



# Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Estudios Superiores Iztacala



Unidad de Biotecnología y Prototipos (UBIPRO)  
Laboratorio de Biogeoquímica

EFFECTO DE LA LONGITUD DE CADENA DE CATIONES ORGÁNICOS  
EN LA ADSORCIÓN DE OCRATOXINA A CON ALUMINOSILICATOS  
MODIFICADOS.

---

Tesis que para obtener el grado académico de:  
Bióloga

Presenta:  
**Juárez Reyes Alejandra**

Director de Tesis: Dr. Flores Ortiz César Mateo

Los Reyes Iztacala, Tlalnepantla de Baz, Estado de México. 2017



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## **Agradecimientos.**

A la UNAM por ser mi hogar, por acogerme, educarme y brindarme los elementos necesarios para mi desarrollo personal y profesional con todo lo que ello implica; y por seguir proponiendo ideas que me impulsan a no dejar de aprender y a comprometerme a llevar su escudo y lema grabado en el quehacer diario.

A mis profesores, seres valientes que exponen lo que saben a un racimo de mentalidades diversas y exigentes a la vez; por tener la noble disposición de llegar a la mayor parte de ellas y mostrar la grandiosa gama de posibilidades para desarrollarte en lo que encuentres atractivo. Infinitas gracias. Al Doctor Flores Ortiz Cesar Mateo, mi asesor de tesis y más allá de ello un profesor que impregna de compromiso a poner el ejemplo. Por su paciencia, su guía y su tiempo.

En especial a mi comité evaluador por ayudarme a comprometer este trabajo en función de aportación al desarrollo de la ciencia y brindarme su apoyo y sus sugerencias que fueron más allá de utilidad; de formación académica hacia mi construcción profesional. Gracias a:

Dra. María Margarita Canales Martínez  
Mtro. Luis Barbo Hernández Portilla  
Mtro. José Samuel Meraz Martínez  
Mtro. Gabriel Camarena Gutiérrez

De manera particular agradezco mucho al Profesor Luis Barbo por su apoyo en el laboratorio y por hacerme sentir bien ahí.

A Fernando García por estar siempre al pendiente de mi trabajo, aclarar mis dudas y comportarse como un verdadero guía. Muchas gracias Fer.

## **Dedicatoria**

### **A mis padres**

Javier Juárez Carapia, por ser el hombre más honorable y caballeroso que me ha tocado conocer y por tanto transmitirme toda esa energía y lucha diaria. Por tu enorme compromiso en mi cuidado y el de mis hermanas por enseñarme que podemos pasar por muchas etapas de vida y seguir fuertes. Por tu lucha continua y eficaz para vivir pleno. Gracias papá por compartirme un poco de ese modo de llevar la vida a través del Atletismo; gracias por aportarme las herramientas necesarias para ser la mejor persona posible, por las charlas, por los consejos, por el amor. Te amo mucho.

María de Lourdes Reyes Arciga, mi madre, la mujer que tiene la capacidad de equilibrar el amor y la fuerza de la manera más impresionante que he visto. Mami eres una mujer impresionante, hermosa, muy muy hermosa desde cualquier punto que se te mire. Eres la razón de que yo sea, te amo y te admiro profundamente. Gracias por escuchar, por estar, por compartir; por hacer del amor tu estilo de vida; que bello es conocerte que importante y valiosa es tu existencia para tantas vidas. Te amo mucho.

## **A mis Hermanas**

Paola Juárez Reyes; mi segunda mamá; gracias por ser un enorme ser y cuidarnos con tanta convicción y entereza. No hay persona que me haga sentir más protegida que tú, eres una mujer tan ejemplar y hermosa que es imposible no mirarte; gracias por ser impresionantemente valiente y amorosa. Te amo.

Adriana Juárez Reyes, gracias por enseñarme a dar y demostrar cariño de maneras diferentes; por mostrarme que hay muchos modos de ser independiente y aun así estar para la familia, eres una mujer muy bella que lo complementa con una gran cantidad de inteligencia. Te amo.

Elizabeth Juárez Reyes, mi chica alegre. Gracias por escucharme, por los consejos, por tanto y tanto apoyo, por compartir todo conmigo, por la confianza; eres una guerrera, una mujer tan excepcional tan pura que tan solo presenciar te me genera alegría y amor. Admiro mucho tu vida y aprecio mucho tu existencia. Eres la más preciosa y entusiasta. Te amo.

Marilu Juárez Reyes, es difícil expresarte todo; pero gracias por la confianza por ser una hermana tan especial, tan decidida, por mostrarnos que hay muchas formas de hacer lo que se desea y disfrutarlo, por tanto amor expresado en innumerables formas desde un regaño hasta el más cálido abrazo, por enseñarme a amar lo que hago y poner el ejemplo de transformación a nivel personal y profesional, gracias por las tardes, por las risas, por todo. Te amo.

## **A mis sobrinos**

Karla Vanesa García Juárez, mi niña eres una mujercita tan extraordinaria; agradezco tanto ser testigo de tu crecimiento y cambio diario, es difícil explicar el amor que se siente hacia un ser más "pequeñito" pero te roban el corazón y vaya que lo has hecho bien. Gracias por apoyarme tanto. Te amo bebé.

Oscar Uriel García Juárez, el varón más gentil, que lindo es ver que creces en todos los aspectos pequeño; tu eres un ejemplo de alegría y amor, no sabes el orgullo que me da ser tu tía porque tienes esa chispa de valentía tan peculiar que me hace tan feliz. Gracias por las risas y por los abrazos. Te amo mucho bebé.

## **A mi tía y mi primo**

Josefina Peña Arciga; por ser la tía más querendona y alegre y siempre dar buenos y reconfortantes abrazos y demostraciones de cariño a pesar de todo. La amo mucho Tía.

A Jorge Juárez Peña; mi mejor amigo de la infancia. Gracias primito por tantas risas y demostraciones de afecto, es grandioso que existas. Te quiero mucho.

## **Al Atletismo**

Este deporte ha sido una razón, un motor; me enseñó mucho acerca de mí y le estaré eternamente agradecida...

### **A mi entrenador**

Flavio Camacho, gracias profesor por enseñarme a ser comprometida y disciplinada; por alentarme a no darme por vencida, por estar ahí cada día y mostrarme que el amor por lo que uno hace es el secreto. De verdad es un ejemplo de lucha y de valentía; porque a pesar de todo siempre ríe e impulsa a seguir. Lo quiero mucho.

### **A mis amigas**

Areli Rojas, Gracias por ser tan linda conmigo siempre eres una chica muy especial que me ayudó mucho a estar bien durante este último periodo. Te quiero.

Brenda, Vero y Crys; Son un ejemplo de éxito, prosperidad y belleza las quiero y admiro como no tienen idea. Gracias por seguir aquí.

Daniela Lecuona; por acompañar mi parte extraña y complementarla de tal forma que me hiciera sentir comprendida. Eres muy linda Dany te quiero muchísimo. Gracias por tanto apoyo siempre.

Griselda Romero; gracias Gris por ser tan valiente y pasiva; y tener la capacidad de transmitirlo, eres muy muy sabia y agradezco mucho conocerte; el apoyo que me brindas es de lo más bello que me han dado. Muchas Gracias, te quiero mucho.

Guille una de mis personas favoritas en el mundo, aunque un poquito lejos siempre ahí, te quiero demasiado, hermosa. Eres la amiga más leal tierna y valiente. Gracias, por tanto. Te admiro mucho.

Karen Aldana; eres una niña que a pesar de todo sigue adelante y lucha por lo que quiere sin una aparente derrota agradezco mucho tu apoyo y tu valentía. Te quiero mucho.

Karen Blancas; sin ti quizá esta tesis no se hubiera realizado, me alentaste y me ayudaste en momentos clave, eres una persona bien especial y estoy muy agradecida de que compartas tiempo y experiencias conmigo. Te quiero mucho.

**Con todo mi cariño.**

# Índice.

<b>Resumen.....</b>	<b>1</b>
<b>Introducción.....</b>	<b>2</b>
<b>Micotoxinas.....</b>	<b>2</b>
Historia.....	4
Tipos de Micotoxinas.....	5
Factores que afectan la producción de micotoxinas.....	6
Alternativas de Manejo.....	7
<b>Hongos productores de micotoxinas.....</b>	<b>7</b>
Principales géneros.....	8
<i>Aspergillus</i> .....	10
<i>Penicillium</i> .....	10
<b>Problemática, daños e importancia.....</b>	<b>10</b>
<b>Ocratoxina A.....</b>	<b>11</b>
Historia.....	11
Generalidades.....	11
Estructura química.....	12
Mecanismo de acción.....	13
<b>Legislación.....</b>	<b>14</b>
<b>Aluminosilicatos.....</b>	<b>16</b>
Estructura.....	16
Bentonita.....	19
Zeolita.....	20
<b>Adsorción.....</b>	<b>22</b>
Isotermas de Adsorción.....	24
Tipos de Isotherma.....	24
<b>Modelos de adsorción.....</b>	<b>25</b>
Modelo de Langmuir.....	26
<b>Antecedentes.....</b>	<b>30</b>
<b>Justificación.....</b>	<b>31</b>
<b>Objetivo general.....</b>	<b>32</b>

Objetivos particulares .....	32
<b>Materiales y Métodos.</b> .....	33
Homoinización .....	33
Modificación seca. ....	33
Capacidad de Intercambio Catiónico.....	34
Espectrometría de Energía Dispersiva (Microanálisis de Rayos X) .....	35
Capacidad de adsorción.....	35
<b>Modelo Experimental.</b> .....	37
<b>Resultados y Discusión.</b> .....	38
<b>Caracterización de Materiales.</b> .....	38
Composición Química.....	38
Estudio Microestructural.....	40
<b>Adsorción de Azul de Metileno.</b> .....	43
Isotermas de Adsorción.....	43
Efecto del modificador sobre los sitios. ....	44
<b>Adsorción de OTA.</b> .....	47
Isotermas de Adsorción.....	47
Concentración y porcentajes de adsorción.....	48
Efecto del modificador sobre la Adsorción de OTA. ....	49
<b>Conclusiones</b> .....	52
<b>Bibliografía</b> .....	53

## Resumen.

Las micotoxinas y en particular la Ocratoxina A (OTA), representan un riesgo de salud pública, por lo cual, se requieren alternativas de manejo para la prevención de los síndromes de intoxicación que provocan. Tomando en cuenta lo anterior, el objetivo del presente trabajo fue Contribuir al conocimiento de proceso de adsorción de OTA con aluminosilicatos modificados químicamente. Los aluminosilicatos empleados en este trabajo fueron zeolita y bentonita, los cuales se modificaron mediante un proceso triboquímico, empleando los catiónes orgánicos de longitud de cadena hidrocarbonada creciente, Bromuro de mistriltrimetril amonio (BMTA, C14), Bromuro de cetiltrimetril amonio (BCTM, C16) y Cloruro de bencildimetilesteril amonio (CBDA, C18). Para la caracterización de los materiales modificados se realizó un análisis de composición elemental mediante la técnica de Fluorescencia de Rayos X y Microscopia Electrónica de Barrido. Adicionalmente, se determinó la capacidad de intercambio catiónico mediante azul de metileno y la adsorción de OTA, aplicando un estudio de adsorción *in vitro* al equilibrio y cuantificando la OTA residual por Cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC). Los datos de adsorción obtenidos fueron analizados mediante el modelo de adsorción isotermal de Langmuir. Los resultados obtenidos de la composición química y del análisis microestructural permitieron confirmar la identidad mineral de la zeolita y bentonita, así mismo, se determinó que el proceso de homoionización incrementa significativamente el contenido de sodio en sustitución del calcio en zeolita y bentonita. Adicionalmente, se establece que adsorción de OTA en aluminosilicatos no se ajusta al modelo isotermal de Lagmuir y por tanto el parámetro de eficiencia que se determinó fue el porcentaje de adsorción de OTA, en el cual, se observó que la modificación con mayor eficiencia en la adsorción de OTA se obtiene con BMTA, la cual disminuye significativamente a partir de 5000 ppb. Con base en los incrementos de adsorción de OTA registrados en las modificaciones de mayor polaridad (C14), se establece la modificación química y estructural de la zeolita y la bentonita es una estrategia adecuada para el manejo de contaminaciones con OTA.

**Palabras Clave:** Ocratoxina A, zeolita, bentonita, Isotermas.

## Introducción.

### Micotoxinas.

Los hongos simbolizan una de los más grandes patrimonios de biodiversidad por su participación en actividades ecológicas decisivas en todos los ecosistemas, con una amplia variabilidad en morfología y ciclos de vida. (Aguirre *et al.*, 2014) como fuente de contaminación alimentaria datan desde hace 5000 años (Pacín, 1990) debido a la capacidad de producir sustancias que pueden afectar sistemas específicos, son considerados una fuente de generación de tóxicos; dichas sustancias son llamadas micotoxinas y el riesgo de su producción se encuentra latente y es de singular importancia debido a la cantidad de afectaciones que pueden ocasionar; del griego *mikes* y *toxina* que significa hongo y veneno respectivamente son producidas principalmente por hongos filamentosos conocidos como mohos que son descritos como portadores de un micelio verdadero que da pie a su reproducción y a una fase de crecimiento rápido dada por el uso de productos primarios como ácidos nucleicos, proteínas, carbohidratos y lípidos principalmente (Soriano *et al.*,2007)

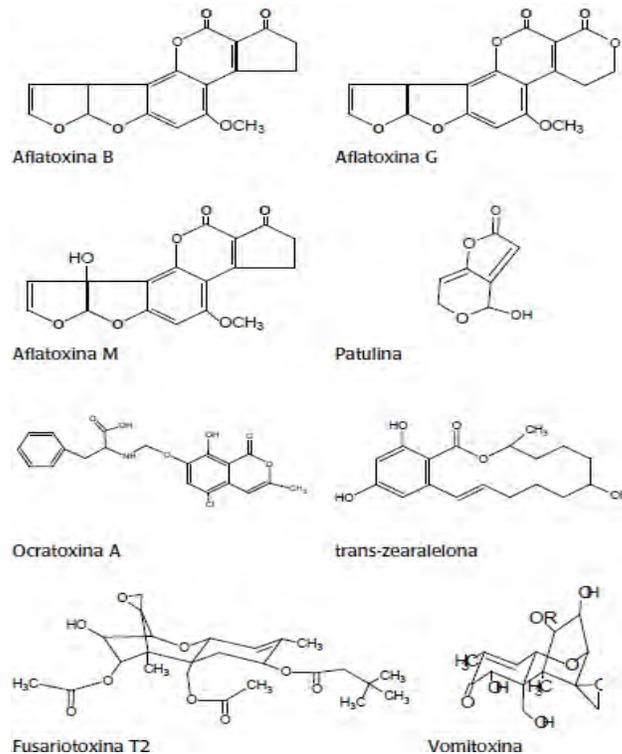


Figura 1. Principales micotoxinas presentes en cereales y piensos (Lindner, 1995)

Las micotoxinas son originadas cuando la fase de crecimiento llega a la etapa final; por lo tanto, participan en las reacciones químicas secundarias y pueden tener efectos patológicos tanto en humanos como en animales, llegando a afectar vías determinadas del organismo (Lara, 2003). Son metabolitos secundarios altamente tóxicos producidos por ciertos hongos que se desarrollan en productos agrícolas y cuya ingestión, inhalación o absorción cutánea reduce la actividad metabólica (Arrollo et al, 2014) y causa resultados tóxicos, en ocasiones carcinógenos en humanos y animales expuestos a ellas.

La presencia de estas micotoxinas en los alimentos puede ser individual o simultánea con otras, lo que puede provocar efectos sinérgicos en su acción sobre el organismo, aumentando así su toxicidad. Elevados niveles de micotoxinas en la dieta pueden causar efectos adversos agudos o crónicos sobre la salud del hombre y una gran variedad de especies animales, afectando a distintos órganos, aparatos o sistemas, especialmente al hígado, riñón, sistema nervioso, endocrino e inmunitario. Los síntomas causados por las micotoxinas suelen ser tan diferentes unos de otros como lo son las propias estructuras químicas de dichas toxinas (Figura 1) (Faustman y Omen, 2005).

La Organización para la Agricultura y la Alimentación (FAO) estima que las micotoxinas afectan a una cuarta parte de los cultivos a nivel mundial, son las sustancias tóxicas o contaminantes que mayor número de notificaciones presentan, seguidos por los de origen biológico y los plaguicidas. Esto ocasiona importantes pérdidas económicas debido a sus efectos sobre la salud de las personas, la productividad de los animales y el comercio de granos nacional e internacional (Arrollo *et al.*, 2014).

Debido a que las micotoxinas representan un grupo diverso de sustancias químicas que pueden presentar en diversos alimentos de origen vegetal; también pueden encontrarse en productos derivados de animales que consumen alimentos contaminados (Curtisy Barnes, 1999), ya que son compuestos ubicuos que difieren en sus propiedades químicas, biológicas y toxicológicas y son capaces de permanecer en organismos aún después de la ingesta. Su daño se clasifica según la fuente de procedencia directa o indirecta. Esta clasificación se da respecto al tipo de ingesta. Una micotoxicosis primaria (contaminación directa) se produce al consumir vegetales contaminados, y secundaria (contaminación indirecta) al ingerir carne o leche de animales que comieron forrajes con micotoxinas (Duarte-Voguel y Villamil-Jiménez, 2006). Las micotoxicosis son intoxicaciones causadas

por ingestión de alimentos contaminados con micotoxinas que determinan distintos cuadros clínicos y patológicos en los animales y en el hombre (César, 2002).

Suelen encontrarse en una gran variedad de productos agrícolas, y son los contaminantes naturales de los alimentos más extendidos a nivel mundial (Mendez y Moreno, 2009). Se estima que el 25% de la producción mundial de cereales se encuentra contaminada (Betina, 1984). Los efectos deletéreos de las micotoxinas se pueden observar a diferentes niveles del metabolismo y la fisiología de los animales. El grado del daño depende de las micotoxinas involucradas, del nivel de contaminación del alimento y del tiempo en que se ha consumido. La presencia del moho no implica la producción de la micotoxina ya que, más allá de la capacidad genética del hongo, es necesario que ciertos condicionantes sean satisfechos para que se produzca micotoxina (Espindola, 2006). Puesto que son originadas cuando la fase de crecimiento llega a la etapa final, se asocian con la etapa de diferenciación y esporulación, generalmente son moléculas “pequeñas” ( $P_m \leq 700$ ), que regularmente se originan en la ruta policetónica; sin embargo, existen otras rutas biosintéticas más complejas y es justo esta complejidad la que reduce el número de especies fúngicas que pueden sintetizar una misma micotoxina (Soriano, 2007).

