



FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES IZTACALA

UNIDAD DE BIOTECNOLOGÍA Y PROTOTIPOS

LABORATORIO DE BIOGEOQUÍMICA

***ADSORCIÓN DE DEOXINIVALENOL CON
ALUMINOSILICATOS
MODIFICADOS QUÍMICA Y ESTRUCTURALMENTE.***

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACÁDEMICO DE

BIÓLOGO

PRESENTA:

VARGAS LARA BETY NALLELY

ASESOR. DR. CÉSAR MATEO FLORES ORTIZ





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.

Índice

1 RESUMEN.....	4
2 INTRODUCCIÓN.....	5
2.1 Micotoxinas.....	6
2.2 Tricotecenos.....	8
2.3 Deoxinivalenol.....	9
2.4 Ocurrencia de tricotecenos.....	11
2.5 Alternativas de manejo	12
2.6 Isotermas	14
2.7 Modelos de adsorción	16
2.8 Modelo de Langmuir	17
3 Antecedentes	21
4 Justificación	21
5 Hipótesis	22
6 Objetivos	22
6.1 Objetivo general	22
6.2 Objetivos Particulares	22
7 Material y Métodos	23
7.1 Aluminosilicatos	23
7.2 Homoionización	23
7.3 Modificación seca	24
7.4 Modificación Húmeda.....	24
7.5 Capacidad de intercambio catiónico (CIC) por adsorción de azul de metileno.....	24
7.6 Método de análisis de adsorción <i>in vitro</i> de DON por organoaluminosilicatos.....	26
7.7 DON residual	26

7.8 Isotherma de Langmuir	27
8 Análisis y discusión de resultados.....	28
8.1 Ensayo de adsorción capacidad de intercambio catiónico con azul de metileno.....	28
8.2 Adsorción de DON	32
9 Conclusiones	36
10 Bibliografía	37

1. Resumen

Los tricotecenos son una familia de sesquiterpenoides que causan lesiones dérmicas y alteraciones en la respuesta inmunológica, dentro esta familia encontramos al Deoxinivalenol (DON). Existen alternativas de manejo y control de las micotoxinas, entre las que se encuentran diferentes adsorbentes, los cuales son utilizados para disminuir su efecto en el organismo. Dos tipos adsorbentes son Bentonita y Zeolita, estos son aluminio- silicatos que al ser modificados con un catión orgánico (ODMBA), tienen mayor afinidad por las moléculas orgánicas no polares. En el presente trabajo, se realizaron dos procesos de modificaciones el húmedo y seco, para llevar a cabo una comparación de cuales presentan una mejor capacidad de adsorción de DON. Se midió la capacidad de intercambio catiónico (tanto de zeolita como de bentonita) mediante la adsorción de azul de metileno. Mediante la capacidad de intercambio catiónico de cada sustrato se midió la cantidad (en gramos) del modificador a usar para cada modificación, mientras que la isoterma de Langmuir se evaluó con la micotoxina residual de DON por HPLC. Los resultados obtenidos demuestran que la modificación química produce cambios en la capacidad de intercambio con azul de metileno, el material que presentó mayor número de sitios de unión (N) fue la bentonita modificada en seco con N de 0.175, en contraste con el que tuvo menos sitios de unión que fue la zeolita modificada en seco con una N de 0.03. En cuanto a la adsorción del deoxinivalenol se obtuvieron como resultados que la zeolita natural presenta una adsorción del 48% en contraposición con la zeolita modificada en seco que obtuvo un 50.26%, mostrando así una mayor eficiencia en cuanto a la adsorción de dicha micotoxina. Se concluye que los materiales no resultaron ser muy eficientes para la adsorción de deoxinivalenol, ya que el único material que presentó una buena adsorción fue la zeolita modificada en seco, la cual presenta un porcentaje de adsorción muy similar al de la zeolita natural, por lo que no se muestran diferencias significativas en materiales modificados y naturales.

Palabras Clave: micotoxinas, deoxinivalenol, zeolitas, bentonitas, adsorción

2. INTRODUCCIÓN

Tanto los hongos como sus productos metabólicos (micotoxinas) representan un riesgo elevado para el sector pecuario y la salud pública. Entre los múltiples problemas que generan, destaca el deterioro que causan sobre los diferentes alimentos destinados al consumo humano y animal, y el riesgo oculto que puede representar para ellos el consumo de micotoxinas.

Ante esta situación, los organismos internacionales y entes reguladores han establecido restricciones al consumo de ingredientes contaminados con niveles elevados de estas micotoxinas. Sin embargo, la presencia de éstas en niveles incluso inferiores puede ser generalizada en numerosos alimentos consumidos actualmente por los animales. Una posible estrategia a seguir es la incorporación en las raciones de los animales de materiales inertes como los aluminosilicatos los cuales tienen la capacidad de adsorber dichas micotoxinas en el tracto gastrointestinal de los animales. Con ello, podría evitarse o reducirse la micotoxicosis en los animales así como la posible presencia de residuos en los alimentos derivados de su producción (carne, huevos, leche, etc.).

Es por ello que se han desarrollado diversas técnicas de descontaminación de alimentos y forrajes de uso pecuario y de esta manera poder favorecer la actividad ganadera.

En el presente trabajo se evalúa el efecto de la modificación mediante ODMBA (octadecil dimetil bencil amonio) de aluminosilicatos en específico bentonita y zeolita sobre la capacidad de adsorción del deoxinivalenol.

2.1 MICOTOXINAS

Los hongos crecen sobre los materiales vegetales produciendo el deterioro de los mismos. Forman metabolitos secundarios que actúan como antibióticos favoreciendo la prevalencia del hongo frente a otros microorganismos, muchos de los cuales son tóxicos para plantas y/o animales. Estos metabolitos que enferman o matan a los animales que los consumen se conocen como micotoxinas y la afección se llama micotoxicosis. Las micotoxinas en la mesa del consumidor constituyen un problema que comienza en el campo y continúa durante el acopio y la comercialización, cuya única solución es prevenir el crecimiento fúngico (Carrillo et al., 2007).

La presencia de las micotoxinas en los vegetales puede deberse:

- A la infección de la planta en el campo por el hongo patógeno o a la colonización por los saprobios,
- Al crecimiento de los mohos saprobios o patógenos post- cosecha sobre los frutos y granos almacenados,
- Al desarrollo fúngico saprobio durante el almacenamiento de los productos ya procesados (Swangson., 1997).

Para el crecimiento de hongos y la producción de micotoxinas son necesarios algunos factores, tales como:

- Físicos: humedad o agua libre y actividad de agua, temperatura, integridad física de los granos.
- Químicos: pH, composición del sustrato, nutrientes minerales, potencial de oxi-reducción, O₂ y CO₂.
- Biológicos: presencia de invertebrados y cepas específicas.

La palabra “Micotoxina”, que deriva del griego mikes y toxina, que significan hongo y veneno respectivamente, son compuestos que tienen lugar cuando la

fase de crecimiento llega a su etapa final y durante la fase estacionaria, siendo a menudo asociado con la diferenciación y la esporulación. Son moléculas relativamente pequeñas con P.M.<700 g/mol (Goldblat, 1992).

Las micotoxinas son metabolitos secundarios producidos por diferentes géneros y especies de hongos, dentro de los cuales los principales son *Aspergillus spp*, *Fusarium spp* y *Penicillium spp* éstos colonizan y contaminan sustratos que son utilizados en la alimentación humana y animal, se estima que el 25% de la producción mundial de cereales se encuentra contaminada (Ames, 2003).

