados los costos que implica la realización de un tratamiento térmico, no se considera que el mismo sea necesario, siendo el tratamiento óptimo para el armado de pellets el secado a temperatura ambiente.

## PROYECCIONES FUTURAS

Se requiere un estudio más extensivo para determinar los mecanismos responsables de la adsorción y de ese modo mejorar el rendimiento y la especificidad de adsorción de las bentonitas. Es de suma importancia en el caso de utilizarse en alimentación, que las bentonitas no adsorban nutrientes esenciales para el buen desarrollo de la salud.

Podrían realizarse estudios donde se analice la adsorción de distintos tipos de toxinas para estudiar su comportamiento en conjunto, ya que lo más probable es que, en la naturaleza, se encuentren variedad de toxinas, pudiendo algunas resignar la adsorción de otras.

Los ensayos *in vitro* son solo una primera indicación de la posible aplicación de las bentonitas para la adsorción de AfB1. Es necesario realizar ensayos *in vivo* para comprobar la verdadera adsorción y eficiencia de las bentonitas analizadas. En una aplicación práctica las condiciones serán variables, es necesario estudiar si estos cambios afectan la capacidad de adsorción.

Los tratamientos térmicos, aportan resistencia mecánica a los pellets, sin embargo, sería necesario realizar ensayos de adsorción sobre los pellets tratados térmicamente para comprobar que no se resigne capacidad de adsorción.

## 8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] C. N. Fokunang, E. A. Tembe-Fokunang, P. Tomkins, and S. Barkwan, “Global impact of mycotoxins on human and animal health management,” *Outlook Agric.*, vol. 35, no. 4, pp. 247–253, 2006.
- [2] B. Kabak, A. D. W. Dobson, and I. Var, “Strategies to prevent mycotoxin contamination of food and animal feed: A review,” *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, vol. 46, no. 8, pp. 593–619, Dec. 2006.
- [3] C. Verheecke, T. Liboz, and F. Mathieu, “Microbial degradation of aflatoxin B1: Current status and future advances,” *International Journal of Food Microbiology*, vol. 237. Elsevier B.V., pp. 1–9, 21-Nov-2016.
- [4] A. Huwig, S. Freimund, O. Käppeli, and H. Dutler, “Mycotoxin detoxication of animal feed by different adsorbents,” *Toxicol. Lett.*, vol. 122, no. 2, pp. 179–188, Jun. 2001.
- [5] S. Sforza, C. Dall’Asta, and R. Marchelli, “Recent advances in mycotoxin determination in food and feed by hyphenated chromatographic techniques/mass spectrometry,” *Mass Spectrometry Reviews*, vol. 25, no. 1. pp. 54–76, Jan-2006.
- [6] J. M. Molina-Molina *et al.*, “Assessment of estrogenic and anti-androgenic activities of the mycotoxin zearalenone and its metabolites using in vitro receptor-specific bioassays,” *Food Chem. Toxicol.*, vol. 74, pp. 233–239, 2014.
- [7] L. Escrivá, G. Font, and L. Manyes, “In vivo toxicity studies of fusarium mycotoxins in the last decade: A review,” *Food and Chemical Toxicology*, vol. 78. Elsevier Ltd, pp. 185–206, 01-Apr-2015.
- [8] F. S. Ferre, “Worldwide occurrence of mycotoxins in rice,” *Food Control*, vol. 62. Elsevier Ltd, pp. 291–298, 01-Apr-2016.
- [9] K. A. Scudamore, “Prevention of ochratoxin A in commodities and likely effects of processing fractionation and animal feeds,” *Food Additives and Contaminants*, vol. 22, no. SUPPL. 1. pp. 17–25, Jan-2005.
- [10] M. E. Zain, “Impact of mycotoxins on humans and animals,” *J. Saudi Chem. Soc.*, vol. 15, no. 2, pp. 129–144, Apr. 2011.
- [11] H. S. Hussein and J. M. Brasel, “Toxicity, metabolism, and impact of mycotoxins on humans and animals,” *Toxicology*, vol. 167, no. 2. pp. 101–134, 15-Oct-2001.
- [12] H. Oğuz, V. Kurtoğlu, and B. Coşkun, “Preventive efficacy of clinoptilolite in broilers during chronic aflatoxin (50 and 100 ppb) exposure,” *Res. Vet. Sci.*, vol. 69, no. 2, pp. 197–201, 2000.
- [13] A. P. Magnoli *et al.*, “Sodium bentonite and monensin under chronic aflatoxicosis in broiler chickens,” *Poult. Sci.*, vol. 90, no. 2, pp. 352–357, Feb. 2011.
- [14] A. P. Magnoli *et al.*, “Effect of low levels of aflatoxin b 1 on performance, biochemical parameters, and aflatoxin b 1 in broiler liver tissues in the presence of monensin and sodium bentonite,” *Poult. Sci.*, vol. 90, no. 1, pp. 48–58, 2011.
- [15] E. Sur and I. Celik, “Effects of aflatoxin B1 on the development of the bursa of Fabricius and blood lymphocyte acid phosphatase of the chicken,” *Br. Poult. Sci.*, vol. 44, no. 4, pp. 558–566, Sep. 2003.
- [16] E. Wielogorska, S. MacDonald, and C. T. Elliott, “A review of the efficacy of mycotoxin

