



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES IZTACALA

UNIDAD DE BIOTECNOLOGIA Y PROTOTIPOS

LABORATORIO DE BIOGEOQUIMICA

TESIS

ADSORCION DE ZEARALENONA POR ALUMINOSILICATOS

MODIFICADOS MEDIANTE SALES CUATERNARIAS DE

AMONIO DE DIFERENTE POLARIDAD

Que para obtener el título de

BIOLOGO

Presenta **Arun Bohindra Reverte Vera**

Asesor Dr. Cesar Mateo Flores Ortiz



Julio 2013



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Dedicatoria

A mi abuela, verdadero sostén de la familia Reverte. Gracias por estar conmigo y mis hermanos cuando más lo necesitamos.

A Dios y la Vida, por darme la motivación y fuerza para vencerme a mi mismo.

Agradecimientos

Gracias Beatriz, por amarme tanto y confiar tanto en mí, te amo.

Le quiero agradecer de manera especial a la UNAM, institución dedicada a sacar lo mejor de la sociedad mexicana y de la cual son alma sus profesores. A ellos agradezco la confianza en nosotros (los alumnos), su dedicación y su gran vocación. Nunca olvidare las clases apasionadas de Elías Piedra, de Víctor Moreno (gracias por confiar en mí), de Guillermo Ávila, la maestría al enseñar de Arnulfo y la gran dedicación y amor al enseñar de Claudia Tzasna, Luis Antonio Hernández, Irma Delfín y Juanita.

Agradezco a mis padres, Rafael Antonio y Ximena Obdulia, quienes a su manera y dentro de sus posibilidades me apoyaron lo mejor que pudieron, con el amor innato que nace de un progenitor (a) hacia su hijo.

En mi aventura por la UBIPRO quisiera agradecer principalmente al profesor Cesar Flores, quien es una persona de muy alta calidad humana y quien me apoyó siempre que se lo pedí, gracias por todo Doctor. También quisiera agradecer de manera especial a la profesora Josefina Vázquez, quien me ayudo de corazón a resolver varios problemas engorrosos, además de hacerme sentir como en casa en el laboratorio. Agradezco también al profesor Rafael Quintanar por su ayuda en la microscopia electrónica, al profesor Luis Barbo por su ayuda con el HPLC y a la profesora Martha Urzúa por ser una gran amiga.

Agradezco al apoyo otorgado por la DGAPA, al programa PAPIIT numero IN219410-2 por la beca otorgada, sin la cual esta tesis hubiera sido muy difícil.

Con respecto a mis compañeros de laboratorio le agradezco a Jessica Montiel (quien me ayudo y apoyo desde el principio) y a Daniel, un amigo con el que se puede platicar de la vida. Gracias también a mis amigos de la carrera: Michel, Isaac, Alfonso, Homie, Fernando, Víctor, mi mejor amiga Beatriz y demás compañeros, ha terminado este camino amigos, suerte a todos.

Índice

1	RESUMEN.....	5
2	INTRODUCCIÓN.....	7
2.1	Micotoxinas.....	8
2.2	Impacto económico	9
2.3	Zearalenona.....	11
2.4	Inhibición de la toxicidad	13
2.5	Isotermas de adsorción	15
3	JUSTIFICACIÓN	18
4	HIPÓTESIS.....	19
5	OBJETIVOS.....	20
5.1	Principal	20
5.2	Particulares.....	20
5.3	Metas Experimentales	20
6	METODOLOGIA.....	21
6.1	Aluminosilicatos	21
6.2	Homoionización	21
6.3	Modificación seca	22
6.4	Modificación húmeda.....	22
6.5	Capacidad de intercambio catiónico (CIC) por adsorción de azul de metileno	23
6.6	Método de análisis de adsorción in vitro de ZEA por órgano-alumino-silicatos.....	24
6.7	ZEA Residual.....	26
6.8	Isoterma de Langmuir.....	26
6.9	Modelo de Langmuir.....	27
6.10	Diagrama de flujo	29
7	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	30
7.1	Características morfológicas	30
7.2	Composición elemental de los materiales.....	33
7.3	CIC e isotermas de adsorción de arcillas sobre azul de metileno	36
7.4	Adsorción de ZEA.....	40
8	CONCLUSIONES.....	44
9	BIBLIOGRAFIA.....	45

1 RESUMEN

Las micotoxinas son metabolitos tóxicos producidos por algunos hongos, estos hongos crecen principalmente sobre cereales, aunque también pueden darse en leguminosas y otros sustratos. La zearalenona (ZEA) es una micotoxina que afecta al maíz, trigo, centeno, etc. Su afectación ha sido observada en animales que consumen tales cereales, principalmente en cerdos. Los daños producidos por esta toxina son a nivel estrogénico, ya que actúa sobre receptores de estrógeno. Una de las formas para evitar absorción estomacal de ZEA es mediante el uso de adsorbentes; por ejemplo zeolita y bentonita modificadas.

El objetivo del estudio fue modificar a la zeolita y bentonita mediante tres sales cuaternarias de amonio (cationes); Bromuro de mistiril trimetil amonio, Bromuro de cetil trimetil amonio y Cloruro de estearil trimetil amonio, los cuales tienen cadenas hidrocarbonadas de 14, 16 y 18 carbonos respectivamente, de esta forma se produjo una mayor capacidad adsorbente sobre ZEA.

Con respecto a las metodologías utilizadas para lograr los objetivos se citan las siguientes: Se midió la capacidad de intercambio catiónico (tanto de zeolita como de bentonita) mediante la adsorción de azul de metileno, esto para demostrar que las superficies de las rocas pueden ser modificadas mediante intercambio catiónico y así adquirir superficies no polares (o ligeramente no polares). Mediante la capacidad de intercambio catiónico de cada sustrato se midió la cantidad (en gramos) del modificador a usar para cada modificación, la zeolita y bentonita se modificaron mediante modificaciones húmedas y secas. Las muestras naturales y modificadas se observaron por medio de microscopía electrónica de transmisión para registrar los cambios a nivel morfológico. La cantidad y porcentaje elemental se midió mediante un detector de rayos X. La adsorción de ZEA se midió con HPLC acoplado a detector de fluorescencia acondicionado a 280 nm de excitación y 460 nm de emisión.

Los resultados mostraron que: Los materiales naturales, tamizados y homoionizados tienen una gran adsorción de azul de metileno, sugiriendo superficies catiónicas (polares) ineficaces para adsorber ZEA (molécula parcialmente no polar); las zeolitas mostraron menor capacidad de intercambio catiónico (del orden de $N=3,000$ aprox.) en comparación con las bentonitas (del orden de $N=10,000$ arpx.), sugiriendo que las zeolitas (en especial las modificadas -del orden de $N= 1,800$ aprox.-) tienen mayor capacidad para adsorber ZEA. Las mediciones de adsorción de ZEA corroboraron lo sugerido por los resultados de capacidad de intercambio catiónico, siendo la zeolita modificada con el tercer modificador (cloruro de estearil trimetil amonio) la que tuvo mayor capacidad para adsorber ZEA (con $N=196$). La zeolita y bentonita naturales fueron

las que tuvieron menor capacidad de adsorción de ZEA, con $N=0$ para la zeolita y $N=0.8$ para la bentonita.

Se concluyó que las modificaciones secas con los tres modificadores (con cadenas hidrocarbonadas –no polares- de longitud de 14, 16 y 18 carbonos) fueron efectivas para adsorber ZEA; que las muestras naturales son ineficaces para adsorber ZEA; y que las zeolitas modificadas mediante el proceso en seco (en especial la del tercer modificador) tienen mayor capacidad para adsorber ZEA.

2 INTRODUCCIÓN

Los alimentos son fuente principal de nutrientes tanto para animales como para humanos, entre estos alimentos encontramos a los de origen vegetal y a los de origen animal (incluyendo sus derivados).

En 1993 se publicó en el diario oficial de la federación la “ley federal de sanidad animal”. En ella se dispone que las secretarías de agricultura, ganadería y desarrollo rural establezcan las características y especificaciones zoonosológicas que deben reunir los productos destinados para el consumo animal. Para ello se debe de tomar en cuenta el cuidado de esos productos, ya que un mal cuidado en el procesamiento del producto puede llevar al maltrato por diversos factores, por ejemplo los biológicos. (Bubi, 1988).

Uno de los factores biológicos principales que afectan a los alimentos son los hongos. Ellos se caracterizan por poseer funciones primordiales para la manutención de la vida en la tierra: principalmente tienen la capacidad de degradar la materia muerta, además tienen importancia industrial, médica, alimentaria y fitosanitaria. Entre los hongos se pueden contar alrededor de 150 a 200 especies con capacidad patogénica, aunque el total de hongos se estima en 300,000 especies (algunos autores proponen la existencia de 2,000,000) (Velasco y Tay, 2004).

El ataque de algunos hongos a ciertas plantas es de suma importancia porque esas plantas son destinadas al consumo animal y esos animales (o sus derivados) son destinados al consumo humano. Por ejemplo, una de las principales actividades en el sector agropecuario en México se refiere a la industria de la carne. Hay más de un millón y medio de unidades de producción y de ranchos ganaderos dispersos a lo largo y ancho de todas las regiones del país. Entre los principales estados productores de carne tenemos a Veracruz (aves 287, 607 t.; bovinos 261, 581 t.; ovino 4, 821 t.), Jalisco (aves 304, 105 t.; bovino 180, 292 t.; porcino 221, 652 t.), Sonora (Porcino 213, 365 t.), Durango (aves 252, 087 t.), Guanajuato (Porcino 110, 471 t.), Chiapas (bovino 108, 032 t.), Estado de México (Ovino 8, 297 t.), Hidalgo (Ovino 6, 708 t.), Oaxaca (Caprino 4, 485 t.), Coahuila (Caprino 5, 169 t.) y Puebla (Caprino 3, 887 t.) (INEGI, 2010).

Los hongos tienen un comportamiento y organización celular variados. Poseen una amplia actividad bioquímica, produciendo antibióticos, esteroides, enzimas y toxinas (micotoxinas). Por ejemplo, los hongos fitopatógenos afectan principalmente por sus micotoxinas, una de sus principales afectaciones se da en la infección a cultivos y cosechas de granos (maíz, soya,

sorgo, etc.), mermando la calidad del alimento y produciendo pérdidas considerables (Ayvar, 1997).

2.1 Micotoxinas

Las micotoxinas son productos secundarios de los hongos y tienen efectos negativos en plantas, animales y humanos. Se conocen alrededor de 200 a 300 micotoxinas (Ferreira et al, 2006). Estas son moléculas relativamente pequeñas y generalmente provocan toxicidad en periodos prolongados de ingesta (daños crónicos). Principalmente afectan a cultivos de granos destinados a consumo animal, y cuando la dosis de micotoxina sobrepasa ciertos límites llega a perjudicar al animal y a sus productos secundarios (huevo, leche, etc.). De esta forma la afectación puede llegar al humano, el cual podría consumir carne o productos secundarios contaminados (Deacon, 2006).

El interés en estos metabolitos radica en su importancia económica y alimenticia, ya que existen muchas pérdidas por cultivos infectados. Esto genera, además de las pérdidas del cultivo, pérdidas de ganado, debido a que no hay comida para que se alimenten, lo que conlleva muchas pérdidas económicas. Además, una ingesta accidental de micotoxinas en humanos puede acarrear problemas de salud graves. (FAO, 2003).

La síntesis de micotoxinas la realizan hongos patógenos mediante procesos bioquímicos particulares. Esta síntesis depende de diversos factores: temperatura, clima, humedad, especificidad de la cepa, inestabilidad de las propiedades toxígenas, etc. La producción se puede dar cuando el hongo está viviendo en simbiosis con la planta en el campo, al momento de cosechar, en el almacenamiento o durante el proceso del alimento balanceado. (Hussein y Brasel, 2001)

La micotoxicosis en las cosechas afecta a nivel global y daña enormemente la salud animal y humana, se estima que el 25% del suministro mundial de granos está contaminado con micotoxinas (Hussein y Brasel, 2001).

Las principales micotoxinas son producidas por tres géneros de hongos: *Aspergillus*, *Fusarium* y *Penicillium* (Huwig et al., 2001). Sus principales micotoxinas con importancia agroeconómica son (Zain, 2011): aflatoxinas (AF), ocratoxinas (OT), tricoticenos (Toxina T-2), zearalenona (ZEA), fumonisinas (F), toxinas termogénicas y algunos alcaloides de ergot. Como se dijo

anteriormente, las micotoxinas pueden afectar tanto a plantas como animales (incluido el humano). Sus efectos (agudos o crónicos) en los seres humanos y animales (principalmente monogástricos) varían en función de cada especie y en susceptibilidad de cada organismo. (Hussein y Brasel, 2001).

2.2 Impacto económico

La importancia de las micotoxinas en la contaminación de alimentos ha llevado a las principales estancias gubernamentales de varios países (principalmente los desarrollados) a imponer normas regulatorias de los niveles de micotoxinas en productos destinados al consumo animal y humano. Se sabe que cerca de 50 países han impulsado este tipo de normas, lo que se traduce en importantes pérdidas económicas para los campesinos y vendedores de productos que sobrepasan los niveles de toxicidad aceptados, la mayoría de esos productos son destruidos.