Se han identificado hasta ahora más de 200 micotoxinas sin embargo, las que se pueden encontrar más frecuentemente como contaminantes naturales en los alimentos para animales y humanos son: aflatoxinas, ocratoxinas, zearalenona, fumonisinas, tricotecenos (toxina T2, diacetoxiscirpenol, scirpentriol), citrinina, patulina, ácido penicílico, sterigmatocistina, toxinas de alternaria (alternariol, alternariolmonometileteralténuene, alténuisol, etc.), alcaloides del cornezuelo del centeno (ergotamina, ergotoxina, ergometrina), toxinas termogénicas (penitrem A y B), rubratoxinas A y B, luteoskirina, islanditoxina, regulosina y citreoviridina (Gimeno y Ligia., 2011).

El desarrollo y la formación de las micotoxinas en materias primas y alimentos destinados al consumo animal dependen de una serie de factores, principalmente de aquellos relacionados con la humedad, la temperatura, el oxígeno y la constitución del sustrato. Cuando los alimentos contaminados son ingeridos por los animales, las micotoxinas son rápidamente absorbidas, afectando principalmente el hígado, con disturbios metabólicos (Mallmann *et al.*, 2007)

Entre las propiedades tóxicas de las micotoxinas se pueden hallar efectos cancerígenos, mutágenos, tóxicos para la reproducción, hepatotóxicos, inmunotóxicos, neurotóxicos, hematotóxicos, necróticos y desórdenes de tipo hormonal.

2.2 TRICOTECENOS

Los tricotecenos son una familia de sesquiterpenoides, la mayoría posee un núcleo tetraciclo con doble ligadura en el C-9,10 y un anillo epoxi en C-12,13. Los tricotecenos se dividen en cuatro grupos según los grupos sustituyentes funcionales (Pozas *et al.*, 2010).

Hasta el momento se conocen unos 150 tricotecenos. Son micotoxinas producidas principalmente por hongos del género *Fusarium* (Placinta *et al.*, 1999). Los tricotecenos más importantes en alimentos para todas las especies, incluyendo humanos, se dividen en dos grupos químicamente diferenciados:

Tricotecenos de Grupo A: Toxina T-2, Toxina HT-2, Neosolaniol (NEO) y Diacetoxiciscirpenol (DAS).

Tricotecenos de Grupo B: Deoxinivalenol (DON) y sus 3- y 15- acetil derivados (3-ADON y 15-ADON), Nivalenol (NIV) y Fusarenona-X

Los tricotecenos son micotoxinas supresoras fuertes que afectan la respuesta celular inmune con un impacto directo sobre la médula, el bazo, los tejidos linfoides, el timo y la mucosa intestinal, en donde se lesionan las células que se dividen activamente.

La toxina T-2 y el nivalenol fueron las primeras micotoxinas en ser estudiadas debido a su fuerte toxicidad, pero en la actualidad la más relevante del grupo es DON (Pozas y Abad, 2010).

ozas & Abad, 2010).

2.3 DEOXINIVALENOL (DON)

El Deoxinivalenol (DON) se conoce comúnmente como vomitoxina, esta micotoxina es producida por *Fusarium graminearum* que suele producirse en el maíz, trigo y cebada. El hongo usualmente se desarrolla durante épocas frías y húmedas, produciéndose un hongo blanco rojizo. A niveles por encima de 1 ppm puede haber una disminución del consumo de alimento y en consecuencia del índice de ganancia de peso.

Cuando se sustituye el alimento contaminado por alimento limpio, no contaminado, los cerdos generalmente volverán a consumirlo sin ningún otro signo visual aparente. El deoxinivalenol afecta el tracto gastrointestinal, niveles de 1-2 ppm producen reducción del consumo de alimento y en consecuencia, disminución de la ganancia de peso a medida que suben los niveles por encima de 5 ppm, puede tornarse severa la depresión del consumo de alimento, niveles de 10-20 ppm producen vómito y total rechazo del alimento, ocasionando una reducción de la ganancia de peso o pérdida de peso corporal.

El DON es un compuesto orgánico polar que pertenece al segundo grupo de los tricotecenos tiene una función carbonilo en la posición C-8. También posee tres grupos OH- y un grupo cetoin saturado en posición α , β . El nombre químico que tiene es 12,13-epoxi-3 α ,7 β ,15 trihidroxitricotec-9-ene-8-ona, dicha estructura se puede observar en la Figura 1. (Guerrero, 2011).

Tiene como fórmula molecular $C_{15}H_{20}O_6$ y un peso molecular de $296.3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. El punto de fusión del DON es de $151\text{-}153^\circ\text{C}$ y cristaliza como agujas sin color. Su rotación específica está determinada como $[\alpha]_{20D} = +6,35$. El espectro UV no es muy característico, aunque la molécula posee una absorción a longitud UV de 254 nm (onda corta) debido a la función ceto insaturada en posición α , β . (Pozas y Abad. 2010).

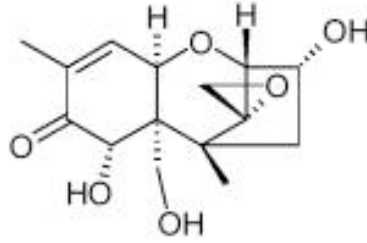


Fig 1. Estructura química del deoxinivalenol

La presencia de DON está asociada con la especie *Fusarium graminearum* en las áreas templadas y húmedas de cultivo (América del Norte, del Sur y China) y con *F. culmorum* en áreas donde prevalecen las condiciones ambientales frías (Finlandia, Francia, Polonia y Países Bajos). Las diferencias ecológicas podrían contribuir a la distribución de quimiotipos y por lo tanto a la caracterización regional de la contaminación de los granos (Guerrero, 2011)

El DON es bastante soluble en agua y muy soluble en disolventes polares acuosos (metanol, acetonitrilo, acetato de etilo). El DON cristalizado (en polvo) y en solución es estable tanto a la luz como al aire. Es una micotoxina estable a 121°C, por 15 min a 1 atm y moderadamente estable a 180°C. Para lograr su inactivación hay que llevar la micotoxina a 370°C por 10 min o a 205°C por 30 min. Se mantiene estable bajo condiciones medianamente ácidas y la inactivación química del DON se logra con una solución de hipoclorito de sodio al 3-5%.

La absorción, distribución y eliminación del DON es rápida si es vía oral o parenteral. No hay evidencia de que se acumule en los tejidos o se transmita a los huevos o leche. El DON da origen a un derivado llamado de-epoxi-deoxinivalenol por una vía metabólica que implica la pérdida de la función epoxi-O (deepoxidación). Dicho metabolito es predominante en heces, orina y plasma de animales y seres humanos. También se ha detectado DON y/o sus metabolitos en niveles bajos en leche, carne y huevos de animales.

2.4 Ocurrencia de Tricotecenos

Existen diversos reportes acerca de alimentos listos para consumir contaminados con tricotecenos. En 1997, Pacin et, al. determinaron niveles de DON en panes y productos de pastelería consumidos en Argentina, descubriendo que el 92,8% de las muestras se encontraban en un rango de contaminación entre 0,200 ppm y 2,8 ppm, con un valor medio de 0,464 ppm. En 1999, Solovey et, al. analizaron muestras de polenta (cornmeal) y copos de maíz (cornflakes). No encontraron tricotecenos, pero sí hallaron que el 95% de las muestras estaban contaminadas con fumonisinas.

En otros países de Latinoamérica se han reportado contaminaciones con tricotecenos, especialmente DON en Uruguay y Brasil. Luego de un brote de contaminación de harinas de trigo uruguayas con DON, (2001-2002) se estableció una regulación que contemplaba un límite máximo de esta toxina en trigo. Este fue el primer antecedente en un país del MERCOSUR para tricotecenos.