- detoxifying agents used in feed in light of changing global environment and legislation,” <https://doi.org/10.3920/WMJ2015.1919>, vol. 9, no. 3, pp. 419–433, Mar. 2016.
- [17] M. C. Di Gregorio *et al.*, “Mineral adsorbents for prevention of mycotoxins in animal feeds,” *Toxin Rev.*, vol. 33, no. 3, pp. 125–135, 2014.
- [18] European commission, “COMMISSION REGULATION (EC) No 386/2009,” *Amend. Regul. No 1831/2003 Eur. Parliam. Counc. as regards Establ. a new Funct. Gr. Feed Addit.*, 2009.
- [19] A. Kolosova and J. Stroka, “Substances for reduction of the contamination of feed by mycotoxins: a review,” <https://doi.org/10.3920/WMJ2011.1288>, vol. 4, no. 3, pp. 225–256, May 2011.
- [20] S. Tanpong, S. Wongtangtintharn, K. Pimpukdee, B. Tengjaroenkul, and J. Khajareern, “Efficacy of hydrate sodium calcium aluminosilicate and yeast cell wall to ameliorate the toxic effects of aflatoxin in ducks,” in *Animal Production Science*, 2017, vol. 57, no. 8, pp. 1637–1644.
- [21] G. Avantaggaito, M. Solfrizzo, and A. Visconti, “Recent advances on the use of adsorbent materials for detoxification of Fusarium mycotoxins,” *Food Addit. Contam.*, vol. 22, no. 4, pp. 379–388, Apr. 2005.
- [22] G. Avantaggiato, R. Havenaar, and A. Visconti, “Assessing the zearalenone-binding activity of adsorbent materials during passage through a dynamic in vitro gastrointestinal model,” *Food Chem. Toxicol.*, vol. 41, no. 10, pp. 1283–1290, 2003.
- [23] M. Sabater-Vilar, H. Malekinejad, M. H. J. Selman, M. A. M. Van Der Doelen, and J. Fink-Gremmels, “In vitro assessment of adsorbents aiming to prevent deoxynivalenol and zearalenone mycotoxicoses,” *Mycopathologia*, vol. 163, no. 2, pp. 81–90, Feb. 2007.
- [24] N. Aoudia, E. K. Tangni, and Y. Larondelle, “Distribution of ochratoxin A in plasma and tissues of rats fed a naturally contaminated diet amended with micronized wheat fibres: Effectiveness of mycotoxin sequestering activity,” *Food Chem. Toxicol.*, vol. 46, no. 3, pp. 871–878, Mar. 2008.
- [25] N. Aoudia, P. Callu, F. Grosjean, and Y. Larondelle, “Effectiveness of mycotoxin sequestration activity of micronized wheat fibres on distribution of ochratoxin A in plasma, liver and kidney of piglets fed a naturally contaminated diet,” *Food Chem. Toxicol.*, vol. 47, no. 7, pp. 1485–1489, Jul. 2009.
- [26] S. Z. Jiang *et al.*, “Effects of Feeding Purified Zearalenone Contaminated Diets with or without Clay Enterosorbent on Growth, Nutrient Availability, and Genital Organs in Post-weaning Female Pigs,” *Asian-Australasian J. Anim. Sci.*, vol. 23, no. 1, pp. 74–81, Dec. 2009.
- [27] S. Z. Jiang *et al.*, “Effect of purified zearalenone with or without modified montmorillonite on nutrient availability, genital organs and serum hormones in post-weaning piglets,” *Livest. Sci.*, vol. 144, no. 1–2, pp. 110–118, Mar. 2012.
- [28] R. R. Santos, S. Vermeulen, A. Haritova, and J. Fink-Gremmels, “Isotherm modeling of organic activated bentonite and humic acid polymer used as mycotoxin adsorbents,” *Food Addit. Contam. - Part A Chem. Anal. Control. Expo. Risk Assess.*, vol. 28, no. 11, pp. 1578–1589, Nov. 2011.
- [29] D. E. Diaz, W. M. Hagler, B. A. Hopkins, and L. W. Whitlow, “Aflatoxin binders I: in vitro binding assay for aflatoxin B1 by several potential sequestering agents.”



