



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Facultad de Estudios Superiores Iztacala

Unidad de Biotecnología y Prototipos

Laboratorio de Biogeoquímica

Determinación de la capacidad de adsorción de organoaluminosilicatos sobre Zearalenona y Deoxinivalenol *in vitro*.

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

BIÓLOGO

PRESENTA

García García Fernando Abiram

Asesor: M. en F. Q. Luis Barbo Hernández Portilla.

FES IZTACALA, UNAM.





Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

**DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE ORGANOALUMINOSILICATOS SOBRE
ZEARALENONA Y DEOXINIVALENOL *IN VITRO*.**

Autor: F. A. García-García Tutor: L. B. Hernández-Portilla

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO, FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES-
IZTACALA, UNIDAD DE BIOTECNOLOGÍA Y PROTOTIPOS, LABORATORIO DE BIOGEOQUÍMICA

Av. de los Barrios #1, Los Reyes Iztacala, Tlalnepantla de Baz, C.P. 54090, Estado de
México, México. jained_lil@comunidad.unam.mx y lbarbo@unam.mx.

ÍNDICE

ÍNDICE	1
RESUMEN	4
INTRODUCCIÓN	5
ALUMINOSILICATOS	7
GENERALIDADES	7
PROPIEDADES DE LOS ALUMINOSILICATOS	7
SUPERFICIE ESPECÍFICA.	7
POROSIDAD.	8
CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO (CIC).	9
CAPACIDAD DE ADSORCIÓN.	9
TIPOS DE ALUMINOSILICATOS	9
ZEOLITA.	9
BENTONITA.	11
ORGANOALUMINOSILICATOS.	13
SURFACTANTES.	13
CLORURO DE N-ALQUIL DIMETIL BENIL AMONIO (CN-DBMA).	14
CLORURO DE ESTEARIL TRIMETIL AMONIO (CETA).	14
CLORURO DE BENIL DIMETIL ESTEARIL AMONIO (ODBMA).	15
ISOTERMAS DE ADSORCIÓN.	15
EL MODELO DE LANGMUIR	18
MICOTOXINAS	22
GENERALIDADES	22
FUSARIUM.	22
TRICOTECENOS.	23
Deoxinivalenol.	23
Zearalenona.	24
ADSORCIÓN DE MICOTOXINAS.	25
ANTECEDENTES	26
JUSTIFICACIÓN.	28

OBJETIVOS	28
GENERAL.	28
PARTICULARES.	28
MATERIAL Y MÉTODOS	29
MODIFICACIÓN QUÍMICA DE LOS ALUMINOSILICATOS.	29
CARACTERIZACIÓN DE LOS ORGANOALUMINOSILICATOS.	29
ANÁLISIS QUÍMICO.	29
FÓRMULA ESTRUCTURAL.	30
POROSIDAD.	30
MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (SEM POR SUS SIGLAS EN INGLÉS).	30
ESPECTROFOTOMETRÍA DE INFRARROJO TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR POR SUS SIGLAS EN INGLÉS).	30
CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO (CIC) POR ADSORCIÓN DE AZUL DE METILENO.	30
EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE ZEA Y DON.	31
ADSORCIÓN <i>IN VITRO</i> DE ZEA Y DON.	31
ADSORCIÓN <i>IN VITRO</i> DE ZEA Y DON EN CONJUNTO.	31
CUANTIFICACIÓN DE ZEA Y DON RESIDUAL.	32
PROCESAMIENTO DE LOS DATOS.	32
RESULTADOS.	34
ANÁLISIS QUÍMICO.	34
DETERMINACIÓN DE LA FORMULA ESTRUCTURAL.	35
POROSIDAD.	36
MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (SEM POR SUS SIGLAS EN INGLÉS).	38
ANÁLISIS DE ESPECTROFOTOMETRÍA DE INFRARROJO TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR POR SUS SIGLAS EN INGLÉS).	40
TÉCNICA CON PASTILLA DE BROMURO DE POTASIO (KBr).	40
TÉCNICA DE REFRACTANCIA TOTALMENTE ATENUADA (ATR POR SUS SIGLAS EN INGLÉS).	42
CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO (CIC) POR ADSORCIÓN DE AZUL DE METILENO.	44
ADSORCIÓN DE ZEA Y DON.	45
ADSORCIÓN DE ZEA Y DON EN CONJUNTO.	46
DISCUSIÓN.	48
CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES.	48
COMPOSICIÓN ELEMENTAL.	48
POROSIDAD.	52
MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (SEM)	55

ANÁLISIS DE ESPECTROFOTOMETRÍA DE INFRARROJO DE TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR).	56
CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO (CIC)	62
ADSORCIÓN DE ZEA Y DON POR SEPARADO.	65
ADSORCIÓN DE ZEA Y DON EN CONJUNTO.	68
CONCLUSIONES.	70
LITERATURA CITADA.	71
ANEXO 1	82
POROSIDAD (TÉCNICA MODIFICADA DE MUÑOZ <i>ET AL.</i> , 2012).	82
DENSIDAD APARENTE (TÉCNICA MODIFICADA DE MUÑOZ <i>ET AL.</i> , 2012).	83
DENSIDAD REAL (TÉCNICA MODIFICADA DE MUÑOZ <i>ET AL.</i> , 2012).	85
ANEXO 2.	87
DIFERENCIAS SIGNIFICATIVAS DE LOS TRATAMIENTOS POR ENSAYO REALIZADO.	87

RESUMEN

A lo largo de los últimos años, las Zeolitas y Bentonitas son dos aluminosilicatos que, notablemente, se han convertido en materiales adsorbentes potenciales para gradualmente descontaminar y destoxificar las semillas o granos contaminados, eliminando la presencia de micotoxinas; dicha adsorción aumenta cuando se modifican químicamente y estructuralmente con sales cuaternarias de amonio. Deoxinivalenol (DON), micotoxina detectada con mayor frecuencia en los granos de cereales, se ha asociado con vómitos, reducción en el consumo de alimentos, pérdida de peso, diarrea, disfunción inmunológica e inhibidor de síntesis de proteínas. Por otro lado, la Zearalenona (ZEA), micotoxina estrogénica no esteroide, contamina principalmente maíz y en menor grado cebada; induce efectos estrogénicos, provocando alteraciones en la reproducción, peso cambiante de las glándulas suprarrenales y tiroides. Dado lo anterior se ha tratado de descontaminar y destoxificar los alimentos durante el almacenamiento, molienda o procesamiento por diferentes procesos. Por lo tanto en el presente estudio se planteó como objetivo determinar la eficacia en la adsorción de ZEA y DON con aluminosilicatos y organoaluminosilicatos. La caracterización de los materiales, determinaron la inclusión de las sales cuaternarias de amonio dentro de la estructura de la Zeolita y Bentonita. De acuerdo al análisis de los datos por la isoterma de Langmuir por separado, para ZEA, mostro mayor afinidad BMS 1 (.1010 nanomoles) con una Q_{max} de 4.8017 nanomoles, para DON fue BMS 2 (.0002 nanomoles) con una Q_{max} de 227.2727 nanomoles. En cuanto a la adsorción, para ZEA se obtuvo 71.2% con Zeolita Modificación Seca 1 (ZMS 1) y para DON fue de 56.78% con Zeolita Modificación Seca 2 (ZMS 2); en el caso de Bentonita fue de 54.35% para Bentonita Modificación Seca 1 (BMS 1) y 63.25% para Bentonita Modificación Seca 2 (BMS 2), respectivamente. En la adsorción en conjunto, ZMS 1 obtuvo 66.82% para ZEA y ZMS 2 adsorbió 2.51% de DON. Para Bentonita, BMS 1 adsorbió 36.63% para ZEA y BMS 2 con 9.41% para DON (las adsorciones se evaluaron a 1 ppm). En conclusión se puede decir que la adsorción de DON y ZEA dependen de la modificación estructural de los aluminosilicatos, de esta manera se pudo obtener una adsorción alta por separado. Por otro lado, en conjunto, la interacción entre las sales cuaternarias de amonio, los aluminosilicatos y las micotoxinas dan una baja adsorción, principalmente de DON.

INTRODUCCIÓN

Los aluminosilicatos minerales se han convertido en un material adsorbente potencial para descontaminar y detoxificar las semillas o granos contaminados que son utilizadas en la producción de insumos, tanto para consumo humano como animal, debido a su abundancia, bajo costo y sus propiedades fisicoquímicas (De Albuquerque, 2006). Los aluminosilicatos que se han utilizado frecuentemente son: las zeolitas (clinoptilolita), las bentonitas (montmorillonitas) y los aluminosilicatos sódicos cálcicos hidratados (HSCAS por sus siglas en inglés).

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos basados en un esqueleto estructural aniónico rígido, con cationes metálicos intercambiables de los grupos I y II. Su estructura tridimensional y propiedades superficiales son útiles en los procesos industriales, en la agricultura, en la acuicultura y en usos ambientales (De Pablo, 1964).

La bentonita es un aluminosilicato rico en montmorillonita. Tiene la capacidad de adsorber cationes debido a una superficie interlaminar con una excesiva carga negativa, balanceada por cationes adsorbidos (Na^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^+). Debido a estas propiedades se emplean en la decoloración y clarificación de aceites, vinos, sidras, cervezas, etc., además tienen gran importancia en la descontaminación.

Dado lo anterior, en la industria de los alimentos, los aluminosilicatos han sido utilizados en la adsorción de micotoxinas, mostrando efectividad en la adsorción de una sola micotoxina (Salager y Fernández, 2004).

Las micotoxinas son metabolitos secundarios que presentan diversos grupos estructurales, indispensables para el crecimiento y el desarrollo de los hongos frente a otros microorganismos (García *et al.*, 2004), son producidos principalmente por hongos de los géneros *Aspergillus*, *Penicillium* y *Fusarium* (Vidal *et al.*, 2013) difiriendo de sus propiedades químicas, biológicas y toxicológicas (Motta, 2009). Sin embargo, se ha observado que tanto en el hombre como en diferentes especies animales éstas ocasionan intoxicaciones agudas o crónicas con efectos teratogénicos, carcinogénicos y mutagénicos (Monaci *et al.*, 2011).

El género *Fusarium* es un grupo cosmopolita capaz de producir diversas micotoxinas como lo son: Zearalenona (ZEA), Moniliformina, Fumonisinias y Tricótecenos (α y β) (Gutleb *et al.*, 2002); cabe resaltar que una misma micotoxina puede ser producida por

diferentes especies del mismo género y que una especie puede producir diferentes micotoxinas a la vez (Zain, 2011).

Deoxinivalenol (DON), es una micotoxina perteneciente al grupo de los β -Tricotecenos, detectadas con mayor frecuencia en los granos de cereales, comúnmente en trigo, maíz, centeno, arroz, avena y cebada. Se han asociado con síntomas como la reducción de consumo de alimentos, vómitos, pérdida de peso, diarrea, disfunción inmunológica y es inhibidor de la síntesis de proteínas (Kuzdraliński *et al.*, 2013; Vargas, 2008).

Por otro lado, ZEA es una micotoxina estrogénica no esteroide, contamina principalmente maíz y en menor grado cebada, avena, trigo, sorgo, mijo y arroz. Induce efectos estrogénicos, provocando alteraciones en la reproducción, disminución de la fertilidad, reducción del tamaño de camada, peso cambiante de las glándulas suprarrenales, tiroides y glándulas pituitarias así como cambios en los niveles séricos de progesterona y estradiol (Marin *et al.*, 2010).

En ese sentido se han realizado trabajos en los que se busca obtener la mayor adsorción posible con un organoaluminosilicato para contrarrestar la acción dañina de ciertas micotoxinas, de ellos encontramos el realizado por Daković y colaboradores (2007a) quienes evaluaron la capacidad de adsorción de órganozeolitas modificadas con octadodecil metil bencil amonio (ODMBA) sobre ZEA. De igual modo se han realizado diversos estudios para determinar la capacidad de adsorción de los aluminosilicatos modificados sobre Ocratoxina A, Aflatoxinas y Fumonisinias (Daković, *et al.*, 2003; 2005 y 2010; Huwing, *et al.*, 2001; Tomašević-Čanovič, 2003).

Por consiguiente el presente estudio plantea como objetivo determinar la eficacia en la descontaminación por adsorción con aluminosilicatos y organoaluminosilicatos sobre ZEA y DON con un mismo adsorbente.

ALUMINOSILICATOS

GENERALIDADES

Los aluminosilicatos son minerales naturales complejos constituidos principalmente por una asociación de silicatos hidratados de aluminio de fino tamaño de partícula (<20 a >500 Å), de otros silicatos y minerales (hierro, calcio, sodio, titanio, etc.). En estado húmedo son plásticas y secas y en estado seco duras y quebradizas, muy abundantes en la naturaleza y constituyentes de la corteza terrestre. Son originadas por la alteración hidrotermal de rocas ígneas bajo condiciones propias de presión, temperatura, acidez, etc. Químicamente, están constituidos en forma laminar o tridimensional por octaedros de Al_2O_6 (Fig. 1a) y tetraedros de SiO_4 (Fig. 1b) (De Pablo, 1964).



Fig. 1 Estructura básica de un (a) Octaedro y un (b) tetraedro en los aluminosilicatos (Meunier, 2005)

Sus propiedades las hacen útiles en el uso de catalizadores para la obtención de hidrocarburos, filtros moleculares, acondicionadores de suelo, suplementos alimenticios en animales, descontaminación de diferentes productos, etc. (Ri, 2013).

PROPIEDADES DE LOS ALUMINOSILICATOS

Los aluminosilicatos presentan una gran diversidad de estructuras y de composición, confiriéndoles una amplia versatilidad. Las propiedades características más relevantes son:

SUPERFICIE ESPECÍFICA.

Se define como la suma de las superficies, externa e interna, de todos los sitios intercambiables accesibles a un ión o una molécula. Los sitios se extienden en toda la cara basal y los bordes, variando con el pH o el tipo de estructura que tenga el aluminosilicato (Meunier, 2005).

La superficie específica está compuesta de partículas coloidales que se mueven dentro de un campo eléctrico, dando lugar a una doble capa eléctrica en la superficie de los aluminosilicatos, tanto interna como externa (Fig. 2b). El aluminosilicato cuenta con un desbalance en las cargas (negativa), compensada con las cargas positivas de cationes que se encuentran en la capa interlaminar, lo que nos da lugar a una capa neutra de cationes. Sin embargo, como resultado de esta compensación, las uniones son débiles, lo que nos da lugar a un posible intercambio por cationes externos (Arenivar *et al.*, 2012).

POROSIDAD.

En un sólido, un sistema de huecos que se pueden interconectar entre sí en una matriz sólida, se considera como el medio poroso. Los poros pueden estar ocupados por aire y/o agua. La porosidad puede ser determinada de forma indirecta a partir de la densidad aparente y real (Porta *et al.*, 1994) (Fig. 2a).

La densidad aparente es la “relación entre el peso del suelo y el volumen que ocupa (g/cm^3)”, por otra parte la densidad real se define como “la relación que existe entre la masa de partículas sólidas del suelo y el volumen que ocupan (g/cm^3)” (Muñoz *et al.*, 2012)

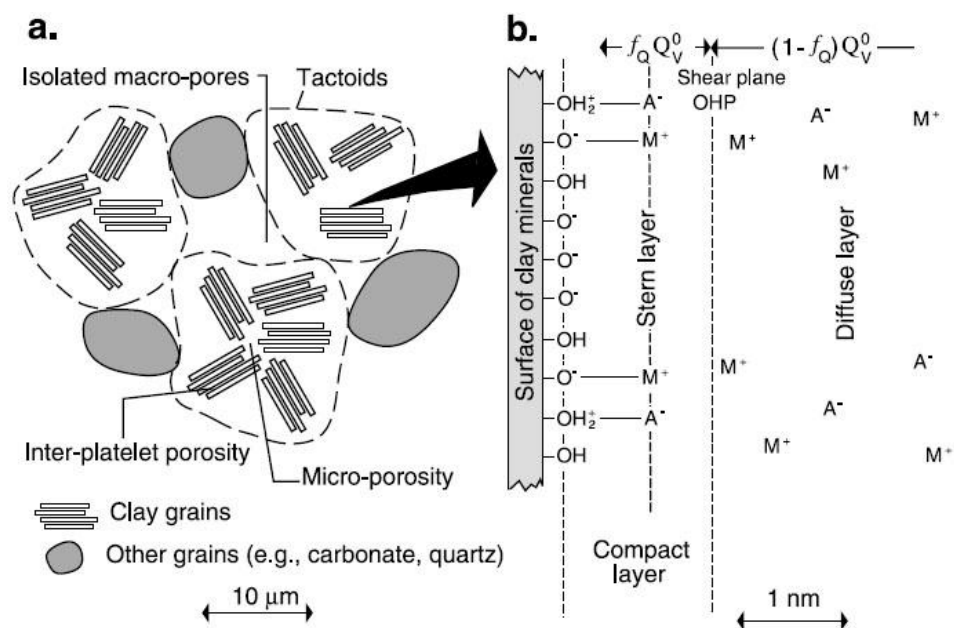


Fig. 2 a) Esquema de una arcilla, comprende el espacio de los poros, las partículas de arcilla y otros granos minerales b) Esquema del modelo eléctrico de doble capa, M cationes (Na^+) A, los aniones (Cl^-). La doble capa comprende la capa de Stern y la capa difusa de Goy-Chapman (Leroy, 2005).

CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO (CIC).

La capacidad de intercambio catiónico es un fenómeno de equilibrio entre los iones ya fijados debido a las cargas negativas en los minerales arcillosos y los grupos funcionales de las partículas coloidales presentes en la solución en contacto con su superficie, las cuales son susceptibles de ser ocupadas por cationes externos en un proceso de intercambio con el medio que los rodea (Pelloux *et al.*, 1971).

CAPACIDAD DE ADSORCIÓN.

La adsorción es la separación y concentración de uno o más componentes en un sistema por un proceso en el cual las moléculas o átomos de una fase interaccionan casi uniformemente con los de otra, constituyendo una solución entre las dos. Esta interacción se puede dar en diferentes sistemas como lo son: líquido-sólido, sólido-gas y gas-líquido (Salager y Fernández, 2004).

Se distinguen tres tipos de adsorción dependiendo la naturaleza de la atracción entre el soluto y el adsorbente: la adsorción de tipo eléctrico se da cuando el intercambio entre los solutos es de tipo iónico; adsorción de tipo física es debida a la unión por fuerzas de Van der Waals, y la adsorción de tipo química, cuando las energías de adsorción son elevadas debido a que los centros activos del adsorbente sufren una interacción química (Bravo, 2004).

TIPOS DE ALUMINOSILICATOS

Los aluminosilicatos, como método físico, son usados para descontaminar y detoxificar los alimentos durante el almacenamiento, molienda o procesamiento, actuando como adsorbente (Salager y Fernández, 2004). Dentro de los aluminosilicatos que han sido usados frecuentemente, se encuentran: las zeolitas (clinoptilolita), las bentonitas (montmorillonita) y los aluminosilicatos sódicos cálcicos hidratados (HSCAS por sus siglas en inglés).

ZEOLITA.

Las zeolitas, pertenecientes a la familia de los tectosilicatos, son aluminosilicatos cristalinos basados en un esqueleto estructural aniónico rígido, con cationes metálicos intercambiables de los grupos I y II, poseen una estructura tridimensional, compuesta de tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ y $[\text{AlO}_4]^{5-}$ conectados el uno al otro por átomos de oxígeno y un

átomo metálico en el centro de cada tetraedro. La estructura presenta canales y cavidades de dimensiones moleculares en las cuales se encuentran los cationes de compensación, moléculas de agua u otros adsorbatos y sales; teniendo una estructura microscópica entre 500 y 1000 m²/g, con relación a su superficie externa. Los microporos de estos sólidos son abiertos y la estructura permite la transferencia de materia entre el espacio intracristalino y el medio que rodea a la zeolita, limitada al tamaño de los poros (Besoani, 1985).

Entre las zeolitas se encuentra la clinoptilolita, aluminosilicato de sodio, potasio y calcio hidratado que tiene la fórmula molecular (Na, K, Ca_{0.5}, Ba_{0.5}, Mg_{0.5})₆[Al₆Si₃₀O₇₂]. ~20H₂O, pertenece a la familia de la heulandita, junto con la alumontita y la mordenita (Fig. 3).

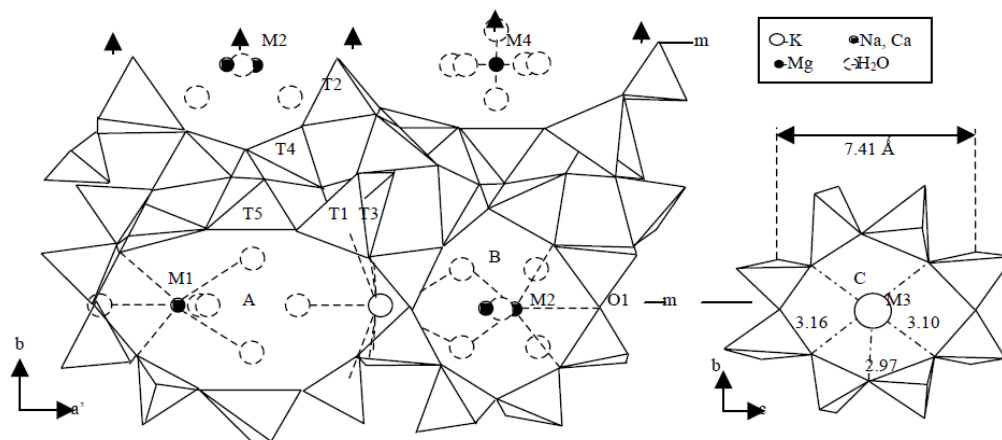


Fig. 3 Estructura de Clinoptilolita (Montes-Luna *et al.*, 2015).

Su composición química está caracterizada por cambios marcados en la relación Si/Al y en la composición de cationes intercambiables. Se distinguen dos tipos, de acuerdo a la cantidad de sílica que poseen, las zeolitas de baja sílica son ricas en Ca⁺² y contienen Ba⁺² y Sr⁺², mientras que las zeolitas de alta sílica son ricas en K⁺, Na⁺ y Mg⁺², siendo el K⁺ el catión metálico más común de la clinoptilolita, sin embargo se han llegado a encontrar clinoptilolitas con alto contenido de Na⁺ (Farías, 2010).

La propiedad del intercambio iónico ocurre en las zeolitas, por átomos tetravalentes de aluminio lo que produce una carga neta negativa en la estructura que se compensa por cationes fuera de ella, estos cationes intercambiables son una manifestación de su estructura cristalina microporosa. Dicho comportamiento depende de varios factores que determinan una mayor selectividad en las zeolitas, como el disolvente, la topología de la

red y la densidad de carga. Además al cambiar sus propiedades superficiales son útiles en los procesos industriales, en la agricultura, en la acuicultura y en usos ambientales (De Pablo, 1964).

BENTONITA.

La bentonita es un aluminosilicato rico en montmorillonita ($\text{Al}_2(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$) compuesto esencialmente por partículas inferiores a 20 000 Å del grupo de las esmectitas, con una estructura reticular aplanada.

De acuerdo a sus propiedades físico-químicas se clasifican en:

- Bentonitas altamente hinchables o sódicas
- Bentonitas poco hinchables o cálcicas
- Bentonitas moderadamente hinchables o intermedias

La montmorillonita es una arcilla perteneciente a la familia de los filosilicatos con una estructura cristalina y en capas (2:1). La distancia entre dichas capas es de aproximadamente 9.5 Å de espesor con una lámina octaedral central de alúmina fusionada entre dos hojas tetraédricas silíceas externas. La sustitución isomórfica dentro de las capas genera una carga negativa, estas se organizan en forma de camada, unidas por fuerzas de Van Der Waals, llamadas intercapas (Largo y Villamarin, 2013) (Fig. 4).

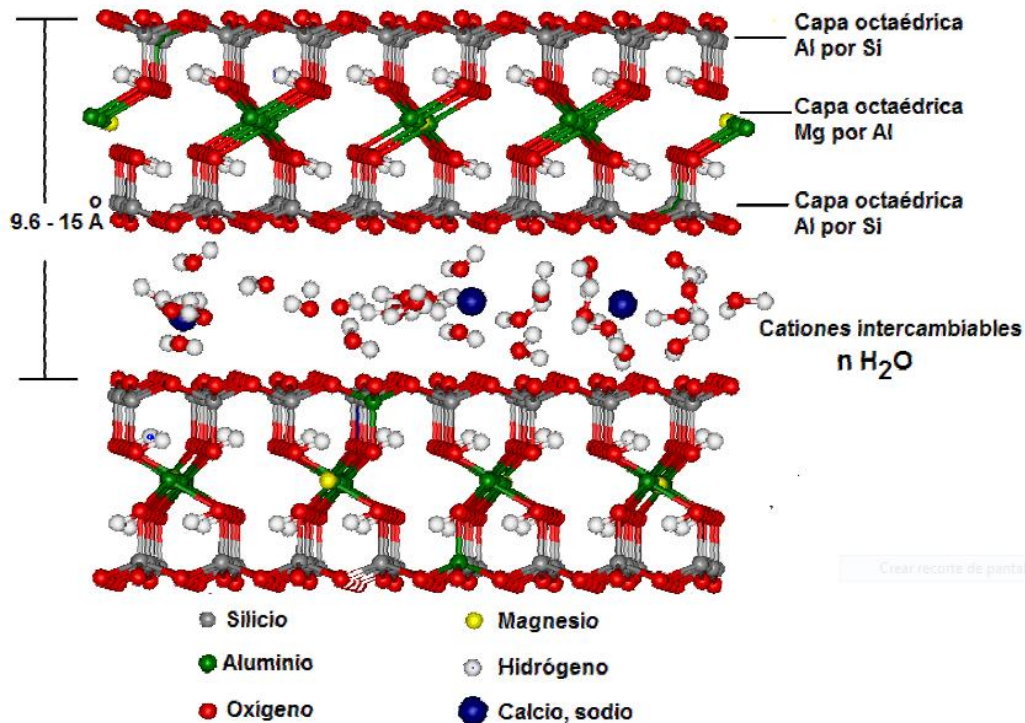


Fig. 4 Estructura laminar de la bentonita (Vargas, 2008).