Contaminación en maíz, cebada, arroz, algodón y cacahuete suman billones (miles de millones) de dólares anuales perdidos a nivel mundial. Muchos países en desarrollo son afectados cuando sus productos de exportación no son aceptados por países desarrollados con normas regulatorias estrictas. (Flores, et. al. 2006)

Las pérdidas en productos animales no son menos importantes, Ceballos, et. al., en el 2007 reporta que la alimentación de animales en engorda representa entre el 60 y 70% del costo total de su producción, lo que quiere decir que con la falta de alimento o el aumento económico del mismo (debido a una sobredemanda en relación a su producción) se producen pérdidas económicas para el agropecuario. En los animales se refleja físicamente en la reducción de la tasa de crecimiento de los mismos: decremento en la ganancia de peso, incremento en el periodo de crianza, disminución en la producción de leche, de huevos (en el caso de gallinas u otras aves), incremento en la susceptibilidad a enfermedades infecciosas o de otro tipo y finalmente en la disminución de producción de carne, ya sea por la debilidad en general de los animales o por la muerte de los mismos. (Bhatnagar, et al 2001; Ceballos, et al 2007).

Estas pérdidas, causadas por micotoxinas, son las que causaron la implantación de las normas que regulan la cantidad de micotoxinas en alimentos, las cuales son específicas para cada país en donde se apliquen. Para cumplir correctamente las normas se requiere un control regulatorio eficaz, se necesitan costear aspectos tales como análisis químicos para control de calidad, desarrollo de la investigación, procesos jurídicos y actualización constante de programas regulatorios. En la mayoría de los casos quien absorbe el gasto es la economía nacional. (Hussein y Brasel, 2001).

En resumen, las micotoxinas provocan grandes pérdidas económicas debido a que causan pérdidas de cosechas y de animales. El daño causado a la planta o animal depende de la especie del hongo productor de toxina, la cantidad de micotoxina y la sensibilidad de cada organismo; las enfermedades y daños en los animales y el ser humano son diferentes (Tabla 1). Por ejemplo, la ZEA tiene fuertes efectos estrogénicos, así como características hematotóxicas y genotóxicas. El cerdo, en comparación con otras especies de ganado, es la especie más afectada y más sensible a esta micotoxina. (Richard, 2007 cita a Prelusky et al., 1994).

Tabla 1. Efectos de las diferentes micotoxinas en humanos y en animales. (Zain, 2011)

Micotoxina	Efecto en humanos	Efecto en animales
Aflatoxina	Cáncer hepático.	Disminución en la producción. Alteración del sistema inmunológico. Cáncer hepático.
Ocratoxina A	Nefropatía irreversible.	Disminución en la producción. Daño renal. Cáncer renal.
Zearalenona	No se conocen.	Hiperestrogenismo. Vulvovaginitis porcina. Prolapso rectal. Cáncer en sistema reproductor de hembras.
Tricoticonos	Severa irritación dérmica.	Disminución en la producción. Disminución de peso.
Fumonisinias	Cáncer esofágico.	En cerdos, edema pulmonar. En equinos, encefalomalacia. En primates, cáncer.

2.3 Zearalenona

La zearalenona (ZEA) es una micotoxina que fue descubierta en el año de 1966, cuando se encontró que la causa del hiperestrogenismo en cerdos se debía a una molécula que se encontraba en hongos del genero *Fusarium*.

El nombre de zearalenona proviene de las siguientes abreviaturas: ZEA (maíz); lactona del ácido resorcilico (RAL); doble ligadura (EN); y cetona (ONA). Su nombre químico es 6-(10-hidroxi-6-oxo-trans-1-undecenil). (Zinedine et al., 2006). La zearalenona es un compuesto del ácido fenólico resorcílico, con la formula $C_{18}H_{22}O_5$ (figura. 1).

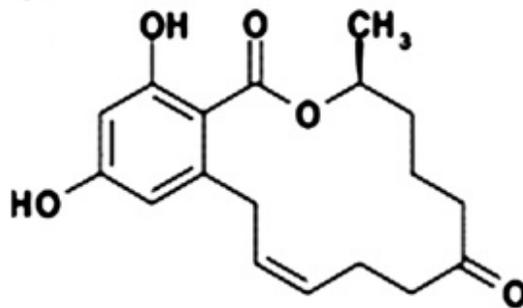


Figura 1. Estructura química de ZEA.

Las propiedades físicas del compuesto consisten en: cristales blancos; temperaturas de fusión de 164-165°C; solubilidad en éter, benceno, cloroformo, cloruro de metilo, acetato de etilo, alcoholes y acetonitrilo; insolubilidad en agua, tetracloruro de carbono y bisulfato de carbono (Ayvar, 1997). También su máxima absorción en alcohol etílico es a 236, 274 y 316 nm, emite fluorescencia azul-verdosa bajo UV de longitud de onda larga (360 nm) y fluorescencia más intensa bajo luz UV de longitud de onda corta (260 nm) (Giraldo et. al., 2007).

Algunos hongos representantes del genero *Fusarium* que producen ZEA son: *F. oxysporum*, *F. tricinctum*, *F. sporotrichioides*, *F. avenaceum*, *F. chlamydosporum*, *F. equiseti*, *F. lateritium*, *F. semitectum*, *F. solani*, *F. colmorum*, *F. cereales*, *F. crookwellse*, *F. semitectum*, *F. moniliforme*, *F. graminearum*, *F. verticillioides* y *F. culmorum*. (Richard, 2007).

Flores et al. en 2006, realizaron un trabajo en el cual analizaron la presencia de ZEA en alimento para consumo animal en México, de 227 muestras de alimento el 59% resultaron positivas para ZEA. Por otro lado, Briones et al. en 2005 realizaron un estudio similar en

muestras de maíz para consumo humano en el estado de Tlaxcala, el 70% de 24 muestras dieron positivo para ZEA.

El crecimiento del hongo productor de ZEA se puede dar en condiciones de cultivo, cosecha y almacenamiento (Ayvar, 1997). Los hongos crecen principalmente en maíz, cebada, avena, trigo, centeno, sorgo, mijo y arroz (Zinedine et al., 2006). Además, la producción de la toxina requiere de condiciones extras: temperaturas bajas (10-14°C) y humedad aproximada de 12.5% (Ayvar, 1997).

Entre los animales sensibles a la micotoxina se encuentran el ganado porcino, bovino y pollos, siendo el primero el más afectado. Entre las principales afectaciones se encuentran las estrogénicas, hemorrágicas y el rechazo al alimento. (Ayvar, 1997) Niveles de 0.5 a 1.0 µg/g de ZEA en la dieta han sido asociados con los efectos de hiperestrogenismo en cerdos. La causa parece encontrarse en la unión de la ZEA a receptores de estrógeno, lo que produce cambios hormonales. (Richard, 2007).

Algunos efectos de ZEA en cerdas sexualmente maduras incluyen atrofia ovárica, estró prolongado, cuerpo lúteo persistente, pseudopreñez, disminución de la fertilidad, abortos y lechones débiles (Kuiper-Goodman et al. 1987). También se puede encontrar metaplasia escamosa en el útero, conducto uterino, cuello del útero, vagina y glándulas mamarias, así como hinchazón y enrojecimiento de la vulva y los pezones, incremento de las mamas, hipertrofia de la vulva, útero, vagina y prolapso rectal (Gremmels y Malekinejad, 2007).

La signología clínica en animales como los rumiantes es menos drástica que en las cerdas, requiere de concentraciones mayores de ZEA, aunque igualmente se produce mayormente en las hembras. Por ejemplo, los rumiantes requirieron 0.03 mg de ZEA/kg de peso corporal durante 10 días para que se les observara infertilidad y trastornos reproductivos menores, en mayores concentraciones se observó aumento en el volumen de los ovarios y el útero, y aumento en el tiempo de estró. Los pollos tienen un rango más amplio de tolerancia, con 800 mg/kg peso corporal administrado durante 7 días no mostraron alteraciones en la reproducción, a niveles más altos mostraron hinchazón y aumento de tamaño en el oviducto. (Gremmels y Malekinejad, 2007)

El mecanismo de acción de ZEA se basa principalmente en su unión a receptores de estrógeno (ERS), actúa como agonista del receptor ER- α y antagonista del ER- β , el complejo receptor se transfiere al núcleo, activando la transcripción de genes. En animales y humanos la expresión ER- α se ha detectado en células del epitelio germinal, células intersticiales y células de la teca, mientras que la expresión ER- β se ha encontrado, en las células granulosas del cúmulo. (Kuiper et al., 1998)

La vía de absorción de ZEA comienza en los enterocitos del sistema gastrointestinal, allí se reconfigura en dos formas (α y β), posteriormente se pueden glucosidar y excretar, o absorber (Biehl et al. 1993). Tras la administración oral, se estima que las micotoxinas se absorben en un 80-85% (Kuiper-Goodman et al. 1987). La vida media de las micotoxinas en plasma es de alrededor de 87 horas, ya sea por ingestión intravenosa u oral (Biehl et al. 1993).

2.4 Inhibición de la toxicidad

Para reducir la toxicidad de ZEA en los animales se han diseñado varios mecanismos: biológicos, químicos y físicos. Los métodos biológicos aún no se han puesto en marcha a nivel industrial pero se sabe por ejemplo que las paredes celulares de la levadura tienen moléculas que actúan como adsorbentes para la ocratoxina-A. En cuanto a los métodos químicos, existen moléculas que destruyen la micotoxina, entre estas se encuentran el ozono, hidróxido de calcio y amoníaco, siendo este último el más utilizado. (Huwig et al., 2001)

Los métodos físicos se enfocan en la remoción de micotoxinas mediante adsorbentes que son inocuos para los animales. Estos adsorbentes se trituran y mezclan con la comida del animal, realizando su acción de adsorción a nivel del sistema digestivo. Algunos adsorbentes muy efectivos para el tratamiento contra las micotoxinas son los aluminosilicatos, por ejemplo la zeolita y la bentonita.

Los aluminosilicatos se pueden encontrar de manera natural o pueden sintetizarse. Consisten principalmente en silicio, aluminio, hidrogeno, oxígeno y cationes como sodio, calcio, magnesio, fierro, etc., y pueden o no estar hidratados. Para su uso en alimentos balanceados (alimento preparado para consumo animal) se pueden encontrar en forma de filosilicatos (bentonitas) y tectosilicatos (zeolitas). Los filosilicatos poseen una estructura plana bidimensional compuesta por capas u hojas de tetraedros unidos en capas de octaedros, la bentonita pertenece a este grupo. Los tectosilicatos son minerales de estructuras tridimensionales, compuestos por

tetraedros de silicio o aluminio unidos unos con otros mediante sus cuatro oxígenos. El espacio que se encuentra entre los minerales es donde se realiza la adsorción. (Huwig et al., 2001).
 Figura 2.

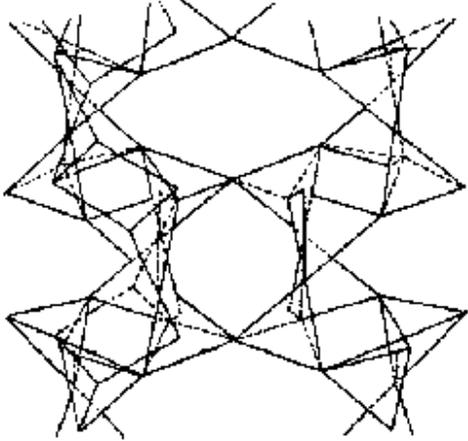
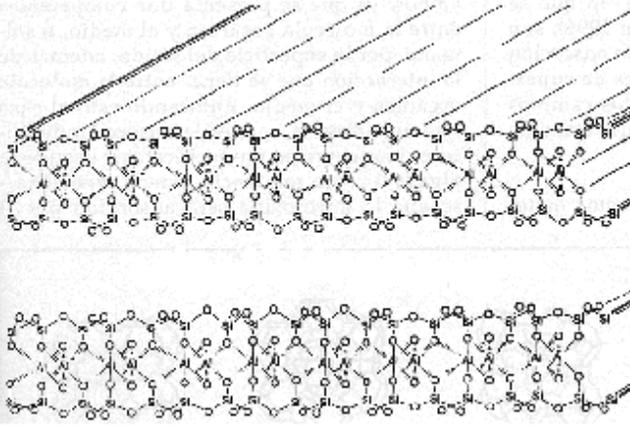
<p>TECTOSILICATO ZEOLITAS cristales volcánicos (desvitrificación)</p>	<p>FILOSILICATO ILITAS/CLORITAS/BENTONITAS Proceso de edafización (diagénesis)</p>
	
<p>MENOS SUPERFICIE MENOS PUNTOS DE ADSORCION</p>	<p>MAS SUPERFICIE MAS PUNTOS DE ADSORCION</p>

Figura 2. Estructura de los tectosilicatos y los filossilicatos.