El deoxinivalenol es un tricoteceno de tipo B producido principalmente por *F. graminearum* y *F. culmorum*, ambas especies pertenecen a la sección discolor. Presenta un micelio blanco que con el tiempo se vuelve marrón y un reverso rojo carmín. El conidióforo está formado por monofiálides. No forman microconidios y la forma de los macroconidios nos permite diferenciar varias especies (Soriano., 2007).

2.5 ALTERNATIVAS DE MANEJO

Los adsorbentes son agentes que por diversos modos bajan la toxicidad de un alimento contaminado. En general los principios más comúnmente utilizados involucran la adsorción y la bio transformación de estos compuestos tóxicos (Whitlow, 2006).

La adsorción se basa generalmente en el comportamiento “polar” de algunas micotoxinas y la capacidad de algunos compuestos de adsorber las micotoxinas en forma preferente respecto de la pared intestinal del animal suplementado. De esta forma la micotoxina no desaparece ni es alterada, pero se hace menos disponible para la pared intestinal y la misma se concentra en las excretas.

Como no todas las micotoxinas tienen una marcada “polaridad”, algunos adsorbentes presentan menor eficiencia adsorbiendo toxinas como el DON, la DAS, y ZEA. Otros adsorbentes suelen tener otros componentes en su formulación y actúan sobre las micotoxinas por biotransformación de las mismas a compuestos derivados inocuos (Acosta et al., 2004).

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) (Reverté., 2013).

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 (Figura 2). El espacio que se encuentra entre los minerales es donde se realiza la adsorción (Huwig et al., 2001).

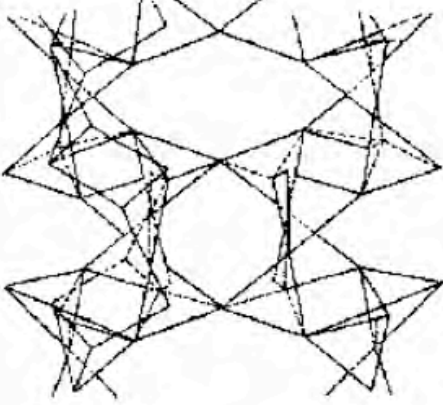
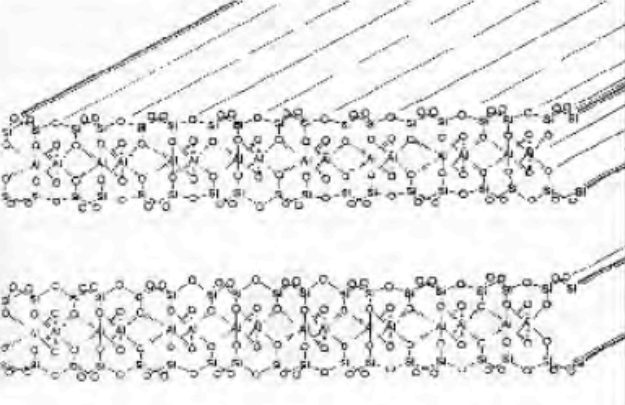
<p>TECTOSILICATO ZEOLITAS cristales volcánicos (desvitrificación)</p>	<p>FILOSILICATO ILITAS/CLORITAS/BENTONITAS Proceso de edafización (diagénesis)</p>
	
<p>MENOS SUPERFICIE MENOS PUNTOS DE ADSORCION</p>	<p>MAS SUPERFICIE MAS PUNTOS DE ADSORCION</p>

Figura 2. Estructura de los tectosilicatos y los filossilicatos.

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 octadecildimetilbencil 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%.

2.6 ISOTERMAS

Entre todos los fenómenos que regulan la movilidad de las sustancias en medios porosos y entornos acuáticos, la transferencia de sustancias desde una fase móvil (líquido o gas) a una fase sólida es un fenómeno universal. Las isotermas de adsorción es una de las maneras más eficientes para describir una gran diversidad de fenómenos de liberación y retención. La curva de una isoterma describe la retención de una sustancia sobre una superficie sólida en diferentes concentraciones a una temperatura constante, siendo así una herramienta importante para describir y predecir la movilidad de una sustancia en el medio ambiente (Limousin *et al.*, 2007).

Cuando la retención de un soluto en partículas sólidas es investigado, la concentración del compuesto no retenido C (molL^{-1} o kgL^{-1}) puede ser comparado con la concentración de este compuesto retenido en las partículas sólidas Q (molKg^{-1} o KgKg^{-1}). La relación $Q=f(C)$ es a lo que se llama “isoterma de adsorción”. La concentración del compuesto retenido se calcula por diferencia entre la concentración inicial del soluto Ca_0 y entre la concentración final del soluto C . En el caso de la etapa de retención, la concentración de sólidos en equilibrio Q (kg mol_1) viene dado por la Eq.1 (1)

$$(1) \quad Q = \frac{V}{m} (Ca_0 - C) + Qa_0$$

Siendo V el volumen de la solución (L), m es la masa sólida y Qa_0 (mol 1kg) es la concentración del compuesto inicialmente retenido por el sólido, que debe ser medido o demostrado. En el caso de una etapa de liberación de un compuesto que está presente inicialmente en la fase sólida, la cantidad del compuesto retenido inicial Qb_0 debe medirse previamente. La concentración solida en equilibrio se puede entonces calcular por encima de la ecuación, en sustitución de Ca_0 por Cb_0 y Qa_0 por Qb_0 (Fig 3) (Limousin *et al.*, 2007).

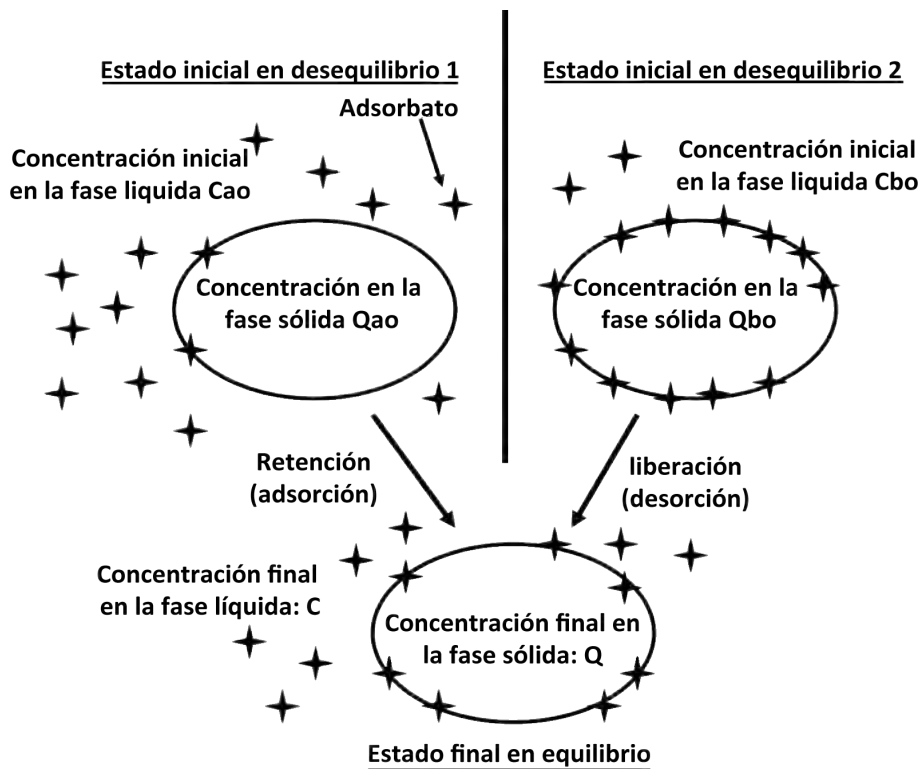


Fig.3 Esquema del fenómeno de adsorción y desorción.