Tienen la capacidad de adsorber cationes debido a su superficie interlamilar con una excesiva carga negativa, la cual es balanceada por cationes adsorbidos (Na^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^+). Al ser un mineral inorgánico, hace difícil la adsorción de compuestos orgánicos. Sin embargo, los cationes inorgánicos adsorbidos pueden ser sustituidos por cationes orgánicos tales como aminas y alcoholes (Farías, 2010) dando así la posibilidad de adsorber compuestos orgánicos.

Su superficie específica le confiere una gran capacidad, tanto de adsorción como de absorción. Debido a estas propiedades se emplean en la decoloración y clarificación de aceites, vinos, sidras, cervezas, etc., además de que tienen una gran importancia en la descontaminación de materiales orgánicos (Bouras, 2003).

Dentro de la industria alimentaria se utilizan en la fabricación de alimentos pelletizados para animales (pollos, cerdos, pavos, cabras, corderos y ganado vacuno). Actuando como ligante y soporte de vitaminas, sales minerales, antibióticos y otros aditivos (Blandón, 2011).

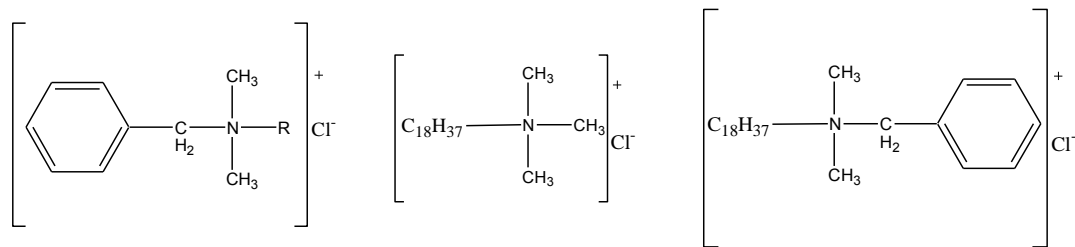
ORGANOALUMINOSILICATOS.

Los organoaluminosilicatos son aluminosilicatos modificados química y estructuralmente por procesos físicos y químicos que tienen por objetivo potenciar algunas características para determinadas aplicaciones industriales, modificando las propiedades de superficie del mineral mediante tratamiento ácido, térmico o de pilarización y quimismo del espacio interlamilar (Carretero y Pozo, 2008). Entre los procesos químicos se encuentran las modificaciones con surfactantes los cuales se describen a continuación.

SURFACTANTES.

Los surfactantes o tensoactivos están compuestos químicamente por una parte hidrofílica y otra hidrofóbica, modificando la polaridad de superficie. En el caso de los aluminosilicatos pasa de hidrofílica a organofílica, aumentando así su capacidad de adsorción. Se clasifican en aniónico, no iónico, anfotérico y catiónico. Entre los catiónicos se encuentran las sales cuaternarias de amonio (Farías, 2010).

Las sales cuaternarias de amonio son compuestos orgánicos iónicos tensoactivos que consisten generalmente en un átomo central de nitrógeno con cuatro sustituyentes, mismos que pueden ser hidrógeno, alifáticos o aromáticos y un anión de cualquier índole. Los grupos sustitutivos contienen de ocho a veinticinco átomos de carbono en cuatro perspectivas del átomo de nitrógeno (Perugachi, 2006). Son de suma importancia en las industrias farmacéutica, alimentaria, en la producción de higiénicos y envases, principalmente por sus propiedades antisépticas y tensoactivas, siendo utilizadas como medio de reacción, en la obtención de catalizadores para hidrogenación, en la catálisis micelar de algunas reacciones de sustitución-eliminación y como compuesto para el intercambio catiónico en diferentes sólidos, entre los que se encuentran los aluminosilicatos (Lazo *et al.*, 2008) (Fig. 5).



R= C12 (50 %) C14 (40 %) C16 (10 %)

Fig. 5 Sales Cuaternarias de Amonio, de izquierda a derecha, Cloruro n-alkil Dimetil Bencil Amonio (Cn-DBMA), Cloruro de Estearil Trimetil Amonio (CETA) y Cloruro de Bencil Dimetil Estearil Amonio (ODBMA).

CLORURO DE N-ALQUIL DIMETIL BENCIL AMONIO (CN-DBMA).

También conocido como Cloruro de Benzalconio, es un compuesto de amonio cuaternario de primera generación que posee propiedades surfactantes. Es utilizado como agente antimicrobiano para la desinfección y conservación de productos farmacéuticos y cosméticos. Ingrediente activo de uso común en productos de limpieza y desinfección en hospitales. Otros usos menos comunes que se le dan son: suavizantes de tejidos, emulsionantes, conservantes y antiséptico en medicamentos; como fungicidas, espermicidas, viricidas y alguicidas. Debido a estas propiedades también se ha utilizado en la elaboración de plaguicidas (Ortún, 2015).

Su toxicidad es baja y se basa en la alteración de la bicapa fosfolipídica de las membranas celulares. Dicha toxicidad depende de su concentración y de las condiciones de exposición entre el organismo y la sustancia (Eich *et al.*, 2000).

CLORURO DE ESTEARIL TRIMETIL AMONIO (CETA).

También conocido como Cloruro de Esteartrimonio, es un compuesto de amonio cuaternario de cuarta generación que posee propiedades surfactantes. Es un agente antiestático y acondicionador, debido a estas propiedades se utiliza principalmente en la industria cosmética para: acondicionadores para el cabello, tintes, tratamiento, cremas, preparaciones humectantes, fijadores y como conservador al 0.1 % en productos terminados (Guang-Guo, 2006).

Se ha reportado toxicidad crónica en organismos de ambientes acuáticos. En ambientes terrestres su toxicidad es baja. Su toxicidad se basa en la alteración de la bicapa fosfolipídica de las membranas celulares. De acuerdo al Dictamen sobre Alquil (C_{16} , C_{18} y C_{22}) trimetilamonio realizado por el Comité Científico sobre Productos de Consumo (SCCP por sus siglas en inglés) de la Unión Europea, determina una toxicidad oral en ratones hembra de 702.5 mg/kg y en machos no es calculado; no presenta toxicidad dérmica, por inhalación, exposición en ojos, adsorción percutánea, no es mutagénico, genotóxica, carcinogénica y teratogénica (O (CE) N°SCCP/0917/05 de la Comisión, de 17 de marzo de 2006).

CLORURO DE BENCIL DIMETIL ESTEARIL AMONIO (ODBMA).

Es un agente antiestático utilizado en la elaboración de acondicionadores, tintes, tratamientos, cremas, enjuagues, preparaciones humectantes y fijadores en la industria comestiguera. En la industria textil, es utilizado como suavizante de fibras textiles, dispersante de pigmentos y emulsificante para hidrocarburos clorados y en polimerización por emulsión (Zhang *et al.*, 2015).

Su toxicidad es baja en humanos y animales, alta en organismos acuáticos. Está basada en la ruptura física de la membrana, la disipación de la fuerza motriz de protones y la inhibición de la actividad de enzimas asociadas a la membrana. Se ha estimado una dosis de 100-400 mg/kg⁻¹ para causar daño letal en humanos en edad adulta; en cerdos la dosis es de 200 mg/kg⁻¹ (Yang, 2007).

La Unión Europea establece el Límite Máximo de Residuos de sales cuaternarias de amonio en 0.01 mg/kg en piensos y vegetales para consumo animal y humano (R (CE) N° 396/2005 de la Comisión, de 23 de febrero de 2005).

ISOTERMAS DE ADSORCIÓN.

Una manera de evaluar la capacidad de adsorción adquirida por un adsorbente (organoaluminosilicatos), después de una modificación, es a partir de isotermas de adsorción. Una isoterma de adsorción interpreta cual será la relación de dependencia, a una temperatura constante, de la cantidad de adsorbato adsorbido por peso unitario de adsorbente, con respecto a la concentración de adsorbato en el equilibrio (Wang y Zhu, 2007).

Por otro lado, al ser evaluada la retención de un soluto en partículas sólidas, la concentración del compuesto no retenido C (mol L⁻¹ o kg L⁻¹) es comparable con la concentración del compuesto retenido en las partículas sólidas Q (mol Kg⁻¹ o Kg Kg⁻¹). La isoterma de adsorción es dada por la relación $Q=f(C)$. En el caso de la etapa de retención, la concentración de sólidos en equilibrio Q (kg mol⁻¹) viene dado por la diferencia entre el compuesto retenido, la concentración del soluto inicial (C_a) y la final (C), la cual se representa en la Ecuación 1.

$$\text{Eq 1} \quad Q = \frac{V}{m} (C_a - C) + Q_{a_0}$$

Siendo V el volumen de la solución (L), m la masa sólida y Q_{a_0} (mol/kg) la concentración del compuesto inicialmente retenido por el sólido; sin embargo, se da una desorción del compuesto adsorbido (Fig. 6) Por lo que la ecuación es sustituida en C_{a_0} por C_{b_0} y Q_{a_0} por Q_{b_0} (Franco, 2012).

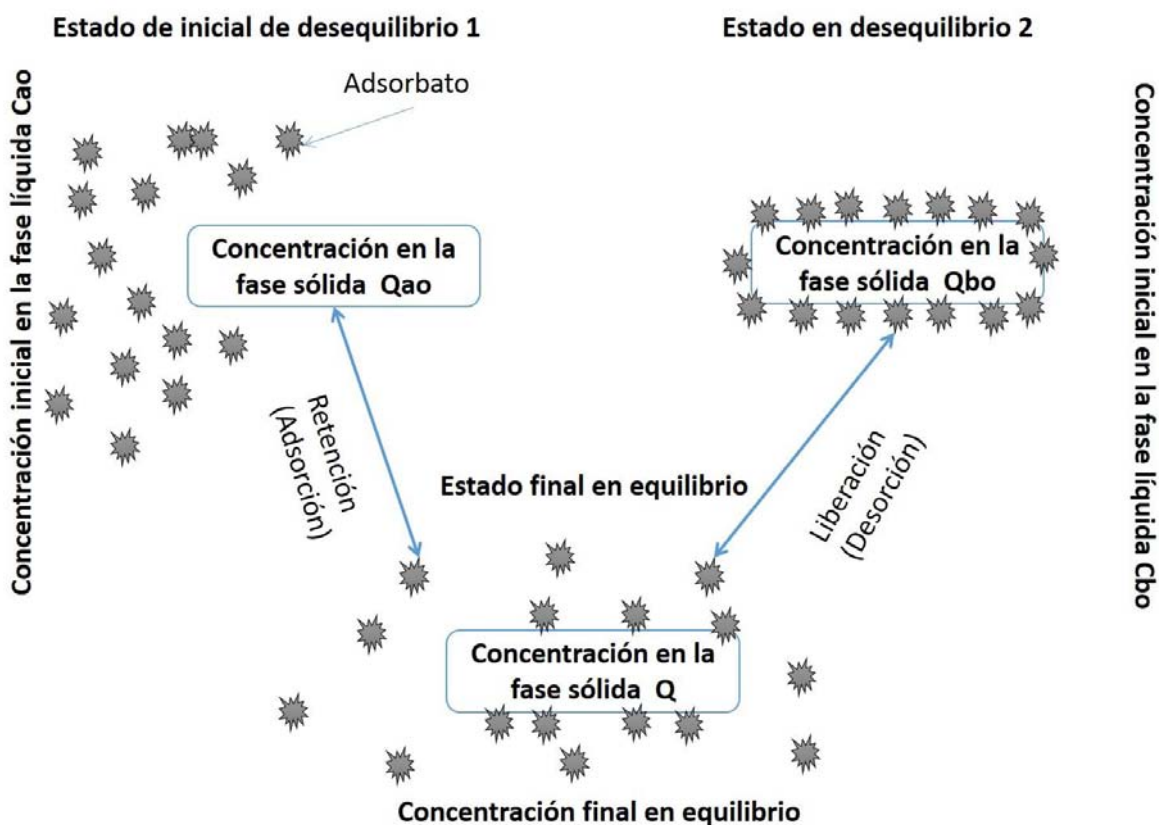


Fig. 6 Esquema del fenómeno de adsorción y desorción en los aluminosilicatos.

Pueden ocurrir varios tipos de relaciones isotérmicas de adsorción, ya que la adsorción total no se puede medir, se determina la adsorción aparente o relativa, siendo el procedimiento más común para tratar un volumen conocido de solución con un peso conocido de adsorbentes. La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC por sus siglas en inglés) la clasifica en seis clases. Los primeros cinco tipos de clasificación (I a V) fueron propuestos originalmente por Brunauer S., Deming L. S., Deming W. S. y Teller E. y es conocida como la clasificación BET (Khalfaoui *et al.*, 2003). Se ha descrito la isoterma del tipo VI como la más reciente y se le conoce como isoterma escalonada (Fig. 7).

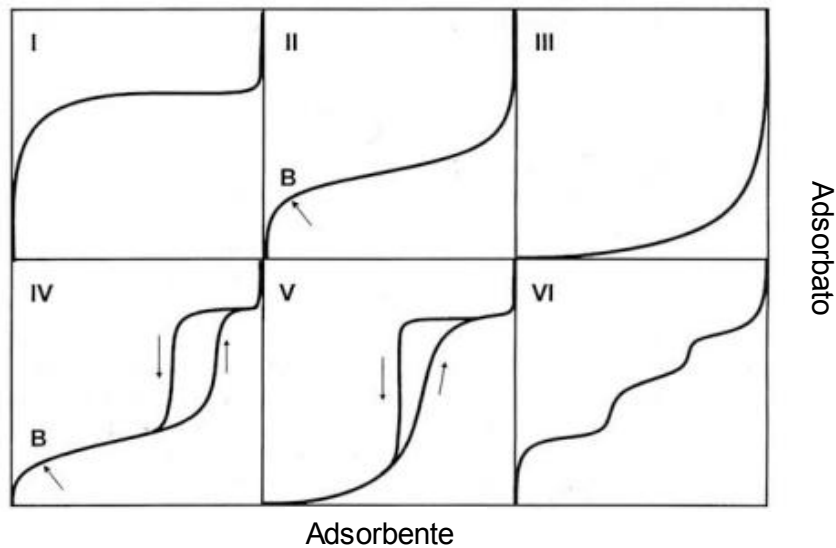


Fig. 7 Representación de los seis tipos de isothermas de adsorción de acuerdo a la clasificación de la IUPAC

Isoterma Tipo I: Isoterma cóncava respecto al eje de la presión relativa (p/p_0), aumenta rápidamente a baja presión ($p/p_0 < 1 \times 10^{-3}$) y posteriormente alcanza una saturación horizontal. Característica de materiales microporosos.

Tipo II: A bajas presiones, es cóncava con respecto al eje de la presión relativa (p/p_0), luego aumenta linealmente y finalmente se vuelve convexa asumiéndose que el punto B se ha completado una capa monomolecular y empieza la formación de capas multimoleculares, además de que nos da una estimación de la cantidad de adsorbato requerido para cubrir por unidad de masa, la superficie del sólido con una capa monomolecular. Ésta es característica de sólidos no-porosos o de adsorbentes macroporosos.

Tipo III: Es convexa respecto al eje de la presión relativa (p/p_0) en todo rango de presión. Característica en interacciones débiles entre el adsorbato y el adsorbente.

Tipo IV: Es característica de sólidos mesoporosos, presentando un incremento de la cantidad adsorbida a presiones relativas intermedias y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas.

Tipo V: Se caracteriza por las interacciones adsorbato-adsorbente, pero no llega a un final asintótico.

Tipo VI: Es poco frecuente, ocurriendo solo en sólidos con una superficie no porosa muy uniforme (Torruco, 2008).

A partir de los diferentes tipos de isothermas se han diseñado diferentes modelos para determinar qué tan bien funcionará el adsorbente obteniendo las concentraciones que se esperan de adsorción del compuesto en cuestión. Los métodos más comunes para el tratamiento de datos de las isothermas son el de Langmuir y el de Freundlich.

EL MODELO DE LANGMUIR

El modelo de Langmuir se desarrolló originalmente para representar la adsorción gas-sólido con carbón activado. En este modelo la atracción entre los iones del soluto y la superficie del adsorbente se basa principalmente en fuerzas físicas y no tiene en cuenta las agrupaciones moleculares ni las variaciones de energía de la interacción con el material, basándose en la hipótesis de que la superficie del adsorbente es uniforme (Khalifaoui *et al.*, 2003). La cual asume que tienen un límite de capacidad de adsorción Q_{max} , así como la afinidad (K), dada las siguientes hipótesis:

- ∅ Adsorción en monocapa (Una capa adsorbida es el espesor de una molécula).
- ∅ La adsorción tiene lugar en sitios homogéneos específicos dentro del adsorbente.
- ∅ Un sitio es ocupado una vez por el 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 energicamente equivalentes.
- ∅ El adsorbente es estructuralmente homogéneo.
- ∅ No hay interacción entre las moléculas adsorbidas en los sitios vecinos.

La ecuación de Langmuir (Eq. 2) 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 y C_w es la concentración de equilibrio de la fase.

$$\text{Eq 2} \quad C_0 / q = (1 / K_d Q_{\max}) + (1 / Q_{\max}) C_0$$

La ecuación se genera a partir de la ecuación General del Equilibrio Químico expresada en la Eq. 3

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (\text{Eq. 3})$$

En el caso de la adsorción de compuestos orgánicos (C_o) en aluminosilicatos (Al) se expresa en términos de equilibrio, en la Eq. 4



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 Eq. 5

$$K = \frac{[C_oAl]}{[C_o] [Al]} \quad (\text{Eq. 5})$$

Reordenando tenemos que la concentración total de compuesto orgánico unida al polímero en equilibrio es (Eq. 6):

$$K [C_o] = \frac{[C_oAl]}{[Al]} \quad (\text{Eq. 6})$$

Lo cual nos permite definir q_e como la concentración máxima de adsorción de compuesto orgánico sobre el aluminosilicato (Eq. 7)

$$q_e = K [C_o] \quad (\text{Eq. 7})$$

Y considerando que los sitios de unión son idénticos e independientes, para un número máximo Q_{\max} de sitios, se puede demostrar lo siguiente (Eq. 8):

$$q_e = \frac{Q_{\max} K [C_o]}{1 + K [C_o]} \quad (\text{Eq. 8})$$

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 (Cárdenas, 2010; Franco, 2012; Lara, 2014).

Una de las soluciones gráficas que se han dado para este equilibrio de adsorción es la linealización de Lineweaver-Burk, la cual consiste en obtener los recíprocos de ambos lados de la ecuación (Eq. 9):

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1 + K[C_0]}{Q_{max}K[C_0]} \quad (\text{Eq. 9})$$

Reordenando la ecuación tenemos la siguiente ecuación (Eq. 10):

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_{max}K} \frac{1}{C_0} + \frac{1}{Q_{max}} \quad (\text{Eq. 10})$$

La cual es una de las formas lineales del equilibrio de adsorción. Gráficamente, se pueden resolver los parámetros de adsorción para este equilibrio graficando (Eq. 11):

$$\frac{1}{q_e} \text{ vs } \frac{1}{C_0} \quad (\text{Eq. 11})$$

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

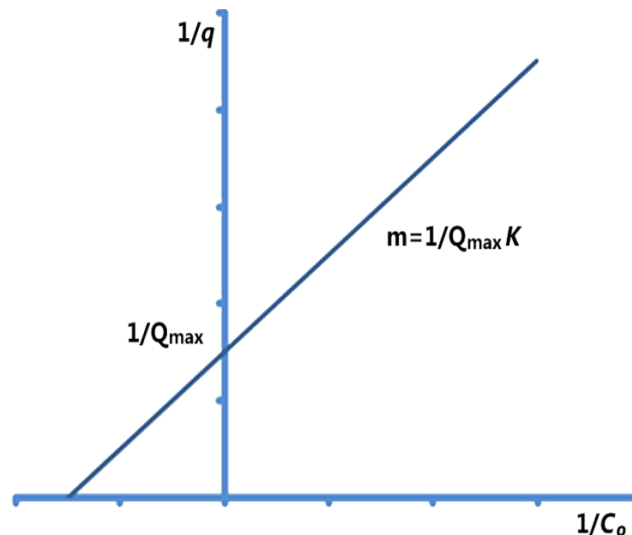


Fig. 8 Linealización de Lineweaver-Burk (Tomado de Franco, 2012).

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

Para valorar la adsorción de un material, el indicador de Azul de metileno es utilizado como modelo para varios adsorbentes en la eliminación de contaminantes orgánicos y colorantes a partir de soluciones acuosas, empleándose en múltiples isotermas de adsorción. Este índice proporciona una idea de las propiedades de superficie y la afinidad de un adsorbente, adaptándose a las isotermas de Langmuir y Freundlich (Zhang *et al.*, 2010).

Debido a estas propiedades, las isotermas de adsorción han sido muy utilizadas para valorar la concentración de adsorbato adsorbido por el adsorbente en varias industrias con diferentes aplicaciones. En la industria de los alimentos se utiliza para estimar la capacidad de adsorción de micotoxinas con organoaluminosilicatos.

MICOTOXINAS

GENERALIDADES

Micotoxina es un término que se utiliza para hacer referencia a los metabolitos secundarios producidos por hongos de la división *Ascomycota*. Son indispensables para su crecimiento y desarrollo frente a otros microorganismos, difiriendo mucho de sus propiedades químicas, biológicas y toxicológicas (Motta, 2009; García *et al.*, 2004).

Los organismos de la división *Ascomycota* (cerca de 30 000 especies), son eucariontes aclorofílicos heterótrofos, degradadores de materia orgánica; algunos son saprófitos, parásitos y otros simbioses. Se encuentran ampliamente distribuidos en climas tropicales, subtropicales, templados, fríos y hasta en regiones semidesérticas (Frutis y Huidobro, 2010). Crecen bajo determinadas condiciones de temperatura y humedad en los ambientes de almacenamiento, transporte o procesamiento de los alimentos. Engloban a la mayoría de los hongos causantes de micotoxicosis debido a su ingesta, tanto en vegetales (micotoxicosis primaria) como en carne o leche de animales que hayan ingerido las micotoxinas en forrajes (micotoxicosis secundaria) (Perusia y Rodríguez, 2001), ocasionando cambios patológicos tanto en el hombre como en diferentes especies animales como lo son: intoxicaciones agudas o crónicas con efectos teratogénicos, carcinogénicos y mutagénicos (Monaci *et al.*, 2011).

Dentro de los géneros productores de micotoxinas encontramos a: *Penicillium*, *Aspergillus*, ***Fusarium***, *Byssochlamys*, *Stachybotrys*, *Trichoderma*, *Alternaria*, *Chaetomium*, *Pacecilomyces*, siendo los tres primeros los que producen la mayor cantidad de micotoxinas, de las cuales destacan: aflatoxinas, citrinina, fumonisinas, ocratoxina A, patulina, **zearalenona** y los **tricotecenos** (Cabañes *et al.*, 2007).

FUSARIUM.

El género *Fusarium* constituye un grupo cosmopolita de hongos filamentosos; comprende muchas especies y un gran número de ellas son capaces de producir metabolitos tóxicos, teniendo una gran producción en las regiones templadas del hemisferio norte (América, Europa y Asia), causando graves enfermedades principalmente en cereales, en varios vegetales y/o frutos, teniendo un efecto en la pérdida de cosechas por contaminación en granos por micotoxinas (Glenn, 2007). Las principales micotoxinas generadas por este

género son **Zearalenona (ZEA)**, Moniliformina (MON), Fumonisin (Fb) y **los tricotecenos** (Gutleb *et al.*, 2002). Cabe resaltar que una misma micotoxina puede ser producida por diferentes especies del mismo género y que una especie puede producir diferentes micotoxinas a la vez (Zain, 2011). Por otro lado, se ha reportado la presencia de ZEA cuando se detecta DON y viceversa (Giménez *et al.*, 2013).

TRICOTECENOS.

Los tricotecenos son compuestos que contienen anillos de sesquiterpenos caracterizados por un núcleo 12,13-epoxitricotec-9-eno, teniendo diferentes constituyentes en las posiciones 3, 4, 7, 8, y 15 de la molécula, con un epóxido en la posición C12-C13 el cual es responsable de su toxicidad; se clasifican en tipo A, B, C, D (Satin *et al.*, 2001).

La toxicidad de los tricotecenos es caracterizada por alteraciones gastrointestinales como vómito y diarrea; además, este grupo de micotoxinas son extremadamente tóxicas a nivel celular (citotóxicas) así como altamente inmunosupresoras. Los tricotecenos han sido clasificados en dos grandes grupos: el grupo A, que incluye Toxina T-2, Toxina HT-2 y la Diacetoxiscifenol (DAS); y el grupo B, que incluye Deoxinivalenol (DON), Nivalenol (NIV) y Fusarenona X (Sweeney y Dobson, 1998).

DEOXINIVALENOL

Esta micotoxina es perteneciente al grupo B de los tricotecenos. DON ($C_{15}H_{20}O_6$ PM 296.13) tiene una función carbonilo en la posición C-8, tres grupos OH- y un grupo ceto insaturado en posición α , β (Fig. 9). Es soluble en agua y altamente soluble en solventes polares acuosos; es una molécula altamente estable al aire, luz y altas temperaturas. Micotoxina detectada con mayor frecuencia y relevancia en los granos de algunos cereales, comúnmente en trigo, maíz, centeno, arroz, avena y cebada, producida principalmente por *Fusarium graminearum* y *F. culmarum*. En campo es responsable de la enfermedad “tizón de la espiga” y de la “podredumbre de la espiga de maíz” (Lori y Rizzo, 2007). Encontrada en alimentos procesados destinados al consumo humano y animal, principalmente en los derivados del trigo y del maíz. Se ha reportado adsorción baja en las aves y alta en ovejas, vacas y cerdos. Se ha asociado con la reducción de consumo de alimentos, vómitos, pérdida de peso, diarrea, disfunción inmunológica y es inhibidor de la síntesis de proteínas debido a su actividad citotóxica, fitotóxica y antifúngica (Sudakin, 2003; Kuzdraliński *et al.*, 2013). Su ingesta diaria tolerable (IDT) fue establecida en 1 μ g

$\text{kg}^{-1} \text{ día}^{-1}$ con base en la pérdida del peso corporal en ratones de laboratorio (SCF, 2002); en Europa se ha establecido $750 \mu\text{g kg}^{-1}$ en cereales para consumo humano (Vidal *et al.*, 2013).

