

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE CHIHUAHUA**

**FACULTAD DE ZOOTECNIA Y ECOLOGÍA**

**SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

---



**ADSORCIÓN DE GASES DE EFECTO INVERNADERO DERIVADO  
DE LA DIGESTIÓN *IN VITRO* POR MINERALES NATURALES  
POROSOS**

POR:

**ING. GABRIELA EDITH VALENZUELA CASTRO**

**TESIS PRESENTADA COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE**

**MAESTRO EN CIENCIAS**

**ÁREA MAYOR: RECURSOS NATURALES**



Adsorción de gases de efecto invernadero derivado de la digestión *in vitro* por minerales naturales porosos. Tesis presentada por Gabriela Edith Valenzuela Castro como requisito parcial para obtener el grado de Maestro en Ciencias, ha sido aprobado y aceptada por:

---

Ph.D. Carlos Ortega Ochoa  
Director de la Facultad de Zootecnia y Ecología

---

D.Ph. Agustín Corral Luna  
Secretario de Investigación y Posgrado

---

Ph.D Ana Luisa Rentería Monterrubio  
Coordinador Académico

---

Dra. Leonor Cortés Palacios  
Presidente

13 SEPTIEMBRE 2019

---

Fecha

Comité:  
Dra. Virginia Hidolina Collins Martínez  
D.Ph. Agustín Corral Luna  
D.Ph. Joel Domínguez Viveros

© Derechos Reservados  
AUTOR. GABRIELA EDITH  
VALENZUELA CASTRO  
DIRECCIÓN: PERIFÉRICO  
FRANCISCO R. ALMADA  
KM. 1, CHIHUAHUA, CHIH.,  
MÉXICO C.P. 31453  
SEPTIEMBRE 2019

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco primeramente a Dios, por proveerme de amor a donde quiera que voy, por hacer de mi vida una aventura de interminable aprendizaje y por colocar a cada persona en el momento y lugar indicados para mi crecimiento.

A mis padres Gloria (†) y Víctor, seres fabulosos, bondadosos, trabajadores, tenaces, dotados de infinita paciencia y amor para sus hijos. Por todo, gracias, los amo.

Erika y Edgar, primeros amores, maestros y ejemplos a seguir, compañeros de aventuras, protectores, pilares indispensables en mi vida, gracias por existir.

A mis sobrinos Alejandro, Ana, Diana, Sebastián, Víctor y Zayra, por llenar mi vida de matices tan diversos y únicos, pero todos extraordinariamente hermosos.

A mi cuñado Manuel, por estar ahí presente, sin cuestionar, ni juzgar lo que decido hacer, gracias por tu apoyo.

A mi querida familia “L”: Laila, Leónides, Leo y Lehí, siempre conmigo, a veces, a pesar de mí, siempre agradeceré a la vida por los eventos que me llevaron a su encuentro. Gracias por acogerme y hacerme parte de ustedes.

A Belinda, Diana, Elisa, Karina, Mario, Javier, mis hermanos elegidos para buenas y malas aventuras, gracias por permanecer conmigo por todos estos años, los adoro.

A Marisa, Nidia, Alejandro, Daniel, Julio y Sebastián, por hacer mis días soleados en épocas nubladas, jamás cambiaría mi experiencia a su lado. Siempre están y estarán en mi corazón.

A Alicia, Brenda, Cristina, Gabriela, Isabel, Magdalena, María, Olivia y Patricia, mujeres geniales, amorosas y afables, nunca cambien, las adoro.

A Luly, Dámaris, Luis y Guillermo, por su confianza y brindarme la oportunidad de ejercer la profesión que elegí y que tanto amo, “la química”.

A mis compañeros de zootecnia, Daniela, Leonela, Connie, Lilia, Macario, Tomás, Obed, por la compañía y los buenos momentos, siempre los tendré en mi memoria.

A la Facultad de Zootecnia y Ecología de la Universidad Autónoma de Chihuahua especialmente al personal administrativo y técnicos de laboratorios; Claudia y Verito, Sofy, Rafa y don Fito, por su ayuda y paciencia.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por creer en mí para realizar mis estudios de posgrado y apoyarme económicamente.

Al Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV) por poner a nuestra disposición los equipos durante la fase experimental, en especial a los técnicos; Jesús, Miguel y Ernesto, por la paciencia y gran apoyo.

A Leonor Cortés Palacios, mi asesora, por todo el apoyo brindado durante mi estancia en la facultad, sin ti no hubiera sido posible.

A la doctora Vicky Collins, por todas las sugerencias y aportes a este trabajo, mil gracias.

Al doctor Joel Domínguez, por su infinita paciencia, tolerancia y buena disposición en la parte estadística, mil gracias sin usted nunca hubiera terminado.

Al doctor Agustín Corral, por dejarme entrar a su laboratorio y permitirme realizar la parte experimental de mi tesis, muchísimas gracias.

## **DEDICATORIA**

A mis padres Gloria y Víctor, por enseñarle a espíritu salvaje a sobrevivir en este mundo de caos. Los amo.

## CURRICULUM VITAE

El autor nació el 27 de diciembre de 1978 en la ciudad de Chihuahua, Chihuahua, México.

- |             |  |
|-------------|--|
| 1997 – 2001 | Estudios de Licenciatura en la Universidad Autónoma de Chihuahua de la Facultad de Ciencias Químicas, obteniendo el título de Ingeniero Químico opción Agroindustrial. |
| 2002 - 2003 | Químico analista e inspector de Calidad en “Controlab”, laboratorio de análisis de alimentos, ubicado en ciudad Chihuahua, Chihuahua.                                  |
| 2003– 2005  | Asistente de Investigación y Desarrollo, Asistente del área de Biológicos (microbiología industrial) en Productos Químicos de Chihuahua. Chihuahua, Chihuahua.         |
| 2006        | Analista de Control de Calidad en Productos Lácteos en Producto terminado en Alimentos Básicos de Chihuahua, en Ciudad Chihuahua, Chihuahua.                           |
| 2007 - 2011 | Técnico Metalurgista en el Laboratorio de Investigación Metalúrgica del Servicio   |

	Geológico Mexicano, en Ciudad Chihuahua, Chihuahua.
2010 - 2013	Maestra en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Chihuahua, impartiendo materias como Sociedad y Cultura, y Lenguaje y Comunicación.
2012	Técnico Analista en Proyecto de Lixiviación Mineralógica en Ambientes Controlados en Potencial Químico en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Chihuahua en convenio con la empresa Panamerican Gold S.A de C.V.
2012	Técnico Analista en Absorción Atómica en el Centro de Investigación en Materiales Avanzados.
2014 - 2017	Maestra de Fisicoquímica y Bioquímica en la Universidad Veterinaria Educación Profesional.
2015 - 2017	Técnico Analista en un Proyecto de Nuevos Combustibles Alternos en el Centro de Investigación en Materiales Avanzados en

Convenio con Grupo Cementos de Chihuahua, S.A.B. DE C.V.

2017

Maestra de Fisicoquímica en el semestre selectivo de la Facultad de Medicina y Ciencias Biomédicas en la Universidad Autónoma de Chihuahua.

2018 - 2019

Docente en la Secundaria Tec del Tecnológico de Monterrey de la asignatura de Química.

## CONTENIDO

RESUMEN.....	xii
ABSTRACT.....	xiii
LISTA DE CUADROS.....	xiv
LISTA DE FIGURAS.....	xvi
LISTA DE GRÁFICAS.....	xviii
INTRODUCCIÓN.....	1
REVISIÓN DE LITERATURA.....	5
Generalidades Del Efecto Invernadero.....	5
Gases de Efecto Invernadero.....	7
Impacto del Cambio Climático en los Ecosistemas del Planeta	10
Fuentes de Emisión de GEI.....	15
Generalidades Sobre Digestión Ruminal.....	17
Estrategias para Mitigar las Emisiones de Gases Procedentes de la Digestión Ruminal .....	20
Fenómeno de Adsorción.....	27
Principios Fundamentales de Técnicas Utilizadas Durante el Experimento .....	38
MATERIALES Y MÉTODOS.....	49
Localización del Área de Estudio.....	49
Estudio de las Características Físicas de los Minerales Naturales Porosos y Preparación .....	49

Estudio de la Adsorción de Gases en los Minerales Naturales	
Porosos Durante la Digestión <i>In Vitro</i> .....	60
Estudio de Desorción de Gases en los Minerales Naturales	
Porosos de la Prueba <i>In Vitro</i> .....	61
Análisis Estadístico.....	63
RESULTADOS Y DISCUCIONES.....	68
Estudio de Características Físicas de los Minerales Naturales	
Porosos.....	68
Análisis Preliminar de Producción de Gases, Prueba de	
Resistencia al Medio y Digestibilidad.....	83
Estudio de Adsorción de Gases en los Minerales Naturales	
Porosos Durante la Digestión <i>in vitro</i> .....	89
Estudio de Desorción de Gases en los Minerales Naturales	
Porosos de la Prueba <i>in Vitro</i> .....	93
Análisis Estadístico.....	105
CONCLUSIONES.....	125
LITERATURA CITADA.....	128

## RESUMEN

### ADSORCIÓN DE GASES DE EFECTO INVERNADERO DERIVADO DE LA DIGESTIÓN IN VITRO POR MINERALES NATURALES POROSOS

POR:

ING. GABRIELA EDITH VALENZUELA CASTRO

Maestría en Ciencias

Secretaría de Investigación y Posgrado

Facultad de Zootecnia y Ecología

Universidad Autónoma de Chihuahua

Presidente: Dra. Leonor Cortés Palacios

El CH<sub>4</sub> y el CO<sub>2</sub> son gases de efecto invernadero (GEI) que contribuyen a las condiciones climáticas del planeta, que, en altas concentraciones favorecen el cambio climático y el calentamiento global alterando el equilibrio que existe en la biósfera. La producción animal de ganado vacuno es una fuente importante de emisiones de GEI, situación que en los últimos años ha sido criticada por los especialistas. Esta investigación propone el uso de minerales naturales porosos con propiedades adsorbentes, capaces de capturar GEI derivados de la fermentación *in vitro*. Añadir zeolitas, arcillas y otros minerales porosos como aditivos a la dieta del rumiante puede ser una alternativa para disminuir la liberación de GEI al medio ambiente. Se preseleccionan 11 minerales con propiedades adsorbentes como: zeolitas, pumitas, diatomitas y arcillas. Los resultados muestran como minerales valiosos a ñachica, teguas, zeolita 1 y zeolita 2, con menor producción de gas que el testigo, sin modificar su fase cristalina durante el experimento, sin alterar la digestibilidad, ni cambiar la

relación CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>. La capacidad real de adsorción de los minerales ñachica, teguas, zeolita1 y zeolita 2 son de 77.099, 97.390, 238.340 y 275.220 ml/g, respectivamente. Se ajustan modelos no lineales para las presiones acumuladas y la producción de gas (ml), siendo los de mejor ajuste el de Brody (presión acumulada) y el de Groot (producción de gas). Un ANOVA en los modelos arroja que el testigo tiene índices de producción de gas considerablemente superiores que los generados por los tratamientos (ñachica, teguas, zeolita1 y zeolita 2).

## **ABSTRACT**

### **ADSORCIÓN DE GASES DE EFECTO INVERNADERO DERIVADO DE LA DIGESTIÓN IN VITRO POR MINERALES NATURALES POROSOS**

**BY:**

**ING. GABRIELA EDITH VALENZUELA CASTRO**

The emissions of methane and carbon dioxide gases favor the greenhouse effect and contribute negatively to the phenomenon of global change. Methane is considered one of the main greenhouse gases (GHG) that lacks the opportunity to re-enter a biogeochemical cycle, its presence in the atmosphere and has been reported with significant increases that reach high concentrations. In recent years the methane emission from the digestive process of ruminants has been studied and has aroused serious criticism from specialists. This research proposes the use of a particulate material with the capacity to capture methane gas in in vitro digestibility experiments. Onions, clays and other ceramics are feasible to be applied and added as an additive to the ruminant diet because they are inert and nontoxic, for this reason they are considered as an alternative for the adsorption of methane and decrease the release of this environment gas The results are particularly favorable for clays and zeolites (M3C5, ñachica, teguas, zeolite 1 and zeolite 2) which were shown to adsorb GHG in the "gas production"

## LISTA DE CUADROS

Cuadro		Página
1	Porcentaje de gases presentes en la atmósfera.....	8
2	Potencial de calentamiento de GEI, vida media y actividades que colaboran en su emisión .....	11
3	Materiales utilizados durante el experimento.....	52
4	Formulación de soluciones ruminales para digestión <i>in vitro</i> .	55
5	Proporción de soluciones por frasco de digestión <i>in vitro</i> ....	56
6	Modelos NLIN evaluados para el ajuste de la curva experimental .....	64
7	Principios aplicados en para elegir el modelo no lineal.....	66
8	Componentes principales de los minerales naturales porosos.....	70
9	Resultados de área y diámetro de poro de los minerales naturales porosos.....	82
10	Prueba de Dunnett aplicada en la prueba de digestibilidad.	90
11	Cantidad de gases ruminales (GR) obtenidos durante la desorción.....	95
12	Capacidad real de gas adsorbido por los minerales naturales porosos .....	104

13	Resultados de los criterios utilizados para la selección del modelo no lineal en presión acumulada.....	106
14	Resultados de los coeficientes de regresión y criterios de ajuste del modelo Brody.....	109
15	Resultados del ANOVA y la prueba de Dunnett en Presión acumulada para el modelo de Brody.....	115
16	Resultados de los criterios utilizados para la selección del modelo no lineal.....	116
17	Resultados de los coeficientes de regresión y criterios de ajuste para el modelo Groot.....	119
18	Resultados del tiempo al punto de inflexión de los tratamientos en la en la evaluación de producción de gas por el modelo Groot.....	121
19	Resultados del ANOVA y la prueba de Dunnett en producción de gas para el modelo de Groot.....	123

## LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	Diagrama simplificado del balance radiactivo de la atmósfera terrestre .....	6
2	Vías potenciales del cambio climático en las comunidades y de la extinción de especies por efecto del incremento de GEI en la atmósfera.....	12
3	Variación en las concentraciones de las diferentes especies del carbono inorgánico disuelto y del pH del agua en el mar como consecuencia de las modificaciones en la concentración del dióxido de carbono en la atmósfera, nivel actual, doble o tripe.....	14
4	Estómago del rumiante .....	19
5	Estructura química de una arcilla, las zonas blancas representan tetraedros mientras la región oscura conforma los octaedros .....	25
6	Estructura molecular de una zeolita, donde se observan los huecos y los diferentes tipos de organización cristalina	26
7	Estructuras microscópicas de las diatomitas .....	28
8	Estructura microscópica de los cristales de pumita .....	29

9	Esquema del proceso de adsorción, los círculos rosados representan las moléculas adsorbidas en la superficie del material, los círculos azules representan las moléculas del gas sin adherirse.....	31
10	Esquema de las fuerzas de cohesión en un sólido y en un sólido con un gas adsorbido .....	33
11	Tipos de Isotermas en el fenómeno de adsorción .....	39
12	Diagrama cuello poro.....	40
13	Interacción de rayos X sobre muestras sólidas cristalinas	42
14	Esquema de la sección transversal de una partícula en la que la línea punteada representa la superficie detectada por el método BET.....	44
15	Esquema de un cromatógrafo de gases .....	47
16	Diagrama de flujo de la fase experimental.....	50
17	Análisis termogravimétrico de la muestra Ñachica .....	99
18	Análisis termogravimétrico de la muestra Teguas.....	100
19	Análisis termogravimétrico de la muestra Zeolita 1.....	101
20	Análisis termogravimétrico de la muestra Zeolita 2.....	102

## LISTA DE GRÁFICOS

Figura		Página
1	Difractograma de la arcilla ball clay.....	71
2	Difractograma de la arcilla bentonita .....	72
3	Difractograma de la arcilla carrizalillo.....	73
4	Difractograma de la arcilla lago.....	74
5	Difractograma de la arcilla M3C5.....	75
6	Difractograma de la arcilla morrión .....	76
7	Difractograma de la arcilla ñachica.....	77
8	Difractograma de la piedra pómez .....	78
9	Difractograma de la arcilla teguas .....	79
10	Difractograma de la tierra diatomácea .....	80
11	Difractograma de la zeolita 1.....	81
12	Resultados de la prueba 1 de adsorción de GEI en los aditivos preseleccionados.....	85
13	Resultados de la prueba 2 de adsorción de GEI en los aditivos preseleccionados.....	86
14	Medias del porcentaje de alimento digerido durante la prueba de digestibilidad.....	88
15	Prueba de adsorción de gases ruminales en los minerales naturales porosos.....	91

16	Resultados de la determinación de gases adsorbidos por los minerales naturales porosos, mediante cromatografía de gases.....	94
17	Comparación entre la curva generada por presión acumulada del modelo de ajuste Brody y la experimental...	110
18	Comparación entre la curva de velocidad generada por el modelo de ajuste Brody y la experimental .....	112
19	Comparación entre la curva generada por la producción de gas (ml) por el modelo de ajuste Groot y los datos experimentales.....	118

## INTRODUCCIÓN

Durante los últimos cincuenta años, el incremento desmedido de la población mundial ha provocado que el sector industrial eleve su producción a pasos agigantados. El sector pecuario como el ganadero, se ha especializado en el aumento de la producción de huevo, carne y productos lácteos, como respuesta a la creciente demanda que obliga a satisfacer las necesidades primordiales del ser humano (Villar, 2006).

Una consecuencia del aumento del ramo ganadero es que deriva en una serie de efectos dañinos para el medio ambiente, ya que contribuye a la emisión de gases de efecto invernadero (GEI). Estos gases pueden representar hasta el 35% de las emisiones totales, posicionándolo como el sector productor más comprometido después del energético (Berra, 2002).

La fuente principal de GEI en el ramo ganadero se da en la crianza de rumiantes, se estima que puede llegar a producir entre 300 y 600 L de metano al año cada individuo de ganado adulto. Estas cifras representan globalmente de 80 a 110 millones de toneladas anuales de gas arrojadas al ambiente (Santacoloma, 2011). Los GEI que se generan en el rumen son el óxido nitroso ( $N_2O$ ) el metano ( $CH_4$ ) y el dióxido de carbono ( $CO_2$ ). Los dos últimos son productos de la fermentación anaeróbica de compuestos como: celulosa, almidón y sacarosa presentes en el alimento consumido (Vera *et al.*, 2012).

Los GEI al ser emitidos se alojan principalmente en la capa más baja de la atmósfera denominada tropósfera y colaboran en gran medida con el control de temperatura del planeta y por ende proveen de las condiciones para la vida. A esto se le conoce como efecto invernadero (SME, 2014), este fenómeno ayuda

a que la temperatura de la tierra se mantenga estable, sin embargo, en altas concentraciones los GEI pueden desencadenar una serie de problemáticas que incrementan la temperatura y en el peor de los casos contribuir al cambio en las condiciones climáticas del planeta (Sosa *et al.*, 2007).

El proceso ruminal es un sistema complejo que requiere del equilibrio de todas las variables interdependientes que intervienen. Además, es un proceso cuyo porcentaje de eficiencia no es el 100% esperado, se estima que entre el siete y 10% de la energía bruta se pierde para sintetizar el metano repercutiendo de manera directa tanto en los procesos biológicos que se dan en el animal, así como en el medio ambiente (Wood *et al.*, 2009). Los gases producidos en el rumen del ganado son principalmente, la emisión de metano a la atmósfera se suscita principalmente mediante el eructo del rumiante, existiendo una estrecha relación entre su volumen de producción y la cantidad y composición de alimentos consumidos (Sosa *et al.*, 2007).

Dicho esto, la generación de GEI vía ruminal han demandado la atención del ámbito científico, el cual ha trabajado durante décadas en mitigar las emisiones de estos gases sin sacrificar la salud del animal, la productividad y el rendimiento, en un mercado cada vez más amplio y exigente de calidad y palatabilidad de los productos derivados de la industria de la carne.

Entre las alternativas que se han generado para aminorar la producción de los gases ruminales están aquellas que proponen la modificación del sistema dietario, mientras que otras apuestan por el uso de agentes químicos que se agregan al alimento afectando directa o indirectamente la metanogénesis (Sosa *et al.*, 2007).

Una posible alternativa es probar la eficiencia de minerales naturales porosos con capacidad de adsorción como algunas zeolitas o arcillas agregándolos a la dieta del rumiante, con el objeto de que las moléculas de los gases se alojen en los poros e impedir así su emisión a la atmósfera. En este trabajo se reproduce el proceso ruminal de forma *in vitro* al cual se le adicionan los minerales antes mencionados para evaluar su eficiencia adsorbente y a una así una posible solución a esta problemática que enfrenta el gremio ganadero.

### **Hipótesis**

¿Tienen los minerales naturales porosos como zeolitas, arcillas, pumitas, y diatomitas efecto adsorbente para gases de efecto invernadero derivados de la digestión *in vitro*?

### **Objetivo general**

Estudiar minerales naturales porosos (arcillas, diatomitas, pumitas y zeolitas) que se incluyan en la dieta de rumiantes (como aditivo) y disminuyan las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) en experimentación *in vitro*.

### **Objetivos específicos**

Asegurar que las zeolitas, arcillas, pumitas, y diatomitas no sufren cambios en la fase cristalina al exponerlos a una digestión *in vitro*, simulando un medio ruminal.

Determinar la fase cristalina, el área superficial y diámetro de poro de las zeolitas, arcillas, pumitas, y diatomitas con posible capacidad de adsorción de GEI en pruebas *in vitro*.

Determinar si se presenta un efecto de las zeolitas, arcillas, pumitas, y diatomitas sobre la digestibilidad del alimento durante las pruebas *in vitro*.

Determinar si la presencia de las zeolitas, arcillas, pumitas, y diatomitas altera las proporciones de los gases generados durante la digestión *in vitro*.

Estimar la capacidad de adsorción de las zeolitas, arcillas, pumitas, y diatomitas en digestión *in vitro*.

Estudiar el comportamiento de la adsorción de las zeolitas, arcillas, pumitas, y diatomitas en digestión *in vitro*.

Estudiar el comportamiento de la desorción de gases adsorbidos en zeolitas, arcillas, pumitas, y diatomitas.

## REVISIÓN DE LITERATURA

### Generalidades del Efecto Invernadero

El clima del planeta Tierra se determina por el total de su masa, por la distancia que tiene respecto al Sol y la composición química de la atmósfera. Si consideráramos los dos primeros factores, la temperatura sería  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  aproximadamente. Con la presencia del vapor de agua, dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), metano ( $\text{CH}_4$ ) y algunos otros gases de efecto invernadero (GEI), la temperatura promedio que el planeta es de  $15\text{ }^{\circ}\text{C}$  (González *et al.*, 2003). La función que los GEI realizan es la de absorber parte de las radiaciones térmicas (infrarrojas) que la superficie terrestre genera, impidiendo que se escapen al espacio exterior, constituyendo de esta manera el fenómeno llamado efecto invernadero, natural en nuestro planeta como se observa en la Figura 1. De los  $240\text{ Wm}^{-2}$  de radiación solar que entra, se equilibra con la radiación infrarroja neta emitida por la superficie terrestre, siendo la tercera parte de la energía entrante la que se refleja aproximadamente  $103\text{ Wm}^{-2}$ , el resto es absorbido por la superficie, evento que hace al planeta ser  $33\text{ }^{\circ}\text{C}$  más caliente de lo que debería ser (Chiu-ying, 2008). La variación en la concentración de los GEI, la actividad solar y la actividad volcánica son las que determinan la variabilidad climática en la Tierra (Bird y Molinelli, 2001).

El incremento de la población y la demanda de insumos que requiere para satisfacer sus necesidades han provocado un aumento en los impactos al ambiente como: quema de combustibles fósiles, deforestación de áreas verdes, expansión de áreas de cultivo, cambios de uso de suelo, por mencionar solo algunos, propiciando cambios drásticos en la concentración de los GEI.

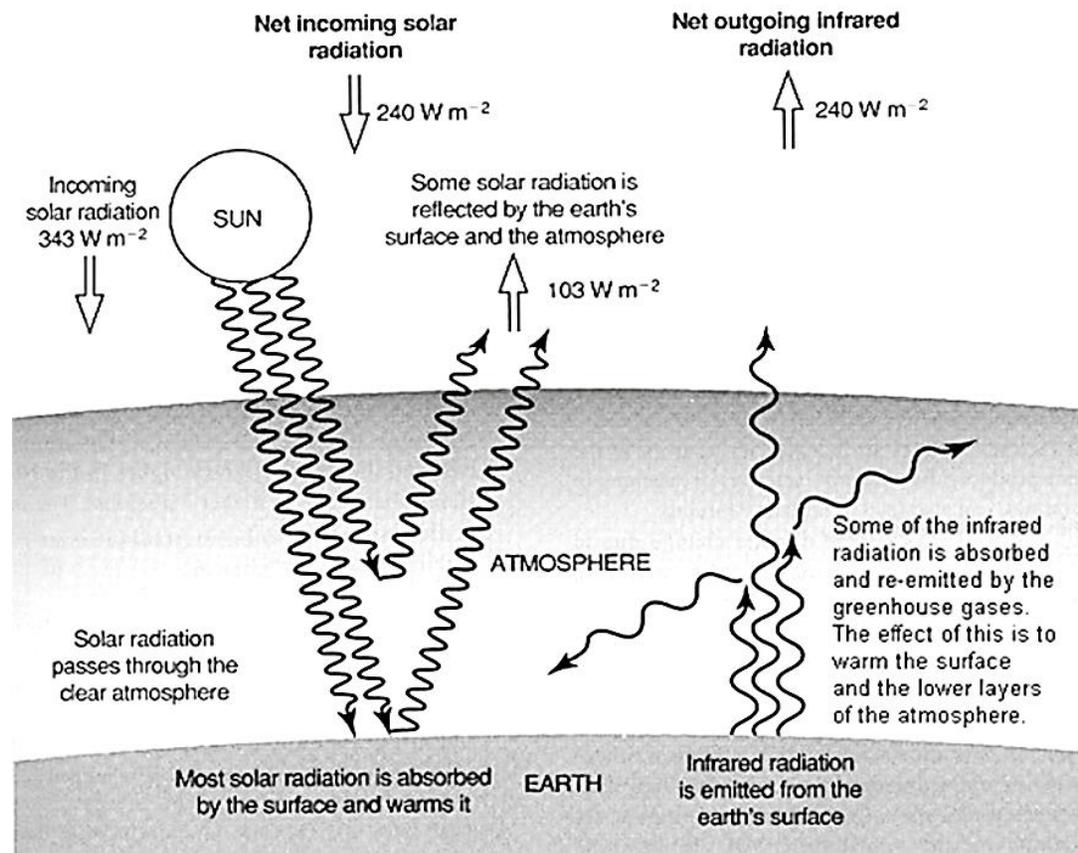


Figura1. Diagrama simplificado del balance radiactivo de la atmósfera terrestre (Hong Kong Observatory, 2014).

Esta revelación surgió en 1750, cuando dio inicio la revolución industrial, por lo que desde entonces gases como el CO<sub>2</sub> y el metano han aumentado más del 30% y 100%, respectivamente. Esto indujo a la modificación en la composición atmosférica que ha dado como resultado el *efecto invernadero intensificado*, lo que significa que el equilibrio natural que se da en la relación entre la energía solar entrante y la energía terrestre saliente sufre alteraciones, provocando así, que la temperatura del globo aumente, lo que en la actualidad conocemos como *calentamiento global* (Baethgen y Martino, 2000).

El calentamiento global ha llegado a influir considerablemente en factores climáticos como los ciclos biogeoquímicos del planeta y su temperatura, derivando en la fusión de porciones del hielo polar e incremento del nivel del mar. Las precipitaciones pluviales también han aumentado en magnitud y frecuencia debido a una mayor evaporación de los cuerpos de las aguas superficiales, en el caso del suelo, se observa un comportamiento similar para la pérdida de humedad, ya que al incrementarse la temperatura el agua retenida se sublima, provocando la aridez de la región (Bird y Molinelli, 2001).

### **Gases de Efecto Invernadero**

Los gases atmosféricos cambian constantemente sus proporciones. Los de mayor presencia y estabilidad son el Nitrógeno (N<sub>2</sub>), Oxígeno (O<sub>2</sub>) y Argón (Ar), sin embargo, existen otros cuya concentración es limitada a un porcentaje menor a 4%, (Cuadro 1) y que además pueden variar en tiempo y lugar de ubicación. De entre estos gases se puede mencionar al Dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), Vapor de agua (H<sub>2</sub>O), Metano (CH<sub>4</sub>), Óxidos de azufre (SO<sub>x</sub>), Ozono (O<sub>3</sub>) y Óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>). Aunque el N<sub>2</sub> y el O<sub>2</sub> comprenden el 99%.

Cuadro 1. Porcentaje de gases presentes en la atmósfera (USG, 2011)

	<b>Gas</b>	<b>Presencia en la atmósfera (%)</b>
Mayor presencia y estabilidad en atmósfera	Nitrógeno	78
	Oxígeno	21
	Argón	1
Mayor variabilidad porcentual y menor presencia	Dióxido de carbono	0.038
	Vapor de agua	0-4
	Metano	Trazas
	Óxidos de Azufre	Trazas
	Ozono	Trazas
	Óxidos de nitrógeno (NO, NO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O)	Trazas

de los gases atmosféricos, tienen efecto mínimo en los procesos que se llevan a cabo en la atmósfera y por consiguiente en el clima. Pero, son los gases con menor presencia, los que tienen mayor influencia a corto, mediano y largo plazo, pues cuentan con la propiedad absorber la energía térmica (calor) que se produce en la superficie terrestre manteniendo la atmósfera caliente (efecto invernadero), por ello se denominan gases de efecto invernadero (GEI) y su beneficio en el planeta es obvio, ya que, de no existir, el planeta sería 30 °C más frío, limitando así la existencia de vida. Sin embargo, por tener un alto potencial de calentamiento sus proporciones en la atmósfera deben ser bajas, ya que, de existir un incremento de los GEI, la capacidad calorífica de la Tierra aumentaría, al igual que la temperatura (USGS, 2011).