El espacio entre los aluminosilicatos puede modificarse mediante interacciones de cargas positivas entre los átomos constituyentes de los minerales y átomos o moléculas del medio, esto se conoce como intercambio catiónico. Los cationes intercambiables (los que entrarán a la molécula del aluminosilicato) pueden tener partes orgánicas (p. ej. colas hidrocarbonadas) que se incrustarán interna y periféricamente en el silicato. Las modificaciones hechas de esta forma dan a la muestra mayor capacidad adsorbente con respecto a ciertos solutos (por ejemplo, ZEA). (Bergaya, et. al., 2006)

Numerosos tipos de aluminosilicatos han sido modificados mediante la siguiente dinámica: 1) Se intercambia el grupo metal de la muestra natural por un catión externo fácil de remover en

procesos posteriores y 2) Se intercambia el catión recién insertado por una molécula catiónica orgánica (con una cabeza polar y una cola no polar), o se puede omitir el paso 1, insertando directamente el catión orgánico (molécula anfipática) (Onal y Sarikaya 2007). Por ejemplo, Yener y colaboradores en 2011 realizaron un trabajo en el cuál se dieron a la tarea de modificar las capacidades de intercambio catiónico de numerosos tipos de arcillas del tipo de las esmectitas (beidelita, nontronita, bentonita, etc.) encontrando que el tratamiento con HCl y Mg^{+} aumentaba la capacidad de intercambio catiónico de arcillas naturales.

Moreno en 2010 modificó zeolita y bentonita para que obtuvieran una mayor capacidad de adsorción sobre ocratoxina-A, su modificación la realizó utilizando el cloruro de octadecil dimetil bencil amonio (OMBDA), una molécula anfipática con una cadena no polar de 18 carbonos. En sus resultados obtuvo un aumento del 5 al 20% sobre la adsorción de ocratoxina-A. Por otra parte Cárdenas (2009) realizó las mismas modificaciones para aumentar las capacidades de absorción sobre ZEA, sus resultados mostraron un aumento aproximado de 65%.

En estudios con adsorbentes modificados Lemke et al. 1998, hicieron un estudio de la adsorción de ZEA con mortmorillonita modificada químicamente con diversas sales orgánicas de amonio, estas órgano arcillas mostraron una adsorción de ZEA con una eficiencia relacionada a el intercambio de cationes, a mayor intercambio, mayor capacidad adsorbente. Dakovic et al., 2005 realizaron un trabajo para la adsorción de la ZEA, ocratoxina (OT) y aflatóxina B1 (AF-B1), con la zeolita natural y clinoptilolita modificada con diferentes cantidades de octadecil-dimetil-bencil-amonio (ODMBA), los resultados mostraron que la adsorción de ZEA con zeolita sin modificar era muy baja y que la adsorción sobre organozeolitas (zeolitas modificadas) se incrementó con el aumento de hidrofobicidad de la superficie zeolitica; la adsorción fue independiente de la forma de la ZEA y el pH, indicando que las interacciones hidrófobas con ODMBA fueron las responsables de la adsorción de ZEA.

2.5 Isotermas de adsorción

Los isotermas se idearon para poder describir el patrón con el cual un adsorbente adsorbe a su adsorbato (por ejemplo, como la zeolita adsorbe a la zearalenona) a diferentes concentraciones y a temperatura constante. Esto se hace mediante ensayos con el adsorbato (ZEA) a diferentes concentraciones. Se trata de una curva que muestra diferentes concentraciones de adsorbato en la abscisa contra su respectiva concentración adsorbida (ordenada). El proceso de adsorción tiende a alcanzar el equilibrio. (Limousin et al. 2007; Dogan et al. 2006)

Existen varios modelos matemáticos que explican el comportamiento del adsorbente con respecto a su adsorbato, estas ecuaciones difieren principalmente en el ordenamiento de las variables. Dentro de las ecuaciones para modelos isotérmicos existen cuatro tipos de curvas principales, C, L, H y S (figura 3), las cuales representan diferentes mecanismos de adsorción. (Grant y Phillips, 1998)

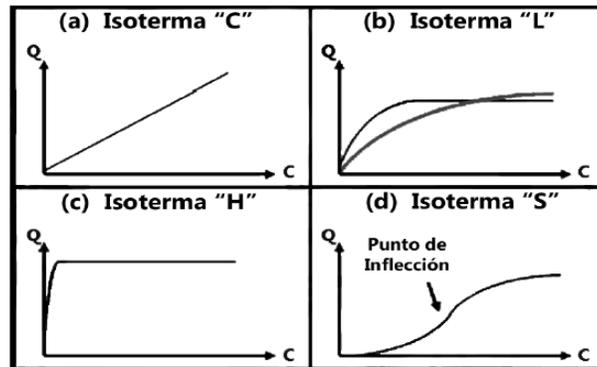


Figura 3. Tipos principales de curvas presentes en las isotermas.

La de tipo Langmuir (L) es la más aplicada a ligandos de adsorción sencillos, se aplica en adsorbentes que tienen sitios sencillos. Con este tipo de curva se pueden obtener los parámetros, tanto de capacidad (Q_{\max} o N), como de afinidad (o constante de distribución, K_d o K), dadas las siguientes hipótesis: (Gimbert, et al. 2008)

- Adsorción en monocapa, una capa adsorbida es del espesor de una molécula.
- La adsorción tiene lugar en sitios homogéneos específicos del adsorbente.
- Un sitio ocupado solo puede utilizarse una vez.
- La energía de adsorción es constante, no depende del grado de ocupación de los centros activos del adsorbente.
- La intensidad de las fuerzas de atracción moleculares disminuye con el aumento de la distancia.
- El adsorbente tiene una capacidad finita para el adsorbato, que se cumple cuando se llega al equilibrio.
- Todos los sitios de unión son idénticos y energéticamente equivalentes.
- El adsorbente es estructuralmente homogéneo.
- No hay interacción entre las moléculas adsorbidas vecinas.

El cambio de energía libre de Gibbs estándar de adsorción ($\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$) y de la entalpía de adsorción (ΔH_{ads}) pueden ser calculadas a partir de los valores de K_d y dan información acerca de la magnitud de la fuerza con la cual es adsorbido el soluto. En particular, la adsorción de compuestos en una superficie puede ser clasificada como quimioadsorción o fisioadsorción según la fuerza con la que las moléculas son adsorbidas (ΔH_{ads}). La fisioadsorción implica acciones débiles que pueden incluir fuerzas de Van der Waals (momentos dipolo-dipolo y dipolo-dipolo inducido) y puentes de hidrogeno, este tipo presenta una entalpía menor a 20kj/Mol. Por otro lado, la quimioadsorción implica una reacción química y cuenta con una entalpía de 20kj/Mol en adelante, exotérmicamente hablando. (Gimbert, et al. 2008)

3 JUSTIFICACIÓN

Debido a que la zearalenona es un tóxico de que produce grandes pérdidas económicas, se requiere seguir con estudios de modificaciones químicas de adsorbentes naturales para aumentar la eficacia de adsorción de ZEA. Existen diversos estudios que han trabajado con zeolitas y bentonitas naturales como adsorbentes, así como trabajos que han modificado las capas de arcillas naturales para hacerlas más reactivas y que por lo tanto adquieran mayor capacidad adsorbente.

Para contribuir en el conocimiento básico y aplicado de los materiales adsorbentes y su aplicación en la adsorción de zearalenona, en el presente trabajo se modificaron los aluminosilicatos de zeolita y bentonita utilizando tres moléculas orgánicas de longitud creciente de cadena hidrocarbonada: bromuro de mistiril trimetil amonio (14 C), bromuro de cetil trimetil amonio (16 C) y cloruro de estearil trimetil amonio (18 C).

4 HIPÓTESIS

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) esta presente en materiales tales como zeolita y bentonita. Esta propiedad le confiere a dichos materiales la capacidad de ser modificadas por intercambio catiónico, en cuyo caso, los cationes introducidos se acomodan en la muestra según la morfología de esta, confiriéndole características propias del catión introducido.

La zeolita y bentonita modificadas por tres sales cuaternarias de amonio (Bromuro de mistiril trimetil amonio, Bromuro de cetil trimetil amonio y Cloruro de estearil trimetil amonio; con cadenas hidrocarbonada de 14, 16 y 18 carbonos respectivamente) tienen mayor capacidad para adsorber ZEA de la que tienen en su forma natural (zeolita y bentonita no modificadas).

Esto se debe a que las sales cuaternarias de amonio tienen características no polares (que aumentan al incrementarse la longitud de la cadena hidrocarbonada) y que hacen posible una adsorción mas efectiva de moléculas no polares (o parcialmente no polares), como por ejemplo ZEA.

5 OBJETIVOS

5.1 Principal

- Determinar el efecto de los modificadores de zeolita y bentonita sobre la adsorción de zearalenona.

5.2 Particulares

- Correlacionar cualitativamente la polaridad de las sales de amonio con la capacidad de adsorción de ZEA.
- Establecer los rendimientos en los aluminosilicatos modificados y no modificados.
- Determinar el número de sitios de unión (N) y la constante de adsorción ó afinidad (K) correspondientes para cada aluminosilicato (modificados y no modificados) con respecto a la adsorción de ZEA.

5.3 Metas Experimentales

- Modificación química y estructural del aluminosilicato.
- Caracterización de la composición elemental de los materiales modificados.
- Evaluación de la capacidad de adsorción de los aluminosilicatos (modificados y no modificados) sobre azul de metileno.
- Evaluación de la capacidad de adsorción de los aluminosilicatos (modificados y no modificados) sobre ZEA.
- Determinación de los parámetros de números de sitios de unión y constante de adsorción mediante el modelo de Langmuir.
- Correlación de los parámetros de polaridad y eficiencias de adsorción sobre ZEA.

6 METODOLOGIA

6.1 Aluminosilicatos

El material que se usó como adsorbente corresponde a minerales del tipo de los aluminosilicatos. Las muestras se obtuvieron a partir de depósitos naturales en el altiplano mexicano, estas corresponden a minerales en estado de roca (zeolita y bentonita).

Los minerales con los cuales se trabajó son los siguientes:

- Bentonita natural (pulverizada mediante mortero).
- Zeolita natural (pulverizada mediante mortero).
- Bentonita tamizada (a partir de la natural se tamizo en una malla 200, de 75 μ m de poro).
- Zeolita tamizada (a partir de la natural se tamizo en una malla 200, de 75 μ m de poro).
- Bentonita homoionizada.
- Zeolita homoionizada.
- Bentonita modificada en seco (a partir de la roca).
- Zeolita modificada seco (a partir de la roca).
- Bentonita modificada en húmedo (a partir de la bentonita homoionizada).
- Zeolita modificada en húmedo (a partir de la zeolita homoionizada).

La morfología de cada uno de los materiales se obtuvo mediante el empleo del microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6380LV modelo 7582 con accesorio de detección de rayos X EDS InCA x-sight Oxford Instruments, con barridos de 3 campos distintos de la muestra bajo los siguientes parámetros: voltaje mínimo de 15 kV, aumento de 100, 500, 1000 y 2000 x.

La composición porcentual catiónica se obtuvo con el detector de rayos X de dicho microscopio mediante emisión energética (rayos X) de la muestra producida por el bombardeo de electrones hacia la misma. Al bombardear cualquier muestra con electrones, esta emite radiaciones X, siendo diferente la magnitud (frecuencia ondulatoria) emitida para cada elemento con diferente peso atómico.

6.2 Homoionización

Se tomaron 30g de material tamizado (bentonita y zeolita por separado) y se disolvieron en 500 ml de solución salina (NaCl) al 1M, la mezcla se agito durante 24 horas en agitación orbital a

200 rpm. Posteriormente la solución se centrifugó a 3000 rpm durante 10 minutos, el proceso se repitió tres veces con solución salina al 1M y tres veces con agua destilada (para lavar las muestras). Por último, se puso a secar la pastilla en el horno a 60°C durante 24 horas. La muestra obtenida se pulverizó en mortero y se guardó en frascos cerrados y rotulados.

6.3 Modificación seca

La modificación se realizó tanto en la bentonita como en la zeolita en forma rocosa. Los modificadores para cada uno de los minerales fueron tres: bromuro de mistiril trimetil amonio (14 C), bromuro de cetil trimetil amonio (16 C) y cloruro de estearil trimetil amonio (18 C). Es decir, para la modificación seca se obtuvieron seis minerales modificados (tres de bentonita y tres de zeolita). Estos aluminosilicatos modificados por moléculas orgánicas (detergentes) son también conocidos como órgano-alumino-silicatos.

La modificación se hizo mediante la pulverización en morteros de 10g de muestra más la medida de CIC (se agrega el número de moléculas correspondiente al número de sitios de la muestra natural) encontrada para la molécula modificadora en estado puro, esto se realizó hasta que la muestra quedó totalmente pulverizada, posteriormente se guardó en frascos que fueron etiquetados.

6.4 Modificación húmeda

Las modificaciones húmedas se realizaron combinando a la zeolita y bentonita homoionizadas (por separado) con los tres detergentes modificadores (por separado), para dar un total de seis muestras modificadas por el proceso húmedo. Los modificadores usados fueron los mismos que se emplearon para las modificaciones en seco (bromuro de mistiril trimetil amonio -14 C-, bromuro de cetil trimetil amonio -16 C- y cloruro de estearil trimetil amonio -18 C-). El proceso modificador se describe en el siguiente párrafo.

Se tomaron 10g de muestra homoionizada (ya sea bentonita o zeolita) y la cantidad de gramos indicada en la CIC de cualquiera de las tres moléculas modificadoras, posteriormente se disolvieron en 100ml de agua destilada. La solución se colocó en un agitador orbital a 400rpm durante 12 minutos, posteriormente se centrifugó 10 minutos a 3000rpm, luego se lavó tres veces con agua destilada para después secarla en un horno durante 24 horas a una temperatura de a 60°C. Finalmente la muestra se pulverizó y almacenó en un frasco rotulado.