- Mycopathologia*, vol. 156, no. 3, pp. 223–6, 2002.
- [30] A. Saeed, “Bentonite in animal feed.,” *Ind. Miner. Mag.*, 346, 47–51., 1996.
- [31] T. Kendall, “Bentonite—major market review.,” *Ind. Miner. Mag.*, May, 25–37., 1996.
- [32] Y. Deng, A. L. B. Velázquez, F. Billes, and J. B. Dixon, “Bonding mechanisms between aflatoxin B1 and smectite,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 50, no. 1, pp. 92–98, Sep. 2010.
- [33] J. C. Eckhardt *et al.*, “Efficacy of a Brazilian calcium montmorillonite against toxic effects of dietary aflatoxins on broilers reared to market weight,” *Br. Poult. Sci.*, vol. 55, no. 2, pp. 215–220, 2014.
- [34] T. N. Pasha, M. U. Farooq, F. M. Khattak, M. A. Jabbar, and A. D. Khan, “Effectiveness of sodium bentonite and two commercial products as aflatoxin absorbents in diets for broiler chickens,” *Anim. Feed Sci. Technol.*, vol. 132, no. 1–2, pp. 103–110, Jan. 2007.
- [35] D. E. Diaz *et al.*, “Aflatoxin Binders II: Reduction of aflatoxin M1 in milk by sequestering agents of cows consuming aflatoxin in feed,” *Mycopathologia*, vol. 157, no. 2, pp. 233–241, Feb. 2004.
- [36] Y. H. Shi, Z. R. Xu, J. L. Feng, and C. Z. Wang, “Efficacy of modified montmorillonite nanocomposite to reduce the toxicity of aflatoxin in broiler chicks,” *Anim. Feed Sci. Technol.*, vol. 129, no. 1–2, pp. 138–148, Aug. 2006.
- [37] A. Daković, S. Matijašević, G. E. Rottinghaus, D. R. Ledoux, P. Butkeraitis, and Ž. Sekulić, “Aflatoxin B1 adsorption by natural and copper modified montmorillonite,” *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 66, no. 1, pp. 20–25, Oct. 2008.
- [38] T. D. Phillips, L. F. Kubena, R. B. Harvey, D. R. Taylor, and N. D. Heidelbaugh, “Hydrated sodium calcium aluminosilicate: a high affinity sorbent for aflatoxin.,” *Poult. Sci.*, vol. 67, no. 2, pp. 243–247, 1988.
- [39] C. G. Centellegher, “Evaluación de la capacidad de retención de aflatoxinas utilizando bentonitas comerciales de la Norpatagonia,” Universidad Nacional del Comahue, 2019.
- [40] F. Bergaya, B. K. G. Theng, and G. Lagaly, “Chapter 10 Clays in Industry,” *Dev. Clay Sci.*, vol. 1, no. C, p. 499, 2006.
- [41] S. Guggenheim *et al.*, “Definition of clay and clay mineral: Joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees,” *Clays Clay Miner.*, vol. 43, no. 2, pp. 255–256, 1995.
- [42] F. Bergaya and G. Lagaly, “General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science,” *Dev. Clay Sci.*, vol. 5, pp. 1–19, Jan. 2013.
- [43] F. Bergaya and G. Lagaly, “GENERAL INTRODUCTION: CLAYS, CLAY MINERALS, AND CLAY SCIENCE. In Handbook of Clay Science (F. Bergaya, B. K. Theng and G. Lagaly),” vol. 1, no. 05, 2006.
- [44] S. W. Bailey, *Summary and recommendations of AIPEA nomenclature committee. Clays and Clay Minerals*. 1980.
- [45] S. W. Bailey, *Nomenclature for regular interstratifications. Clay Minerals*. 1982.
- [46] I. Arvanitoyannis, I. Eleftheriadis, and E. Kavlentis, “Treatment of dye-containing effluents with different bentonites,” *Chemosphere*, vol. 16, no. 10–12, pp. 2523–2529, 1987.
- [47] K. G. Bhattacharyya and S. Sen Gupta, “Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol.