Los GEI son cualquier gas en la atmósfera que absorbe radiaciones infrarrojas como: vapor de agua, dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), metano (CH<sub>4</sub>), óxido nitroso (N<sub>2</sub>O), compuestos de fluorocarbono halogenados (HCFCs) (Pachuari y Reisinger, 2007), ozono (O<sub>3</sub>), hidrofluorocarbonos (HFCs), entre otros. Estos gases presentan una diferente capacidad de atrapar calor en la atmósfera. El Panel Intergubernamental del Cambio Climático (IPCC), en 1994 definió el concepto de Potencial de Calentamiento Global (PCG) de diferentes gases, tomando como referencia al CO<sub>2</sub> (Baethgen y Martino, 2000).

La influencia que los GEI tienen sobre el efecto invernadero de la superficie terrestre, está sujeta a su potencial de calentamiento, el cual se define como el calentamiento integrado a lo largo del tiempo que produce la liberación instantánea de 1 kilogramo (kg) de un GEI, en comparación con el causado por el CO<sub>2</sub>. Es de esta forma como se conocen los efectos radiactivos y los periodos

de permanencia en la atmósfera de cada uno de los gases como se observa en el Cuadro. 2 (Hong Kong Observatory, 2014).

Sin embargo, la composición de la atmósfera ha cambiado con la intervención de las actividades cotidianas que el ser humano realiza (Cuadro 2), agregando una mayor cantidad de emisiones de GEI a las ya liberadas por procesos naturales. De esta manera el índice de captura permitido por la biósfera es superado, intensificado así el fenómeno de efecto invernadero y como consecuencia el incremento en la temperatura del planeta en las últimas décadas (SMA. EDO. MEX, 2014).

### **Impacto del Cambio Climático en los Ecosistemas del Planeta**

En el ámbito internacional, los estudios de impacto climatológico se han incrementado considerablemente en años recientes, debido a las evidencias científicas que describen la posibilidad real de un cambio global del clima. (Villers y Trejo, 2004). La respuesta de los ecosistemas al cambio climático es la posible pérdida de especies tanto animales como vegetales, o que su distribución se modifique e incluso que los hábitats puedan sufrir deterioros o sobreexplotación (Figura 2). Esto es debido a que el incremento en los índices de dióxido de carbono en la atmósfera daña ciertos procesos fisiológicos directamente e indirectamente, situación que podría llevar a la extinción. En México se estima que los ecosistemas más susceptibles a reducir su distribución son los bosques templados (González *et al.*, 2003).

Los análisis de series de datos a largo plazo indican que existe un desplazamiento de ciertas especies a altitudes mayores y hacia los polos, también, en las últimas décadas los ciclos de vida se están presentando más

Cuadro 2. Potencial de calentamiento de GEI, vida media y actividades que colaboran en su emisión (SMA. EDO. MEX, 2014)

<b>Fórmula</b>	<b>Potencial de calentamiento global (CO<sub>2</sub> eq)</b>	<b>Vida media (años)</b>	<b>Origen</b>
CO <sub>2</sub>	1	50 a 200	Quema de combustibles fósiles (carbón, derivados de petróleo y gas), procesos industriales, cambio de uso de suelo, incendios forestales.
CH <sub>4</sub>	21	12 ±3	Descomposición anaerobia en los cultivos de arroz, producción pecuaria y residuos municipales, emisiones fugitivas en minas y pozos petroleros.
N <sub>2</sub> O	31	120	Producción y uso de fertilizantes con nitrógeno, degradación de suelos y quema de combustibles fósiles.
PFC	6500 a 9200	2600 a 50000	Producción de aluminio, fabricación de semiconductores, refrigerantes industriales, aire acondicionado, solventes y aerosoles.
HFC	140 a 11700	1.5 a 264	Refrigerantes industriales, aire acondicionado, solventes, aerosoles.
SF <sub>6</sub>	23900	3200	Refrigerantes industriales, fabricación de semiconductores, producción y uso de equipos eléctricos, producción de magnesio y aluminio.

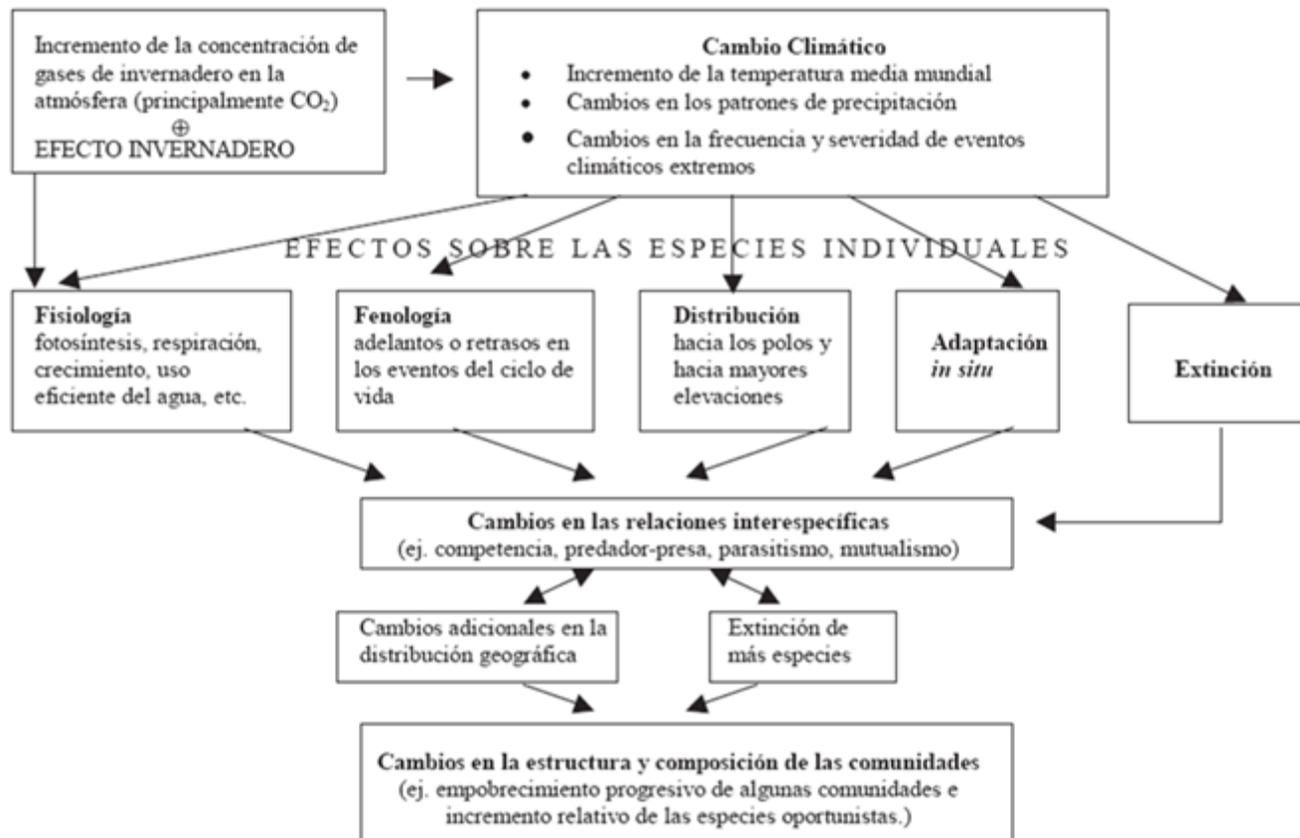


Figura 2. Vías potenciales del cambio climático en las comunidades y de la extinción de especies por efecto del incremento de GEI en la atmósfera (González *et al.*, 2003).

temprano. De las especies que han modificado variantes en su distribución geográfica, un 80% se ha desplazado a los polos o a altitudes mayores (6.1 km por década). Ciclos como la floración en plantas, así como la ovoposición de insectos se han adelantado en razón de 2.3 días por década, correlacionándolo al incremento de temperatura mínima del lugar. El mismo análisis refleja que de 1500 especies estudiadas, una cantidad mínima responde a los rápidos cambios que el clima presenta, llevándonos a concluir, que la velocidad que presenta el cambio climático supera la velocidad de tasas de migración de un alto porcentaje de las especies (IPCC, 2007).

El cambio climático ha modificado la humedad de los suelos y el aire, alterando los procesos de evaporación-transpiración y recarga de acuíferos. Esto ha dejado que algunas regiones desérticas se hayan incrementado reduciendo drásticamente ecosistemas boscosos, templados y tropicales (IPCC, 2007).

En el caso de los ecosistemas marinos las diferentes concentraciones de dióxido de carbono atmosférico que producen carbono inorgánico en el mar afectan directamente el pH del agua marina, elevando la acidez del océano. El CO<sub>2</sub> emitido por actividades antropogénicas se concentra en los primeros 700 metros de la superficie marina, a una tasa acorde al incremento que anualmente suceden en la atmósfera, teniendo en cuenta la solubilidad del CO<sub>2</sub> en el agua oceánica. A mayores profundidades la presencia de CO<sub>2</sub> disminuye. Para las aguas de la superficie en equilibrio, es posible calcular las diferencias en todas las especies del sistema de CO<sub>2</sub>, con el incremento de CO<sub>2</sub> disuelto, ácido carbónico y bicarbonato, así como el descenso en la concentración del ion carbonato y pH (Figura 3). Este fenómeno puede traer como consecuencia la

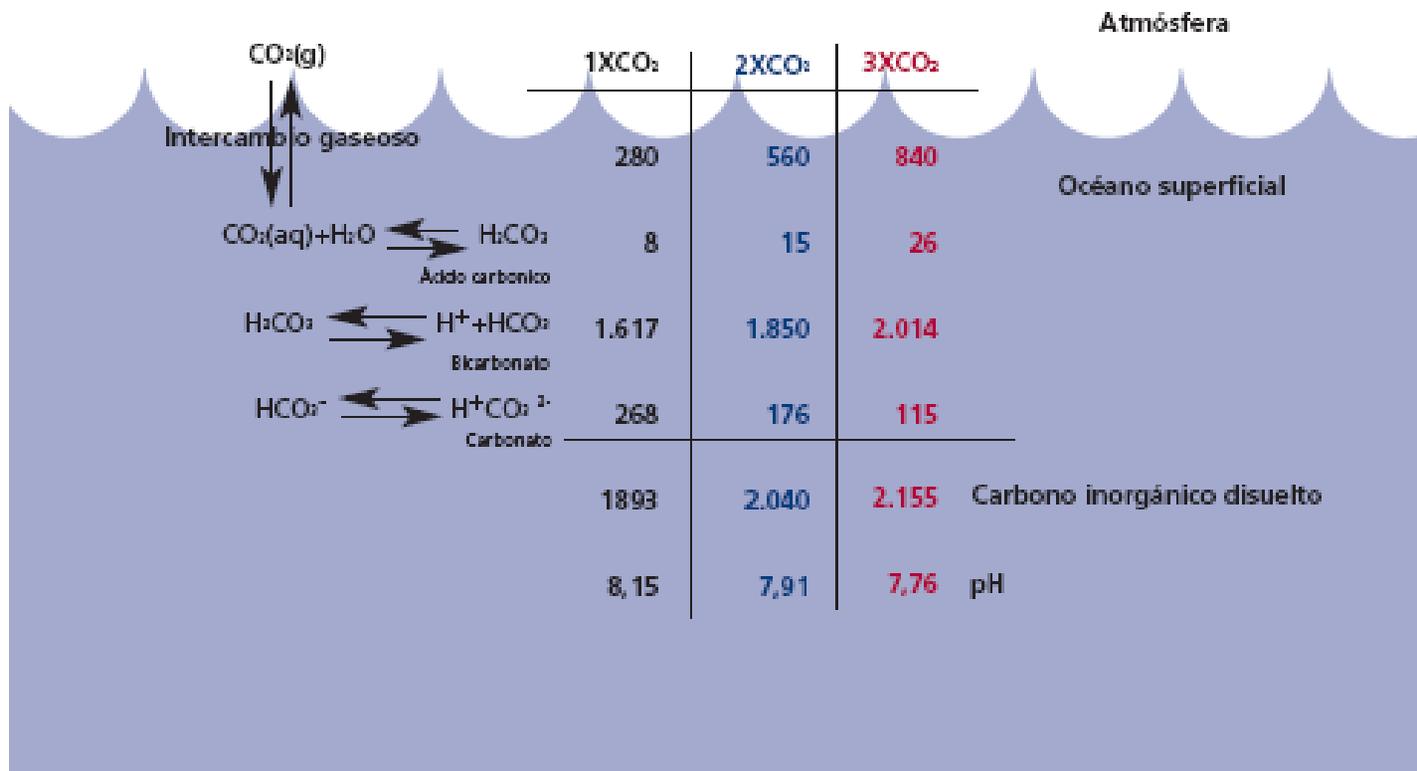


Figura 3. Variación en las concentraciones de las diferentes especies del carbono inorgánico disuelto y del pH del agua en el mar como consecuencia de las modificaciones en la concentración del dióxido de carbono en la atmósfera, nivel actual, doble o tripe (Duarte *et al.*, 2006).

dificultad de sobrevivencia de aquellos organismos que utilizan el carbonato de calcio para fabricar sus conchas como es el caso de los corales que al faltar el carbonato la calcificación se reduce, y a ciertas profundidades pueden incluso disolverse por la deficiencia de carbonato de calcio (Duarte *et al.*, 2006).

### **Fuentes de Emisión de GEI**

Las emisiones de GEI a nivel mundial se han venido incrementando desde la era preindustrial como consecuencia del aumento de actividades humanas, sin embargo, su presencia entre 1970 y 2004 creció en un 70%, superando por mucho a las cifras existentes en el año de 1750. Se considera que el principal incremento de estos gases se dio a partir de la segunda mitad del siglo XX, tomando como referencia cambios observados a nivel mundial (exceptuando la región ártica) en numerosos sistemas físicos y biológicos (Pachuari y Reisinger, 2007).

Las fuentes de emisión de GEI son tan diversas a nivel mundial, como las actividades y ecosistemas presentes, y todas han ido incrementando conforme al crecimiento poblacional. En el caso de países como Estados Unidos, la EPA en 2015, responsabiliza a la industria eléctrica del mayor porcentaje de GEI producidos a diferencia de la agricultura, que es el menor.

En el caso de México la industria energética fue la que mayor cantidad de GEI generó hasta el año 2010 representando un 24% del total de las emisiones. Sin embargo, es la industria ganadera la que ha generado mayor controversia en los últimos años, ya que se presume es responsable de contribuir con el 26% del total de las emisiones de GEI a nivel mundial (Gay *et al.*, 2007). En el año

2000, en Camboya el sector agrícola contribuyó con un 27% donde el 78% corresponde a la ganadería y a arrozales, mientras que, en Colombia en 2010, la emisión de CH<sub>4</sub> de origen pecuario representó el 70%, siendo las emisiones entéricas responsables del 95% de ese sector (Bonilla y Lemus, 2012). Los gases que mayor presencia tienen en las emisiones procedentes de granjas que explotan ganado vacuno son: CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>O productos de la fermentación entérica y manipulación de estiércol siendo el primero el que más impacto tiene (Olesen *et al.*, 2006).

La emisión de metano atribuida específicamente a rumiantes está explicada por la fermentación entérica que el animal presenta durante su digestión. Su producción mantiene la presión parcial de hidrógeno en un nivel muy bajo, impidiendo que el lactato o etanol sean los mayores productos de fermentación, y permitiendo que se forme más acetato, y estimular el crecimiento bacteriano (Colombatto, 2007).

La producción de metano en rumen (pérdidas de eficiencia en el uso de la energía por parte de los animales y contribución al efecto invernadero) representa también pérdidas económicas a productores. Un ejemplo de ello es Reino Unido donde las pérdidas de eficiencia en el uso de la energía provocadas por las emisiones de metano significan una pérdida anual de 15,000 millones de libras esterlinas. Esto ha motivado un creciente interés por investigar posibles formas de disminuir las emisiones que influyen directamente sobre los márgenes económicos que obtiene cada productor, y que además tendrá un efecto mucho más “convinciente” que el enfoque de la disminución de la emisión de GEI para evitar el calentamiento global (Colombatto, 2007).

## **Generalidades sobre Digestión Ruminal**

El metano es uno de los productos finales de la fermentación entérica de naturaleza anaerobia, característica de los rumiantes a la que se exponen los alimentos. Su producción en el rubro energético representa una pérdida (Gworgwor *et al.*, 2006), pues se estima que para producir metano el sistema pierde aproximadamente un 12% de la energía bruta consumida por el animal (Sosa *et al.*, 2007). Mientras que en cuestiones ambientales tiene un impacto considerable por su influencia en fenómenos como el calentamiento y cambio climático del planeta (Bonilla y Lemus, 2012), ya que el gas generado se emite vía eructo al ambiente siendo responsable hasta en un 18% de las emisiones totales de GEI que se producen en el planeta (Sosa *et al.*, 2007). El metano mantiene la presión parcial de hidrógeno en un nivel muy bajo, impidiendo que el lactato o etanol sean los mayores productos de fermentación, y permitiendo que se forme más acetato, y estimular el crecimiento bacteriano (Colombatto, 2007).

Se genera debido a la participación de diferentes tipos de bacterias. Éstas, degradan la celulosa ingerida a glucosa, luego la fermentan a ácido acético y reducen el dióxido de carbono, formando metano en el proceso. Se observa que, de acuerdo a las condiciones de la dieta, las emisiones de metano pueden variar ampliamente, indicando que las características nutricionales de la pastura tienen un efecto marcado en la producción de dicho gas. El 87% de la producción de metano se da en el rumen y 13% en el tracto digestivo posterior. De este último, aproximadamente el 89% es absorbido hacia la sangre y expirado a través de los pulmones. Esto indica que cerca del 98% del total de metano producido por los

rumiantes puede ser expirado a través de la boca y los orificios nasales (Carmona *et al.*, 2005).

La cantidad de gases que se liberan están en relación a las propiedades químicas y físicas de los alimentos, el grado de alimentación, la época, la actividad y la salud del animal, así como al uso de aditivos que promuevan una producción eficiente. Otros factores que se consideran relevantes en la emisión de metano son los factores genéticos, sin embargo, son la alimentación y la velocidad de consumo las que mayor influencia tienen (EPA, 2014). Se estima que la producción de metano producto de microorganismos ruminales es entre 300 y 600 L al año por ganado adulto, lo que globalmente representa 80 a 110 millones de toneladas anuales (Santacoloma, 2011).

**Rumiantes.** Los rumiantes son animales herbívoros que pertenecen al suborden *Ruminantia* del orden *Artiodactyla*, están distribuidos por todo el globo terráqueo. Se alimentan de pasturas y forrajes, cuyo principal nutriente es molécula de celulosa, fuente de materia orgánica, energética y de carbono (Fraga, 2010). Poseen una cámara pregástrica denominada rumen en la que se llevan a cabo procesos fermentativos de naturaleza anaerobia producto de la actividad metabólica de los microorganismos que se albergan en su interior. (Figura 4).

Para describir la producción de metano procedente de los rumiantes es adecuado hacer referencia a la energía que los alimentos proporcionan (valor calórico de los alimentos) que al metabolizarse se convierten en metano. Las tasas con conversión más alta se traducen a emisiones más altas, en una

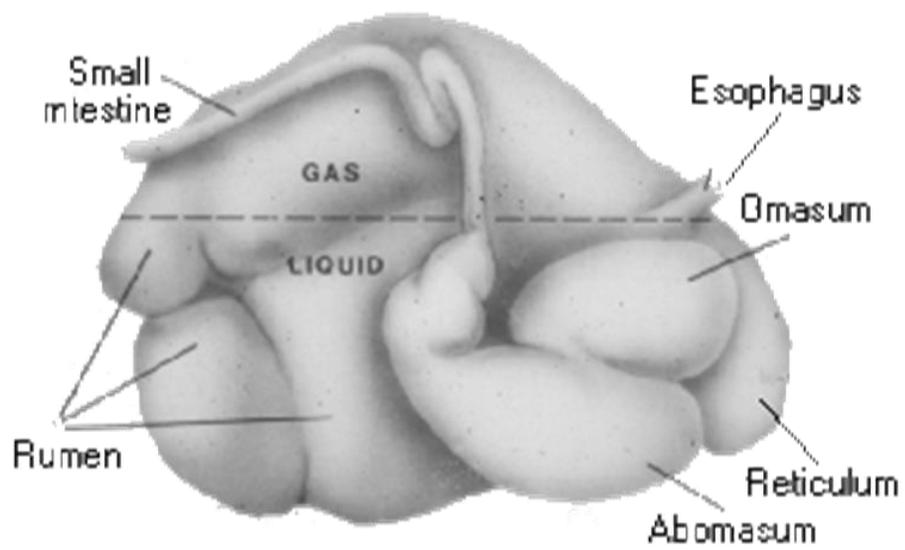


Figura 4. Anatomía del estómago del rumiante (Bowen, 2003)

alimentación constante, de igual forma los niveles más elevados de ingesta se traducen en emisiones más altas. Sin embargo, las interacciones entre el grado de ingesta y su conversión a metano no son totalmente independientes. El metano producido es una fracción de la energía bruta que se genera de la ingesta del animal, disminuirá a medida que se incremente la ingesta diaria de una misma dieta, sin embargo, su producción real puede aumentar debido a una mayor cantidad de material fermentable (EPA, 2014).

**Temperatura.** La temperatura del rumen oscila entre los 38 y 42 °C, se considera un factor importante en la digestión ruminal ya que a mayor temperatura la digestibilidad total se incrementa por que el tiempo de residencia de las partículas presentes en el rumen se prolonga al disminuir la motilidad ruminal originado por el estrés calórico (Araujo y Vergara, 2007).

### **Estrategias para Mitigar las Emisiones Metano Procedentes de la Digestión Ruminal**

Se han investigado variados tipos de aditivos dietarios con el fin de reducir las emisiones de metano. Entre ellos, se pueden citar a los análogos halogenados del metano, extractos de plantas, galacto-oligosacáridos, levaduras, Etc. También, se han desarrollado vacunas específicas contra microorganismos productores de metano, tal lo reportado. Sin embargo, los resultados hasta el momento han sido inconsistentes, y mucha investigación será necesaria antes de poder prescribir con certeza estos tratamientos para reducir las emisiones de metano (Colombatto, 2007).

Existen muchas estrategias para mitigar las emisiones de GEI ruminales, algunas de ellas pueden ser preventivas como aquellas que sugieren la reducción de los insumos carbono/nitrógeno en la cría de animales por medio de la manipulación dietética, siendo la reducción de emisiones de metano en algunos casos un objetivo secundario ya que lo que se busca es eficientar la productividad de los productos pecuarios. En algunos casos se recomienda la alimentación con forraje de alta calidad pues puede disminuir hasta en un 50% la producción per cápita de metano, otra posibilidad es la combinación de alfalfa pastizal obteniendo menos emisiones que consumiendo una sola hierba, además la semilla de algodón y el aumento de volumen dieron resultados prometedores. Otra opción son los procedimientos que proponen modificar el ambiente ruminal manipulando la microfauna ya sea iniciando en con técnicas *in vitro* para luego aplicarlas directamente en el animal (*In vivo*) como lo mencionan Dijkstra *et al.*, (2012).

**Aditivos dietarios que mitigan las emisiones de gases ruminales.** Las líneas de investigación para mitigar la producción de los GEI entéricos se concentran en tres factores: 1) Defaunación, estimulación de la fermentación propiónica en el rumen, para disminuir la cantidad de carbohidratos estructurales e incrementando la de carbohidratos de fácil fermentación en el alimento. 2) Aplicación de productos que inhiben la acción de bacterias metanogénicas como; vacunas, usando extractos de plantas, ionóforos, antibióticos, antibióticos específicos, bacteriófagos y bacteriocinasas. 3) Limitar la producción de metano evaluando rutas alternas para el aprovechamiento del H<sup>+</sup> generado en el rumen (Bonilla *et al.*, 2012).

**Antibióticos ionóforos (monesín y lasalocid).** Disminuyen la producción de metano al menos en un 25%, sin embargo, el periodo de reducción es corto pues en un lapso de dos semanas los valores regresan a sus índices normales llevando a la conclusión de que el decremento de generación de metano está más relacionado con la baja en el consumo de alimento y no con la intervención de aditivo en la Metanogénesis (Bonilla *et al.*, 2012). Su efecto se da al incrementar considerablemente la producción de propionato sacrificando la producción de acetato y butirato para disminuir las emisiones de hidrógeno de compuestos como el formiato y como consecuencia la producción de metano (Sosa *et al.*, 2007).

**Lípidos.** El objetivo en la dieta es el de incrementar la densidad energética, ayuda a la producción de leche y la modificación de los perfiles de ácidos grasos. Tienen un impacto negativo en la producción de metano en diferentes procesos ruminales como lo son; incremento en los índices de ácido propiónico, biohidrogenación de ácidos grasos insaturados, así como la inhibición de protozoarios (Bonilla *et al.*, 2012). El inconveniente del uso de estos compuestos es que además tienen efectos tóxicos en las bacterias metanogénicas derivando en una pobre fermentación y elevando los índices de hidrógeno (Bonilla *et al.*, 2012).

**Ácido fumárico.** Promueve rutas alternas en el metabolismo ruminal en las que se estimula el poder reductor para competir con la Metanogénesis por la toma de hidrógeno presente en fermentación (Sosa *et al.*, 2007). Durante la fermentación el ácido fumárico se reduce a succinato por  $H_2$  o  $2H$ , que posteriormente se convierte en propionato, impidiendo así la formación de

metano (Bonilla *et al.*, 2012). Sin embargo, en la realidad, los estudios realizados se contradicen en los resultados y conclusiones, pues la efectividad de su adición va a depender directamente del sustrato fermentado (Sosa *et al.*, 2007).

**Otros compuestos.** Otros compuestos aplicados a la dieta del rumiante son compuestos nitrogenados, antraquinonas, inhibidores de la RFA-P sintasa cuyo nombre es 4-( $\beta$ -D-ribofuranisil) aminobenceno-5'-fosfato sintasa y algunos metabolitos secundarios. Los compuestos nitrogenados como el 3-nitropropanato y el nitrato, juegan el papel de aceptores alternativos de electrones, inhibiendo la producción de metano. Las antraquinonas como la 9,10-antraquinona tienen promueven la producción de hidrógeno y disminuyendo la síntesis de metano. Los inhibidores RFA-P sintasa, impiden que se lleve a cabo el primer paso de la Metanogénesis en el que se sintetiza la metanopterin que además frena el crecimiento de los microorganismos responsables de este proceso (Sosa *et al.*, 2007). A diferencia de los anteriores que se encargan de disminuir las proporciones de metano en el rumen desde la bioquímica del proceso, los metabolitos secundarios intervienen a nivel microbiano inhibiendo selectivamente el crecimiento de especies microbianas responsables de generar metano impidiendo así la producción del mismo, dentro de este grupo se encuentran; saponinas, terpenoides, fenoles, glucósidos, taninos, ligninas, alcaloides, polisacáridos y algunos aceites esenciales (Bonilla *et al.*, 2012).

Aunado a lo anterior, Galán y González (2006) describen el uso de algunos minerales porosos en la adsorción de algunas sustancias contaminantes y la remediación de zonas contaminadas. Dentro de estos materiales se incluyen las arcillas, zeolitas, diatomitas y pumitas. Otro material con alta demanda en este

rubro es el carbón activado que sin ser natural tiene una alta capacidad de adsorción.

Algunos de los materiales antes mencionados han sido exitosamente probados en diferentes especies animales en los ámbitos de salud y alimentación dados su bajo costo y su propiedad inerte, esto lo resaltaron Pulido y Fehring (2004) en su investigación, en la cual agregaron zeolitas como promotores de crecimiento en terneros en etapa de postdestete, para eficientar el uso de los nutrientes o bien mejorando la salud y el metabolismo del animal. Autores como Thieu y Pettersson probaron *In vitro* la capacidad de adsorción de zeolitas y bentonitas (arcillas) para la aflatoxina B<sub>1</sub> en fluidos gastrointestinales en el año 2008. Las arcillas además son los principales excipientes que la industria farmacéutica maneja por no sufrir cambios en su estructura química durante su paso por el organismo (Carretero y Lagaly, 2007).

**Arcillas.** Constituidas por silicatos de aluminio/magnesio hidratado principalmente de estructura cristalina laminar o fibrosa (Pergher *et al.*, 1999), su estructura cristalina está formada por capas tetraédricas de SiO<sub>4</sub>, y capas octaédricas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 5). Entre sus propiedades destacan la versatilidad, fácil manejo y bajo costo. Tienen múltiples empleos entre ellos como aditivo a la dieta de ganado e incluso como excipiente en la industria farmacéutica (Pergher *et al.*, 1999).