Los modelos isotérmicos se clasifican en cuatro tipos de curvas, denominadas C, L, H, y S, las cuales representan diferentes mecanismos de adsorción y su relación con el comportamiento de las concentraciones (Grant y Phillips., 1998). La curva "C" se caracteriza por la relación entre la concentración del compuesto que queda en la solución y la adsorbida en el sólido es el mismo en cualquier concentración. Por otro lado, la curva de tipo "S" tiene una forma sigmoidea por lo que presenta un punto de inflexión, este ilustra la concentración por la cual la adsorción supera la formación de complejos. Este tipo de isoterma es siempre el resultado de al menos dos mecanismos opuestos. Los compuestos orgánicos no polares son un caso típico: presentan una baja afinidad con las arcillas. Pero tan pronto la superficie de arcillas esté cubierta por estos compuestos, otras moléculas orgánicas son adsorbidas con mayor facilidad. Este fenómeno es llamado "adsorción cooperativa" y también se observa para las sustancias tensoactivas (Limousin *et al.*, 2007). La curva "L" de Langmuir es la más generalizada en el caso de la adsorción de colorantes compuestos de agua y se caracteriza por una región inicial, que es

cóncava al eje de concentración. También sugiere que no hay una fuerte competencia entre el adsorbato y el disolvente para ocupar los sitios de adsorción. Sin embargo, la curva “H” presenta una alta afinidad de adsorción a concentraciones bajas, dando intercepción evidente en la ordenada (Gimbert *et al.*, 2008).

2.7 MODELOS DE ADSORCIÓN.

Existen varios modelos para el análisis de datos de isothermas experimentales y para describir el equilibrio de adsorción, incluidos los de Langmuir, Freundlich, Toth, y Tempkin, Redlich-Peterson. Por lo que hay múltiples ecuaciones para isothermas que han sido propuestas para los modelos de adsorción en soluciones acuosas, de compuestos a superficies sólidas. Estas ecuaciones contienen variables similares y difieren principalmente en el ordenamiento de estas (Cuadro 1). La diferencia de los parámetros en las ecuaciones y las hipótesis termodinámicas subyacentes de estos modelos suelen dar una idea de los mecanismos de adsorción, las propiedades superficiales y la afinidad del adsorbente. Sin embargo, las dos ecuaciones frecuentemente aplicadas en los sistemas sólido/líquido para describir las isothermas de adsorción son los modelos de Lagmuir y Frenlundlich, que se utilizan comúnmente para la adsorción de colorantes en biopolímeros, aunque estos modelos fueron desarrollados inicialmente para el modelo de adsorción de solutos de gas en las superficies metálicas, y se basa en la hipótesis de adsorción física (Gimbert *et al.*, 2008).

Cuadro 1. Los diferentes modelos de isotermales.

Isoterma	Ecuación
Modelo de Langmuir	$q = Q_{\max} \left(\frac{K_d C_0}{1 + K_d C_0} \right)$
Modelo Langmuir-Freundlich	$q = Q_{\max} \left(\frac{(K_d C_0)^n}{1 + (K_d C_0)^n} \right)$
Transformado Linewear-Burk	$C_0 / q = (1 / K_d Q_{\max}) + (1 / Q_{\max}) C_0$
Modelo generalizado de Freundlich	$q = Q_{\max} \left(\frac{(K_d C_0)}{1 + (K_d C_0)} \right)^n$
Modelo Toth	$q = Q_{\max} \left(\frac{(K_d C_0)}{1 + (K_d C_0)^n} \right)^{1/n}$

2.8 EL MODELO DE LANGMUIR

Uno de los modelos más utilizados para describir la adsorción de solutos en superficie es el modelo de Langmuir, basado en la hipótesis de adsorción física. La cual asume que el sólido tiene un límite de capacidad de adsorción Q_{\max} , así como la afinidad (K_d) constante de distribución, dadas las siguientes hipótesis:

- Adsorción en monocapa (una capa adsorbida es del espesor de una molécula).
- La adsorción tiene lugar en sitios homogéneos específicos dentro del adsorbente.

- Un sitio es ocupado una vez por adsorbato, y no se puede llevar a cabo otra adsorción por este sitio.
- La energía de adsorción es constante y no depende del grado de ocupación de los centros activos del adsorbente.
- La intensidad de las fuerzas de atracción moleculares se cree, que disminuyen rápidamente con la distancia.
- El adsorbente tiene una capacidad finita para el adsorbato (en el equilibrio, el punto de saturación es alcanzado cuando ninguna otra adsorción puede ocurrir).
- Todos los sitios son idénticos y energéticamente equivalentes.
- El adsorbente es estructuralmente homogéneo.
- No hay interacción entre las moléculas adsorbidas en los sitios vecinos.

La ecuación de Lagmuir (Fig 4) donde q es la concentración de la fase adsorbida (mol/Kg) Q_{max} es la capacidad máxima de adsorción (mol/kg), K_d es la constante de distribución, C_w es la concentración de equilibrio de la fase.

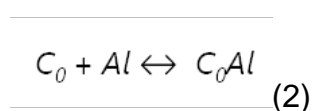
$$C_0 / q = (1 / K_d Q_{max}) + (1 / Q_{max}) C_0$$

Fig.4 Ecuación lineal de Lagmuir

La ecuación se genera a partir de la ecuación General del Equilibrio Químico expresada en la ecuación 1

$$K_C = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (1)$$

En el caso de la adsorción de compuestos orgánicos (C_o) en aluminosilicatos (Al) se expresa en términos de equilibrio, en la ecuación 2



Donde C_oAl es la fracción de compuesto orgánico adsorbida en el aluminosilicato. La constante de Equilibrio Químico para este fenómeno de adsorción se muestra en la ecuación 3

$$K = \frac{[C_oAl]}{[C_o][Al]} \quad (3)$$

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

$$K[C_o] = \frac{[C_oAl]}{[Al]} \quad (4)$$

Lo cual nos permite definir q_e como la concentración máxima de adsorción de compuesto orgánico sobre el aluminosilicato

$$q_e = K[C_o] \quad (5)$$

Y considerando que los sitios de unión son idénticos e independientes, para un número máximo Q_{max} de sitios, se puede demostrar lo siguiente:

$$q_e = \frac{Q_{max}K[C_o]}{1+K[C_o]} \quad (6)$$

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 (Grant y Phillips, 1998; Flores et al., 1999)

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

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1+K[C_o]}{Q_{max}K[C_o]} \quad (7)$$

Reordenando la ecuación tenemos la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_{max} K} \frac{1}{C_0} + \frac{1}{Q_{max}} \quad (8)$$

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

$$\frac{1}{q_e} \text{ vs } \frac{1}{C_0} \quad (9)$$

La ecuación se puede relacionar con una gráfica del siguiente tipo:

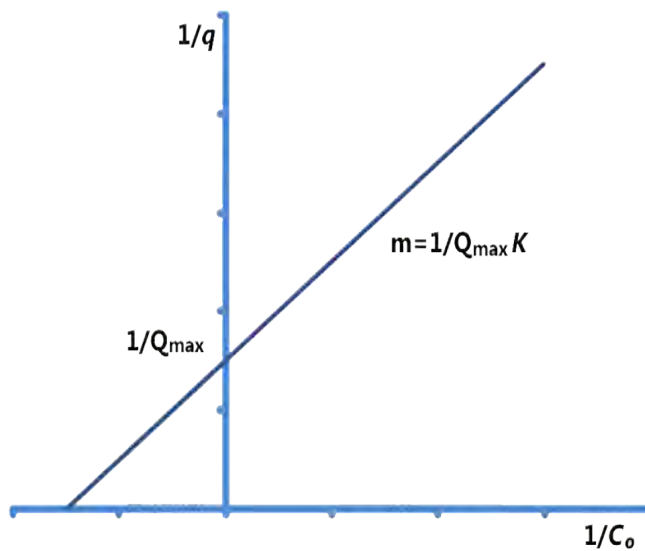


Figura. 4 Linealización de Lineweaver-Burk.