- 140, no. 2, pp. 114–131, Aug. 2008.
- [48] M. T. Yagub, T. K. Sen, S. Afroz, and H. M. Ang, “Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 209, pp. 172–184, Jul. 2014.
- [49] G. J. Churchman, W. P. Gates, B. K. G. Theng, and G. Yuan, “Chapter 11.1 Clays and Clay Minerals for Pollution Control,” *Dev. Clay Sci.*, vol. 1, no. C, pp. 625–675, 2006.
- [50] W. P. Gates, A. Bouazza, and G. Jock Churchman, “Bentonite clay keeps pollutants at bay,” *Elements*, vol. 5, no. 2, pp. 105–110, Apr. 2009.
- [51] G. M. Abdallah, E. S. M. El-Sayed, and O. M. Abo-Salem, “A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals,” *Water Res.*, vol. 33, no. 11, pp. 2469–2479, Aug. 1999.
- [52] G. Lagaly, M. Ogawa, and I. Dékány, “Chapter 7.3 Clay Mineral Organic Interactions,” *Dev. Clay Sci.*, vol. 1, no. C, pp. 309–377, 2006.
- [53] C. L. Ake *et al.*, “Porous organoclay composite for the sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons and pentachlorophenol from groundwater,” *Chemosphere*, vol. 51, no. 9, pp. 835–844, Mar. 2009.
- [54] G. D. Yuan, B. K. G. Theng, G. J. Churchman, and W. P. Gates, “Clays and Clay Minerals for Pollution Control,” *Dev. Clay Sci.*, vol. 5, no. C, pp. 587–644, Jan. 2013.
- [55] U. F. Alkaram, A. A. Mukhlis, and A. H. Al-Dujaili, “The removal of phenol from aqueous solutions by adsorption using surfactant-modified bentonite and kaolinite,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 169, no. 1–3, pp. 324–332, Sep. 2009.
- [56] W. F. Jaynes and S. A. Boyd, “Clay Mineral Type and Organic Compound Sorption by Hexadecyltrimethylammonium-Exchanged Clays,” *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol. 55, no. 1, pp. 43–48, Jan. 1991.
- [57] R. Zhu, L. Zhu, J. Zhu, and L. Xu, “Structure of surfactant-clay complexes and their sorptive characteristics toward HOCs,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 63, no. 1, pp. 156–162, Oct. 2008.
- [58] D. F. Hewitt, “The origin of bentonite,” *J. Wash. Acad. Sci.*, no. 7, pp. 196–198, 1917.
- [59] E. T. Wherry, “Clay derived from volcanic dust in the Pierre of South Dakota,” *J. Wash. Acad. Sci.*, no. 7, pp. 576–583, 1917.
- [60] P. C. Wright, “Meandu Creek bentonite - a reply,” *J. Geol. Soc. Aust.*, no. 15, pp. 347–350, 1968.
- [61] R. E. Grim, “Technical properties and applications of clay and clay minerals,” in *Proceedings of the international clay conference, Madrid, 1972, 1973*, pp. 719–721.
- [62] A. G. Clem; R. W. Doehler, *Industrial applications of bentonite*. 1961.
- [63] P. S. Bettiol *et al.*, “Adsorption of aflatoxin B1 mycotoxins by raw and lyophilized bentonitic clay,” *Soc. Powder Technol. Japan. Publ. by Elsevier B.V. Soc. Powder*, 2022.
- [64] W. F. Redy SV, “Properties of aflatoxin and its producing fungi. *Aspergillus* and Aflatoxin in Groundnut,” 2005.
- [65] IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans., International Agency for Research on Cancer., and World Health Organization., *Some Traditional Herbal Medicines, Some Mycotoxins, Naphthalene and Styrene*. International Agency for Research on Cancer, 2002.