**Zeolitas.** Son una clase de aluminosilicatos cristalinos basados en un esqueleto estructural armónico rígido con canales y cavidades bien definidas (Figura 6). Estas cavidades contienen cationes metálicos intercambiables (Na<sup>+</sup>,

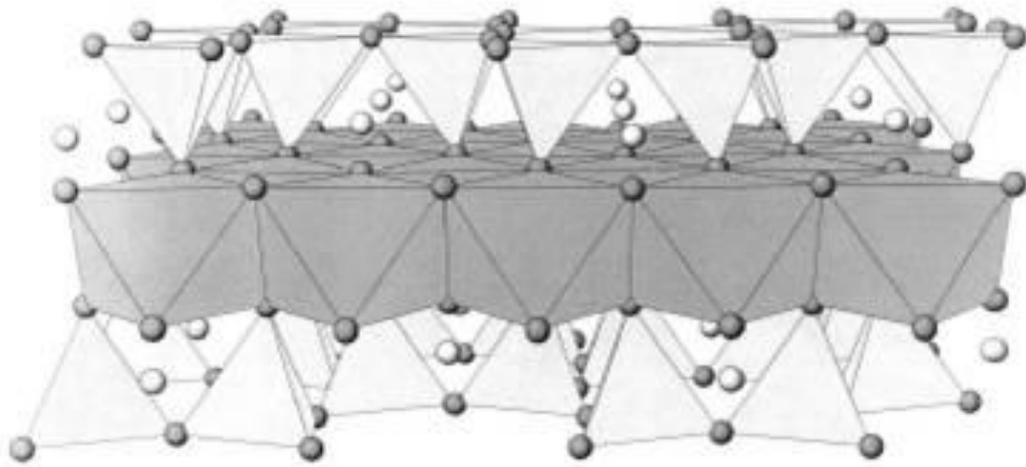


Figura 5. Estructura química de una arcilla, las zonas blancas representan tetraedros mientras la región oscura conforma los octaedros (Universidad Pablo Olavide Sevilla, 2014).

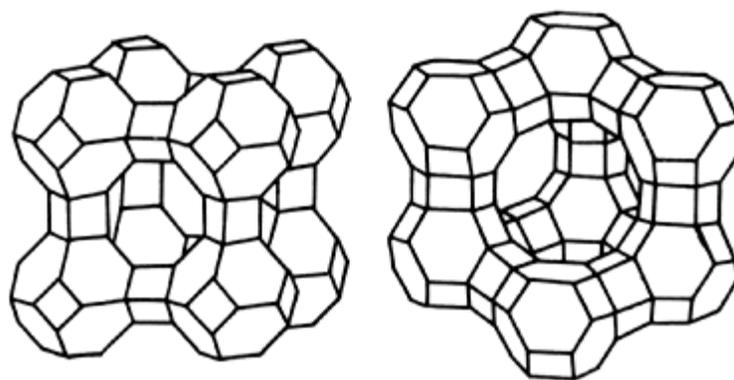


Figura 6. Estructura molecular de una zeolita, donde se observan los huecos y los diferentes tipos de organización cristalina (Biblioteca digital, 2013).

K<sup>+</sup>, etc.) y pueden también retener moléculas huéspedes removibles y reemplazables (Vizcaino, 1998). Debido a estas características estructurales las zeolitas han alcanzado un amplio grado de utilización como filtros moleculares, filtros iónicos, intercambiadores iónicos e intercambiadores gaseosos y catalizadores (Castaing, 1998).

**Diatomita (tierra diatomácea).** Roca sedimentaria de origen biogénico, formada por fragmentos de algas diatomáceas (esqueletos) fosilizadas de los periodos terciario y cuaternario (Figura 7), los principales componentes de su armadura son hidratos de sílice en diferentes grados de hidratación. Es un material altamente permeable, de baja conductividad térmica y densidad, y su porosidad puede llegar representar hasta un 65% del total de su volumen, por lo que su área superficial es alta (Galal y Bark, 2010).

**Pumitas.** Son rocas ígneas piroclásticas, producto de la espuma volcánica, con un promedio de porosidad del 90% (Figura 8), se conforma de cristales alargados y angulosos. Está compuesto principalmente de trióxido de silicio hasta en un 71% y trióxido de aluminio en porcentajes no mayores de 12.8%, mineralógicamente se presenta como vidrio volcánico y piroxeno, los colores que la caracterizan los grises, amarillos y rojos (Sciense daily, 2014).

Entre sus principales usos está el filtrado de aguas por su capacidad para capturar toxinas y algunas otras impurezas presentes en el agua potable (Hess, 2014).

### **Fenómeno de Adsorción**

La adsorción es un fenómeno que se conoce desde la antigüedad. Fue en 1777 cuando Scheele observó como el aire se incorporaba dentro de los poros

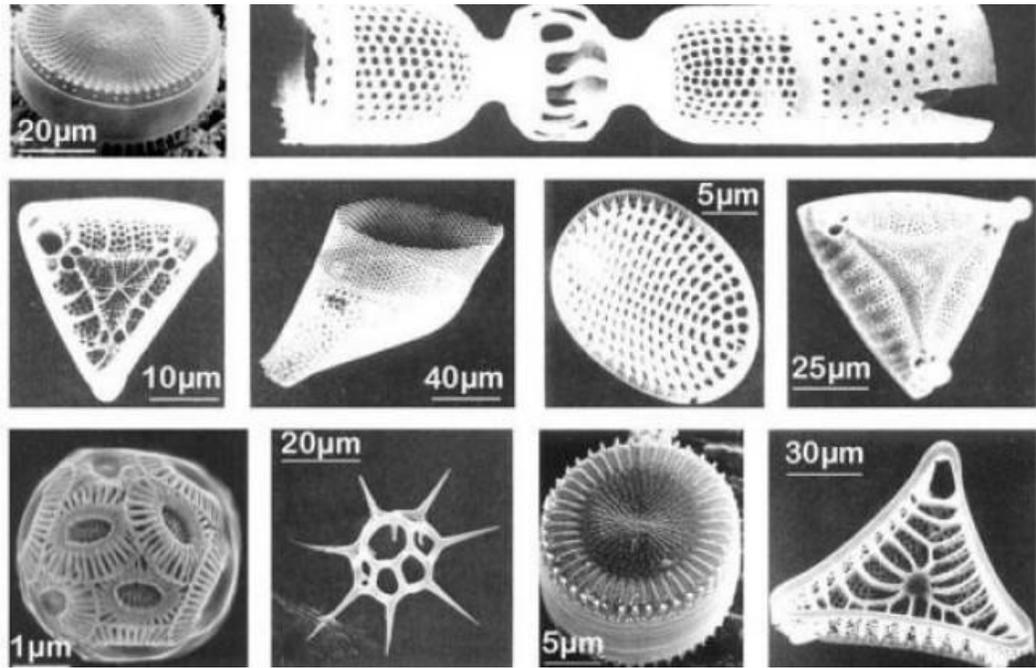


Figura 7. Estructuras microscópicas de las diatomitas (Cerveza artesana 2013).

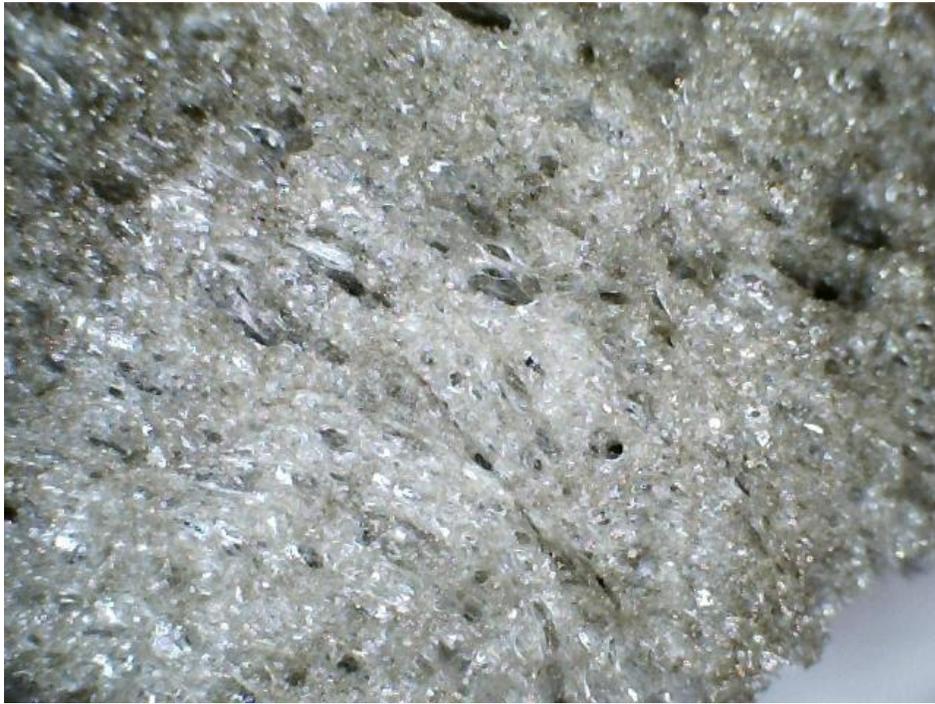


Figura 8. Estructura microscópica de los cristales de pumita (foro de los minerales, 2014).

de algunas partículas de carbón y que era además un fenómeno reversible. Es un fenómeno superficial que se lleva a cabo en la interfase, teóricamente en condiciones similares, la superficie del adsorbente es proporcional a la adsorción que el sistema alcanza (Sánchez, 2014).

La adsorción es un fenómeno que se denomina de superficie por el cual son retenidos átomos, iones o moléculas en el límite del material hasta formar una película líquida o gaseosa en la matriz sólida (Figura 9). Cabe señalar que la adsorción es un fenómeno diferente al de la absorción, ya que mientras la adsorción es un fenómeno de superficie, la absorción es de volumen (Sánchez, 2014).

La adsorción es producto del desequilibrio de las fuerzas presentes en los átomos que se encuentran en la cubierta de las partículas. En el momento en que la superficie libre de impurezas se expone a una atmósfera gaseosa, los enlaces químicos que el diminuto cuerpo presenta en su interior se encuentran saturados. Sin embargo, la superficie por ser la región limítrofe, cuenta con enlaces incompletos, otorgando a la región, centro activo, una atracción por átomos externos que estabilicen las fuerzas superficiales de origen atómico. Es por su naturaleza espontánea, la razón por lo que la adsorción se denomina como un proceso exotérmico (Sánchez, 2014).

Como se observa en la Figura 10 en el fenómeno de adsorción están presentes las fuerzas que mantienen unidos a los átomos o moléculas de un sólido (cohesión), y de igual forma a aquellas fuerzas entre el sólido y las partículas adsorbidas (adhesión). En un sistema donde una superficie sólida interactúa con un flujo de moléculas gaseosas o líquidas se generan entre ambos

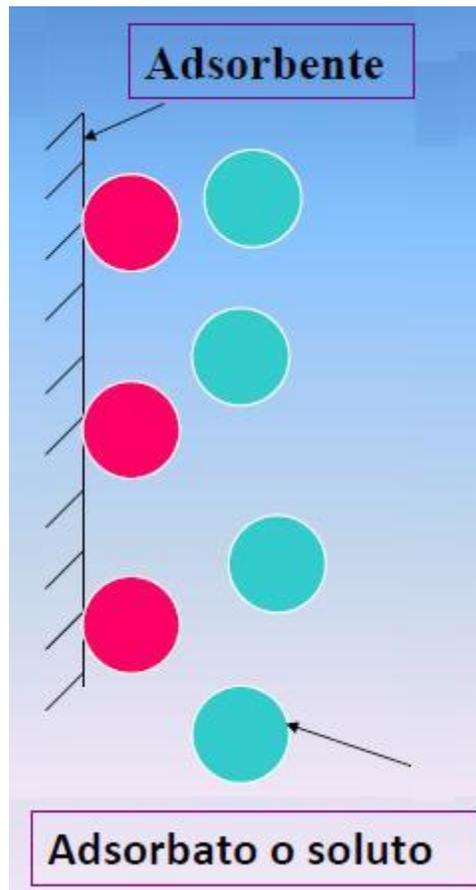


Figura 9. Esquema del proceso de adsorción, los círculos rosados representan las moléculas adsorbidas en la superficie del material, los círculos azules representan las moléculas del gas sin adherirse (Mírez, 2014)

materiales una serie de colisiones producto del movimiento al azar de las moléculas del fluido que puede traer como respuesta el rebote o en su defecto la adhesión de las partículas a la superficie. A medida que los choques entre la superficie y las moléculas o átomos del fluido reinciden, se empieza a conformar una película de estos sobre la parte sólida, disminuyendo la concentración de moléculas o átomos circulantes en el flujo. Es a este fenómeno al que se le conoce como adsorción ya que se da el enriquecimiento de las moléculas del gas en la zona limítrofe del sólido (De Santiago, 2012).

Si observamos a nivel molecular el fenómeno de adsorción, tanto las moléculas del gas que están adheridas como las de la superficie, se encuentran vibrando debido a la energía cinética del sistema. Las vibraciones que ambas fases presentan se deducen del movimiento cinético, debido a la temperatura. Además, las partículas del gas adherido a la superficie continúan en movimiento desplazándose a través de la cara del sólido hasta liberarse e incorporarse nuevamente a la fase gaseosa (Sánchez, 2014). La molécula de gas se incorpora a un punto de adsorción y se mueve por la superficie sólida hasta que vuelve a salir despedida y se une al caos reinante en la fase gaseosa. Puede también suceder que la partícula se desplace hasta otro punto de adsorción antes de soltarse. La frecuencia de movimiento y la intensidad en el sistema están directamente relacionadas con la temperatura del sólido y la energía cinética que exista en la fase gaseosa, es decir, la intensidad y frecuencia del movimiento en superficie está relacionado directamente con la temperatura del sólido y la energía cinética de las moléculas. Por esta razón, cuanto menor es la

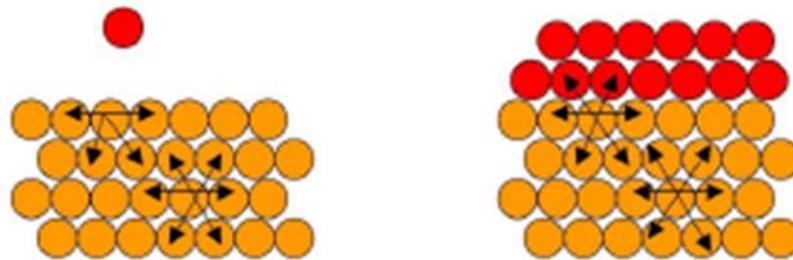


Figura 10. Esquema de las fuerzas de cohesión en un sólido y en un sólido con un gas adsorbido.

temperatura, mayor es la adsorción en la superficie del sólido (De Santiago, 2014).

La adsorción se define como la concentración de una sustancia en la superficie de un cuerpo sólido debido a la acción de las fuerzas intermoleculares, se lleva a cabo dentro de la partícula del material donde toda superficie porosa presente se considera ideal para alojar diferentes tipos de compuestos. Este fenómeno se favorece por la forma del poro, la porosidad, así como las interacciones entre el material y el gas (Armenante, 2014). Es un método eficiente de separación de mezclas en laboratorios e industrias, además es de gran importancia en ámbitos como el ambiental y biológico. Los sistemas que suscitan este fenómeno son líquido-gas, líquido-líquido, sólido-gas. La superficie (adsorbente) que adsorbe puede ser considerada en dos dimensiones provista de poros con profundidades y diámetros variables en los que no existe el intercambio de energía. La fase gaseosa (adsorbato) se introduce en los poros y si carece de energía suficiente quedará adherida al adsorbente durante algún tiempo, para luego liberarse (desorción). Este fenómeno corresponde a dos tipos de interacciones, las débiles como las fuerzas de Van der Waals donde el suceso es totalmente reversible (fisorción), mientras que en interacciones donde la energía adsorbente-adsorbato se consideran altas se suscita la transferencia de electrones que se denomina quimisorción (Caltech library, 2015).

Los materiales adsorbentes tienen una estructura molecular que permite que la de la molécula del gas penetre y se aloje dentro de los poros. Los poros deben de tener un tamaño lo suficientemente grande para alojar, mantener y liberar la molécula del gas ya que poros pequeños impiden que el gas se adentre

y poros muy grandes guardarían una alta cantidad de las moléculas provocando colisión entre las mismas (Mat *et al.*, 2006).

Es por ello que la porosidad de los materiales adsorbentes se clasifica de la siguiente manera:

- a) Macroporos.- Poros con un diámetro mayor a los 500 Å.
- b) Mesoporos.- Poros cuya abertura oscila entre los 20-500 Å.
- c) Microporos.- Poros con diámetros menores a los 20 Å.

El fenómeno de adsorción se fundamenta en tres mecanismos principales: estérico, cinético y de equilibrio. El estérico es aquel en el que los cuerpos adsorbentes tienen poros de pequeñas dimensiones que solo las partículas más pequeñas pueden lograr permearse. El mecanismo de equilibrio describe la afinidad del adsorbente por diferentes agentes, permitiéndoles alojarse entre sus poros, siendo al adsorbato con mayor afinidad el que permanezca unido a la superficie. La adsorción cinética es aquella en donde los compuestos que se difunden con mayor velocidad en los poros del adsorbente son los que serán retenidos (Metanza, 2012).

La principal diferencia entre la fisisorción y la quimisorción radica en que en la fisisorción la especie adsorbida y adsorbente preservan su naturaleza química, mientras que en la quimisorción tanto la especie adherida como el adsorbente sufren modificaciones en su estructura química dando origen a un diferente compuesto. Sin embargo, existen otras diferencias importantes entre estos dos fenómenos:

1. En la fisisorción el gas se adsorbe formando capas sucesivas (multicapas) sobre el adsorbente, contrariamente, la quimisorción presenta la formación

de una sola capa (monocapa) como consecuencia del enlace químico que prevalece entre adsorbato y la superficie adherente.

2. Dado a que la quimisorción implica modificaciones estructurales en adsorbato y adsorbente, la energía de adsorción oscila entre los 40 y 800KJ/mol, valores considerados como altos, mientras que la fisisorción se presenta como un proceso débil y siempre exotérmico.
3. La velocidad del fenómeno de fisisorción es considerablemente mayor a la de la quimisorción, esto por ser un proceso más general y menos específico.
4. La energía de activación es sin duda indispensable en la quimisorción, es por ello que la fisisorción ocurre a temperaturas menores alcanzando con rapidez el equilibrio de adsorción que es reversible (Sánchez, 2014).

Como se menciona anteriormente la molécula de gas adsorbida a la superficie del sólido, se separa de la misma como una respuesta a la caída de presión del fluido por lo que se reincorpora a las moléculas circulantes, este proceso es por lo tanto lo inverso a la adsorción y se conoce como desorción. La desorción implica el decremento de unidades moleculares adsorbidas en superficie como resultado de la baja de presión del sistema en equilibrio (De Santiago, 2014).

La *isoterma tipo I* (Isoterma de Langmuir) es la que se presenta en los sólidos microporosos. Se reconoce por una subida inicial rápida en la región de presiones bajas, siendo aquí donde los microporos están siendo saturados por el adsorbato. Al incrementar la presión relativa de equilibrio ( $P/P^0$ ) la línea del gráfico se representa como una larga plataforma pseudohorizontal (plateau)

hasta la región central de la isoterma, significando que la adsorción se da solamente como monocapa.

La *isoterma tipo II* representa la adsorción que se da en sólidos macroporosos o no porosos. Presenta una pendiente ascendente casi en su totalidad como consecuencia de la adhesión en monocapa-multicapa sobre la superficie externa del sólido la cual es de naturaleza estable en la que no hay presencia de microporos ni mesoporos.

La *isoterma tipo III* se presenta cuando hay una interacción baja entre adsorbente-adsorbato, en sólidos de porosidad nula por lo que es una isoterma poco frecuente.

La *isoterma IV* caracteriza a las adsorciones en sólidos mesoporosos por multicapas, en especial a aquellas donde intervienen materiales de origen geológico. La isoterma se hace ascendente a medida que se alojan las partículas sobre el sólido para formar la estructura multicapas. Es en esta clasificación donde se desarrollan ciclos de histéresis (curvas de adsorción y desorción diferentes, no coinciden). Los ciclos de histéresis son producto de la condensación en las cavidades de forma irregular. Durante el proceso de adsorción el poro se satura por completo al alcanzar la presión correspondiente al tamaño del interior del poro, pero durante la desorción, el poro se vacía por completo hasta alcanzar la presión al valor correspondiente al tamaño de garganta (Figura 11). Esta variación entre la presión de llenado y la presión de vaciado de un sitio poroso es la que se genera la histéresis (Figura 12).

La *isoterma tipo V* se denomina interacción débil entre gas y sólido mesoporoso, es idéntica a la isoterma III teniendo como única diferencia que es

este caso el sólido es mesoporoso. Gráficamente se inicia en el origen y siempre se presentan de forma convexa hacia el eje de las X ( $P/P^0$ ) en valores desde 0.5 ó superiores, en donde la isoterma invierte la curvatura llegando a estabilizarse en la zona donde se la presión relativa alcanza el máximo.

Finalmente, la *isoterma tipo VI* (escalonada) se presenta de forma escalonada y con poca frecuencia ya que es típica de superficies no porosas uniformes. Este tipo considera las interacciones horizontales que los primeros cinco además de la disminución de energía de las sucesivas capas con la superficie sólida, por lo que cada capa de adsorbato depositada en el adsorbente tendrá una  $P/P^0$ (presión relativa) determinada originando un nuevo escalón.

**Difracción de rayos X.** Durante la técnica de difracción de rayos X (DRX) se identifican las fases cristalinas que caracterizan a un material así mismo permite estimar el tamaño de los cristales.

La definición de rayos X se puede describir como la radiación electromagnética de longitud de onda corta con energía elevada que se produce por la desaceleración de los electrones o bien por las transiciones electrónicas que ocurren en los orbitales internos en un átomo (Salinas, 2013).

### **Principios Fundamentales de Técnicas Utilizadas en el Experimento**

El haz de rayos X está conformado por un número de onda muy grande que al incidir sobre la muestra cristalina lo hace en varias direcciones, a este fenómeno se le denomina “frente de ondas”. Previo al impacto con el cristal, las ondas que constituyen el rayo están en fase entre sí, es decir los máximos y mínimos de la amplitud están alineados unos con otros; surgiendo de aquí otro concepto, la “interferencia constructiva” que no es más que la suma de éstas

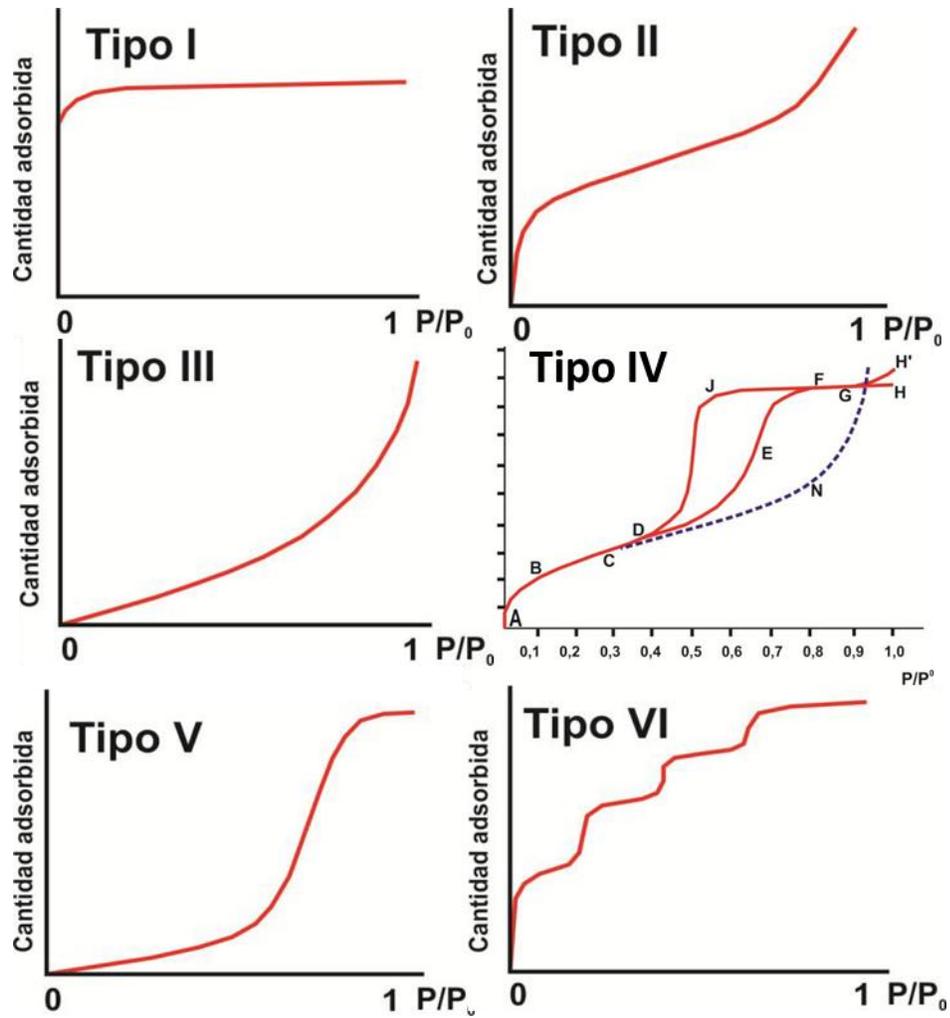


Figura 115 . Tipos de Isothermas en el fenómeno de adsorción (Sánchez, 2014)

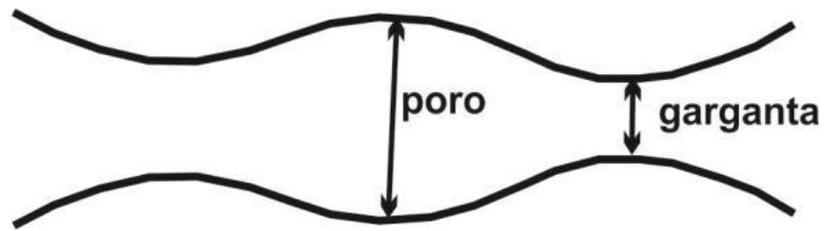


Figura 12. Diagrama cuello poro (Sánchez, 2014)

amplitudes. En caso de que las ondas estén desfasadas entre sí, la sumatoria resultante se llama “interferencia destructiva”.

Cuando las ondas llegan al cristal (Figura 13) lo hacen en un ángulo el cual se denomina  $\theta$  dada la inclinación de incidencia que se forma con respecto al plano (h,k,l) del cristal, de igual forma el frente del segundo plano también se difracta con un ángulo  $\theta$ , para que esto ocurra debe cumplirse la Ley de Bragg, la cual establece como condición que para observar el fenómeno de difracción deben existir únicamente interferencias constructivas; esto es factible únicamente cuando la diferencia del trayecto de los rayos sea igual a un número entero de longitudes de onda (Universidad de Sevilla, 2017).

Por ese motivo, para que suceda la difracción debe ejecutarse la Ley de Bragg y es indispensable que la muestra sea cristalina.

**Adsorción- desorción de Nitrógeno (BET).** La técnica de adsorción de Nitrógeno se aplica únicamente a isothermas de adsorción del tipo II (sólidos dispersos, no porosos, o macroporosos) y del tipo IV (sólidos mesoporosos y con tamaño de poro entre 2 nm y 50 nm). Por este método se determina de la cantidad de gas (adsorbato) que se necesita para recubrir la superficie de los poros accesibles que el material puede tener (Figura 14). Se recomienda el nitrógeno como adsorbato sin embargo todo gas capaz de adherirse débilmente (fuerzas de Van der Waals) a una superficie y que pueda desorberse al disminuir la presión relativa a una misma temperatura puede usarse. La cantidad de gas que conforman monocapa se calcula por medio de la ecuación de BET (ISO 9277-2010). La utilidad de este método es conocer la superficie específica y la

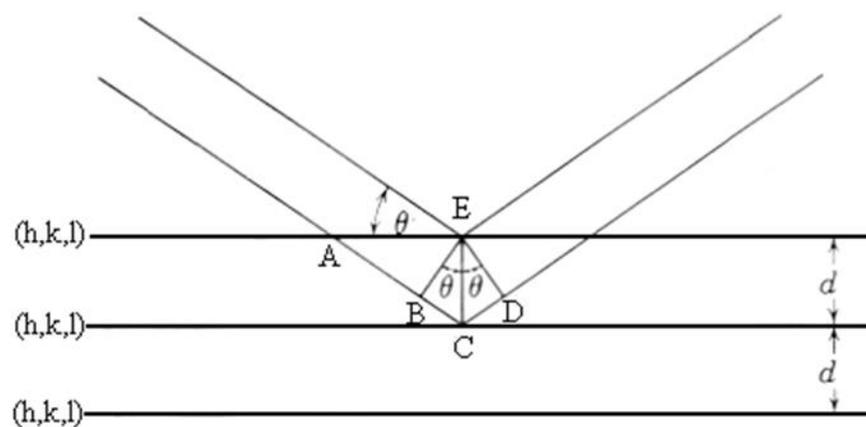


Figura 13. Interacción de rayos X sobre muestras sólidas cristalinas.

estructura de las cavidades partiendo de la adsorción de Nitrógeno a una temperatura en la que dicho gas está en estado líquido. El nitrógeno representa al adsorbato mientras que el material a evaluar juega el papel de adsorbente. Para iniciar la prueba, se somete a las partículas porosas a una temperatura de 200 °C., para desalojar el gas y la humedad que pueda existir en las cavidades del material, todo en un ambiente de vacío. El objetivo de este pretratamiento es expulsar de la superficie los gases o moléculas que puedan estar adheridas. Los resultados que se obtienen durante esta técnica son; volumen de gas adsorbido (mL/g de muestra) frente a la presión relativa que ejerce el nitrógeno ( $P/P_0$ ) en donde cada punto de equilibrio que se refleje entre ambas variables corresponde a un punto en la isoterma. La  $S_{BET}$  y la porosidad que las muestras manifiestan, son los resultados que se determinan durante una prueba de adsorción que una vez concluida se inicia la curva de desorción, es decir, la curva en la que el gas ocluido en los poros se separa de la superficie. Las curvas de desorción tienen la característica de que no coinciden con las curvas adsorción en cuanto a la presión relativa (Salinas, 2013).