La contaminación con micotoxinas está estrechamente relacionada con el almacenamiento de productos alimenticios; puesto que estas condiciones son ideales para que surja el crecimiento del moho y se cree estrés por el ambiente presente y por lo tanto la producción de metabolitos secundarios (micotoxinas) de parte de los hongos no se hace esperar (Moss, 2002).

## **Historia.**

El daño que producen estos organismos se hizo notorio hasta la época de los 60 cuando comenzaron los estudios de los hongos como tóxicos, la razón fue una intoxicación masiva que provocó la muerte de 100.000 pavos, y que se encontró asociada a una contaminación por estos. (Almudena y Lizaso, 2011).

Han estado presentes desde la antigüedad y aunque su registro no se ha esclarecido se creen responsables de algunos hechos relevantes como el ergotismo en Europa llamado el Fuego de San Antonio, debido al consumo de pan de centeno, se cree contaminado por toxinas del hongo *Claviceps* que al encontrarse en estado de resistencia reside en las espigas de centeno y comienza el ciclo

cuando estas caen al suelo y tiempo más tarde da lugar a la formación de ascosporas en las flores colonizando los ovarios y da paso a una masa alargada y ennegrecida a esta masa se le llama cornezuelo (Smith, 1991).

Aunado a este hecho se hizo énfasis en los hábitats o sustratos que favorecieran el crecimiento de hongos candidatos a producir sustancias tóxicas. Los resultados arrojaron que existen especies de hongos las cuales pueden desarrollarse sobre alimentos y forrajes durante el proceso de cultivo, recolección y especialmente durante el almacenamiento (Quiroga, 2007).

## **Tipos de Micotoxinas.**

En la actualidad hay una serie de micotoxinas conocidas de muy diferentes estructuras químicas y diferentes modos de acción en los seres vivos, siendo las principales las de origen alimentario, de producción pecuaria y de interés para la salud pública se encuentran aflatoxinas (AF), **ocratoxina A (OTA)**, citrinina (CIT), deoxivalenol (DON), zearalenona (ZEA), toxina T2 (T2) y otros tricotecenos (Betina, 1994, D' melo JP, 1999 en Flores *et al.*, 2006). Estas son producidas principalmente por hongos de los géneros *Aspergillus*, *Fusarium* y *Penicillium* (Wu *et al.*, 2014), que comúnmente infectan cultivos alimentarios (Tabla 1).

**Tabla 1. Se presentan las principales micotoxinas, cepas productoras y el ambiente en donde se desarrollan (Mallmann *et al.*, 2006).**

Micotoxina	Principales Hongos productores	Alimentos más propensos a la contaminación	Principales factores de producción.
Aflatoxinas	<i>Aspergillus flavus</i> y <i>A. parasiticus</i>	Maní, castañas, nueces.	Almacenamiento en condiciones inadecuadas.
Zearalenona	<i>Fusarium</i>	Maíz, cereales de invierno	Bajas temperaturas asociadas a alta humedad
Fumonisinias	<i>Fusarium</i>	Maíz, cereales de invierno	Estación seca seguida de alta humedad y temperaturas moderadas
Tricotecenos	<i>Fusarium</i>	Maíz, cereales de invierno	Bajas temperaturas, alta humedad y problemas de almacenamiento.
Ocratoxina A	<i>Aspergillus</i> y <i>Penicillium</i>	Maíz y granos almacenados	Deficiencias de almacenamiento.
Deoxivalenol	<i>Fusarium graminearum</i>	Cereales y derivados	Estación seca, alta humedad.

Citrinina	<i>Aspergillus</i> , <i>Penicilium</i> y <i>Monascus</i>	Cereales, arroz rojo, frutas y quesos	Humedad y almacenamiento.
-----------	--	--	---------------------------

La investigación de las micotoxinas en los alimentos ha permitido la identificación de poco más de 100 hongos micotoxigénicos (Wang y Groopman, 1999) y más de 400 micotoxinas han sido caracterizadas mostrando una gran diversidad en sus conformaciones y actividad biológica. Existen múltiples familias de micotoxinas, incluyendo policétidos, derivados de aminoácidos, péptidos, y terpenoides (Bhatnagar *et al.*, 2001).

Aunado a la peligrosidad que representan estas sustancias es de vital importancia su estudio para contrarrestar sus efectos; en este trabajo la micotoxina Ochratoxin A (OTA) es un candidato debido que se encuentra en el grupo de las micotoxinas con alcances de afección importantes, tanto en humanos como en animales, puesto que se encuentra en el grupo de micotoxina se define como un metabolito secundario producido naturalmente por *Aspergillus ochraceus*, *Penicillium verrucosum* y *Aspergillus*. Estas especies son capaces de crecer en diversos sustratos sometidos a diferentes condiciones, ha sido reportada en cereales y sus derivados así como las especias, aceitunas negras de mesa, aceite de oliva y los derivados de la carne de porcino, así como los productos de legumbres, café, cerveza y zumo de uva. La OTA ha sido descrita como nefrotóxica, carcinogénica, teratogénica, inmunotóxica y hepatotóxica para varias especies de animales. También se considera responsable de la nefropatía endémica de los Balcanes y tumores uroteliales en humanos. Con respecto a los estudios en animales y estudios epidemiológicos en humanos, la OTA ha sido clasificada como un posible carcinógeno humano (Grupo 2B) por el IARC (Karbancioglu-Guler y Heperkan, 2008)

### **Factores que afectan la producción de micotoxinas.**

Es complicado prevenir el riesgo de contaminación, ya que viene seguido de una serie de factores y procesos que lo acompañan; dentro de los factores condicionantes se encuentran: factores físicos (Humedad, agua disponible, temperatura e Integridad física de los granos), factores químicos (pH, composición del sustrato, nutrientes minerales, potencial de oxi-reducción) y factores biológicos (presencia de invertebrados y zonas de microflora) (Gimeno y Martins, 2003). Pueden propiciar la producción de micotoxinas. Estrechamente relacionado se encuentra el proceso al que son sometidos como es el cultivo, la recolección, el almacenamiento y transporte. Otros factores son geográficos y estacionales (Figura 2). (Hussein y Brasel, 2001).

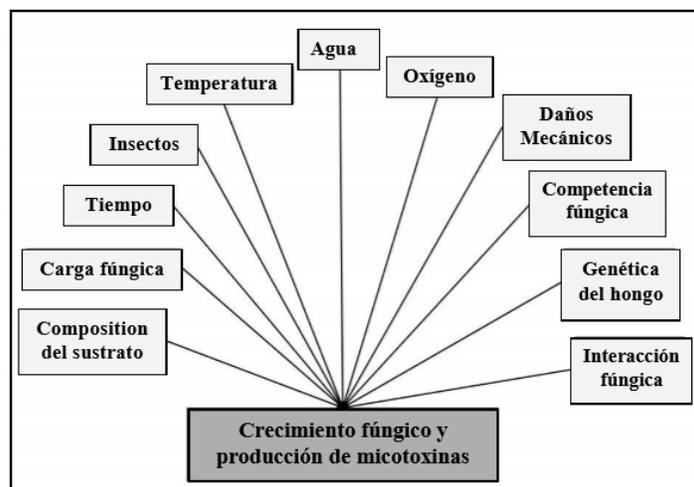


Figura 2. Principales factores biológicos por los cuales puede ser afectada la producción de micotoxinas.

### Alternativas de Manejo.

Como alternativa a esta problemática se consideran el grupo de minerales conocidos como arcillas por poseer importantes propiedades fisicoquímicas. Como son; su pequeño tamaño de partícula (inferior a 2 mm), su morfología laminar (filosilicatos) y las sustituciones isomórficas, que dan lugar a la aparición de carga en las láminas y a la presencia de cationes débilmente ligados en el espacio interlaminar (Bravo, 2004).

Como consecuencia de estos factores, presentan un valor elevado del área superficial y una gran cantidad de superficie activa, con enlaces no saturados. Por ello pueden interaccionar con muy diversas sustancias, en especial compuestos polares como son algunas micotoxinas a esta propiedad se la conoce como capacidad de intercambio, y es ideal para la descontaminación de granos y forrajes, participando como alternativa de manejo a las micotoxinas.

### Hongos productores de micotoxinas

Los hongos son seres de importante relevancia en procesos esenciales de la vida, sin embargo, como todo organismo es necesario que busque la manera de subsistir a condiciones adversas, produciendo sustancias que pueden perjudicar a los miembros que los rodean; teniendo un alcance de singular

afectación hacia organismos relacionados con ellos. Adicionalmente, es importante resaltar que, debido a su relevancia en procesos necesarios para muchos de los seres existentes, es pertinente pensar y sobre todo relacionar la gran cantidad de afectaciones que pueden producir. Como singular especie a la que pertenecemos, nos inquieta entonces el daño que llega hasta nosotros a raíz de vectores a los que estamos estrechamente relacionados.

“Los organismos incluidos en la categoría de hongos son tan diversos que es difícil dar una diagnosis diferencial concisa, pero pueden ser descritos como organismos, en su mayoría, filamentosos con crecimiento apical, eucarióticos, aclorófilos, heterótrofos por absorción, con reproducción asexual y sexual por medio de esporas, y con pared celular principalmente constituida por quitina o celulosa” (Herrera y Ulloa, 1999).

Dentro de esta clasificación de hongos podemos encontrar levaduras y hongos filamentosos conocidos como mohos, constituidos por un micelio verdadero que da pie a su reproducción y a una fase de crecimiento rápido dada por el uso de productos primarios como ácidos nucleicos, proteínas, carbohidratos y lípidos principalmente (Soriano,2007). Sin embargo, estos hongos crecen en diversos sustratos generando el deterioro de los mismos, para su prevalencia hacen uso de su metabolismo secundario, produciendo antibióticos que los protegen, pero que pueden ser patógenos para plantas como para animales. (Carrillo *et al.*, 2007). La activación de este recurso es indicador de estrés y dicho estrés es la característica de no sólo producción de antibióticos, sino de una serie de sustancias con las cuales el hongo protege su vida y activa procesos que lo benefician, pero pueden perjudicar a los organismos que los rodean.

## **Principales géneros.**

A lo largo de la historia los hongos se han asociado con patologías humanas y animales; la curiosidad de los seres humanos lo llevó a descubrir en una serie de acontecimientos a los principales protagonistas. Es así como Coronel en 1966 demostró la existencia de diferentes especies de hongos atmosféricos su importancia de actuar provocando numerosos y variados estados de sensibilidad en el organismo humano. En esta investigación se encontró la presencia de 31 géneros diferentes, siendo los más frecuentes *Aspergillus* (18,3%), *Penicillium* (14,4%), *Hormodendrum* (13,4%), *Aureobasidium* (*Pullularia*) (9,1%), y *Oospora Fusarium*, *Curvularia*, *Alternaria*, entre otros. (Lazo y Sierra, 2008).

Posteriormente, estos géneros se encontraron asociados a contaminación en áreas quirúrgicas de algunos hospitales (Cornejo, 1976) Con estos resultados no tardó en llegar la información que ahora conocemos y es que estos géneros estaban asociados a las patologías debido a que son los principales productores de micotoxinas.

Los hongos productores de micotoxinas pueden clasificarse en hongos de campo o de almacenamiento. Los hongos de campo, como especies de *Fusarium*, producen micotoxinas en los cultivos en el campo, mientras que los hongos *Aspergillus* y especies de *Penicillium*, producen micotoxinas en los cultivos después de la cosecha. (Lazo y Sierra, 2008)

Los hongos comúnmente adquiridos en el campo son *Alternaria*, algunos *Aspergillus*, *Cladosporium*, *Epicoccum*, *Fusarium*, *Verticillium*, además de otros fitopatógenos, las especies difieren según el vegetal, el clima, la región geográfica etc. Para crecer requieren generalmente una humedad relativa entre el 90 y 100% y un contenido de agua en los granos de 22 a 23%, con un amplio rango de temperatura entre 0 y 30°C, aunque algunos pueden desarrollarse a 35°C o más. (Beuchat *et al.*, 1987) Las micotoxinas son sustancias producidas por ciertos hongos pertenecientes principalmente a los géneros *Aspergillus*, *Fusarium* y *Penicillium* (Tabla2).

**Tabla 2. Principales géneros de hongos productores de micotoxina.**

Hongo	Toxina
<i>Aspergillus</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Aflatoxinas</li> <li>• Sterigmatocistina</li> <li>• <b>Ocratoxina A</b></li> </ul>
<i>Fusarium</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tricotecenos (DON, nivalenol, toxina T2, DAS)</li> <li>• Zearalenonas</li> <li>• Fumonisinias</li> <li>• Fusaria</li> <li>• Moniliformina</li> </ul>
<i>Penicillium</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Patulina</li> <li>• Citrina</li> <li>• <b>Ocratoxina A</b></li> </ul>
<i>Claviceps</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Alcaloides</li> </ul>

La investigación de las micotoxinas en los alimentos ha permitido la identificación de poco más de 100 hongos micotoxigénicos (Wang y Groopman, 1999) y más de 400 micotoxinas han sido caracterizadas mostrando una gran diversidad en sus estructuras químicas y actividad biológica. Existen múltiples familias de micotoxinas, incluyendo policétidos, derivados de aminoácidos, péptidos, y terpenoides (Bhatnagar *et al.*, 2001). Sin embargo, el estudio de las mismas se encuentra delimitado en límites de daño.

### ***Aspergillus.***

Dentro de esta categorización el género *Aspergillus*, es de los más abundantes en la naturaleza y puede encontrarse en numerosos ambientes, es considerado un contaminante habitual de alimentos almacenados (granos y cereales). Son hongos filamentosos, hialinos, saprofitos, ubicuos, pertenecientes al phylum *Ascomicota*. Su hábitat natural es el suelo, este moho está formado por hifas hialinas y tienen reproducción sexual (con formación de ascosporas en el interior de las ascas) y reproducción asexual (con formación de conidios). *Aspergillus* requiere de una humedad relativa entre el 70 y 90 %, contenido de agua en la semilla entre 15 y 20 % y un rango de temperatura amplio (0 a 45 °C) cuyas condiciones óptimas para la producción de micotoxinas son 25 °C y una humedad relativa del 95 %. Las principales toxinas producidas por este género de mohos son las aflatoxinas y ocratoxinas . (Gimeneo y Martins, 2003) (Klich, 2002), (Serrano-Coll y Cordoba-Castro,2015).

### ***Penicillium.***

Los miembros del género *Penicillium* producen una gran cantidad de metabolitos. La especie *P. verrucosum* produce principalmente la micotoxina Ocratoxina A, se encuentra principalmente en alimentos almacenados, cereales, pan, cerveza y productos derivados del queso. La temperatura óptima para la producción de micotoxina es de 4 a 31°C. (Soriano *et al.*, 2007).

### **Problemática, daños e importancia.**

La principal ingesta de tóxicos se da por vía dietética, su importancia depende de la cantidad total de tóxico ingerido y la su proporción disponible para el organismo a esta última característica se le llama

biodisponibilidad proveniente de la fuente de procedencia. La seguridad alimentaria es una de las grandes preocupaciones de la sociedad actual, las enfermedades transmitidas por los alimentos siguen siendo una de las principales preocupaciones en lo que respecta a salud pública. Las exigencias actuales de seguridad en todos los campos obligan a evaluar los niveles de riesgo que para el hombre y el medio ambiente puede presentar un determinado producto (Coeman y Repetto, 1997). Desde el punto de vista de toxicología alimentaria, la contaminación de productos se circunscribe a la presencia de sustancias químicas con potencial tóxico que pueden ser responsables de efectos agudos, crónicos o cancerígenos en el consumidor (Miller, 1991; Koeman, 1996).

En la naturaleza existen muchas sustancias de carácter tóxico que pueden estar presentes en alimentos y son capaces de producir efectos perjudiciales para la salud. En algunos casos sus efectos tóxicos son a causa de alcanzar concentraciones elevadas respecto a las que normalmente existen en dichos alimentos. (Pla,2006). Una adición reciente al campo de la toxicología es la aplicación de la disciplina a la evaluación de seguridad y valoración de riesgo (Curtis y Barnes, 1999)

## **Ocratoxina A**

### **Historia.**

Detectada por primera vez en muestras de maíz africanas, es considerada un metabolito secundario tóxico producido por especies de hongos filamentosos superiores de los géneros *Penicillium* y *Aspergillus*, capaces de crecer sobre una amplia gama de sustratos orgánicos. Esta micotoxina está relacionada con la etiología de una nefropatía que es endémica de la zona de los Balcanes, es una enfermedad crónica y progresiva y fue reportada como la causa del 11% de las enfermedades primarias diagnosticadas en la antigua Yugoslavia (Soriano,2007).

Ocratoxina A fue identificada durante la detección de la toxicidad de *Aspergillus ochraceus*, de ahí su nombre, en ese momento no había conexión entre patología humana o animal, posteriormente fue probado que esta especie no es su principal productor si no *Penicillium verrucosum* (Pacín, 1990).

### **Generalidades.**

La ocratoxina A (OTA) es una micotoxina producida por 4 hongos filamentosos superiores: *Aspergillus carbonarius*, *Aspergillus ochraceus*, *Aspergillus westerdijkiae* y *Penicillium verrucosum* (Orozco-Ubidia, 2014), fue descubierta por Van der Merwe en 1965.