- [66] Wogan G., “Aflatoxins as risk factors for hepatocelular carcinoma in humans.,” 1992.
- [67] J. R. Jaimes, M. C. Cruzado, L. C. Peláez, and y A. D. Tello, “Cuantificación de aflatoxinas carcinogénicas en alimentos no procesados y su implicación para el consumo en Lima, Perú,” *Nutr. Hosp.*, no. 38(1), pp. 146–151, 2021.
- [68] C. BOUDERGUE *et al.*, “Review of mycotoxin-detoxifying agents used as feed additives: mode of action, efficacy and feed/food safety,” *EFSA Support. Publ.*, vol. 6, no. 9, p. 22E, Dec. 2009.
- [69] J. H. Hwang and K. G. Lee, “Reduction of aflatoxin B1 contamination in wheat by various cooking treatments,” *Food Chem.*, vol. 98, no. 1, pp. 71–75, Jan. 2006.
- [70] S. Amézqueta, E. González-Peñas, T. Lizarraga, M. Murillo-Arbizu, and A. López De Cerain, “A simple chemical method reduces ochratoxin A in contaminated cocoa shells,” *J. Food Prot.*, vol. 71, no. 7, pp. 1422–1426, 2008.
- [71] J. H. Williams, T. D. Phillips, P. E. Jolly, J. K. Stiles, C. M. Jolly, and D. Aggarwal, “Human aflatoxicosis in developing countries: a review of toxicology, exposure, potential health consequences, and interventions,” *Am. J. Clin. Nutr.*, vol. 80, no. 5, pp. 1106–1122, 2004.
- [72] N. Magan, “Mycotoxin contamination of food in Europe: early detection and prevention strategies,” *Mycopathologia*, vol. 162, no. 3, pp. 245–253, Sep. 2006.
- [73] H. Strosnider *et al.*, “Workgroup report: public health strategies for reducing aflatoxin exposure in developing countries,” *Environ. Health Perspect.*, vol. 114, no. 12, pp. 1898–1903, Dec. 2006.
- [74] D. F. Kendra and R. B. Dyer, “Opportunities for biotechnology and policy regarding mycotoxin issues in international trade,” *Int. J. Food Microbiol.*, vol. 119, no. 1–2, pp. 147–151, Oct. 2007.
- [75] N. Magan and D. Aldred, “Post-harvest control strategies: minimizing mycotoxins in the food chain,” *Int. J. Food Microbiol.*, vol. 119, no. 1–2, pp. 131–139, Oct. 2007.
- [76] J. M. Wagacha and J. W. Muthomi, “Mycotoxin problem in Africa: current status, implications to food safety and health and possible management strategies,” *Int. J. Food Microbiol.*, vol. 124, no. 1, pp. 1–12, May 2008.
- [77] A. Méndez-Albores, F. De Jesús-Flores, E. Castañeda-Roldan, G. Arámbula-Villa, and E. Moreno-Martínez, “The effect of toasting and boiling on the fate of B-aflatoxins during pinole preparation,” *J. Food Eng.*, vol. 65, no. 4, pp. 585–589, Dec. 2004.
- [78] P. Fandohan, D. Zoumenou, D. J. Hounhouigan, W. F. O. Marasas, M. J. Wingfield, and K. Hell, “Fate of aflatoxins and fumonisins during the processing of maize into food products in Benin,” *Int. J. Food Microbiol.*, vol. 98, no. 3, pp. 249–259, Feb. 2005.
- [79] K. Markov, B. Mihaljević, A. M. Domijan, J. Pleadin, F. Delaš, and J. Frece, “Inactivation of aflatoxigenic fungi and the reduction of aflatoxin B1 in vitro and in situ using gamma irradiation,” *Food Control*, vol. 54, pp. 79–85, Aug. 2015.
- [80] R. Elias-Orozco, A. Castellanos-Nava, M. Gaytán-Martínez, J. D. Figueroa-Cárdenas, and G. Loarca-Piña, “Comparison of nixtamalization and extrusion processes for a reduction in aflatoxin content,” *Food Addit. Contam.*, vol. 19, no. 9, pp. 878–885, Sep. 2002.
- [81] A. Méndez-Albores, J. C. Del Río-García, and E. Moreno-Martínez, “Decontamination of aflatoxin duckling feed with aqueous citric acid treatment,” *Anim. Feed Sci. Technol.*,