**Cromatografía de gases.** Las técnicas cromatográficas tienen como principio con fines analíticos son probablemente las de mayor uso; ninguna otra técnica de esta índole puede ofrecer la capacidad de separación o sensibilidad a la hora de analizar compuestos volátiles como la cromatografía de gases (MNCN). En la cromatografía de gases los componentes de una muestra vaporizada se separan como consecuencia del reparto entre una fase gaseosa y una fase estacionaria contenida en una columna. Al efectuar una separación cromatográfica de gases,

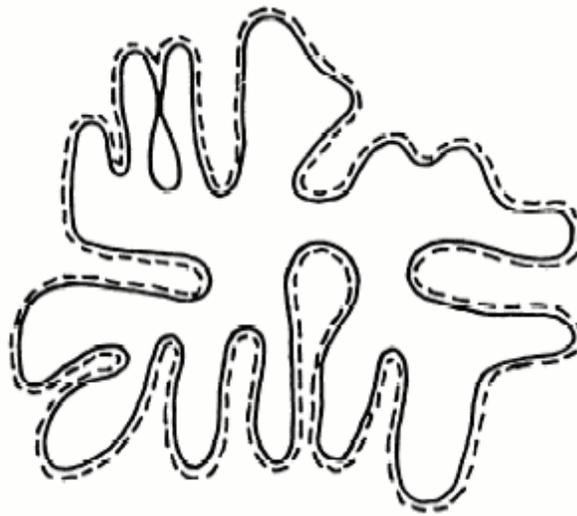


Figura 14. Esquema de la sección transversal de una partícula en la que la línea punteada representa la superficie detectada por el método BET (ISO 9277-2010).

la muestra se vaporiza y se inyecta en la cabeza de la columna. La elución se lleva a cabo mediante el flujo de una fase móvil de gas inerte. A diferencia de la mayoría de las otras técnicas cromatográficas la fase móvil no interactúa con las moléculas de los compuestos a separar, su única función es transportar los compuestos a través de la columna (Montoya y Páez, 2012).

Un cromatógrafo de gases se compone de una serie de módulos enlazados para proveer un flujo constante del gas de arrastre (fase móvil) que transporta a las moléculas a través de la columna y que proporciona el acceso de los gases a la corriente del gas que viaja hasta el detector. La columna además de tener una temperatura adecuada debe de ser lo suficientemente larga para permitir que los componentes de la muestra puedan separarse adecuadamente sin que se empalme la señal.

Un cromatógrafo de gases consiste en varios módulos básicos ensamblados para: 1) proporcionar un gasto o flujo constante del gas transportador (fase móvil), 2) permitir la introducción de vapores de la muestra en la corriente de gas que fluye, 3) contener la longitud apropiada de fase estacionaria, 4) mantener la columna a la temperatura apropiada (o la secuencia del programa de temperatura), 5) detectar los componentes de la muestra conforme eluyen en la columna, y 6) proveer una señal legible proporcional en magnitud a la cantidad de cada componente.

Sólo aproximadamente 20% de los compuestos conocidos permiten ser analizados por cromatografía de gases, ya sea porque son insuficientemente volátiles y no pasan a través de la columna, o porque son térmicamente

inestables (Figura 15) y se descomponen en las condiciones de separación (Universidad de Alicante, 2016).

**Análisis termogravimétrico.** Un análisis termogravimétrico consiste en el registro constante de la masa de una muestra que se expone a una atmósfera controlada, en función del tiempo o la temperatura. Cuando se representa la masa o el porcentaje de la masa en función del tiempo se llama termograma o curva de descomposición térmica. Los equipos actuales para un TG (análisis termogravimétrico, siglas en inglés) están formados por una microbalanza de alta sensibilidad conocida como termobalanza; un horno que se encarga de proveer de calor al sistema; un aditamento de gas de purga y trampa que provee de un ambiente inerte o, en su defecto reactiva y un sistema computarizado que controla el mecanismo del equipo y que además registra y procesa los datos producto de la medición. Skoog y colaboradores en 2014, mencionan que la técnica de TGA cuantifica la cantidad y la velocidad de la variación de peso que sufre una muestra en función de la temperatura o del tiempo, bajo condiciones de atmósfera controlada. En términos generales, con este método se obtienen medidas que definen la composición del material evaluado pudiendo además revelar la estabilidad a temperaturas hasta los 1500 °C, por tanto, se caracterizan aquellos materiales que muestran variación de peso (pérdida o ganancia) como consecuencia de la descomposición, deshidratación u oxidación (UAM, 2016).

**Técnica de producción de gas.** La técnica de producción de gas asume que el gas medido es consecuencia de la degradación de la muestra de alimento, por lo tanto, al medir la cantidad de gas producido durante la incubación, se

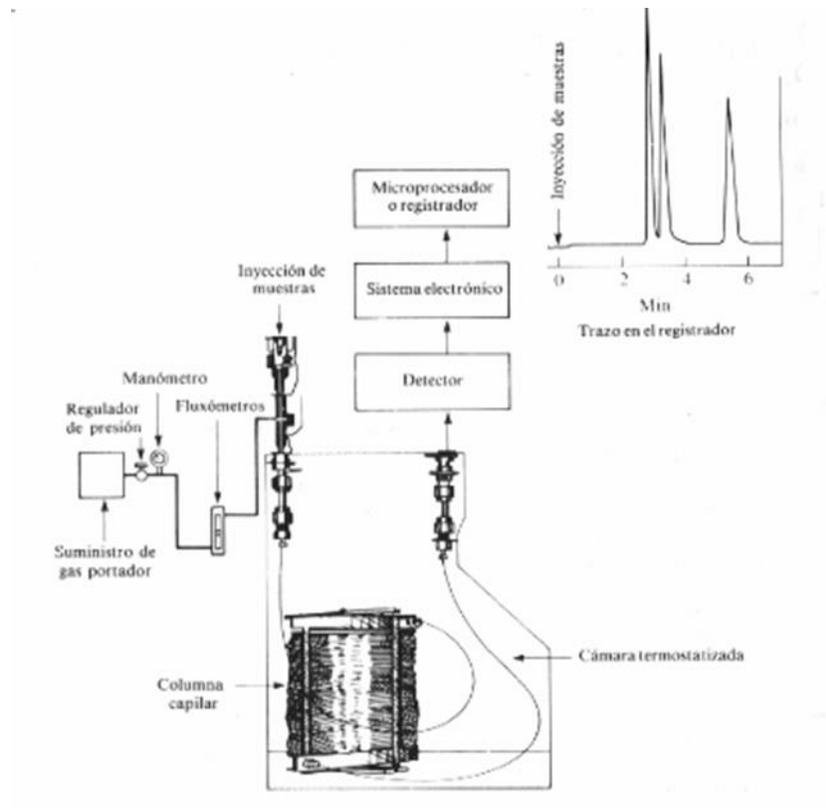


Figura 15. Esquema de un cromatógrafo de gases (Universidad de Alicante, 2016).

asume que la degradación de la materia seca del alimento evoluciona de modo similar (Mojica, 2010). Un procedimiento novedoso es el simular la digestión ruminal en frascos equipados con sensores, donde los gases producidos van concentrándose en el espacio ocupado por el aire (espacio de cabeza), presentando cambios de presión (respecto a la presión atmosférica) que un sensor detecta y envía a una computadora vía radio frecuencia, donde los datos son procesados. Inicialmente el alimento y líquido ruminal se vierten en el frasco hasta un volumen aproximado del 25% su capacidad total y se ponen en agitación constante a 39 °C entre 24 y 48 horas. Los intervalos de tiempo entre una lectura y otra son fijados a conveniencia del investigador, en el que el tiempo cero será la primera medición que el equipo realice. Cuando la presión dentro del frasco está en el umbral de los 3.5 kPa la válvula se abre automáticamente liberando el gas acumulado (Cattani, 2011).

## **MATERIALES Y MÉTODOS**

La fase experimental constó de dos etapas fundamentales: La primera para estudiar las características físicas de los minerales naturales porosos, preparación y preselección para probar adsorción, mientras que en la segunda etapa se evaluó la eficiencia de los minerales para adsorber gases ruminales (Figura 16).

### **Localización del Área de Estudio**

El presente estudio se efectuó en el Laboratorio de Microbiología Ruminal de la Facultad de Zootecnia y Ecología de la Universidad Autónoma de Chihuahua (FZYE-UACH), mismo que comprendió la recolección de once materiales de naturaleza porosa, característica fundamental para la adsorción de gases de efecto invernadero.

### **Estudio de las Características Físicas de los Minerales Naturales Porosos y Preparación**

La selección de los minerales se centró en la revisión de literatura tomando en cuenta propiedades como: alta porosidad, estabilidad química y que no interfiriera en la digestión ruminal; características que los hicieron adecuados para su aplicación en sistemas *in vitro*.

La alta porosidad estableció el volumen disponible que las partículas del mineral tenían en su superficie para alojar las moléculas del gas, mientras que la estabilidad del material marcó que los elementos no sufrieran cambios en su estructura química al estar en contacto con el medio ruminal. Un atributo esencial en este estudio fue que el mineral seleccionado no interfiriera en la digestión ruminal, es decir que no interfiriera en las funciones vitales del sistema para evitar

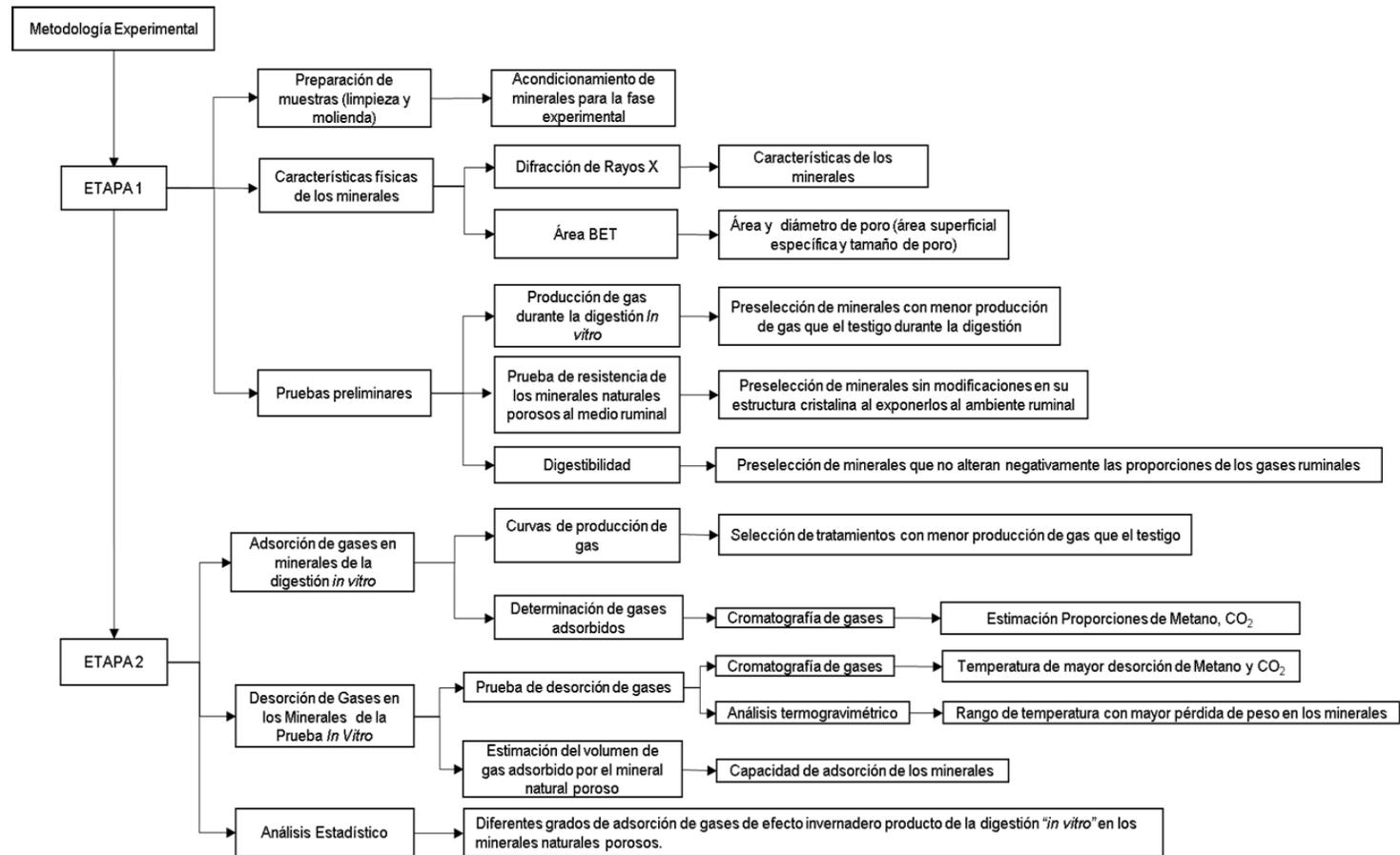


Figura 16. Diagrama de flujo de la fase experimental

efectos colaterales que afectaran el proceso de digestión donde se llevó a cabo el experimento.

Se seleccionaron nueve materiales como; zeolitas, arcillas, tierras diatomáceas (diatomitas) y piedra pómez, todos con capacidad adsorbente, alta porosidad y naturaleza inerte. Los materiales provenían de diferentes fuentes como se muestra en el cuadro 3, algunos proceden directamente del yacimiento mientras que otros fueron productos de casas comerciales.

Se contó con 11 especímenes, a los que se les evaluaron características físicas como; color, tamaño y peso, aquellos cuyo tamaño de muestra fue muy grande se homogenizaron y muestrearon. Cabe mencionar que algunos ejemplares requirieron de preparación previa para su uso, sobre todo aquellos extraídos directamente del yacimiento por presentar altos porcentajes de impurezas (rocas, materia orgánica, entre otros) y por estar en forma de terrones que superaban los 2.5 cm por lo fue necesario eliminar el material no deseado para recuperar el material arcilloso, y facilitar la pulverización hasta -100# mallas (0.149 mm) en un mortero de porcelana.

**Difracción de Rayos X.** se llevó a cabo en un difractómetro de Rayos X Marca Panalytical modelo X'Pert PRO (RX04), el método consistió en hacer pasar un haz de rayos X de una longitud de onda determinada a través del material de interés, esto bajo el fundamento de que la dispersión que los rayos X presentaban al chocar con el material, se diera de forma coherente para cada fase cristalina. Se obtuvieron como resultados difractogramas para cada mineral analizado, estos gráficos mostraban una secuencia de los picos distribuidos a lo largo del eje  $2\theta$  como respuesta a la incidencia de los rayos X. Cada especie

Cuadro 3. Materiales utilizados durante el experimento

<b>Material</b>	<b>Fuente</b>
<b>Zeolita</b>	
1	Comercial
2	Yacimiento
<b>Arcilla</b>	
<i>Ball clay</i>	Yacimiento
<i>Bentonita</i>	Yacimiento
<i>Lago</i>	Yacimiento
<i>Ñachica</i>	Yacimiento
<i>M3C5</i>	Yacimiento
<i>Carrizalillo</i>	Yacimiento
<i>Teguas</i>	Yacimiento
<b>Tierra diatomácea</b>	Comercial
<b>Piedra pómez</b>	Yacimiento

de mineral, así como la fase cristalina generaron una respuesta única al interactuar con estos rayos, es decir un difractograma en el que cada pico representa grupos funcionales que al unirlos nos daba como posible respuesta los posibles minerales y la fase cristalina.

#### **Determinación de área BET (área y diámetro de poro).**

Fundamentalmente se tomaron en cuenta dos factores que suelen ser indispensables en el fenómeno de adsorción, el primero es el área ( $m^2/g$ ) que determina la superficie disponible para alojar las moléculas de adsorbato y rango de diámetro de poro (Å) que representa el intervalo de diámetros de poros que predominan en el material. Para conocer si el área superficial específica y la porosidad de los minerales seleccionados era la óptima, se realizó el estudio Brunauer-Emmett-Teller (BET) en el Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV) localizado en ciudad Chihuahua, el cual se fundamenta en la adsorción física de nitrógeno en estado líquido sobre el área porosa de las partículas. Los materiales acondicionados a -100# mallas (0.149mm) se secaron y desgasificaron a 200°C durante 12 horas en condiciones de vacío. Las muestras se depositaron en un sistema en el que se incrementó gradualmente la presión hasta alcanzar la cantidad máxima del gas alojado dentro de los recovecos del material, midiendo la cantidad de gas presente en cada una de las presiones preestablecidas.

#### **Análisis Preliminar de Producción de Gases, Prueba de Resistencia al Medio y Digestibilidad**

Esta prueba se enfocó en evaluar la resistencia de los materiales seleccionados, al ser expuestos a una fermentación *in vitro* usando líquidos

ruminal y salival para simular el proceso digestivo anaerobio. El objetivo de esta prueba fue determinar si los materiales sufrían modificaciones en su fase cristalina al estar en contacto con los líquidos presentes durante la asimilación de los nutrientes y su capacidad de adsorción de gases durante dicho proceso.

**Análisis preliminar de la producción de gas durante la digestión *In vitro*.** El análisis preliminar de adsorción de gases se realizó para conocer el perfil de generación de gas durante la digestión *in vitro* con la presencia de los aditivos. El experimento se realizó en 2 partes, la primera: ball clay, bentonita, carrizalillo y Lago. La segunda parte: M3C5, ñachica, tierra diatomácea (TD), teguas, piedra pómez (PP), zeolita 1 y zeolita 2. Se eligieron aquellos minerales que mostraron un perfil menor de producción de gases con respecto al testigo, durante la digestión *in vitro*. Para la prueba de resistencia al medio se usó la técnica de producción de gas *in vitro* de Menke, cuantificando el gas producido en un tiempo una incubación de 24 a 48 horas. El equipo utilizado fue un sistema de producción de gas marca Ankom, que consistió en una serie de sensores conectados vía remota a una computadora, se monitoreó la presión dentro de los frascos. Para realizar esta prueba se establecieron: 11 tratamientos (con cada uno de los minerales naturales porosos: ball clay, bentonita, M3C5, ñachica, carrizalillo, lago, teguas, tierra diatomácea, piedra pómez, zeolita 1 y zeolita 2), testigo y blanco. Cada tratamiento consistió en la mezcla de: 1 g del mineral natural poroso, soluciones (A, B, C, rezasurina y una reductora) que conformaban la saliva artificial (Cuadros 4 y 5), líquido ruminal extraído de la vaca en una proporción de 2:1 con la saliva artificial (reproduciendo los fluidos del rumen) y 1g de alimento (65% alfalfa, 35% concentrado). El testigo no llevaba mineral y

Cuadro 4. Formulación de soluciones ruminales para digestión *in vitro*.

Reactivo	Fórmula	Cantidad	Aforo (ml)
<b>Solución Micromineral (A)</b>			
Cloruro de calcio	CaCl <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	13.2 g	
cloruro de manganeso	MnCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	10 g	100
Cloruro de cobalto	CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	1 g	
Cloruro de férrico	FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	8 g	
<b>Solución Amortiguadora (B)</b>			
Bicarbonato de sodio	NaHCO <sub>3</sub>	39 g	1000
<b>Solución Macromineral (C)</b>			
fosfato de sodio dibásico	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	5.7g	
fosfato de potasio monosódico	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	6.2g	1000
sulfato de magnesio	MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	0.6g	
<b>Solución Reductora</b>			
hidróxido de sodio	NaOH (1M)	10 ml	100
Bisulfito de sodio	NaS.9H <sub>2</sub> O	1.5625 g	
<b>Solución de Rezarsurina</b>			
Rezarsurina	C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>4</sub>	0.1 g	100

Cuadro 5. Proporción de soluciones por frasco de digestión *in vitro*.

<b>Cantidad de Soluciones Ruminales por Frasco</b>		
<b><i>Saliva artificial</i></b>	<b><i>ml de solución</i></b>	<b><i>Volumen final ml</i></b>
<i>Solución A</i>	0.33	
<i>Solución B</i>	32	
<i>Solución C</i>	32	
<i>Solución Reductora</i>	7	134
<i>Rezarsurina</i>	0	
<i>Agua destilada</i>	63	
<b><i>Líquido ruminal</i></b>		66
<b>Total</b>		200

servió como referencia de la producción de gas. El blanco se compuso únicamente de líquido ruminal y saliva artificial. Antes de tapar los frascos se les inyectó dióxido de carbono gaseoso para eliminar el oxígeno disuelto en el líquido y asegurar un ambiente anaerobio. Se incubaron durante 24 horas en agitación constante a 39 °C, el registro de la presión acumulada se realizó cada cinco minutos, considerando como tiempo cero la primera medición que el equipo realizó. Cuando la presión dentro del frasco estuvo en el umbral de los 2.0 psi, la válvula se abría automáticamente liberando el gas acumulado (Cattani, 2011). Se esperaba que la presión acumulada registrada por los tratamientos durante el experimento, fueran inferiores a la registrada por el testigo, dado la capacidad de adsorción de los minerales. De este análisis se obtuvieron las curvas de producción de gas generadas durante la prueba *in vitro*.

**Prueba de resistencia de los minerales naturales porosos al medio ruminal.** Se realizó la difracción de rayos x, con el objeto de comparar los posibles cambios que pudieran darse en el mineral, durante la digestión. Se compararon los difractogramas para conocer si las muestras sufrieron un cambio en la fase cristalina o en su defecto permanecieron sin alteraciones. Este análisis se realizó comparando los difractogramas sin exposición al medio contra aquellos obtenidos después de la digestión *in vitro*.

Una vez concluida la fermentación, se dejaron reposar los frascos para que los minerales naturales porosos se precipitaran, luego, se decantaron y enjuagaron para eliminar la materia orgánica propia del líquido ruminal. Los minerales se secaron a temperatura ambiente, se desgrumaron, homogenizaron y finalmente se sometieron al análisis de difracción de rayos X, con la misma

técnica usada para el estudio de las características físicas de los minerales. Una vez logrados los difractogramas se comprobó si eran coherentes con los que se obtuvieron inicialmente en la prueba de difracción de rayos X.

**Digestibilidad.** La prueba de digestibilidad se utilizó para determinar si los agentes adsorbentes presentaron algún efecto negativo sobre la digestión del alimento. El análisis se realizó por la técnica de Menke de producción de gas con la diferencia de que el alimento se introdujo en bolsas fibra de 25 micrones de porosidad del tipo F57 de la marca Ankom. Durante el proceso, los sobres se enjuagaron con una solución de alcohol etílico y se depositaron en una estufa a 100°C durante 24 h., hasta eliminar la humedad. Una vez concluido el tiempo de secado se retiraron y guardaron en un desecador hasta alcanzar temperatura ambiente. Los sobres se identificaron y pesaron individualmente, se registró la masa de cada uno y se les añadieron 0.25 g del alimento (65% alfalfa, 35% concentrado).

Cuando el alimento se depositó en los sobres, estos se sellaron con una prensa térmica y se introdujeron en una bolsa de nylon junto con una canica que los mantuvo a en el fondo del frasco. Se agregaron los líquidos ruminales y salivales, así como los aditivos o minerales naturales porosos, se inyectó dióxido de carbono en las unidades antes de colocar los sensores para eliminar el oxígeno disuelto en las soluciones. Una vez colocados los sensores, se acomodaron aleatoriamente en la incubadora previamente aclimatada a 39°C en agitación constante durante 48 h. Cumplido el tiempo del experimento se retiraron y lavaron los sobres varias veces con agua tibia hasta que ésta fuera cristalina. Ya limpios se secaron hasta eliminar la humedad. Una vez secos, se pesaron y

realizaron los cálculos para determinar el porcentaje de digestibilidad utilizando la siguiente ecuación;

$$\%Digestibilidad = \left( \frac{A1 - A2}{A1} \right) \cdot 100$$

Donde:

*A<sub>1</sub>* = cantidad de alimento en el sobre antes de la digestión

*A<sub>2</sub>* = cantidad de alimento presente en el sobre después de la digestión

Los resultados producto de la prueba de digestibilidad se analizaron estadísticamente por una prueba GLM con la ayuda del programa SAS. La metodología seguida fue la de un ANOVA y un análisis de comparación múltiple de medias de Dunnett en el que se cotejan el comportamiento de los tratamientos con respecto a un testigo.

El método de Dunnett considera intervalos de confianza para la variabilidad que poseen las medias de los tratamientos y la de un grupo control o testigo, cuando el intervalo es cero, se considera que no hay diferencias significativas entre los grupos contrastados. Las comparaciones realizadas serán de *K*-1, además de existir una relación entre el control y los tratamientos mutua correlación, por lo que no se pueden estimar como planeadas (Reyes, 2007).

Dunnett mantiene constante la tasa de error experimental y los valores críticos los establece en tablas realizadas por el mismo, sin embargo, el valor crítico se calcula como:

$$D = t_D \sqrt{\left( CME \left( \frac{1}{n_i} + \frac{1}{n_j} \right) \right)}$$

Donde;

$D$  es el valor crítico de Dunnett

$t_D = (k-1, g)$  obtenido de tablas de Dunnett, considerando el número de comparaciones ( $k-1$ ) y los grados de libertad ( $g$ ) condicionando si la hipótesis es unilateral o bilateral

$CME$  = cuadrado medio del error

$n_i$  = número de repeticiones en el tratamiento en un diseño desbalanceado.

$n_j$  = número de repeticiones en el control en un diseño desbalanceado.

Finalmente, se realizó la comparación entre los tratamientos y el control, si la diferencia entre ambas medias era superior al número crítico de Dunnett, indicaba que existían diferencias significativas entre ambos especímenes, es decir, eran diferentes (Lara, 2014). En el caso del experimento realizado, la digestibilidad debía ser mayor o igual que el control o testigo, pero de ser menor y con una diferencia significativa implicaba que el aditivo afectaba el proceso de digestión en ese tratamiento. La ecuación para determinar la diferencia se presenta a continuación;

$$|\bar{Y}_i - \bar{Y}_j| < D$$

Donde

$D$  es el valor crítico de Dunnett

$\bar{Y}_i$  = media del tratamiento

$\bar{Y}_j$  = la media del control

### **Estudio de la Adsorción de Gases en los Minerales Naturales Porosos Durante la Digestión *In Vitro*.**

**Estudio de adsorción de gases.** Se estudió la capacidad de adsorción de gases en los minerales naturales porosos seleccionados durante el análisis

preliminar. La técnica utilizada fue la de Menke, en donde, además de adicionar un gramo de mineral natural poroso a cada frasco (en cinco tratamientos diferentes: ñachica, teguas, zeolita 1 y zeolita 2), se agregó una cantidad igual de alimento formulado (65% alfalfa: 35% concentrado) para producir altos índices de metano y dióxido de carbono. Nuevamente se esperaba que los tratamientos produjeran menor volumen de gas al generado por el testigo.

**Determinación de gases adsorbidos.** En esta prueba se identificaron y cuantificaron los gases presentes al concluir el proceso fermentativo. El equipo utilizado es un cromatógrafo marca GOW-MAC serie 580, con una columna empacada Carbosphere 9652PC 80-100 y como gas de arrastre se utilizó nitrógeno con un flujo de 20 ml/min. El cromatógrafo se calentó 100 °C previamente al análisis, para luego extraer un mililitro del gas de los frascos, se inyectó en el cromatógrafo donde se determinó el tipo de gas y la proporción, una vez concluido el proceso fermentativo.

### **Estudio de Desorción de Gases en los Minerales Naturales Porosos de la Prueba *In Vitro***

**Prueba de desorción de gases (cromatografía de gases y TG).** Se realizó una prueba de desorción para observar si existía presencia de gases ruminales (metano, dióxido de carbono e hidrógeno), en los viales con los minerales porosos recuperados de la prueba de adsorción al exponerlos a temperaturas superiores a la del rumen (39°C) durante intervalos de tiempo fijos.

Una prueba complementaria a la desorción fue la termogravimétrica (TG) en la que se examinó la pérdida de peso de los minerales al incrementar poco a poco la temperatura hasta alcanzar peso constante. Como resultado se obtuvo

que en todas las pruebas se alcanzó el peso asintótico antes de los 100°C, lo que denota que el peso mermado eran compuestos volátiles.

Concluida la prueba de digestibilidad se dejaron reposar los frascos para recuperar los minerales adsorbentes que se encontraban como precipitado. Una vez rescatados, los materiales se dividieron en dos partes (prueba de desorción y análisis termogravimétrico), se almacenaron y sellaron en viales de vidrio con tapón de goma. La prueba de desorción consistió en calentar el vial con el mineral a una temperatura de 40°C a baño María durante 10 minutos. Cumplido el tiempo de exposición se extrajo un mililitro del gas y se inyectó al cromatógrafo para identificar los gases. Este procedimiento se repitió a 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75 y 80°C para cada mineral natural poroso. Al contar con un solo vial de cada mineral para esta prueba, la identificación de los gases se hizo una sola vez por lo que se contó con un duplicado. Si el cromatograma manifiestaba la presencia de metano o dióxido de carbono significaba que esa temperatura es a la que los gases son liberados de la superficie porosa de los minerales naturales, determinando así la temperatura de desorción.