## Estructura química.

En cuanto a la descripción química Ocratoxina A (OTA) ( $C_{20}H_{18}O_6NCl$ ) es una molécula formada por un anillo de 3,4- dihidro metil isocumarina unido, por medio de su grupo carboxilo y través de un enlace tipo amida, a una molécula de fenilalanina (Figura 3). Es muy estable, incolora, soluble en disolventes orgánicos polares, poco soluble en agua, con características de ácido débil y capaz de emitir fluorescencia al ser excitada con luz ultravioleta. (Ravelo *et al.*, 2011)

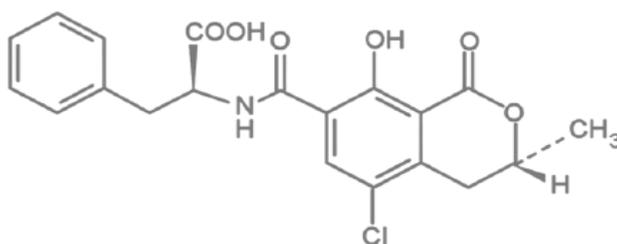
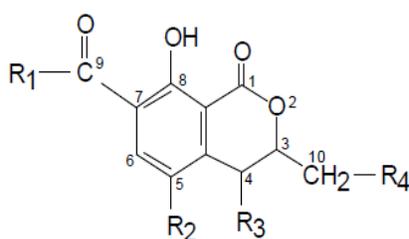


Figura 3. Estructura química de Ocratoxina A

La OTA es parte de una familia de compuestos con estructura similar, algunos de los cuales son producidos por las mismas especies fúngicas. Estos análogos estructurales de la OTA pueden ser metabolitos naturales o compuestos sintetizados “de novo” para la realización de estudios de estructura-actividad (Arbillaga *et al.*, 2004). Existen otros compuestos análogos a OTA difieren en estructura, como Ocratoxina B por la falta de un átomo de cloro, también existe Ocratoxina C, alfa y beta estas dos últimas son productos del hidrolisis de Ocratoxina A y B respectivamente, puesto que no poseen molécula de fenilalanina no son tóxicas. (Figura 4)



Abreviatura	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>
OTA	Ph-CH <sub>2</sub> CH(COOH)NH	Cl	H	H
OTB	Ph-CH <sub>2</sub> CH(COOH)NH	H	H	H
OTC	Ph-CH <sub>2</sub> CH(COOEt)NH	Cl	H	H

Figura 4. Ocratoxina A y Análogos estructurales (López, 2000)

## **Mecanismo de acción.**

La biodisponibilidad de OTA es superior a 50% en mamíferos. Las especies más sensibles que son perros, cerdos y pollos pueden presentar sintomatología aguda, la cual es rara en humanos, esta consiste en hemorragias multifocales en los principales órganos y trombos de fibrina en bazo, cerebro, hígado, riñón y corazón, así como nefrosis y necrosis hepática en el tejido linfoide. Su consumo recurrente puede causar nefropatía intersticial en pollos y cerdos provocando pérdidas económicas (López *et al*, 2000).

Esta toxina inhibe de manera competitiva a la tRNA fenilalanina sintetasa, lo que trae como consecuencias la inhibición de la síntesis de proteínas en realidad la fenilalanina es mucho más afín a la enzima, sin embargo, un acumulo de OTA puede ser peligroso debido a que la fenilalanina no es tan abundante y si OTA la rebasa en proporción su daño incrementa.

Una vez ingerida, esta micotoxina se absorbe casi por completo en el tracto gastrointestinal y alcanza rápidamente la circulación general. Aunque la ingesta de OTA a través del consumo de alimentos contaminados no sea elevada, los parámetros toxicocinéticos y la capacidad de unirse a proteínas plasmáticas, principalmente albúmina, contribuyen a la larga vida media de esta micotoxina, aumentando así su potencial tóxico.

Los vectores principales para su ingestión son los alimentos y está directamente asociado con un vector puesto que ha permitido la inserción de la micotoxina con un receptor biológico. En lo que respecta a los receptores humanos y animales, éstos se ubican principalmente en la mucosa intestinal, sobre todo si es liposoluble y se fijan por enlaces más menos fuertes con diversos receptores de los órganos como hígado riñón, el tejido adiposo y el sistema nervioso. La valoración del efecto tóxico de las micotoxinas va directamente relacionada con el estado fisicoquímico de las mismas (Derache y Derache, 1990).

Se han realizado estudios que demuestran la formación de adúctos en riñón y vejiga urinaria, los cuales son daños relacionados directamente con el ADN, sin embargo, aún no están bien dilucidados.

Dentro de las razones por las que esta micotoxina se considera tóxica son la detención de la síntesis proteica (Duarte y Villamil Jiménez, 2006) y de su categorización como posible carcinógeno que se

posiciona en el grupo 2B por la Agencia Internacional de Investigación contra el Cáncer (IARC); por producir tumores renales en animales de experimentación (López, 2000). El órgano diana de Ocratoxina A es el riñón, aún se desconoce si su mecanismo de acción es genético o epigenético, los primeros estudios que se realizaron para comprobar si Ocratoxina era mutagénica se hicieron en bacterias y resultaron negativos posteriormente se comprobó la formación de aductos en hígado y vejiga.

Los daños que puede producir son nefrotóxico, teratogénico, inmunotóxico y genotóxico (Abarca, *et al.*, 2000). OTA presenta una alta afinidad por las proteínas plasmáticas, lo que le permite estar presente en varios sitios de importancia de los que encontramos; riñón, hígado, músculo y grasa. En donde se encuentran las concentraciones más altas y de mayor actividad metabólica. La OTA se absorbe en el tracto gastrointestinal, y pasa a la circulación sistémica, detectándose en sangre y tejidos (Revelo *et al.*, 2011).

En cuanto a productos de consumo humano que pueden contaminarse con esta micotoxina se encuentran cereales, café, vino, jugo de uva y cerveza. Los cereales, en humanos, y los forrajes, en animales, constituyen las principales fuentes de exposición alimentaria, aunque también pueden encontrarse niveles notables de contaminación en otros alimentos. Los granos de café verde, la carne y sus derivados, las uvas, el vino, las pasas e higos secos, el chocolate, las legumbres, la cerveza y las especias, constituyen fuentes dietéticas a considerar sólo en caso de altas ingestas. Otras fuentes no convencionales de OTA son el té, las infusiones, el regaliz, el aceite de oliva y los alimentos infantiles a base de cereales. (Revelo *et al.*, 2011).

## **Legislación**

En los últimos años se ha establecido un sistema de regulación para controlar los niveles máximos autorizados de micotoxina en diversos sitios, bajo el objetivo de salvaguardar la salud e intereses económicos de sectores involucrados. (Denlí y Pérez, 2007). Fijar reglamentos representa un reto, sin embargo a lo largo de los años se han tenido cada vez más consideraciones acerca de la inocuidad alimentaria, lo cual demuestra el avance de la información y el uso de la misma.

En particular sobre OTA se han evaluado los datos conocidos de exposición a través de la dieta y con ello se establecieron valores de ingesta diaria admisible (IDA, Tabla 3). Dentro de dicha reglamentación

hubo una secuencia de eventos en la historia y por supuesto trajo consigo modificaciones importantes según el daño registrado con el avance de la investigación sobre esta molécula.

**Tabla 3. Presenta la serie de reglamentaciones importantes que han surgido alrededor de OTA según los daños registrados en humanos.**

AÑO	Dependencia	IDA		Consumo semanal admisible	Causa
1991	Comisión mixta FAO/WHO de expertos sobre aditivos alimentarios.	16 ng/kg de pc		112 ng/kg de pc	Evaluación en el efecto nefrotóxico observado en cerdos.
1995	Comisión mixta FAO/WHO de expertos sobre aditivos alimentarios.	14 ng/kg de pc		100 ng/kg de pc	Efecto nefrotóxico
1989 y 1996	Autoridades canadienses	1,2-5,7 ng/kg de pc		8.4-39 ng/kg de pc	Propiedades carcinógenas.
1998	Comité Científico de la Comisión Europea sobre alimentación humana	inferior a 5 ng/kg de pc		35 ng/kg de pc	Potencial genotóxico y sus mecanismos de acción como carcinógeno.
2002	Comisión Europea, reglamento (CE) n° 472/2002	5 µg/kg	Cereales en grano sin transformar (incluido, arroz sin transformar y el alforfón o trigo negro)	35 µg/kg	Todas las anteriores.
		3 µg/kg	productos derivados de los cereales (incluidos los productos transformados a base de cereales y los cereales en grano destinados al consumo humano directo)	21 µg/kg	
		10 µg/kg	para uvas pasas (pasas de Corinto, sultanas y otras variedades de pasas)	70 µg/kg	
		Sin definir	café verde y tostado y productos del café, vino, cerveza, zumo de uva, cacao y productos del cacao		

La Comisión Europea publicó el reglamento (CE) n°472/2002 que hasta ahora es el más actual y por lo tanto ha sido llevada a cabo, sin embargo, aún falta ampliar las regulaciones puesto que hay sesgos significativos. (Véase tabla 3). En México como en un porcentaje importante de América Latina se respeta ésta IDA debido a la información dada por la FAO y por propias investigaciones internas. (WHO/FAO, 2002)

## Aluminosilicatos

### Estructura.

Como una herramienta para combatir a las micotoxinas en los alimentos; se recurre al uso de adsorbentes. Estos consisten básicamente en arcillas de aluminio y silicio combinadas con otros minerales en arreglos tridimensionales. Dichos arreglos forman estructuras con amplia superficie de contacto y porosidad, denominadas aluminosilicatos. (García (a) *et al.*, 2004) Los aluminosilicatos son minerales formados con los tres elementos más abundantes en la corteza terrestre (oxígeno, aluminio y silicio). Se encuentran distribuidos en una gran variedad de familias y composiciones. (Ríos, 2000). Presentan propiedades superficiales que los postulan como candidatos para su utilización en la industria química, entre sus características se encuentran: gran superficie específica, alta estabilidad térmica, capacidad de adsorción y homogeneidad en la distribución de centros. Por tanto, estos materiales ofrecen una amplia gama de posibilidades para el diseño o preparación de catalizadores (Bravo, 2004).

GRUPO			Fórmula silicio-oxígeno	Oxígenos enlazados
1	Tetraedro simple		$\text{SiO}_4$	0
2	Tetraedro doble		$\text{Si}_2\text{O}_7$	1
3	Anillo		$\text{Si}_6\text{O}_{18}$	2
4	Cadena		$\text{SiO}_3$	2
5	Cadena doble		$\text{Si}_4\text{O}_{11}$	2 y 3
6	Hoja		$\text{Si}_2\text{O}_6$	3
7	Red tridimensional		$\text{SiO}_2$	4

**Figura 5. Nivel conformacional y relación entre tetraedros  $\text{SiO}_4$  (Manual de Geología: Mineralogía)**

Los silicatos están formados por cristales regulares tetraédricos con un átomo central de silicio y cuatro vértices de Oxígeno; debido a las cargas de sus elementos es posible anclarse con estructuras similares y formar una red tetraédrica hasta la conformación de redes tridimensionales (Figura 5) con la posibilidad de sustitución de silicio por aluminio, pero este al presentar solo tres cargas negativas

ocasiona la liberación de otra carga en uno de los oxígenos. La complejidad de las estructuras de los silicatos se debe a las muy variadas formas en que se enlazan los grupos tetraedrales compartiendo iones oxígeno. De acuerdo con los resultados experimentales, estos tetraedros se unen entre sí compartiendo oxígenos y forman, dependiendo de su disposición, la gran variedad de especies minerales conocidas (Bosch y Schifter, 1988).

Esta carga puede ser compensada con un catión de Sodio ( $\text{Na}^+$ ) o Potasio ( $\text{K}^+$ ) para lograr neutralizar la estructura. Existe una regla conocida como Regla de Lowenstein: “No es válido enlazar dos tetraedros que tengan un átomo central de aluminio cada uno”. Esto nos indica que dos tetraedros de aluminio sólo pueden enlazarse mediante otro tetraedro intermedio a base de silicio. Dependiendo de este acomodo se clasifica el tipo de mineral formado, debido a que se pueden generar una gama de redes tridimensionales. (Krstic, 2005).

Los empaquetamientos de tetraedros con posibilidad de extensión, formando hojas completas, son conocidos con el nombre de filosilicatos por la formación de estructuras laminares, en este grupo se encuentran los aluminosilicatos (arcillas). Es precisamente la posibilidad de su cambio conformacional lo que les otorga la capacidad de aumentar cargas negativas al intercambiar Silicio por Aluminio y los ha posicionado como candidatos a procesos de intercambio iónico.

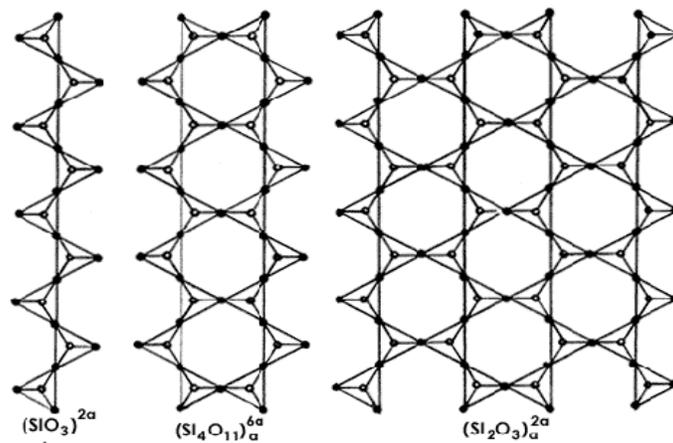


Figura 6. Estructuras laminares de filosilicatos (Krstic, 2005).

Las arcillas constituyen el 70% de la corteza terrestre a parte de su disponibilidad la arcilla obliga a que las reacciones químicas se produzcan en un plano es decir en la capa superficial lo que aporta rapidez.

La estructura de estos silicatos se distingue por dos grupos principales: grupos de sílice tetraédricos y grupos de alúmina octaédricos. Los grupos del mismo tipo están unidos entre sí hexagonalmente formando capas de tetraedros y octaedros. (Figura 7)

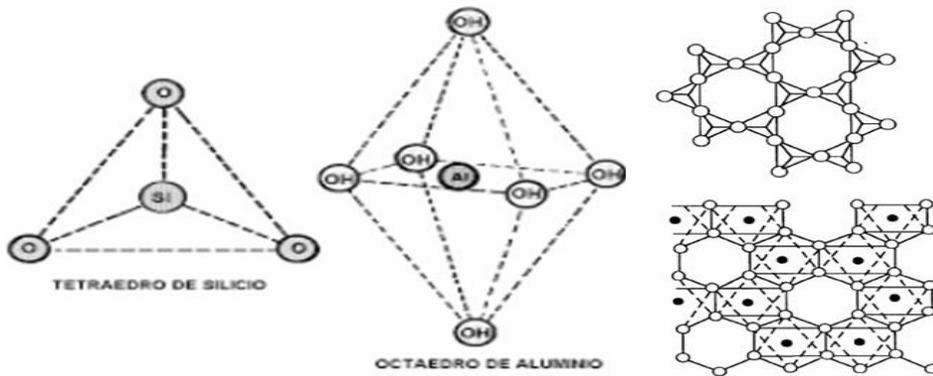


Figura 7. Tetraedro de Silicio y Octaedro de Aluminio y su arreglo conformacional.

La estructura final resulta de la condensación de ambas capas para formar las láminas (Figura 8).

Para ello se comparten los oxígenos apicales de la capa tetraédrica con los oxígenos libres de la octaédrica. Así, los filosilicatos pueden estar formados por dos capas: tetraédrica más octaédrica y se denominan bilaminares, 1:1, ó T:O; o bien por tres capas: una octaédrica y dos tetraédricas, denominándose trilaminares, 2:1 o T:O:T. A la unidad formada por la unión de una capa octaédrica más una o dos tetraédricas se la denomina lámina (Bravo,2004).

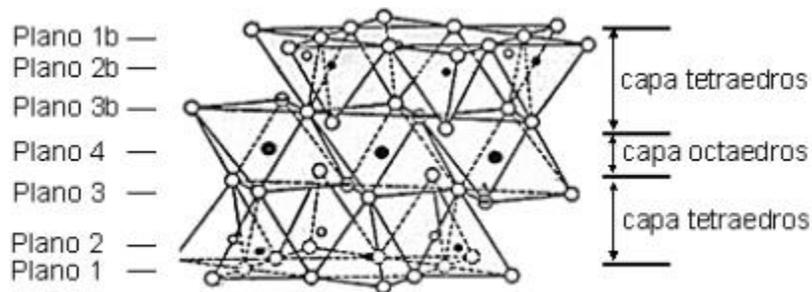


Figura 8. Conformación de Filossilicatos de Arreglo 2:1 ó T:O:T (trilaminar)

Los octaedros se componen por  $Al^{3+}$  o  $Mg^{2+}$  (Figura 9) generalmente situados en el centro. Si el ion es el  $Mg^{2+}$ , se hará una red uniforme sin espacios, lo que dificulta la posibilidad de intercambio por falta iones intercambiables, a esta conformación se le conoce como trioctaédrica, pero si es el  $Al^{3+}$ , debido a su mayor carga, sólo se ocuparán 2/3 de los mismos, dando lugar a la estructura dioctaédrica y es accesible por su porosidad.

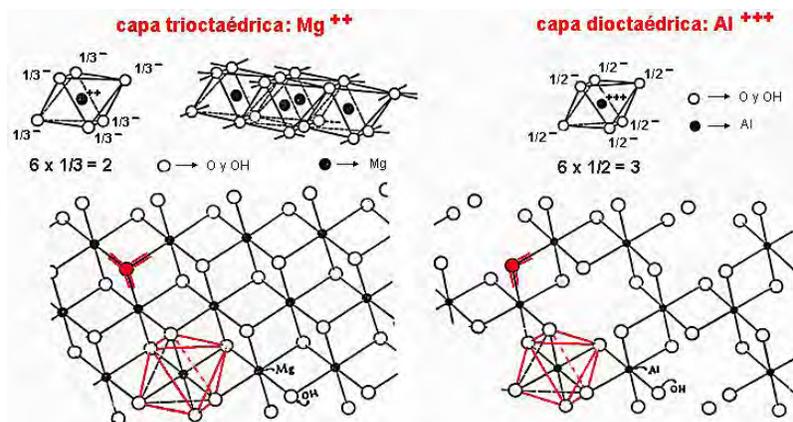


Figura 9. Laminas con diferentes conformaciones, muestran las diferencias dependiendo de los iones sustituyentes.

El Si<sup>4+</sup> y el Al<sup>3+</sup> de la capa tetraédrica y octaédrica respectivamente, pueden ser sustituidos por otros elementos que posean un radio iónico adecuado para adaptarse en la estructura. Este fenómeno, llamado sustitución isomórfica, es responsable de muchas propiedades de los minerales de arcilla.

Así, un catión Si<sup>4+</sup> puede ser reemplazado por un Al<sup>3+</sup>, y un catión Al<sup>3+</sup> por un Mg<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>. Debido a esto, se ha provocado una densidad de carga negativa, compensada por cationes que se encuentran en el espacio interlaminar (cationes de cambio), que son normalmente intercambiables y su número constituye la capacidad de intercambio catiónico (CIC) de una arcilla, lo cual nos da una idea cualitativa y cuantitativa de la tendencia del mineral a la intercalación. Se define como los miliequivalentes (meq) de cationes intercambiables por 100 g de arcilla (Ríos, 2000).