- vol. 135, no. 3–4, pp. 249–262, Jun. 2007.
- [82] A. V. Nesci, R. V. Bluma, and M. G. Etcheverry, “In vitro Selection of Maize Rhizobacteria to Study Potential Biological Control of *Aspergillus* Section Flavi and Aflatoxin Production,” *Eur. J. Plant Pathol.* 2005 1132, vol. 113, no. 2, pp. 159–171, Oct. 2005.
- [83] J. D. Palumbo, J. L. Baker, and N. E. Mahoney, “Isolation of Bacterial Antagonists of *Aspergillus flavus* from Almonds,” *Microb. Ecol.* 2006 521, vol. 52, no. 1, pp. 45–52, Jun. 2006.
- [84] M. R. Fazeli *et al.*, “Aflatoxin B1 binding capacity of autochthonous strains of lactic acid bacteria,” *J. Food Prot.*, vol. 72, no. 1, pp. 189–192, 2009.
- [85] U. Jermnak, A. Chinaphuti, A. Poapolathep, R. Kawai, H. Nagasawa, and S. Sakuda, “Prevention of aflatoxin contamination by a soil bacterium of *Stenotrophomonas* sp. that produces aflatoxin production inhibitors,” *Microbiol. (United Kingdom)*, vol. 159, no. PART 5, pp. 902–912, May 2013.
- [86] L. E. Broggi *et al.*, “Natural occurrence of aflatoxins, deoxynivalenol, fumonisins and zearalenone in maize from Entre Ríos Province, Argentina,” *Mycotoxin Res.*, vol. 23, no. 2, pp. 59–64, Jun. 2007.
- [87] G. Sun *et al.*, “Co-contamination of aflatoxin B1 and fumonisin B1 in food and human dietary exposure in three areas of China,” <http://dx.doi.org/10.1080/19440049.2010.544678>, vol. 28, no. 4, pp. 461–470, Apr. 2011.
- [88] A. K. Madbouly, M. I. M. Ibrahim, A. F. Sehab, and M. A. Abdel-Wahhab, “Co-occurrence of mycoflora, aflatoxins and fumonisins in maize and rice seeds from markets of different districts in Cairo, Egypt,” <https://doi.org/10.1080/19393210.2012.676078>, vol. 5, no. 2, pp. 112–120, Jun. 2012.
- [89] C. H. Giles, A. P. D’Silva, and I. A. Easton, “A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm part. II. Experimental interpretation,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 47, no. 3, pp. 766–778, 1974.
- [90] C. H. Giles, T. H. MacEwan, S. N. Nakhwa, and D. Smith, “786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids,” *J. Chem. Soc.*, pp. 3973–3993, 1960.
- [91] T. B. Musso, K. E. Roehl, G. Pettinari, and J. M. Vallés, “Assessment of smectite-rich claystones from Northpatagonia for their use as liner materials in landfills,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 48, no. 3, pp. 438–445, Apr. 2010.
- [92] K. P. and K. P., “A. C. D. Newman (ed.) 1987. Chemistry of Clays and Clay Minerals. Mineralogical Society Monograph no. 6. viii + 480 pp. Harlow: Longman, for the Mineralogical Society. Price £48.00 (hard covers). ISBN 0 582 30114 9.” *GeoM*, vol. 124, no. 6, pp. 596–596, Nov. 1987.
- [93] E. J. . Palin, M. T. . Dove, C. I. . Sainz-Díaz, and A. Hernández-Laguna, “A computational investigation of the Al/Fe/Mg order-disorder behaviour in the dioctahedral sheet of phyllosilicates.” *Am. Mineral.* 89, 165-176., 2014.
- [94] Grim, R.E., “Clay Mineralogy, 2nd edition,” *McGraw-Hill, New York.*, 1968.
- [95] B. Karpiński and M. Szkodo, “Clay Minerals – Mineralogy and Phenomenon of Clay