Donde la ordenada al origen ($1/Q_{max}$) es el inverso del número total de sitios de unión y la pendiente es ($m=1/Q_{max}K$) es el inverso del producto de la constante de adsorción y el número total de sitios de unión.

3. ANTECEDENTES

Por más de 20 años se ha estudiado la aplicación de materiales adsorbentes siendo los aluminosilicatos los más utilizados en dietas de alimento para animales debido a que no causan problemas digestivos al mezclarse con alimento contaminado y no dejan residuos, ya que no son adsorbidos en ningún proceso digestivo (Cevallos *et al.*,2007).

Los adsorbentes actúan sobre las micotoxinas por biotransformación (Acosta *et al.*, 2004) Investigaciones y estudios *in vivo* e *in vitro*, tales como los de Cardenas.,(2010), Flores *et al.*, (1999), Moreno., (2010) Huwig *et al.*, (2001) entre otros, han demostrado que zeolita y la bentonita son materiales complejos de una familia ampliamente diversa de aluminosilicatos con propiedades funcionales capaces de adsorber micotoxinas. En el 2001 Huwing y colaboradores determinaron que la característica principal del adsorbente radica en la estructura física, la carga total el tamaño de los poros y el área superficial accesible.

García *et al.* en el 2003 evaluaron la capacidad de dos adsorbentes comerciales empleados para reducir la toxicidad de dietas de pollos en engorda que tienen granos contaminados con las toxinas ocratoxina y T-2. Los adsorbentes bajan la toxicidad de un alimento contaminado por diversos métodos .

4. JUSTIFICACIÓN

Dado que el deoxinivalenol es un contaminante natural de granos de consumo tanto humano como animal, es necesario el estudio y la investigación de alternativas de manejo para la decontaminación de dichos alimentos.

Para la contribución y extensión del conocimiento que se tiene sobre materiales adsorbentes como lo son los aluminosilicatos, en el presente trabajo se modificaron zeolita y bentonita para así poder establecer si es que estos aluminosilicatos tienen la capacidad de adsorber el deoxinivalenol para que de esta manera se pueda dar un aporte de cómo tratar alimentos contaminados con dicha micotoxina y así evitar la pérdida en la industria agropecuaria y ganadera.

5 HIPÓTESIS

Dado que los aluminosilicatos presentan preferencia por moléculas polares se espera que al ser modificados química y estructuralmente de esta manera se verá modificada su preferencia hacia el deoxinivalenol que es una molécula polar, por lo que se espera una respuesta favorable al obtener un aluminosilicato capaz de adsorber dicha molécula.

Una vez establecido lo anterior se plantean los siguientes objetivos.

6 OBJETIVOS

6.1 OBJETIVO GENERAL

Contribuir al conocimiento de las estrategias de manejo y control de los daños provocados por deoxinivalenol mediante su adsorción con aluminosilicatos modificados química y estructuralmente .

6.2 OBJETIVOS PARTICULARES

- Modificar las propiedades físicas y químicas de los aluminosilicatos bentonita sódica y zeolita.
- Evaluar la capacidad de adsorción de los aluminosilicatos modificados.
- Analizar los datos de adsorción mediante el modelo de equilibrio isotermal de Lagmuir
- Establecer el efecto de la modificación de los aluminosilicatos sobre la adsorción isotermal de deoxinivalenol

7. MATERIAL Y MÉTODOS

7.1 Aluminosilicatos

El material que se usó como adsorbente corresponde a minerales del tipo de los aluminosilicatos. Las muestras fueron proporcionadas en el laboratorio de biogeoquímica, estas corresponden a minerales en estado de roca (zeolita y bentonita).

Los minerales con los cuales se trabajó fueron los siguientes:

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

7.2 Homoionización

Se tomaron 30 g de material tamizado (bentonita y zeolita por separado) y se disolvieron en 500 ml de solución salina (NaCl) al 1M, la preparación se agitó 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 a 1M y tres veces con agua destilada (para lavar las muestras). Por último se colocó la pastilla en el horno a 60°C durante 24 horas. La muestra obtenida se pulverizó, y se almacenó en frascos cerrados y rotulados.

7.3 Modificación seca

La modificación se realizó tanto en la bentonita como en la zeolita en forma rocosa. El modificador para cada uno de los minerales fue ODBMA.

La modificación se realizó mediante la pulverización en morteros de 10 g de muestra mas 0.1 g de la molécula modificadora, esto se realizó hasta que la muestra quedó totalmente pulverizada y posteriormente se almacenó en frascos etiquetados.

7.4 Modificación húmeda

Para la modificación en húmedo, después de la homoionización se llevó a la modificación, en un vaso de precipitado se colocaron 100 ml de agua destilada, 10 gramos de muestra y se agregó 0.1 ml de ODBMA, después se colocaron en un agitador orbital durante 12 min. A 4000 rpm. Transcurrido este tiempo se centrifugó 10 min. a 3000 rpm, después se lavó con agua destilada tres veces, la pastilla se colocó en una caja petri y se llevó a un horno a una temperatura de 50 a 60 °C durante 24 hrs. trascurrido este tiempo se pulverizó y se almacenó en un frasco.

7.5 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.

Para la obtención de las concentraciones deseadas se partió de un stock de azul de metileno a 78.16 mM (25 mg/l). El volumen final fue de 5 mL por tubo de ensayo, preparándose 10 concentraciones para cada ensayo (Cuadro 2) y haciéndose tres repeticiones por ensayo.

Cuadro 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 (25 mgL ⁻¹)	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.7	0.9	1.1	1.3

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. Es decir, la medición de capacidad adsorbente sobre azul de metileno de cada aluminosilicato constó 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 constó en la preparación de los 10 tubos (ver cuadro 2) sin la introducción del adsorbente, su agitación con vortex y su medición en el espectrofotómetro UV-VIS modelo Lambda-2S 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 3000 rpm 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 0.025 g/L.

7.6 Método de análisis de adsorción in vitro de DON por órgano aluminosilicatos

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 DON (molécula orgánica con características polares). La mezcla de adsorción (DON con o sin aluminosilicatos a diferentes concentraciones) se preparó en tubos ependorff a un volumen final de 1 mL, 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 4 concentraciones en incremento de DON: 100, 200, 500 y 1000 ppb, en el análisis se incluyó un grupo control (solución con DON sin arcilla), el cual permitió establecer las variaciones en concentración de DON debidas a la precipitación, sedimentación y/o adsorción inespecífica.

7.7 DON Residual

El DON residual se midió mediante HPLC en sistema de fase inversa, usando una columna Discovery C-18 supelco, con fase móvil de ACN:H₂O (10:40), con un detector de arreglo de diodos (DAD) a 220nm

El DON residual se obtuvo mediante la diferencia entre el DON total, obtenido de los grupos control, y el DON obtenido de los grupos experimentales. La concentración de DON adsorbida se obtuvo a partir de la diferencia entre DON total y DON residual.