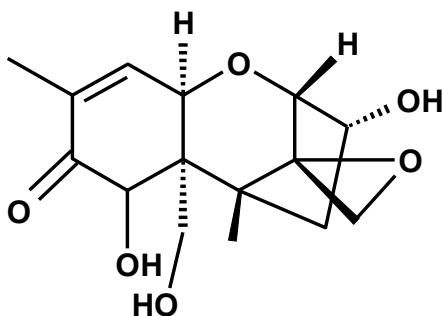


Fig. 9 Estructura del Deoxinivalenol (DON).

ZEARALENONA.

El ácido beta resorcíclico (6-(10-hidroxi-6-oxo-trans-1-undecenil) lactona) ($\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_5$ PM 318.3642) (Fig. 10), mejor conocido como Zearalenona (ZEA), es una micotoxina estrogénica no esteroide, producida principalmente por *F. graminearum*. Contamina principalmente maíz y en grado menor cebada, avena, trigo, sorgo, mijo y arroz. Induce efectos estrogénicos, provocando alteraciones en la reproducción, disminución de la fertilidad, reducción del tamaño de camada, peso cambiante de las glándulas suprarrenales, tiroides y glándulas pituitarias por cambios en los niveles séricos de progesterona y estradiol (Marin *et al.*, 2010). En humanos se ha presentado adenocarcinoma endometrial, hiperplasia endometrial y puede estimular el crecimiento de carcinomas mamarios; el comité mixto FAO/OMS ha establecido la ingesta provisional diaria máxima tolerable para ZEA y sus metabolitos en $0.5 \mu\text{g/kg}^{-1}$ (Zinedine y Soriano, 2007), por otro lado, los niveles permitidos en Europa se encuentran en el rango de $25 \mu\text{g/kg}^{-1}$ en alimentos procesados con base de cereal o maíz y en otros granos a $75 \mu\text{g/kg}^{-1}$ (Ji *et al.*, 2014; Vidal *et al.*, 2013).

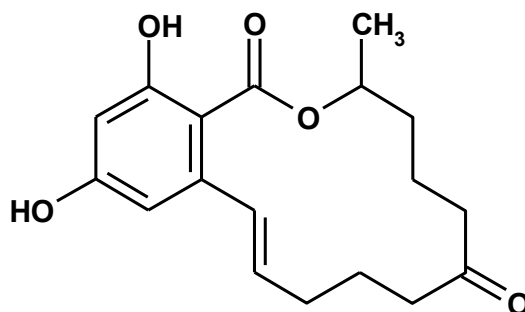


Fig. 10 Estructura de la Zearalenona (ZEA).

ADSORCIÓN DE MICOTOXINAS.

Las condiciones ambientales dentro de la República Mexicana, propician el crecimiento de los hongos en la mayoría de los productos agrícolas durante la producción en campo, cosecha, transporte y almacenamiento de granos (Bryden, 2012). Debido al riesgo de contaminación, las micotoxinas han sido objeto de diferentes estudios debido al impacto en la salud humana, la producción animal, el comercio y las pérdidas económicas en la industria alimenticia y ganadera que provocan (Resnik *et al.*, 1995).

Es por ello que, los aluminosilicatos, los organoaluminosilicatos y los adsorbentes con principio orgánico han sido estudiados para la descontaminación de granos y semillas. Estos comprenden una familia muy grande de minerales con diferentes propiedades de superficie, generalmente hidrofílica, y han mostrado efectividad en la descontaminación de una sola micotoxina (Daković *et al.*, 2005).

Para esto, se utiliza la evaluación *in vitro*, la cual busca simular las condiciones encontradas en un determinado organismo, tales como pH del medio y el tiempo de contacto entre adsorbente y una micotoxina. Sin embargo, la efectividad del adsorbente *in vitro* depende de varios factores: 1) Capacidad de adsorción del tipo de molécula que se quiere eliminar; 2) Grado de contaminación del alimento, selectividad del organoaluminosilicato, y el 3) Impacto sobre la ingesta de alimento (Tapia-Salazar *et al.*, 2010). Pero tal estimación no refleja el comportamiento en campo, no obstante es el tipo de valoración más estudiada y la única que se llega a utilizar para la evaluación de los aluminosilicatos modificados (García *et al.*, 2004).

ANTECEDENTES

Se han realizado trabajos en los cuales se busca obtener la mayor adsorción posible de un organoaluminosilicato, de estos encontramos los realizados por:

Daković y colaboradores en 2003 valoran la capacidad de adsorción de una Clinoptilolita-Heulandita modificada con ODBMA a pH 3, 7 y 9 sobre Ocratoxina A. Concluyeron que la adsorción se debe al catión orgánico presente en la superficie y su concentración sobre el aluminosilicato.

Daković y colaboradores en 2005 reportaron adsorción de ZEA, Ocratoxina A y Aflatoxina B₁ con zeolitas modificadas con ODBMA a diferente pH (3, 7 y 9). Para ZEA reportan que la adsorción no depende de la solución y el pH en el que se encuentre, indicando que la adsorción se da por la interacción entre ZEA y el aluminosilicato modificado.

En 2007a, Daković y colaboradores evaluaron la capacidad de adsorción de una zeolita rica en Clinoptilolita modificada con ODMBA a diferentes pH sobre Fumonisina B₁ (FB₁) teniendo una adsorción de 10.819, 7.349 y 9.126 mg/g a pH 3, 7 y 9 respectivamente, demostrando que hay un cambio en la polaridad de la Zeolita modificada con ODMBA.

Por otro lado, ese mismo año (2007b) evalúan la adsorción de ZEA por zeolitas naturales y modificadas con ODBMA a pH 3, 7 y 9, reportan que a pH 3 la adsorción se da por interacciones hidrofóbicas en el complejo zeolita-ODBMA con ZEA.

Adicionalmente, en 2010, Daković y colaboradores evalúan la influencia de carga en una zeolita natural y 3 modificadas con ODBMA a distintas concentraciones para la adsorción de FB₁ a pH 3, 7 y 9. Los resultados muestran que no hay interacción entre la superficie de la zeolita si no está cargada negativamente, dando como resultado una interacción entre FB₁ - ODBMA; sin embargo cuando está cargada hay interacción entre FB₁ - ODBMA y esta con la zeolita (Daković *et al.*, 2003; 2005, 2007a, 2007b y 2010).

Huwing *et al.*, (2001) hacen una revisión de los principales descontaminantes y destoxicantes de micotoxinas empleados en el norte de Europa, encontrando 19 adsorbentes comerciales basados principalmente en aluminosilicatos usados en el control de Aflatoxinas, Ocratoxinas, ZEA y Tricotecenos.

Así mismo, se ha reportado un incremento en la adsorción de zeolita modificada *in vitro* con ODBMA y con dioctadecildimetilamonio (DDDA) a pH 3, 7 y 9, sugiriendo que el pH

no tiene efecto en la adsorción y el aluminosilicato modificado con DDDA presenta una mejor adsorción de ZEA, Ocratoxina A y Aflatoxina B₁ (Tomašević-Čanović *et al.*, 2003).

En 2004 García y colaboradores determinan la capacidad de adsorción de secuestrantes de micotoxinas basados en aluminosilicatos sobre Ocratoxina A obteniendo de un 0 a 84% de adsorción. Esta adsorción no es dependiente del pH y que no hay correlación entre el secuestrante y la relación aluminio y silicio.

Munive y colaboradores en 2010 realizan una modificación térmica a una Zeolita natural presentando adsorción del 90 % para Aflatoxinas, 50-80% para T-2 y 20-45 para ZEA y Ocratoxina.

Tapia-Salazar y colaboradores en 2010 publican una revisión del uso de secuestrantes para disminuir la toxicidad de las micotoxinas, encontrando 43 adsorbentes ricos en montmorillonita (Bentonita) y Zeolita (clinoptilolita) de uso comercial, usados para la adsorción de diferentes micotoxinas entre las cuales se encuentran DON y ZEA.

Cárdenas en 2010 modifica la estructura y polaridad de Bentonita y Zeolita con ODBMA mediante proceso seco y húmedo. Reporto un aumento en la adsorción de Zearalenona del 69.73% para Bentonita y 74.91% para Zeolita por el proceso seco. Menciona que los sitios de adsorción se ocupan rápidamente y se llega a completar una segunda capa.

Moreno modifica química y estructuralmente a Bentonita y Zeolita con ODBMA mediante dos procesos, seco y húmedo. Reportó un aumento en la adsorción de Ocratoxina A de 32.82 $\mu\text{m g}^{-1}$ para el proceso húmedo y 722.45 $\mu\text{m g}^{-1}$ para el seco en Bentonita y en Zeolita 18.29 y 1684.72 $\mu\text{m g}^{-1}$ por el método húmedo y seco respectivamente (Moreno, 2010).

En relación a los tricotecenos Franco, 2012; realiza un estudio donde modifica con ODMBA una zeolita y una bentonita, para la adsorción de la Toxina T2, y encuentra un 49.9 % de adsorción para zeolita y un 54.5 % de adsorción con bentonita modificadas.

Reverte evalúa la adsorción de ZEA por aluminosilicatos modificados mediante tres sales cuaternarias de amonio de diferente polaridad Bromuro de mistiril trimetil amonio (BMTA), Bromuro de cetil trimetil amonio (BCTA) y Cloruro de estearil trimetil amonio (CETA)) mediante dos procesos (húmedo y seco), encontrando una diferencia entre el porcentaje de adsorción de los aluminosilicatos en estado natural y modificados con las sales. De

estás, la que se modificó con CETA por proceso seco obtuvo la mayor cantidad de ZEA adsorbida (Reverte, 2013).

Vargas en 2014 modifica química y estructuralmente a Bentonita y Zeolita con ODBMA por dos métodos, húmedo y seco, para la adsorción de DON, reportando una adsorción del 48% en Zeolita natural y 50.26% en Zeolita modificación seca.

JUSTIFICACIÓN.

Debido a su abundancia, su bajo costo y sus propiedades fisicoquímicas; los aluminosilicatos minerales se han convertido en un material adsorbente potencial para descontaminar y dextocificar las semillas o granos contaminados que son utilizadas en la producción de insumos tanto para consumo humano como animal; sin embargo al poseer una naturaleza hidrofílica, es necesario incrementar su afinidad con moléculas orgánicas (sales cuaternarias de amonio) para la adsorción de moléculas poco polares (micotoxinas) en medio acuoso. En el presente estudio se plantea determinar la eficacia en la descontaminación por adsorción de ZEA y DON con aluminosilicatos y organoaluminosilicatos utilizando un mismo adsorbente.

OBJETIVOS

GENERAL.

- ⊗ Determinar la capacidad de adsorción *in vitro* de ZEA y DON sobre organoaluminosilicatos.

PARTICULARES.

- ⊗ Caracterizar los organoaluminosilicatos (Morfología, Composición elemental, IR y CIC)
- ⊗ Estimar la capacidad de adsorción sobre DON y ZEA *in vitro* por separado.
- ⊗ Determinar la capacidad de adsorción sobre DON y ZEA en conjunto

MATERIAL Y MÉTODOS

Las muestras para análisis de adsorción sobre ZEA y DON son:

- ⊗ Zeolita Natural (ZN).
- ⊗ Bentonita Natural (BN).
- ⊗ Zeolita Modificación Seca con ODBMA y Cn-DBMA (ZMS1).
- ⊗ Bentonita Modificación Seca con ODBMA y Cn-DBMA (BMS1).
- ⊗ Zeolita Modificación Seca con ODBMA y CETA (ZMS2).
- ⊗ Bentonita Modificación Seca con ODBMA y CETA (BMS2).

Los aluminosilicatos Zeolita y Bentonita fueron proporcionados por el laboratorio de Biogeoquímica de la UBIPRO. Se pulverizaron 10 g en forma de roca de cada uno de los aluminosilicatos y se tamizaron con una malla de 75 μm de apertura, para los análisis siguientes:

MODIFICACIÓN QUÍMICA DE LOS ALUMINOSILICATOS.

Se realizaron dos modificaciones químicas por el método de modificación seca (Cárdenas, 2010; Moreno, 2010; Franco, 2012; Reverte, 2013; Vargas, 2014).

ZMS1 y BMS1. En un tubo eppendorf se agregaron 0.0625 mg de Cloruro de octa-decil-dimetil-bencil amonio (ODMBA) y Cloruro de n-alkil-dimetil-bencil amonio (Cn-DBMA) al 80 % en estado sólido, se disolvió con etanol. Posteriormente se agregaron a 10 g de bentonita y zeolita pesados con anterioridad.

ZMS2 y BMS2. Se pesaron 10 g de bentonita y zeolita por separado y se agregaron 100 mg de ODMBA y Cloruro de Estearil-trimetil amonio (CETA).

Para la homogenización de cada una de las modificaciones, se molieron con un mortero.

CARACTERIZACIÓN DE LOS ORGANOALUMINOSILICATOS.

Para cada uno de los tratamientos se realizaron los siguientes ensayos:

ANÁLISIS QUÍMICO.

El análisis elemental de los aluminosilicatos y organoaluminosilicatos se llevó a cabo con un microscopio electrónico de barrido equipo JEOL JSM-6380LV modelo 7582 con

accesorio de rayos X EDS InCA-sight Oxfors Instruments. Para ZN y BN se realizaron tres mediciones por muestra. En el caso de ZMS 1, 2 y BMS 1, 2 se realizaron seis mediciones por muestra.

FÓRMULA ESTRUCTURAL.

Se determinó con los promedios de cada elemento obtenidos en el análisis químico de acuerdo al método propuesto por Gallaga *et al.*, 2002.

POROSIDAD.

Se midió por la técnica Densidad aparente y Densidad real modificada de Muñoz *et al.*, 2012 (Anexo 1). Se realizaron tres repeticiones con cada tratamiento.

MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (SEM POR SUS SIGLAS EN INGLÉS).

El análisis morfológico de los aluminosilicatos y organoaluminosilicatos se llevó a cabo con un microscopio electrónico de barrido equipo JEOL JSM-6380LV modelo 7582 con accesorio de rayos X EDS InCA-sight Oxfors Instruments.

ESPECTROFOTOMETRÍA DE INFRARROJO TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR POR SUS SIGLAS EN INGLÉS).

Técnica de Transmisión: Se realizó por la técnica de disco prensado por KBr en una dilución de la muestra con KBr (2 mg: 200 mg), a una resolución de 16 cm^{-1} y 32 escaneos en un equipo Perkin Elmer (FT-IR).

Técnicas Reflectantes: ATR (por sus siglas en inglés) fue obtenido usando un equipo Perkin Elmer (FT-IR) modelo Spectrum two con detector MIR TGS equipado con accesorio de cristal de diamante a una resolución 4 cm^{-1} y 12 escaneos con una fuente MIR.

CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO (CIC) POR ADSORCIÓN DE AZUL DE METILENO.

Se realizó un ensayo con Azul de Metileno (Ion 3,7bis fenazationio cloruro ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S} \times \text{H}_2\text{O}$)) para determinar la CIC.

Se preparó una solución stock de Azul de Metileno (25 mg L^{-1}), a partir de esta se realizó una curva patrón con concentraciones 1.76, 3.52, 5.28, 7.04, 8.80, 12.32, 15.840, 19.36, y

22.88 μM (Cuadro 1), la cual se midió en una celda analítica de vidrio de 1 cm de espesor a una λ 665 nm en un Espectrómetro UV-Vis Perkin Elmer modelo Lambda 2S. Una vez preparada la curva patrón, se le agregó 0.1 mL de solución del adsorbente a cada uno de los tubos, se agitaron y posteriormente se centrifugaron a 2000 rpm durante 10 min (se vuelve a medir la solución a la misma longitud de onda). Obtenidos los datos de absorbancia se hizo el análisis de datos para obtener la CIC por azul de metileno por medio de la isoterma de Langmuir (Hameed *et al.*, 2007).

Se realizó tres repeticiones por cada tratamiento.

Cuadro 1. Curva patrón de Azul de Metileno para determinar la CIC en los aluminosilicatos.

Soluciones		mL									
Número (tubo)	BCO	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
H ₂ O	5	4.9	4.8	4.7	4.6	4.5	4.3	4.1	3.9	3.7	
Stock de Azul de Metileno	--	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.7	0.9	1.1	1.3	

EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE ZEA Y DON.

ADSORCIÓN *IN VITRO* DE ZEA Y DON.

Se realizó el ensayo de adsorción de ZN, BN, ZMS1, BMS1, ZMS2 y BMS2 sobre ZEA y DON por separado. Se preparó una solución de ZEA y DON puras a diferentes concentraciones (0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.25, 1.5, 1.75, 2, 2.25, 2.5, 2.75, 3 ppm) en amortiguador de fosfatos 150 mM a pH 7. Posteriormente, en tubos eppendorf de 1.5 mL, a un volumen de 1 mL se mezcló cada solución de ZEA y DON con el adsorbente, preparando un blanco por cada concentración. Se incubaron durante 60 min a 40 ± 1 °C con agitación continua a 150 rpm. Posteriormente se centrifugaron a 14 000 rpm durante 3 min. Se recuperó el sobrenadante para su posterior análisis.

El ensayo se realizó por triplicado por cada tratamiento.

ADSORCIÓN *IN VITRO* DE ZEA Y DON EN CONJUNTO.

Se realizó el ensayo de adsorción de ZN, BN, ZMS1, BMS1, ZMS2 y BMS2 sobre ZEA y DON en conjunto. Se preparó una solución de ZEA y DON puras a diferentes concentraciones (0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3 ppm) en amortiguador de fosfatos 150 mM a pH 7. Posteriormente en tubos eppendorf de 1.5 mL, a un volumen de 1 mL se mezcló la

solución de ZEA y DON con el adsorbente, preparando un blanco por cada concentración, se incubaron durante 60 min a 40 ± 1 °C con agitación continua a 150 rpm. Posteriormente se centrifugaron a 14 000 rpm durante 3 min. Se recuperó el sobrenadante para su posterior análisis.

El ensayo se realizó por triplicado en cada uno de los tratamientos.

CUANTIFICACIÓN DE ZEA Y DON RESIDUAL.

Se inyectaron 30 μ L de cada una de las muestras y sus concentraciones, tanto separadas como en conjunto, en HPLC marca Agilent, modelo 1100 en sistema de fase inversa en columna Supelcosil C-18, con fase móvil MeOH: AcOH 1% (62:38), flujo de 1 mL/min con detector de fluorescencia (Perkin-Elmer), acondicionado a 280 nm de excitación y 460 nm de emisión para ZEA. Para DON se empleó la misma columna con una fase móvil de Agua:ACN (90:10) con detector DAD (UV) a 220 nm.

La ZEA y DON residual es la diferencia entre el valor obtenido entre los controles y los tratamientos. El valor de adsorción estará dado por la diferencia entre la concentración total y el residual de cada tratamiento.

PROCESAMIENTO DE LOS DATOS.

Los datos obtenidos en el ensayo de porosidad, CIC y composición elemental fueron evaluados con ANOVA. Los datos de adsorción, se analizaron por medio de la isoterma de Langmuir y el número de sitios y afinidad por la linealización Lineweaver-Burk, aplicando el estadístico x^2 a los datos obtenidos del proceso de adsorción (Cárdenas, 2010; Moreno, 2010; Franco, 2012; Reverte, 2013; Vargas, 2014).

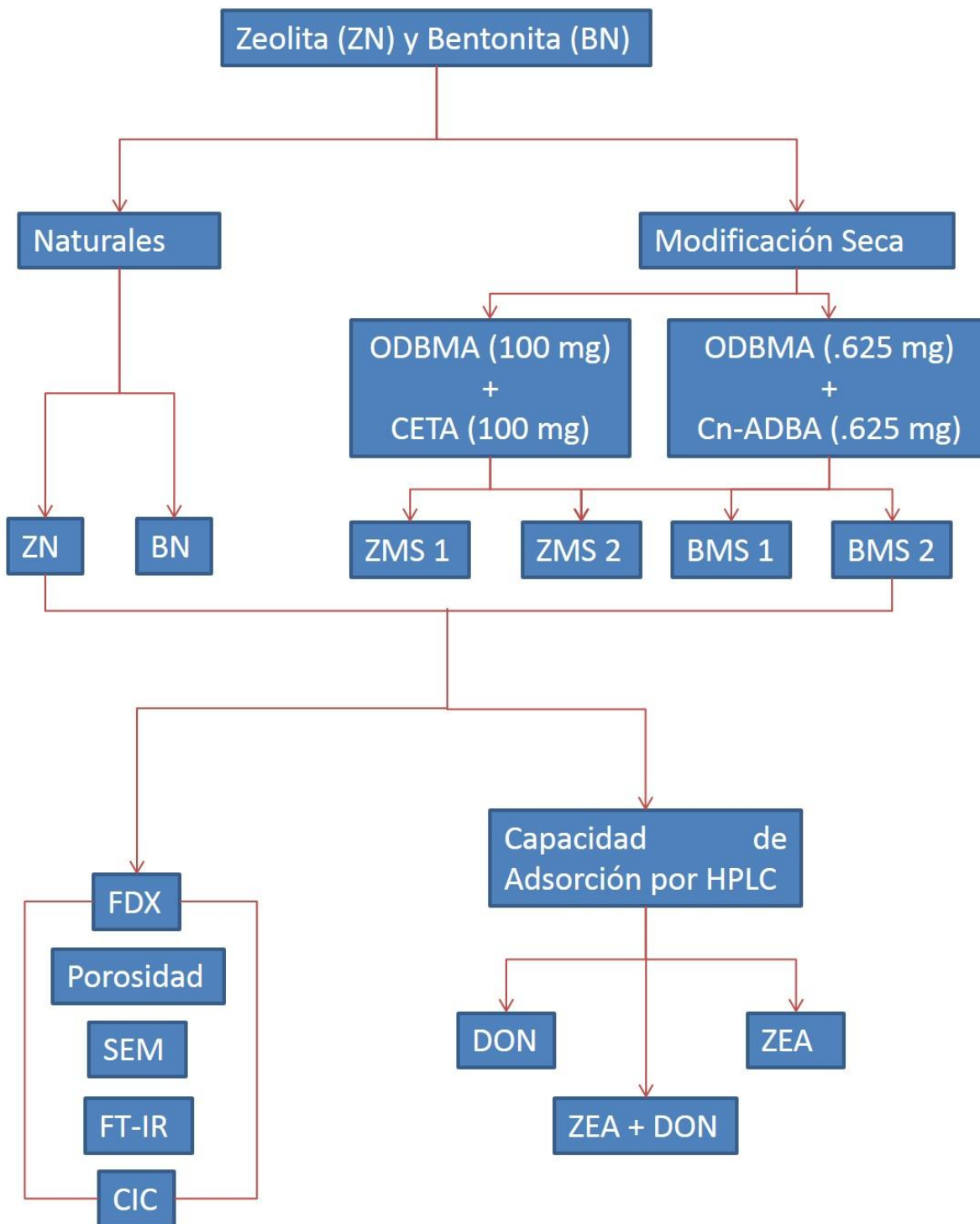


Figura 11. Representación esquemática del material y métodos utilizados en este trabajo.

RESULTADOS.

Para determinar la capacidad de adsorción de los tratamientos elaborados con base en Zeolita y Bentonita, primero se realizó una caracterización a dichos tratamientos.

ANÁLISIS QUÍMICO.

En cuanto al análisis químico, comparando los materiales elaborados a partir de Zeolita (cuadro 2), ZN contiene la mayor cantidad en los óxidos de SiO₂, Na₂O, K₂O y CaO y en menor cantidad el ión Cl⁻. ZMS 1 contiene CO₂ en mayor cantidad y Na₂O, MgO, Al₂O₃, SiO₂ y FeO en menor cantidad. ZMS 2 en mayor cantidad MgO, Al₂O₃, FeO y el ión Cl⁻ y en menor cantidad CO₂, K₂O y CaO.

De acuerdo al análisis de ANOVA se encontraron diferencias significativas en MgO (α 0.05 F 6.93 p 0.010), Cl (α 0.05 F 9.35 p 0.004) y FeO (α 0.05 F 8.47 p 0.005) (cuadro 26). La relación de Si/Al es de 4.8383 en ZN, en ZMS 1 es de 4.7495 y en ZMS 2 de 4.4792.

Cuadro 2. Composición elemental (% de masa) de ZN, ZMS 1 y ZMS 2.

	% masa									
Formula	CO ₂	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Cl ⁻	K ₂ O	CaO	FeO	O
ZN	5.42	0.24	0.57	5.89	28.52	0.04	2.72	1.40	1.18	54.06
	(±)1.66	(±)0.05	(±)0.10	(±)0.36	(±)2.24	(±)0.03	(±)0.22	(±)0.14	(±)0.07	(±)1.41
ZMS 1	7.19	0.12	0.40	5.51	26.16	0.07	2.53	1.33	1.04	55.57
	(±)2.70	(±)0.12	(±)0.26*	(±)0.84	(±)3.58	(±)0.06	(±)0.26	(±)0.10	(±)0.31*	(±)2.22
ZMS 2	5.10	0.21	1.08	6.23	27.88	0.23	2.39	1.30	1.64	53.55
	(±)0.98	(±)0.05	(±)0.42*	(±)1.02	(±)1.16	(±)0.09*	(±)0.62	(±)0.27	(±)0.23*	(±)0.80

(ZN= Zeolita Natural, ZMS 1= Zeolita Modificación Seca 1, ZMS 2= Zeolita Modificación Seca 2).