- Swelling in Oil & Gas Industry,” *Adv. Mater. Sci.*, vol. 15, no. 1, pp. 37–55, 2015.
- [96] Sigma Aldrich, “Specifications.”
- [97] M. A. Giavenno and P. A. Chiachiarini, “Estudio de los cationes de intercambio en muestras de bentonitas de la región norpatagónica Argentina,” *Inf. tecnológica*, vol. 6, no. 1, pp. 77–82, 1995.
- [98] G. Vilanova, S. Eugenio, and M. A. Sánchez, *Técnicas analíticas de contaminantes químicos: Aplicaciones toxicológicas, medioambientales y alimentarias*. 2004.
- [99] M. & B. Kolthoff, Sandell, *Análisis Químico Cuantitativo*, 6ta ed. 1975.
- [100] M. Sakizci, B. Erdoğan Alver, Ö. Alver, and E. Yörükoğullari, “Spectroscopic and thermal studies of bentonites from Ünye, Turkey,” *J. Mol. Struct.*, vol. 969, no. 1–3, pp. 187–191, Apr. 2010.
- [101] V. A. Drits, G. Besson, and F. Muller, “An Improved Model for Structural Transformations of Heat-Treated Aluminous Dioctahedral 2:1 Layer Silicates,” *Clays Clay Miner. 1995 436*, vol. 43, no. 6, pp. 718–731, Dec. 1995.
- [102] F. Wolters and K. Emmerich, “Thermal reactions of smectites—Relation of dehydroxylation temperature to octahedral structure,” *Thermochim. Acta*, vol. 462, no. 1–2, pp. 80–88, Oct. 2007.
- [103] A. G. Seidov and K. A. Alizade, “The formation and mineralogy of bentonites in Azerbaijan,” *Clay Miner.*, vol. 6, no. 3, pp. 157–166, Jul. 1966.
- [104] R. Grim and R. Rowland, “Differential thermal analysis of clay minerals and other hydrous materials,” *Am. Mineral.*, no. GeoScienceWorld, 1942.
- [105] M. G. Tenorio Arvide, I. Mulder, A. L. Barrientos Velazquez, and J. B. Dixon, “Smectite clay adsorption of Aflatoxin vs. octahedral composition as indicated by FTIR,” *Clays Clay Miner.*, vol. 56, no. 5, pp. 571–578, 2008.
- [106] V. D’Ascanio *et al.*, “The role of geological origin of smectites and of their physico-chemical properties on aflatoxin adsorption,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 181, no. April, 2019.
- [107] U. Rasheed, Q. U. Ain, M. Yaseen, X. Yao, and B. Liu, “Synthesis and characterization of tannic acid pillared bentonite composite for the efficient adsorption of aflatoxins,” *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 202, no. March, p. 111679, 2021.
- [108] W. F. Jaynes and R. E. Zartman, “Aflatoxin toxicity reduction in feed by enhanced binding to surface-modified clay additives,” *Toxins (Basel)*, vol. 3, no. 6, pp. 551–565, 2011.
- [109] A. L. Barrientos-Velázquez, A. Marroquin Cardona, L. Liu, T. Phillips, and Y. Deng, “Influence of layer charge origin and layer charge density of smectites on their aflatoxin adsorption,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 132–133, pp. 281–289, 2016.
- [110] A. Daković, M. Tomašević-Čanović, V. Dondur, G. E. Rottinghaus, V. Medaković, and S. Zarić, “Adsorption of mycotoxins by organozeolites,” *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 46, no. 1, pp. 20–25, 2005.
- [111] M. M. Martínez-Miranda, L. M. Vargas, and V. M. Gómez-Quintero, “Aflatoxinas: incidencia, impactos en la salud, control y prevención,” *Biosalud*, vol. 12, no. 2, pp. 89–109, 2013.
- [112] T. S. Edrington, A. B. Sarr, L. F. Kubena, R. B. Harvey, and T. D. Phillips, “Hydrated sodium calcium aluminosilicate (HSCAS), acidic HSCAS, and activated charcoal reduce