7.8 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).

Se incubó durante 60 min a 41 °C con agitación orbital de 150 rpm. Después se centrifugó en una micro centrífuga a 14000 rpm durante 4 min, el sobrenadante obtenido se analizó para DON mediante HPLC, siendo la pastilla la parte que contiene el DON adsorbido por el aluminosilicato.

8 Análisis y discusión de resultados

En el presente trabajo se muestran los resultados obtenidos y el análisis en cuanto a la capacidad de intercambio catiónico de bentonita y zeolita ante las modificaciones realizadas a dichos aluminosilicatos, así como la capacidad de adsorción que estos presentan para DON.

8.1 Ensayo de adsorción Capacidad de Intercambio Catiónico con azul de metileno

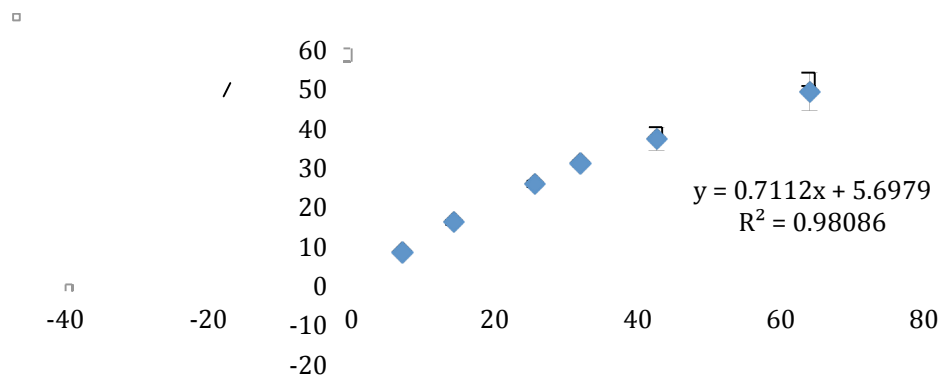
La capacidad de intercambio catiónico es una de las propiedades más importantes de los aluminosilicatos, ya que por un lado se pueden hacer modificaciones para cambiar sus propiedades superficiales (como es la afinidad para compuestos orgánicos) y por otro lado, este tipo de propiedades de intercambio es de gran utilidad en diferentes procesos como es, la industria, agricultura, etc., tomando en cuenta las propiedades de adsorción y polaridad que se obtienen con la modificación química y estructural de los materiales.

La molécula de azul de metileno es de estructura orgánica y presenta una carga positiva en solución acuosa, por lo que su adsorción por los aluminosilicatos está dada principalmente por la carga negativa de su superficie que se produce por la presencia de los grupos de Silanol.

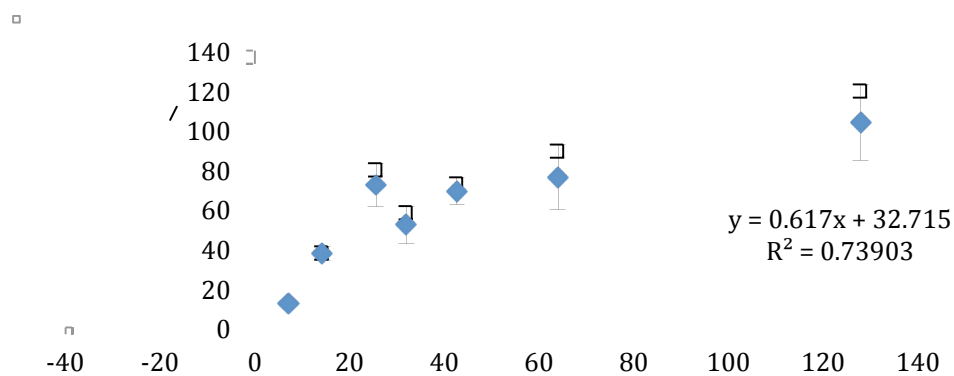
La capacidad de intercambio catiónico (CIC) se define como la capacidad que tiene un material para intercambiar iones positivos con su medio ambiente (Giraldo, et al., 2007), esta capacidad puede medirse a través de modelos matemáticos llamados isotermas de adsorción.

Las isotermas 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 descripción de 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 este método se obtiene una solución gráfica de los parámetros de la curva del modelo isotermal de Langmuir. (Gimbert, et al., 2008)

Los siguientes gráficos muestran la linearización de isothermas residuales para el material que presentó mayor número de sitios de unión que fue la bentonita modificada en seco, con N de 0.175 (Gráfica 1), en contraste con el que tuvo menos sitios de unión (Gráfica 2), que fue la zeolita modificada en seco con una N de 0.03.



Gráfica 1. Linearización de BMS



Gráfica 2. Linearización de ZMS

La inspección gráfica de las isothermas de adsorción de azul de metileno permite el cálculo de los parámetros de sitios de unión (N) y de la constante de afinidad (K). Los resultados que se presentan en el cuadro 3, muestra los valores de los sitios de unión y constantes de adsorción para las pruebas de

intercambio catiónico empleando azul de metileno, en esta tabla se puede observar que en términos generales, los valores de N se mantienen constantes con un incremento numérico no significativo en los sitios de unión para el azul de metileno. El valor más elevado de N que se registró fue de 0.175 nmoles/g en una muestra de bentonita modificada en seco. En tanto que el valor más bajo se presentó en la zeolita modificada en seco (N=0.03).

En el cuadro 3 se observan los resultados obtenidos para la CIC de todas las muestras trabajadas, las muestras medidas fueron 8 y estas incluyen zeolitas y bentonitas naturales, homoionizadas y modificadas mediante los procesos húmedo y seco. Se muestra la eficiencia de los materiales para la adsorción de azul de metileno a través de la constante de afinidad (K) y el número máximo de sitios disponibles (N) para la unión de moléculas. El valor estadístico de la R² testifica que los datos experimentales se ajustan bien a la ecuación del modelo.

Cuadro 3. Sitios de adsorción y Constante de Afinidad para azul de metileno.

	PARÁMETROS DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE AZUL DE METILENO							
Muestra	ZN	ZH	ZMS	ZMH	BN	BH	BMS	BMH
N	0.099	0.087	0.03	0.070	0.150	0.088	0.175	0.152
K	37.40	46.008	53.014	124.34	19.49	59.258	8.011	9.373
R ²	0.916	0.839	0.739	0.116	0.930	0.818	0.980	0.988

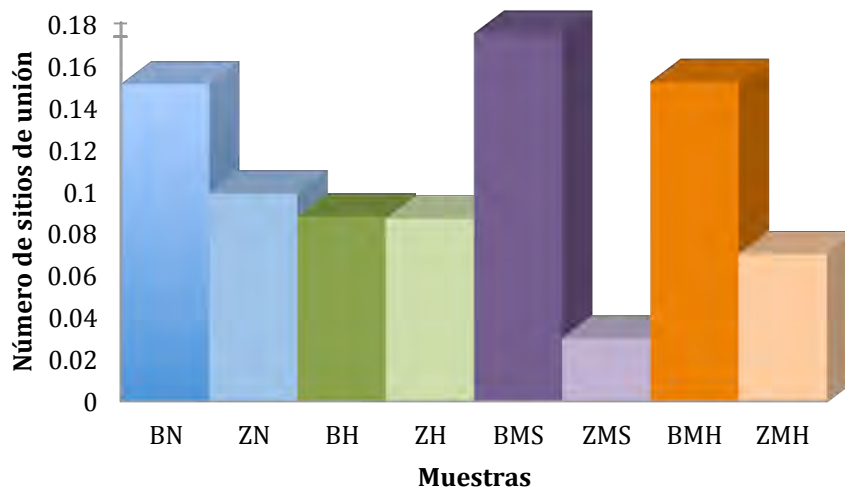
Z zeolita, B bentonita y H homoionizada; MH modificación húmeda y MS modificación seca. N es el número máximo de sitios, K es la afinidad y R² el grado de ajuste del modelo.