Por otro lado, para las materiales elaborados con Bentonita (cuadro 3), BN contiene la mayor cantidad en los óxidos de CO₂, K₂O y CaO y en menor cantidad el ión Cl⁻, MgO y Al₂O₃. BMS 1 contiene Al₂O₃, SiO₂, K₂O, FeO y el ión Cl⁻ en mayor cantidad y Na₂O y CO₂ en menor cantidad. BMS 2 en mayor cantidad MgO y en menor cantidad SiO₂, K₂O, CaO y FeO. Las relaciones Si/Al son de 4.2190, 3.6076 y 3.3887 para BN, BMS 1 y BMS 2 respectivamente.

De acuerdo al análisis de ANOVA se encontraron diferencias significativas en CO₂ (α 0.05 F 5.59 p 0.019), Al₂O₃ (α 0.05 F 12.90 p 0.001), SiO₂ (α 0.05 F 6.31 p 0.013), K₂O (α 0.05 F 8.89 p 0.004), CaO (α 0.05 F 5.32 p 0.022) y O (α 0.05 F 5.52 p 0.020) (cuadro 26).

Cuadro 3. Composición elemental (% de masa) de BN, BMS 1 y BMS 2.

% masa										
Formul a	CO ₂	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Cl	K ₂ O	CaO	FeO	O
BN	5.64	1.46	1.62	6.53	27.54	0.01	0.26	0.76	1.59	54.60
	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±
BMS 1	0.94	0.07	0.11	0.21 *	1.25	0.01	0.01	0.06	0.08	0.78
	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±
BMS 2	3.72	1.42	1.92	8.10	29.23	0.23	0.41	0.63	1.71	52.96
	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±
BMS 2	0.51 *	0.09	0.20	0.47	0.49	0.13 *	0.10*	0.05	0.28*	0.41*
	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±
BMS 2	5.43	1.43	1.95	7.87	26.68	0.18	0.23	0.60	1.34	54.30
	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±
BMS 2	1.35	0.14	0.21	0.49	1.70	0.12*	0.05	0.08	0.34*	1.11
	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±

(BN= Bentonita Natural, BMS 1= Bentonita Modificación Seca 1 y BMS 2= Bentonita Modificación Seca 2).

DETERMINACIÓN DE LA FORMULA ESTRUCTURAL.

Debido a la estructura mineral de Zeolita (Clinoptilolita), no se pudo obtener la fórmula estructural de forma teórica.

Para BN, la carga en la hoja tetraédrica es de 0.56; la hoja octaédrica es de -1.02 y la intercapa es de 0.47. Obteniendo así un balance de cargas de 0.01 (cuadro 4).

Cuadro 4. Análisis de la fórmula estructural de BN

	Hoja Octaédrica		Hoja Tetraédrica			Intercapa		
Al ⁺³	1.16	3.48	Si ⁺⁴	4.14	16.56	Na ⁺	0.42	0.42
Mg ⁺²	0.36	0.72	Al ⁺³	-----	----	K ⁺	0.05	0.05
Fe ⁺³	0.18	0.54						
Ca ⁺²	0.12	0.24						
Total	1.82	4.98		4.14	16.56		0.47	0.47
		-6			-16			
Carga en la hoja		-1.02			0.56			0.47
Carga de capa	-0.46							

(BN=Bentonita Natural).

En cuanto BMS 1, la carga en la hoja tetraédrica es de 0.08; la hoja octaédrica es de -0.57 y la intercapa es de 0.45. Obteniendo así un balance de cargas de -0.04 (cuadro 5).

Cuadro 5. Análisis de la fórmula estructural de BMS 1

Hoja Octaédrica			Hoja Tetraédrica			Intercapa		
Al⁺³	1.31	3.93	Si ⁺⁴	4.02	16.08	Na ⁺	0.38	0.38
Mg⁺²	0.39	0.78	Al ⁺³	-----	----	K ⁺	0.07	0.07
Fe⁺³	0.18	0.54						
Ca⁺²	0.09	0.18						
Total	1.97	5.43		4.02	16.08		0.45	0.45
		-6			-16			
Carga en la hoja		-0.57			0.08			0.45
Carga de capa		-0.49						

(BMS 1=Bentonita Modificación Seca 1).

Para BMS 2, la carga en la hoja tetraédrica es de -0.03; la hoja octaédrica es de -0.64 y la intercapa es de 0.65. Obteniendo así un balance de cargas de -0.02 (cuadro 6).

Cuadro 6. Análisis de la fórmula estructural de BMS 2

Hoja Octaédrica			Hoja Tetraédrica			Intercapa		
Al⁺³	1.35	4.05	Si ⁺⁴	3.97	15.88	Na ⁺	0.41	0.41
Mg⁺²	0.43	0.86	Al ⁺³	0.03	0.09	K ⁺	0.04	0.04
Fe⁺³	0.15	0.45				Ca ⁺²	0.1	0.2
Total	1.93	5.36		4	15.97		0.55	0.65
		-6			-16			
Carga en la hoja		-0.64			-0.03			0.65
Carga de capa		-0.67						

(BMS 2=Bentonita Modificación Seca 2).

POROSIDAD.

Para determinar la porosidad se debe considerar la relación entre la Densidad Aparente y la Densidad Real medida en las muestras (cuadro 7 y 8).

En cuanto a los resultados obtenidos de los materiales elaborados a partir de Zeolita, en densidad aparente, la modificación ZMS1 presenta el valor más bajo con (0.6913 ± 0.0347) g/cm³ y el más alto en ZMS 2 con (0.9239 ± 0.0092) g/cm³ con respecto a ZN. Por otro lado, para densidad real, ZMS 2 presenta el valor más bajo con (2.0018 ± 0.114) g/cm³ y el más alto con (2.3207 ± 0.1744) g/cm³ de ZN. En cuanto a porosidad ZMS 2 presenta el valor más bajo con (53.73 ± 3.16) % y el más alto con (65.85 ± 2.18) % en ZMS 1 con respecto a ZN.

De acuerdo al análisis de ANOVA, para los materiales hechos con base en Zeolita, se encontraron diferencias significativas: para densidad aparente (α 0.05 F 77.78 p 0.000), densidad real (α 0.05 F 5.85 p 0.039) y porosidad (α 0.05 F 16.02 p 0.004) (cuadro 27).

Cuadro 7. Resultados de la Densidad Aparente, Real y Porosidad

Muestra	Densidad Aparente	Densidad Real	Porosidad
	g/cm ³	g/cm ³	%
ZN	0.8127 ± 0.166 *	2.3207 ± 0.1744	64.82 ± 3.26
ZMS 1	0.6913 ± 0.0347 *	2.0262 ± 0.0714 *	65.85 ± 2.18
ZMS 2	0.9239 ± 0.0092 *	2.0018 ± 0.114 *	53.73 ± 3.16 *

(ZN= Zeolita Natural, ZMS 1= Zeolita Modificación Seca 1, ZMS 2= Zeolita Modificación Seca 2)

Para los materiales elaborados con Bentonita, para densidad aparente el valor más bajo se presenta en BMS 1 con (0.8966 ± 0.01) g/cm³ y el más alto en BN con (0.9864 ± 0.0115) g/cm³. En densidad real, BMS 2 presenta el valor más bajo con (1.7957 ± 0.0966) g/cm³ y el valor más alto con (2.0901 ± 0.0223) g/cm³ en BMS 1 con respecto a BN. Para la Porosidad, el valor más bajo en BMS 2 con (46.75 ± 3.53) % y el más alto BMS 1 con (57.1 ± 0.92) % con respecto a BN.

Para los materiales hechos a base de Bentonita, se encontraron diferencias significativas de acuerdo al análisis de ANOVA: densidad aparente (α 0.05 F 21.11 p 0.002), densidad real (α 0.05 F 7.28 p 0.025) y porosidad (α 0.05 F 8.86 p 0.016) (cuadro 27).

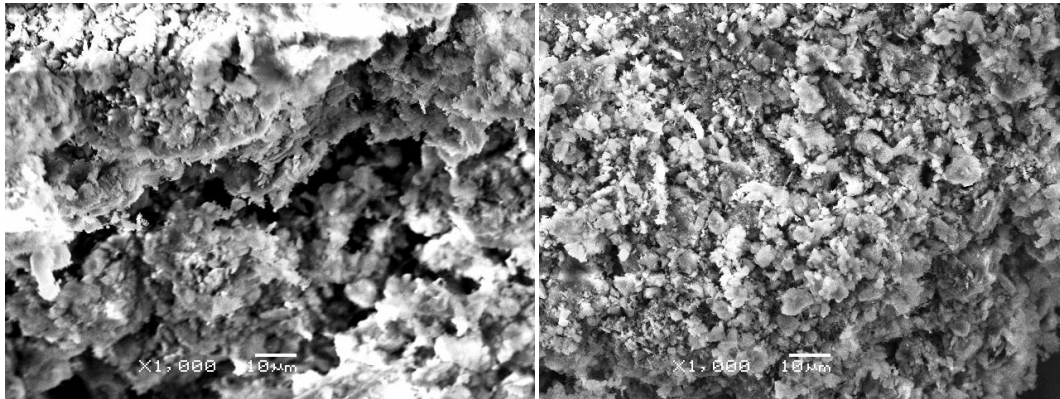
Cuadro 8. Resultados de la Densidad Aparente, Real y Porosidad de las muestras

Muestra	Densidad Aparente	Densidad Real	Porosidad
	g/cm ³	g/cm ³	%
BN	0.9864 ± 0.0115	1.915 ± 0.1315	48.29 ± 4.28
BMS 1	0.8966 ± 0.01 *	2.0901 ± 0.0223 *	57.1 ± 0.92 *
BMS 2	0.9541 ± 0.0255	1.7957 ± 0.0966 *	46.75 ± 3.53

(BN= Bentonita Natural, BMS 1= Bentonita Modificación Seca 1 y BMS 2= Bentonita Modificación Seca 2)

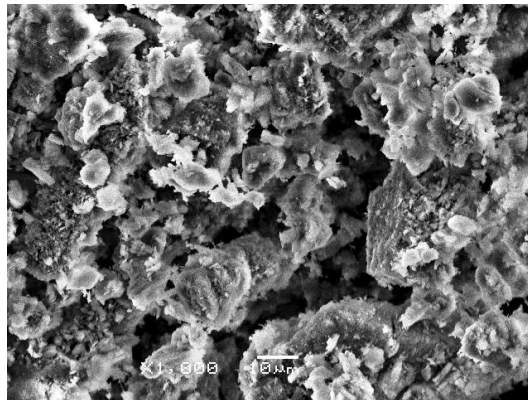
MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (SEM POR SUS SIGLAS EN INGLÉS).

En la Figura 12 podemos notar una diferencia entre las estructuras de los aluminosilicatos. ZMS 1 y ZMS 2 presentan estructuras finas, lo que nos da un mejor acomodo. Por otro lado, la ausencia de puntos oscuros dentro de la micrografía nos indica un cambio estructural en los materiales analizados en comparación con ZN.



ZN

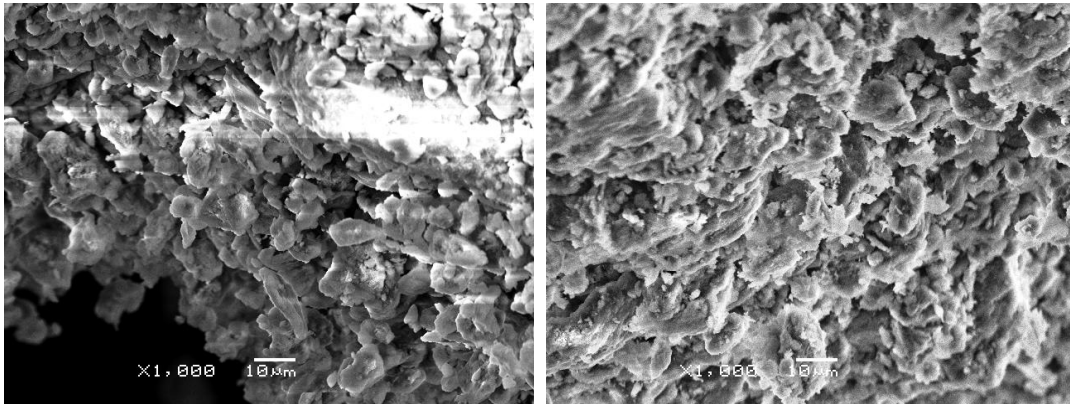
ZMS 1



ZMS 2

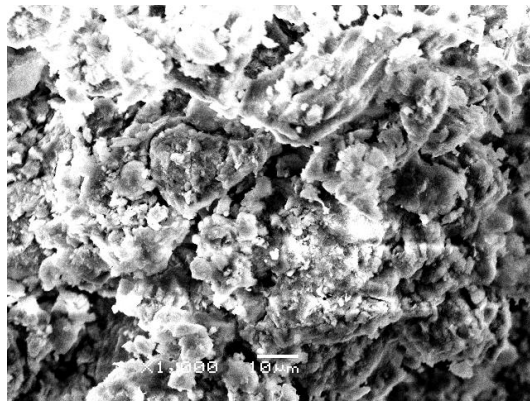
Fig.12 Micrografía electrónica de barrido de ZN, ZMS 1 y ZMS 2. (ZN= Zeolita Natural, ZMS 1= Zeolita Modificación Seca 1, ZMS 2= Zeolita Modificación Seca 2).

De la misma manera, en las micrografías de la Figura 13 se nota una diferencia entre la estructura en cada uno de los materiales, observando un acomodo de las partículas presentes en las muestras de BMS 1 y BMS 2 con respecto a BN. La compactación de las partículas nos indica un cambio estructural de los materiales.



BN

BMS 1



BMS 2

Fig.13 Micrografía electrónica de barrido de BN, BMS 1 y BMS 2. (BN= Bentonita Natural, BMS 1= Bentonita Modificación Seca 1 y BMS 2= Bentonita Modificación Seca 2).

ANÁLISIS DE ESPECTROFOTOMETRÍA DE INFRARROJO TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR POR SUS SIGLAS EN INGLÉS).

La identificación de los grupos funcionales se obtuvo a partir de los datos reflejados por espectrofotometría infrarroja.

TÉCNICA CON PASTILLA DE BROMURO DE POTASIO (KBr).

Esta técnica es utilizada para la obtención de información estructural de los aluminosilicatos (Li, 2005).

En el caso de los materiales con base en Zeolita se pudieron obtener las bandas correspondientes a compuestos orgánicos comparadas con la zeolita natural, estas bandas se describen en el cuadro 9.

Cuadro 9. Bandas vibracionales del IR por técnica pastilla de KBr observadas en las muestras: ZN, ZMS 1 y ZMS 2.

Descripción	ZN	ZMS 1	ZMS 2
		cm ⁻¹	
Vibraciones internas de doblaje de los tetraedros	457	-	-
Vibraciones de valencia de las cadenas de aluminosilicatos	521		544, 617
Vibraciones externas simétricas de valencia de los enlaces T-O	788	784	788
Efectos de las aminas cuaternarias en enmascaramiento	-	739, 940	731
Vibraciones externas asimétricas de valencia de los tetraedros TO ₄	1059	1066	-
Vibraciones internas asimétricas de valencia de los enlaces T-O	-	1238	-
Deformaciones del enlace CH ₃	-	1466	1470
Vibraciones de doblaje del H ₂ O y Sitios ácidos de Lewis	1626	1649	1619
Vibraciones de valencia de los enlaces CH ₂ -CH ₃	-	2855	2847
Vibraciones de valencia de los enlaces CH ₃ -N	-	2936	2916
Estiramientos del OH del agua	3427	3423	3407
Tensión de grupos OH estructurales	3609	3620	3620

(ZN= Zeolita Natural, ZMS 1= Zeolita Modificación Seca 1, ZMS 2= Zeolita Modificación Seca 2; T-O=vibración de Si-O; TO₄=vibración Si-O₄)(Farías, 2010; Sebastian *et al.*, 2010; Mozgawa *et al.*, 2011; Florencia, 2012 y Quintero *et al.*, 2012).

Por otro lado, en los materiales con base en Bentonita se observan las bandas correspondientes a compuestos orgánicos comparadas con la bentonita natural, las cuales se describen en el cuadro 10.

Cuadro 10. Bandas vibracionales del IR observadas por técnica pastilla de KBr en las muestras: BN, BMS 1 y BMS 2.

Descripción	BN	BMS 1	BMS 2
		cm ⁻¹	
Deformación de los enlaces Si-O-Si	-	472	495
Vibraciones de los enlaces Al-O-Si	537	560	518
Vibraciones del grupo CH ₂	-	-	720
Vibraciones de enlaces Si-O	800	792	-
Deformación de los enlaces Al-Mg-OH	849	-	841
Vibración de los enlaces Al-Al-OH	925	906	921
Estiramientos de los enlaces Si-O en el plano	1055	1059	-
Estiramientos de Si-O fuera del plano	1139	-	-
Deformación simétrica en el plano de δ CH ₃	1386	1382	1379
Flexión constante δ del grupo CH ₂ y deformación angular simétrica en el plano del grupo CH	1497	1459	1462
Sitios ácidos de Brønsted	1545	-	-
Flexión de NH ₃ ⁺	-	1545	1545
Deformación de grupos OH del agua	1645	1626	1619
Tensión del grupo CH, se traslapa con deformaciones asimétricas y simétricas de NH ₃ ⁺	-	2839	2847
Vibraciones de los enlaces CH ₂ y/o CH ₃	-	2925	2925
Estiramientos del OH del agua	3427	3419	3412
Tensión de grupos hidroxilos estructurales interlaminares característico de las esmécticas	3620	3620	3620

(BN= Bentonita Natural, BMS 1= Bentonita Modificación Seca 1, BMS 2= Bentonita Modificación Seca 2)(Corredor y Pinzón, 1994; Madejova, 2003; Pironon *et al.*, 2003; De Albuquerque, 2006; Tyagi *et al.*, 2006; Muñoz *et al.*, 2007; Vargas, 2008; Sebastian *et al.*, 2010 y Neira *et al.*, 2011).

TÉCNICA DE REFRACTANCIA TOTALMENTE ATENUADA (ATR POR SUS SIGLAS EN INGLÉS).

La técnica de ATR se ha desarrollado recientemente; a partir de ésta, se obtiene un estudio más completo de las propiedades estructurales de los aluminosilicatos (Madejova, 2003).

Para los materiales con base en Zeolita, se observaron las bandas descritas en el cuadro 11.

Cuadro 11. Bandas vibracionales del IR observadas con técnica ATR en las muestras: ZN, ZMS 1 y ZMS 2.

Descripción	ZN	ZMS 1	ZMS 2
		cm ⁻¹	
Vibraciones de valencia de las cadenas de aluminosilicatos	598	599	599
Vibraciones externas simétricas de valencia de los enlaces T-O	791	-	791
Vibraciones externas asimétricas de valencia de los tetraedros TO ₄	1016	1022	1020
Deformaciones del enlace CH ₃	-	1466	1470
Vibraciones de doblaje del H ₂ O y Sitios ácidos de Lewis	1629	1628	1629
Vibraciones de valencia de los enlaces CH ₂ -CH ₃	-	2855	2847
Vibraciones de valencia de los enlaces CH ₃ -N	-	2936	2916
Estiramientos del OH del agua	3427	3423	3407
Tensión de grupos OH estructurales	3609	3620	3620

(ZN= Zeolita Natural, ZMS 1= Zeolita Modificación Seca 1, ZMS 2= Zeolita Modificación Seca 2; T-O=vibración de Si-O; TO₄=vibración Si-O₄)(Farías, 2010; Sebastian *et al.*, 2010; Mozgawa *et al.*, 2011; Florencia, 2012 y Quintero *et al.*, 2012).

De la misma manera se obtuvieron las siguientes bandas para los materiales de Bentonita descritas en el cuadro 12.

Cuadro 12. Bandas vibracionales del IR observadas con técnica ATR en las muestras: BN, BMS 1 y BMS 2.

Descripción	BN	BMS 1	BMS 2
	cm ⁻¹		
Vibraciones de los enlaces Al-O-Si	511	512	512
Vibraciones de enlaces Si-O	795	795	795
Deformación de los enlaces Al-Mg-OH	842	842	842
Vibración de los enlaces Al-Al-OH	914	914	914
Estiramientos de los enlaces Si-O en el plano	995	999	995
Estiramientos de Si-O fuera del plano	1198	-	-
Flexión constante δ del grupo CH ₂ y deformación angular simétrica en el plano del grupo CH	1497	1459	1462
Sitios ácidos de Brønsted	1545	-	-
Flexión de NH ₃ ⁺	-	1545	1545
Deformación de grupos OH del agua	1634	1634	1634
Tensión del grupo CH, se traslapa con deformaciones asimétricas y simétricas de NH ₃ ⁺	-	2839	2847
Vibraciones de los enlaces CH ₂ y/o CH ₃	-	2925	2925
Estiramientos del OH del agua	3402	3419	3412
Tensión de grupos hidroxilos estructurales interlaminares característico de las esmécticas	3617	3620	3617

(BN= Bentonita Natural, BMS 1= Bentonita Modificación Seca 1, BMS 2= Bentonita Modificación Seca 2)(Corredor y Pinzón, 1994; Madejova, 2003; Pironon *et al.*, 2003; De Albuquerque, 2006; Tyagi *et al.*, 2006; Muñoz *et al.*, 2007; Vargas, 2008; Sebastian *et al.*, 2010 y Neira *et al.*, 2011).

CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIÓNICO (CIC) POR ADSORCIÓN DE AZUL DE METILENO.

De acuerdo al ensayo con Azul de Metileno, la CIC de los adsorbentes se da a partir de las variables: Qmax (número total de sitios de unión), K (afinidad del adsorbato por el adsorbente), 1/b (recíproco usado para la obtención de meq) y meq /100 g (CIC) (cuadro 13 y 14).

Los valores obtenidos para K y Qmax en Zeolita, ZMS 2 muestra el valor más bajo con (1.0066 ± 0.0050) y (1.0617 ± 0.0426) mM y el más alto con (1.0166 ± 0.0426) y (1.1443 ± 0.2054) mM en ZMS 1. En cuanto a los meq/100 g, ZMS 2 obtuvo el valor más alto con (17.1477 ± 14.3858) y ZMS 1 el más bajo con (2.3845 ± 1.2218) , con respecto a ZN. De acuerdo al análisis de ANOVA solo se encontró diferencia significativa en K (α 0.05 F 5.70 p 0.041) (cuadro 28).

Cuadro 13. Ensayo de adsorción con Azul de Metileno de Zeolita natural y modificada para determinar CIC.

	Qmax (nanomoles)	K (nanomoles)	meq/100 g	r ²
ZN	1.1267 ± 0.0615	1.0087 ± 0.0016	12.2601 ± 3.5956	0.9985 ± 0.0017
ZMS 1	1.1443 ± 0.2054	1.0166 ± 0.0039 *	2.3845 ± 1.2218	0.9819 ± 0.0107
ZMS 2	1.0617 ± 0.0426	1.0066 ± 0.0050 *	17.1477 ± 14.3858	0.9939 ± 0.0095

(ZN= Zeolita Natural, ZMS 1= Zeolita Modificación Seca 1, ZMS 2= Zeolita Modificación Seca 2)

Para los valores obtenidos en K, en Bentonita, BN muestra el valor más bajo con (1.0142 ± 0.0005) mM y el más alto BMS 1 con (1.0411 ± 0.0175) mM. Para Qmax, BMS 2 obtuvo el valor más bajo con (1.0313 ± 0.0077) mM y el más alto con (1.1117 ± 0.0417) en BMS 2. En cuanto a los meq/100 g, BMS 2 obtuvo el valor más alto con (4.2256 ± 0.2365) y BMS 1 el más bajo con (1.9955 ± 1.6635) . De acuerdo al análisis de ANOVA solo se encontró diferencia significativa en Qmax (α 0.05 F 8.03 p 0.020) (cuadro 28).

Cuadro 14. Ensayo de adsorción con Azul de Metileno de Bentonita natural y modificada para determinar CIC.

	Qmax (nanomoles)	K (nanomoles)	meq/100 g	r ²
BN	1.1093 ± 0.0231	1.0142 ± 0.0005	3.5048 ± 1.4098	0.997 ± 0.0130
BMS 1	1.0313 ± 0.0077	1.0411 ± 0.0175	1.9955 ± 1.6635	0.9818 ± 0.0243
BMS 2	1.1117 ± 0.417 *	1.0273 ± 0.0381	4.2256 ± 0.2365	0.9711 ± 0.0150

(BN= Bentonita Natural, BMS 1= Bentonita Modificación Seca 1, BMS 2= Bentonita Modificación Seca 2)

ADSORCIÓN DE ZEA Y DON.

Los resultados obtenidos a partir de los ensayos de adsorción y su posterior análisis con la isoterma de Langmuir para ZEA y DON por separado en cada uno de los materiales modificados, se muestran en los cuadros 15 y 16.

Para los materiales obtenidos con base de Zeolita, con respecto a ZEA, ZMS 1 tuvo los valores más altos tanto para Qmax, K y porcentaje de adsorción con respecto a ZMS 2. En cuanto a DON, ZMS 2 presenta los valores más altos en las mismas variables con respecto a ZMS 1 (cuadro 15). Se encontraron diferencias significativas, de acuerdo al análisis de ANOVA, en % de adsorción (1 ppm) de ZEA (α 0.05 F 34.25 p 0.004) (cuadro 29).

Cuadro 15. Número de sitios de unión (Qmax), Afinidad por la micotoxina (K) y % de adsorción de ZEA y DON.

		Qmax	K	R ²	% adsorción(1 ppm)	
Separadas	ZEA	ZN	-	-	-	
		ZMS 1	2.2031 ± 0.9790	0.1230 ± 0.0339	0.9669 ± 0.0125	71.2 ± 8.2966 *
		ZMS 2	2.0879 ± 0.9802	0.4641 ± 0.2883	0.8949 ± 0.0295	32.6466 ± 7.8334 *
	DON	ZN	-	-	-	-
		ZMS 1	0	0	0	0
		ZMS 2	6.7385	0.0205	0.8965	56.78

(ZN= Zeolita Natural, ZMS 1= Zeolita Modificación Seca 1 y ZMS 2= Zeolita Modificación Se ca 2).