- urinary excretion of aflatoxin M1 in turkey poults. Lack of effect by activated charcoal on aflatoxicosis,” *Toxicol. Lett.*, vol. 89, no. 2, pp. 115–122, Dec. 1996.
- [113] E. Vekiru, S. Fruhauf, M. Sahin, F. Ottner, G. Schatzmayr, and R. Krska, “Investigation of various adsorbents for their ability to bind aflatoxin B1,” *Mycotoxin Res.*, vol. 23, no. 1, pp. 27–33, Mar. 2007.
- [114] D. Diaz and T. Smith, “Mycotoxin Sequestering Agents: Practical Tools for the Neutralization of Mycotoxins,” *Mycotoxin Blue B.* , Jan. 2005.

## 9. PRESENTACIONES EN EVENTOS CIENTÍFICOS

Presentación en el V Congreso Argentina y Ambiente 2023 (AA2023) / 4° Simposio Iberoamericano de Adsorción (IBA-4), realizado en la provincia de San Luis, del 3 al 5 de mayo de 2023.



En el congreso se presentó un póster con un resumen del trabajo realizado bajo el título “Adsorción de aflatoxina B1 en bentonitas de la Norpatagonia Argentina”



### CERTIFICADO

El trabajo *Adsorción de aflatoxina B1 en bentonitas de la Norpatagonia Argentina* cuyos autores son *N. Arnaiz, T. B. Musso, G. Pettinari, S. Martínez Stagnaro* fue presentado en modalidad de póster en el V Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental, Argentina y Ambiente 2023 (AA2023) y 4° Simposio Iberoamericano de Adsorción (IBA-4), llevado a cabo de forma presencial del 3 al 5 de mayo de 2023 en Potrero de los Funes, San Luis, Argentina.

**Dr. Karim Sapag**  
*Presidente del comité organizador*

**Dr. Roberto Candal**  
*Presidente de la SACyTA*