El uso de arcillas naturales como intercambiadores ha sido ampliamente explorado en el pasado y los esfuerzos modernos se basan en el desarrollo de materiales de este tipo modificados mediante diferentes tratamientos, lo que permite aumentar sus capacidades de adsorción y su selectividad, para aumentar la eficiencia de los procesos industriales de remoción de contaminantes (Carriazo *et al.*, 2007)

### Bentonita.

La bentonita pertenece al grupo de las esmectitas y tiene una conformación 2:1 carga por sustitución isomórfica entre 60 y 120 meq/100g y cationes hidratados entre sus láminas (Figura 10).

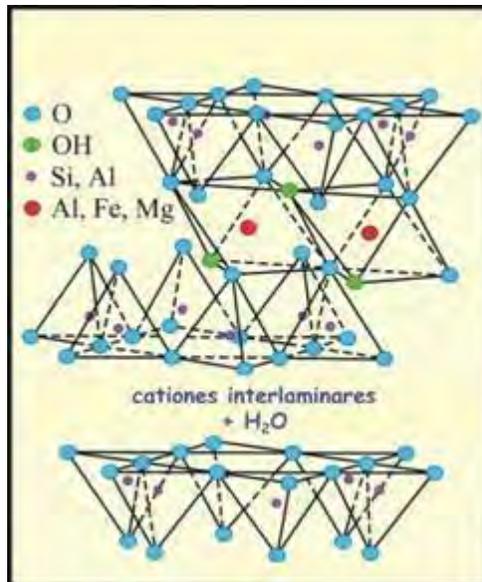


Figura 10. Composición laminar de Bentonita. Las tres capas (tetraédrica, octaédrica y tetraédrica) miden  $9.6 \text{ \AA}$  aproximadamente el espacio interlaminares depende de la hidratación del medio va de  $20$  a  $50 \text{ \AA}$ . Teóricamente al término de cada capa tetraédrica se encuentran  $6 \text{ O}^{-2}$  (aniones intercambiables)

Su estructura suele ser inestable debido a que los  $\text{Si}^{+4}$  de la capa tetraédrica suelen ser sustituidos por  $\text{Al}^{+3}$ , y los aluminios de la capa octaédrica son sustituidos por magnesio o hierro y por lo tanto los cationes de moléculas polares pueden entrar entre las capas y causar expansión.

Las características de las bentonitas, tanto por su composición química, como por su peculiar estructura, permiten su modificación mediante procedimientos más o menos sencillos. Algunos de estos suponen la transformación a estructuras de naturaleza zeolítica y a la intercalación de pilares, generándose así nuevas estructuras cuyas propiedades de textura y estructura difieren respecto a las del material de partida, optimizando las características del material de acuerdo a las necesidades de la aplicación a la que sean destinadas.

## **Zeolita.**

En particular los aluminosilicatos tipo zeolita pertenecen a una familia de materiales microporosos con gran variedad estructural, cuya característica principal es que forman canales tridimensionales de diversas formas. (Carriazo *et al.*, 2007). Se trata de una familia de minerales; son aluminosilicatos hidratados altamente cristalinos que al deshidratarse desarrollan, en el cristal ideal, una estructura porosa con diámetros de poro mínimos o sea de  $2$  a  $12$  angstroms (Tabla 4).

Tabla 4. Características Generales de Zeolita.

Propiedad	Valor
Diámetro de Poro	2 a 12 Å
Diámetro de cavidades	6 a 12 Å
Superficie Interna	500-1000 m <sup>2</sup> /g
Capacidad de intercambio catiónico	0 a 650 meq/100g
Capacidad de adsorción	<0,35 cm <sup>3</sup> /g
Estabilidad Térmica	Desde 200 hasta 100 °C

Por otro lado, las zeolitas son ricas en Al<sup>3+</sup> y por lo tanto han sido estudiadas en la química a lo largo de los años principalmente como adsorbentes y como catalizadores, su estructura las selecciona como susceptibles candidatos a cambios conformacionales, lo que comenzó en 1969 al someterla a vapor de agua a muy altas temperaturas, lo que le confirió mayor estabilidad. (Ríos, 2000)

Este tipo de arreglo le otorga a la zeolita la propiedad de absorber selectivamente moléculas en base a su tamaño, por esta razón son consideradas como tamices moleculares (Figura 11).

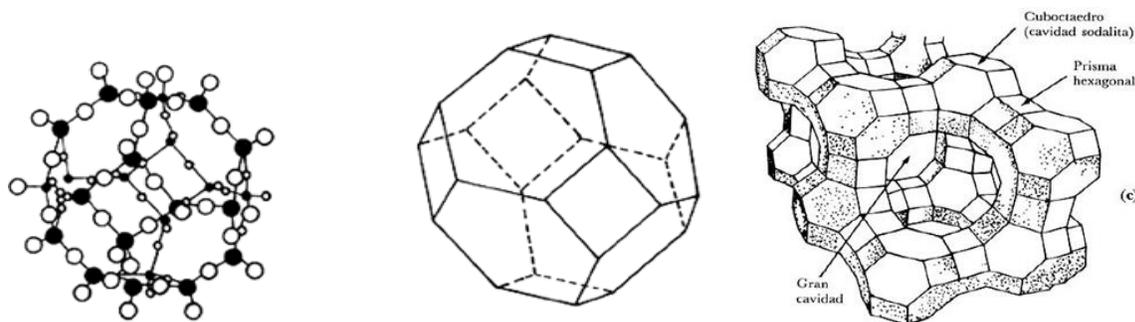


Figura 11. Cuboctaedros acomodados en la estructura Tridimensional de Zeolita. (Fuentes, 2008)

La estructura se basa en un conjunto de cuboctaedros (constituidos cada uno por 24 tetraedros).(Bosch y Schifter, 1988)

Dentro de las Propiedades de Zeolita se Encuentran.

- 1) Alto grado de hidratación.
- 2) Baja densidad y un gran volumen de vacíos cuando es deshidratado.
- 3) La estabilidad de su estructura cristalina cuando se deshidrata.
- 4) Intercambio catiónico.

- 5) Presenta canales moleculares uniformes clasificados en los cristales deshidratados.
- 6) Por su habilidad de absorber gases y vapores.
- 7) Propiedades catalíticas. (Fuentes, 2008)

## Adsorción.

El término adsorción, propuesto por Bois-Reymond, llega a la bibliografía en 1881 de la mano de Kayser. Definida como la separación y concentración de uno o más componentes de un sistema sobre una superficie sólida o líquida.

El desarrollo histórico de la adsorción viene acompañado de un importante progreso debido, fundamentalmente al descubrimiento de materiales mesoporosos y desarrollo de procesos para recuperación de adsorbentes ya utilizados (Valenzuela, 2005).

La adsorción se da en diferentes sistemas como son: sólido-líquido, sólido-gas y líquido-gas. Los componentes se distribuyen selectivamente entre ambas fases. Es un proceso mediante el cual se extrae materia de una fase y se concentra sobre la superficie de otra fase (generalmente sólida), la sustancia que se concentra en la superficie o se adsorbe se llama "adsorbato" y la fase que atrae las partículas se llama "adsorbente" (Viades, 2013).

Dichas fases interactúan y se concentra una interfase situada en las proximidades de la fase más condensada. Dicha interfase puede tener espesor variable (monomolecular o polimolecular) y su interacción con la superficie de la fase más condensada puede ser energética y topográficamente homogénea (generalmente ocurre en el caso en que la fase "más condensada" es un líquido o un sólido no-poroso) o heterogénea; especialmente si la mencionada fase "más condensada" es un sólido poroso, como en el caso de las Zeolitas y Bentonitas (Valenzuela, 2005).

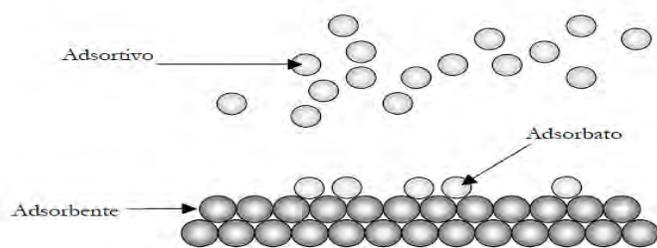


Figura 12. Componentes del Fenómeno de Adsorción. (Estrada, 2016)

Las moléculas y los átomos se pueden fijar a las superficies de dos maneras: física y química, en la fisiosorción hay una interacción de Van der Waals entre el adsorbato y el sustrato, debido a la debilidad de las fuerzas, las moléculas se adsorben como vibraciones de red y se disipan como movimiento térmico, una molécula botando sobre la superficie pierde energía y termina por ser adsorbida por un fenómeno llamado acomodación, la entalpía de fisiosorción se puede determinar respecto al aumento de temperatura y es proximal a  $20\text{kJ mol}^{-1}$ . Mientras tanto en la quimiosorción las moléculas o átomos se adhieren formando un enlace químico la entalpia de esta adsorción es mucho más elevada que la de forma física llegando a  $200\text{kJ mol}^{-1}$ . Esta quimiosorción se puede romper debido a la demanda de valencias libres de los átomos superficiales (Atkins y de Paula, 2008).

Las partículas adsorbidas son retenidas rígidamente a la superficie o pueden desplazarse libremente en dos direcciones; anterior a esto dichas partícula tenían desplazamiento libre en tres dimensiones entonces el proceso de adsorción se acompaña de disminución en la entropía. Todos los procesos de Adsorción son exotérmicos (Estrada, 2016).

Un aspecto importante en el proceso de adsorción es el cambio iónico que se efectúa cuando se intercambia una sustancia o ión sobre la superficie de un sólido, entonces la adsorción depende en general de la no afinidad del soluto por el disolvente y de la afinidad del soluto (adsorbato) por el sólido (adsorbente). Mientras exista un grado alto de solubilidad el soluto tiene más afinidad por el disolvente por lo tanto es más difícil que el adsorbente actúe, así pues la adsorción se mide según esta atracción, que puede ser eléctrica, de Van der Waals y química. El conocimiento de un equilibrio adsorbato-adsorbente posibilita el conocimiento de las condiciones de operación y se pueden dilucidar características importantes; por lo tanto este equilibrio es útil para categorizar adsorbentes y catalizadores. La tecnología en adsorbentes ha crecido a medida que se dispone de métodos de síntesis y de caracterización adecuados (Valenzuela, 2005).

Naturalmente, las aplicaciones de la adsorción, han originado una importante demanda de adsorbentes, que se ha podido atender porque el desarrollo de los mismos ha evolucionado de manera paralela a la demanda. Dentro de este proceso es relevante la termodinámica (interfase de la reacción) y la cinética (la velocidad de la reacción). Aunado a esto existen elementos de estudio para analizar los fenómenos de adsorción llamadas isothermas.

## Isotermas de Adsorción.

Las Isotermas de adsorción son ecuaciones matemáticas usadas para describir en términos cuantitativos la adsorción de solutos por sólidos, a temperaturas y pH constantes mostrando una cantidad de un determinado soluto adsorbida por una superficie adsorbente; en función de la concentración de equilibrio del soluto. Es una técnica efectiva debido a que una cantidad de adsorbente conocida se adiciona a una cantidad de adsorbato también conocida, y se mide la concentración restante (Bohn *et al.*, 1979). En general una isoterma de Adsorción es una curva que describe el fenómeno que gobierna la retención (o la liberación) de una sustancia de una fase acuosa a una fase sólida (Estrada, 20016).

## Tipos de Isotherma.

En la literatura podemos encontrar miles de isotermas de adsorción medidas sobre una amplia variedad de sólidos porosos. A pesar de tal diversidad la mayoría de estas isotermas, las cuales son el resultado de una adsorción física, pueden ser agrupadas convenientemente en seis clases según la clasificación de la IUPAC. Los primeros cinco tipos de la clasificación (I a V) fueron propuesto originalmente por Brunauer S., Deming L. S., Deming W. S. y Teller E. y es conocida como la clasificación BDDT 3, también referenciada como clasificación de Brunauer. La isoterma del Tipo VI es más reciente y se la conoce como isoterma escalonada, es una clase poco común pero es interesante desde el punto de vista teórico (López, 2004).

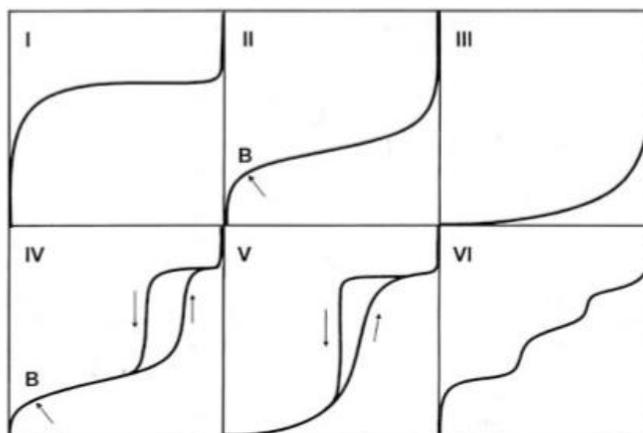


Figura 13. Tipos de isoterma según IUPAC.

La curva I. Se da en los sólidos que forman monocapa (Figura 13), alcanzando la saturación cuando se acaba la superficie disponible.



**Figura 14. Representación de adsorción en monocapa (lado izquierdo) y multicapa (lado derecho) (Pérez, 2000)**

La isoterma tipo III es propia de los sistemas que forman multicapas, y entonces, a medida que sube la presión  $P$  sube también el número de capas y por lo tanto sube la concentración del soluto en el absorbente. Este caso se da más en sólidos poco porosos o de poros poco abiertos. En la isoterma tipo IV. La curva tipo, muestra que hasta una determinada concentración, se forma una sola capa y después multicapas. En cambio en la curva tipo "B", es al revés, hasta una determinada concentración se forman multicapas y después se satura. La isoterma tipo VI esta isoterma indica un comportamiento, para estos materiales, bastante complejo y no existe una teoría lo suficientemente satisfactoria que explique este tipo de comportamiento y en general, las curvas se determinan experimentalmente (Perez, 2000).

## **Modelos de adsorción.**

Existen varios modelos para el análisis de datos de isothermas experimentales y para describir el equilibrio de adsorción, incluidos los de Langmuir, Freundlich, Toth, y Tempkin, Redlich-Peterson. Por lo que hay múltiples ecuaciones para isothermas que han sido propuestas para los modelos de adsorción en soluciones acuosas, de compuestos a superficies sólidas. Estas ecuaciones contienen variables similares y difieren principalmente en el ordenamiento de estas (Tabla 7). La diferencia de los parámetros en las ecuaciones y las hipótesis termodinámicas subyacentes de estos modelos suelen dar una idea de los mecanismos de adsorción, las propiedades superficiales y la afinidad del adsorbente. Sin embargo, las dos ecuaciones frecuentemente aplicadas en los sistemas sólido/líquido para describir las isothermas de adsorción son los modelos de Lagmuir y Frendundlich, que se utilizan comúnmente para la adsorción de colorantes en biopolímeros, aunque estos modelos fueron desarrollados inicialmente para el modelo de adsorción de solutos de gas en las superficies metálicas, y se basa en la hipótesis de adsorción física (Gimbert *et al.*, 2008).

Tabla 5. Diferentes modelos isotermiales.

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

### Modelo de Langmuir

La isoterma de adsorción de Langmuir ha sido ampliamente usada en sistemas de tipo sólido-líquido, sólido-vapor, sólido-gas, líquido-vapor y líquido-líquido. Cuando el proceso de adsorción o concentración se produce sobre una superficie sólida, la isoterma de adsorción se construye a partir del balance de material entre la fase fluida y el sólido en contacto (Sandoval- Ibarra, 2015)

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

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

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

La ecuación de Lagmuir (Figura 15) donde  $q$  es la concentración de la fase adsorbida (mol/Kg)  $Q_{max}$  es la capacidad máxima de adsorción (mol/kg),  $K_d$  es la constante de distribución,  $C_w$  es la concentración de equilibrio de la fase.

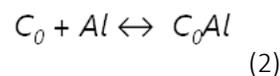
$$C_0 / q = (1 / K_d Q_{max}) + (1 / Q_{max}) C_0$$

Figura 15. Ecuación lineal de Lagmuir

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

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

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



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

$$K = \frac{[C_oA]}{[C_o][A]} \quad (3)$$

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

$$K[C_o] = \frac{[C_oA]}{[A]} \quad (4)$$

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

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

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

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

La ecuación anterior fue derivada por primera vez por Langmuir, para la adsorción de gases en sólidos, sin embargo, experimentalmente se ha demostrado que describe adecuadamente el fenómeno de adsorción de compuestos orgánicos (Grant y Phillips, 1998; Flores *et al.*, 2006).

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

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

Reordenando la ecuación tenemos la siguiente ecuación:

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

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

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

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

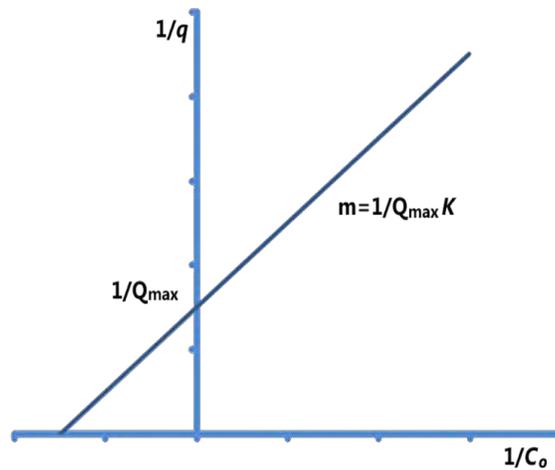


Figura 16. Linealización de Lineweaver-Burk.

Donde la ordenada al origen ( $1/Q_{\max}$ ) es el inverso del número total de sitios de unión y la pendiente es ( $m=1/Q_{\max} K$ ) es el inverso del producto de la constante de adsorción y el número total de sitios de unión (Reverte, 2013).

## **Antecedentes.**

En el 2003 Dakovic *et al.* Realizan un ensayo de adsorción con clinoptilolita-heulandita modificada con diferentes cantidades de Cloruro de octadecildimetilbencilamonio (Do) y cloruro de dioctadecildimetilamonio (Pr), en donde se utilizó proceso húmedo y proceso triboquímico mostrando cambios positivos y favoreciendo la adsorción de micotoxinas tales como OTA.