Para los materiales obtenidos con base de Bentonita, con respecto a ZEA, BMS 1 tuvo los valores más altos para las variables Qmax, K y porcentaje de adsorción comparado con BMS 2. Por el contrario, para DON, los valores más altos corresponden a BMS 2 en las mismas variables medidas (cuadro 16) con respecto a BN. Se encontró diferencias significativas en K (α 0.05 F 9.27 p 0.038) y en % de adsorción (1 ppm) de ZEA (α 0.05 F 41.91 p 0.003)(cuadro 29).

Cuadro 16. Número de sitios de unión (Qmax), Afinidad por la micotoxina (K) y % de adsorción de ZEA y DON.

		Qmax	K	R ²	% adsorción(1 ppm)	
Separadas	ZEA	BN	-	-	-	
		BMS 1	4.8017 ± 3.3434	0.1010 ± 0.0287 *	0.8659 ± 0.0273	54.35 ± 1.5904 *
		BMS 2	2.0570 ± 0.7788	0.4146 ± 0.1761 *	0.7668 ± 0.0748	21.2833 ± 8.7032 *
	DON	BN	-	-	-	-
		BMS 1	3.0422	0.1379	0.9874	30.59
		BMS 2	227.2727	0.0002	0.8214	63.25

(BN= Bentonita Natural, BMS 1= Bentonita Modificación Seca 1 y BMS 2= Bentonita Modificación Seca 2).

ADSORCIÓN DE ZEA Y DON EN CONJUNTO.

Los resultados obtenidos a partir de los ensayos de adsorción y su posterior análisis con la isoterma de Langmuir para ZEA y DON en conjunto por cada uno de los materiales modificados, se muestran en los cuadros 17 y 18.

Para los materiales obtenidos con base de Zeolita, con respecto a ZEA, ZMS 1 tuvo los valores más altos para las variables Qmax, K y porcentaje de adsorción comparado con ZN y ZMS 2. Por el contrario, para DON, los valores más altos corresponden a ZMS 1 en las mismas variables medidas (cuadro 17). De acuerdo al análisis de ANOVA las diferencias observadas son: para ZEA, Qmax (α 0.05 F 14.59 p 0.008) y % de adsorción (1 ppm) (α 0.05 F 71.10 p 0.000). Para DON, K (α 0.05 F 18.11 p 0.021) (cuadro 30).

Cuadro 17. Número de sitios de unión (Qmax), Afinidad por la micotoxina (K) y % de adsorción de ZEA y DON en una mezcla.

		Qmax	K	R ²	% adsorción(1 ppm)	
Conjunto	ZEA	ZN	0.0777 ± 0.0275	0.1212 ± 0.0024	0.9271 ± 0.0065	0.9666
		ZMS 1	14.7903 ± 5.7633 *	0.0634 ± 0.0400	0.971 ± 0.0145	66.8266 *
		ZMS 2	0.5560 ± 0.4767	0.2313 ± 0.1886	0.7970 ± 0.2439	0.7266
	DON	ZN	0.0518	0.8105 *	0.1251	0
		ZMS 1	0.2862 ± 0.2331	0.1061 ± 0.0372	0.9173 ± 0.0683	8.7366
		ZMS 2	0.9267	0.1628	0.5487	2.51

(ZN= Zeolita Natural, ZMS 1= Zeolita Modificación Seca 1 y ZMS 2= Zeolita Modificación Seca 2).

Para los materiales obtenidos con base de Bentonita, con respecto a ZEA, BMS 1 tuvo el valor más alto para Qmax y el porcentaje de adsorción con respecto a BN y BMS 2; para K, el valor más alto fue de BN con respecto a BMS 1 y 2. En cuanto a DON, BMS 1 presenta los valores más altos en las mismas variables con respecto a BMS 2 y BN (Tabla 18). De acuerdo al análisis de ANOVA se obtuvieron diferencias significativas solo en el % de adsorción (1 ppm) (α 0.05 F 7.24 p 0.025) para ZEA (cuadro 30).

Cuadro 18. Número de sitios de unión (Qmax), Afinidad por la micotoxina (K) y % de adsorción de ZEA y DON en una mezcla.

		Qmax	K	R ²	% adsorción(1 ppm)	
Conjunto	ZEA	BN	1.4331 ± 0.0973	0.0634 ± 0.0089	0.7299 ± 0.0280	2.5466 ± 0.0000 *
		BMS 1	7.4171 ± 4.0740	0.0551 ± 0.0410	0.9547 ± 0.0356	36.63 ± 12.9961
		BMS 2	7.0007 ± 4.8737	0.0563 ± 0.0298	0.9075 ± 0.0966	31.53 ± 15.0966
	DON	BN	0.1254 ± 0.0913	0.1048 ± 0.0217	0.9842 ± 0.0062	0
		BMS 1	1.5346 ± 1.2976	0.0700 ± 0.0482	0.9005 ± 0.0104	9.4166
		BMS 2	0.9663 ± 1.4176	0.0563 ± 0.0398	0.9224 ± 0.0857	0

(BN= Bentonita Natural, BMS 1= Bentonita Modificación Seca 1 y BMS 2= Bentonita Modificación Seca 2).

DISCUSIÓN.

En el presente estudio se demostró la utilidad que tienen los aluminosilicatos, Bentonita y Zeolita, por sus características estructurales, tanto en forma natural como modificada química y estructuralmente por moléculas orgánicas, en la adsorción de las micotoxinas ZEA y DON, tanto en forma separada como en forma de mezcla.

CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES.

La caracterización determina las propiedades que tienen los organoaluminosilicatos usados; dicha caracterización nos ayuda a comparar los materiales naturales con los modificados y de esta manera se puede relacionar dichas propiedades con el proceso de adsorción de las micotoxinas por los materiales.

COMPOSICIÓN ELEMENTAL.

La modificación estructural y química de los aluminosilicatos, va a estar dada por las interacciones que tienen las sales cuaternarias de amonio y los grupos de unión presentes en la estructura de Bentonita y Zeolita. Por lo cual es importante establecer la constitución elemental de los materiales. La técnica de Fluorescencia de rayos X (FDX) determina cualitativamente y cuantitativamente los elementos presentes en una muestra sólida en forma de óxidos. Cada elemento emite una onda específica de rayos X, la cual es única y esto nos permite determinar clara e inequívocamente a que elemento pertenece (análisis cualitativo). De igual manera, la intensidad de los rayos X es directamente proporcional a la concentración del elemento, lo que nos determinará la cantidad en porcentaje de cada elemento encontrado (análisis cuantitativo) (Whittig, 1981; Meléndez y Camacho, 2009).

De acuerdo a los datos obtenidos por FDX los óxidos de SiO_2 y Al_2O_3 son los constituyentes más abundantes en ZN y BN, lo que nos da una estructura cargada negativamente. El balance de cargas entre los tetraedros de Si^{+4} y los octaedros de Al^{+3} se mantiene en el espacio interlamina y/o el espacio entre poros por cationes hidratados. Los cationes más frecuentes son los monovalentes (Na^+ y K^+) y divalentes (Mg^{+2} y Ca^{+2}), los cuales están presentes en los materiales utilizados.

Por otro lado, los resultados observados para Bentonita (cuadro 3) están considerados dentro del rango reportado por Cárdenas (2010), Moreno (2010), Franco (2012) y Reverte

(2013), sin embargo, difieren de los valores ideales establecidos para Bentonita (cuadro 19).

Cuadro 19. Composición química reportada para Bentonita rica en Montmorillonita (Tomado de Trujillo 2013).

SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O
48-51.2	20-27.1	0.2-1.4	2.1-6.6	1-3.7	0.2-0.6	0.3-0.8	17-23.7

Largo y Villamarin (2013) mencionan que la composición elemental de Bentonita dependerá en gran proporción del lugar de origen y del tipo de formación, llegando a tener hasta cuatro componentes (las cuencas de sedimentación química básica, los perfiles edafológicos, venas hidrotermales y alteraciones ambientales). De la misma manera, el origen volcánico de la Bentonita varía la composición química, esto debido a la presencia de cuarzo, feldespatos, vidrio volcánico, materia orgánica, yeso, entre otros, por lo cual los valores obtenidos serían diferentes a los valores ideales reportados.

A partir de los resultados obtenidos en el análisis químico es posible proponer una fórmula química para corroborar que el material utilizado es una Bentonita perteneciente a las esmectitas, basándose en el método propuesto por Gallaga y col. en el 2002.

De acuerdo con los cálculos, se observa en la cuadro 4, que el valor de carga para los cationes es de 1.82 (capa octaédrica), valor muy cercano a los reportados para estructuras dioctaédricas y cuyo intervalo es 2.00 a 2.22. El valor de la carga de la lámina es de -0.47, y se encuentra dentro del intervalo para minerales esmectíficos (-0.2 a -0.6) y de acuerdo a los resultados obtenidos, la carga está principalmente en la capa octaédrica, lo que conlleva a decir que se trata de una Bentonita rica en montmorillonita (Gallaga *et al.*, 2002; Villegas, 2013). Así mismo, la relación Si/Al en BN (4.2190) se encuentra dentro del rango de las Bentonitas ricas en montmorillonita.

En el caso de Zeolita, los valores obtenidos en el análisis elemental (cuadro 2), concuerdan con los reportados por Cárdenas (2010), Moreno (2010), Franco (2012) y Reverte (2013), pero difieren de los valores para Clinoptilolita, en este caso de diferentes yacimientos de la República Mexicana (cuadro 20).

Cuadro 20. Composición química reportada para diferentes Clinoptilolitas en la república mexicana (Tomado de Jiménez 2004),

SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O
40-60	11-19	1.5-7.5	0.7-4.5	.12-4.4	0.6-7.4	.28-1.6

Los datos reportados para Zeolita, varían dependiendo de la técnica utilizada, la pureza de la muestra y de la génesis que tuvo el aluminosilicato. Jiménez (2004) menciona que la formación de zeolitas es el resultado de reacciones hidrotérmicas de rocas volcánicas de silicio, ricas en álcalis y en el proceso de sedimentación puede interactuar con otros aluminosilicatos, como lo pueden ser tectosilicatos o algunos filosilicatos, por lo cual puede haber una diferencia significativa entre los resultados experimentales obtenidos en este trabajo y los reportados. La relación Si/Al es de 4.8383 en ZN, dicha relación concuerda con la reportada para Zeolita del tipo Clinoptilolita (4 a 6) (Florencia, 2012).

En el caso de los tratamientos, tanto para Zeolita (ZMS 1 y 2) como para Bentonita (BMS 1 y 2), las cargas negativas que surgen de la interacción de los tetraedros y octaedros pueden generar sustituciones isomórficas dentro de la estructura de los aluminosilicatos al ser intercambiados los cationes monovalentes y en raras ocasiones los divalentes. En la cuadro 2 y 3, se observa que el contenido de cationes intercambiables disminuye entre los tratamientos en comparación con las naturales. Este intercambio depende de la carga de la lámina o el poro, el tamaño del catión entrante y el tamaño entre láminas y/o apertura del poro. Dichas cargas dependen de: la actividad iónica del medio, el pH, los enlaces insaturados en los bordes y superficies externas e internas de los aluminosilicatos y de la disociación de los grupos hidroxilos que se asocian a los cationes accesibles (Bravo, 2004).

En el caso de las Zeolitas el Na⁺ disminuye el 50% en ZMS 1 y el 12.5% en ZMS 2; K⁺ disminuye 6.98% en ZMS 1 y 12.13% en ZMS 2 y para Ca⁺² disminuye 5% en ZMS 1 y 7.14 % en ZMS 2. Por otro lado para las Bentonitas, el Na⁺ disminuye 2.73% en BMS 1 y 2.05%; K⁺ solo disminuye en BMS 2 en 11.53 % y Ca⁺² se reduce 17.10% para BMS1 y para BMS 2 21.05%.

La disminución de los cationes intercambiables es debido a su sustitución por las sales cuaternarias de amonio en la estructura de los aluminosilicatos, en el caso de Bentonita, los cationes que pueden ser remplazados en la región interlaminar, es dada por la serie:

$\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{H}^+ < \text{K}^+ < \text{NH}_4^+ < \text{Mg}_2^+ < \text{Ca}_2^+$ tal como se observa en la cuadro 3, siendo Na^+ el que tiene un mayor desplazamiento (Lagaly, 1981). En general, la mayor carga y el menor radio atómico aumentan la preferencia de la bentonita por un catión (Largo y Villamarin, 2013). Por otro lado, de acuerdo a la formula estructural teórica, se puede observar el cambio de cargas que hay en la capa tetraédrica, octaédrica e interlaminar. Para BMS 1 la carga intercapa disminuye 0.02, lo que nos indica que la sustitución por los cationes intercambiables ocupan la mayoría de las cargas negativas presentes en las hojas tetraédricas y octaédricas. Por otro lado, BMS 2 aumenta 0.20, este aumento se puede deber al acomodo que tuvieron las sales cuaternarias de amonio dentro de la intercapa, dejando así, una mayor cantidad de sitios negativos en las hojas tetraédricas y octaédricas.

Para el caso de Zeolita, el Na^+ y K^+ son los cationes que fácilmente pueden ser sustituidos por cationes divalentes o por iones amonio (NH_4^+) (Lazo *et al.*, 2008), en este caso el que interactuó más fue K^+ (Pironon *et al.*, 2003). De esta forma las sales cuaternarias de amonio balancean las cargas negativas en la estructura de los aluminosilicatos y al mismo tiempo produce una desaluminación modificando la estructura principal (Quintero *et al.*, 2012).

Tanto para los materiales hechos con base de Bentonita como los de Zeolita, se da un aumento del ion Cl^- en los aluminosilicatos modificados con respecto a la natural. En el caso del CO_2 , que representa el incremento de las cadenas carbonatadas dentro de la estructura de los aluminosilicatos, no hay una diferencia de los tratamientos con la natural, esto puede ser debido a que el haz de la fluorescencia de rayos X tiene un rango de 1 a 12 Armstrong de profundidad (Goldstein, 2003). En el caso de Bentonita las láminas tiene un grosor de 9.6 a 15 Armstrong (Vargas, 2008) y para Zeolita los poros son de 7 a 9 Armstrong (Jiménez, 2014), lo que nos daría una medición superficial y no una medida completa, lo cual podría variar la composición elemental total del aluminosilicato usado.

Debido a que la relación Si/Al obtenida en los tratamientos (BMS 1: 3.60, BMS 2: 3.38 y ZMS 1: 4.74, ZMS 2: 4.47) disminuyen en comparación con las naturales y el intercambio de cationes se da principalmente en los monovalentes, nos indica que hay un cambio en el contenido catiónico intercambiable (De Albuquerque, 2006), dando lugar a que los minerales modificados obtengan una mayor cantidad de sitios de intercambio. En el caso de ZMS 1 y ZMS 2 se puede decir que tiene una estructura desordenada (Florencia,

2012). Para BMS 1 y BMS 2 se generan sitios negativos en las láminas tetraédricas y octaédricas (Pavón *et al.*, 2000).

POROSIDAD.

Las características texturales (porosidad) están directamente relacionadas con la capacidad de adsorción de los aluminosilicatos (Bravo, 2004; Errais, 2011), aun cuando los cationes monovalentes y divalentes, al estar ligados débilmente a la estructura de Zeolita y Bentonita (Largo y Villamarin, 2013) puedan ser fácilmente reemplazados por las sales cuaternarias de amonio, la difusión de estas se ve afectada principalmente por la porosidad que presenten los materiales (Florencia, 2012).

La porosidad en los aluminosilicatos consiste en poros o huecos generalmente interconectados a manera de red dentro de una matriz sólida, por donde circulan agua y/o aire, en la figura 2a se pueden observar los macroporos (aire) y microporos (agua). El orden o desorden que tenga la porosidad va a depender de la estructura de los aluminosilicatos (Horacio, 2004)

Las zeolitas naturales, están constituidas principalmente de dos tipos de porosidad: la primaria debida a microporos y la secundaria debida a mesoporos. La clinoptilolita presenta tres huecos contiguos formado por anillos adyacentes de ocho miembros con un acceso libre de 2.6 x 4.7 Å y dos canales paralelos, uno de ocho miembros con ventanas de acceso de 3.3 x 4.6 Å y un canal de 10 miembros con acceso de 3.0 x 7.6 Å (Hernández *et al.*, 2010). La modificación en el tamaño de los anillos que la componen modifican los valores de porosidad del material, es así que se obtuvo una porosidad de 64.82% en ZN. Por otro lado, al modificar con las sales cuaternarias de amonio, se da un aumento en ZMS 1 de 1.58% y una disminución de 17.10% en el caso de ZMS 2 con respecto a ZN.

La bentonita, estará constituida principalmente por microporos y macroporos. Estos dependerán de la repulsión y el acomodo que tengan las láminas dentro de un agregado (Leroy, 2005). Para la BN se encontró una porosidad de 48.29%, al intercambiar los cationes monovalentes por las sales cuaternarias de amonio se dio un aumento de 18.24% en BMS 1 y para BMS 2 se da una disminución del 3.18% con respecto a BN.

Torres y col. (2013) menciona que los aluminosilicatos, al sufrir los procesos de modificación, verán afectada directamente su morfología. El acomodo que lleguen a tener

las partículas de Bentonita y Zeolita en los agregados, modificará la porosidad de los materiales. Esta modificación está marcada por el tipo de intercalación que tengan las sales cuaternarias de amonio dentro de la estructura de los aluminosilicatos.

De acuerdo al poro de los aluminosilicatos, las sales cuaternarias de amonio que se utilizaron en cada una de las modificaciones, desarrollan cierta selectividad. Esta selectividad no solo va a depender de la carga de capa y/o del catión intercambiable, sino también de la distribución que tenga la partícula dentro del agregado. Lagaly (1981) propone un proceso por el cual las sales cuaternarias de amonio pueden intercalarse en los aluminosilicatos, principalmente bentonita, pero puede ser aplicado para zeolita. Él menciona que el tamaño de cadena influye en el acomodo que pueden tener, empezando de una mono-capa y terminando en un acomodo llamado Bi-capa tipo parafina (Fig. 14), dando como resultado un reacondo de la estructura de los aluminosilicatos (Mercier y Detellier, 1994).

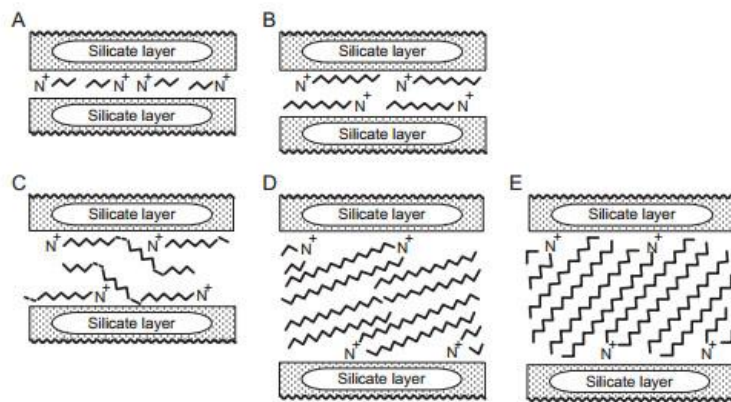


Fig. 14. Posible acomodo de las iones cuaternarios de amonio dentro de la estructura de los aluminosilicatos: A- Monolayer (Mono-capa lateral), B- Bilayer (Bi-capa lateral), C-Pseudo-trilayer (Tri-capa lateral) D-Paraffin structure (Mono-capa tipo parafina) y E-Paraffin structure (Bi-capa tipo parafina) (Adaptado del trabajo por Lagaly, 1981).

El aumento en la porosidad de BMS 1 y ZMS 1, puede ser debido a las sales utilizadas para modificar su estructura, ya que se utilizaron ODMBA (con una cadena de 18 carbonos) y Cn-DBMA (un agregado de tres sales con cadenas de 12, 14 y 16 carbonos respectivamente). Bujdák y col. en 2001, concluyen que las cadenas pequeñas son adsorbidas en la capa interlaminar, donde se da un arreglo mono-capa, sin embargo, la densidad de cationes cuaternarios pueden cambiar por los diferentes arreglos hasta llegar a una Bi-capa tipo parafina. Por otro lado, las cadenas largas son expulsadas al espacio interlaminar en una arreglo bi-capa, estas al interaccionar con láminas adyacentes pueden llegar a formar la Bi-capa tipo parafina. Lo que nos haría suponer que el intercambio de

cationes es gradual, ocupando la mayoría de los sitios con carga negativa disponibles en las láminas en bentonita y/o poros en el caso de zeolita. He y col. (2006) midieron el espacio entre láminas de una montmorillonita, determinaron que la intercalación de HDMTA^+ (Bromuro de hexadecil trimetil amonio) dentro del espacio interlaminar dependerá del acomodo de la cadena carbonatada, mencionan que dicho acomodo puede iniciar de una forma regular y/o aleatoria y el espacio interlaminar cambiara de forma diferente en cada lamina. De esta manera, podemos suponer que debido a los sustituyentes que puedan tener las sales cuaternarias de amonio usadas en este trabajo modificará de forma irregular o regular a los aluminosilicatos (Favre y Lagaly, 1991).

A una mayor densidad aparente (compactación de los materiales) daría una menor porosidad, sin embargo, en ZMS 1 y BMS 1 ocurre lo contrario, esto podría ser explicado por la fijación de los cationes de la capa intermedia en las láminas o poros, implicando un equilibrio de fuerzas iónicas entre la atracción de la capa negativa de la lámina superior y el catión positivo en contra de la repulsión de las cadenas carbonatadas y la lámina inferior (Howard y Roy, 1985), esta separación de láminas o poros nos darán como resultado una menor compactación pero una mayor porosidad con respecto a las naturales (BN y ZN) (cuadro 7 y 8).

Al contrario con BMS 2 y ZMS 2, las cuales fueron modificadas con ODMBA y CETA, sales con cadenas de 18 carbonos cada una, y siguiendo el principio de Lagaly (1981), podemos suponer que la mayoría de los cationes cuaternarios al ser de cadenas largas solo se intercambiaron por los cationes monovalentes fuera de la zona interlaminar, sin embargo, los otros sustituyentes del nitrógeno pueden afectar la adsorción de las sales cuaternarias, en este caso, ODMBA tiene un benceno lo cual haría más fácil su difusión en la capa interlaminar, al contrario de CETA, que tiene tres metilos, lo que haría más difícil su difusión. Lazo y col. en 2008 modifican un aluminosilicato con benciltrietilamonio y otro con tetrametilamonio (sustituyentes del nitrógeno similares a los usados en este trabajo); relacionaron el cambio en el espacio interlaminar con un acomodo de las sales en mono-capa, bi-capa y una pseudo-tricapa, cabe resaltar que el acomodo en pseudo-tricapa es inestable, lo que nos daría un acomodo en mono-capa tipo parafina, lo que respaldaría el posible acomodo que tendrían ODMBA y CETA en los aluminosilicatos. Sin embargo, este acomodo no se daría en toda la estructura, por lo cual la porosidad puede disminuir. Yilmaz y Yapai (2004) modificaron un aluminosilicato con bromuro de tetradecil trimetil amonio y otro con bromuro de hexadecil trimetil amonio, incrementaron los

espacios interlaminares, y debido al tamaño de las cadenas, se dieron intercalaciones aleatorias dentro de la estructura del aluminosilicato. De esta manera podríamos relacionar el aumento en la densidad aparente, al hecho de que no toda la capa interlaminares o porosa tendrá la presencia de los cationes cuaternarios.

MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (SEM)

Una forma de determinar si hubo un cambio en la morfología de superficie, así como en el tamaño de los aluminosilicatos, aparte de la porosidad y la composición elemental, es el uso de un microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés).

Las micrografías de la figura 12, muestra una ZN la cual se compone principalmente de estructuras desordenadas, en agregados dispersos, lo que hace ver las partículas más grandes de lo que son en realidad, mostrando una mayor cantidad de espacios vacíos (espacios en negro). La micrografía de ZMS 1 nos muestra un conjunto de partículas más pequeñas. Al estar presente las sales cuaternarias de amonio en la superficie de las partículas de zeolita, pueden interactuar con las partículas adyacentes, formando agregados compactos, esto concordaría con lo explicado con anterioridad. Por otro lado, las partes claras, son producto de la incidencia del haz de electrones, posiblemente sobre las sales cuaternarias de amonio que se encuentran dispersas en la superficie de las partículas (Reverte, 2013). En el caso de ZMS 2 muestran una estructura desordenada, donde las partículas tienen un acomodo en específico, esto puede ser debido a la interacción con sales cuaternarias de cadena larga. Moreno en el año 2010 menciona que este acomodo se da después del intercambio de cationes, lo que da una estructura un poco más ordenada con respecto a la natural, además, se pueden apreciar partículas más grandes pero con una forma definida en comparación con ZN.

Por otro lado, las micrografías de bentonita (fig. 13), muestran un acomodo diferente debido a su estructura principal (en forma de láminas), en BN se notan partículas, en su mayoría planas, dispersas y sin un orden en específico, dejando una gran cantidad de espacios vacíos (Corredor y Pinzon, 1994). Al ser modificada la estructura, muestra un reacomodo en las láminas y en la interacción que tienen entre ellas, a partir de esto BMS 1 muestra un acomodo más compacto (Franco, 2012), pero no todos los agregados son del mismo tamaño, esto se puede deber a las diferentes cadenas carbonatadas de cada una de las sales cuaternarias utilizadas para su modificación. En el caso de BMS 2, los

agregados son de un mayor tamaño, esto se lo podemos atribuir a la separación que tienen las láminas debido a la interacción de las cadenas largas (Cárdenas, 2010).

Aunque no se puede determinar una clara imagen de la estructura de los aluminosilicatos en las micrografías, nos indica una agregación entre las estructuras base o primarias de cada aluminosilicato, que al ser modificadas por las sales cuaternarias de amonio, cambian en su compactación y/o estructura.

ANÁLISIS DE ESPECTROFOTOMETRÍA DE INFRARROJO DE TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR).