La segunda parte de los viales se sometió a una prueba complementaria para asegurar la adsorción de gases en los minerales naturales porosos. Durante el análisis TG se sometió a los minerales naturales porosos a una velocidad de calentamiento en la que se detectó la pérdida de peso con extrema precisión. Los análisis se realizaron en una termobalanza TGA Q500 depositando alrededor de 37 mg de muestra en una cápsula de platino con una rampa de temperatura desde 30 hasta 140 °C, utilizando como gas de arrastre una mezcla de argón y nitrógeno. Se esperaba que la pérdida de peso significativa se presentara antes

de los 100°C, pues a esa temperatura se escapan compuestos volátiles como gases y de esta forma se descartara que evaporación del agua.

**Estimación del volumen de gas adsorbido por el mineral natural poroso.** La cuantificación de los mililitros de gas adsorbido por el mineral, durante la digestión *in vitro*, se llevó a cabo con el análisis TG del mineral después del tratamiento. Además, se consideraron las condiciones durante la prueba y específicamente se tomó como referencia la presión acumulada presente en la lectura final. En el último minuto de la prueba se contó con la composición de los gases (CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub>, el H<sub>2</sub> tiene poca presencia por lo que se considera despreciable) y la pérdida de peso debido a la desorción del gas, durante el análisis TG del mineral.

### **Análisis Estadístico**

Los datos fueron resultado de establecer 4 tratamientos (ñachica, teguas, zeolita 1 y zeolita 2) y 1 testigo, cada tratamiento constó de 5 repeticiones mientras que el testigo tuvo 8. En total, se analizaron 25920 observaciones correspondientes a 2880 valores de gas emitido en intervalos de 5 minutos por cada tratamiento hasta completar 48 Horas y 4608 lecturas del testigo. Se compararon 6 modelos no lineales que describen el comportamiento de los datos experimentales, los cuales generan indicadores que llevan a la interpretación adecuada del fenómeno sincronizando factores intrínsecos y extrínsecos interpretación acordes al fenómeno de estudio. Los modelos seleccionados fueron; Bertalanffy, Brody, Gompertz, Logístico (Domínguez, 2013), Orskov y Mc Donald (Martínez et al, 2014) y Groot (Groot et al, 1997) como se muestran en el Cuadro 6, en dónde; “y” es la producción de gas; “t” es el tiempo en minutos; “a”

Cuadro 6. Modelos NLIN evaluados para el ajuste de la curva experimental

<b>Modelo</b>	<b>Ecuación</b>
Logístico	$y = a / (1 + b \cdot e^{(b-c \cdot t)})$
Gompertz	$y = a \cdot e^{(-b \cdot e^{-c \cdot t})}$
Von Bertalanffy	$y = a \cdot (1 - b \cdot e^{(-c \cdot t)})^3$
Brody	$y = a \cdot (1 - b \cdot e^{(-c \cdot t)})$
Orskov y McDonald	$y = a + b \cdot (1 - e^{(-c \cdot t)})$
Groot	$y = a / (1 + (b^c / t^c))$

en modelos biexponenciales es el gas producido para “t”. En este análisis los modelos matemáticos jugaron un papel fundamental, pues permitieron reproducir con el mínimo error la cuantificación del gas que se generó durante el experimento, esto, asumiendo una temperatura constante y evaluando la presión hasta finalizar la prueba. En un momento dado el modelo con mejor ajuste puede ser utilizado para predecir la presión y la producción de gas de futuras pruebas.

Los análisis estadísticos se realizaron utilizando como herramienta principal el software estadístico SAS 9.1.3 mediante un PROC NLIN (no lineal) el cual tiene como fundamento la aproximación al método de mínimos cuadrados.

Estudia las modificaciones que se dan en la bondad de ajuste y la desigualdad en la cantidad de parámetros existentes entre los modelos (Cuadro 7). El modelo que presente un valor de Akaike menor es el que mejor se ajuste a nuestra base de datos experimental. Este principio plantea que “n” el número de observaciones y “k” el número de parámetros que contiene el modelo como se observa en el Cuadro 9 (Portillo, 2015).

Una vez definido el modelo se realiza un ANAVA por el procedimiento lineal general (GLM) para determinar si existían diferencias significativas entre los tratamientos con aditivos (arcillas y zeolitas) y el testigo. De acuerdo con el procedimiento experimental el modelo se define como completamente al azar:

$$Y_{ij} = \mu + \tau_i + \epsilon_{ij}$$

Donde:

$y_{ij}$  = variable de respuesta en la j-ésima repetición de la i-ésima muestra.

$\mu$  = media general.

Cuadro 7 Principios aplicados en para elegir el modelo no lineal.

<b>Principio de evaluación</b>	<b>Ecuación</b>	<b>Principio de selección</b>
Coeficiente de determinación	$R^2=(1-(sce/sct))$	El más próximo a 1
Valor de Akaike	$AIC=n*\ln(sce/n)+(2k+1)$	El menor

$T_i$  = efecto fijo del  $i$ -ésimo tratamiento.

$\epsilon_{ij}$  = error aleatorio distribuido en forma normal con media cero y varianza, donde

$\epsilon_{ij} \sim N(0, \sigma^2)$ .

Otras evaluaciones efectuadas con los datos experimentales fue la relación existente entre la producción de gas con el tamaño de poro y el área de los minerales. Además de calcular si la prueba de desorción se distribuía normalmente a lo largo del experimento y a cuál temperatura se presentaba la máxima desorción de los gases involucrados.

## RESULTADOS Y DISCUSIONES

### Estudio de Características Físicas de los Minerales Naturales Porosos

**Difracción de rayos X (DRX).** Se obtuvieron difractogramas de cada mineral analizado en el que los picos representaban la respuesta a la difracción del espécimen contenido que con la ayuda de una base de datos incluida en un programa de cómputo se pudieron identificar las especies que conformaban los minerales analizados, que en la mayoría de los casos el mineral principal difería de la clasificación que se le había asignado empíricamente.

El análisis refirió que la tierra diatomácea estaba constituida solo de cristobalita un derivado del cuarzo, el resto de los especímenes tuvieron una composición diversa, mostraron especies minerales diferentes a las arcillas, es decir, poseían un alto contenido de impurezas por no ser únicamente las moléculas de silicoaluminatos las predominantes. Entre las arcillas que formaban parte de las muestras estaban: halloisita en la betonita, vermiculita y montmorillonita en el ejemplar morrión y montmorillonita cálcica en carrizalillo. La zeolita estuvo presente en el espécimen ñachica. Sin embargo, el material arcilloso que predominó en el estudio fue la caoilinita que formó parte de ball clay, bentonita, lago y ñachica. Entre los contaminantes estuvieron; el cuarzo como componente principal en las muestras; ball clay, carrizalillo, morrión, ñachica y teguas. Otros compuestos similares al cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ) pero con diferente fase cristalina en las muestras fueron; tridimita y cristobalita para lago, los feldespatos como; la albita, y microclina, se encontraron en carrizalillo y morrión. Dentro de las especies de micas que se encontraron podemos mencionar a la biotita, hidrobiotita, mica y mica cálcica, en carrizalillo, morrión, ñachica, piedra pómez y

teguas. Finalmente, la calcita y vidrio volcánico en morrión y en la piedra pómez, respectivamente (Cuadro 8). Los difractogramas resultantes los podemos observar en los gráficos de 1 al 11.

### **Determinación de área BET (área y diámetro de poro).**

Los resultados presentados por los minerales naturales porosos se observan en la Cuadro 9, en el caso de la arcilla M3C5 fue la que obtuvo mayor área, seguida por la bentonita. Ambas estimaciones superan por mucho a las presentadas por las arcillas; ball clay, morrión, ñachica y teguas, las cuales reflejaron menos de la mitad de la que exhibió la M3C5, en este caso ñachica fue la más baja. Las zeolitas presentaron áreas similares entre sí, aunque si se comparan con la M3C5 su superficie no representan la mitad de esta última. No obstante, las muestras carrizalillo, diatomita y la pumita fueron las que mostraron áreas más bajas, limitando así, su aplicación como material adsorbente, esto podría ser por la presencia impurezas que se encuentren mezcladas con los materiales desde el yacimiento. El área superficial del mineral en el fenómeno de adsorción, representa a la superficie como la región limítrofe entre el adsorbente y el medio (gas, líquido o sólido), se calcula por la adhesión de las moléculas de gas inerte a la superficie disponible, por lo que una partícula entre más número de átomos de gas unidos a si misma tenga, mayor área posee, es decir, el área es directamente proporcional a la capacidad de adsorción de un material (Isa *et al.*, 2014).

Todos los minerales poseían diámetros de poro superiores a los microporales (Cuadro 9), como se describe en la ISO 9277:2010 ya que sus dimensiones son mayores a los 2 nm (20Å). En el caso de ball clay, carrizalillo,

Cuadro 8. Componentes principales de los minerales

<b>Muestra</b>	<b>Mineral afín</b>
<b>Ball clay</b>	Cuarzo Caolinita
<b>Bentonita</b>	Caolinita Halloisita
<b>Carrizalillo</b>	Cuarzo Montmorillonita cálcica Microclina Albita
<b>Lago</b>	Caolinita Tridimita Cristobalita
<b>M3C5</b>	Caolinita Cuarzo Tridimita
<b>Morrión</b>	Cuarzo Vermiculita Calcita Albita Montmorillonita
<b>Ñachica</b>	Cuarzo Mica Zeolita Caolinita Biotita
<b>Piedra pómez</b>	Mica de calcio vidrio volcánico Albita
<b>Teguas</b>	Cuarzo Mica Hidrobiotita Biotita Montmorillonita
<b>Tierra diatomácea</b>	Cristobalita
<b>Zeolita 1</b>	Clinoptilolita-K Cuarzo

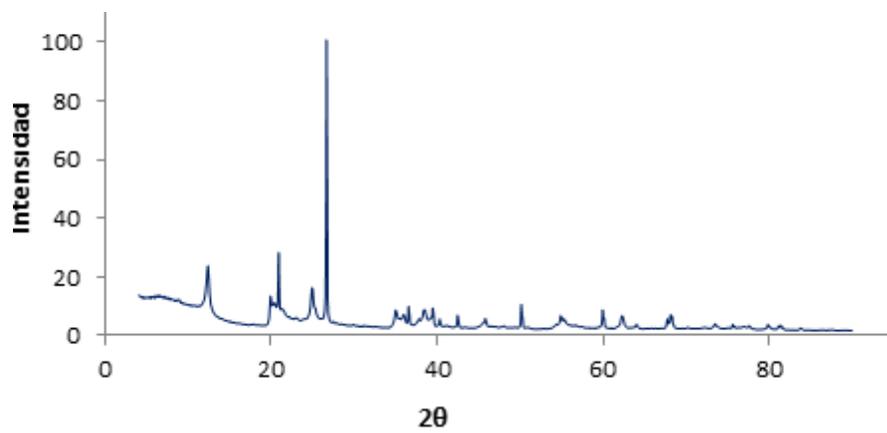


Gráfico 1. Difractograma de la arcilla ball clay.

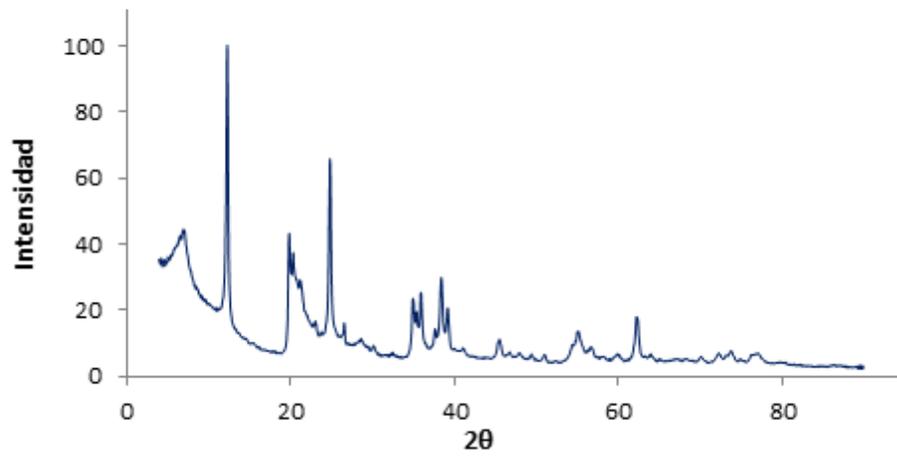


Gráfico 2. Difractograma de la arcilla bentonita.

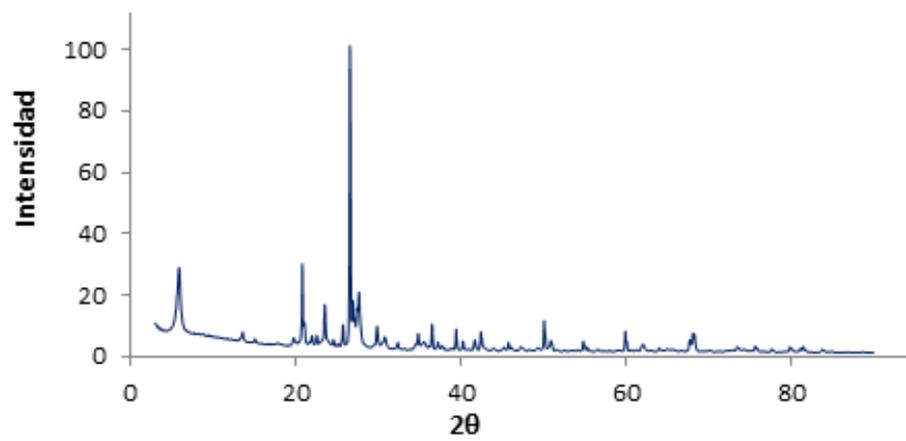


Gráfico 3. Difractograma de la arcilla carrizalillo.

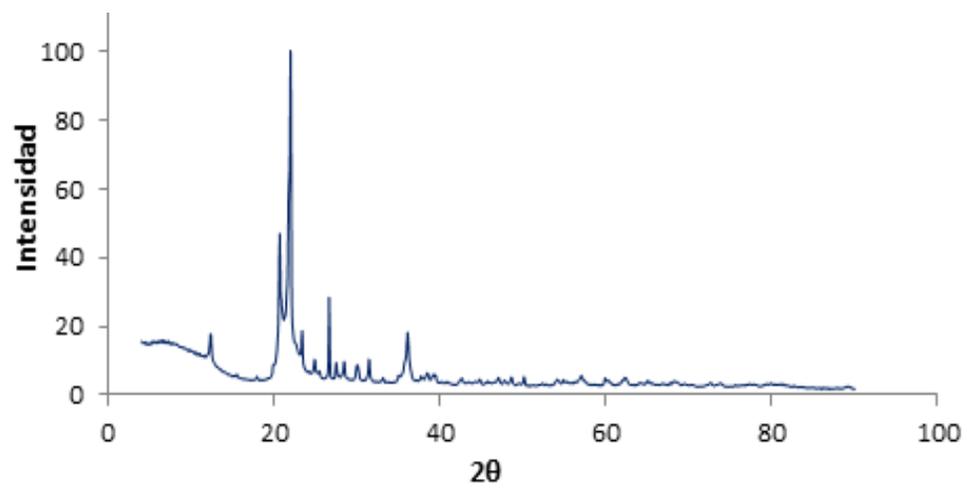


Gráfico 4. Difractograma de la arcilla lago.

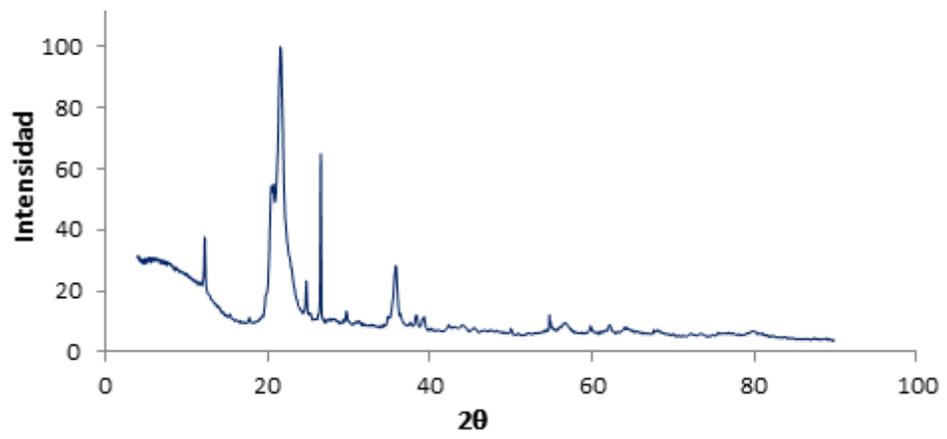


Gráfico 5. Difractograma de la arcilla M3C5.

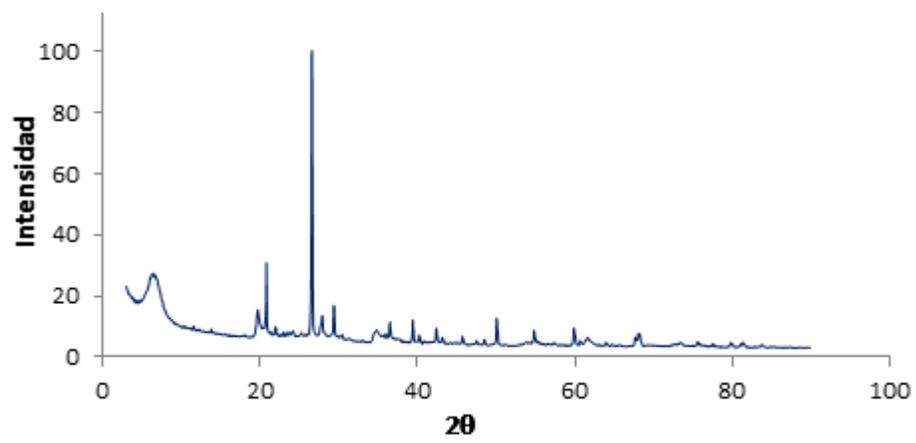


Gráfico 6. Difractograma de la arcilla morrión.

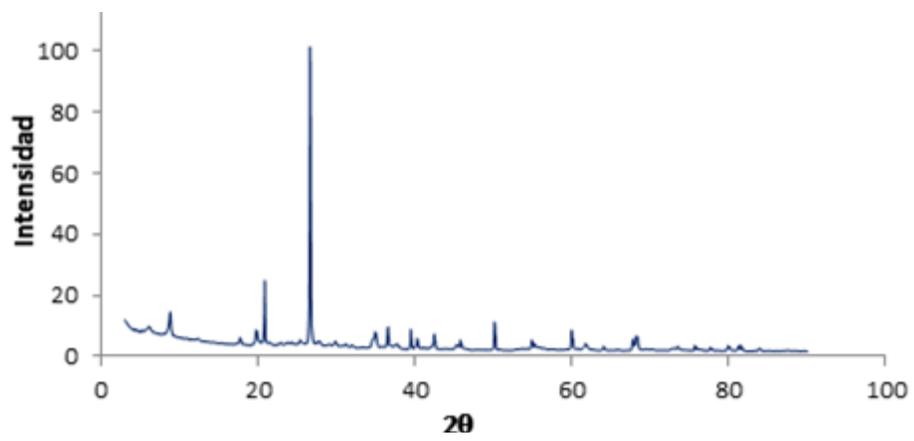


Gráfico 7. Difractograma de la arcilla ñachica.

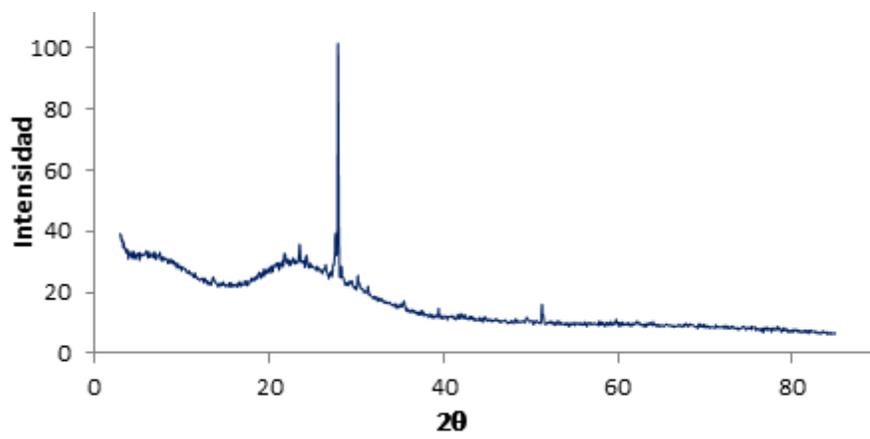


Gráfico 8. Difractograma de la piedra pómez.

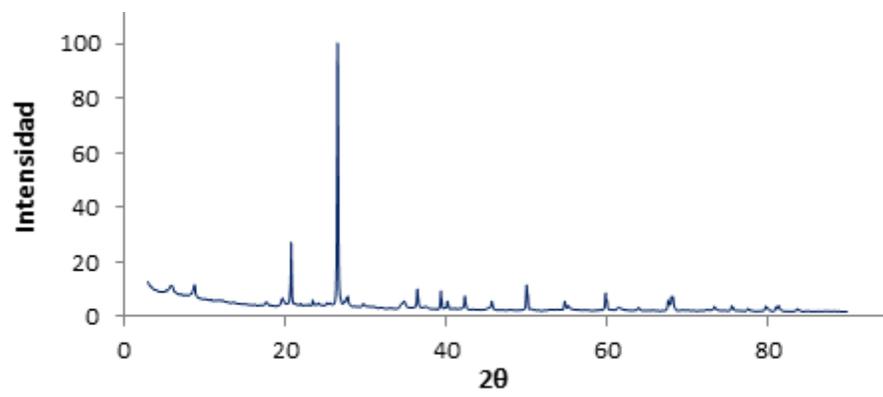


Gráfico 9. Difractograma de la arcilla teguas.

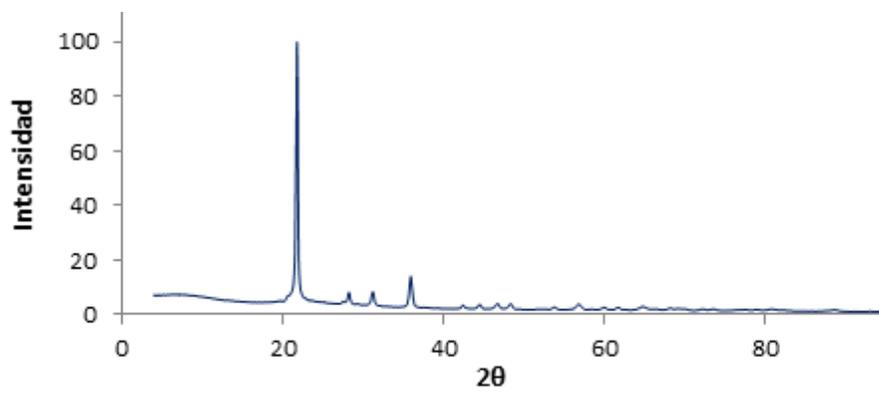


Gráfico 10. Diffractograma de la tierra diatomácea.

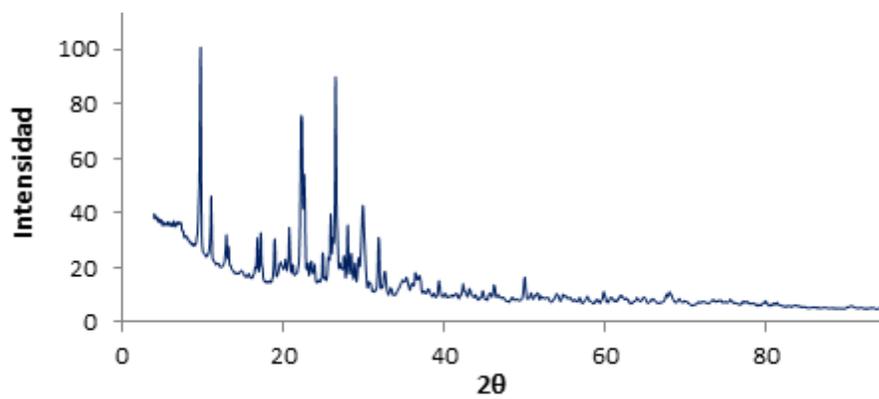


Gráfico 11. Difractograma de la zeolita 1.

Cuadro 9. Resultados de área y diámetro de poro de los minerales naturales porosos.

<b>Muestra</b>	<b>Área (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Rango diámetro de poro Å</b>
Ball Clay	23.75	38
Bentonita	41.78	38, 320
Carrizalillo	5.05	38
Diatomita	1.41	28, 38
M3C5	63.07	38, 79, 185
Morrión	28.84	38
Ñachica	17.13	38
Pumita	1.290	27, 38, 65
Teguas	18.49	38
Zeolitas 1	26.26	38
Zeolita 2	29.51	38

morrión, ñachica, teguas y la zeolita 1 y zeolita 2, presentaron rangos de diámetro de poro de 38 Å, la bentonita fue el material que presentó dos valores en este rubro, siendo además el de mayores dimensiones de todos los ejemplares evaluados. La muestra M3C5 obtuvo tres diferentes tamaños de poro al igual que la pumita, mientras que en la diatomita se estimaron dos diámetros de poro relativamente bajos, siendo junto con los de la pumita los más pequeños del experimento. Las dimensiones del diámetro de poro que un material adsorbente presente, definen junto con el área su capacidad de adsorción. En el caso del diámetro de poro, si la entrada a una cavidad es muy pequeña podría limitar el alojamiento de adsorbatos en poros profundos o de áreas con dimensiones considerables, en caso contrario, un diámetro muy grande podría impedir que las moléculas adheridas a la superficie permanecieran dentro de la cavidad (Mat, *et al.*, 2006). Es por ello que si conjuntamos ambas variables en los resultados obtenidos, los especímenes con áreas y diámetros de poro bajos pueden presentar baja eficiencia en los procesos de adsorción, como es el caso de la diatomita y pumita.

### **Análisis Preliminar de Producción de Gases, Prueba de Resistencia al Medio y Digestibilidad**

**Análisis preliminar de la producción de gas durante la digestión *In vitro*.** En la primera parte del experimento todos los minerales mostraron mayor producción de gas que el testigo, mientras que, de los aditivos probados durante la segunda parte, únicamente la piedra pómez superó al testigo y la tierra diatomácea se presentó valores semejantes a los del testigo por lo que también fue descartada para pruebas posteriores. Los minerales con el comportamiento

deseado, es decir, que obtuvieron menores índices de producción de gas que el testigo fueron: M3C5, ñachica, teguas, zeolita 1 y zeolita 2, por lo que se probaron en una segunda etapa (Gráficos 12 y 13). En el caso de la diatomita (tierra diatomácea) a pesar de los criterios de selección tomados en cuenta, no mostró buena capacidad de adsorción durante el experimento. Galal y colaboradores en 2010, describieron a la diatomita como un material con buena capacidad de adsorción por presentar alta porosidad y área superficial, además, resaltan su efectividad en procesos de intercambio iónico, su elevada permeabilidad, capacidad hidrofóbica y acidez, propiedades que resultan ser efectivas en técnicas de adsorción presentes en la filtración de bebidas, productos químicos orgánicos e inorgánicos, en derrames de petróleo y tratamiento de aguas residuales, procesos en los que los adsorbatos se presentan en fase sólida o líquida (no gaseosa), además de ser sistemas binarios (dos fases), estos, pueden ser los motivos por los que la adsorción de GEI derivados de la fermentación *in vitro* no fue efectivo para este material.