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.

Dakovic *et al.* en el 2005 realizaron un ensayo de adsorción con tres micotoxinas; Zeralenona, Ocratoxina A y Aflatoxina B1 en el cual modificó arcillas: zeolita y bentonita, esta modificación se realizó con ODMBA (octadecildimetilbencilamonio) a diferentes concentraciones y también hubo variación de pH de 3, 7 y 9. Particularmente con OTA la presencia de iones ODMBA en zeolita mejoró en gran medida su adsorción; postulando a esta sal como aditivo a favor de la eliminación de dicha micotoxina y dando pie al uso de otros candidatos debido a que Zeralenona no respondió a la adsorción con dicho aditivo y por lo tanto sugiere la valoración de las características fisicoquímicas de los materiales, es decir que no toda sal es un aditivo exitoso y por eso es necesario hacer pruebas. En cuanto al pH este trabajo sugiere influencia, pero no una abrupta variación en los porcentajes de adsorción.

Posteriormente, Dakovic *et al.* en el 2007 realiza un estudio aplicando modelos isotermas para la adsorción de Zeralenona con características similares al estudio anterior, pero con comportamiento lineal a pH 3 al ser analizados con curvas isotermas y sugiriendo la dependencia de los resultados por el estado de la micotoxina en la disolución.

En el 2010 Moreno-Ramírez realiza una modificación química en zeolitas y bentonitas con una sola sal y realiza un modelo isotermal obteniendo un aumento en adsorción para Ocratoxina A en el proceso de modificación en seco.

En el 2012, Armando *et al* evalúa la capacidad adsorbente de *Saccharomyces cerevisiae* sobre Zearalenona y OTA haciendo un ensayo *in vitro*, simulando condiciones gastrintestinales; todas las cepas probadas tuvieron capacidad adsorbente y abre un parteaguas para estudios con productos diferentes a los aluminosilicatos. Sin embargo, con las incógnitas aun descritas en trabajos con estos materiales es evidente seguir trabajando en dilucidarlas. En el mismo año Franco realiza una modificación química de aluminosilicatos con octadecildimetilbencil e incrementa la capacidad adsorbente de los materiales sobre toxina T-2.

Por último en el 2016, García-García, realizó la determinación de la capacidad de adsorción de organoaluminosilicatos sobre Zearalenona y Deoxinivalenol *in vitro*. Evaluando varios parámetros como porosidad e interacción de ambas micotoxinas con los aluminosilicatos Zeolita y Bentonita.

## **Justificación**

Los minerales como Zeolita y Bentonita representan una alternativa hacia una problemática plausible, ya que en trabajos anteriores se han realizado ensayos a base de dichos materiales en su forma natural y se unen efectivamente a micotoxinas con problemáticas preocupantes como aflatoxinas.

Sin embargo los aluminosilicatos naturales son menos efectivos al adsorber comparado con estudios en donde se realizan modificaciones; la modificación química de arcillas de filosilicatos y Zeolitas con cationes orgánicos de cadena larga, aumenta la hidrofobicidad de la superficie mineral, lo que incrementa la afinidad por moléculas hidrófobas como lo son la mayoría de las micotoxinas (Dakovik *et al.*, 2005).

## **Objetivo general**

Contribuir al conocimiento de proceso de adsorción de Ocratoxina A con aluminosilicatos modificados químicamente.

### **Objetivos particulares:**

- Modificar la capacidad adsorbente de zeolitas y bentonitas mediante cationes orgánicos con longitud de cadena de C14, C16 y C18.
- Caracterizar el perfil de composición elemental de los materiales naturales y modificados.
- Determinar el efecto de la modificación química sobre la capacidad de intercambio catiónico.
- Evaluar el efecto de la longitud de cadena sobre la capacidad de adsorción de Ocratoxina A.

## **Materiales y Métodos.**

Se obtuvieron dos aluminosilicatos puros del Altiplano Mexicano, es decir en estado de roca, los cuales cumplen características que los postulan como candidatos para usarse como adsorbentes; estos materiales fueron Zeolita y Bentonita.

Posteriormente se realizó su pulverización por dos métodos, el primero a base de mortero y tamiz, lo que permitió obtener un tamaño de partícula aproximado de 75 $\mu$ m; este método sólo se usó para materiales naturales, para su posterior homoionización. La segunda etapa de modificación fue empleando un Homogenizador Triboquímico; en donde no solo se redujo el tamaño de partícula de los materiales naturales, sino también se mezcló con sus respectivos modificadores (sales cuaternarias de diferente longitud de cadena) por lo tanto se realizaron dos tipos de modificación; seca y homoionización.

### **Homoionización**

Para realizar este proceso se trituraron los 2 aluminosilicatos (zeolita y bentonita) en forma de roca por medio de un mortero, las partículas fueron seleccionadas por tamiz de 75  $\mu$ , se obtuvieron 30g de cada material que posteriormente fue agregado a 500ml de NaCl a 1M esta mezcla se mantuvo en agitación durante 24 h a 200 rpm, después se realizaron 3 centrifugaciones de lavado, es decir se introdujo el material en tubos para centrifugar a 3000 rpm por 10min y el material era resuspendido en agua destilada.

### **Modificación seca.**

Se realizó la modificación de materiales zeolita y bentonita con tres diferentes sales, Bromuro de trimetil amonio (BMTA), Bromuro de cetil trimetil amonio (BCTM) y Cloruro de bencil dimetil esteril amonio (CBDA), con cadenas hidrocarbonadas de 14, 16 y 18, respectivamente; esta modificación se hizo de manera directa por un proceso en seco, en el cual se pesaron 5 g de zeolita y bentonita en cada caso. Posteriormente se pesaron 0.05g de cada modificador y de añadieron a los materiales antes mencionados.

Los aluminosilicatos fueron homogenizados contando también a sus respectivos controles (zeolita y bentonita natural), para obtener un total de ocho frascos; zeolita natural y sus tres modificaciones,

bentonita natural y sus tres modificaciones, más los dos frascos obtenidos de la homoionización (Tabla 6). Para mezclar los materiales de manera eficiente y controlada se utilizó un Homogenizador Triboquímico PM100 2014, su uso fue proporcionado por la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán Campo1 del Laboratorio de Química Verde y se obtuvo un tamaño de partícula aproximado a 75µm.

**Tabla 6. Materiales y sus modificadores correspondientes (Abreviaturas)**

Modificación en seco	
Material	Modificador
<b>Zeolita Natural</b>	Sin modificador
<b>Z. BMTA</b>	Zeolita + Bromuro de mirtil trimetil amonio.
<b>Z. BCTA</b>	Zeolita + Bromuro de cetil trimetil amonio.
<b>Z. CBDA</b>	Zeolita + Cloruro de bencil dimetil esteril amonio.
<b>Z. H.</b>	Zeolita Homoionizada.
<b>Bentonita Natural</b>	Sin modificador
<b>B. BMTA</b>	Bromuro de mirtil trimetil amonio
<b>B. BCTA</b>	Bromuro de cetil trimetil amonio
<b>B. CBDA</b>	Cloruro de bencil dimetil esteril amonio
<b>B. H.</b>	Bentonita Homoionizada.

### **Capacidad de Intercambio Catiónico.**

El cloruro de metiltionina mejor conocido como azul de metileno es un compuesto químico heterocíclico aromático con formula química  $C_{16}H_{18}ClN_3S$  y peso molecular de 319.86 g mol<sup>-1</sup>. (Figura 17) que puede ser usado para análisis de adsorción al evaluar la capacidad de intercambio catiónico. Para lo cual se realizó una curva patrón con dicho compuesto en una concentración de 25 mg L<sup>-1</sup>, el volumen final fue de 10 ml por tubo y se obtuvieron diez concentraciones (Tabla 7), con esta curva se hizo una primera lectura a 665 nm empleando un espectrofotómetro UV-Vis Perkin Elmer.

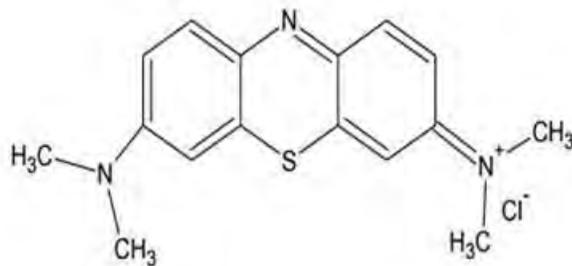


Figura 17. Estructura química de la molécula de Azul de Metileno.

Posteriormente se preparó una disolución de cada uno de los materiales, para lo cual se pesaron 0.250 g del aluminosilicato correspondiente (natural, modificado u homoionizado) y se agregaron a 5 ml de agua, en seguida fueron sometidos a agitación. El procedimiento consistió en tomar 100  $\mu$ l de la disolución con previa agitación antes de cada toma y agregar a cada concentración de la curva (a cada uno de los tubos), después se dejaron en reposo durante 24 horas para poder hacer una segunda lectura con el sobrenadante obtenido de la precipitación por reposo, para determinar la sustancia residual y por lo tanto el cálculo del intercambio catiónico; se realizó una curva para cada material (10 curvas)

Tabla 7. Cantidades añadidas a los tubos para realizar la curva patrón de la técnica azul de metileno para análisis de intercambio catiónico.

SOLUCIONES	TUBOS									
	Blanco	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Agua (ml)	10	9.9	9.8	9.7	9.6	9.5	9.3	9.1	8.9	8.7
Azul de metileno (ml)	-	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.7	0.9	1.1	1.3

### **Espectrometría de Energía Dispersiva (Microanálisis de Rayos X)**

Para dar un acercamiento a la composición de cada uno de los materiales naturales y modificados se realizó un microanálisis de Rayos X. También se tomaron fotografías de los materiales con el microscopio electrónico de barrido JEOL JMS-6380LV modelo 7582 con accesorio de rayo X EDS InCA x-sight Oxford Instruments. Inca rural.org

### **Capacidad de adsorción.**

Para medir la capacidad adsorbente se realizó un ensayo *in vitro* en donde se mezclaron los materiales modificados y se controló la cantidad de OTA (diferentes concentraciones). Para controlar las concentraciones posteriores; primero se hizo una valoración de un estándar concentrado de OTA en

metanol mediante HPLC. Para cada material se destinó un grupo control sin arcillas; lo cual permitió saber las variaciones de concentración de OTA residual y así proseguir a las comparaciones correspondientes a este grupo control.

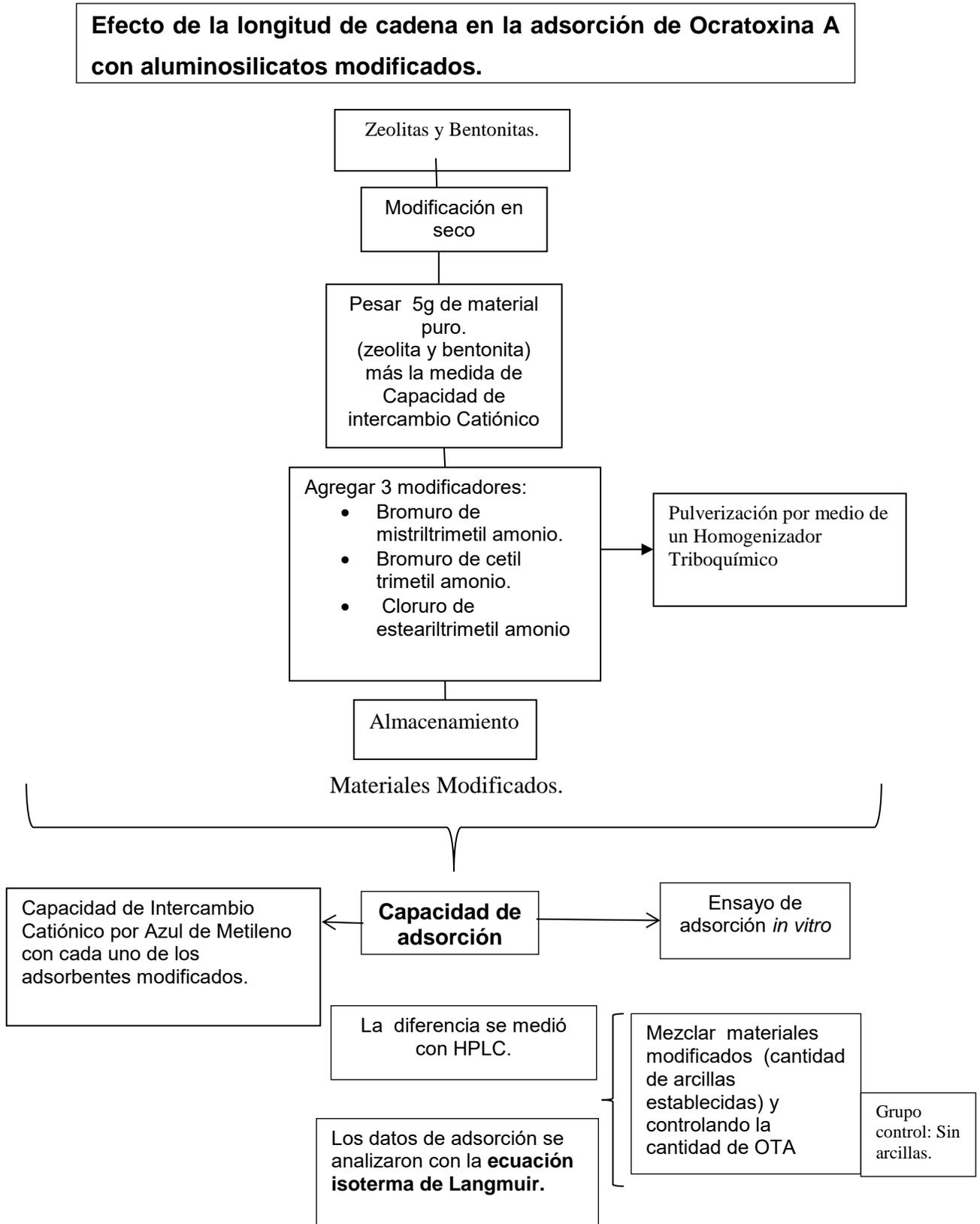
El procedimiento consistió en preparar un buffer de fosfatos a pH 7 y 0.15 molar, el cual fue realizado con 2.04 g/L de Fosfato de Potasio; valor obtenido con la fórmula  $g = (PM)(V)(M)$  y se ajustó con potenciómetro. Posteriormente, se realizaron soluciones stock de cada uno de los materiales, tanto naturales como modificados con una concentración de 1mg/ml de buffer, lo cual permite el control de pH.

Para realizar la medición en HPLC se prepararon concentraciones de 500, 1000, 2000 y 4000 ppm de micotoxina (OTA) con su respectivo control (tubo sin material) y se agregaron 20  $\mu$ l de la solución stock que correspondía a cada tubo, es decir que solo varió la concentración de micotoxina, mientras que el modificador se mantenía en cantidad constante, pero con su respectiva modificación a una concentración de 0.2% de material. En seguida los tubos se incubaron por 24h a 40 °C y se sometieron a centrifugación a 14, 000 rpm durante 3min.

Posteriormente se preparó la fase móvil 50:50 de Acetonitrilo y  $H_3PO_4$  0.25 N para corrimiento en columna 18C con flujo de 1ml/min. Se tomó una alícuota de 25 $\mu$ l para inyectar en equipo HP Serie 1100, con una bomba cuaternaria tipo isocrática, equipada con una válvula de inyección, y un detector de fluorescencia Perkin Elmer Modelo LS50B equipada con una lámpara ( $\lambda$  excitación=345nm y  $\lambda$  emisión= 465nm).

Se midió OTA residual mediante la diferencia de OTA total obtenida de los grupos control y OTA obtenida de los grupos experimentales. Los datos de adsorción se analizaron con la ecuación isotermal de Langmuir.(Tinoco, 1988).

## Modelo Experimental.



## **Resultados y Discusión.**

A continuación se muestran los datos obtenidos después de aplicar la metodología experimental, y se proponen explicaciones a valores y resultados relevantes que le aportan a este trabajo un interés particular.

### **Caracterización de Materiales.**

#### **Composición Química.**

Respecto al análisis de caracterización de la composición elemental de los materiales que se presentan en la Tabla 8, empleando la técnica de Fluorescencia de Rayos X. Inicialmente, con base en la prevalencia de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , se confirma la naturaleza de arcillosa de las muestras analizadas, ya que presentan las proporciones características de óxidos totales cercanos al 30% y 10% para  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , respectivamente. Los modelos de composición se han realizado para caracterizar tipos tanto de Zeolita como de Bentonita; los datos pueden variar de una medición a otra debido al cambio en las técnicas y a la pureza de la muestra (Jiménez, 2004). Así como los procesos geológicos propios de las rocas, como la sedimentación.

Adicionalmente, en la Tabla 8 se observa la composición elemental y el efecto de los tratamientos de modificación química con respecto a los materiales en su estado natural. En función de lo anterior, pueden confirmarse los comportamientos esperados; por ejemplo, el contenido de Na incrementó en los tratamientos de homoionización de zeolita y bentonita, lo que se puede interpretar como consecuencia del tratamiento con NaCl, que también induce un incremento en la concentración de Cl. Por otro lado, es importante mencionar que el registro de  $\text{CO}_2$  en las muestras se interpreta como resultado de la presencia de carbonatos o materia orgánica. En este sentido, la desaparición de señales de  $\text{CO}_2$  de las muestras homoionizadas es consecuencia del lavado de las impurezas de carbonatos y el incremento en las muestras modificadas se debe a la incorporación de los cationes orgánicos empleados en este estudio, tales como Bromuro de metiltrimetil amonio, Bromuro de cetil trimetil amonio y Cloruro de esteariltrimetil amonio.

Los cambios observados en las proporciones de Na y Ca como resultado del tratamiento de homoionización, pueden ser explicados como resultado de la superficie activa que presentan los materiales de zeolita y bentonita, los cuales se constituyen de unidades tetrahédricas de silanos ( $\text{SiO}_4^{2-}$ ), con dos valencias negativas no satisfechas, donde se lleva a cabo la interacción catiónica.