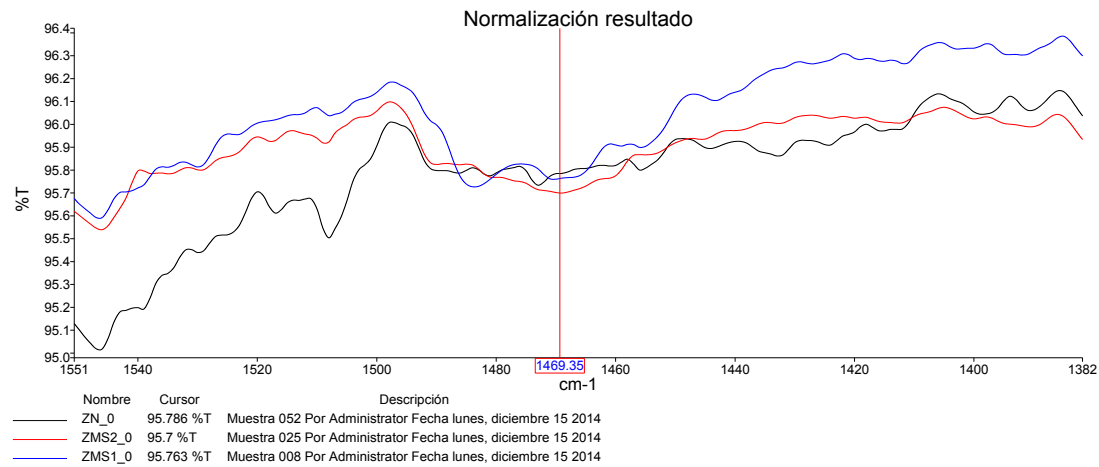
Dacković y col. 2003, analizando la adsorción de Ocratoxina A con un aluminosilicato del tipo Clinoptilolita-Heulandita modificado con ODMBA, concluyen que se pueden dar interacciones entre el modificante directamente con Ocratoxina, sin necesidad de que ODMBA este anclada al aluminosilicato. Por lo que no se puede confiar solamente en los resultados obtenidos por FDX y SEM para afirmar que hay un intercambio de cationes cuaternarios por los cationes monovalentes presentes en la estructura de los aluminosilicatos. De esta manera un análisis de FT-IR nos daría información cualitativa de la estructura de los aluminosilicatos, demostrando que hay interacción entre los modificantes con zeolita y bentonita (Madejová y Komadel, 2001; Petit y Madejová, 2013).

A partir de las técnicas de KBr y ATR, en Zeolita se pudo obtener las bandas que corresponden a la huella mineral de Clinoptilolita ($457-1238\text{ cm}^{-1}$), en el caso de las zeolitas modificadas se obtuvieron las bandas correspondientes al sitio ácido de Lewis, la presencia de deformaciones del enlace CH_3 , $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ y $\text{CH}_3\text{-N}$, además de los estiramientos del agua que se encuentra en los poros ($3403-3427$) y los OH estructurales ($3609-3620$) (cuadro 9, 11) (Silverstein *et al.*, 1980; Farías, 2010; Sebastian *et al.*, 2010; Mozgawa *et al.*, 2011; Florencia, 2012 y Quintero *et al.*, 2012). Esto demuestra una clara intercalación de los cationes cuaternarios en la estructura de zeolita, tanto dentro del poro como superficialmente. En la figura 15a se observa la presencia de las deformaciones del enlace CH_3 en ZMS 1 y ZMS 2 y por lógica la ausencia en ZN. En el caso de la banda de 1620 (fig. 15b) se denota la disminución en la intensidad de los sitios ácidos de Lewis, lo que nos puede indicar la interacción que tienen las sales cuaternarias, ocupando la mayor cantidad de sitios negativos en la estructura. En la fig. 16a se nota la presencia de las bandas características de $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ y $\text{CH}_3\text{-N}$ en ZMS 1, 2 y la ausencia en ZN, por otro lado la fig. 16b, muestra la disminución de los grupos OH estructural y los que se

encuentran rodeando a los cationes intercambiables, esto puede ser debido a la remoción de los cationes monovalentes, desplazando de la misma forma los OH que los rodean. Los OH estructurales pueden disminuir al ser modificada la estructura del aluminosilicato, liberándolos, además de que pudieron ser ocupados los sitios de unión por los cationes cuaternarios de amonio.

En Bentonita, con las mismas técnicas, se obtuvieron las bandas correspondientes a la huella mineral ($432-1139\text{ cm}^{-1}$), al modificarlas con las sales cuaternarias se obtuvo una deformación simétrica de CH_3 , flexión constante de CH_2 , una deformación angular de CH, sitios ácidos de Brønsted, flexión de NH_3 , tensión del CH que pueden traslaparse con deformaciones asimétricas de NH_3^+ . También se obtuvieron las bandas correspondientes a los OH del agua estructural e interlaminar (cuadro 10, 12) (Corredor y Pinzón, 1994; Madejova, 2003; Pironon *et al.*, 2003; De Albuquerque, 2006; Tyagi *et al.*, 2006; Muñoz *et al.*, 2007; Vargas, 2008; Sebastian *et al.*, 2010 y Neira *et al.*, 2011). De esta manera se demuestra, al igual que Zeolita, que hubo una intercalación entre las sales cuaternarias de amonio con la estructura de la bentonita, tanto superficialmente como interlaminarmente. En la fig. 17a la flexión constante del grupo CH_2 y deformación angular simétrica en el plano del grupo CH solo están presentes en BMS 1 y BMS 2, por la presencia de las cadenas carbonatadas de los cationes cuaternarios en la estructura de Bentonita. La deformación de grupos OH dentro de la estructura se da con mayor intensidad en BMS 1, en cuanto a BMS 2 no se nota una diferencia con respecto a BM (fig. 17b), esta diferencia puede ser por las distintas sales que se utilizaron al modificar como ya se ha explicado con anterioridad. La tensión de CH, traslapada con deformaciones asimétricas y simétricas de NH_3^+ junto con la vibraciones de los enlaces CH_2 y CH_3 y la deformación angular simétrica en el plano de CH (fig. 18a), pueden ser debidas al acomodo que sufren las sales dentro de la estructura de bentonita. La disminución que se da en los estiramientos de los grupos OH del agua y la tensión de los OH interlaminar se debe a la remoción de estos por causa del intercambio de cationes (fig. 18b) (Tyagi *et al.*, 2006; Carriazo *et al.*, 2007).

A)



B)

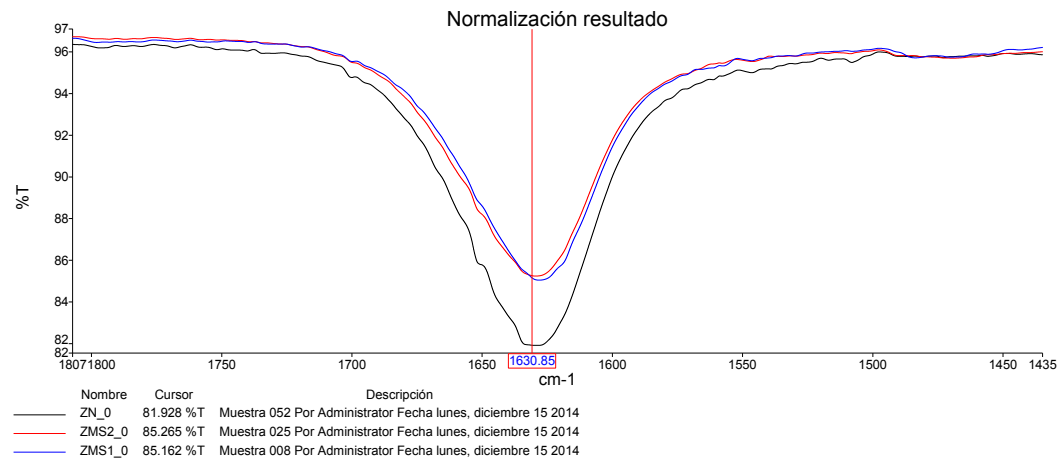
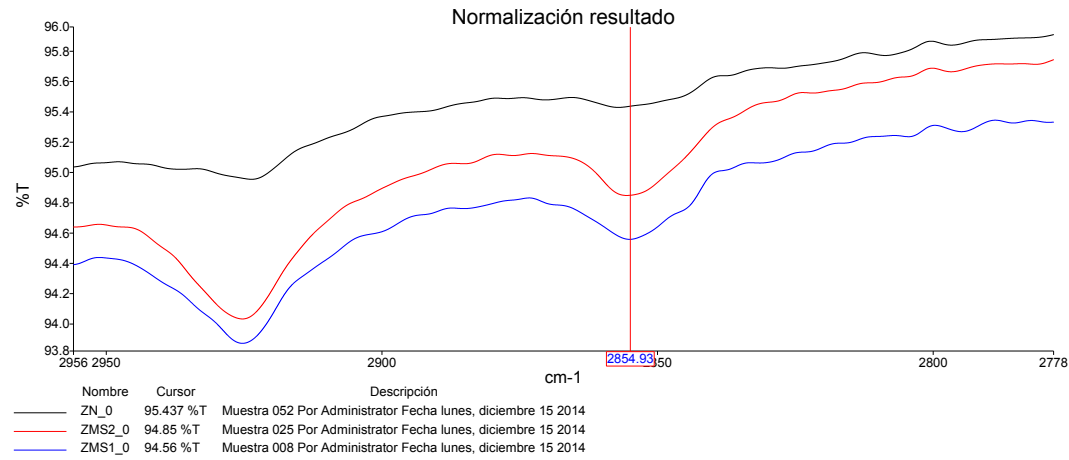


Fig. 15 Espectros de Infrarrojo de Zeolita natural y modificadas (ZN ZMS 1 y ZMS 2). A) Región de 1470 cm^{-1} , B) Región de 1630 cm^{-1} .

C)



D)

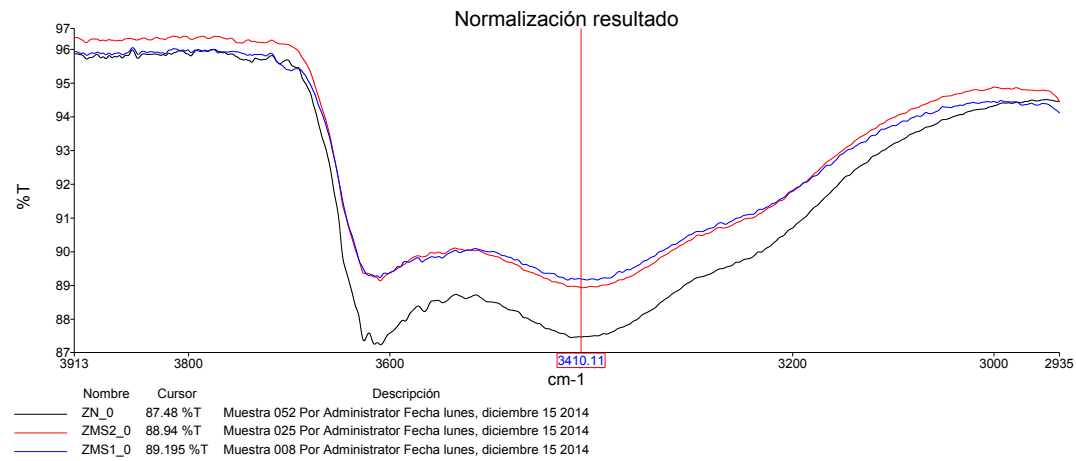
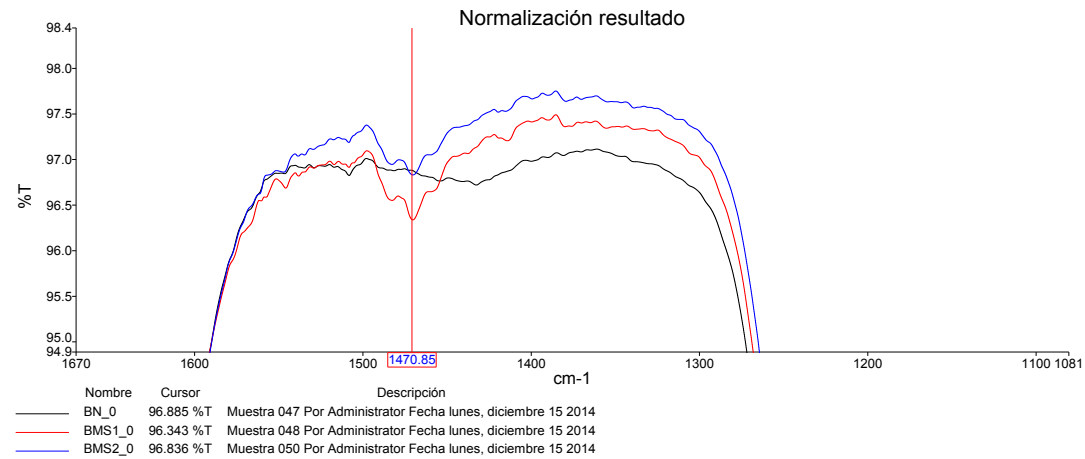


Fig. 16 Espectros de Infrarrojo de Zeolita natural y modificadas (ZN ZMS 1 y ZMS 2). A) Región de 2855 y 2925 cm^{-1} y B) Región de 3410 y 3615 cm^{-1} .

A)



B)

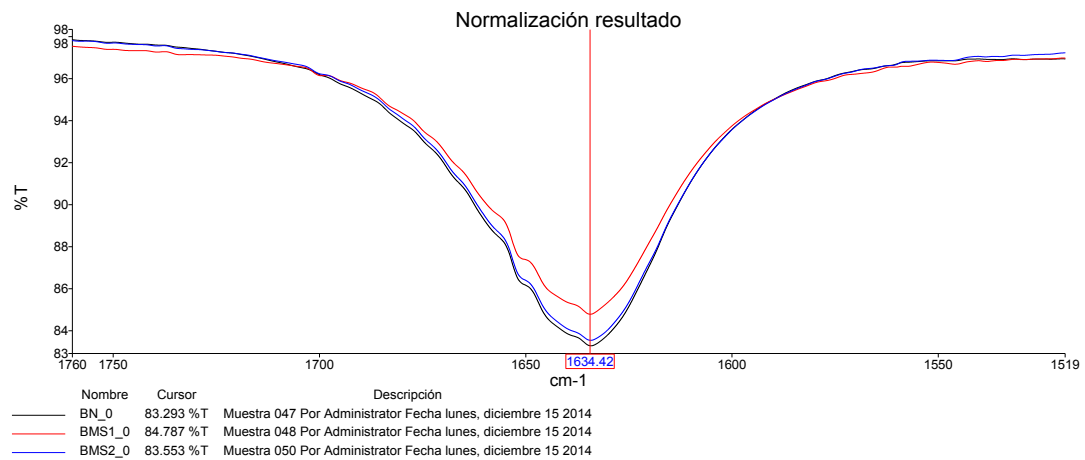
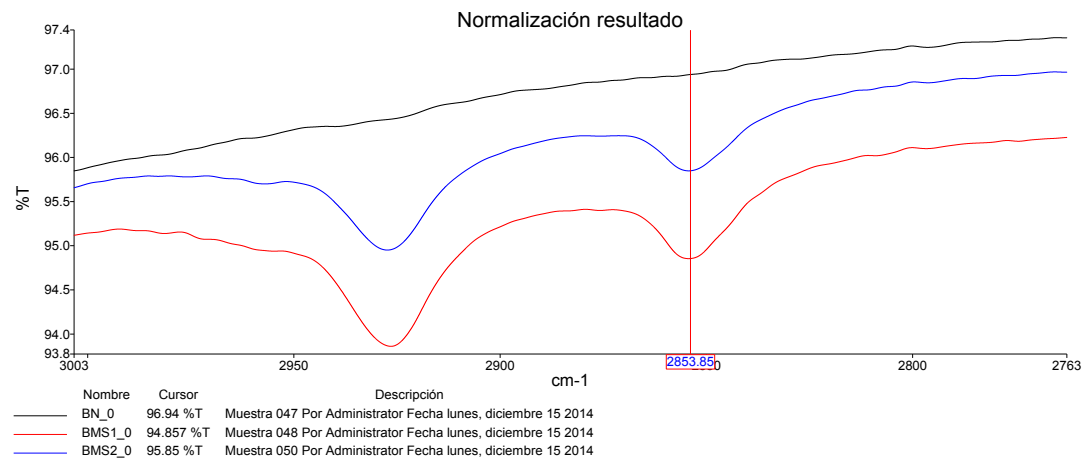


Fig. 17. Espectros de Infrarrojo de Bentonita natural y modificadas (BN BMS 1 y BMS 2). A) Región de 1470 cm^{-1} , B) Región de 1634 cm^{-1} ,

C)



D)

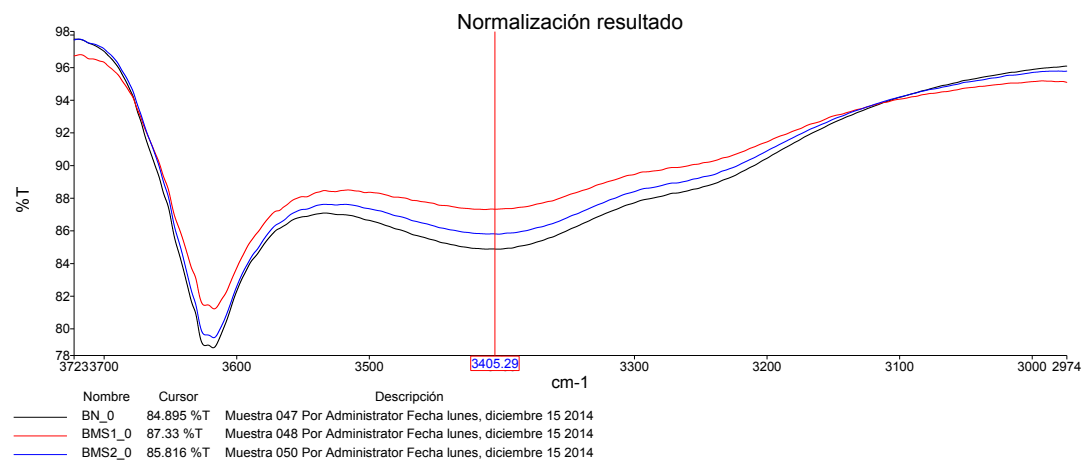


Fig. 18 Espectros de Infrarrojo de Bentonita natural y modificadas (BN BMS 1 y BMS 2). C) Región de 2853 y 2925 cm^{-1} y D) Región de 3405 y 3620 cm^{-1} .

CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO (CIC)

La CIC es el proceso físico-químico, por el cual el aluminosilicato adsorbe o desorbe cantidades equivalentes de cationes positivos que neutralizan las cargas negativas presentes en la estructura del aluminosilicato en una fase líquida o sólida (Fuentes, 1971); ésta dependerá de la estructura, composición elemental (cationes intercambiables), superficie específica, porosidad, y capacidad de adsorción.

El uso de técnicas colorimétricas nos proporcionan valores de CIC cercanos a los reales, esto se debe a la formación de puentes de hidrógeno entre las cargas negativas que se dan a partir de la disociación de H^+ de los grupos OH^- pertenecientes a los grupos $Si-OH$ y $-Al-OH$ de los aluminosilicatos (Fig. 19), y las cargas positivas de los colorantes, en este caso del Azul de Metileno (MB por sus siglas en inglés) (grupos aminos) (Fig. 20) (Lagaly, 1979; Baños, 2011).

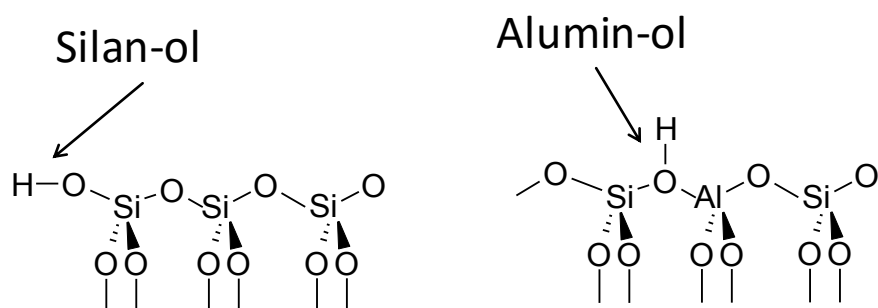


Fig. 19. Esquema de los grupos $Si-OH$ y $Al-OH$ donde puede ocurrir la disociación de H^+ .

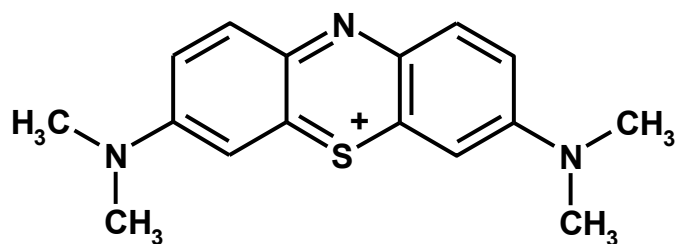


Fig. 20. Representación estructural del azul de metileno.

A partir de la técnica CIC por MB, se obtuvo un valor de (3.5048 ± 1.4098) meq/100 g en BN, valor que se queda por debajo de lo reportado en la literatura (80-150 meq/100 g (Largo y Villamarin, 2013)), y de los valores reportados por Franco (2012) (69.8 meq/100

g) quien utilizó la misma bentonita. Dicha variabilidad en la CIC de BN puede ser debida a pequeñas cantidades o grandes trazas de carbonatos (cuadro 3) dentro del mineral, lo cual podría interferir en el intercambio entre los iones y cationes (Porta *et al.*, 1994), las cuales son dadas por el tipo y origen del yacimiento en donde se formó, de esta manera, los valores reportados por Largo y Villamarin (2013) al ser de bentonitas purificadas serán diferentes a los reportados en este trabajo, debido a que se utilizaron bentonitas recolectadas directamente de los yacimientos del altiplano mexicano.

Para ZN, se obtuvo 12.2601 meq/100 g, resultado que difiere con lo reportado para aluminosilicatos del tipo clinoptilolita (145.0 meq/100 g) Tomašević-Čanovič *et al.*, 2003). De igual manera, la presencia de otras partículas (Cuarzo o carbonatos) pueden inferir en el intercambio del MB por los iones monovalentes y divalentes del aluminosilicato.

Por otro lado, de acuerdo al número total de sitios de unión (Q_{max}), ZN puede adsorber 1.56 % más que BN, de la misma manera, la afinidad (K) por las moléculas de MB es mayor en ZN con 0.54 % que BN. Esto puede ser efecto del tamaño de partícula de los aluminosilicatos. En el caso de BN, la CIC es más o menos dependiente, ya que la distribución de cargas se puede mantener constante en las láminas. En ZN, la distribución de cargas es diferente en cada uno de sus poros, debido a la estructura irregular que presenta, por lo cual puede llegar a adsorber una mayor cantidad de moléculas de MB.

En cuanto a los aluminosilicatos modificados, a medida que los cationes intercambiables son sustituidos por las sales cuaternarias, las cargas negativas presentes en la superficie se pueden reducir o aumentar, cambiando la polaridad, de hidrofílica a más hidrofílica ó a hidrofóbica (Dakovic *et al.*, 2005), como consecuencia de esto, decrecerá ó aumentara el MB adsorbido por los aluminosilicatos. Por otro lado, al modificar la estructura de los aluminosilicatos, habrá una disminución o aumento notable en el tamaño de partícula, esto se observa en los valores obtenidos en la medición de porosidad por medio de la densidad real y aparente (cuadro 7 y 8).

El cambio en el tamaño de partícula variará la densidad de carga presente en las láminas o poros modificando la carga heterogénea de estas, sin embargo, dicho cambio será a ritmos diferentes o en diferentes grados en capas o poros sucesivamente (Lagaly 1981). En BMS 1 y 2, cuando el tamaño de partícula decrece, la carga de la densidad solo incrementa, pero la carga heterogénea disminuye. De la misma manera, en ZMS 1 y 2 las cargas van a depender, en parte, a la porosidad del material, sin embargo, al tener una

estructura desordenada, las cargas heterogéneas no se verán tan afectadas al disminuir el tamaño de poro.

Por otra parte la disminución que se da en la adsorción de BM por BMS 1 (1.955 ± 1.6635) meq/100 g con respecto a BN (3.5048 ± 1.4098) meq/100 g, es debido al acomodo que sufren los iones de ODBMA y Cn-DBMA dentro de la estructura, como ya se explicó con anterioridad, los iones con cadenas 12, 14 y 16 (Cn-DBMA) ingresan dentro de la capa interlaminar, dando lugar a una capa tipo parafina y los iones de ODBMA se acoplarán a las cargas negativas presentes en la superficie de las láminas, reduciendo dichas cargas, lo cual hará que la adsorción de moléculas de MB disminuya. Esto se puede corroborar con los resultados obtenidos a partir de la isoterma de Langmuir, donde se nota una disminución de los sitios de unión por parte de BMS 1 (1.0313 ± 0.0077) nanomoles con respecto a BN (1.1093 ± 0.0231) nanomoles, por lo que al disminuir los sitios de unión, la afinidad por las moléculas de MB aumentará (1.0411 ± 0.0175) nanomoles con respecto a BN (1.0142 ± 0.0005) nanomoles.

En el caso del aumento en la adsorción de MB por parte de BMS 2 (4.2256 ± 0.02356) meq/100 g con respecto a BN (3.5048 ± 1.4098) meq/100 g, de igual manera, se puede atribuir al acomodo de ODBMA y CETA y a la estructura laminar que tiene bentonita. ODBMA debido al benceno que tiene podrá intercalarse dentro de los espacios interlaminares, pero CETA, al tener metilos como los otros sustituyentes del nitrógeno, podrá desplazar más cationes de Na^+ , pero no ocupará todos los sitios con carga negativa que generó dicho desplazamiento. Al aumentar las cargas negativas aumentará la adsorción de MB como lo demuestran la Q_{max} (BMS 2(1.1117 ± 0.417 nanomoles) con respecto a BN (1.1093 ± 0.0231 nanomoles), sin embargo podemos suponer que al aumentar los sitios de unión la afinidad (K) por las moléculas de MB disminuirá (cuadro 14).