6.5 Capacidad de intercambio catiónico (CIC) por adsorción de azul de metileno

El azul de metileno es una molécula ionizable, la cual al removerse el Cl^- queda como catión y es potencialmente adsorbible por los adsorbentes con CIC.

Las concentraciones necesarias de azul de metileno que son capaces de medir la capacidad adsorbente de sustratos tales como los aluminosilicatos fueron obtenidas en el laboratorio de Biogeoquímica de la UBIPRO en la FES-Iztacala, UNAM, y son las que se usaron para medir la capacidad adsorbente de los aluminosilicatos. Para la obtención de las concentraciones deseadas se partió de un stock de azul de metileno a $78.16 \mu\text{M}$ (25 mg/l). El volumen final fue de 5 mL por tubo de ensayo, preparándose 10 concentraciones para cada ensayo (Tabla 2) y haciéndose tres repeticiones por ensayo.

Tabla 2. Medidas requeridas para el ensayo de adsorción de azul de metileno (CIC).

SOLUCIONES	TUBOS									
	Blanco	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Agua ml	5	4.9	4.8	4.7	4.6	4.5	4.3	4.1	3.9	3.7
Azul de metileno (stock) ml	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.7	0.9	1.1	1.3

Este ensayo se realizó para cada una de los 18 adsorbentes: dos naturales (zeolita y bentonita), dos tamizados (zeolita y bentonita), dos homoionizados (zeolita y bentonita), los seis modificadas por el proceso seco y los seis modificadas por el proceso húmedo.

Para cada muestra se hicieron dos tipos de mediciones; una correspondiente al control positivo, que incluye los 10 tubos expuestos en la tabla pero sin el material adsorbente; y una correspondiente a los 10 tubos con adsorbente (cualquiera de los 18 antes citados). Es decir, la medición de capacidad adsorbente sobre azul de metileno de cada aluminosilicato (cada uno de los 18) consto de 20 tubos, 10 para el control positivo y 10 para la medición de adsorción de azul de metileno por el adsorbente analizado.

El proceso a seguir para la medición de adsorción de azul de metileno por cada adsorbente de los 18 antes citados constó en la preparación de los 10 tubos (ver tabla) sin la introducción del adsorbente, su agitación con vortex y su medición en el espectrofotómetro UV-VIS modelo Lambda-25 con una absorbancia de 665 nm. Después, a cada tubo se le agregó 0.1 ml de mineral adsorbente (el analizado en ese momento) a 0.025g/L, agitándose vigorosamente en el vortex durante 5 a 7 segundos y dejándose reposar por 15 minutos (para que suceda el proceso de adsorción), posteriormente se centrifugaron durante 10 minutos a 3000rpm y a 25°C (esto se hizo para sedimentar las moléculas pesadas, es decir, el adsorbente unido al adsorbato), así quedaron libres en el sobrenadante las moléculas de azul de metileno no adsorbidas, las cuales fueron medidas en el espectro de la misma forma que las muestras control. Cada muestra se realizó por triplicado.

La diferencia entre la absorbancia de las muestras control (total de azul de metileno en el medio) y la absorbancia de las muestras con aluminosilicato adsorbente (azul de metileno remanente, ó no adsorbido) reflejó el azul de metileno adsorbido por ese adsorbente a una concentración de 0.025g/L.

Para el análisis de datos se aplicó el modelo isotermal de Langmuir y la linearización Lineweaver-Burk.

6.6 Método de análisis de adsorción in vitro de ZEA por órgano-alumino-silicatos

El ensayo de adsorción se realizó únicamente para muestras naturales y modificadas mediante el método seco, ya que las muestras modificadas mediante el proceso húmedo no tuvieron cambio en su polaridad, siendo inadecuadas para la adsorción de ZEA (molécula orgánica con características no polares). La mezcla de adsorción (ZEA con o sin aluminosilicatos a diferentes concentraciones) se preparó en tubos ependorff a un volumen final de 1mL, como solvente se utilizó buffer de fosfatos (KH_2PO_4 a .15M) y se ajustó a pH 7.

Cada ensayo (análisis de un tipo diferente de aluminosilicato) se midió para 5 concentraciones en incremento de ZEA: 150, 375, 600, 825 y 1050 ppb (que se traducen en 0.5, 1.2, 1.9, 2.6 y 3.3 μM respectivamente), el análisis se hizo por triplicado y se incluyó un grupo control (solución con ZEA sin arcilla), el cual permitió establecer las variaciones en concentración de ZEA debidas a la precipitación, sedimentación y/o adsorción inespecífica.

Se incubó durante 60 min a 41°C con agitación orbital de 150 rpm. Después se centrifugó en una microcentrifuga a 15000 rpm durante 4 min, el sobrenadante obtenido se analizó para ZEA mediante HPLC (ver apartado 6.7), siendo la pastilla la parte que contiene la ZEA adsorbida por el aluminosilicato.

En resumen, cada ensayo (capacidad de adsorción de un aluminosilicato a una concentración específica) constó del análisis de 20 muestras; 15 analizaron la capacidad adsorbente de la muestra en cuestión (3 repeticiones de 5 unidades cada una) y 5 que midieron la cantidad de ZEA sin adsorbente (control positivo), en la tabla 3 se puede observar lo expuesto.

Tabla 3. Muestras y concentraciones usadas, así como sus abreviaturas, para medir su capacidad de adsorción sobre ZEA.

Tipo de arcilla	Concentración de la arcilla en la solución	Abreviatura del ensayo correspondiente
Zeolita natural	0.3%	ZN
Zeolita modificada en seco con Bromuro de mistiril trimetil amonio (cadena hidrocarbonada de 14 carbonos)	0.3%	ZMS1-0.3%
	0.1%	ZMS1-0.1%
	0.05%	ZMS1-0.05%
Zeolita modificada en seco con Bromuro de cetil trimetil amonio (cadena hidrocarbonada de 16 carbonos)	0.3%	ZMS2-0.3%
	0.1%	ZMS2-0.1%
	0.05%	ZMS2-0.05%
Zeolita modificada en seco con Cloruro de estearil trimetil amoni (cadena hidrocarbonada de 18 carbonos)	0.3%	ZMS3-0.3%
	0.1%	ZMS3-0.1%
	0.05%	ZMS3-0.05%
Bentonita natural	0.3%	BN
Bentonita modificada en seco con Bromuro de mistiril trimetil	0.3%	BMS1-0.3%

amonio (cadena hidrocarbonada de 14 carbonos)	0.1%	BMS1-0.1%
	0.05%	BMS1-0.05%
Bentonita modificada en seco con Bromuro de cetil trimetil amonio (cadena hidrocarbonada de 16 carbonos)	0.3%	BMS2-0.3%
	0.1%	BMS2-0.1%
	0.05%	BMS2-0.05%
Bentonita modificada en seco con Cloruro de estearil trimetil amonio (cadena hidrocarbonada de 18 carbonos)	0.3%	BMS3-0.3%
	0.1%	BMS3-0.1%
	0.05%	BMS3-0.05%

6.7 ZEA Residual

La ZEA residual se midió mediante HPLC en sistema de fase inversa, usando una columna C-18, con fase móvil de MeOH:AcOH 1% (62:38), con flujo de 1mL/minuto y detector de fluorescencia acondicionado a 280 nm de excitación y 460 nm de emisión.

La ZEA residual se obtuvo mediante la diferencia entre la ZEA total, obtenida de los grupos control, y la ZEA obtenida de los grupos experimentales. La concentración de ZEA adsorbida se obtuvo a partir de la diferencia entre la ZEA total y la ZEA residual.

6.8 Isotherma de Langmuir

Para el cálculo de la constante de equilibrio en la isoterma de adsorción se aplicó el modelo de Langmuir. En este modelo se determina el efecto de las concentraciones crecientes de micotoxina sobre la capacidad de adsorción.

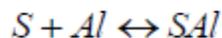
Para determinar los parámetros de adsorción se aplicó la solución gráfica de Lineweaver-Burk, así se obtuvo la constante de afinidad (K) y el número total de sitios de unión (N).

6.9 Modelo de Langmuir

Para el análisis fisicoquímico de la adsorción sobre aluminosilicatos, se parte de la ecuación general del equilibrio Químico expresada en la ecuación

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Que para el caso de la adsorción de compuestos orgánicos (S) en aluminosilicatos (Al) se puede expresar así.



Donde SAl es la fracción de compuesto orgánico adsorbida en el aluminio-silicato. La constante de Equilibrio Químico para este fenómeno de adsorción será.

$$K = \frac{[SAl]}{[S][Al]}$$

Reordenando tenemos que la concentración total de compuesto orgánico unida al polímero en equilibrio es:

$$K[S] = \frac{[SAl]}{[Al]}$$

Lo cual nos permite definir v como la concentración máxima de adsorción de compuesto orgánico sobre el aluminio-silicato

$$v = K[S]$$

Y considerando que los sitios de unión son idénticos e independientes, para un número máximo de sitios (N), se puede demostrar lo siguiente:

$$v = \frac{NK[S]}{1 + K[S]} \quad \textbf{ECUACIÓN DE LANGMUIR}$$

Donde v es la concentración máxima de compuesto orgánico adsorbida en el aluminio-silicato, K es constante de Equilibrio Químico de adsorción y N es el número total de sitios de unión. La ecuación anterior fue derivada por primera vez por Langmuir, para la adsorción de gases en sólidos, sin embargo, experimentalmente se ha demostrado que describe adecuadamente el fenómeno de adsorción de compuestos orgánicos disueltos en líquidos.

Una de las soluciones gráficas que se han dado para este equilibrio de adsorción es la linearización de Lineweaver-Burk, la cual consiste en obtener los recíprocos de ambos lados de la ecuación.

$$\frac{1}{v} = \frac{1 + K[S]}{NK[S]}$$

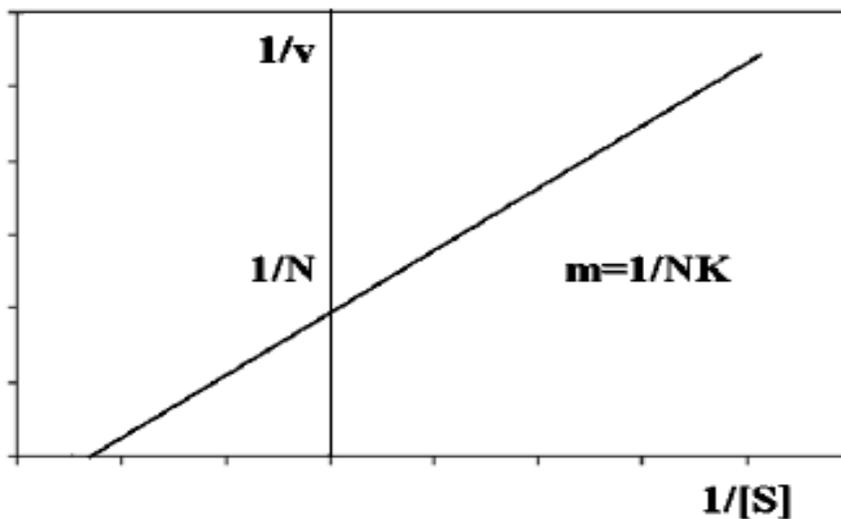
Reordenando la ecuación tenemos que:

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{NK} \frac{1}{[S]} + \frac{1}{N}$$