Adicionalmente, se presentan unidades octahédricas de Silanoles coordinadas con  $Al^{+3}$ , que generan una deficiencia de carga positiva de sus estructuras. El conjunto de cargas positivas y negativas que se presentan por Silanoles y  $Al^{+3}$ , respetivamente, determina la actividad de superficie con capacidad de intercambio que se satura por iones de  $Na^+$  y  $Cl^-$ ; incrementando la exposición de sitios nuevos de adsorción (Dakovic et al, 2003 y García et al, 2004).

En términos generales, el perfil de composición resultante indica un comportamiento potencial de mayor polaridad y capacidad de intercambio catiónico, ya que se incrementan los cationes monovalentes de sodio altamente removibles y disminuyen los divalentes como el calcio, los cuales, requieren de condiciones más extremas para su intercambio.

**Tabla 8. Composición elemental de los materiales.**

muestra		Porcentaje										
		Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Cl	K <sub>2</sub> O	CaO	FeO	O	CO <sub>2</sub>	Br
ZEOLITA	Natural tamizada	0.82	0.56	5.50	27.13	-	2.83	1.45	1.34	54.77	6.4	
	Natural homoinizada	2.71	0.54	7.37	35.15	0.74	2.41	1.08	1.51	49.00	-	
	Natural (Homogenizador tribiquómico)		0.68	7.19	28.38		2.47	1.65	1.32	53.49	4.79	
	Modificación seca con BMTA		0.73	6.50	29.19		3.17	1.69	1.61	53.61	4.79	
	Modificación con CBDA		0.44	5.66	28.39		2.90	1.52	1.46	54.14	5.60	
	Modificación con BCTA		0.41	5.89	25.37		2.70	1.54	1.16	55.54	7.36	
BENTONITA	Natural Tamizada.	1.26	1.59	6.32	26.96		0.18	0.47	1.27	55.51	6.41	
	Natural homoinizada	3.32	1.87	8.21	33.89	2.03	0.25	0.11	1.46	48.82	-	
	Natural (Homogenizador tribiquómico)	1.37	1.82	7.15	27.4		0.2	0.80	1.46	54.39	5.38	
	Modificación seca con BMTA	1.42	2.05	8.93	27.87		0.39	0.59	1.61	51.2	3.93	0.4
	Modificación con CBDA	1.20	1.51	6.01	23.21	0.10	0.31	0.42	1.48	50.42	8.69	-
	Modificación con BCTA	1.36	1.80	7.97	27.49	0.19	0.27	0.60	1.54	52.97	4.85	0.4

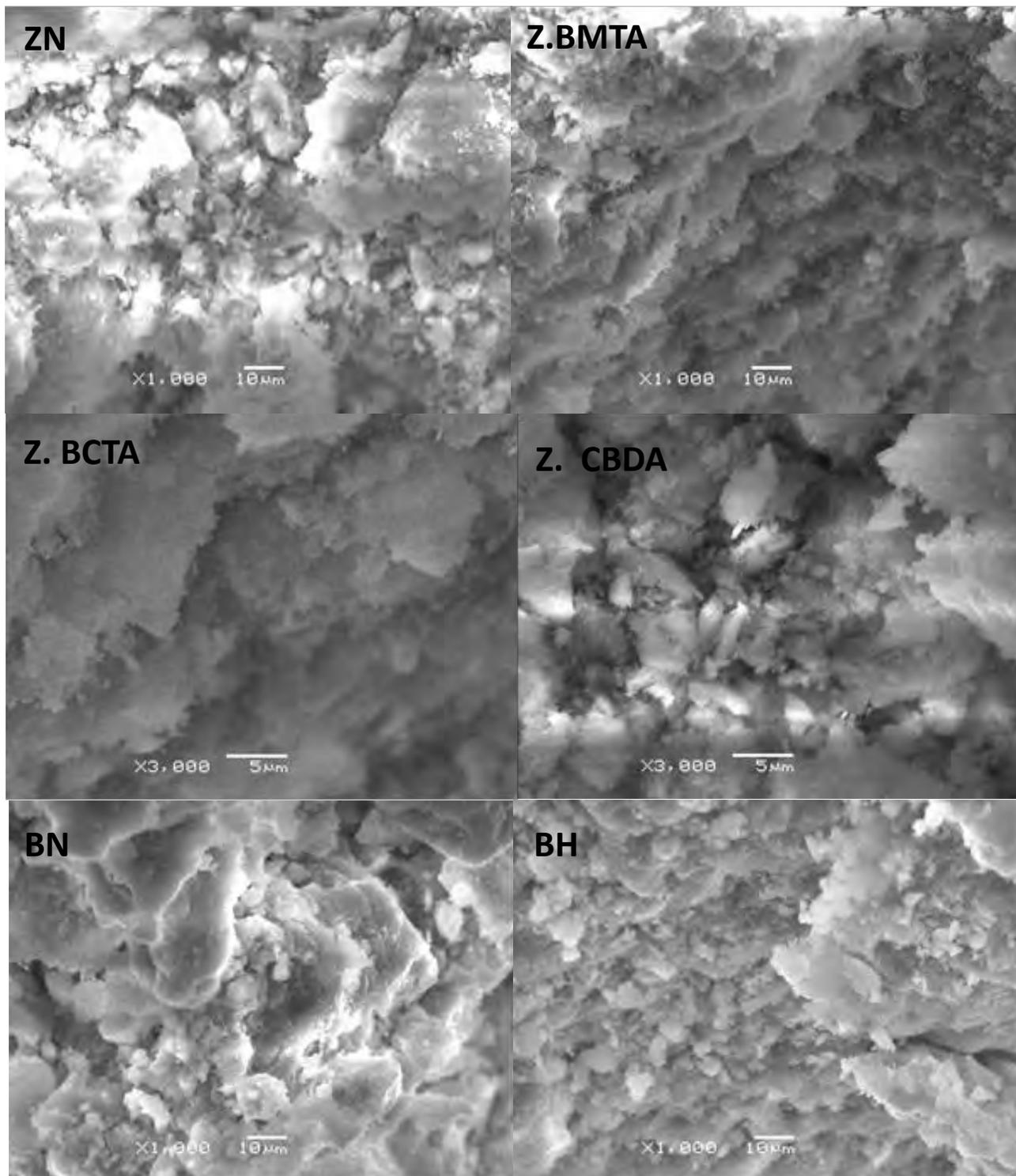
## **Estudio Microestructural.**

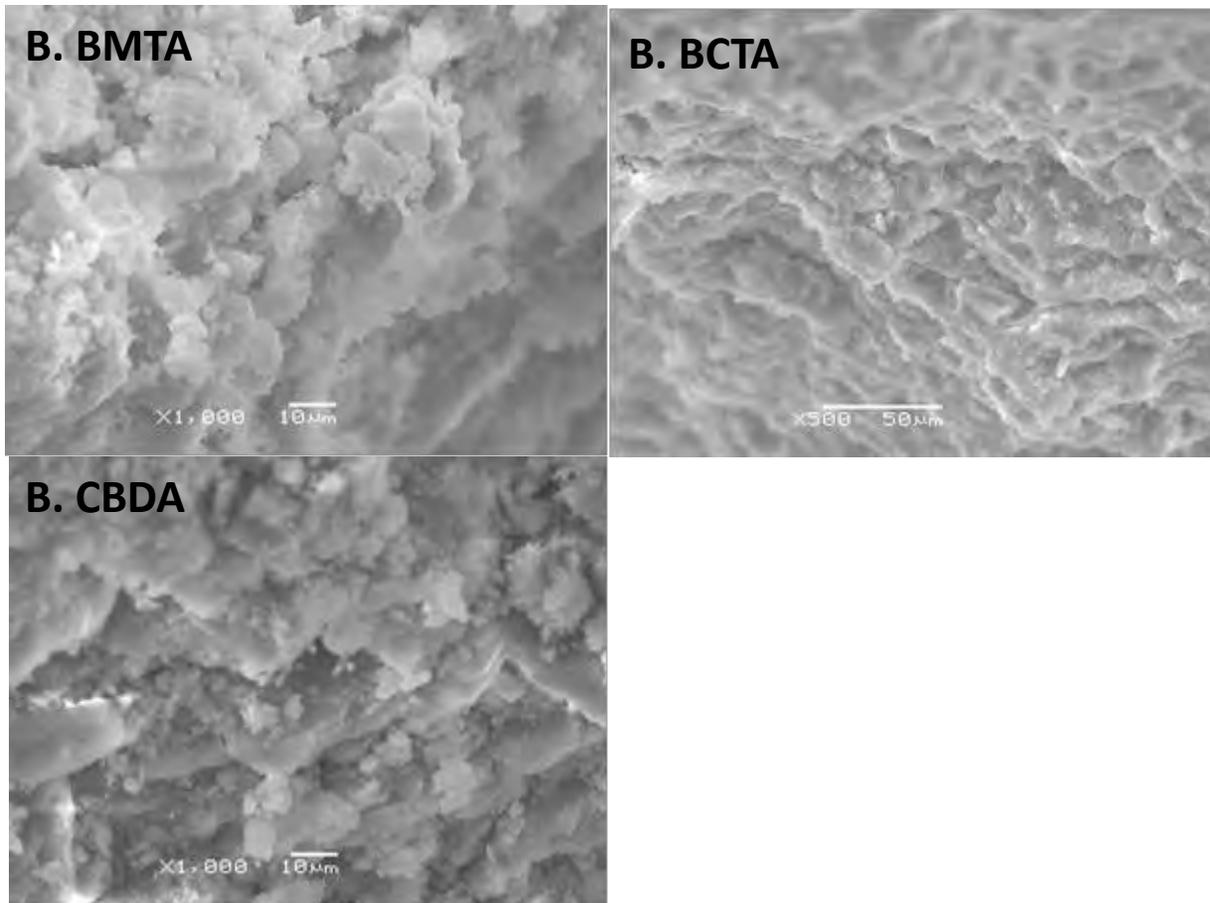
Como complemento del cambio resultante de la modificación, se obtuvieron imágenes de los diferentes materiales; naturales y modificados por microscopia de Rayos X, las cuales se presentan para Zeolita y Bentonita en la Figura 18.

En las modificaciones de Zeolita (Figura 18), es notorio el cambio en la estructura natural comparada con la modificación seca en donde las láminas se acomodan a manera diferente y por lo tanto se puede suponer un aumento en la porosidad y modificación de la superficie debido a las variaciones de los iones intercambiables. En cuanto a la homoionización en Bentonita (Fig 18), se observa una estructura compacta con cierto grado de brillo, puesto que se ha incrementado el contenido el  $\text{Na}^+$  en el material. El contraste que se observa en las imágenes, complementa los resultados obtenidos con la caracterización de composición elemental, ya que el contenido de materia orgánica ofrece una menor reflectividad de la superficie, lo cual se observa en los materiales modificados con cationes orgánicos, los cuales, no ofrecen la misma intensidad de contraste que la obtenida con materiales saturados con metales como el sodio y el calcio.

Con relación a la microestructura de superficie, se pueden observar estructuras con presencia de aglomeraciones en la capa dispuesta al lente en los materiales naturales. Por otro lado, conforme ocurren modificaciones, se observa un aumento en la uniformidad, que para el caso de la Bentonita se aprecia esta característica con énfasis en el modificador BCTA. Si bien, el re arreglo no se muestra de todo plano es debido a la presencia de fragmentaciones en las distintas capas, es decir la falta de uniformidad.

Figura 18. imágenes de los diferentes materiales; naturales y modificados por microscopia de Rayos X





La uniformidad corresponde a una situación ideal que es muy difícil de conseguir en la práctica. La superficie de un sólido puede estar llena de defectos debido al proceso de crecimiento del cristal o bien a procesos sufridos una vez formado. Estos defectos pueden clasificarse según su topología. (Figura 19) (Gómez, 2009).



Figura 19. Topología de una superficie Sólida. (Gómez, 2009)

Aunado a esto; la uniformidad se considera un factor importante para desarrollar modelos isotermas puesto que se encuentra en uno de los postulados de Langmuir, suponer una adsorción en monocapa (Reverte, 2013); Entonces si las estructuras presentan muchos bordes el anclaje de otras moléculas se verá dificultado, y el modelo tendrá menor posibilidad de ser fiable.

## **Adsorción de Azul de Metileno.**

### **Isotermas de Adsorción.**

Los estudios de adsorción isotermal nos dan información sobre la capacidad que tiene un material con superficie activa, para llevar a cabo intercambios iónicos con una molécula considerada adsorbato.

Las isotermas se utilizan para determinar el comportamiento de adsorción de un material con una molécula particular, en este caso Azul de Metileno. Así mismo, es una de las técnicas más utilizadas para estudios de modificación de materiales, ya que, los parámetros cuantitativos de N y K, permiten comparaciones objetivas sobre los efectos de los modificantes y su interacción con los adsorbatos.

El compuesto de referencia que se emplea comúnmente en los estudios de adsorción isotermal es el azul de metileno, ya que presenta una estructura altamente polar de carácter catiónico, y en el caso particular de este trabajo, el azul de metileno tiene similitud estructural con la OTA debido a la presencia de los anillos aromáticos presentes en la micotoxina. En consideración de lo anterior, los estudios con azul de metileno aplicando el modelo isotermal, nos brindan los parámetros de capacidad de intercambio y un comportamiento estimado de interacción con la micotoxina.

En la figura 20 se observa el trazo de la isoterma de azul de metileno empleando Zeolita con la modificación de CBDA. En el gráfico se hace evidente la saturación del material con elevadas concentraciones de azul de metileno, lo cual se interpreta como una saturación de los espacios disponibles del material.

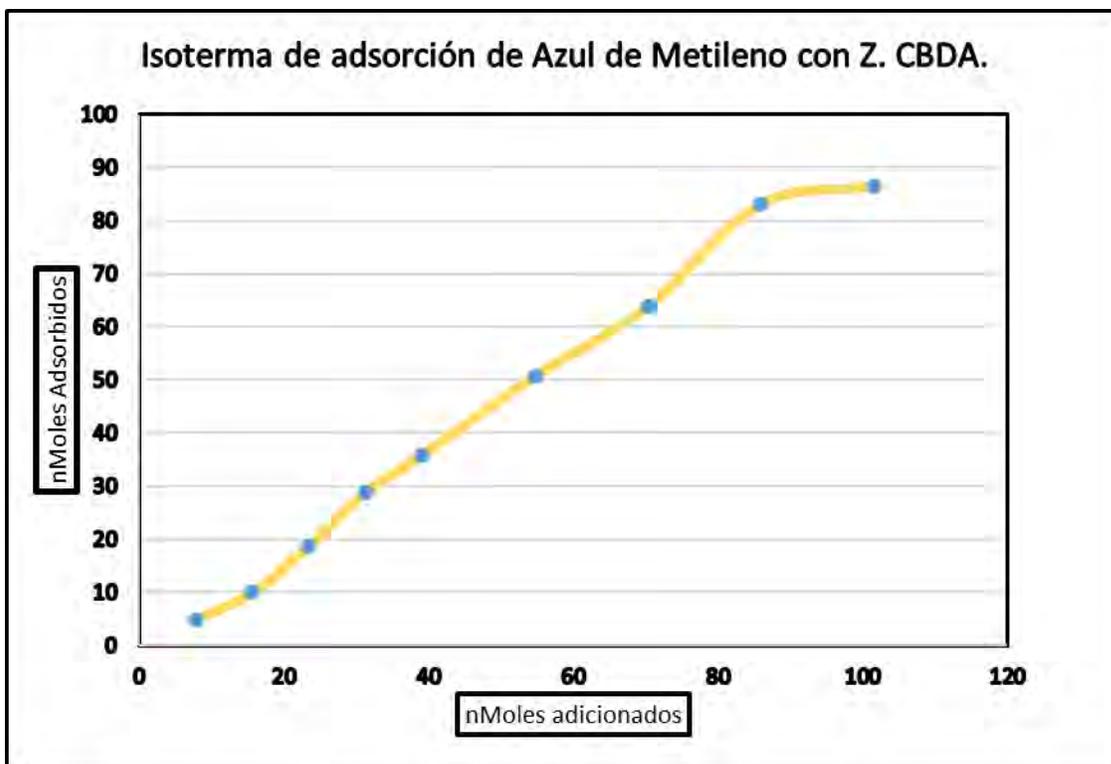


Figura 20. Gráfico isotermal de la modificación de Zeolita con CBDA.

Para obtener los valores de Número de Sitios disponibles (N) y constante de afinidad (K), se realizó la técnica de interpolación de dobles logaritmos (Grant y Phillips, 1998), la cual consiste en localizar el punto de inflexión en el gráfico (donde comienza la saturación) y extrapolarlo hasta sus respectivos ejes, en donde la línea interseca X se considera la constante de afinidad de adsorción (K) y la intersección en Y se considera el número total de sitios de adsorción (N).

### Efecto del modificador sobre los sitios.

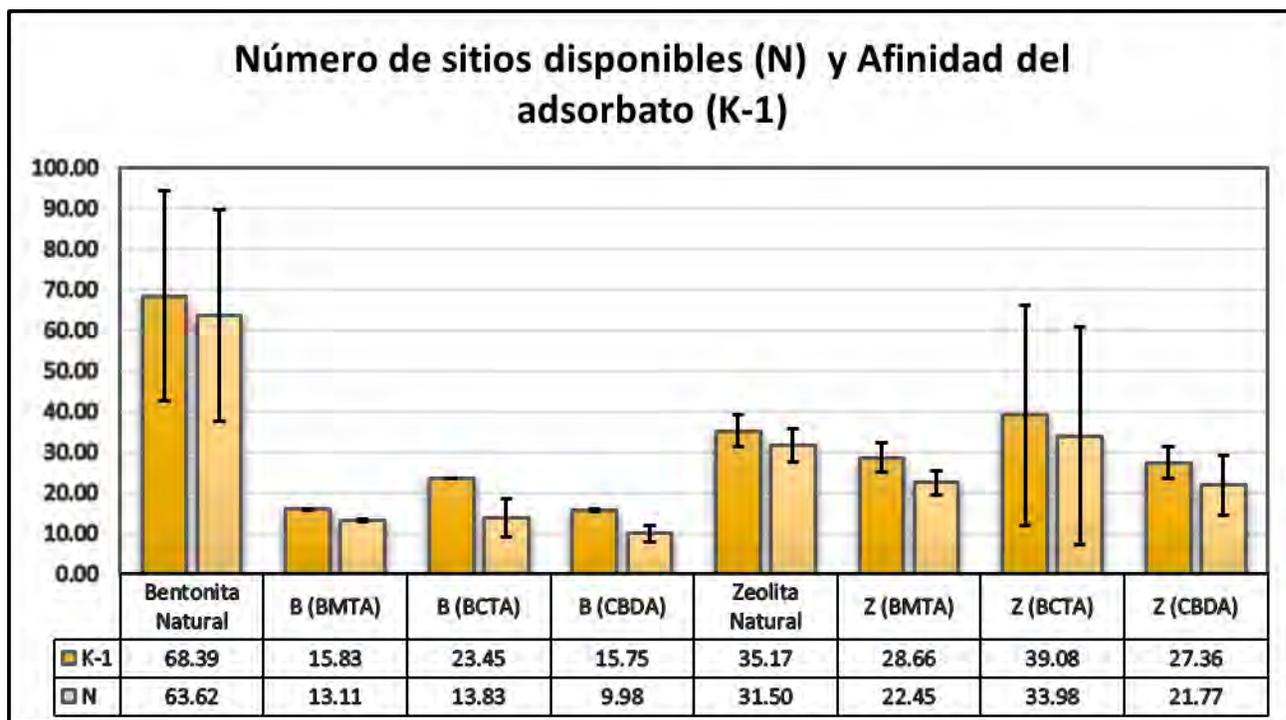
Inicialmente, se debe mencionar la notoria diferencia de afinidad y capacidad de carga que se observan entre las formas naturales de Bentonita y Zeolita (Figura 21), con valores de 63.62 y 31.49 nmoles, respectivamente. Lo anterior puede ser explicado con base en la estructura de cada tipo de aluminosilicato, que para el caso de Bentonita presenta un arreglo laminar dispone y dispone los sitios de unión para la modificación química con menor impedimento de intercambio catiónico. En contraste, se puede anticipar una mayor dificultad para modificar zeolitas, ya que su estructura

porosa solo permite una aproximación parcial de los compuestos empleados en la modificación química.