De la misma forma que BMS 1, ZMS 1 al tener una mayor interacción con ODBMA y Cn-DBMA por el tamaño de cadena, tendrá un número menor de sitios de unión (Q_{max}), al disminuir los sitios de unión aumentara la afinidad (K) por las moléculas de MB, dando como resultado una disminución en la adsorción de MB por parte de ZMS 1 (2.3845 ± 1.2218) meq/100 g con respecto a ZN (12.2601 ± 3.5956) meq/100 g. Por el contrario, el aumento en la adsorción que se da en ZMS 2 se puede atribuir, de igual manera, al acomodo de las sales cuaternarias de amonio dentro de su estructura. Zeolita al estar formada por anillos, obliga a las sales cuaternarias de amonio a tener un diferente

acomodo al que ocurre en BMS 2, haciendo que las cargas negativas aumenten, generando una mayor adsorción de moléculas de MB (17.1477 ± 14.3858) nanomoles con respecto a ZN (12.2601 ± 3.5956) nanomoles, lo cual generara una alta afinidad (1.0066 ± 0.0050) nanomoles con respecto a ZN (1.0087 ± 0.0016) nanomoles, sin embargo a diferencia de los materiales elaborados a partir de bentonita, hay una disminución en el número de sitios de unión (1.0617 ± 0.0426) nanomoles con respecto a ZN (1.1267 ± 0.0615) nanomoles.

ADSORCIÓN DE ZEA Y DON POR SEPARADO.

Las fuerzas físicas que unen a las sales cuaternarias de amonio por medio de las fuerzas de Van der Waals, posiblemente determinan una estructura distinta a la que se tiene en forma natural de los aluminosilicatos (Errais 2011), de acuerdo a lo explicado anteriormente. Por consiguiente esta modificación puede cambiar las propiedades intrínsecas de los materiales y como consecuencia la capacidad de adsorción sobre las micotoxinas.

La adsorción de ZEA varía entre los materiales utilizados. En el caso de ZMS 1 presenta una adsorción de 71.2 %, ZMS 2 muestra una baja adsorción con 32.64 %. En el caso de DON, la adsorción por ZMS 1 fue de 0, por el contrario ZMS 2 muestra una adsorción de 56.78 %.

Zeolita en su forma natural es bastante ineficaz en la adsorción de compuestos no polares a partir de soluciones acuosas, esto cambia cuando un catión orgánico está presente en la superficie (Bosch *et al.* 2011). Dependiendo del tamaño de cadena que tengan los cationes orgánicos, será el aumento en la hidrofobicidad del material. Al tener un material con un alto índice de hidrofobicidad se podrá adsorber moléculas con una tendencia a ser no polar, como lo es ZEA.

Daković (2007a) menciona que ZEA a pH 7 se encuentra un anión fenolato parcialmente (0.6075 nanomoles por una ppm), por lo que podemos inferir que la adsorción ocurre por medio de puentes de hidrógeno entre el ion fenolato y las cargas negativas en los aluminoles y silanoles presentes en su estructura. Por otro lado, la tendencia a ser una molécula polar propicia las interacciones de Van der Waals entre la micotoxina y las cadenas carbonatadas de las sales cuaternarias. Otra forma de adsorción podría ser la

interacción ion-dipolo (Daković 2005) que pueden llegar a tener de la misma forma que las fuerzas de Van der Waals.

En la ZMS 1 se obtuvo un porcentaje alto de adsorción debido a las sales utilizadas para su modificación y el posible acomodo que pudieron tener dentro de su estructura. Daković (2005) menciona que al modificar una Zeolita rica en clinoptilolita con ODBMA obtuvo hasta un 100 % de adsorción de ZEA. Esto nos indica que Cn-DBMA puede interferir en la hidrofobicidad de ZMS 1 cuando solo se modifica con ODBMA. Así mismo, Reverte (2013) observó un poco más del 90 % de adsorción de ZEA con una zeolita modificada con CETA, por lo que posiblemente CETA y ODBMA pueden interferir en la adsorción que puede llegar a tener ZMS 2 con respecto a ZEA cuando se llega a utilizar un solo modificador. Mientras que, los valores obtenidos en este trabajo demuestran que al modificar un material con dos sales con cadenas del mismo tamaño interferirán en la adsorción que puede llegar a tener con respecto a ZEA, en el caso contrario, cuando se utilizan sales con diferentes tamaños de cadena, puede mantenerse la adsorción de ZEA.

Por otro lado, el tamaño de poro facilita la difusión de la micotoxina en ZMS 1 en comparación con ZMS 2. Florencia (2012) menciona que el tamaño de poro influirá directamente en la adsorción de una micotoxina, por lo cual, ZMS 1 al tener una mayor porosidad, tendrá una mayor capacidad de adsorción que ZMS 2.

En el caso de DON, ZMS 2 se obtuvo un alto porcentaje de adsorción con respecto a ZMS 1, posiblemente al acomodo de las cadenas presentes en las sales que fueron utilizadas en la modificación de su estructura (ODBMA y CETA). Estas al tener diferentes sustituyentes en el nitrógeno, puede interactuar de dos formas, por un lado ODBMA ingresará en la estructura y CETA sustituirá cationes que se encuentren sobre la superficie. CETA al tener tres metilos, tendrá un mayor volumen molecular, lo que podría ocasionar que se desplacen más cationes monovalentes, esto provocaría que hubiera una mayor cantidad de cargas negativas libres. Al estar éstas cargas libres, las moléculas de DON podrían interactuar con ellas por puentes de hidrógeno (Baños 2011). Por otro lado, al tener un mayor tamaño los poros, la difusión de DON por estos sería más fácil, lo que podría dar en interacciones Ion-Dipolo con las cadenas carbonatadas (Betega de Paiva *et al.* 2008).

Bočarov-Stančić y col. en 2011 demostraron una nula adsorción de DON por parte de una zeolita natural. Tomašević-Čanovi y col. en 2003, demostraron que al modificar una

clinoptilolita (zeolita) con ODBMA se alcanza un 9 % de adsorción de DON, con respecto a una clinoptilolita natural. Esto nos sugiere que la adsorción de ZMS 2 se podría deber principalmente a la interacción de las dos sales de cadena larga utilizadas en su modificación.

Para los materiales con base de Bentonita, BMS 1 muestra una adsorción de 54.35 % y BMS 2 con 21.28 % sobre ZEA. Para DON la adsorción por parte de BMS 1 fue de 30.59 y 63.25 % en el caso de BMS 2.

Se sugiere que la adsorción parcial de ZEA por parte de BMS 1 se va a dar principalmente por fuerzas de Van der Waals entre la estructura de la micotoxina y las cadenas carbonatadas de los sales cuaternarios. Sin embargo, podemos suponer que el espacio que se forma en la intercapa a partir de la repulsión de las cadenas que sufren en la capa interlaminar no permiten el libre paso de la micotoxina. En el caso de BMS 2, las cadenas largas de los cationes cuaternarios utilizados, y la densidad de sales en la superficie y la zona interlaminar influyen directamente en las interacciones intermoleculares que pueden llegar a tener con ZEA.

Cárdenas (2010) modifica una bentonita con ODBMA, obtiene una adsorción de 69.73 % sobre ZEA, se sugiere que, de la misma forma que con zeolita, las cadenas cortas de Cn-DBMA interfieren en la adsorción de ZEA. Por otro lado, Reverte (2013) modificó una bentonita con CETA, obteniendo un 50% de adsorción de ZEA, se puede inferir que las cadenas largas interfieren en la adsorción de ZEA. Por otro lado, la porosidad de BMS 1 tiende a ser mayor, como consecuencia de esto, la difusión de ZEA será más fácil que en BMS 2 (tabla 7).

En el caso de DON Shehata y col. (2000) reportan una nula adsorción por parte de una bentonita. Sin embargo, en el presente estudio se sugiere que BMS 2 adsorbe una cantidad alta de DON debido al acomodo de las sales cuaternarias de amonio, esta interacción da como resultado una mayor cantidad de sitios negativos en la superficie e interlaminarmente, esto se puede observar en los resultados de la CIC obtenidos en la tabla 13, lo que demuestra una afinidad por moléculas polares. Para la adsorción de DON, a partir de la isoterma de Lagmuir se obtuvieron 227.27 nanomoles para los sitios de unión y con una afinidad muy alta para DON (0.0002 nanomoles). En el caso de BMS 1 se sugiere que la adsorción puede ser efecto de interacciones Ion-dipolo con las cadenas cortas y largas de las sales cuaternarias que se utilizaron en su modificación.

ADSORCIÓN DE ZEA Y DON EN CONJUNTO.

La modificación de aluminosilicatos con moléculas orgánicas adsorben y absorben eficazmente compuestos orgánicos no iónicos en medios acuosos a través, en su mayoría, de interacciones hidrofóbicas (Daković 2010). Sin embargo, la estructura de las sales orgánicas utilizadas en este trabajo, afecta directamente la adsorción de este tipo de compuestos. Smith *et al.* (1990) informó que los cationes orgánicos de cadena corta crean una superficie no polar la cual se caracteriza por una alta adsorción competitiva entre los compuestos que puede llegar a adsorber y al modificar con cationes de cadena larga da como resultado una adsorción relativamente baja no competitiva. Esto nos hace suponer que al modificar con una sal de cadena grande junto con un conjunto de sales de cadena corta (MS 1) y al modificar con dos sales de cadena larga (MS 2) cambiaran el mecanismo de adsorción que presenten los materiales en contra de las micotoxinas. A partir de este supuesto, podemos inferir que la adsorción en conjunto de DON y ZEA cambiara con respecto a la adsorción en forma separada, tal y como se muestra en la tabla 16 y 17.

Los sitios de unión presentes en los materiales hechos con base de Zeolita, actuarán como centros de adsorción independientes, dando como resultado una adsorción competitiva entre ZEA y DON (Lazo *et al.* 2008). Vargas (2014) menciona que la adsorción de DON por una Zeolita modificada con ODBMA se pudo deber al pequeño tamaño de la molécula, al ser más grande ZEA puede obstruir la difusión de DON dentro de las cavidades que se forman debido al posible cambio estructural que ocurrió después de la modificación con las sales cuaternarias de amonio.

Florencia (2012) menciona que la adsorción por parte de aluminosilicatos va a estar determinada por la porosidad de los materiales. Al mostrar una alta porosidad ZMS 1 adsorberá una cantidad mayor en comparación con ZMS 2, como se muestra en la tabla 16.

En el caso de la disminución que ocurre en la adsorción de DON y el aumento en ZEA en los materiales hechos con base de bentonitas, puede deberse a la heterogeneidad en las cargas presentes, las interacciones entre los cationes intercambiables y las sales cuaternarias de amonio, que al no ser iguales en todas las láminas, dará una variación en la adsorción de las micotoxinas en conjunto (Lagaly 1979). Norris *et al.* (1992) sugiere que a medida que las superficies se van cubriendo por cantidades progresivamente más

grandes de sales cuaternarias, las propiedades de superficie cambiarían de manera continua, de esta manera, al adsorber una micotoxina cambiarían las propiedades de superficie lo que afectaría la adsorción de las siguientes moléculas de ZEA y DON.

Otro factor que influye directamente en la adsorción de las dos micotoxinas por BMS 1 y BMS 2 es el posible acomodo de las partículas que conforman a bentonita, tal y como se muestra en la figura 18.

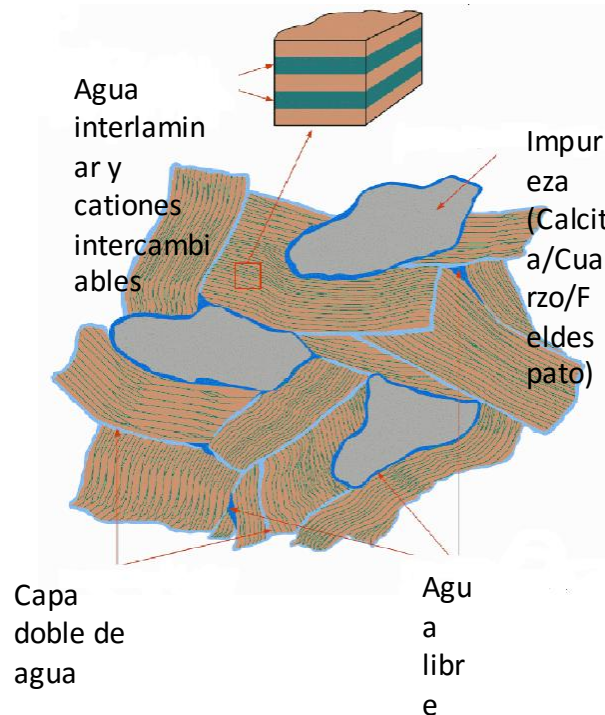


Fig. 18. Posible acomodo que puede llegar a tener Bentonita (Appelo, 2013).

En este tipo de estructura puede haber un bloqueo en la adsorción de las micotoxinas, por lo cual no se abarcará completamente todas las partículas presentes.

Además de esto, se tiene que tomar en cuenta las interacciones que hay entre ZEA y DON cuando se incluyen en una disolución a pH 7, Bensassi *et al.* (2014) mencionan que aún son desconocidos los mecanismos de interacción que se dan entre DON y ZEA. Estas interacciones pueden afectar la adsorción de ZEA y DON por los materiales en forma conjunta.

CONCLUSIONES.

- ∅ De acuerdo a los resultados obtenidos en la caracterización de los materiales Cn-DBMA + ODBMA, se lograron incorporar en ZMS 1 y BMS 1. De igual manera en ZMS 2 y BMS 2 se incorporó ODBMA + CETA.
- ∅ La modificación con las sales cuaternarias de amonio modifican la estructura y polaridad de los aluminosilicatos por lo que se da una variación en la adsorción de Azul de Metileno. De acuerdo a este ensayo, ZMS 1 muestra una mayor modificación al disminuir la cantidad de Azul de Metileno adsorbido en comparación con ZN. Por otro lado, BMS 2 aumenta la cantidad de Azul de Metileno en comparación con BN, por lo cual suponemos que las sales ODBMA y CETA modifican de diferente manera al aluminosilicato que Cn-DBMA y ODBMA
- ∅ De acuerdo al análisis de los datos por la isoterma de Langmuir por separado, para ZEA, mostro mayor afinidad BMS 1 (.1010 nanomoles) con una Qmax de 4.8017 nanomoles, para DON fue BMS 2 (.0002 nanomoles) con una Qmax de 227.2727 nanomoles.
- ∅ En cuanto a la adsorción de las micotoxinas, Para ZEA, la modificación con Cn-DBMA + ODBMA aumenta la adsorción por parte de ZMS 1 (71.2 % a 1 ppm). Para DON, la modificación con ODBMA + CETA aumenta la adsorción con BMS 2 con 63.25% a 1 ppm.
- ∅ Acorde a los resultados obtenidos en el ensayo de adsorción de las dos micotoxinas en una mezcla, se puede suponer que la modificación con una capacidad de adsorción mayor la presenta ZMS 1 con 66.82% para ZEA y 8.73% para DON respectivamente a 1 ppm.
- ∅ De acuerdo al análisis de los datos por la isoterma de Langmuir en conjunto, para ZEA, mostro mayor afinidad BMS 1 (0.0551 nanomoles), en el caso de Qmax fue ZMS 1 con 14.7903 nanomoles. BMS 2 mostró mayor afinidad por DON (0.0563 nanomoles), en el caso de Qmax fue BMS 1 con 1.5346 nanomoles.

LITERATURA CITADA.

- I. Appelo, C. A. J. 2013. A review of porosity and diffusion in bentonite. Working Report. 33 p.
- II. Arenivar, B. A.; G. C. Martínez y L. Ivania. 2012. *Evaluación Físicoquímica de arcillas naturales existentes en el campo Geotérmico de Berlín, Usulután y Elaboración del diagnóstico de su comportamiento reológico durante la perforación de pozos Geotérmicos*. Tesis Ingeniería Químico. Escuela de Ingeniería Química e Ingeniería de Alimentos. Facultad de Ingeniería y Arquitectura. Universidad de El Salvador. El Salvador. 164 p.
- III. Baños, F. B. 2011. *Influencia de Bentonita modificada en nanocompuestos de polietilentereftalato*. Tesis Química. Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán. UNAM. México. 62 p.
- IV. Bensassi, F. C. Gallerne; O. Sharaf el dein; M. R. Hajlaoui; C. Lemaire y H. Bacha. 2014. *In vitro* investigation of toxicological interactions between the fusariotoxins deoxivalenol and zearalenone. *Toxicon*. 84: 1-6.
- V. Besoain, E. 1985. Mineralogía de arcillas de suelos. Instituto Interamericano de cooperación para la agricultura. 1189 p.
- VI. Betega de Paiva, L.; A. R. Morales y F. R. Valenzuela. 2008. Organoclays: Properties, preparation and applications. *Applied Clay Science*. 42: 8-24.
- VII. Blandón, M.J.C. 2011. *Evaluación de un Adsorbente de Micotoxinas de nueva generación como aditivo en el pienso de Animales de renta*. Tesis Doctorado en Veterinaria. Facultad de Veterinaria de Barcelona. UAB. España. 192 p.
- VIII. Bosch, P.; Olguín, M. T. y Bulbulian, S. 2011. Zeolitas naturales. Características, propiedades y usos. UNAM. México. 190 p.
- IX. Bouras, O. 2003. *Propriétés adsorbantes d' argiles pontees organophiles: Synthèse et characterization*. Tesis Doctorado Química y Microbiología del agua. Ecole Doctorale Sciences Technologie et Santé. Faculté des Sciences et Techniques. Université de Limoges. Francia. 160 p.
- X. Bočarov-Stančić, A.; M. Adamović; N. Salma; M. Bodroža-Solarov; J. Vučković y V. Pantić. 2011. *In vitro* efficacy of mycotoxins' adsorption by natural mineral adsorbents. *Biotechnology in Animal Husbandry*. 27 (3): 1241-1251.
- XI. Bravo, N. P. 2004. *Utilización de adsorbentes para la eliminación de contaminantes en aguas y efluentes líquidos*. Tesina Licenciatura Ciencias

Químicas. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Belgrano. Argentina.

- XII. Bryden, W. L. 2012. Mycotoxin contamination of the feed supply chain: Implications for animal productivity and feed security. *Animal Feed Science and Technology*. 173: 134-158.
- XIII. Bujdák, J.; M. Janek; J. Madejová y P. Komadel. 2001. Methylene blue interactions with reduced-charge smectites. *Clay Minerals* 49(3): 244-254.
- XIV. Cabañes, F.J.; M.L. Abarra; M. R. Bragulat y G. Castella. 2007. Especies productoras de micotoxinas. En: *Micotoxinas en alimentos*. Soriano del Castillo, J. M. Díaz de Santos. España. 29-61.
- XV. Cárdenas, V. 2010. *Modificación de la estructura y polaridad de un aluminosilicato para incrementar su capacidad de adsorción de Zearalenona*. Tesis Licenciatura Biología. Facultad de Estudios Superiores Iztacala. UNAM. México. 58 p.
- XVI. Carretero, M. I. y M. Pozo. 2008. *Mineralogía Aplicada Salud y Medio Ambiente*. Paraninfo. Madrid. 397 p.
- XVII. Carriazo, J.; R. Molina y S. Moreno. 2007. Caracterización estructural y textural de una bentonita colombiana. *Revista Colombiana de Química*. 2(36): 213-225.
- XVIII. Corredor, T. Y. y Pinzon, B. J. 1994. Obtención de Arcillas Organofílicas. *Revista Colombiana de Química*. Colombia. 23 (1): 1-44.
- XIX. Daković, A.; M. Tomašević-Čanović; G.E. Rottinghaus; V. Dondur y Z. Mašić. 2003. Adsorption of ochratoxin A on octadecyldimethyl benzyl ammonium exchanged-clinoptilolite-heulandite tuff. *Colloids and Surface B: Biointerfaces*. Serbia. 30:157-165.
- XX. Daković, A.; M. Tomašević-Čanović; V. Dondur; G.E. Rottinghaus; V. Medaković, y S. Zarić. 2005. Adsorption of mycotoxins by organozeolites. *Colloids and Surface B: Biointerfaces*. Serbia. 46:20-25.
- XXI. Daković, A.; S. Matijašević; G.E. Rottinghaus; V. Dondur; T. Pietrass, y F. M. Clewett Catherine. 2007a. Adsorption of zearalenone by organomodified natural zeolitic tuff. *Journal of Colloid and Interface Science*. 311:8-13.
- XXII. Daković, A.; M. Tomašević-Čanović; G.E. Rottinghaus; S. Matijašević y Ž. Sekulić. 2007b. Fumonisin B₁ adsorption to octadecyldimethylbenzyl ammonium-modified clinoptilolite-rich zeolitic tuff. *Microporous and Mesoporous Materials*. 105:285-290.

- XXIII. Daković, A. 2010. Surfactant modified zeolites-adsorbents for mycotoxins and carriers of drugs. Preceedings of the 3rd Croatian-Slovenian Symposium on Zeolites. Trogir, Croatia. 59-54.
- XXIV. Daković, A.; M. Kragović; G.E. Rottinghaus; Ž. Sekulić; S. Milićević y S. Zarić. 2010. Influence of natural zeolitic tuff and organozeolites surface charge on sorption of ionizable fumonisin B₁. Colloids and Surface B: Biointerfaces. Serbia. 76:272-278.
- XXV. De Albuquerque, G. C. 2006. Desenvolvimento e caracterização de argilas organofílicas para uso em alimentação animal como adsorvente inativador de micotoxinas: aflatoxina B₁ e fumonisina B₁. Tese Doutorado en Engenharia Química. Universidad Federal de Santa Catarina. Brasil. 216 p.
- XXVI. De Pablo, L. 1964. Las arcillas. I. Clasificación, identificación, usos y especificaciones industriales. Boletín Sociedad Geológica Mexicana. 207 (2): 49-92.
- XXVII. Eich, J.; H. Dürholt; T. Steger-Hartmann y E. Wagner. 2000. Specific detection of membrane-toxic substances with a conductivity assay. Ecotoxicology and Environmental Safety. 45: 228-235.
- XXVIII. Errais, E. 2011. *Réactivité de surface d'argiles naturelles Etude de l'adsorption de colorants anioniques*. Tesis Doctorado en Géochimie de l'Environnement. Universite de Strasbourg. Francia. 210 p.
- XXIX. Farías, T.F.P. 2010. *Materiales compuestos Zeolita-Surfactante-Fármaco con uso potencial en la Industria Farmacéutica*. Tesis Doctorado en Ciencias Químicas. Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales, Universidad de la Habana. Cuba. 117 p.
- XXX. Favre, H y G. Lagaly. 1991. Organo-bentonites with quaternary alkylammonium ions. Clay Minerals. 26: 19-32
- XXXI. Florencia, M. 2012. *Estudio de zeolitas procedentes de depósitos Argentinos. Aspectos tecnológicos que posibiliten su aplicación en agroindustria y contralor ambiental*. Tesis Doctorado Química. Facultad de Ciencias Exactas, Departamento de Química. Universidad Nacional de la Plata. Argentina. 174 p.
- XXXII. Franco, D. E. V. 2012. *Modificación química de la estructura de aluminosilicatos para incrementar la adsorción de la toxina T-2*. Tesis Licenciatura Biología. Facultad de Estudios Superiores-Iztacala. UNAM. México. 56 p.

- XXXIII. Frutis, M.I. y S.M.E Huidobro. 2010. *Micología Básica manual teórico-práctico*. UNAM. 151 p.
- XXXIV. Fuentes, R. 1971. *Comportamiento de la capacidad de intercambio cationico en algunos suelos acidos de origen volcánico*. Tesis Magister Scientiae. Instituto Interamericano de Ciencias Agrícolas de la OEA. Costa Rica. 107 pp.
- XXXV. Gallaga, Y. G.; Aguilar, S. y Ramos, E. 2002. Determinación y Análisis de Fórmulas Estructurales de Esmectitas del Estado de Guanajuato. *Acta Universitaria*. 3(12): 70-75.
- XXXVI. García, M. A. R.; M. R. Rosales; O. J. Bautista y G. E. Ávila. 2004. Capacidad de adsorción *in vitro* de ocratoxina A de secuestrantes de micotoxinas comercializados en México. *Veterinaria México*. 35(4): 351-358.
- XXXVII. Giménez, I.; M. Herrera; J. Escobar; E. Ferruz; S. Lorán; A. Herrera y A. Ariño. 2013. Distribution of deoxinivalenol and zearalenone in milled germ during wheat milling and analysis of toxin levels in wheat germ and wheat germ oil. *Food Control*. 34:268-273.
- XXXVIII. Glenn, A. E. 2007. Mycotoxigenic *Fusarium* species in animal feed. *Animal Feed Science and Technology*. 137:213-240.
- XXXIX. Goldstein, J. I. 2003. *Scanning electron microscopy and X-ray Microanalysis*. Springer. United States of American. 61-98 p.
- XL. Guang-Guo, Y. 2006. Fate, behavior and effects of surfactants and their degradation products in the environment. *Environment International*. 32: 417-431.
- XLI. Gutleb, A.C.; E. Morrison y A.J. Murk. 2002. Cytotoxicity assays for mycotoxins produced by *Fusarium* strains: review. *Environmental Toxicology and Pharmacology*. 11: 309-320.
- XLII. Hameed, B. H.; A. T. M. Din y A. L. Ahmad. 2007. Adsorption of methylene blue onto bamboo-based active carbon: Kinetics and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*. 141: 819-825.
- XLIII. He. H.; R. L. Frost; T. Bostrom; P. Yuan; L. Duong; D. Yang; Y. Xi; J. T. Kloprogge. 2006. Changes in the morphology of organoclays with HDTMA⁺ surfactant loading. *Applied Clays Science*. 31: 262-271.
- XLIV. Hernández, M. A.; F. Rojas; V. H. Lara; R. Portillo, R. Castelán; G. Pérez y R. Salas. 2010. Estructura y propiedades estructurales de modernita y clinoptilolita. *Superficies y Vacío*. 23(S): 51-56.