**Prueba de resistencia de los minerales naturales porosos al medio ruminal.** El comparativo de los difractogramas minerales previos y posteriores a la digestión *in vitro*, indicaron la permanencia de los picos principales en ambos gráficos, lo que significa que la muestra es resistente al medio ya que no sufrió cambios en su fase cristalina, por lo que la variabilidad entre difractogramas se descarta al no existir una mutabilidad cualitativa en la posición de los picos a lo largo de la escala teta ( $\theta$ ) de un difractograma a otro (antes y después de la prueba). Es por ello que todo material que no sufriera cambios en su fase cristalina al exponerlo al medio ruminal, después

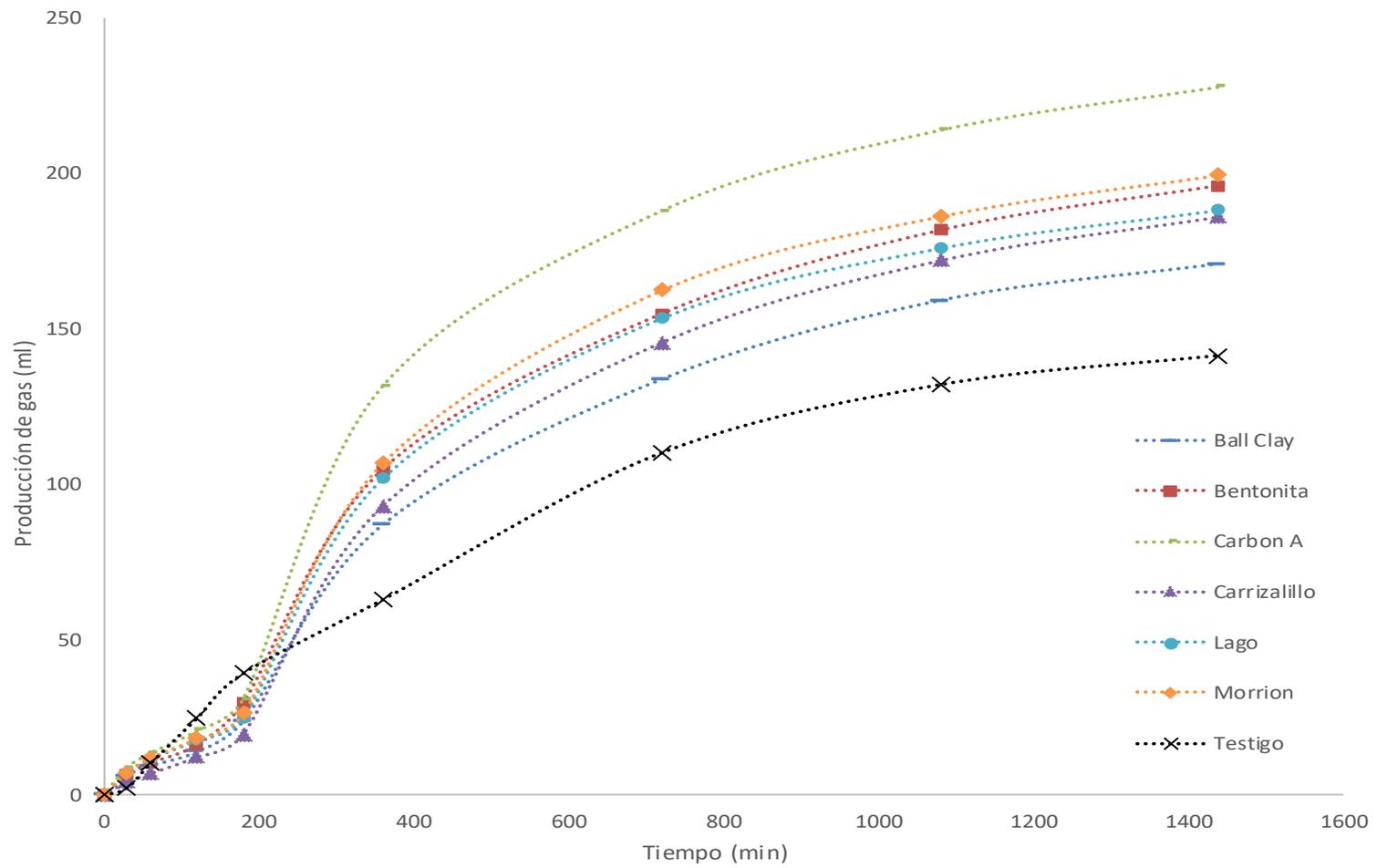


Gráfico 12. Resultados de la prueba 1 de adsorción de GEI en los aditivos preseleccionados

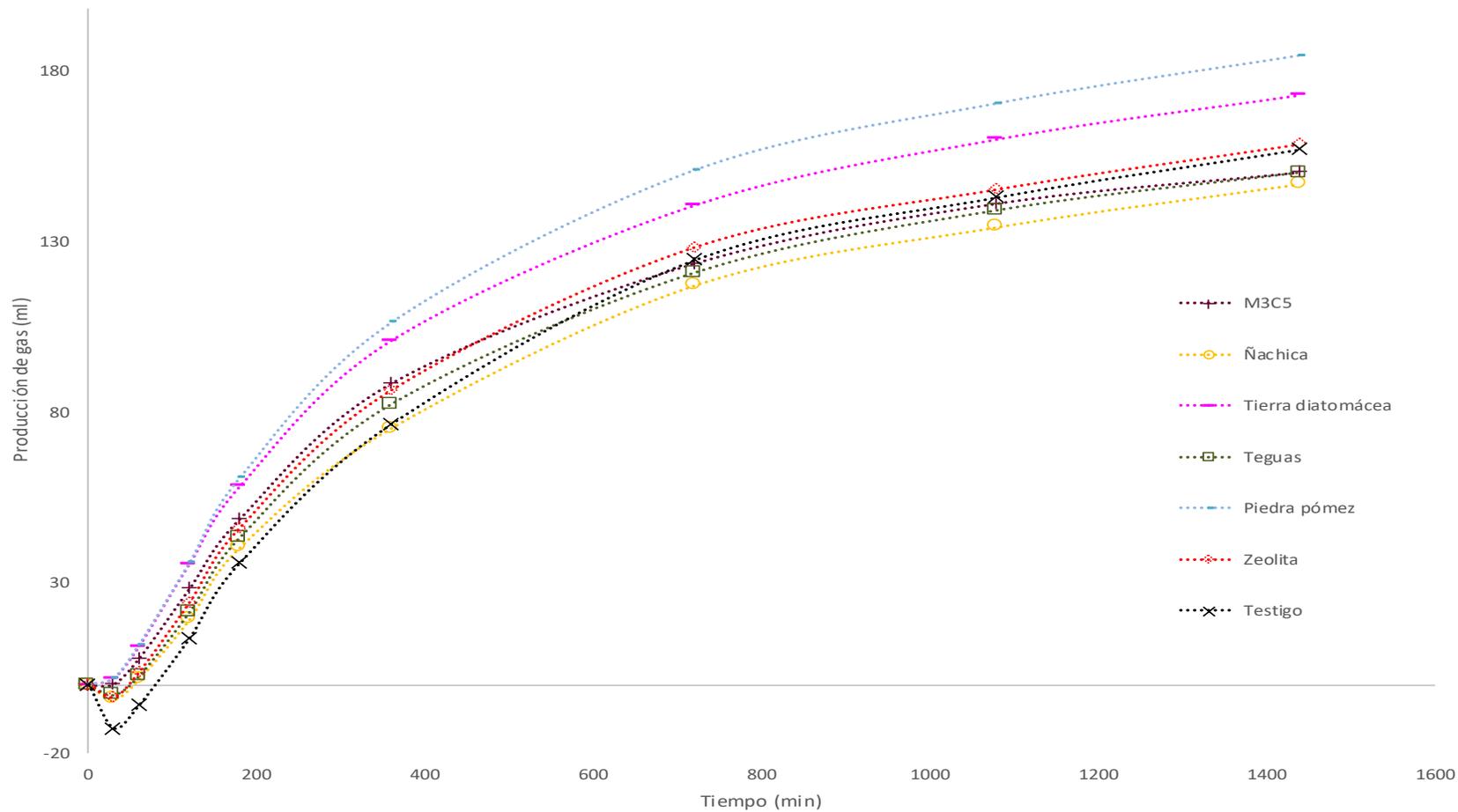


Gráfico 13. Resultados de la prueba de adsorción de GEI en los aditivos preseleccionados.

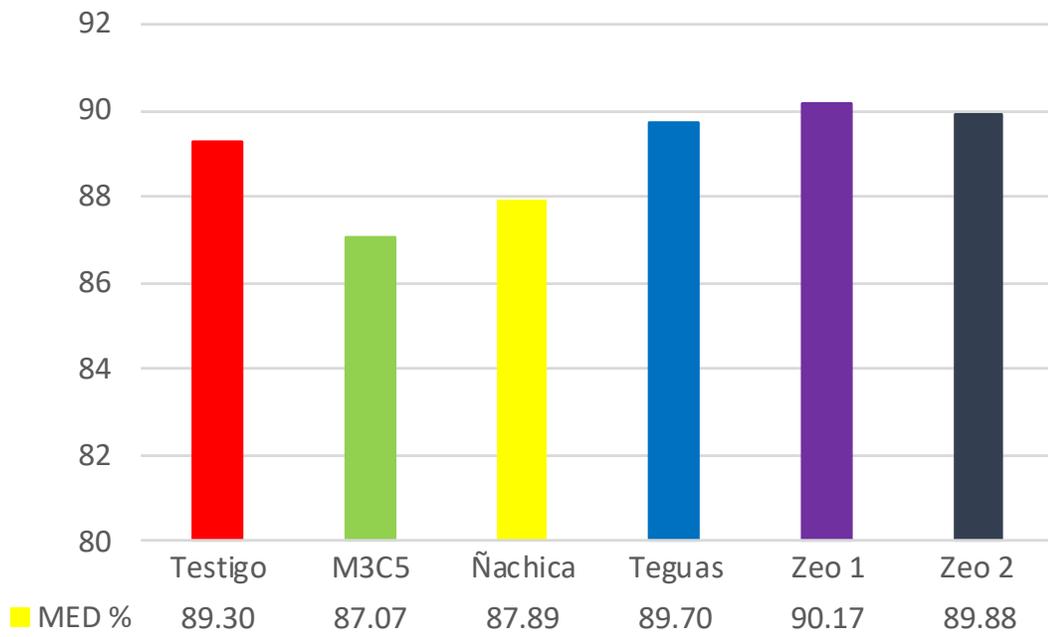
del experimento, se estima fuerte ante las condiciones dadas, por lo cual puede ser apto para continuar la investigación.

**Digestibilidad.** El objetivo de este procedimiento fue el de conocer si la presencia de los materiales porosos (arcillas y zeolitas) afectaban negativamente la digestibilidad. Se consideraron cinco tratamientos (M3C5, ñáchica, teguas, zeolita 1 y zeolita 2) y un testigo, como variable de respuesta (dependiente) al porcentaje de alimento digerido durante la fermentación *in vitro*.

En total se analizaron 66 observaciones correspondientes a los 5 tratamientos y el testigo, los tratamientos estaban integrados por 5 frascos cada uno con 2 sobres de alimento, mientras que el testigo estuvo integrado de 8 frascos y con la misma cantidad de sobres por frasco.

En el procedimiento del ANOVA se observó que para un índice de confianza del 95%, la suma de cuadrados del modelo (SSM) fueron iguales a la de los tratamientos (tipos SS I y SS III), lo que indica que existe una sola fuente de variación excluyendo al error, sin embargo, el coeficiente de determinación ( $R^2$ ) resultó ser pequeño, con 0.371, lo que significó que una baja proporción de los datos podían ser explicados. En el caso del valor de F se determinó que tenía una diferencia significativa al nivel de los tratamientos para un  $\alpha = 0.05$ , pues el valor de  $Pr > F$  producido fue de 0.0001 siendo considerablemente menor a 0.05, significando que por lo menos uno de los tratamientos cumple criterio de rechazo, es decir, que al menos uno de los tratamientos generó una respuesta media diferente al resto, por lo que la hipótesis nula se rechaza. Se determinaron además las medias y desviación estándar de los 5 tratamientos y del testigo para saber la variabilidad dentro de los tratamientos (Gráfico 14).

Gráfico 14. Medias del porcentaje de alimento digerido durante la prueba de digestibilidad.



Durante el análisis de comparación múltiple por el método de Dunnett se utilizaron las medias porcentuales (Gráfico 14) con un porcentaje de confiabilidad del 95% y un valor crítico de Dunnett de 2.62. La prueba arrojó que únicamente el tratamiento M3C5 manifestó diferencias significativas al cotejarlo con el testigo (Cuadro 10), presentando un índice de digestibilidad inferior al testigo y por consiguiente el que menor cantidad de alimento digirió. El resto de los tratamientos (ñachica, teguas, zeolita 1 y zeolita 2), obtuvieron índices de materia digerida similares a los del testigo (entre 87.89 y 90.17 %) por lo que podemos concluir que el aditivo (arcilla M3C5) al estar presente en el medio ruminal interfiere en el proceso de digestibilidad del experimento.

### **Estudio de Adsorción de Gases en los Minerales Naturales Porosos Durante la Digestión *in vitro***

**Eficiencia de materiales en la adsorción de gases.** Este experimento se realizó con los minerales que presentaron curvas con índices de producción de gas menores a la del testigo siendo las seleccionadas: ñachica, teguas, zeolita 1 y zeolita 2. Las arcillas mostraron curvas próximas a las del testigo al inicio de la fase experimental, pero cerca de las 8 horas del arranque, el testigo generó más gas que los materiales hasta que al final de la prueba los aventajaba por al menos 100 mL (Gráfico 15). Las zeolitas mostraron un perfil diferente al de las arcillas, ya que desde el inicio de la fermentación quedaron rezagadas de los demás tratamientos, alcanzando únicamente un 30% de la producción que se observó en el testigo.

Los resultados observados en el experimento muestran que los

Cuadro 10. Prueba de Dunnett aplicada en la prueba de digestibilidad

<b>Comparación entre tratamientos</b>	<b>Diferencia entre medias</b>	<b>Tratamiento con diferencias significativas</b>
M3C5 -Testigo	2.2327	Diferentes
Ñachica -Testigo	1.416	Igual
Teguas -Testigo	0.3986	Igual
Zeolita 1- Testigo	0.8713	Igual
Zeolita 2 - Testigo	0.5803	Igual

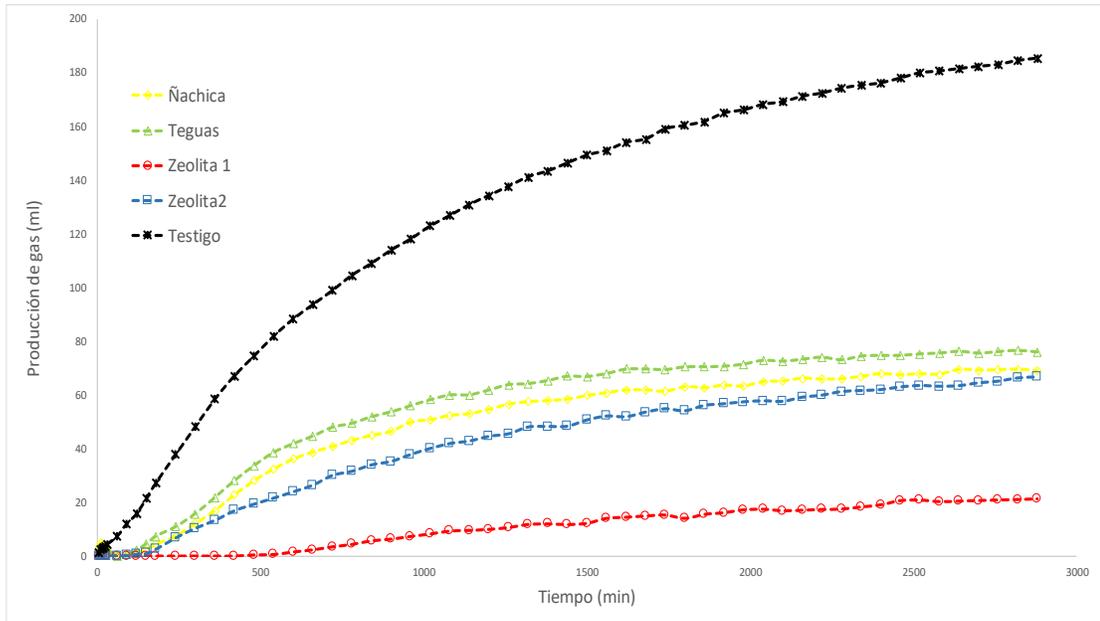


Gráfico 15. Prueba de adsorción de gases ruminales en los minerales naturales porosos.

materiales tienen una influencia directa en la producción de gas en la fermentación *in vitro*, pues tienden a mitigar la producción de GEI o mejor dicho, a tener un efecto adsorbente en los mismos, ya que tanto las arcillas y las zeolitas han mostrado eficiencia en experimentos con fines ambientales como lo demostraron Eba y colaboradores (2010), que removieron Mn (II) de forma exitosa en soluciones acuosas por medio de arcillas, también se usan para eliminar de sistemas Batch metales pesados como Ni (II), Zn (II) y Fe (II) además de ser agentes adsorbentes de bajo costo (El Maghrabi y Mikhail, 2014). En casos como el cromo hexavalente ( $\text{Cr}^{+6}$ ), las zeolitas han logrado eliminar hasta en un 92% la presencia de este metal de sistemas acuosos. Por su parte las zeolitas son utilizadas para remover amoníaco y ácido húmico de afluentes de agua y metales pesados como Cr, Zn, Pb, Cu, Mn, Fe, entre otros. Otros materiales zeolíticos pueden presentar capacidad de intercambio iónico para cationes (Margeta *et al.*, 2013). Es así como la literatura respalda los resultados logrados durante la digestión *in vitro*.

**Cromatografía de gases.** La cromatografía de gases consistió en la determinación de los gases presentes en los frascos una vez concluido el experimento de producción de gas *in vitro*. Los valores mostrados al finalizar la prueba, presentaron coherencia entre sí, ya que todos los tratamientos mostraron valores similares en cuanto a la relación porcentual de los GEI ( $\text{CH}_4$ - $\text{CO}_2$ ) emitidos durante la digestión, excepto la zeolita 1 tuvo un porcentaje de  $\text{CO}_2$  con 72.1 %, sin embargo, no se encontró literatura que describiera como pernicioso este fenómeno. Únicamente el testigo de las zeolitas detectó la

presencia de H<sub>2</sub> con un valor de 0.5%. Para metano el mayor porcentaje se vio en zeolita 2 (33.4%), y el más bajo en zeolita 1 (27.8%), el resto de los tratamientos resultaron con; 31.7, 30.4, 30.5 y 30.0% (ñachica, teguas, testigo A y testigo Z, respectivamente). En cuanto al CO<sub>2</sub>, el menor valor fue para zeolita 2 (66.6%) y el resto de los ejemplares estuvieron en un rango de 30 y 32.4 % (Gráfico 16). La mayoría de los tratamientos mantuvo CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> ruminal como los mencionan Oliviera y colaboradores en 2013, pues los valores oscilan entre 30 a un 40% de metano, 60% dióxido de carbono, mientras que las concentraciones de nitrógeno, ácido sulfhídrico, hidrógeno y oxígeno pueden ser variables. La excepción a la regla en el experimento fue la muestra de zeolita 1 que presentó un porcentaje inferior al valor mínimo permisible, pudiendo ser consecuencia de la eficiencia del material como adsorbente o en su defecto la afección de la relación acetato: propionato.

### **Estudio de Desorción de Gases en los Minerales Naturales Porosos de la Prueba *In Vitro***

**Prueba de desorción de gases.** Los perfiles cromatográficos de la prueba de desorción realizada a los minerales (arcillas y zeolitas) al estar expuestos a los gases ruminales durante la fermentación *in vitro* se muestran en Cuadro 11. La cromatografía de gases se realizó con el objetivo de detectar la presencia de metano, dióxido de carbono e hidrógeno durante la prueba de la desorción y determinar si los materiales alojaban dichos gases en su estructura. En la arcilla ñachica la liberación del metano finalizó a los 70°C, presentando el mayor índice de desorción a los 50°C con; 0.002 mg. En el caso de teguas, expuso un perfil de desorción discontinuo, ya que presentó

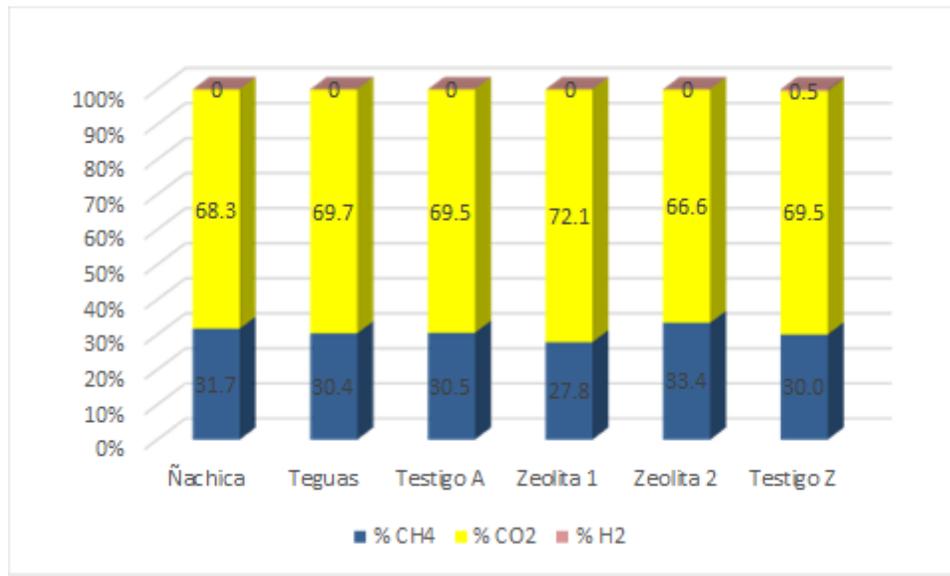


Gráfico 16. Resultados de la determinación de gases adsorbidos por los minerales naturales porosos, mediante cromatografía de gases.

Cuadro 11. Cantidad de gases ruminales (GR) obtenidos durante la desorción

Muestra	GR (mg/ml)	Temperatura °C								
		40	45	50	55	60	65	70	75	80
Ñachica	CH <sub>4</sub>	0.001	0.001	0.002	0.001	ND	0.001	0.001	ND	ND
	CO <sub>2</sub>	ND	0.024	0.03	0.025	0.018	0.031	0.022	0.008	ND
	H <sub>2</sub>	0.001	0.039	0.039	0.056	0.001	0.012	0.03	0.042	0.044
Teguas	CH <sub>4</sub>	0.001	0.001	0.002	ND	0.002	0.001	0.001	ND	0.003
	CO <sub>2</sub>	0.001	0.016	0.018	0.024	0.038	0.05	0.049	0.079	0.053
	H <sub>2</sub>	0.041	0.040	ND	0.008	0.007	0.004	0.006	0.014	0.01
Zeolita 1	CH <sub>4</sub>	ND	0.004	0.003	ND	ND	0.003	0.001	ND	ND
	CO <sub>2</sub>	ND	0.008	0.006	0.016	0.01	0.001	0.025	0.023	0.022
	H <sub>2</sub>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Zeolita 2	CH <sub>4</sub>	ND	ND	0.002	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	CO <sub>2</sub>	0.002	0.01	0.011	0.01	0.01	0.013	0.012	0.012	ND
	H <sub>2</sub>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

0.002 mg de metano a los 50 y 60°C, mientras que a los 55°C no se detectó presencia (ND) y con el valor más alto de 0.003 mg a los 80°C. En la zeolita 1 el escape se dio de forma intermitente pues se detectó metano a los 45, 50, 65 y 70 °C, mientras que a los 55, 65, 75 y 80°C no hubo señal (ND) en la cromatografía y fue a una temperatura de 45 °C en donde se presentó la mayor cantidad del gas con 0.004 mg. La zeolita 2 presentó únicamente a los 50°C desorción de metano con 0.002 mg.

Los cromatogramas de las zeolitas 1 y 2 en todas las temperaturas carecieron de señal en cuanto a hidrógeno se refiere, mientras que el valor de desorción más alto lo presentó ñachica a los 55°C con 0.056 mg. Teguas liberó la mayor cantidad del gas adsorbido en las dos primeras temperaturas del experimento (40 y 45°C) para luego descender de forma considerable entre los 50 y 70°C, logrando un incremento en los gases desorbidos en las dos últimas temperaturas.

La mayor presencia de dióxido de carbono durante la prueba de desorción se presentó en la zeolita 1, mientras que teguas obtuvo índices inferiores teniendo como máximo 0.023 y 0.079mg. Ñachica y zeolita 2 desorbieron hasta los 75°C y el valor máximo de dióxido de carbono lo lograron a los 65°C con 0.031 y 0.013mg.

La desorción fue más efectiva para el dióxido de carbono que para el resto de los gases, esto se puede atribuir a que fue el gas que más se generó durante la digestión, sin embargo, otro factor importante que se debe considerar es la afinidad que tiene con la superficie adsorbente, en este caso,

el dióxido de carbono suele poseer más afinidad que el metano y el hidrógeno por poseer un momento cuadrupolar (Yang, 2003), además el metano tiende a desorberse en tiempos más cortos que el dióxido de carbono mientras que el hidrógeno suele incrementar su capacidad de adsorción de acuerdo a la presencia de microporos en el adsorbente, en este caso todos los ejemplares presentan poros de tamaño medio es decir estructuras mesoporales, por lo que se asume que la cantidad de hidrógeno adherido a los materiales fue próxima a cero por dicho motivo la desorción observada en esta parte del experimento fue muy baja (Byun, *et al*, 2017). El metano pudo haberse liberado antes de realizar la prueba de desorción por mantenerse adherido a las superficies por tiempos más cortos que el dióxido de carbono. Otra de las ventajas que presenta el dióxido de carbono es que su adsorción sucede a bajas presiones en comparación con el metano, lo cual también pudo haber sido definitivo en esta prueba (Gatica *et al*, 2016). Otra observación que complementa a este estudio es que en experimentos realizados con estos dos gases como mezclas binarias ( $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ ) los resultados siguen las mismas tendencias (Sun, *et al*, 2015).

**Análisis termogravimétrico (TG).** El TG se realizó como una prueba que complementarían los resultados obtenidos durante las cromatografías de la desorción. En la desorción se caracterizó a los gases que se liberaron al exponer los materiales a diferentes temperaturas por un tiempo determinado, en el TG se estimó la pérdida de peso al exponer los materiales a una atmósfera controlada durante un proceso programado de temperatura hasta alcanzar peso constante. Las figuras 17 a la 20 muestran el comportamiento

del análisis termogravimétrico de los ejemplares después de la prueba de adsorción. El peso constante de los ejemplares ñachica y teguas se presentó entre los 75 y 80°C, en cambio, las zeolitas estabilizaron el peso a temperaturas más cercanas a los 100 °C. Para la zeolita 2 presentó esta tendencia hasta los 100°C mientras que la zeolita 1 manifestó aun una ligera caída de masa cerca de los 100°C. La arcilla, teguas tuvo una desorción máxima a los 57.73 °C, con una pérdida del 30% de su masa, ñachica fue la que menos merma en peso presentó con solo el 22.73%, su desorción máxima se dio a los 53.03°C. Las zeolitas 1 y 2 liberaron la mayor cantidad de masa a los 67.41 y 76.36°C respectivamente, siendo además los ejemplares que mayor peso perdieron, pues la zeolita1 liberó el 50.30% mientras que la zeolita 2 apenas mantuvo alrededor de un tercio de su masa inicial, ya que perdió el 71.21%.

Si se analizan en conjunto los resultados de las pruebas de desorción y el análisis termogravimétrico (TG), podemos observar como en ambos estudios los especímenes arcillosos (ñachica, teguas), sufrieron la mayor pérdida de peso a temperaturas similares, es decir, alrededor de los 80°C. En las zeolitas, el gráfico expresó el peso constante muy cercano a los 100°C, coincidiendo con el hecho de que la prueba de desorción mostró mayor cantidad de CO<sub>2</sub> para estos materiales. En este caso podemos decir que la pérdida de masa que se dio en estos minerales naturales porosos, fueron principalmente gases ya que el agua es un fluido cuyo punto de evaporación se da alrededor de los 100°C.

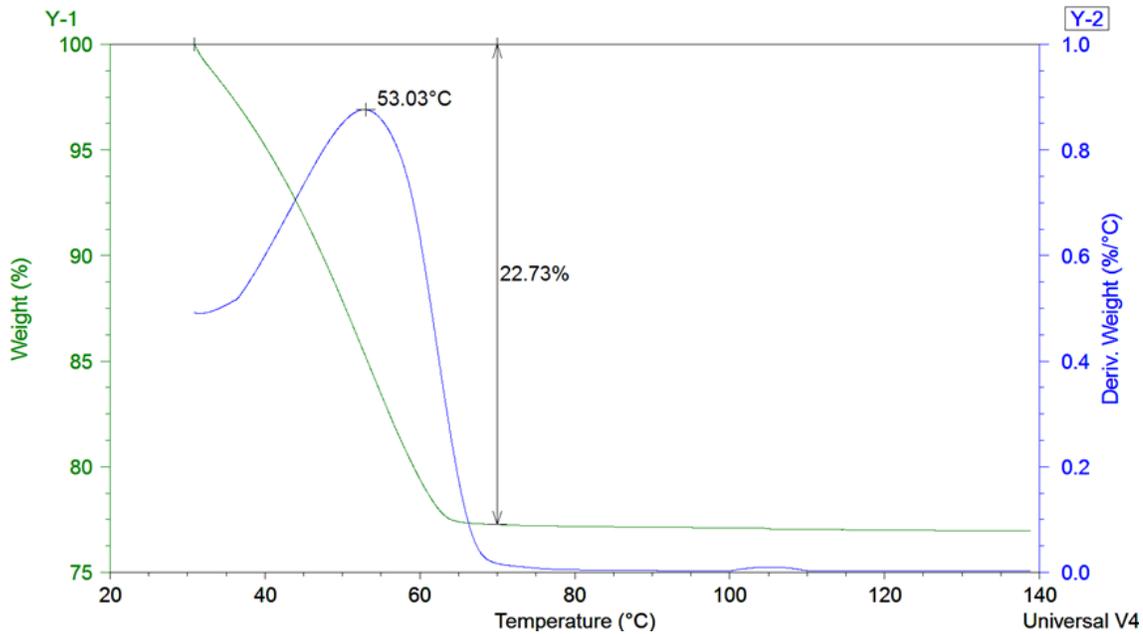


Figura 17. Análisis termogravimétrico de la muestra Ñachica.