Los resultados de análisis isotermal de la adsorción de azul de metileno se presentan en la Figura 21. En lo general se observa que el tratamiento con cationes orgánicos disminuye los valores de sitios de unión y constantes de afinidad, lo cual, es de esperarse, ya que, el tratamiento con iones orgánicos recubre la superficie polar del aluminosilicato con cadenas hidrocarbonadas orgánicas de baja polaridad. El efecto descrito, se hace evidente en la disminución del valor de N para la bentonita, el cual disminuye desde 63.62 nmoles hasta 13.11, 13.82 y 9.98 nmoles para los tratamientos con BMTA, BCTA y CBDA, respectivamente. Los valores registrados constituyen una disminución promedio del 80% de la capacidad de adsorción de azul de metileno.

Por otro lado, la zeolita natural presenta parámetros de N y K menores en comparación con la bentonita (Figura 20), así mismo, la modificación química que se obtiene con los tratamientos de BMTA, BCTA y CBDA, disminuyen la afinidad de los materiales por el azul de metileno, sin embargo los efectos de su disminución solo alcanzan un 30% y en el caso particular del tratamiento con BCTA, se incrementa la afinidad de 31.49 a 33.98 nmoles.

Figura 21. Gráfico y valor de las constantes N y K<sup>-1</sup>.



Es importante mencionar que los cambios observados en la afinidad de los materiales modificados, se explican por la naturaleza orgánica de los cationes empleados y particularmente por la longitud de la cadena de cada modificador. En términos generales se acepta que existe una relación inversa entre la longitud de una cadena hidrocarbonada y su polaridad, de tal forma que una cadena de 12 átomos de carbono es más polar que una de 18 átomos de carbono. Así mismo, es importante mencionar que las interacciones de adsorción se llevan a cabo cumpliendo el principio de similitud de polaridades, en la cual los compuestos polares son más afines con superficies polares. En este trabajo se emplearon modificadores de longitud de cadena variable, tal como se observa en la Figura 22, los modificadores son BMTA de 14 átomos de carbono, BCTA de 16 átomos de carbono y CBDA con 18.

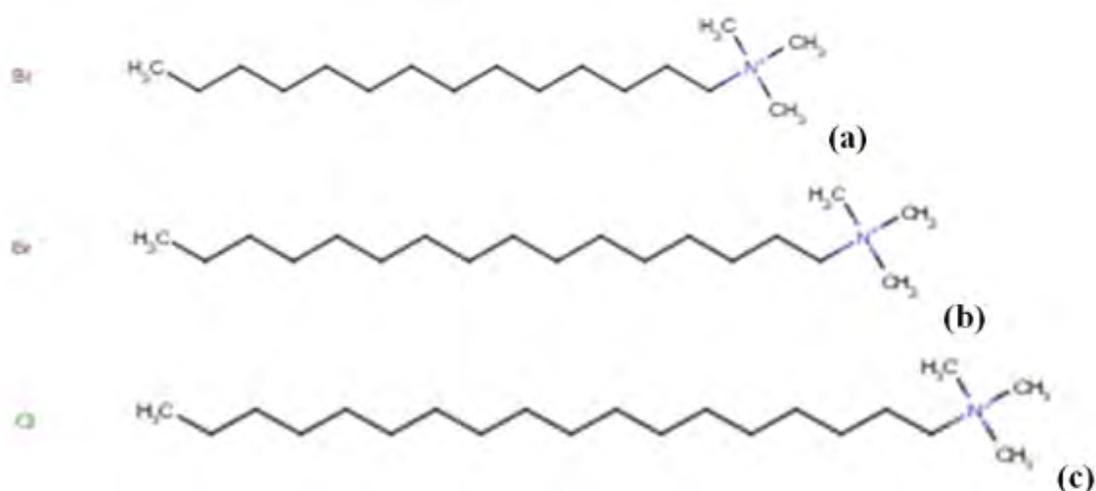


Figura 22. Estructura de BMTA, BCTA y CBDA

Tomando en cuenta lo anterior, se pueden entender las diferencias sutiles de afinidad observadas entre cada modificar (Figura 22), ya que la molécula de azul de metileno encuentra un óptimo de afinidad en función de la polaridad que está determinada por la longitud de la cadena.

## Adsorción de OTA.

### Isotermas de Adsorción.

Los estudios de adsorción isoterma de OTA realizados en este trabajo, permitieron reconocer la afinidad de los materiales en su estado natural y el efecto de las modificaciones sobre la interacción con la micotoxina.

En la Figura 23 se muestra la curva de adsorción isoterma de OTA en presencia de zeolita natural, así mismo, se muestra la curva de dobles logaritmos para estimar los parámetros de adsorción, que para el caso particular de este material, registra valores de 12 y 11 nmoles para N y K respectivamente. Así mismo, es importante mencionar que el análisis isoterma empleando el Modelo de Lagmuir no se ajusta a la linearización esperada, ya que los valores obtenidos en la intersección de la recta producen concentraciones negativas de la toxina, dicho comportamiento se presentó en la zeolita y bentonita y en sus respectivas modificaciones. Lo anterior, puede ser resultado de los valores elevados de N, por lo cual, no se alcanza la saturación del material y como consecuencia no se ajusta a la solución gráfica del modelo.

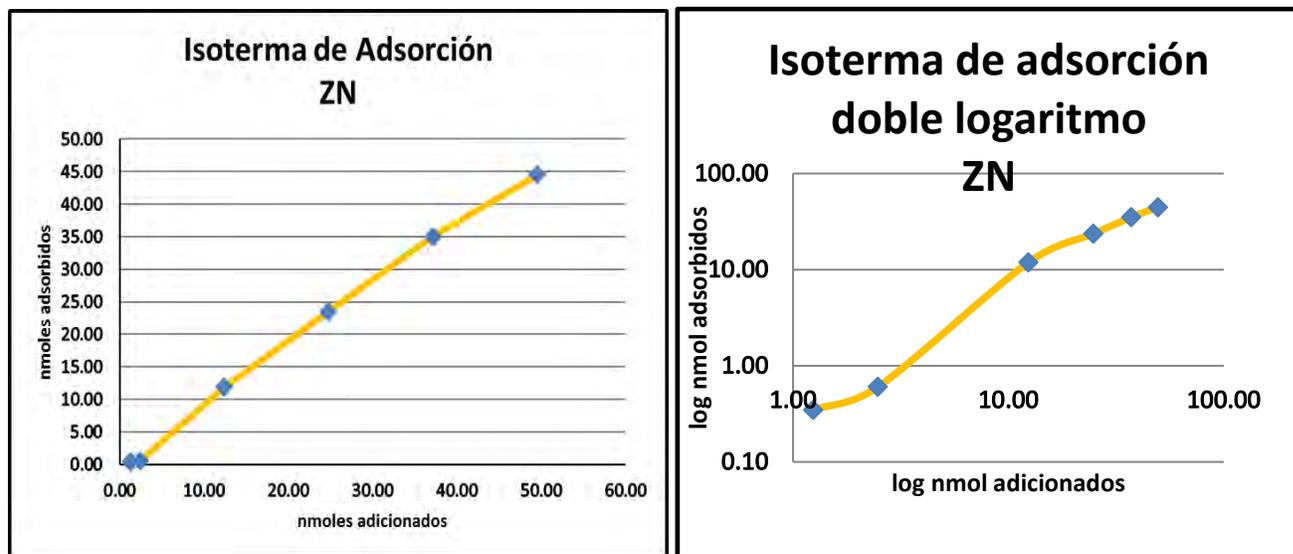


Figura 23. Isotherma de adsorción de OTA con Zeolita Natural.

Con base en los valores obtenidos de N y K, se puede estimar una eficiencia significativa del material para el control de riesgos de contaminación, ya que la equivalencia de N con 12 nmoles corresponde a 5000 ppb, lo cual representa un valor significativamente superior al indicado en la Norma Oficial

(NOM 188 SSA1, 2002), la cual establece un valor máximo de 10 ppb en alimentos empleados en la producción avícola. Es decir, el material tiene capacidad de interaccionar eficazmente con la OTA ante desafíos muy por arriba de las normas oficiales.

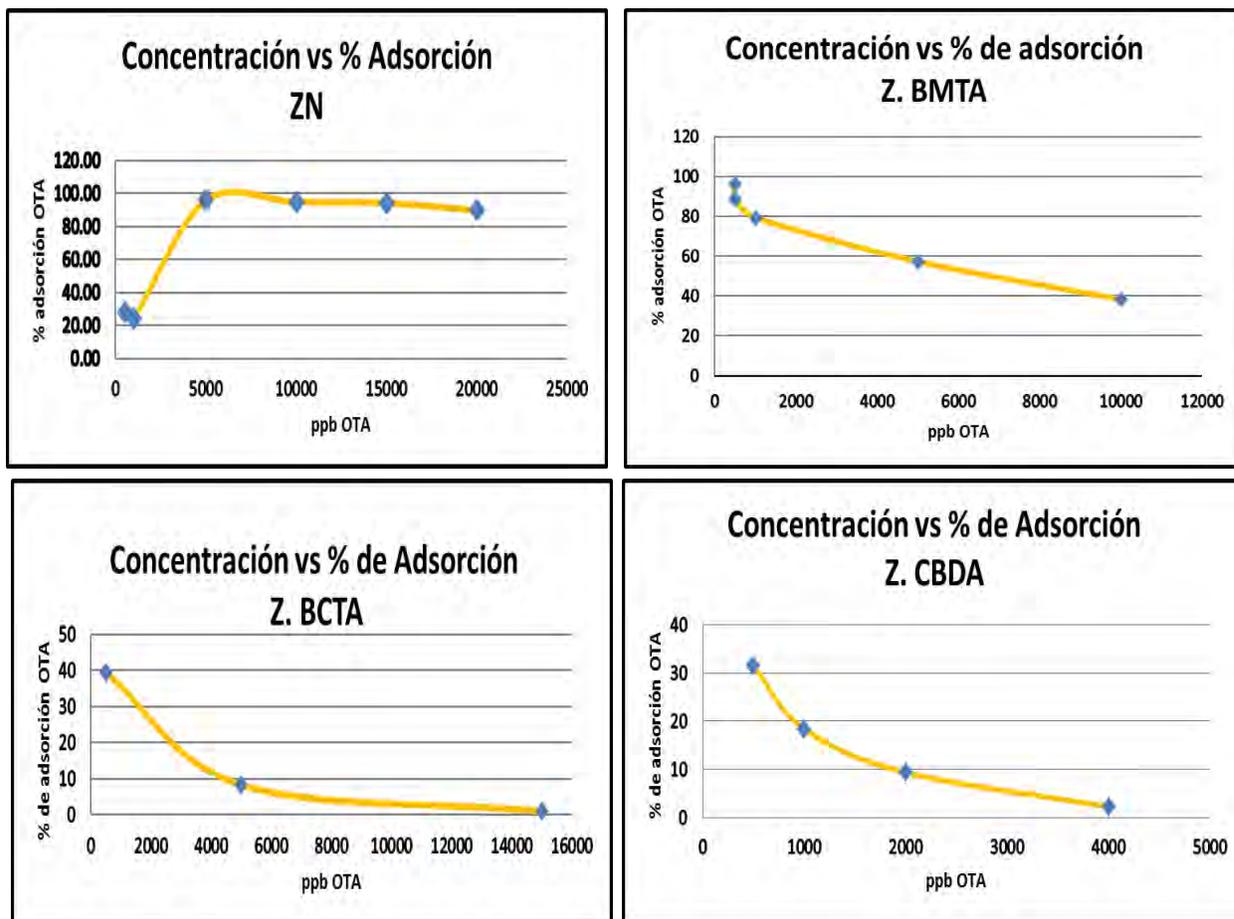
### **Concentración y porcentajes de adsorción.**

En consideración de que no fue posible ajustar los modelos de adsorción isoterma para los materiales modificados, se hizo un análisis del efecto de la concentración sobre el porcentaje de adsorción de OTA, el cual se puede observar en la Figura 24.

Es de llamar la atención el comportamiento de la zeolita en comparación con sus derivados modificados, ya que, presenta un incremento de adsorción hasta cerca del 100% y se mantiene constante hasta la concentración máxima evaluada de 20,000 ppb, es decir, no se logró la saturación del material, lo anterior, es congruente con lo observado en el análisis isoterma, presentado en la Figura 23. En contraste, los materiales de zeolita modificados con BMTA, BCTA y CBDA, muestran una reducción significativa del porcentaje de adsorción conforme aumenta la concentración de OTA en el medio. El comportamiento observado puede ser resultado de la **baja** afinidad de los materiales y de un número limitado de sitios de unión para la OTA. En consecuencia, la adsorción disminuye proporcionalmente conforme aumenta la concentración del adsorbato. Así mismo, es importante hacer notar que entre los materiales modificados se observan diferencias en dicho efecto, ya que el derivado BMTA, se mantiene en un 40% de adsorción hasta concentraciones de 10,000 ppb, mientras que en los materiales BCTA y CBDA se reduce a su mínima expresión el valor de porcentaje de adsorción en las concentraciones de 4,000 ppb.

Una vez más, los resultados obtenidos deben interpretarse en términos del efecto de la polaridad de los modificadores y su similitud con la polaridad de la micotoxina, ya que, debido a la longitud de las cadenas hidrocarbonadas, el material BMDA es más polar que BCTA y CBDA.

Figura 24. Porcentaje de Adsorción y concentración de OTA con Zeolita y los diferentes modificadores.



### Efecto del modificador sobre la Adsorción de OTA.

La inserción de cationes orgánicos en los aluminosilicatos modifica la capacidad de adsorción de micotoxinas. En el caso particular del presente trabajo, los resultados obtenidos permiten reconocer el efecto de la modificación y especialmente de la polaridad de los cationes orgánicos evaluados, BMTA ( C14), CBTA (C16) y CBDA (C18) sobre la interacción de con la Ocratoxina A. En este sentido, se puede correlacionar la eficiencia de adsorción con la longitud de la cadena y por tanto con su polaridad, ya que se sabe que la polaridad de un compuesto orgánico disminuye conforme aumenta su longitud. Tomando en cuenta lo anterior, se pueden explicar los resultados obtenidos de porcentaje de adsorción de OTA a 500 ppb, los cuales se presentan en la Figura 24, donde se observa que el tratamiento óptimo para incrementar la capacidad de adsorción se obtiene con BMTA, el cual

induce la mayor respuesta de adsorción de OTA, tanto para zeolita como para bentonita, con valores de 95% y 49% de adsorción, respectivamente. Así mismo, se observa que el porcentaje de adsorción disminuye significativamente en función del tratamiento, con 39 y 31% para los tratamientos de BCTA y CBDA en el caso de zeolita. La misma tendencia de reducción se observa en los tratamientos aplicados a la bentonita. El comportamiento observado, es congruente con los resultados descritos previamente (Figura 24), en los cuales se reconoce una mayor afinidad de OTA con los materiales en estado natural, especialmente, Zeolita.

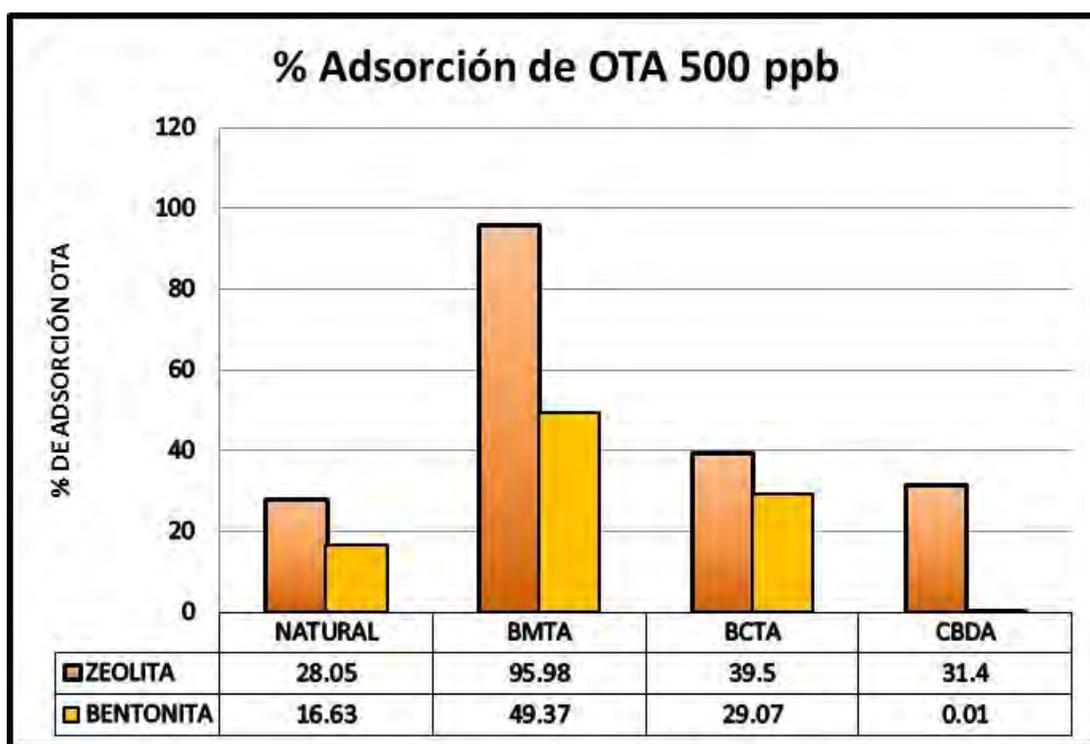


Figura 25. Porcentaje de adsorción a una concentración de 500 ppb en Zeolita, Bentonita y sus diferentes modificadores.