Por otro lado, los valores de constante de adsorción muestran una diferencia significativa como resultado del tratamiento para la saturación con sodio. En términos generales, los valores más elevados de constantes se registran en las muestras de zeolita y en particular con los materiales modificados con los cationes orgánicos. El valor de mayor afinidad se presenta en el material de zeolita modificada en húmedo con 124.34 nmoles/g y el valor más bajo en el material de bentonita modificada en seco con 8.011 nmoles/g.

Los resultados obtenidos permiten reconocer el efecto de la modificación de los materiales. En este sentido, la modificación disminuye la polaridad del material a través del intercambio de los sitios sustituidos con sodio por el amonio cuaternario. Tomando en cuenta lo anterior, se explica el comportamiento general observado en las muestras de zeolita, en las cuales, la cantidad de sitios de unión disminuyen debido a que el método de evaluación se basa en el intercambio de un catión orgánico, el azul de metileno, el cual, tiene una menor afinidad por la superficie menos polar que se genera con la modificación. Adicionalmente, los valores de constantes de adsorción obtenidos, son congruentes con los valores esperados, ya que una superficie homoionizada y modificada presenta una menor afinidad por moléculas orgánicas como el azul de metileno, con lo cual, se incrementa el valor de la constante. Este comportamiento es más evidente en las muestras de bentonita, donde el efecto de la modificación y su efecto en la polaridad y las constantes de afinidad son más claros. Se debe tener en cuenta que mientras más grande sea el valor de la constante, mayor afinidad se tendrá por el intercambio catiónico y la adsorción.

Finalmente, con base en los resultados obtenidos se observa que el proceso de modificación de los aluminosilicatos, zeolita y bentonita, favorece el incremento de la polaridad de estos materiales.

En la gráfica 3 se muestra el número máximo de sitios para adsorción de azul de metileno en la superficie de las diferentes muestras. Las abreviaturas en las series tienen el mismo significado que las de el cuadro 3.



Gráfica 3. Número máximo de sitios para adsorción de azul de metileno en la superficie de las diferentes muestras a concentración de 0.025g/L cada una.

8.2 Adsorción de DON

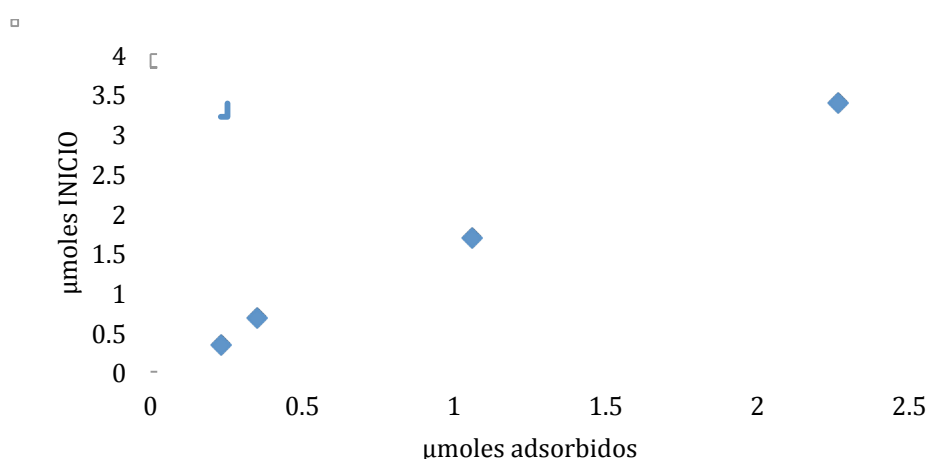
La capacidad de adsorción de DON fue medida sobre la muestra natural de zeolita y la muestra modificada mediante el proceso en seco. En la gráfica 4 se muestran los resultados en forma de porcentaje de adsorción, donde la zeolita natural presenta una adsorción del 48% en contraposición con la zeolita modificada en seco que obtuvo un 50.26%, mostrando así una mayor eficiencia en cuanto a la adsorción de dicha micotoxina.

Esto puede deberse principalmente a que, en la modificación en seco la moléculas de ODBMA se integran favorablemente a los aluminosilicatos cubriendo una superficie mayor, lo que asegura una cantidad mayor agregada del catión orgánico.

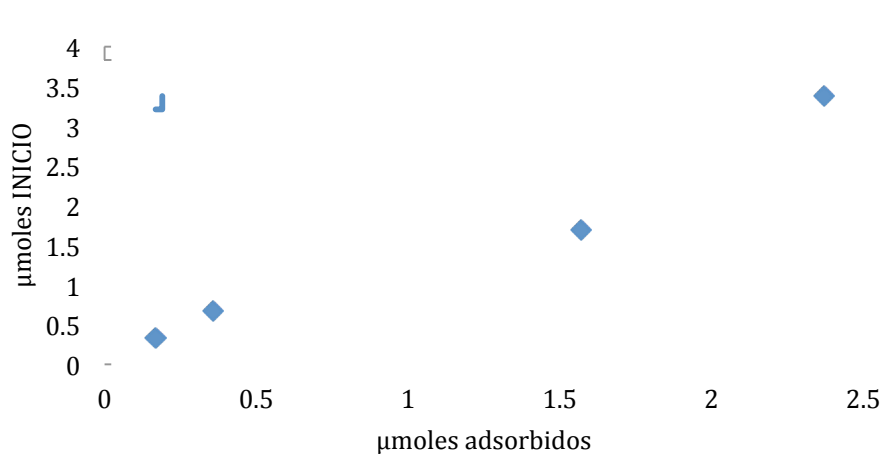
En la gráfica número 6 se muestran los valores en cuanto al porcentaje de adsorción que mostraron los dos diferentes materiales teniendo como series las diferentes concentraciones de deoxinivalenol utilizadas.

En dicha técnica de adsorción de la micotoxina se emplearon dos cantidades diferentes del material a utilizar (0.3 y 0.1 g) para denotar si a mayor o menor peso utilizado se encontraba diferencia en cuanto a la adsorción. En la cantidad más baja de material (0.1mg) no se obtuvo adsorción significativa, por lo que no se incluyeron dichos resultados.

En las siguientes gráficas se muestra la adsorción en μ moles, tomando como referencia los μ de inicio y los que se encontraron en equilibrio esta diferencia nos dá el total de μ moles adsorbidos. En la gráfica 4 se muestra la adsorción de deoxinivalenol utilizando zeolita natural (ZN) y en la gráfica 5 la misma técnica pero utilizando como material adsorbente la zeolita modificada en seco.



Gráfica 4. Adsorción en μ moles de deoxinivalenol utilizando zeolita natural.