- XLV. Horacio, R. 2004. *Caracterización de medios porosos y procesos percolativos y de transporte*. Tesis Doctorado en Física. Departamento de Física. Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas y Naturales. Universidad Nacional de San Luis. Argentina. 18 p.
- XLVI. Howard, J. J. y Roy, D. M. 1985. Development of layer charge and kinetics of experimental smectite alteration. *Clay and Clays Minerals*. 2 (33): 81-85.
- XLVII. Huwing, A.; S. Freimund; O. Käppeli y H. Dutler. 2001. Mycotoxin detoxication of animal feed by different adsorbents. *Toxicology Letters*. 179-188.
- XLVIII. Ji, F.; J. Xu; X. Liu; X. Yin y J. Shi. 2014. Natural occurrence of deoxynivalenol and zearalenone in wheat from Jiangsu province, China. *Food Chemistry*. 157:393-397.
- XLIX. Jiménez, M. J. 2004. *Caracterización de minerales zeolíticos mexicanos*. Tesis Licenciatura Química. Facultad de Química. Universidad Autónoma del Estado de México. México. 77 p.
- L. Khalfaoui, M.; S. Knani; M. A. Hachicha y A. Ben Lamine. 2003. New theoretical expressions for the five adsorption type isotherms classified by BET base on statistical physics treatment. *Journal of Colloid and Interface Science*. 263:350-356.
- LI. Kuzdraliński, A.; E. Solarska y M. Muszyńska. 2013. Deoxynivalenol and zearalenone occurrence in beers analysed by an enzyme-linked immunosorbent assay method. *Food Control*. 29:22-24.
- LII. Lagaly, G. 1979. The "layer charge" of regular interstratified 2:1 clay minerals. *Clay and Clays Minerals*. 27 (1): 1-10.
- LIII. Lagaly, G. 1981. Characterization of clays by organic compounds. *Clay Minerals*. 16:1-21.
- LIV. Largo, D. P. y K. M. Villamarín. 2013. *Caracterización y activación química de arcilla tipo bentonita para su evaluación en la efectividad de remoción de fenoles presentes en aguas residuales*. Tesis Química Industrial. Escuela de Química. Facultad de Tecnologías. Universidad Tecnológica de Pereira, Risaralda. Colombia. 115 p.
- LV. Lazo, J. C.; A. E. Navarro; M. R. Sun-Kou y B. P. Llanos. 2008. Síntesis y caracterización de arcillas organofílicas y su aplicación como adsorbentes del fenol. *Rev Soc Quim Perú*. 1 (74):3-19.
- LVI. Leroy, P. 2005. *Transport ionique dans les argiles influence de la microstructure et des effets d'interface. Application aux argilites du site de bure (Meuse/Haute*

- Marne). Tesis Doctorado en Géosciences de l'environnement. Sciences de l'environnement, Université Paul Cézanne, Francia. 204 p.
- LVII. Li, G. 2005. *FT-IR studies of zeolite materials: characterization and environmental applications*. Tesis Doctorado. University of Iowa. . USA. 162 p.
- LVIII. Lori, G. A. y I. Rizzo. 2007. Deoxinivalenol. En: *Micotoxinas en alimentos*. Soriano del Castillo, J. M. Díaz de Santos. España. 269-292.
- LIX. Madejová, J. y P. Komadel. 2001. Baseline studies of the clay minerals society source clays: Infrared Methods. *Clay and Clays Minerals*. 5 (49): 410-432.
- LX. Madejová, J. 2003. FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational Spectroscopy*. 31: 1-10.
- LXI. Marin, D. E.; I. Taranu; R. Burlacu y D. S. Tudor. 2010. Effects of Zearalenone and its derivatives on the innate immune response of swine. *Toxicon*. 56:956-963.
- LXII. Meléndez, C. O. y A. A. Camacho. 2009. Espectrometría de fluorescencia de rayos X. *Aventuras del Pensamiento*. 1-4.
- LXIII. Mercier, L. y C. Detellier. 1994. Intercalation of tetraalkylammonium cations into smectites and its application to internal surface area measurements. *Clays and Clays Minerals*. 1 (21): 71-76.
- LXIV. Meunier, A. 2005. *Clays*. Springer. 472 p.
- LXV. Monaci, L.; E. de Angelis y A. Visconti. 2011. Determination of deoxynivalenol, T-2 and HT-2 toxins in a bread model food by liquid chromatography-high resolution-Orbitrap-mass spectrometry equipped with a high-energy collision dissociate cell. *Journal of Chromatography A*. 1218:8646-8654.
- LXVI. Montes-Luna, A. de J.; N. C. Fuentes-López; Y. A. Perera-Mercado; O. Pérez-Camacho; G. Castruita-de León; S. P. García-Rodríguez y M. García-Zamora. 2015. Caracterización de clinoptilolita natural y modificada con Ca^{2+} por distintos métodos físico-químicos para su posible aplicación en procesos de separación de gases. *Superficies y Vacío*. 28 (1): 5-11.
- LXVII. Moreno, B. 2010. *Modificación química y estructural de arcillas y zeolitas para la adsorción isotérmica de ocratoxina A*. Tesis Licenciatura Biología, Facultad de Estudios Superiores-Iztacala. UNAM. 40 p.
- LXVIII. Motta, E. L. 2009. *Estimación de la exposición a micotoxinas a través de dos técnicas: Ocratoxina A en plasma y Biodisponibilidad de Fumonisin B₁ en Copos de Maíz*. Tesis Doctorado en Área Industrias, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UBA, Argentina. 205 p.

- LXIX. Mozgawa, W.; M. Król y K. Barczyk. 2011. FT-IR studies of zeolites from different structural groups. CHEMIK. 65 (7):667-674.
- LXX. Munive, G. T.; J. L. Valenzuela-García y R. Hernández-Jordán. 2010. Zeolitas Sonorenses para la Adsorción de Micotoxinas. INTEC Journal. 1 (1): 15-23.
- LXXI. Muñoz I. D. J.; C. A Mendoza; G. F López.; A. A. Soler y M. M. Hernández. 2012. Edafología, Manual de métodos de análisis de suelo. Facultad de Estudios Superiores Iztacala, UNAM. México. 13-16 p.
- LXXII. Muñoz, R. A.; J. A. Muñoz; P. Manclla y J. E. Rodríguez-Páez. 2007. Caracterización fisicoquímica de arcillas del municipio de Guapi-Costa Pacífica Caucana (Colombia). Rev. Acad. Colomb. Cienc. 31 (121): 537-544.
- LXXIII. Neira, G.; A. Pinilla y J. A. Henao. 2011. Arcilla bentonítica modificada con quitosano para materiales compuestos biodegradables. Dyna. Colombia. 78 (167): 59-65.
- LXXIV. Norris, J.; R. F. Giese; C. J. van Oss y P. M. Costanzo. 1992. Hydrophobic nature of órgano-clays as a Lewis acid/base phenomenon. Clays and Clay Minerals. 3 (40): 327-334.
- LXXV. Ortún, S. 2015. *Efecto del desinfectante cloruro de benzalconio sobre la microalga dulceacuícola Scenedesmus quadricauda (Turpin) Brebisson*. Tesis Microbiología, Facultad de Ciencias, Universidade da Coruña,
- LXXVI. Pavón, T. B.; E. Campos; M. T. Olguin. 2000. Remoción de níquel, cadmio y zinc del agua, utilizando clinoptilolita heulandita. Ciencias Ergo Sum. 3 (7): 1-9-
- LXXVII. Pelloux, P.; B. Dabin; G. Fillmann y P. Gomez. 1971. Méthodes de détermination des cations échangeables et de la capacité d'échange dans les sols. Laboratoire de Chimie. O. R. S. T. O. M. 117 p.
- LXXVIII. Perugachi, C. R. B. 2006. *Modificación a nivel nanomolecular de las propiedades de las arcillas pertenecientes al Grupo Ancon de la Península de Santa Elena (PSE)*. Tesis Ingeniería Mecánica, Facultad de Ingeniería en Mecánica y Ciencias de la Producción, Escuela Superior Politécnica del Litoral, Ecuador. 90 p.
- LXXIX. Perusia, O. R. y A. R. Rodriguez. 2001. Micotoxicosis. Rev Inv Vet Perú. 12(2):87-116.
- LXXX. Petit, S. y J. Madejova. 2013. Fourier Transform Infrared Spectroscopy. En: Handbook of Clay Science Vol. 5. Bergaya, F. y G. Lagaly. United King. 213-231.

- LXXXI. Pironon, J.; M. Pelletier; P. de Donato y R. Mosser-Ruck. 2003. Characterization of smectite and illite by FTIR spectroscopy of interlayer NH_4^+ cations. *Clay minerals*. 38:201-211.
- LXXXII. Porta C. J.; R. M. López- Acevedo y C. Roquero de Laburu. 1994. *Edafología, Para la agricultura y el medio ambiente*. Mundi-Prensa. Madrid, España. 264-266 p.
- LXXXIII. Quintero, M.; Perez, M.; Meléndez, H.; Rondon, J. y Imbert, F. 2012. Síntesis y caracterización de la zeolita Beta. *Avances en Química*. 7 (3)
- LXXXIV. Resnik, S.; M. L. Costarrica y A. Pacin. 1995. Mycotoxins in Latin America and Caribbean. *Food Control*. 1 (6): 19-28.
- LXXXV. Reverte, A. B. 2013. *Adsorción de Zearalenona por aluminosilicatos modificados mediante sales cuaternarias de amonio de diferente polaridad*. Tesis Licenciatura Biología, Facultad de Estudios Superiores-Iztacala, UNAM. México. 48 p.
- LXXXVI. Ri, Y. 2013. *Synthesis, characterization and application of organic surfactants modified clays for water purification*. Tesis Doctorado en Filosofía. School of Chemistry, Physics and Mechanical Engineering, Faculty of Science and Engineering, Queensland University of Technology. Australia. 237 p.
- LXXXVII. Salager, J.L. y A. Fernández. 2004. *Surfactantes Catiónicos*. Universidad de los Andes. Merida-Venezuela. 1-32.
- LXXXVIII. Satin, E.; A. Maiorka; I. Zanella; y L. Magon. 2001. Micotoxinas do fusarium ssp na avicultura comercial. *Ciencia Rural*. 1 (31) 185-190.
- LXXXIX. Sebastian, S.; Y. Sheena Mary; H. Tresa Varghese y C. Yohannan Panicker. 2010. Vibrational spectroscopic studies of acetaldehyde semicarbazone. *Oriental Journal of Chemistry*. 26 (3): 1007-1012.
- XC. SCF. 2002. Opinion on Fusarium toxins-Part 6: Group evaluation of T-2 toxin, HT-2 toxin, nivalenol and deoxynivalenol (adopted on 26 February 2002). Available in: <http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/scf/out123> en pdf. Accessed on 08 August 2014.
- XCI. Shehata, S.; W. Richter; M. Schuster; W. Scholtz y M. Nowar. 2000. Adsorption of ochratoxin A, deoxynivalenol and zearalenone in vitro at different pH and adsorbents. *Mycotoxins Res*. 16(1):136-140.
- XCII. Silverstein, R. M.; Clayton, G. y Morrill T. C. 1980. *Identificación espectrométrica de compuestos orgánicos*. Editorial Diana. México. 85-170 p.

- XCIII. Smith, J. A.; P. R. Jaffé y C. T. Chiou. 1990. Effect of ten quaternary ammonium cations on tetrachloromethane sorption of clay from water. *Environ. Sci. Technol.* 54: 1167-1172.
- XCIV. Sudakin, D. L. 2003. Trichothecenes in the environment: relevance to human health. *Toxicology Letters.* 143: 97-107.
- XCv. Sweeney, M.J. y A. D. W. Dobson. 1998. Mycotoxin production by *Aspergillus*, *Fusarium* and *Penicillium* species. *International Journal of Food Microbiology.* 43:141-158.
- XCvI. Tapia-Salazar, M.; O. D. García-Pérez; M. Nieto-López; D. Ricque-Marie; D. Villarreal-Cavazos y L. E. Cruz-Suárez. 2010. Mycotoxins in agricultura: Occurrence in feeds components and impact on animal performance. En: Cruz-Suarez, L. E., Ricque-Marie, D., Tapia-Salazar, M., Nieto-López, M. G., Villarreal-Cavazos, D. A., Gamboa-Delgado, J. (Eds). *Avances en Nutrición Acuicola X – Memorias del Décimo Simposio Internacional de Nutrición Acuicola*, 8-10 de Noviembre, San Nicolás de los Garza, N. L., México. ISBN 978-607-433-546-0. Universidad Autónoma de Nuevo León, Monterrey, México, 514-546.
- XCvII. Tomašević-Čanovič, M.; A. Dakovič; G. Rottinghaus; S. Matijašević y M. Đuričić. 2003. Surfactant modified zeolites-new efficient adsorbents for mycotoxins. *Microporous and Mesoporous Materials.* 61:173-180.
- XCvIII. Torres, J. A.; J. G. Carriazo y N. R. Sanabria. 2013. Síntesis y caracterización de Bentonita modificada con especies de TiO_2 y $Fe-TiO_2$ obtenidas del mineral Ilmenita. *Revista Colombiana de Química.* 1 (42): 1-29.
- XCIX. Torruco, B. B. 2008. *Ensamblaje de Bloques moleculares para obtener enrejados nanoporosos útiles como adsorbentes y tamices*. Tesis Maestría en Ciencias e Ingeniería de Materiales. Instituto de Investigaciones en Materiales. UNAM. México 68 p.
- C. Trujillo, S. A. 2013. *Uso de una Bentonita mexicana para la purificación de aceites de freído. Análisis fisicoquímico del producto terminado*. Tesis Licenciatura en Química en Alimentos. Facultad de Química. UNAM. México. 55 p.
- CI. Tyagi, B.; C. D. Chudasama y R. V. Jasra. 2006. Determination of structural modification in acid activated montmorillonite clay by FT-IR spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A.* 64: 273-278.
- CII. Unión Europea. Reglamento (UE) N° 396/2005 de la Comisión, de 23 de febrero de 2005, relativo a los límites máximos de residuos de plaguicidas en alimentos y

- piensos de origen vegetal y animal y que modifica la Directiva 91/414/CEE del consejo. *Diario Oficial de la Unión Europea L 70*, 23 de febrero de 2005, 1-16 p.
- CIII. Unión Europea. Dictamen (UE) N° SCCP/0917/05 de la Comisión, de 17 de marzo de 2006, Opinion on Alkyl (C16, C18, C22) trimethylammonium chloride For other uses than as a preservative. *Health & Consumer Protection Directorate-General*, 17 de marzo de 2006, 1-45 p.
- CIV. Vargas, B. N. 2014. *Adsorción de Deoxinivalenol con Aluminosilicatos modificados química y estructuralmente*. Tesis Licenciatura Biología. Facultad de Estudios Superiores-Iztacala. UNAM. 39 p.
- CV. Vargas, Y. M. 2008. *Preparación y caracterización de arcillas ácidas y superácidas: Algunas aplicaciones*. Tesis Doctorado en Ciencias Químicas. Instituto de Química. UNAM. México. 168 p.
- CVI. Vidal, A.; S. Marín; A. J. Ramos; G. Cano-Sancho y V. Sanchis. 2013. Determination of aflatoxins, deoxynivalenol, ochratoxin A and zearalenone in wheat and oat based bran supplements sold in the Spanish market. *Food and Chemical Toxicology*. 53:133-138.
- CVII. Villegas, E. E. 2013. *Modificación y caracterización de un material arcilloso tipo esmectita de potencial aplicación en catálisis*. Tesis Magíster en Ciencias-Química. Facultad de Ciencias-Escuela de Química. Universidad Nacional de Colombia. Colombia. 67 p.
- CVIII. Wang, S. y Z. H. Zhu. 2007. Effects of acidic treatment of activate carbons on dye adsorption. *Dyes and Pigments*. 75 p.
- CIX. Whittig, L. D. 1981. Espectrofotometría de fluorescencia de Rayos X. En: *Metodos de análisis para suelos, plantas y aguas* Edts. Chapman, H. D. y Pratt, P. F. Trillas, México. 144-148.
- CX. Yang, J. 2007. *Fate and efecto of alkyl benzyl dimethyl ammonium chloride in mixed aerobic and nitrifying cultures*. Tesis Mster of Science in Environmental Enginnering. School of Civil and Environmental Engineering. Georgia Institute of Technology. United States of America. 107 p.
- CXI. Yilmaz, N. y S. Yapar. 2004. Adsorption properties of tetradecyl- and hexadecyl trimethylammonium bentonites. *Appl. Clay Sci*. 27: 223-228.
- CXII. Zain. M. E. 2011. Impact of mycotoxins on humans and animals. *Journal of Saudi Chemical Society*. 15:129-144.

- CXIII. Zhang, C.; F. Cui; G-m. Zeng; M. Jiang; Z-z. Yang; Z-g. Yu; M-y. Zhu y L-q. Shen. 2015. Quaternary ammonium compounds (QACs): A review on occurrence, fate and toxicity in the environment. *Science of the Total Environment*. 518-519: 352-362.
- CXIV. Zhang, Z.; Z. Zhan; Y. Fernández; J. A. Menéndez; H. Niu; J. Peng; L. Zhang y S. Guo. 2010. Adsorption isotherms and kinetics of methylene blue on a low-cost adsorbent recovered from a spent catalyst of vinyl acetate synthesis. *Applied Surface Science*. 256:2369-2376.
- CXV. Zinedine, A. y J.M. Soriano. 2007. Zearalenona. En: *Micotoxinas en alimentos*. Soriano del Castillo, J. M. Díaz de Santos. España. 255-268.

ANEXO 1

POROSIDAD (TÉCNICA MODIFICADA DE MUÑOZ *ET AL.*, 2012).

Para obtener la porosidad se deben de calcular los valores de Densidad aparente y Densidad real, se puede calcular la porosidad total de las arcillas, definida como el volumen ocupado por el espacio poroso en relación al volumen total del suelo. La porosidad se expresa en porcentaje y se calcula a partir de la fórmula siguiente.

$$\text{Porosidad (\%)} = (1 - \text{Densidad aparente/densidad real}) \times 100$$

Para determinar la porosidad presente en la muestra se compara el resultado obtenido con el siguiente cuadro.

Cuadro 23. Criterios de valoración de la porosidad.

Categoría	Valor (g/cm³ o Kg/m³)
Muy baja	≤ 15
Baja	16 - 35
Media	36 - 55
Alta	56 - 70
Muy Alta	≥ 70

DENSIDAD APARENTE (TÉCNICA MODIFICADA DE MUÑOZ *ET AL.*, 2012).

La densidad aparente o densidad de masa es la relación entre el peso del suelo y el volumen que ocupa (kg/m^3 o gr/cm^3).

Material y métodos.

Método Volumétrico o de la Probeta.

El volumen que se considera en la medición incluye las partículas sólidas (minerales y materia orgánica) y el espacio poroso.

Material

- Muestra de arcilla seca y cernida a través de un tamiz de malla N.º 200.
- Balanza analítica.
- Tubos eppendorf de 2 mL.
- Franela.

Procedimiento.

1. Pesar el tubo eppendorf vacío.
2. Agregar suelo hasta completar 2 mL y golpear ligeramente (5 veces) sobre la franela (el golpeteo debe ser moderado y siempre aplicando la misma fuerza).
3. Agregar el suelo que falte hasta completar nuevamente los 2 mL.
4. Volver a golpear ligeramente (3 veces) sobre la franela.
5. Pesar el tubo eppendorf más la arcilla y restarle el peso del tubo vacío.
6. Sustituir los resultados en la siguiente fórmula:

$$\text{Densidad aparente (g/cm}^3 \text{ o Kg/m}^3) = \text{Peso del suelo/volumen}$$

7. Calcular la densidad aparente de acuerdo a los criterios expuestos en el siguiente cuadro.

Cuadro 24. Criterios de valoración de la densidad aparente.

Categoría	Valor (g/cm³ o Kg/m³)
Muy baja	0.50-0.75
Baja	0.76-.099
Media	1.00-1.25
Alta	1.26-1.40
Muy alta	≥ 1.40

DENSIDAD REAL (TÉCNICA MODIFICADA DE MUÑOZ *ET AL.*, 2012).

La densidad real se define como la relación que existe entre la masa de las partículas sólidas del suelo y el volumen que ocupan; se expresa en g/cm^3 . La técnica considera únicamente el peso, sin tomar en cuenta el volumen del espacio poroso.

Material y métodos.

Método del picnómetro.

La densidad real del suelo se determina utilizando el principio de Arquímedes, donde el volumen de los sólidos se obtiene por inmersión de los mismos en agua, evaluando el volumen de agua que se desplaza, mismo que equivale al volumen de los sólidos de la arcilla.

Material

- Muestra de arcilla y cernida a través de un tamiz de malla N.^o 200.
- Matraz aforado de 10 mL.
- Balanza analítica.
- KCl.
- Horno.

Procedimiento

1. Secar el matraz introduciéndolo en una estufa durante 20 minutos a una temperatura de $70\text{ }^{\circ}\text{C}$.
2. Pesar el matraz.
3. Pesar 2 g de suelo.
4. Colocar el suelo dentro del matraz.
5. Adicionar KCl hasta $3/4$ partes del matraz.
6. Agitar la mezcla (suelo+ agua) durante 30 minutos para desalojar aire.
7. Llenar el matraz con agua destilada hasta el aforo.
8. Dejar reposar la mezcla (agua + suelo) 15 minutos.
9. Pesar el matraz con la mezcla
10. Desalojar el contenido de la mezcla, enjuagando bien para que no queden residuos en el matraz.
11. Llenar el matraz (vacío y seco) hasta el aforo con KCl.

12. Pesar el matraz con KCl.

13. Sustituir los resultados en la siguiente fórmula:

$$\text{Densidad real (g/cm}^3\text{)} = S / (S+A) - (M)$$

Donde:

S = Peso del suelo = 2 g

A = Peso del KCl (restándole el peso del matraz).

M = Peso de la mezcla del suelo + agua hasta el aforo (restando el peso del matraz).

14. Determinar la Densidad real de la muestra de acuerdo al siguiente cuadro.

15.

Cuadro 25. Criterios de valoración de la densidad real

Categoría	Valor (g/cm³ o Kg/m³)
Muy baja	≤ 2.00
Baja	2.10 – 2.50
Media	2.51 – 2.75
Alta	≥ 2.80

ANEXO 2.

DIFERENCIAS SIGNIFICATIVAS DE LOS TRATAMIENTOS POR ENSAYO REALIZADO.

Cuadro 26. Diferencias significativas obtenidas en el análisis de ANOVA del ensayo de Composición Elemental para los materiales a base de zeolita y bentonita.

Composición Elemental			
Materiales a base de Zeolita			
Formula	P	F	Diferencias
MgO	0.01	6.93	(ZN = ZMS 1) ≠ (ZN = ZMS 2)
Cl ⁻	0.004	9.35	ZMS 2 ≠ ZN = ZMS 1
FeO	0.005	8.47	(ZN = ZMS 1) ≠ (ZN = ZMS 2)
Materiales a base de Bentonita			
Formula	P	F	Diferencias
CO ₂	0.019	5.59	BMS 1 ≠ BN = BMS 2
Al ₂ O ₃	0.001	12.9	BN ≠ BMS 1 = BMS 2
SiO ₂	0.013	6.31	(BN = BMS 1) ≠ (BN = BMS 2)
K ₂ O	0.004	8.89	BMS 1 ≠ BN = BMS 2
CaO	0.022	5.32	(BN = BMS 1) ≠ (BN = BMS 2)
O ⁻	0.02	5.52	BMS 1 ≠ BN = BMS 2

Cuadro 27. Diferencias significativas obtenidas en el análisis de ANOVA del ensayo de Porosidad para los materiales a base de zeolita y bentonita.

Porosidad			
Materiales a base de Zeolita			
	P	F	Diferencias
Densidad Aparente	0	77.78	ZN ≠ ZMS 1 ≠ ZMS 2
Densidad Real	0.039	5.85	(ZN = ZMS 1) ≠ (ZN = ZMS 2)
Porosidad	0.004	16.02	ZMS 2 ≠ ZN = ZMS 1
Materiales a base de Bentonita			
	P	F	Diferencias
Densidad Aparente	0.002	21.11	BMS 1 ≠ BN = BMS 2
Densidad Real	0.025	7.28	(BN = BMS 1) ≠ (BN = BMS 2)
Porosidad	0.016	8.86	BMS 1 ≠ BN = BMS 2

Cuadro 28. Diferencias significativas obtenidas en el análisis de ANOVA del ensayo de Capacidad de Intercambio Catiónico para los materiales a base de zeolita y bentonita.

Capacidad de Intercambio Catiónico			
Materiales a base de Zeolita			
	P	F	Diferencias
K	0.041	5.7	(ZN = ZMS 1) ≠ (ZN = ZMS 2)
Materiales a base de Bentonita			
	P	F	Diferencias
Qmax	0.02	8.03	BMS 2 ≠ BN = BMS 1

Cuadro 29. Diferencias significativas obtenidas en el análisis de ANOVA del ensayo de Adsorción de ZEA y DON para los materiales a base de zeolita y bentonita.

Adsorción de ZEA y DON			
Materiales a base de Zeolita			
	P	F	Diferencias
% de Adsorción de ZEA a 1 ppm	0.004	34.25	ZMS 1 ≠ ZMS 2
Materiales a base de Bentonita			
	P	F	Diferencias
% de Adsorción de ZEA a 1 ppm	0.004	34.25	BMS 1 ≠ BMS 2

Cuadro 30. Diferencias significativas obtenidas en el análisis de ANOVA del ensayo de Adsorción de ZEA y DON en conjunto para los materiales a base de zeolita y bentonita.

Adsorción de ZEA y DON en conjunto			
Materiales a base de Zeolita			
	P	F	Diferencias
Qmax	0.008	14.59	ZMS 1 ≠ ZN = ZMS 2
K	0.021	18.11	ZN ≠ ZMS 1 = ZMS 2
% de Adsorción de ZEA a 1 ppm	0	71.1	ZMS 1 ≠ ZN = ZMS 2
Materiales a base de Bentonita			
	P	F	Diferencias
K	0.021	18.11	BMS 1 ≠ BMS 2
% de Adsorción de ZEA a 1 ppm	0.025	7.24	(BN = BMS 1) ≠ (BN = BMS 2)