La cual es una de las formas lineares del equilibrio de adsorción. Gráficamente, se pueden resolver los parámetros de adsorción para este equilibrio graficando

$$\frac{1}{v} \text{ vs } \frac{1}{[S]}$$

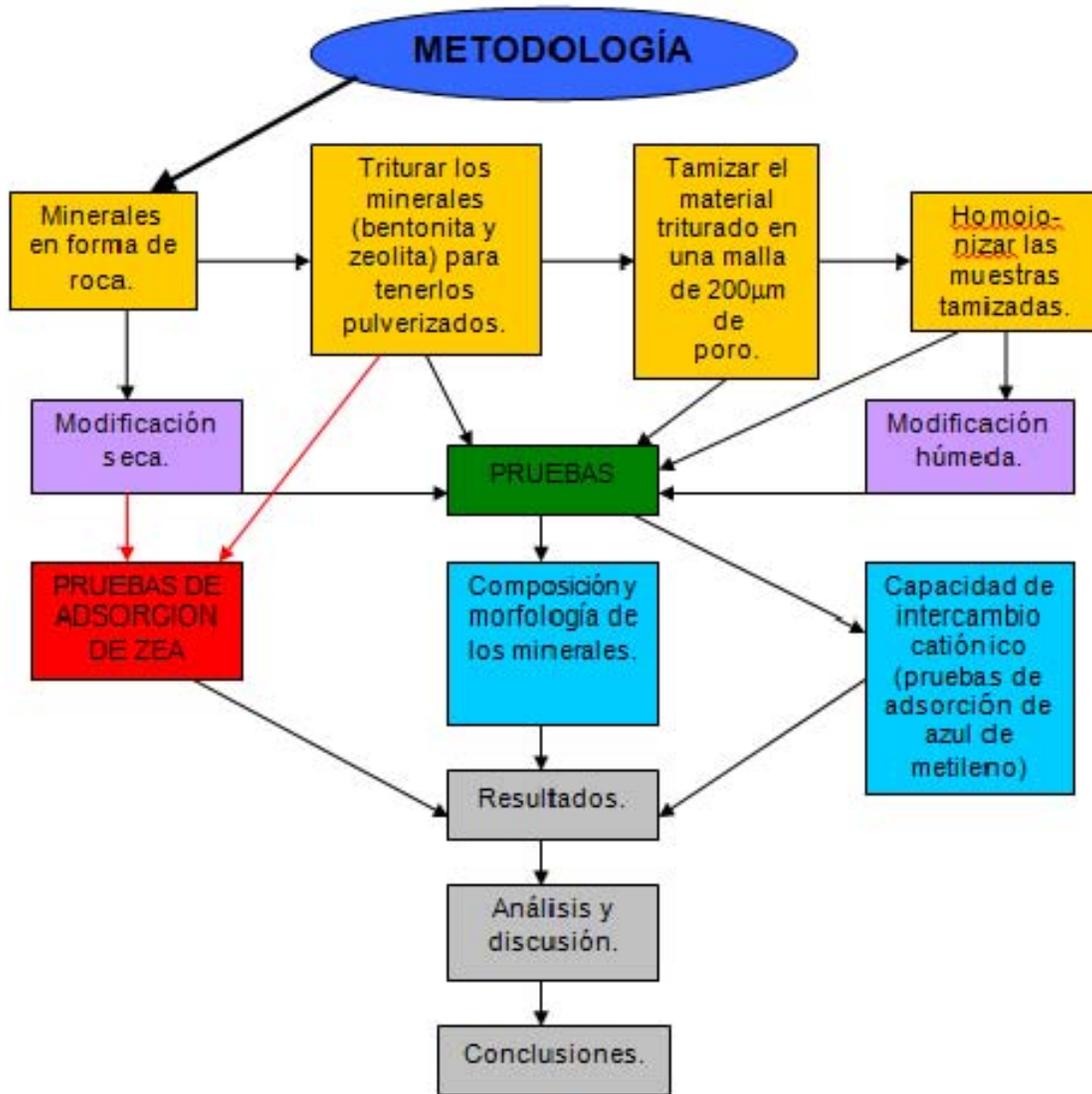
La relación anterior nos da una gráfica del siguiente tipo (linearización Lineweaver-Burk):



Donde la ordenada al origen ($1/N$) da el inverso del número máximo de sitios de unión y la pendiente ($m=1/NK$) es el inverso del producto de la constante de afinidad (K) y el número máximo de sitios de unión (N). A partir de estos (la ordenada al origen y la pendiente) se puede sacar el número máximo de sitios de unión (N) y la constante de afinidad (K), la cual, entre más pequeña sea, indica mayor afinidad.

6.10 Diagrama de flujo

Con base en la metodología descrita se desarrolló el siguiente diagrama, en el cual se visualiza la secuencia de los experimentos.



7 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos se dividen en cinco apartados; características morfológicas de adsorbentes, composición elemental de los materiales, adsorción de azul de metileno (capacidad de intercambio catiónico) y adsorción de ZEA.

7.1 *Características morfológicas*

Las fotografías que se tomaron fueron para 12 muestras: ZN, ZT, ZH, ZMS1, ZMS2, ZMS3, BN, BT, BH, BMS1, BMS2 y BMS2 (significados de las abreviaturas en la figura 4). Estas fueron tomadas a aumentos de 100, 500, 1000, 1500 y 2000x.

En la figura 4 se observan microfotografías a 500x, principalmente se aprecia el tamaño de los gránulos y la disposición en láminas de las muestras modificadas. También se observa el brillo predominante en las muestras homoionizadas, el cual se debe al reflejo del Na que entró en las láminas por medio del intercambio catiónico efectuado en la homoionización.

En dicha figura se aprecia un tamaño decreciente en las distintas muestras, siendo las muestras naturales más grandes que las tamizadas y las tamizadas más grandes que las homoionizadas, esto se explica en primera instancia por la tamización y en segunda por el intercambio catiónico, que produce gran movimiento y reacomodo molecular, que se traduce en estructuras más ordenadas.

En las microfotografías se descartaron las muestras modificadas mediante el proceso húmedo, ya no se trabajó con dichas muestras debido a que su capacidad de intercambio catiónico fue casi igual a las muestras naturales, suponiéndose nula o poca modificación, esto se podrá observar en el apartado de capacidad de intercambio catiónico.

Los aluminosilicatos modificados mediante el proceso en seco (principalmente las bentonitas) revelaron una disposición en capas o láminas (figura 4), mostrando la morfología esperada por la modificación con detergentes. Dicha regularidad se debe a la forma de acomodo de los detergentes entre las láminas de los aluminosilicatos (zeolita y bentonita). Aunque las zeolitas modificadas adquieren una disposición en capas, no la hacen tanto como las bentonitas. Esto se debe a la estructura de dichos materiales (figura 2).

Por un lado, la zeolita tiene una estructura de tetraedros interconectados continuamente, es decir, no existen espacios regulares lineales donde puedan entrar moléculas de una forma ordenada. Las moléculas que entran a la zeolita (cationes intercambiables), en general, lo hacen de una forma un tanto desordenada. De esta forma, aunque la zeolita si tiene intercambio catiónico con los detergentes modificadores y si adquiere una formación regular más ordenada (en comparación con las muestras naturales), no se observa de una forma tan regular por que el intercambio catiónico se da sobre una estructura más desordenada (en comparación con la bentonita). (Moreno, 2010)

En cambio, en la bentonita si existen divisiones lineales entre las capas de átomos, en donde naturalmente se encuentran diversos cationes (Na^+ , Ca^{++} , K^+ , Li^+ , Rb^+ , etc.) y moléculas de agua. Es en ese espacio interlaminaar donde se acomodan los detergentes de trimetil amonio por medio de un intercambio catiónico y es por ello que las capas laminares en las bentonitas modificadas se ven mucho más uniformes. (Lamke, et. al., 1998)

Por otro lado, se observa un aumento en la regularidad laminar con respecto al aumento de la muestra modificada, es decir, las muestras modificadas con el segundo modificador (Bromuro de cetil trimetil amonio) tienen más orden que las modificadas con el primero (Bromuro de mistiril trimetil amonio) y a su vez, las muestras modificadas con el tercer modificador (Cloruro de estearil trimetil amonio) tienen más orden que las modificadas con el segundo. Esto se debe a la longitud de las cadenas hidrocarbonadas, entre mayor sea la longitud de la cadena hidrocarbonada, mayor será la visibilidad de una estructura ordenada laminar. (Figuras 4 y 5).

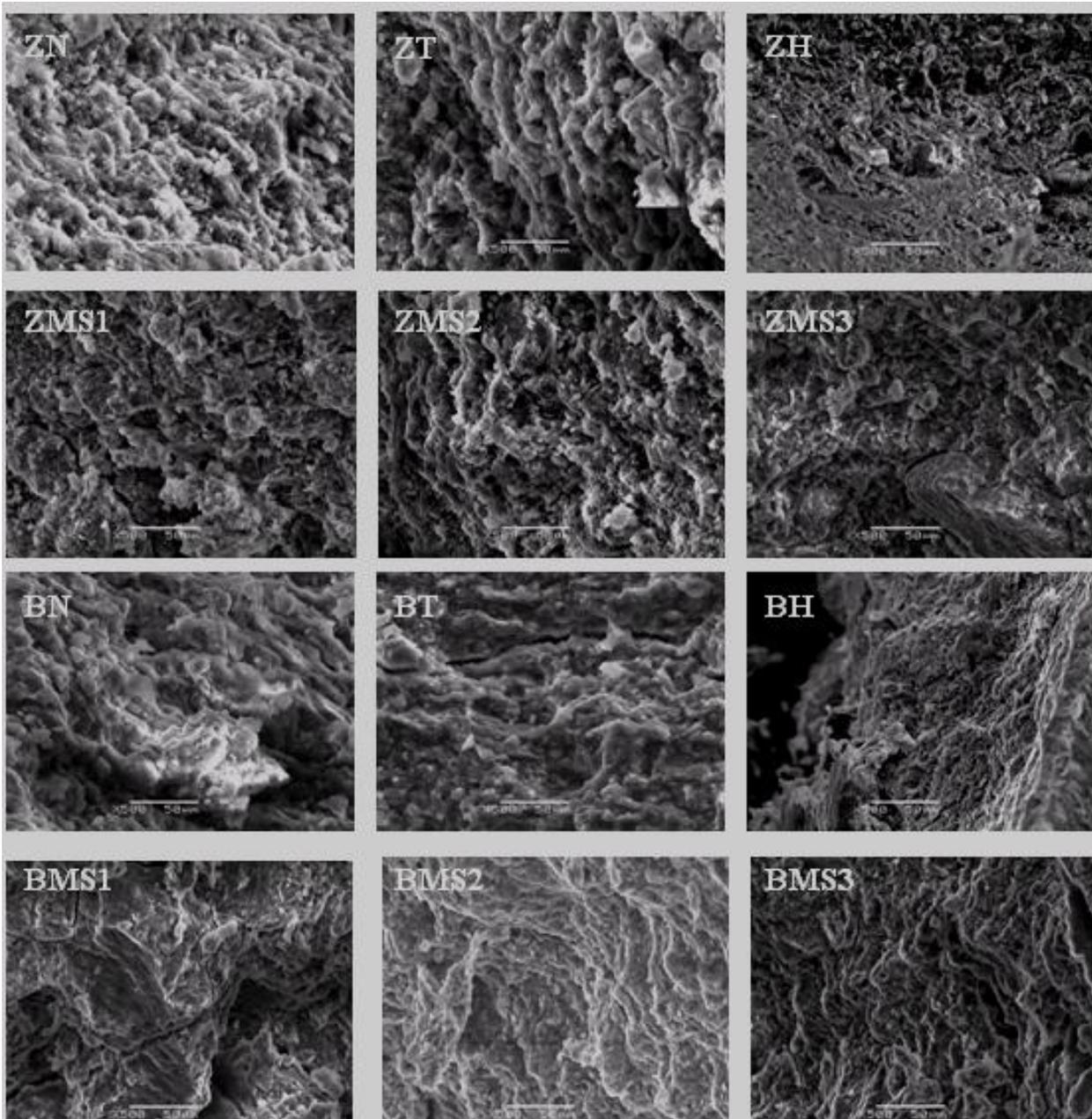


Figura 4. Fotografías de zeolita natural (ZN), zeolita tamizada (ZT), zeolita homoionizada (ZH), bentonita natural (BN), bentonita tamizada (BT), bentonita homoionizada (BH) y zeolitas y bentonitas modificadas por el método en seco (ZMS ó BMS), los números 1, 2 y 3 corresponden a los modificadores: 1) Bromuro de mistiril trimetil amonio (14 C), 2) Bromuro de cetil trimetil amonio (16 C) y 3) Cloruro de estearil trimetil amonio (18 C). Las microfotografías están tomadas a un aumento de 500x.

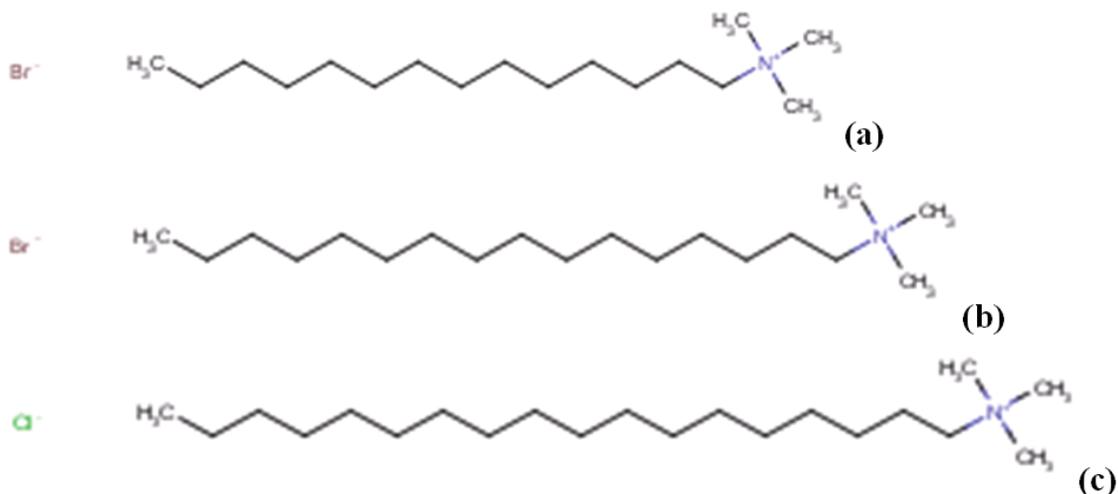


Figura 5. Estructura de los tres diferentes modificadores. **a)** Bromuro de mistiril trimetil amonio (14 C), **b)** Bromuro de cetil trimetil amonio (16C) y **c)** Cloruro de estearil trimetil amonio (18 C).

7.2 Composición elemental de los materiales

Los aluminosilicatos tienen cationes intercambiables, entre estos podemos encontrar al Ca⁺⁺, Mg⁺⁺, Na⁺ y K⁺, estos son intercambiados por el Na⁺ del NaCl (en el proceso de homoionización) (Nilgun, et. al. 2011) y por los 3 detergentes modificadores (figura 5).