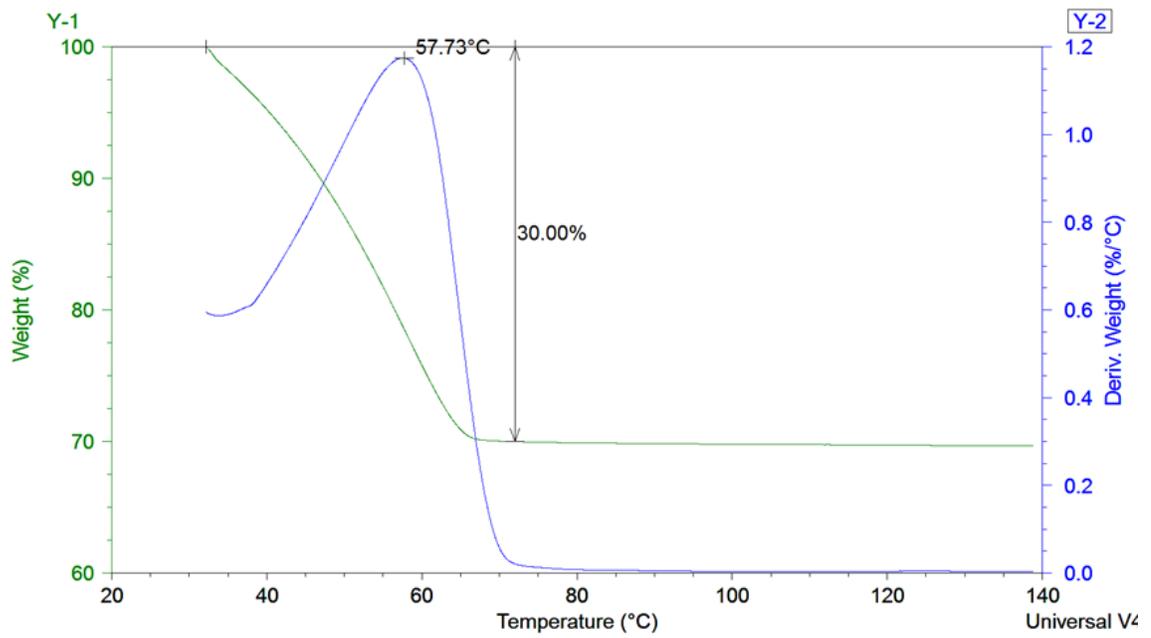


Figura 18. Análisis termogravimétrico de la muestra Teguas.

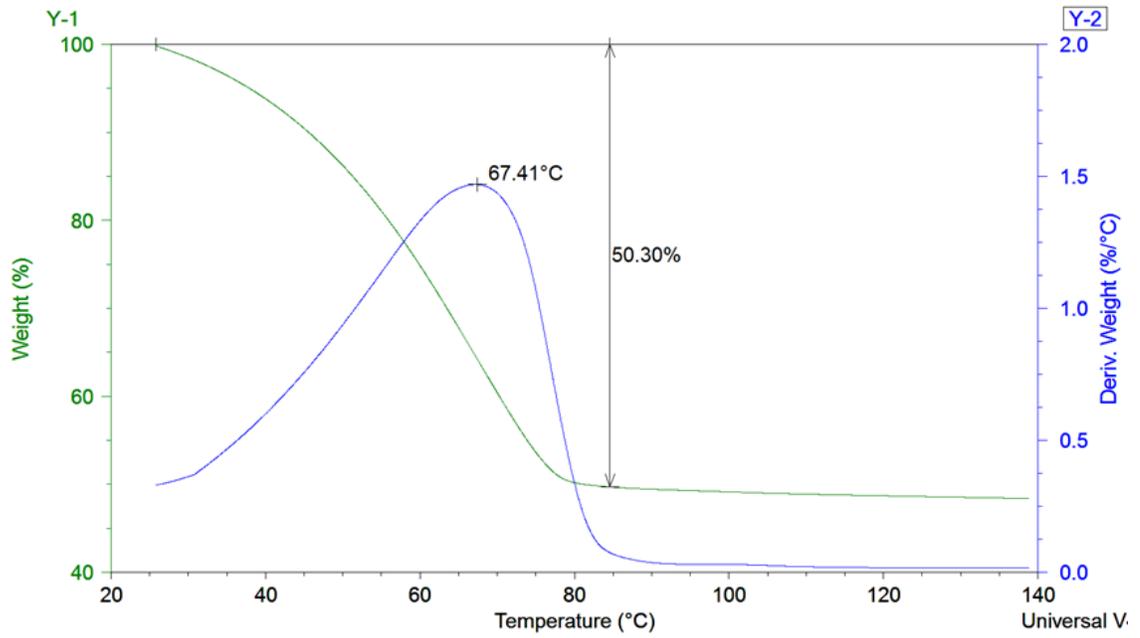


Figura 19. Análisis termogravimétrico de la muestra Zeolita 1.

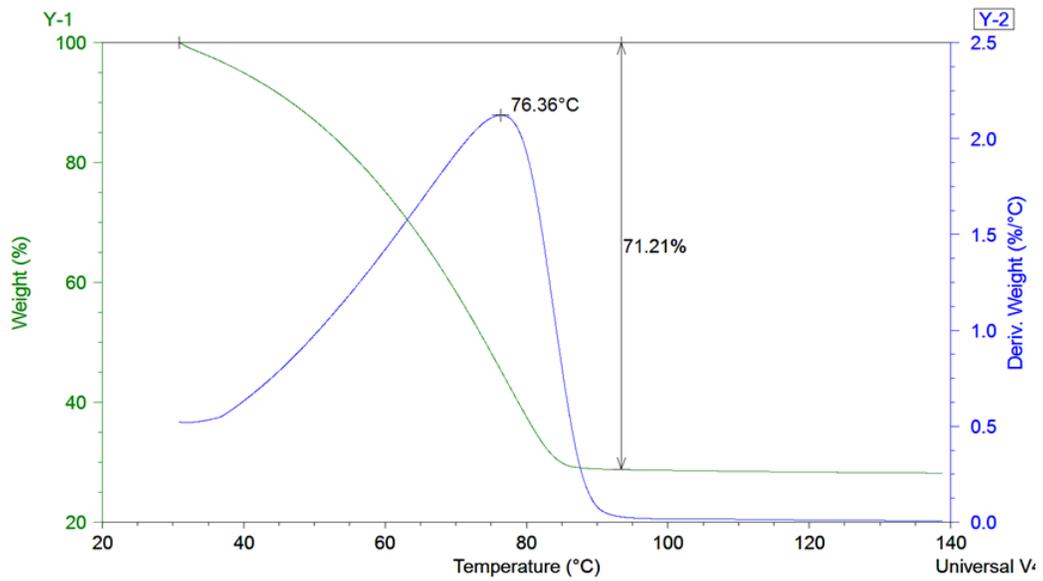


Figura 20. Análisis termogravimétrico de la muestra Zeolita 2.

## **Estimación del volumen de gas adsorbido por el mineral natural**

**poroso.** Se calculó la capacidad de adsorción real de cada mineral utilizando la ecuación general de los gases y considerando la pérdida de peso de los minerales naturales porosos durante el análisis termogravimétrico (Cuadro 12), se estimó la última lectura de la presión acumulada del experimento y la proporción de los gases de efecto invernadero en ese mismo instante, así, como la diferencia de los mililitros de producción de gas entre los tratamientos y el testigo. El gas ausente en la atmósfera ruminal se asume adsorbido en la superficie porosa de los minerales, por ello, el testigo presenta mayores índices de producción de gas que los tratamientos.

La zeolita 2 presentó mayor capacidad real con 275.2236 ml/g, seguida de la zeolita 1 con 238.3423 ml/g, mientras que ñachica y teguas tuvieron valores menores a los 100 ml/g con 77.0988 y 97.3924. En el caso de teguas la cantidad de gas producto de la diferencia de producción de gas entre el testigo y el tratamiento (109.396833 ml), estuvo muy cerca del valor de capacidad real de gas adsorbido (ml) por gramo de mineral, lo que significa que el gas inexistente en la atmósfera ruminal fue adsorbido casi en su totalidad por la arcilla durante el experimento. Para la zeolita 1 y zeolita 2, la alta capacidad real de adsorción calculada, le permitió atrapar todo al gas carente en la fase gaseosa de los frascos que conformaban lo tratamientos. Para ñachica, se dio un déficit en el fenómeno de adsorción, pues no adsorbió la totalidad del gas que se supone debió capturar en la superficie, lo que puede deberse a la variabilidad del experimento (incluso en los testigos) y puesto que no se cuenta con un flujómetro que mida analíticamente la cantidad exacta de

Cuadro 12. Capacidad real de gas adsorbido por los minerales naturales porosos.

<b>Mineral</b>	<b>Diferencia de producción de gas (ml) entre el Testigo y el mineral</b>	<b>Capacidad real de gas adsorbido (g)</b>	<b>M (g/mol)</b>	<b><math>\rho</math> (g/ml)</b>	<b>Capacidad real de gas adsorbido (ml gas/g mineral)</b>
Ñachica	116.451042	0.2273	35.124	0.0029482	77.0988
Teguas	109.396833	0.3000	35.488	0.0030803	97.3924
Zeolita 1	164.150360	0.5030	36.174	0.0021104	238.3423
Zeolita 2	118.869968	0.7120	34.584	0.2587350	275.2236

gas que se libera cada vez que se alcanzan los 2 psi en los frascos esta diferencia puede deberse a que hace falta una cuantificación real de los ml de gas durante los experimentos.

### **Análisis Estadístico**

Los modelos seleccionados se corrieron en SAS (9.1.3) por un procedimiento no lineal (PROC NLIN) en donde se determinó cuál de ellos representaba mejor la base de datos experimental de los tratamientos y testigos, considerando el CME, AIC y  $R^2$  como los criterios de ajuste.

Primero se evaluaron los datos en bruto registrados por el software, los cuales, eran las presiones acumuladas de los frascos durante el experimento en unidades PSI. Una segunda evaluación se realizó al convertir los datos brutos a volumen de gas, así como un comparativo entre los minerales naturales porosos para determinar si, presentaban diferencias significativas.

Las evaluaciones consistieron en definir un modelo de ajuste para cada conjunto de datos (datos brutos, volumen de gas y comparación de los tratamientos) y verificar si existían diferencias significativas entre las variables descritas.

El Cuadro 13. muestra los resultados de los criterios seleccionados para elegir el modelo que mejor se adapta para el conjunto de los datos en bruto de presión acumulada, en donde se observa que el valor de AIC (akaike) tuvo los valores más bajos fueron para los modelos de Brody y Orskov considerado son los que mayor bondad ajuste presentan. En el caso del coeficiente de determinación ( $R^2$ ) los productos fueron variados como en el caso de Groot, que presentó los coeficientes de determinación de más del 95% en los

Cuadro 13. Resultados de los criterios utilizados para la selección del modelo no lineal en presión acumulada

Modelo	CME	AIC	R <sup>2</sup>	CME	AIC	R <sup>2</sup>	CME	AIC	R <sup>2</sup>
	NACHICA			TEGUAS			TESTIGO A		
Brody	2.431	2562.8	0.966	3.206	3359.1	0.964	6.305	4246.5	0.709
Gompertz	2.509	2653.0	0.965	3.268	3414.3	0.963	6.446	4297.5	0.954
Groot	2.396	2520.5	0.966	3.158	3316.0	0.965	6.263	4231.1	0.955
Logístico	2.680	2843.4	0.962	3.437	3559.7	0.962	6.663	4373.6	0.952
Orskov	2.431	2562.8	0.811	3.206	3359.1	0.786	6.305	4246.5	0.709
V Bertalanffy	2.449	2583.3	0.965	3.213	3365.8	0.964	6.376	4026.1	0.954
	ZEOLITA 1			ZEOLITA 2			TESTIGO Z		
Brody	1.083	232.9	0.811	28.215	9622.8	0.641	7.698	6304.8	0.929
Gompertz	1.686	1508.4	0.706	28.371	9638.6	0.639	7.856	6351.5	0.927
Groot	5.040	4661.8	0.120	78.438	12567.5	0.001	107.700	12384.2	5.26E.5
Logístico	1.741	1601.3	0.696	28.566	9658.4	0.636	8.106	6423.9	0.925
Orskov	1.083	232.9	0.734	28.215	9622.8	0.282	7.698	6304.8	0.717
V Bertalanffy	1.564	1292.6	0.727	28.300	9631.4	0.639	7.774	6327.4	0.928

tratamientos correspondientes a las arcillas (ñachica, teguas y el testigo A), sin embargo, para la zeolita 1, zeolita 2 y el testigo obtuvo como máximo un 12% (zeolita 1) siendo baja la proporción de la variabilidad total de la variable dependiente de los tratamientos con respecto a su media que el modelo puede explicar.

De forma global, nuevamente Brody reflejó los mejores valores en toros los tratamientos minerales, con un intervalo entre 64 y 96 %, en este caso representa una cuantiosa explicación a los datos que se analizaron, ya que, entre más cerca esté  $R^2$  del 100%, la covariable mayor posibilidad tiene de estar relacionada con la variable de respuesta.

Para el cuadrado medio del error, los modelos usados muestran en general un índice similar para cada tratamiento, además sus valores son bajos lo que los sitúa cerca de la media del error significando que los errores presentes en el experimento se pueden considerar como bajos por lo que los modelos usados presentaron precisión al ajustarse a los datos. Los tratamientos compuestos por las arcillas mostraron valores homogéneos en todos los modelos, es decir, ñachica de 2.43 a 2.68, teguas con un intervalo de 3.16 a 3.44 y el testigo A entre 6.26 y 6.66 (Cuadro 13), sin embargo, el testigo Z presentó un CME muy alto en al aplicar la ecuación Groot con 107.70 en comparación con el resto de los modelos cuyo valor más alto fue de 8.11 (logístico), de igual forma la zeolita 1 y la zeolita 2 explican este fenómeno con un alto valor en Groot que al confrontarlo con el resto de los modelos, se observa diferentes (Cuadro 13).

Siendo el AIC determinante en la selección del modelo, se tomaron en cuenta los valores más bajos de este criterio en cada tratamiento, ya que entre

menor sea esta estimación, serán menos las modificaciones de ajuste del modelo con respecto a la base de datos. En este caso Brody, fue el que arrojó los valores más bajos, como en el caso de la zeolita 1, zeolita 2 y el testigo Z.

Para finalizar y definir el modelo se complementaron los criterios analizados siendo el modelo con mejor ajuste el de Brody el que obtuvo los mejores índices en  $R^2$ , AIC y CME (Cuadro 14).

Un detalle observado durante el análisis fue que los valores de AIC y CME fueron iguales entre Brody y Orskov (Cuadro 13), sin embargo, los coeficientes de determinación que Orskov obtuvo en general fueron más bajos en especial para la zeolita 2 en el que apenas alcanzó un 28%, por lo que se descartó para un análisis posterior.

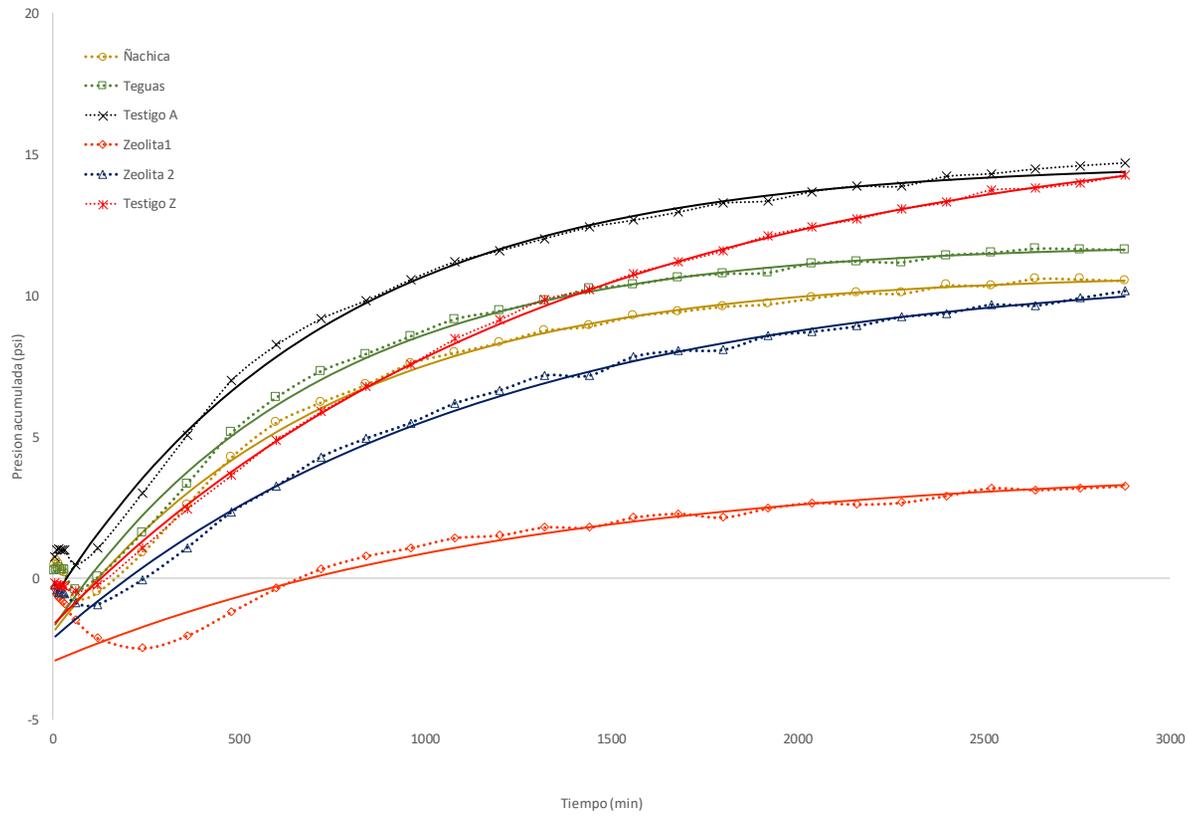
Para aplicar el modelo de ajuste Brody a la base de datos, se utilizaron los coeficientes de regresión  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , de cada unidad o frasco que son los valores utilizados por la ecuación que representan o que reproducen el comportamiento de los datos experimentales. Brody es un modelo no sigmoideal que no puede derivar valores en los que se considera el punto de inflexión por lo que índices referentes a este criterio están ausentes (Domínguez, 2013). En la digestión *in vitro* del experimento; “ $a$ ” es la presión acumulada para un tiempo “ $t$ ”, “ $b$ ” es una medida de ajuste que establece que “ $y \neq 0$ ” o “ $t \neq 0$ ”, mientras que “ $c$ ” estima la producción de gas. Los valores arrojados por modelo los para “ $a$ ” y “ $b$ ” fueron diferentes para todos los tratamientos en ambos modelos, mientras que “ $c$ ” se calculó igual para ambos modelos (Martínez, 2014).

Se elaboraron las curvas de la presión acumulada del modelo y la de los datos experimentales (Gráfico 17), al sobreponer las dos curvas se puede

Cuadro 14. Resultados de los coeficientes de regresión y criterios de ajuste del modelo Brody.

	Nachica	Teguas	Testigo A	Zeolita 1	Zeolita 2	Testigo Z
Item	Brody					
a	10.774	11.843	14.694	3.987	11.035	16.333
b	1.178	1.147	1.0496	1.741	1.193	1.099
c	0.00136	0.00144	0.00135	0.000802	0.000879	0.000747
CME	2.431	3.206	6.305	1.083	28.215	7.698
AIC	2562.768	3359.092	4246.547	232.904	9622.765	6304.754
R <sup>2</sup>	0.966	0.964	0.709	0.811	0.641	0.929

Gráfico 17. Comparación entre la curva generada por presión acumulada por el modelo de ajuste Brody y la experimental.

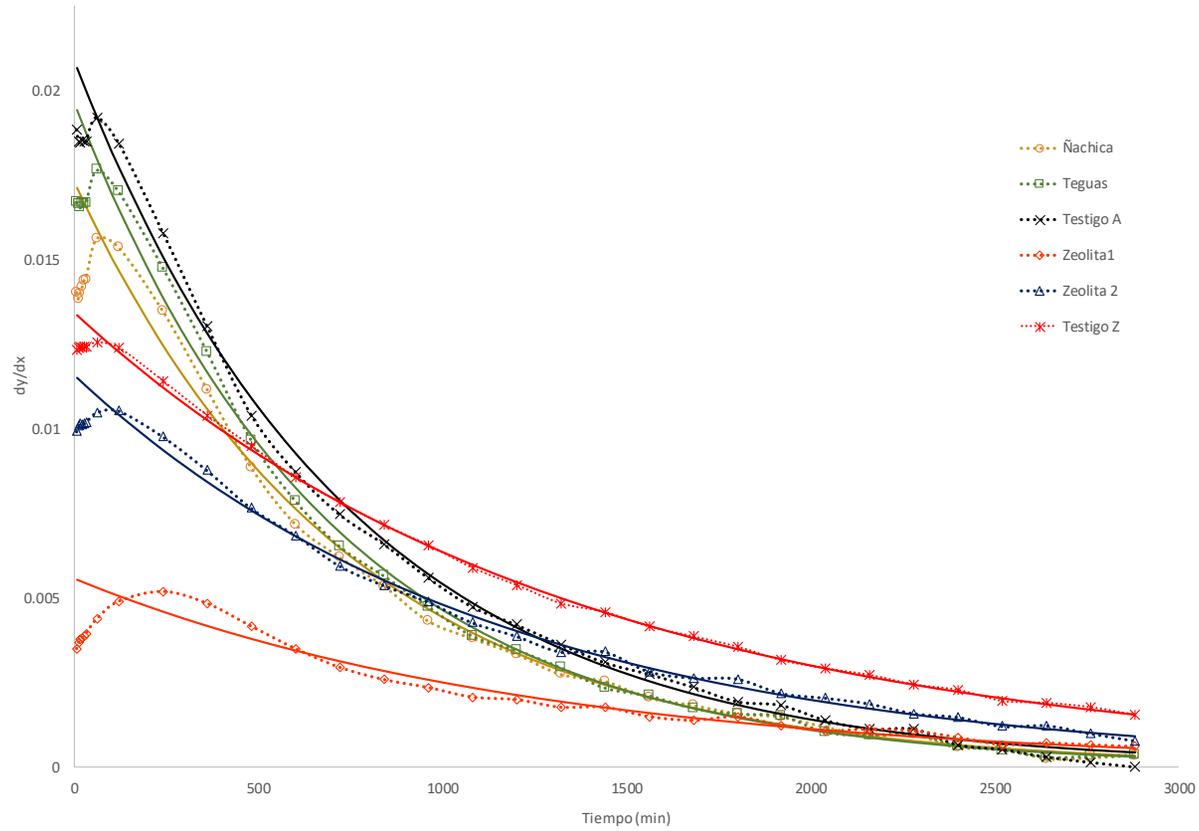


Línea punteada con marcador corresponden a los valores experimentales de cada mineral  
Línea continua datos del modelo calculados para cada mineral

observar que en un inicio el modelo sobreestima el valor de los datos del ensayo en todos los minerales y los testigos, para ñachica y teguas subestima los datos a partir de los 450 minutos, para zeolita 1 y zeolita 2 sucede lo mismo a partir del minuto 600 aproximadamente, en el caso del testigo de las arcillas (Testigo A) entre el minuto 480 y el 840 el modelo presentó valores inferiores a los que se generaron en el experimento y son sobreestimados a partir del minuto 2400 hasta concluir la prueba (2880 minutos), finalmente para el testigo de las zeolitas (Testigo Z) el modelo presentó valores inferiores a los producidos entre los minutos 1080 al 1320.

Otra evaluación que se realizó con el modelo de Brody fue la velocidad (Gráfico 18), es decir, el incremento de la presión acumulada en los tratamientos y testigos por unidad de tiempo durante el experimento. En todos los minerales la velocidad predicha por el modelo se asemejó a la que presentaron los datos del ensayo, a excepción de la etapa inicial en la que la velocidad tuvo comportamiento atípico pues inicio con un incremento y después de un tiempo empezó el declive, el mineral en el que ésta etapa se prolongó más, fue el de la zeolita 1 pues el punto máximo de la velocidad se presentó en el minuto 240 a diferencia del valor máximo dado por la ecuación que se situó en el arranque del experimento. Las velocidades de los minerales y del modelo presentaron tendencias similares hasta el último minuto evaluado. En el caso del testigo A, la velocidad final (minuto 28820) fue aproximadamente 250 veces más baja que la que el modelo calculó, siendo la que mayor diferencia obtuvo como se observa en el Gráfico 18.

Gráfico 18. Comparación entre la curva de velocidad generada por el modelo de ajuste Brody y la experimental.



Línea punteada con marcador corresponden a los valores experimentales de cada mineral  
Línea continua datos del modelo calculados para cada mineral

Algo que se debe resaltar, es que los valores de la presión acumulada máximos durante el experimento se presentaron cuando la velocidad alcanzó su tasa mínima, es decir cuando más próxima estuvo a cero, sin embargo, en los 2880 minutos no se alcanzó el valor asintótico en la curva de crecimiento pues, aunque la velocidad se redujo considerablemente el cero nunca representó el cero ( $dy/dx=0$ ).

Los coeficientes de regresión se analizaron estadísticamente por medio de un ANAVA para evaluar el ajuste del modelo. El estudio consistió en un PROC GLM en el que se compararon los coeficientes de regresión de las unidades experimentales (a, b, c) para un índice de confianza del 95%.

Para el modelo de Brody la suma de cuadrados del modelo (SSM) fue a la de los tratamientos (tipo SS I y SS III) con 1501.7833, lo que indica que hay una sola fuente de variación la cual excluye al error, el coeficiente de determinación ( $R^2$ ) mostró que más de la mitad de los datos (56.086%) pueden ser explicados. Para el valor de F se concluyó que si había diferencias significativas entre los coeficientes de regresión pues obtuvo un valor de 0.0006 siendo en este caso  $Pr > F$ , esto indica que el modelo usado se ajusta óptimamente a los datos experimentales.

Posteriormente se evaluaron los resultados de presión acumulada de los por el análisis de comparación múltiple de Dunnett, para determinar si alguno de de los tratamientos mostraba diferencias significativas con respecto al testigo para un valor de confianza del 95%. Como resultado se obtuvo que todos los tratamientos (ñachica, teguas, zeolita 1 y zeolita 2) se comportaron

diferente al testigo, es decir, que la presión registrada en los tratamientos fue considerablemente inferior a la generada por el testigo (Cuadro 15).

Bajo los mismos criterios y procedimientos se analizaron los datos obtenidos al convertir la presión acumulada en ml de gas, con el objetivo de observar si la variable de respuesta presentaba tendencias similares como datos brutos y como ml de gas. El Cuadro 16 muestra los resultados de los criterios seleccionados para elegir el modelo que mejor se adapta al conjunto de los datos en ml de gas. En este caso el mejor valor de akaike se observó en el modelo de Groot, pues presentó el valor más bajo en cuatro de los tratamientos, por lo que pudo considerarse como el que mayor bondad de ajuste presentó de acuerdo a ese criterio. Para el coeficiente de determinación ( $R^2$ ) el mineral ñachica fue el que arrojó los valores más altos con respecto a otros tratamientos pues alcanzó más de 80% en todos los modelos aplicados, contrario a esto, el mineral, zeolita 2 tuvo los índices menores al aplicar las 6 ecuaciones. Los resultados por modelo arrojaron que el de Groot y el de Von Bertalanffy presentaron mayores coeficientes de determinación con el 66.94 y 66.89%, respectivamente, por lo que se considera que tuvieron la más alta proporción de la variabilidad total de la variable dependiente con respecto a su media que pueden ser explicados por la variable independiente pues entre más próximo esté este coeficiente al 100% mayor será la cantidad de datos que pueden ser explicados por la covariable y mayor posibilidad de estar relacionada con la variable de respuesta.

Cuadro 15. Resultados del ANOVA y la prueba de Dunnett en Presión acumulada para el modelo de Brody.

<b>SCM</b>	<b>CME</b>	<b>Pr&gt;F</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
1501.7833	375.446	0.0006	0.5608
<b>Tratamiento comparado con el testigo</b>	<b>Diferencias entre medias</b>	<b>Tratamientos con diferencias significativas</b>	
Teguas	-12.709	Diferente	
Zeolita 2	-13.345	Diferente	
Ñachica	-13.764	Diferente	
Zeolita 1	-20.538	Diferente	

Cuadro 16. Resultados de los criterios utilizados para la selección del modelo no lineal

Modelo	CME	AIC	R <sup>2</sup>	CME	AIC	R <sup>2</sup>	CME	AIC	R <sup>2</sup>
	NACHICA			TEGUAS			TESTIGO		
Brody	2774.00	18270.18	0.8749	99.95	13265.31	0.9997	136.20	14156.75	0.9645
Gompertz	2798.30	18290.35	0.8738	101.00	13294.44	0.9667	137.90	14192.96	0.9641
Groot	2272.80	18269.18	0.8749	97.38	13190.46	0.9999	133.90	14107.23	0.9651
Logístico	2828.20	18314.84	0.8724	106.70	13452.53	0.9648	144.50	14326.63	0.9623
Orskov	2774.00	18270.18	0.4788	99.95	13265.31	0.8071	136.20	14156.75	0.7836
V Bertalanffy	2788.50	16394.09	0.8742	99.24	13244.87	0.9673	135.90	14151.22	0.9646
	ZEOLITA 1			ZEOLITA 2					
Brody	32.35	10017.06	0.6250	1105.2	20186.33	0.2627			
Gompertz	31.77	9964.34	0.8465	1107.8	20193.13	0.6685			
Groot	31.65	9953.61	0.8470	1104.8	20185.41	0.6694			
Logístico	32.38	10019.50	0.8435	1112.6	20205.69	0.6670			
Orskov	32.35	10017.06	0.6250	1105.2	20186.33	0.2627			
V Bertalanffy	31.60	9948.87	0.8473	1106.3	20189.17	0.6689			

En el caso del cuadrado medio del error, todos los modelos obtuvieron valores semejantes intragrupalmente o por tratamiento, siendo los más bajos los de la zeolita 1 con valores cercanos a 32, prediciendo que se sitúa cerca de la media del error por lo que se considera que los modelos son precisos, en cambio en el testigo fue donde se presentaron los índices más altos (entre 2200 y 2800).