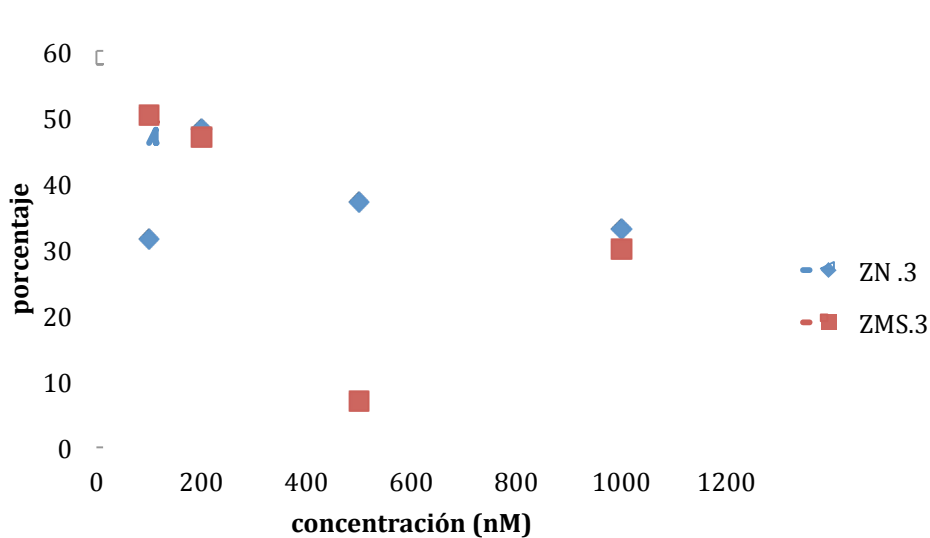
Gráfica 5. Adsorción en μ moles de deoxinivalenol utilizando zeolita modificada en seco.

Comparando ambas gráficas se puede encontrar una diferencia mínima entre ambos materiales, mostrando una mayor capacidad de adsorción la zeolita modificada en seco.

La capacidad para adsorber DON de la zeolita natural y la que fue modificada en seco no mostró diferencias tal como se muestra en la gráfica 4, ya que la modificación de los materiales utilizados resulta ser mucho más eficiente en compuestos no polares.

Doll y colaboradores (2004) encontraron diferencias notables en la capacidad de adsorción de los agentes secuestrantes, e incluso algunos de ellos no mostraron actividad adsorbente frente al deoxinivalenol, concordando con los resultados obtenidos en este trabajo.

Lo antes mencionado se puede atribuir principalmente al comportamiento polar de dicha micotoxina, que es dado por su estructura química comparablemente pequeña respecto a ocratoxina y zearalenona que muestran afinidad por los materiales modificados, esto reportado por Moreno (2010) y Reverté (2012).



Gráfica 6. Porcentaje de adsorción a diferentes concentraciones de deoxinivalenol con .3 mg de zeolita natural y zeolita modificada en seco.

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 más 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 pequeñas como lo es la molécula del deoxinivalenol (Reverté., 2012).

9. CONCLUSIONES

- La bentonita modificada en seco presenta un mayor número de sitios de unión para el azul de metileno, mientras la bentonita con la misma modificación presenta el número menor de sitios de unión.
- Las muestras de zeolita y en particular los materiales modificados con los cationes orgánicos presentan los valores más elevados para la constante de adsorción.
- El valor de mayor afinidad se presenta en el material de zeolita modificada en húmedo mientras que el valor más bajo se presentó en el material de bentonita modificada en seco
- Las muestras modificadas se piensa son inefectivas para adsorber DON, esto debido al comportamiento polar de dicha molécula.
- La muestra de zeolita modificada mediante el proceso seco presenta una buena capacidad para adsorber DON.
- Las zeolitas modificadas en seco adsorben más DON que las bentonitas modificadas en seco.
- La modificación más exitosa para la adsorción de DON fue la realizada en la zeolita, con el proceso de modificación en seco CON ODMBA.
- El proceso de modificación de los aluminosilicatos, zeolita y bentonita, favorece el incremento de la polaridad de estos materiales.

10. BIBLIOGRAFIA

Acosta,M, Y. Mieres,M,J. La manna, A,A. 2004. Micotoxinas en alimentos para el ganado: alternativas para la mitigación de efectos adversos y criterios para la utilización más segura de alimentos contaminados . Programa nacional de lechería. INIA la estanzuela.

Ames,I. 2003. Mycotoxins: risk in plant, animal and human systems. Council for agricultural science and technology. Iowa, USA.

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.

Carrillo, L. Audisio, M. 2007. Manual de microbiología de los alimentos. 1ª ed. Argentina.

Cevallos, G. A. L., Ávila, G. E., Rosiles, M. R., 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 del 2007, Acapulco Guerrero.

Döll, S, S. Dänicke, H.Valenta. G. Flachowsky. 2004. In vitro studies on the evaluation of mycotoxin detoxifying agents for their efficacy on deoxynivalenol and zearalenone. Arch. Anim. Nutr. 58: 419-441.

Flores C. M.; Dominguez J. M.; Diaz de León J. 1999. Modelling and experimental comparison of the different adsorption of B1 and G1 aflatoxins on mineral aluminosilicates surfaces. Journal of Environmental Pathology, Toxicology and Oncology 18(3):213-220.

Gimbert, F., Morin-Crini, N., Renault, F. Badot, P., 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.

Gimeno,A. Ligia,M,M. 2011 *Micotoxinas y micotoxicosis en animales y humanos*. Special nutrients, Inc. 3ª ed. Miami Florida.

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.

Goldblatt, L,A. 1992. Implications of mycotoxins. *Clin. Toxicol.*

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

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.

Joffe, A.Z. 1986. "*Fusarium* Species: Their Biology and Toxicology." John Wiley and Sons Inc., New York.

Limousin, G., Gaudet, J.-P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthès, V., Krimissa M. 2007. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *AppliedGeochemistry* 22:249–275.

Mallmann,C,A. Hummes,R. 2007. Factores de formación de las micotoxinas y sus formas de control. Brasil.

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

Pacin, A., Resnik, S. L., Neira, M. S., y Molto, G. A. 1997. Natural occurrence of deoxynivalenol in wheat, wheatflour and bread making products in Argentina. *Food Additives and Contaminants*, Buenos Aires Argentina.

Placinta, C.M. D., Mello, J.P.F. Macdonald, A.M.C. 1999. A review of Worldwide contamination of cereal grains and animal food with Fusarium mycotoxins. *Anim. FoodSci. Technol.* 78

Pozas, S.R. Abad, A, J. 2010. Adsorción de micotoxinas presentes en los alimentos mediante biopolímeros. Universidad politécnica de Cataluña.

Reverte, V, A, B. 2013. Adsorción de zearalenona por aluminosilicatos modificados mediante sales cuaternarias de amonio de diferente polaridad. Tesis para obtener el título de Biólogo. México, Edo. Mex. UNAM, FES-Iztacala.

Swangson, B.G. 1997. Acta de horticultura. Argentina.

Solovey M. M. S.; Somoza C.; Cano G.; Pacin A.; Resnik S. A. 1999. Survey of fumonisins, deoxynivalenol, zearalenone and aflatoxins contamination in corn-based food products in Argentina. *Food Additives and Contaminants*, Volume 16.

Soriano, C, J.M. 2007. Micotoxinas en alimentos. Ediciones Díaz Santos. España.

Takaishi, T. y Kato Masanao. 1995. Determination of the ordered distribution of aluminum atoms in zeolitic frameworks, Part I. Zeolites

Velasco C. O. y Tay Z. J. 2004. Introducción a la Micología Médica. Editorial Mendez Editores.

Whitlow, L.W. 2006. Evaluation of mycotoxin binders. pp. 132-143 *In*: Zimmerman, N.G.(ed.) Proc. 4th Mid-Atlantic Nutrition Conference, University of Maryland, College Park.