Los cambios en concentraciones catiónicas se midieron para las muestras naturales, homoionizadas y modificadas mediante el proceso seco. Las muestras modificadas mediante el proceso húmedo se descartaron de las mediciones debido a que su modificación no fue efectiva (no hubo cambio en su capacidad de intercambio catiónico). Sin embargo, el proceso de homoionización (primer paso en la modificación húmeda) fue efectivo y se muestran sus resultados.

El porcentaje de cationes intercambiables se midió mediante la detección de rayos X emitidos por los átomos de los materiales (apartado 6.1), los resultados se observan en la tabla 4 y en la figuras 6 y 7. Lo que se observa en general es como disminuyen o aumentan las concentraciones de diferentes cationes (Ca⁺⁺, Mg⁺⁺, Na⁺ y K⁺) entre unas muestras y otras, lo que indica en qué proporción y que elementos participan en el intercambio.

Se observa que después de la homoionización aumentó el porcentaje de Na^+ y disminuyó el porcentaje de otros cationes (los que se encuentran de manera natural en las muestras). Eso se debió a la gran cantidad de Na^+ presente en la solución salina homoionizadora, en la cual los cationes de las muestras (zeolita y bentonita) son removidos y remplazados por el sodio, haciendo más difícil su retorno debido a su pequeña concentración en comparación con el Na^+ de la solución.

Las modificaciones mediante el proceso seco fueron hechas a partir de los materiales naturales, ello implica la baja o nula (en el caso de las zeolitas) participación del Na^+ . En este proceso se pretendió modificar las estructuras y polaridades de las muestras mediante el intercambio catiónico entre los cationes de las muestras naturales y los detergentes modificadores. Esto se realizó para producir adsorbentes con mayor amplitud interlaminar y mayor hidrofobicidad, características adecuadas para la adsorción de ZEA. Este intercambio fue exitoso, como se muestra en las figuras 7 y 8, ya que se observa una disminución de cationes en las muestras modificadas con respecto a las naturales, lo que indica que salieron cationes y (probablemente) entraron los detergentes modificadores.

En el caso de las zeolitas (figura 6) se puede observar una pequeña disminución de Mg^{++} y una gran disminución de Ca^{++} , los cuales se supone fueron reemplazados por los amonios hidrogenocarbonatos (modificadores). La razón de que el K^+ no se halla reemplazado puede ser porque tiene número de oxidación +1 (a diferencia del Mg^{++} y Ca^{++} que tienen números de oxidación +2), lo que lo hace unirse más establemente a los átomos de oxígeno de la zeolita, evitando su fácil intercambio. Además el K^+ tiene una diferencia de electronegatividad con el oxígeno mayor a la que tienen los otros cationes con el mismo, quedando unido con mayor fuerza al oxígeno, y por ende a la zeolita. (Chang, 1999)

En la bentonita se intercambió el Na^+ y principalmente el Ca^{++} . El Mg^{++} no participó, ya que se encuentra (al igual que el $\text{Al}^{(++ \text{ ó } +++)}$ y $\text{Fe}^{(++ \text{ ó } +++)}$) dentro de las formaciones tetraédricas en las láminas de la bentonita natural y no en la superficie interlaminar, donde si están el Ca^{++} y Na^+ . (Yaner, et. al., 2011)

En ambas muestras (zeolita y bentonita) se observa un gran intercambio de Ca^{++} , esto se debe a que este elemento, además de encontrarse en la periferia de los aluminosilicatos (Yaner, et. al., 2011), tiene uniones más débiles con el oxígeno, lo que se debe a su menor diferencia de

electronegatividad (2.5), comparada con las diferencias del Na y K (2.6 y 2.7 respectivamente). (Chang, 1999)

Tabla 4. Promedio de los porcentajes moleculares de cationes intercambiables en muestras naturales, tamizadas, homoionizadas y modificadas mediante el proceso seco. Las abreviaturas son las mismas que las usadas en la figura 4.

Promedios del porcentaje de peso molecular de cationes intercambiables				
	Na₂O	MgO	CaO	K₂O
ZN	0	0.46	2.61	3.12
ZT	0.86	1.1	1.44	1.65
ZH	2.11	0.77	1.16	1.18
ZMS1	0	0	2.31	2.98
ZMS2	0	0.25	0.9	2.36
ZMS3	0	0	1.15	3.37
BN	1.51	1.93	0.75	0
BT	1.58	1.93	0.83	0
BH	2.39	1.96	0.78	0.19
BMS1	0.58	2.38	0	0
BMS2	1.41	1.86	0	0
BMS3	1.19	2.28	0	0.51

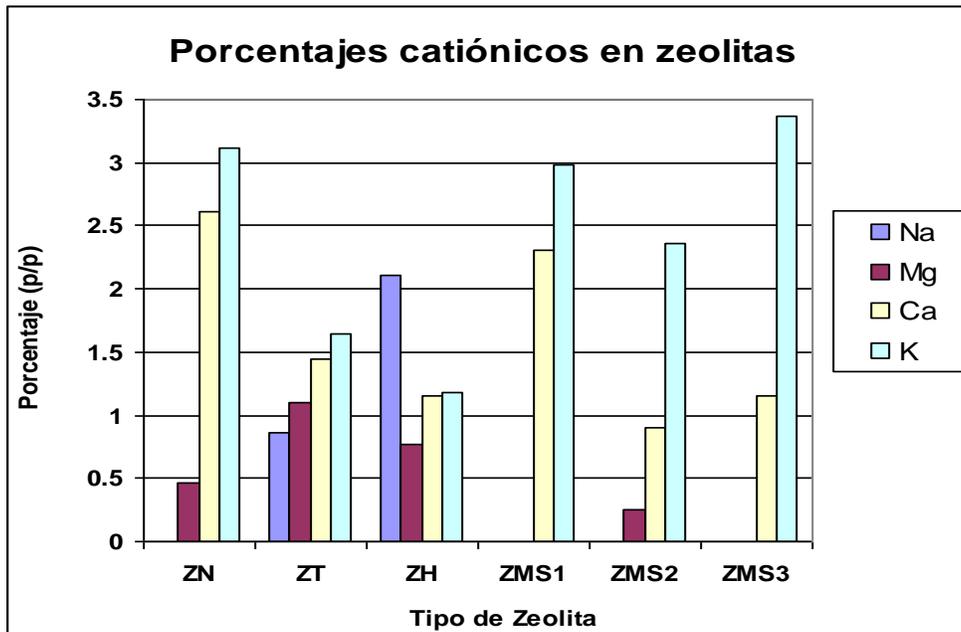


Figura 6. Concentración en porcentaje (peso/peso ó p/p) promedio de los cationes intercambiables en los diferentes tipos de zeolita, las abreviaturas son las mismas que para la figura 4.

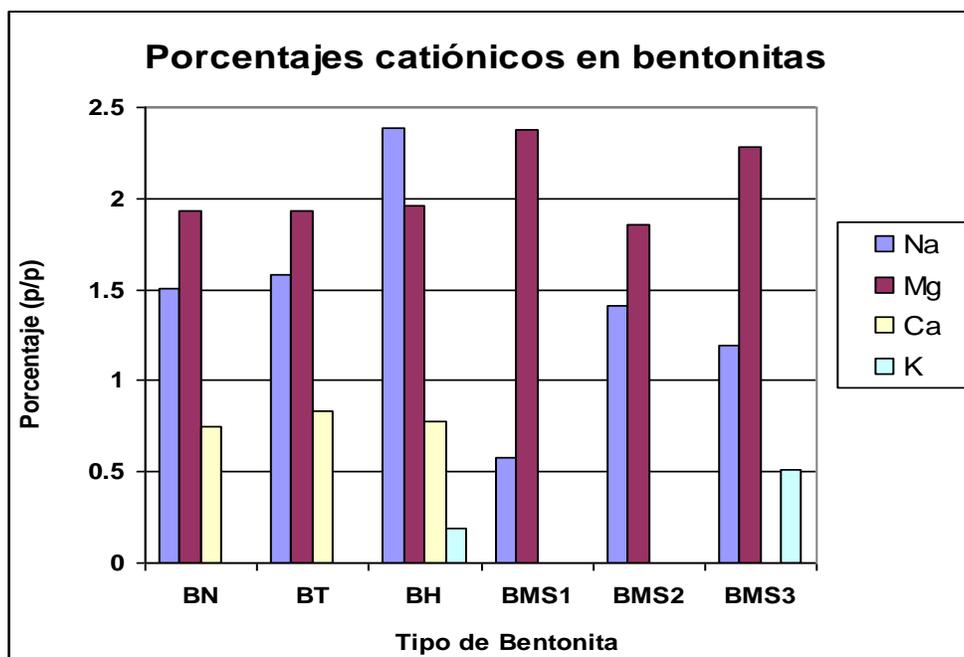


Figura 7. Concentración en porcentaje (peso/peso ó p/p) promedio de los cationes intercambiables en los diferentes tipos de bentonita, las abreviaturas son las mismas que para la figura 4.

7.3 Adsorción de azul de metileno (capacidad de intercambio catiónico)

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) se define como la capacidad que tiene un sustrato para intercambiar iones positivos con su medio ambiente (Giraldo, et. Al. 2007), esta capacidad puede medirse a través de modelos matemáticos llamados isothermas de adsorción.

Las isothermas de adsorción permiten encontrar la concentración de moléculas adsorbidas en superficies sólidas. Langmuir diseñó un modelo mediante el estudio de la adsorción de gases por sólidos y se ha observado que su modelo es efectivo para la adsorción de moléculas disueltas en líquidos. La forma de encontrar el número de sitios y la afinidad en un sustrato fue desarrollada por Lineweaver-Burk, en ella se lineariza la isoterma de Langmuir. (Gimbert, et. al. 2008)

En la tabla 5 y las figuras 8 y 9 se observan los resultados obtenidos para la CIC de todas las muestras trabajadas, en este ensayo también se midieron las muestras modificadas mediante el proceso húmedo y fue en base a estos resultados que tales muestras fueron descartadas para posteriores procedimientos (microfotografías, porcentajes catiónicos y adsorción de ZEA). Las

muestras medidas fueron 18 y estas incluyen zeolitas y bentonitas naturales, tamizadas, homoionizadas y modificadas mediante los procesos húmedo y seco.

Como se mencionó en la metodología, la CIC se mide por medio de la adsorción de azul de metileno, una molécula iónica capaz de ser adsorbida por adsorbentes con superficies iónicas. Esto explica su uso en la medición de la CIC de diversos adsorbentes. En este trabajo se midieron las CIC de las muestras para poder comparar su efectividad en el intercambio catiónico y como éste disminuye al existir una modificación adecuada de la superficie de adsorbente. Lo que se observa principalmente es la disminución en el número de sitios a medida que disminuye la polaridad de la superficie del adsorbente.

Tabla 5. Número de sitios de adsorción de azul de metileno para cada muestra.

Z significa zeolita, B bentonita, T significa tamizada y H homoionizada; MH se refiere a modificación húmeda y MS a modificación seca; los números 1, 2 y 3 en las columnas se refieren a las muestras modificadas con bromuro de mistiril trimetil amonio, bromuro de cetil trimetil amonio y cloruro de estearil trimetil amonio respectivamente. N es el número máximo de sitios, K es la afinidad y R^2 la credibilidad del ensayo.

Muestras de Zeolita									
MUESTRA	ZN	ZT	ZH	ZMH1	ZMH2	ZMH3	ZMS1	ZMS2	ZMS3
N	2,500	3,333	5,000	5,000	3,333	3,333	2,000	1,666	1,428
K	0.0016	0.0022	0.0036	0.0016	0.0039	0.0023	0.0026	0.0017	0.0013
R^2	0.88	0.85	0.91	0.91	0.88	0.81	0.91	0.78	0.7
Muestras de Bentonita									
MUESTRA	BN	BT	BH	BMH1	BMH2	BMH3	BMS1	BMS2	BMS3
N	3,333	33,333	25,000	10,000	12,500	16,666	10,000	5,000	5,000
K	0.0043	0.0026	0.0020	0.0043	0.0029	0.0018	0.0013	0.0036	0.0034
R^2	0.82	0.93	0.89	0.9	0.93	0.93	0.86	0.91	0.95

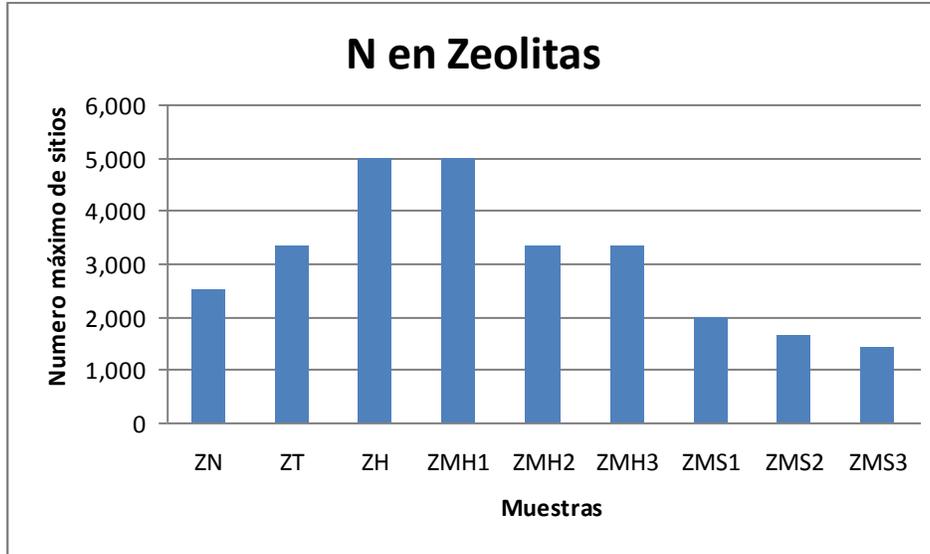


Figura 8. Número máximo de sitios para adsorción de azul de metileno en la superficie de las diferentes muestras de Zeolita a concentración de 0.025g/L cada una. Las abreviaturas en la ordenada tienen el mismo significado que las de la tabla 5.