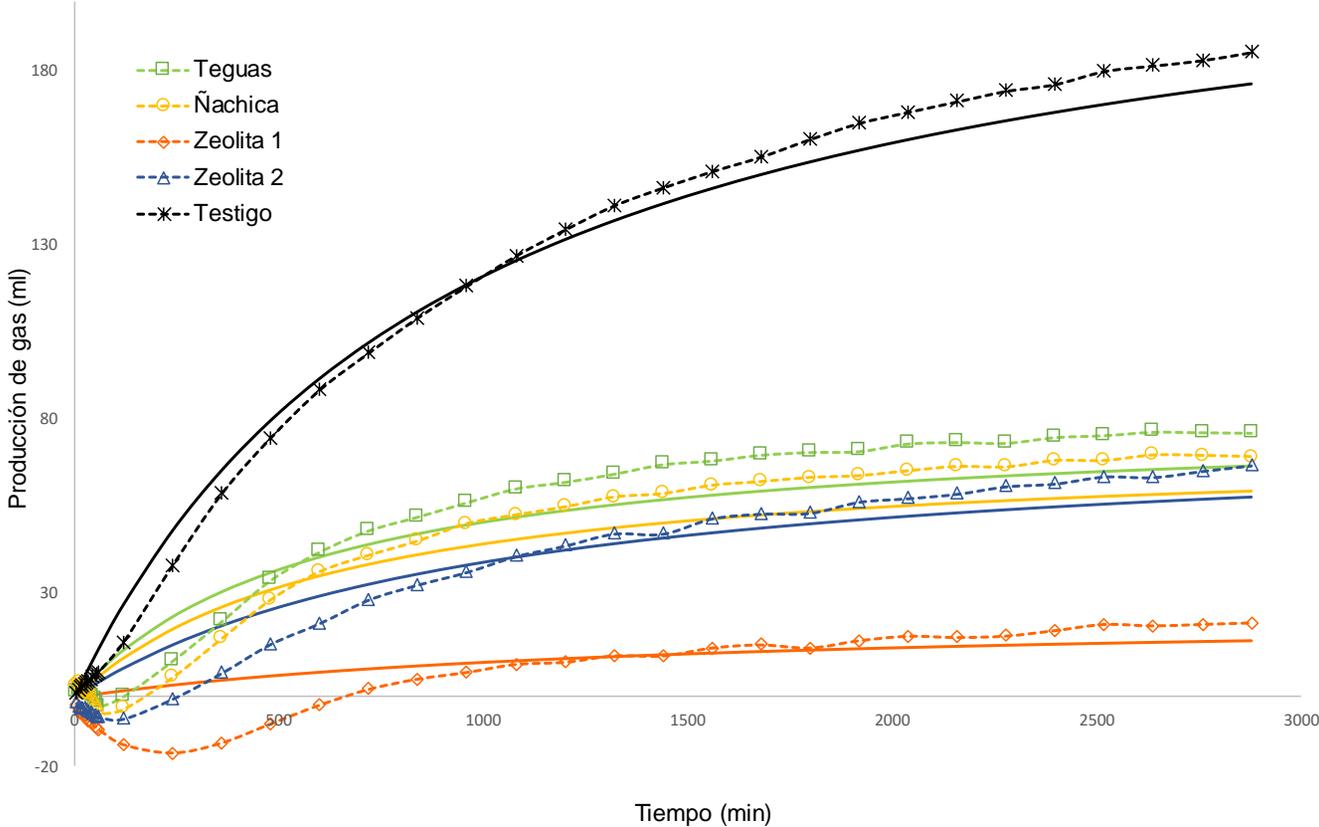
Desde la perspectiva del modelo, Groot y Bertalanffy obtuvieron los resultados más bajos deduciendo que los modelos usados presentaron mayor precisión al ajustarse a los datos (Cuadro 16).

Finalmente se complementaron los criterios analizados concluyendo que el modelo con mejor ajuste fue el de Groot por haber presentado los mejores índices para  $R^2$ , AIC y CME.

Para aplicar el modelo de ajuste seleccionados (Groot) a la base de datos, se utilizaron los coeficientes de regresión a, b, c, que son valores únicos para cada unidad experimental (Cuadro 17), los cuales se calcularon en los análisis durante la definición del modelo. Estos valores son utilizados por la ecuación que representa o que reproduce el comportamiento de los datos experimentales.

Se elaboraron las curvas de la producción de gas comparando la curva predicha por el modelo y la de los datos experimentales (Gráfico 19), al sobreponer las dos curvas se puede observar que en un inicio el modelo sobreestima el valor de los datos del ensayo en todos los minerales y el testigo, sin embargo, entre los minutos 500 y 1500 las curvas se cruzan y es cuando el modelo subestima los valores producidos por el experimento. Por otra parte, tanto el modelo como los datos generaron una curva en el testigo con alta generación

Gráfico 19. Comparación entre la curva generada de producción de gas (ml) por el modelo de ajuste Groot y la experimental.



Línea punteada con marcador corresponden a los valores experimentales de cada mineral  
 Línea continua datos del modelo calculados para cada mineral

Cuadro 17. Resultados de los coeficientes de regresión y criterios de ajuste para el modelo Groot.

<b>MINERAL</b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>CME</b>	<b>AIC</b>	<b>R2</b>
Testigo	233.000	925.300	1.197	2272.8	18269.2	0.8749
Ñachica	72.610	645.400	1.875	97.4	13190.5	0.9999
Teguas	79.952	597.700	1.851	133.9	14107.2	0.9651
Zeolita 1	24.312	1425.900	2.524	31.6	9953.6	0.8470
Zeolita 2	77.634	1001.100	1.564	1104.8	20185.4	0.6694

de gas triplicando los resultados del mineral más cercano (teguas).

Groot es un modelo que puede derivar valores en los que se considera el punto de inflexión. En esta ecuación “y” es la cantidad de gas producido por gramo de materia orgánica (ml/g\* MO) para un tiempo “t”, “a” representa la producción de gas asintótica, “b” es el tiempo en el que la mitad del gas generado se forma, mientras que “c” es una constante que caracteriza la producción de gas (Groot, et al, 1996).

La curvatura está determinada por” b” y “c”, que da como resultado alta flexibilidad de los datos. “c” determina la curvatura y deriva la posición del punto de inflexión. Para una “c” ≤ 1 la curva no presenta punto de inflexión (“t” ≥ 0). Entre mayor sea el valor de “c” mayor será la pendiente.

La ecuación da la solución a la segunda derivada igual a cero y el tiempo al punto de inflexión.

$$t_i = b \left( \frac{c - 1}{c + 1} \right)^{1/c}$$

Donde:

El incremento de “c” en la relación entre “t” y “b” se expresan como la proporción de t/b (Groot, 1996).

Los resultados del punto de inflexión calculados en los tratamientos se observan en el Cuadro 18, el punto de inflexión que se presentó primero fue el del testigo en el minuto 123.051, mientras el más alejado estuvo a cargo de la zeolita 1 con 1022.948 min, los otros tres tratamientos presentaron valores en el rango de los 300 minutos.

Cuadro 18. Resultados del tiempo al punto de inflexión de los tratamientos en la evaluación de producción de gas por el modelo Groot.

<b>Tratamiento</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>tPI</b>
Testigo	925.30	1.197	123.051
Ñachica	645.40	1.875	342.080
Teguas	597.70	1.851	310.941
Zeolita 1	1425.90	2.524	1022.948
Zeolita 2	1001.10	1.564	380.411

Los coeficientes de regresión se analizaron estadísticamente por medio de un ANAVA para evaluar las propiedades del modelo. El estudio consistió en un PROC GLM en el que se compararon los coeficientes de regresión de las unidades experimentales (a, b, c) para un índice de confianza del 95%.

Para el modelo de Groot la suma de cuadrados del modelo (SCM) fue igual a la de los tratamientos (tipo SS I y SS III) con 109301.2049 (Cuadro 19), lo que indica que hay una sola fuente de variación la cual excluye al error, el coeficiente de determinación ( $R^2$ ) mostró que más de la mitad de los datos (67.67%) pueden ser explicados y que existe una relación directa con la covariable. Para el valor de F se concluyó que si había diferencias significativas entre los coeficientes de regresión pues obtuvo un valor de 0.0002 siendo en este caso  $P > F$ , esto indica que para el modelo de Groot al menos uno de los tratamientos analizados presenta diferencias significativas con respecto al testigo.

Posteriormente se analizaron todos los tratamientos con el testigo por el análisis de comparación múltiple de Dunnett, para evaluar cuál de ellos mostraba diferencias significativas con respecto al testigo en un valor de confianza del 95%. Como resultado se obtuvo que todos los tratamientos (ñachica, teguas, zeolita 1 y zeolita 2) se comportaron diferente al testigo, es decir, que la producción de gas en ml en los tratamientos fue considerablemente inferior a la generada por el testigo (Cuadro 19). Este resultado apoya a la hipótesis nula del experimento la cual versa que “los minerales naturales porosos como zeolitas, arcillas, pumitas, y diatomitas tienen efecto adsorbente de gases de efecto invernadero derivados de la digestión “*in vitro*”.

Cuadro 19. Resultados del ANOVA y la prueba de Dunnett en producción de gas para el modelo de Groot.

<b>SCM</b>	<b>CME</b>	<b>Pr&gt;F</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
Tuvo	27325.3012	0.0002	0.676705
<b>Tratamiento comparado con el testigo</b>	<b>Diferencias entre medias</b>	<b>Tratamientos con diferencias significativas</b>	
Teguas	-153.50	Diferente	
Zeolita 2	-156.63	Diferente	
Ñachica	-161.09	Diferente	
Zeolita 1	-212.85	Diferente	

Los análisis efectuados para relacionar la producción de gas con el tamaño de poro y área disponible de los minerales no arrojaron resultados favorables, por lo que se omiten en este documento. De igual forma los datos experimentales de la desorción presentaron valores anormales pues la liberación de los gases se dio de forma intermitente lo que impidió llevar a cabo el análisis planeado.

## CONCLUSIONES

Las zeolitas y arcillas evaluadas presentaron un efecto positivo en la disminución de las emisiones de gas metano en experimentación *in vitro*, sin embargo, las pumitas y diatomitas no mostraron efecto favorable, al resultar con índices similares a los del testigo.

Las zeolitas, arcillas, pumitas, y diatomitas no sufrieron cambios estructurales durante la prueba de exposición al medio ya que los difractogramas muestran total coincidencia antes y después de la evaluación.

En general el método BET clasificó a las zeolitas, arcillas, pumitas, y diatomitas con porosidades de tamaño medio, es decir mesoporales, lo cual, les daba alta probabilidad de ser buenos adsorbentes además de utilizarse en diversos medios ya sea para remover contaminantes o en alguna industria. La muestra M3C5 fue la que presentó mayor área disponible aumentando la factibilidad de uso en sistemas de filtrado en procesos industriales.

La caracterización de los materiales (fase cristalina) arrojó que, estos presentaban una considerable proporción de impurezas (contaminantes), lo cual, puede restringir su eficiencia en el fenómeno estudiado, ya que existe menor cantidad de área de adsorción y por lo tanto se limita el volumen de gas a adsorber, por lo que se recomienda hacer estudios con materiales con mayor grado de pureza para evaluar con mayor certidumbre la capacidad de adsorción de diversos tipos de gases o en su defecto realizar experimentos más detallados.

Las muestras evaluadas en la prueba de digestibilidad (zeolitas, arcillas) en general no interfirieron con el proceso, salvo por uno de los ejemplares (M3C5)

que afectó negativamente esta propiedad, es decir dicha variable fue menor de lo esperado por lo que se recomienda hacer estudios más profundos para corroborar este efecto.

Los estudios reflejaron que la presencia de los minerales; zeolita 1, zeolita 2, teguas y ñachica en la fermentación *in vitro* tuvieron un efecto positivo en la adsorción de gases, que en la producción de gases ruminales, se observó cómo menor cantidad de gas generado que en los testigos.

La presencia de los minerales zeolita 1, zeolita 2, teguas y ñachica no provocaron algún desequilibrio en las proporciones de los gases ruminales pues estos se mantuvieron dentro de los valores denominados normales, por lo se considera que su presencia dentro del rumen no alteraría las presiones parciales que estos gases ejercen por lo que es factible agregar en proporciones pequeñas estos materiales porosos, como un aditivo a la dieta del animal.

Los minerales; zeolita 1, zeolita 2, teguas y ñachica adsorbieron en su superficie un alto porcentaje de los gases generados durante la fermentación *in vitro*, sin embargo, fue la zeolita 2 la que, a pesar de adsorber gran cantidad de gas, no cubrió en su totalidad la superficie su área disponible por lo que se dedujo su poca capacidad adsorbente.

Los materiales mostraron desorción de gases al ser expuestos a temperaturas superiores a las del experimento, lo que sugiere que el fenómeno de adsorción se lleva a cabo, sin embargo, el CO<sub>2</sub> fue el que mayor presencia tuvo en la evaluación lo que puede significar que los minerales tengan mayor afinidad por este gas, que por el metano debido a propiedades moleculares. Por

lo que se recomienda hacer estudios más profundos que respalden estos resultados.

Debido a la eficiencia de las zeolitas y arcillas evaluadas en la adsorción de GEI en digestión *in vitro*, se podrían realizar evaluaciones *in vivo* y disminuir así las emisiones de los mismos a la atmósfera, ayudando a mitigar el impacto en el medio ambiente.

## LITERATURA CITADA

- Araujo, M. S. M., C. P. de Campos y L. P. Rosa. 2007. Historical emissions, by country, of N<sub>2</sub>O from animal manure management and of CH<sub>4</sub> from enteric fermentation in domestic livestock. *Climate Research*. 34 (Supl.3):253-258.
- Armenante P. M. 2007. Adsorption. <http://cpe.njit.edu/dlnotes/CHE685/CIs11-1.pdf> Consultado 15 Julio 2015.
- Baethgen, W., D. Martino. 2000. Cambio climático, gases de efecto invernadero e implicancias en los sectores agropecuario y forestal del Uruguay. Resúmenes del taller sobre el protocolo de Kyoto. Ministerio de vivienda, ordenamiento territorial y medio ambiente. Dirección Nacional del Medio Ambiente. Uruguay.
- Berra G., L. Finster. 2002. Emisión de gases de efecto invernadero; influencia de la ganadería Argentina. *IDIA* 21 (Supl.2):212-215.
- Bird L., J. Molinelli. 2001. El calentamiento global y sus consecuencias. <http://alianzageografica.org/leccioncalentglobal.pdf> Consultado 10 Mayo 2014.
- Bowen, R. 2003. Digestive anatomy in ruminants. Colorado State University. [http://arbl.cvmbs.colostate.edu/hbooks/pathphys/digestion/herbivores/rumen\\_anat.html](http://arbl.cvmbs.colostate.edu/hbooks/pathphys/digestion/herbivores/rumen_anat.html) Consultado 10 Mayo 2015.
- Byun, Y., M.Cho, D.Kim, Y. Jung y A. Coskun. 2017. Edge-Functionalized Graphene Nanoribbon Frameworks for the Capture and Separation of Greenhouse Gases. *Macromolecules*. 50:523–533.
- Caltech library  
[http://thesis.library.caltech.edu/7198/4/Stadie\\_N\\_2013\\_Chapter2.pdf](http://thesis.library.caltech.edu/7198/4/Stadie_N_2013_Chapter2.pdf)  
Consultado 15 Mayo 2015.
- Carmona, J., D. Bolívar y L. Giraldo. 2005. El gas metano en la producción ganadera y alternativas para medir sus emisiones y aminorar su impacto a nivel ambiental y productivo L. A. *Rev Colom Cienc Pecua*. 18:1.
- Carretero, M. I., G. Lagaly. 2007. Clays and health: An introduction. *Applied Clay Science*. 36:1-3.
- Castaing, J. 1998. Uso de arcillas en alimentación animal. Curso de especialización avances en nutrición y alimentación animal, XIV Curso de Especialización. *Avances en nutrición y alimentación animal*. 14:141-158.
- Cattani, M. 2011. *In situ* and *in vitro* techniques for studying rumen fermentations: methodology and applications. Tesis Doctoral. Departamento di Scienze Animali. Università degli Studi di Padova. Padova, Italia.

- Cerveza artesana. 2013. Si tiene arsénico, no es artesana <http://cervezartesana.es/tienda/media/wysiwyg/wordpress/tierra-de-diatomeas.jpg> Consultado 03 Julio 2014.
- Chiu-ying L. 2008. Director of Hong Kong observatory talks on climate change and outlook. <http://www.weather.gov.hk/wxinfo/news/2008/pre0312e.htm> Consultado 10 Mayo 2014.
- Colombatto, A., 2007. Potencial de la monensina para reducir las emisiones de metano por parte de la ganadería. Facultad de Agronomía, Universidad de Buenos Aires, Argentina. <http://www.produccion-animal.com.ar/sustentabilidad/61-monensina.pdf> Consultado 11 Mayo 2014.
- Dijkstra, J., J. L. Ellis, E. Kebreab, A. B. Strathe, S. López, J. France, A. Bannink. 2012. Ruminant pH regulation and nutritional consequences of low pH. Anim. Sci. and Tech. 172:22-23.
- Domínguez, J., F. A Rodríguez, R. Núñez, R. Ramírez, J. A. Ortega, A. Ruíz. 2013. Ajuste de modelos no lineales y estimación de parámetros de crecimiento en bovinos tropicarne. Agrociencia 47: 25-34.
- Duarte, C. M., S. Alonso, G. Benito, J. Dachs, C. Montes, M. Pardo, A. F. Ríos, R. Simó, F. Valladares. 2006. Cambio global, impacto de la actividad humana en el sistema Tierra. Colección de divulgación. Consejo superior de investigaciones científicas. Editorial. Cyan, Proyectos y producciones editoriales, S.A. Madrid.
- Environmental Protection Agency. 2014. Sources of Greenhouse Gas Emissions. <http://epa.gov/climatechange/ghgemissions/sources.html> Consultado 14 Junio 2015.
- El-Maghrabi, H. H., S. Mikhail. 2014. Removal of Heavy Metals via Adsorption using Natural Clay Material. J. Environ. and Earth-Sci. 4:19.
- Foro de minerales. 2014. <http://www.foro-minerales.com/forum/viewtopic.php?t=7145> Consultado 24 de Mayo 2014.
- Galal H. E., M. M. Bark. 2010. Diatomite: Its characterization, modifications and applications. Asian journal of material science. 3:121-136.
- Galán, E., I. González. Minerales y rocas industriales usados para protección ambiental. [http://www.ehu.eus/sem/seminario\\_pdf/SEMINARIO\\_SEM\\_2\\_101.pdf](http://www.ehu.eus/sem/seminario_pdf/SEMINARIO_SEM_2_101.pdf) Consultado. 12 Octubre de 2014.
- Gatica, S. M., A. Nekhai y A. Scrivener. 2016. Adsorption and gas separation of molecules by carbon nanohorns. Molecules, 21:5 662.

- Gay, C., C. Conde, L. Villers, I. Trejo y J. Hernández. 2007. Tercera comunicación nacional de México ante la convención marco de las naciones unidas sobre el cambio climático. Mexico, DF.
- González, E., E. Jurado, E. Aguirre, C. Jiménez, P. Navar. 2003. Cambio Climático mundial: origen y consecuencias. Ciencia UANL. 4:3.
- Gutiérrez O., L. Savón. Aspectos bioquímicos y fisiológicos de la nutrición animal Instituto de Ciencia Animal Ministerio de Educación Superior. [http://vzla.bligoo.com/media/users/23/1154749/files/319376/Aspectos Bioquimicos y Fisiologicos de la Nutricion Animal.pdf](http://vzla.bligoo.com/media/users/23/1154749/files/319376/Aspectos_Bioquimicos_y_Fisiologicos_de_la_Nutricion_Animal.pdf) Consultado 23 Mayo 2014
- Gworgwor, Z. A., T. F. Mbahi, y B. Yakubu. 2006. Environmental implications of methane production by ruminants: a review. Journal of sustainable development in agriculture and environment. 2:1
- Hess. 2014. <http://www.hesspumice.com/pumice-pages/pumice-uses/filtration-pumice.html> Consultado 24 Mayo de 2014.
- Hong Kong Observatory. What is greenhouse effect?. [http://www.hko.gov.hk/prtver/pdf/docs/wxinfo/climat/greenhs/e\\_grnhse.pdf](http://www.hko.gov.hk/prtver/pdf/docs/wxinfo/climat/greenhs/e_grnhse.pdf) Consultado 10 Mayo 2014.
- Huertos, E. G., I. González-Díez. 2006. Minerales y rocas industriales usados para la protección ambiental. Sociedad Española de Mineralogía. 101-122.
- Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). 2007. El cambio climático y los recursos hídricos, por sistemas y sectores. [http://www.ipcc.ch/pdf/technical-papers/ccw/ccw%20sp/chapter\\_4\\_sp.pdf](http://www.ipcc.ch/pdf/technical-papers/ccw/ccw%20sp/chapter_4_sp.pdf) Consultado 2 Junio 2014.
- Isa, A. H., F. W. Abdulrahman, y H. D. Aliyu. 2014. BET Surface Area determination of calcium ioxide from Adamawa Chalk mineral using water adsorption method, for Use as catalyst. Chemistry and Materials Research, 6:1 87-92.
- Johnson, K. A., y D. E. Johnson. 1995. Methane emissions from cattle. J. Anim. Sci. 73:8 2483-2492.
- Lara, A. M. 2014. Capítulo 3 Comparaciones múltiples. En: <http://www.ugr.es/~bioestad/guiaspss/practica7/ArchivosAdjuntos/ComparacionesMultiples.pdf> Consultado 08 Junio 2017.
- Margeta, K., A. Farkas, M. Siljeg y N. Z. Logar, 2013. Natural zeolites in water treatment-how effective is their use. INTECH Open Access Publisher. <https://cdn.intechopen.com/pdfs-wm/41947.pdf>. Consultado 20 de Julio de 2015.
- Mat, H., Z. Zakaria, M. Norddin, M. Anam, S. Tan y M. T. George. 2006. The development of adsorbent based natural gas storage for vehicle

application. Department of Chemical Engineering Faculty of Chemical and Natural Resources Engineering University Technology Malaysia.

- Mestanza, M. M. 2012. Estudio de materiales adsorbentes para el tratamiento de aguas contaminadas con colorantes. Disertación Doctoral. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Complutense de Madrid.
- Mírez J. 2014. Matlab/simulink in renewable energy. En: <http://jmirez.files.wordpress.com/2013/06/adsorcion.jpg> Consultado 20 Mayo 2014.
- Mojica Mier, M. 2010. Establecimiento y uso de la técnica de digestibilidad in vitro para evaluar nutricionalmente maíz forrajero. Tesis de Licenciatura. Facultad de Medicina Veterinaria y Zootecnia. Universidad Veracruzana. Veracruz, Veracruz.
- Montoya, S., C. Páez. 2012. Documentación de la técnica de cromatografía de gases en el análisis de hidrocarburos alifáticos en aguas residuales. Tesis de licenciatura. Facultad de Tecnología de Escuela Química. Universidad Tecnológica de Pereira, Colombia.
- Olesen J. E., K. Schelde, A. Weiske, M. R. Weisbjerg, W. A. H. Asman y J. Djurhuus. 2006. Modelling greenhouse gas emissions from European conventional and organic dairy farms. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 112: 207–220.
- Oliveira, V., J. S. Neto y R. Valença. 2013. Características químicas e fisiológicas da fermentação ruminal de bovinos em pastejo—Revisão de literatura. *Revista Científica Eletrônica de Medicina Veterinária*, 20:1 1-21.
- Pachuari, R. K., A. Reisinger. 2007. Cambio climático 2007: informe de síntesis, contribución de los grupos de trabajo I, II y III al cuarto informe de evaluación del grupo intergubernamental de expertos sobre el cambio climático. Ginebra: Cambridge universitypress, UK.
- Peral, A. 2010. Desarrollo de materiales sólidos para captura de CO<sub>2</sub> a bajas temperaturas. Tesis de Licenciatura. Centro Tecnológico Matgas. Universidad Autónoma de Barcelona. Balletera, España.
- Pergher, S., A. Corma y V. Fornes, 1999. Materiales laminares pilareados: preparación y propiedades. *Revista Química Nova*, 22:699-709. Sao Paulo, Brazil.
- Portillo, P. N. M. 2015. Ajuste de modelos no lineales a datos de crecimiento en pavos alimentados con dos dietas. Tesina de Maestría. Facultad de Zootecnia y Ecología. Universidad Autónoma de Chihuahua.
- Pulido, R. G., A. Fehring. 2004. Effect of addition a natural zeolite on productivity of dairy calves after weaning. *Archivos de medicina veterinaria* 36:2197-201.

- Reyes, P. 2007. Análisis de Varianza ANOVA de una Vía. En: [HTTP://WWW.ICICM.COM/](http://www.icicm.com/) Consultado 4 Junio 2017.
- Salinas, D. A. 2013. Efecto del soporte en la actividad catalítica de óxidos metálicos para la producción de biodiesel. Tesis de Doctorado. Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas. Universidad de Chile.
- Science daily. 2014. En: <http://www.sciencedaily.com/articles/p/pumice.htm> Consultado 22 Mayo 2014.
- Secretaría del medio ambiente, gobierno del Estado de México. Cambio climático. En: [http://portal2.edomex.gob.mx/sma/cuida\\_medioambiente/cambio\\_climatico/groups/public/documents/edomex\\_archivo/sma\\_pdf\\_cam\\_clima\\_1.pdf](http://portal2.edomex.gob.mx/sma/cuida_medioambiente/cambio_climatico/groups/public/documents/edomex_archivo/sma_pdf_cam_clima_1.pdf) Consultado 28 Mayo 2014.
- Secretaría del Medio Ambiente, Estado de México. 2009. Iniciativa ante el cambio climático en el Estado de México. [http://portal2.edomex.gob.mx/sma/cuida\\_medioambiente/cambio\\_climatico/groups/public/documents/edomex\\_archivo/sma\\_pdf\\_iniciativa\\_cam\\_clima.pdf](http://portal2.edomex.gob.mx/sma/cuida_medioambiente/cambio_climatico/groups/public/documents/edomex_archivo/sma_pdf_iniciativa_cam_clima.pdf) Consultado 31 Mayo 2014.
- Skoog, D. A., S. R. Crouch, F.J. Holler. 2008. Principios de análisis instrumental. 6ª. ed. Cengage Learning Latin America. Madrid, España.
- Sosa, A., J. Galindo, R. Bocourt. 2007. Metanogénesis ruminal: aspectos generales y manipulación para su control. Revista Cubana de Ciencia Agrícola (Supl.41):105-114
- Statistics how to. En: <http://www.statisticshowto.com/mean-squared-error/> Consultado 10 junio 2017.
- Sun, L. B., Y. H. Kang, Shi, Y. Q., Jiang, Y. y Liu, X. Q. 2015. Highly selective capture of the greenhouse gas CO<sub>2</sub> in polymers. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 3:12 3077-3085.
- Thieu, N. Q., H. Pettersson. 2008. In vitro evaluation of the capacity of zeolite and bentonite to adsorb aflatoxin B1 in simulated gastrointestinal fluids. Mycotoxin research. 24:3124-129.
- Universidad de Alicante  
<https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/8247/4/T3gascromat.pdf>  
Consultado en. 6 Agosto 2016.
- Universidad de Sonora (UNSON). 2014. En: <http://tesis.uson.mx/digital/tesis/docs/20980/Capitulo1.pdf> Consultado 24 Mayo 2014.
- Universidad nacional autónoma de México. 2014. En: [http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Unidad3Adsorcion\\_19664.pdf](http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Unidad3Adsorcion_19664.pdf) Consultado 24 Mayo 2014.

- Universidad Pablo Olavide Sevilla. 2013. En: [http://www.upo.es/tym/WebCT/Materiales/page\\_10.htm](http://www.upo.es/tym/WebCT/Materiales/page_10.htm) Consultado. 20 Abril 2013.
- Universidad de Sevilla. En: [https://investigacion.us.es/docs/web/files/fundamentos\\_drx.pdf](https://investigacion.us.es/docs/web/files/fundamentos_drx.pdf) Consultado 16 Septiembre 2014.
- USGS. 2011. Greenhouse Gases. En: <http://education.usgs.gov/lessons/gases.pdf> Consultado. 31 Mayo 2014.
- Vizcaino R. B. 1998. Identificación y caracterización de la zeolita natural tipo clinoptilolita. Disertación Doctoral. Facultad de Ciencias Físico - matemáticas. Universidad Autónoma de Nuevo León, Nuevo León, México.
- Vera, J. C. En: <http://www.cyd.conacyt.gob.mx/259/articulos/emisiones-de-metano.html> Consultado 20 Noviembre 2014
- Villar C. C. 2006. Medio ambiente y ganadería. En: <http://www.produccion-animal.com.ar/> Consultado 20 Abril 2014.
- Villers, L., I. Trejo. 2004. Evaluación de la vulnerabilidad en los ecosistemas forestales. Cambio climático una visión desde México. J. Martínez y A. Fernández eds. INE, Distrito Federal, México,
- Wood, Christina, et al. 2009. Global climate change and environmental stewardship by ruminant livestock. National council for agricultural education.
- Wood, C., & Knipmeyer, C. K. (1998). Global climate change and environmental stewardship by ruminant livestock producers. National Council for Agricultural Education, University of Missouri, USA.