Adicionalmente, es importante mencionar que las características ácido-básicas de la molécula de OTA influyen sobre el proceso de adsorción, ya que se presentan dos grupos funcionales ionizables con valores de  $pK_{a1} = 3.5$  y  $pK_{a2} = 7$ . Especialmente, la ionización a pH 7, afecta la adsorción, ya que el estudio fue realizado a pH 7, punto en el cual se disocia el grupo fenilo de la molécula de OTA (Dakovik *et al*, 2005). Contando con esta información, es posible se hace evidente la alta polaridad de la micotoxina que se comporta como un anión y por tanto se explica su elevada afinidad por los

materiales en su forma natural o bien con la modificación del catión de la cadena más corta, es decir el más polar.

Se respalda con las constante obtenidas en Azul de Metileno por lo tanto es importante señalar que ambas técnicas se complementan. Debido a que en Azul de Metileno BMTA presento los valores más bajos en las constantes se demuestra que hubo un cambio conformacional y por lo tanto se obtuvo afinidad, adsorbato-adsorbente.

En dicho estudio se hizo notoria la inclinación de los materiales naturales como importantes candidatos para la adsorción de Ocratoxina A; por lo tanto, es relevante resaltar que el tratamiento para el control de esta micotoxina lo proporciona de manera eficaz el material natural; sin embargo, en concentración específica de 500ppb los materiales actúan de modo eficaz en la adsorción. El trabajo aporta una alternativa de tratamiento hacia posibles contaminaciones con esta micotoxina y tener una alternativa de manejo más adecuado en donde a comparación con la adsorción de otras micotoxinas Ocratoxina A se comporta de manera diferente y por tanto su trato también lo es.

## Conclusiones

Con base en los resultados obtenidos y el análisis de los mismos, se hacen las siguientes conclusiones:

- Se confirmó la composición elemental de los minerales naturales de Zeolita y Bentonita.
- El proceso de homoionización incrementa significativamente el contenido de sodio en sustitución del calcio en zeolita y bentonita.
- El análisis de la microestructura de los materiales, confirma la modificación química debido a los cambios en el contraste de las imágenes de microscopía electrónica de barrido.
- La modificación química y estructural de los materiales reduce el intercambio catiónico del azul de metileno en los aluminosilicatos.
- El porcentaje de adsorción más elevado se obtuvo de las modificaciones con Zeolita.
- La adsorción de OTA en aluminosilicatos no se ajusta al modelo isotermal de Lagmuir.
- El porcentaje de adsorción de OTA disminuye significativamente a partir de 5000 ppb.
- La modificación con mayor eficiencia en la adsorción de OTA se obtiene con el bromuro de miristiltrimetil amonio (BMTA).
- La modificación química y estructural de la zeolita y la bentonita es una estrategia adecuada para el manejo de contaminaciones con OTA.

## Bibliografía

- Abarca ML, Bragulat MR, Castellá G, Cabañes FJ. 1994 Ochratoxi A production by strains of *Aspergillus niger* var. *niger*. *Appl Environ Microbiol.* 60: 2650-2.
- Aguirre Acosta E., Ulloa M., Aguilar S., Cifuentes J. y Valenzuela R. 2014. Biodiversidad de Hongos en México. Departamento de Botánica, Instituto de Biología, Universidad Nacional Autónoma de México. *Revista Mexicana de Biodiversidad. Supl.* 85: S76-S81
- Almudena A. y Lizaso J., 2011. Hongos y Micotoxinas. Fundación Iberica para la Seguridad Alimentaria. 255
- Arbillaga L, Ezpeleta O y López de Cerain A. 2004 . ¿Es Ocratoxina A una micotoxina mutagénica? Dpto. de Bromatología, Tecnología de alimentos y Toxicología Facultad de Farmacia, Universidad de Navarra, Irunlarrea 1, 31008 Pamplona 21:1-000
- Arrollo- Manzanares N., Huertas-Pérez J. F., Gamíz-García M., García Campaña A. M. 2014. Control de Micotoxinas en Alimentos. UNIVERSIDAD DE GRANADA, Departamento de Química Analítica, Grupo de Investigación FQM-302-Calidad en Química Analítica Alimentaria, Ambiental y Clínica 7: 16-31.
- Atkins P. y Julio de Paula. 2008. Química física. Buenos Aires. Medica Panamericana. Pp 916
- Betina V. 1989. Mycotoxins. Chemical, biological and environmental aspects. Amsterdam, Elsevier.
- Beuchat LR, ed. 1987. Food and Beverage Mycology. Van Nostrand Reinhold, New York, p. 211.
- Bhatnagar, D., Ehrlich, K. C., Chang, P. 2001. Mycotoxins. Encyclopedia of life sciences © John Wiley & Sons, Ltd. [www.els.net](http://www.els.net)
- Bohn, H.L., Mc. Neal, B.L. y O'Connor, G.A. 1979. Soil chemistry. New York: John Wiley,. 329p
- Bosch P. y Schifter I. 1988. ¿Qué son las Zeolitas? La ciencia para todos. Fondo de Cultura económica S. A. de C. V.
- Bravo, N. P. 2004. Utilización de adsorbentes para la eliminación de contaminantes en aguas y efluentes líquidos. Tesina Licenciatura Ciencias.
- Coeman, A. y Repetto M. 1997. Estado actual de toxicología alimentaria En: Repetto M. (ed.). Toxicología avanzada. Díaz de Santo, Madrid. 205-292p.

- Carriazo, J., Molina, R. y Moreno, S. 2007 Caracterización estructural y Textura de una Bentonita Colombiana. Revista Colombiana de Química, Universidad Nacional de Colombia Bogotá, Colombia vol. 36, 2: 213-225
- Carrillo L. y Audicio M. et al. 2007. Manual de microbiología de los alimentos. Asociación cooperadora de la facultad de Ciencias Agrarias. San Salvador de Jujuy, Argentina, UNJU.
- César D. 2002. Micotoxicosis. Instituto Plan Agropecuario. 1-5.
- Cornejo E. 1977. Investigación de la contaminación bacteriana y micóticas en Areas Quirúrgicas del Hospital Luis Vernaza. Monografía de Grado Doctoral, Guayaquil, Universidad de Guayaquil.
- Curtis & Barnes. 1999. Invitación a la Biología; 5ta ed. Editorial Médica Panamericana, España.
- 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.
- 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.
- Daković A., Tomasevic-Canovic M., Rottinghaus G., Dondur V. y Masic Z. 2003. Adsorption of ochratoxin A on octadecyldimethyl benzyl ammonium exchanged-clinoptilolite-heulandite tuff. Institute for Technology of Nuclear and Other Mineral Raw Materials ELSEVIER. 30. 157-165pp.
- De Coronel VV. 1966. Contribución al estudio de los hongos atmosférico en la ciudad de Guayaquil. Rev. Ecuat Hig Med Trop. 23: 47-65.
- Denlí M. y Pérez F. J. 2007. Contaminación por micotoxinas en los piensos: Efecto, tratamiento y prevención. Departamento de ciencia Animal i dels Aliments. Facultad de Veterinaria UAB.
- Derache Ph. y Derache R. 1990. Toxicología y Seguridad de los Alimentos. Omega. Barcelona, España. 167-191
- Duarte-Voguel S. y Villamil-Jimenez L. C. 2006. Micotoxinas en la salud pública. Médica Veterinaria. Facultad de Medicina Veterinaria y Zootecnia. Universidad Nacional de Colombia. Sup. 8:1. 129-135pp

- Espíndola Figueroa S. 2006. Micotoxinas y micotixicosis en el Ganado Bovino lechero. Unidad regional Universitaria de zonas Aridas, Universidad Autónoma de Chapingo. (8): 89:94
- Estrada S. J. A. 2016. Modelación de fenómenos de Adsorción en problemas de Flujo y Transporte a condiciones controladas de Laboratorio. Tesis de Licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Ingeniería.
- Faustman E. M., Omen G. S. 2005. Evaluación de riesgo. En: Casaret y Doull. Fundamentos de Toxicología. Madrid: Mc Graw Hill. Interamericana. 50-61p.
- Flores Ortiz C. M., Hernández Portilla L. B., Vázquez Medrano J. 2006. Contaminación con micotoxinas en alimento balanceado y granos de uso pecuario en México en el año 2003. Tec Pecu Méx. 44(2): 247:256.
- Fuentes B. E.X. 2008. Modelamiento de la respuesta Mecánica del cemento puzolánico mediante la adición de Zeolita Tipo I y curado al aire .Tesis de Grado. Escuela Superior Politécnica del Litoral. Guayaquil, Ecuador.
- García M. A. R., Rosiles M. R., Bautista O. J. y Ávila G. E. 2004. Capacidad de adsorción *in vitro* de Ocratoxina A de secuestrantes de micotoxinas comercializados en México.
- 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.
- García. G. F. A. 2016. Determinación de la capacidad de adsorción de organoaluminosilicatos sobre Zearalenona y Deoxinivalenol *in vitro*. Tesis para obtener el título de Lic. en Biología. Tlalnepantla Estado de México, Facultad de Estudios superiores Iztacala. 38-46
- Gimbert, F., Morin-Crini, N., Renault, F. Badot, P., Crini, G. 2008. Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: Error analysis. Journal of Hazardous Materials 157: 34–46.
- Gimeno, A. y Martins, M.L. 2003. Micotoxinas y Micotixicosis en Animales y Humanos. Editado por: Special Nutrients Inc. Miami Florida, U.S.A.
- Grant, P.G., Phillips, T.D. 1998. Isothermal Adsorption of Aflatoxin B1 on HSCAS Clay. *J. Agric. Food Chem.* 46, 599-605
- Herrera T. y Ulloa M. 1999. El reino de los Hongos. Micología Básica y Aplicada. UNAM. México. 500pp
- Hussein H. S. and Brasel J. M. 2001. Toxicity, metabolism and impact of mycotoxins on humans and Animals. Toxicology. 167:101-134

- Karbancioglu-Guler F. y Heperkan D. 2008. Natural occurrence of ochratoxin A in dried figs. Elsevier. 617:32-36
- Kayser, H.; Wied. Ann. Phys. 1881. 12: 526.
- Klich, M.A. 2002. Identification of common Aspergillus species. Centraalbureau voor Schimmelcultures. Utrecht. The Netherlands. p.116.
- Koeman J. H. 1996. Introduction to nutritional toxicology En: Niesink R. J. M., De Vries J, Hollinger M. A. (eds). Toxicology principles and applications CRC Press, Boca Raton. 1045-1053.
- Krstic V. 2005. Catalizadores de RH-soportado, y su aplicación en la hidrogenación de crotonaldehído. Capítulo 1. Tesis Doctoral Universidad de Cantabria. España. 1-55.
- Lacey J. 1989. Journal of Applied Bacteriology, Symposium Supplement 1989: 11S.
- Lara, J. 2003. Métodos de Determinación, Identificación y Control de Micotoxinas en Ingredientes para la Nutrición Animal. Investigación aplicada. NUTEK.
- Lazo R. F. y Sierra G. 2008. Investigación de efecto de las micotoxinas en el ser humano. Centro de Investigación de enfermedades parásitas y por Hongos. Rev Iberoam Micol. 25: 7-11
- Lindner, 1995 E. Intoxicaciones a causa de la preparación inadecuada o alteración de los alimentos, en: *Toxicología de alimentos*. 2ª edición. Acribia S.A. Zaragoza, España. Pp. 117-123.
- López de Cerain A., Jiménez A. M., Ezpeleta O y Bello J. 2000. Efectos Tóxicos de la Ocratoxina A. Dpto de Bromatología, Tecnología de Alimentos y Toxicología. Facultad de Farmacia. 1-24.
- López E. 2004. Adsorción en sólidos Mesoporosos. Capítulo tres. Activo a 20 de Marzo de 2017 en: <http://linux0.unsl.edu.ar/~rlopez/cap3new.pdf> 1-33.
- Mallmann C. A., Dilkin P., Tiska D. y Mallmann A. O. 2006. Micotoxinas, inmunidad y conceptos de control. Universidad Nacional de Colombia. 1-9.
- Martínez P. H. Y., Hernández D. S., Reyes M. C. A. y Vázquez C. G. 2013. El Género Aspergillus y sus Micotoxinas en Maíz en México: Problemática y Perspectivas. Revista Mexicana de Fitopatología, 31:2. 126-146pp
- Méndez A. A. y Moreno M. E. 2009. Las micotoxinas: Contaminantes Naturales de los Alimentos. 1-7.

- Miller S. A. 1991. Food additives and contaminants En: Amdor M. O., Doull J., y Klaasen C. D. (eds.) Casarett and Doull's Toxicology. The basic science of poisons. Pergamon Press, New York. 819-853.
- Moreno Ramirez B. 2010. Modificación química y estructural de arcillas y zeolitas para la adsorción isoterma de Ocratoxina A. Tesis para obtener el título de Lic. en Biología. Tlalnepantla Estado de México, Facultad de Estudios superiores Iztacala. p 26-28.
- Moss M. O., 2002, Fungal metabolites. Encyclopedia of life sciences © John Wiley & Sons, Ltd. [www.els.net](http://www.els.net).
- NOM-188-SSA1-2002, Productos y Servicios. Control de aflatoxinas en cereales para consumo humano y animal. Especificaciones Sanitarias.
- Orozco-Ubidia J. R. 2014. Caracterización del crecimiento de Hongos generadores de Ocratoxina A durante el almacenamiento de granos de café cereza y diseño de un secador de café a escala semi-industrial. Proyecto de titulación previo a la obtención del título de ingeniero químico. Facultad de ingeniería química y agroindustria. Escuela politécnica Nacional. p 9-15
- Pacín A. 1990. Micotoxicosis por Ocratoxina A. Universidad Nacional de Luján departamento de Tecnología 24:4
- Pérez H. A. 2000. Adsorción e intercambio iónico. Operaciones unitarias. Activo a 20 de Marzo de 2017 en: <http://fing.uncu.edu.ar/catedras/opunitarias/adsorcion.PDF>. 1-11
- Pozas S. R. y Abad A. J. 2010 Adsorción de Micotoxinas presentes en los alimentos mediante biopolímeros. Universidad Politécnica de Catalunya. Proyecto final de Ingeniería Técnica Industrial Especialidad Química.
- Quiroga, E. N.; Sgariglia M. A.; Soberón J. R.; Samprieto D. A. y Vattuone M. A. 2007. Acción fungitóxica de extractos vegetales sobre hongos productores de micotoxinas. Boletín Latinoamericano y del Caribe de Plantas Medicinales y Aromáticas. 5(6):295-296.
- Rascón C. L. F. 2009. Aluminosilicatos solubles, Estables y Reactivos. Tesis Doctoral. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Ravelo A. A., Rubio A. C., Gutiérrez F. A. J. Y Hardisson de la Torre A. 2011. La Ocratoxina en alimentos de Consumo Humano: Revisión. Universidad de la Laguna. 26(6):1215-1226
- Reverte Vera A. B., 2013. Adsorción de Zearalenona por aluminosilicatos modificados mediante sales cuaternarias de amonio de diferente polaridad. Tesis para obtener el título

de Lic. en Biología. Tlalnepantla Estado de México, Facultad de Estudios superiores Iztacala.  
p 21-26

- Ríos G. H. 2000. Determinación de las propiedades físico-químicas de un aluminosilicato Natural y evaluación de su actividad catalítica. Tesis para obtener el grado en Maestro en Ciencias Físicoquímicas.
- Rodríguez Cabo T., Rodríguez I., Ramil R. C. M., 2016. Liquid chromatography quadrupole time-of-flight mass spectrometry selective determination of ochratoxin A in wine. El Sevier. Departamento de Química Analítica, Nutrición y Bromatología, Instituto de Investigación y Análisis Alimentario (IIAA), Universidad de Santiago de Compostela 1999, 401-408.
- Rotola R., Barros P., Simoes T., Cerdeira A., Venancio A. y Alves A. 2006. Worldwide interlaboratory study on the determination of ochratoxin A in different wine type samples.
- Serrano-Coll H. A. y Cardona-Castro N. 2015 Micotoxicosis y micotoxinas: generalidades y aspectos básicos. Rev CES Med 2015;29(1):143-152.
- Smith JE, Henderson RS, eds. 1991. Mycotoxins and Animal Foods. CRC Press, Boca Ratón, pp 1, 37, 141, 341, 455, 489.
- Soriano J. M. et al. 2007. Micotoxinas en Alimentos. ¿Qué son las micotoxinas? Díaz de Santos. España. 1-3.
- Valenzuela C. C. 2005. Adsorción. Academia de Ciencias Matemáticas, Físico-Químicas y Naturales de Granada. 1-54
- Van Merwe, K. J., Steyn, P. S. Fourie, L., Seot, D. B. , Theron, J. J. 1965. Ochratoxin A, a toxic metabolite produced by *Aspergillus ochraceus* Wilh. Nature. 1112-113 p.
- Viades T. J. 2013. Físicoquímica de alimentos. Fenómenos de Superficie: Adsorción. 1-17.
- Wang, J. y Groopman, J. D. 1999. DNA damage by mycotoxins. *Mutation Research* **424**:167–181.
- WHO/FAO. 2002. Evaluation of Certain Mycotoxins in Food. Fifty-sixth report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. WHO Technical Report Series 906. Ginebra, Suiza.
- Wu F., Groopman J. D. y Pestka J. J. 2014. Public Health Impacts of Foodborne Mycotoxins. Department of Food Science and Human Nutrition, Michigan State University Annu. Rev. Food Sci. Technol. 5:351–72