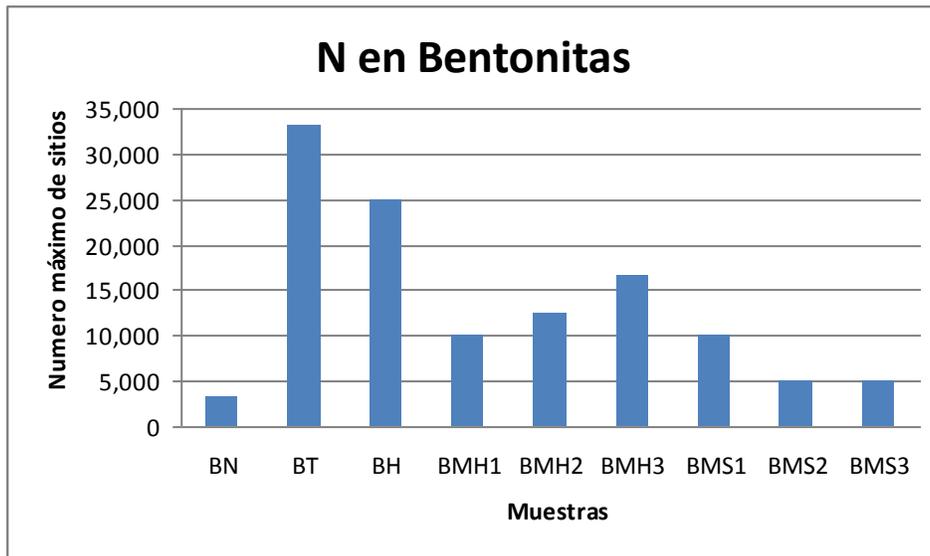


Figura 9. Número de sitios para adsorción de azul de metileno en la superficie de las diferentes muestras de Bentonita a concentración de 0.025g/L cada una. Las abreviaturas en la ordenada tienen el mismo significado que las de la tabla 5.

Las muestras naturales, tanto de zeolita como de bentonita, muestran una baja CIC, lo que puede deberse al tamaño grande de partículas de las muestras, lo que reduce su superficie y

por lo tanto su capacidad de adsorción. En cambio, las muestras tamizadas expresan una buena capacidad adsorbente que se debe a su mayor superficie.

La zeolita homoionizada tiene mayor adsorción que la tamizada, mostrando el comportamiento esperado por el intercambio catiónico en la homoionización, que recubre y rellena a la muestra de cationes de sodio (figura 6), mas intercambiables (debido a su cantidad) que los cationes en estado natural.

En la bentonita homoionizada existe poca reducción en la CIC con respecto a la bentonita tamizada, esto, más que deberse a un intercambio catiónico en la homoionización puede deberse a errores experimentales, ya que la reducción es poca comparándolas entre ellas y entre el patrón que sigue la gráfica (figura 9). Lo que pudo haber pasado en la bentonita homoionizada es que quizá, al realizar el ensayo, se tomó una parte de la muestra que estaba menos pulverizada que la bentonita tamizada, teniendo menor superficie da adsorción. De ahí se puede pensar que tanto la bentonita tamizada como la homoionizada tienen capacidades adsorbentes similares.

En ambos aluminosilicatos, mayormente en las zeolitas, se observa una modificación seca más efectiva que la modificación húmeda, es decir, existe menor adsorción en las muestras modificadas por el proceso seco que en las modificadas por el proceso húmedo, esto sugiere una polaridad más baja (o apolaridad) en las muestras modificadas mediante el proceso en seco. La baja poca modificación mediante el proceso húmedo (apartado 6.4) pudo deberse al poco tiempo de agitación orbital (12 min.) y a la poca fuerza con giraba la solución (400 rpm). Ello pudo impedir que entraran los detergentes en lugares más internos de la estructura de los aluminosilicatos. Esto también puede explicar que haya existido una mayor modificación en las bentonitas que en las zeolitas, ya que las zeolitas tienen una estructura más cerrada que las bentonitas (figura 2) y por ende una mayor dificultad al paso de moléculas. (Yaner, et. al., 2011)

En general, las zeolitas tuvieron una modificación ineficaz mediante el proceso húmedo y las bentonitas tuvieron una modificación regular mediante el mismo proceso. La decisión de excluir estas muestras (las modificadas mediante el proceso húmedo) de los demás ensayos se basó en su poca modificación y en la economía del tiempo, ya que los dos tipos de modificación (en húmedo y en seco) tuvieron la misma finalidad (intercambiar sus cationes por detergentes de

diferente polaridad) y siendo las modificaciones en seco las mas efectivas no valía la pena medir también las modificaciones en húmedo.

Por otro lado, en las modificaciones mediante el proceso seco se observa el patrón esperado, es decir, mientras el modificador tiene una cadena hidrocarbonada (apolar) más larga, la muestra expresa un comportamiento más apolar (tiene menor adsorción de azul de metileno). Estos resultados se observan tanto en zeolitas como en bentonitas y se pueden explicar por el mecanismo del proceso seco. Este proceso se basa en la fuerza mecánica; la mezcla de las dos moléculas a combinar (aluminosilicato y modificador) se junta fuertemente en un mortero, en ese proceso lo que cuenta es la fuerza que se le imprima al proceso de mezclado y el tiempo que este lleve. Ya que en este caso la fuerza humana es mucho mayor que la unión molecular entre las estructuras de los aluminosilicatos los modificadores pueden llegar a lugares muy internos en la estructura del aluminosilicato, y si a esto se le añade que por la misma fuerza las muestras llegan a tamaños muy pequeños, el proceso de modificación se hace aún más efectivo.

En general, las capacidades de intercambios catiónicos de los diferentes aluminosilicatos sugieren que los mejores adsorbentes de moléculas orgánicas (apolares ó poco polares), tales como la ZEA, son los aluminosilicatos (zeolita y bentonita) modificados mediante el proceso en seco.

7.4 Adsorción de ZEA

La capacidad de adsorción de ZEA fue medida sobre las muestra naturales (zeolita y bentonita) y las muestras modificadas mediante el proceso en seco. La ZEA se midió por emisión de fluorescencia a 460nm (ver metodología). Los resultados se graficaron por medio de isotermas tipo Langmuir y el número de sitios y afinidad se encontraron por medio de la linearización Lineweaber-Burk. Como se mencionó en la metodología, cada muestra modificada se realizó a 3 concentraciones (P/V) diferentes, 0.05%, 0.1% y 0.3%.

El numero máximo de sitios (N), la afinidad (K) y la fiabilidad (R^2) para las muestras trabajadas se muestran en la tabla 6, a grandes rasgos se observa que las muestras naturales no adsorben ZEA y que todas las muestras modificadas si lo hacen. También se observa que las muestras modificadas adsorben más a medida que aumenta su concentración en el medio y a

medida que aumenta la longitud de la cadena hidrocarbonada del modificador. Es decir, las muestras con modificadores de 18 carbonos adsorben más que las de 16 y estas a su vez, más que las de 14. De igual forma es lógico pensar que una solución con un mayor porcentaje de adsorbente en el medio tendrá un mayor número de sitios en su superficie adsorbente, es por esto que las concentraciones al 0.3% tienen una N mayor que las que están al 0.1% y estas son mayores que las obtenidas al 0.05%. (figura 10).

Puede observarse también el mismo patrón para la figura 11, en donde los resultados se muestran en forma de porcentajes de adsorción. Puede notarse la gran diferencia entre la adsorción de la bentonita (aproximadamente de 50% para todas las muestras) y la de la zeolita (aproximadamente de 80% para todas las muestras). Nuevamente se comprueba el mismo patrón general, la zeolita adsorbe más que la bentonita y, las muestras adsorben más si su concentración es mayor.

Tabla 6. Número de sitios (N) y afinidad (K) de adsorción de ZEA por los aluminosilicatos naturales y modificados por el proceso a tres concentraciones. Las abreviaturas son las mismas que las usadas en la tabla 5.

Muestras de Zeolita										
MUESTRA	ZN (0.3%)	ZMS1 (0.05%)	ZMS1 (0.1%)	ZMS1 (0.3%)	ZMS2 (0.05%)	ZMS2 (0.1%)	ZMS2 (0.3%)	ZMS3 (0.05%)	ZMS3 (0.1%)	ZMS3 (0.3%)
N	0.0	3.9	9.0	48.5	8.9	40.5	49.3	125.0	80.6	196.1
K	1.91	0.15	0.08	0.02	0.09	0.02	0.02	0.00	0.01	0.00
R ²	0.79	0.98	0.98	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99
Muestras de Bentonita										
MUESTRA	BN (0.3%)	BMS1 (0.05%)	BMS1 (0.1%)	BMS1 (0.3%)	BMS2 (0.05%)	BMS2 (0.1%)	BMS2 (0.3%)	BMS3 (0.05%)	BMS3 (0.1%)	BMS3 (0.3%)
N	0.8	5.9	2.3	3.0	0.8	1.3	4.8	1.5	5.0	11.6
K	0.16	0.07	0.05	0.08	1.00	0.28	0.13	0.48	0.10	0.06
R ²	0.96	0.98	0.93	0.98	0.77	0.81	0.99	0.91	0.98	0.98

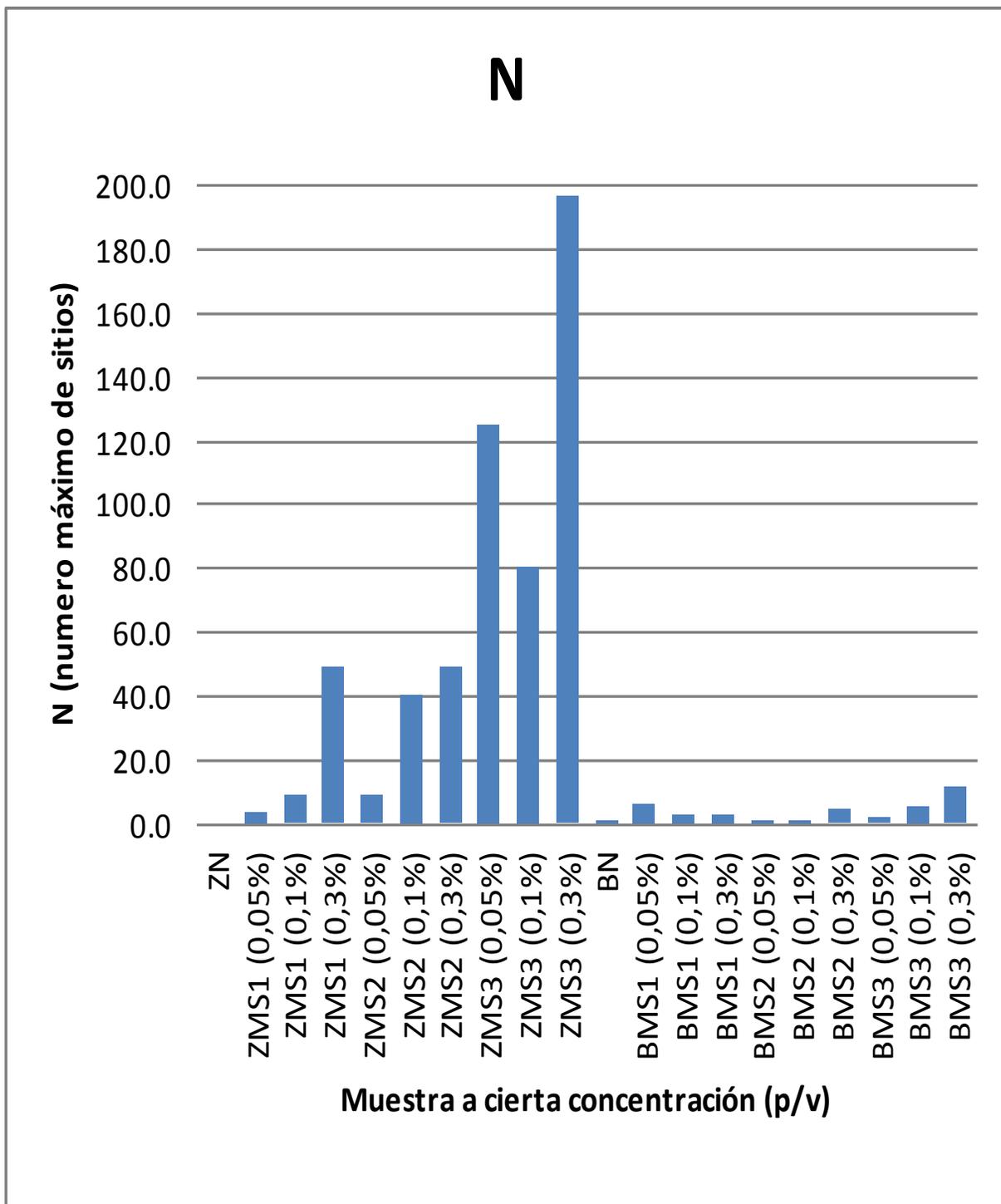


Figura 10. Número de sitios de adsorción de ZEA de los aluminosilicatos naturales y los modificados mediante el proceso en seco a diferentes concentraciones (peso/volumen ó p/v). Las abreviaturas son las mismas que las usadas en la tabla 5.

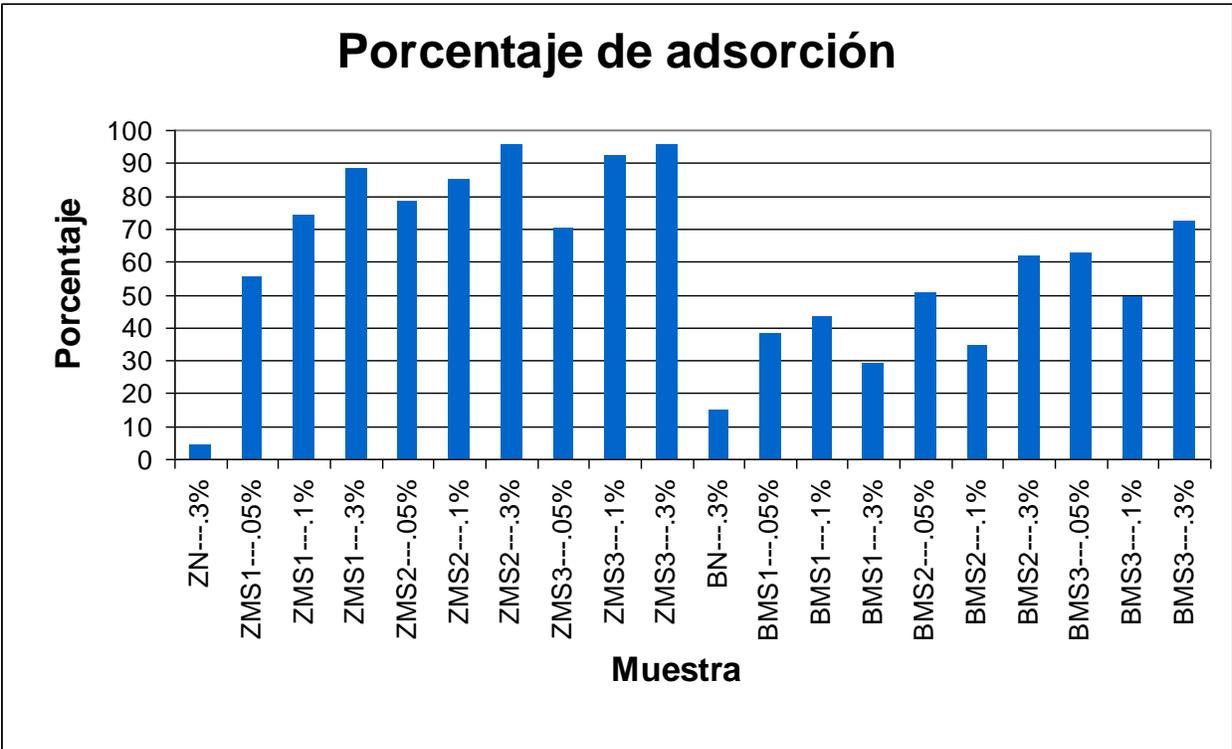


Figura 11. Porcentajes de adsorción de ZEA a diferentes concentraciones (0.3, 0.1 y 0.05%). Las abreviaturas son las mismas que las usadas a lo largo del trabajo.

La posible respuesta a que la zeolita tenga mayor capacidad adsorbente seguramente se basa en la estructura de dicho aluminosilicato (Takaishi y Kato, 1995), que aunque es mas desordenada que la bentonita, con respecto a la estructura laminar, tiene estructuras de tetraedros unidos en forma de octaedros y ambos pueden combinarse para formar dodecaedros, concluyendo en una estructura altamente geométrica y porosa, donde fácilmente se podrían acomodar moléculas del tamaño de ZEA.

Por el lado, de la polaridad se puede observar en las figuras 8 y 9 que todas las zeolitas (modificadas y no modificadas) tienen menor CIC que todas las bentonitas (modificadas y no modificadas). Aunque las bentonitas tuvieron una modificación más cuantitativa, las zeolitas adsorbieron menos azul de metileno (N más pequeña), lo que les implica una superficie más apolar, aumentando su apolaridad (disminuyendo la N) con las modificaciones secas. Esto hace suponer que las zeolitas modificadas mediante el proceso en seco adsorberán mas ZEA que las bentonitas modificadas mediante el mismo proceso. Lo cual se puede corroborar en la figura 11.

8 CONCLUSIONES

- Las muestras naturales, tamizadas y homoionizadas tienen alta capacidad para adsorber azul de metileno.
- Las muestras de zeolita modificadas mediante el proceso húmedo se piensa son inefectivas para adsorber ZEA, ya que adsorben azul de metileno en las mismas proporciones que las muestras naturales.
- Las muestras de zeolita y bentonita modificadas por el proceso seco tienen baja capacidad de adsorber azul de metileno. Lo que sugiere su buena capacidad para adsorber ZEA.
- Las muestras de zeolita y bentonita modificadas mediante el proceso seco muestran buena capacidad para adsorber ZEA.
- La capacidad para adsorber ZEA de las muestras modificadas en seco se eleva conforme aumenta la longitud de la cadena hidrocarbonada de su modificador, así como con el aumento de su concentración en el medio.
- Las zeolitas modificadas en seco adsorben más ZEA que las bentonitas modificadas en seco.
- La modificación más exitosa para la adsorción de ZEA fue la realizada en la zeolita, con el proceso de modificación en seco y con el cloruro de estearil trimetil amonio (18C) como modificador.

9 BIBLIOGRAFIA

Ayvar S. S. 1997. Aislamiento e identificación de las micotoxinas producidas por el hongo *Fusarium moniliforme* Shell, en maíz y su relación con las enfermedades denominadas “Pudrición de la mazorca y germinación prematura”. Tesis para obtener el título de doctor en ciencias Biológicas, México Distrito Federal, UNAM, Facultad de Ciencias, División de posgrados. Pp. 1-20.

Bergaya F., Lagaly M. y Vayer M. 2006 Cation and anion exchange, in: F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly (Eds.), Handbook of Clay Science, Development in Clay Science, vol. 1, Elsevier 1125pp.

Önal M. y Sarıkaya Y. 2007. Some physicochemical properties of partition nanophase formed in sorptive organoclays, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects 216–221pp.

Biehl M.L., Prelusky D.B., Koritz G.D., Hartin K.E., Buck W.B. y Trenholm H.L. 1993. Biliary excretion and enterohepatic cycling of zearalenone in immature pigs. Toxicol. Appl. Pharmacol. 121, 152–159.

Bhatnagar D., Ehrlich K. C. y Chang, P. 2001. Mycotoxins. ENCYCLOPEDIA OF LIFE SCIENCES © John Wiley & Sons, Ltd. www.els.net

Briones R., Gómez M. y Cueva R., 2005. Zearalenona contamination in corn for human consumption in the state of Tlaxcala. Science Direct. Ppg 693-698.

Bubi S. R. 1988. Efectos de las micotoxinas de los hongos *Fusarium* spp y *Aspergillus* spp en cultivo de tejido. Tesis para obtener el título de Biólogo. México Distrito Federal. UNAM, Facultad de Ciencias. 22-46.

Cardenas S. V. 2009. Modificación de la estructura y polaridad de un aluminosilicato para incrementar su capacidad de adsorción de zearalenona. Tesis para obtener el título de Biólogo. México, Edo. Mex. UNAM, FES-Iztacala.

Cevallos G. A., Ávila G. E., Rosiles M. R. y Flores C., 2007. Evaluación de cuatro adsorbentes y/o inactivadores de micotoxinas en dietas de pollos de engorda contaminados con ocratoxinas. Memorias del XXXII Convención Nacional de la Asociación Nacional de Especialistas en Ciencias Avícolas, 25 al 28 de abril de 2007, Acapulco Guerrero.

Chang R. 1999. Química. McGraw-Hill, México, 978p.

Daković A., Tomašević-Čanović M., Dondur V., Rottinghas G. E., Medaković V. y Zarić S. 2005. Adsorption of mycotoxins by organozeolites. Colloids and Surface. Ppg. 20-25.

Deacon J. W. 2006. Fungal Biology. Primera Edición 1980. Editorial Blackwell Publishing. Ppg 122-138.

Dogãn M., Alkan M., Demirbas Ö., Özdemir Y. y Özmetin C. 2006. Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite from aqueous solutions. Chemical Engineering Journal. Ppg. 89–101.

FAO. 2003. Manual sobre la aplicación del sistema de Análisis de Peligro y de Puntos Críticos de Control (APPCC) en la prevención y control de las micotoxinas. Estudio de la FAO Alimentación Nutrición. Numero 73.

Ferreira M., Tessamnn D. y Kimmelmier C. 2006. Produção de micotoxinas por *Fusarium graminearum* isolados em cereais de inverno (trigo, triticale e cevada) associados com a *Giberela* na Região Sul do Brasil. Braz. J. Microbiol. 2006, vol.37, n.1, pp. 58-63.

Flores O. C., Hernández P. L. y Vázquez M. J. 2006. Contaminación con micotoxinas en alimento balanceado y granos de uso pecuario en México en el año 2003. Tecnología Pecu Méx 44(2), 247-256.

Gimbert F., Morin-Crini N., Renault F., Badot P. y Crini G. 2008. Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: Error analysis. *Journal of Hazardous Materials* 157:34-46.

Giraldo L., García V. y Moreno J. C. 2007. Caracterización superficial en fase gas y líquida de carbones activados. *Revista de Ingeniería. Universidad de los Andes. Bogota, Colombia.* Ppg. 45-53.

Grant P. G. y Phillips T. D. 1998. Isothermal Adsorption of Aflatoxin B₁ on HSCAS Clay. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46:599-605.

Gremmels J.F. y Malekinejad H. 2007. Clinical effects and biochemical mechanisms associated with exposure to the mycoestrogen zearalenone. *Animal Feed Science and Technology*. Vol. 137, Numero 3, PpG 326-341.

Hussein H.S. y Brasel J. M. 2001. Toxicity, metabolism, and impact of micotoxins on humans and animals. *Toxicology*. Vol 167. Ppg 101-134.

Huwig A., Freimund S., Käppeli O. y Dutler H. 2001. Mycotoxin detoxication of animal feed by different adsorbents. *Toxicology Letters*. Vol. 122. Ppg 179-188.

INEGI. En línea:

<http://cuentame.inegi.org.mx/economia/primarias/gana/default.aspx?tema=E>

Kuiper-Goodman T., Scot P.M y Watanable H. 1987. Risk assessment of the mycotoxin zearalenone. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 7:253-306.

Kuiper G.G., Shughrue P.J., Merchenthaler I. y Gustafsson J.A. 1998. The estrogen receptor beta subtype: a novel mediator of estrogen action in neuroendocrine systems. *Front. Neuroendocrinol.* 19, 253–286.

Lemke S.L., Grant P.G. y Phillips T.D. 1998. Adsorption of zearalenone by organophilic montmorillonite clay. *Agricultural and Food Chemistry*.

Limousin G., Gaudet J.-P., Charlet L., Szenknect S., Barthès V. y Krimissa M. 2007. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry* . Ppg. 249–275.

Magan N. y Aldred, D., 2007. Post-harvest control strategies: Minimizing mycotoxins in the food chain. *International Journal of Food Microbiology* 119, 131–139.

Moreno B. 2010. Modificación química y estructural de arcillas y zeolitas para la adsorción isotermal de ocratoxina A. Tesis para obtener el título de Bióloga. FES-I, UNAM, México, Edo. Mex. 48p.

Richard J. L. 2007. Some major micotoxins and their mycotoxicosis – An overview. *Internactional Journal of Food Microbiology*. United State. Vol 119. Ppg 2-10.

Takaishi, T. y Kato Masanao. 1995. Determination of the ordered distribution of aluminum atoms in zeolitic frameworks, Part I. *Zeolites*, 15: Ppg 689-700.

Velasco C. O. y Tay Z. J. 2004. Introducción a la Micología Médica. Editorial Mendez Editores. Ppg. 3-27 y 348-351.

Yener N., Bicer C., Onal M. y Sarikaya Y. 2011. Simultaneous determination of cation exchange capacity and surface area of acid activated bentonite powders by methylene blue sorption. *Applied Surface Science*. Internet: [doi:10.1016/j.apsusc.2011.10.088](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.10.088). Ppg. 1-6.

Zinedine A., Soriano J. y Molto J. 2006. Review on the toxicity, occurrence, metabolism, detoxification, regulations and intake of zearalenone: An oestrogenic mycotoxin. *Food and chermical Toxicology*. Ppg. 1-18.

Zain, M. 2011. Impacts of mycotoxins on humans and animals. *Journal of Saudi chemical society*. 15, 129-144.