

TRATAMIENTO DE EFLUENTES DE LA INDUSTRIA TEXTIL POR ADSORCIÓN SOBRE ARCILLAS Y DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA

TREATMENT OF EFLUENTS FROM TEXTILE INDUSTRY BY ADSORPTION ON CLAYS AND PHOTOCATALYTIC DEGRADATION

Abel Gutarra Espinoza¹, Erika G. Tuesta², Katia Veliz³, Maria del Rosario Sun Kou⁴

RESUMEN

En este trabajo se presentan los resultados del tratamiento de efluentes textiles aplicando sucesivamente la adsorción de los colorantes sobre arcilla activada y luego la irradiación UV/ TiO₂ (fotocatálisis), a la solución remanente. La arcilla natural utilizada proviene de la provincia de Huancayo, Región Junín. Después de purificada, se determinó por difracción y fluorescencia de rayos X que tenía un alto porcentaje de montmorillonita. Los colorantes utilizados para la prueba de adsorción fueron del tipo directos azoicos, denominados rojo 80 y azul 71. Ambos colorantes se usan frecuentemente en la producción de textiles. La activación ácida consistió en la disolución parcial de la arcilla en medio ácido (HCl 2N) a 90°C en un sistema de reflujo. Los cambios estructurales y de composición fueron seguidos por DRX, FRX y SEM. Los resultados mostraron que la arcilla activada puede incrementar su capacidad de adsorción de colorantes textiles en 30 veces respecto a la arcilla natural, alcanzando el equilibrio entre 10-15 min. En esta etapa, se bajó la concentración de colorante azul desde 90 a 15 ppm en un reactor de 1L de capacidad con 1 g de arcilla. Después de la adsorción se separó la arcilla, se agregó TiO₂ y se irradió el sistema coloidal con luz ultravioleta (UV). En esta segunda etapa, el colorante remanente se degrada más lentamente hasta llevar la concentración final de colorante a menos de 1 ppm.

Palabras clave: Textil, Arcilla, Fotocatálisis, Adsorción, Degradación

ABSTRACT

In this work the treatment of textile efluentes by adsorption on clays and photocatalytic degradation are shown. The natural clay comes from Huancayo, Region Junín. After having purified, it was determined by diffraction and fluorescence techniques that it had a high montmorillonite percentage. Dyes used for the test of adsorption were direct-azo type, named red 80 and blue 71. Both dyes are frequently used in the production of textile. The acid activation consisted on the partial dissolution of the clay in acid (HCl 2N) at 90°C in a reflux system. The structure and composition changes were analyzed by DRX, FRX and SEM. The results showed that the activated clay can increase its capacity of adsorption of dye textile in 30 times regarding the natural clay, reaching the equilibrium at 10-15 min. In this step, the concentration of blue dye down from 90 to 15 ppm in a reactor of 1L of capacity with 1 g of clay. After adsorption, the clay was separated, then TiO₂ was added and the colloidal system was irradiated with ultraviolet light (UV). In this second step, dye remainder decrease slowly up to reach less than 1 ppm.

Keys words: Textile, Clay, Photocatalysis, Adsorption, Degradation

¹Dr. Profesor, Laboratorio de Catálisis y Medio Ambiente, Facultad de Ciencias, ²Licenciada en Química, Laboratorio de Catálisis y Medio Ambiente, Facultad de Ciencias, ³Bachiller de la Facultad de Ciencias, ⁴Dra., Profesora de la Facultad de Ingeniería Química y Textil de la Universidad Nacional de Ingeniería

INTRODUCCIÓN

El año 2002 se aprobó el APTDEA (Ley de Promoción Comercial Andina y Erradicación de la Droga) y desde entonces la producción textil se ha incrementado en aproximadamente 20%.

Es razonable pensar que la emisión de efluentes ha aumentado al menos en la misma proporción y probablemente con un contenido químico más tóxico.

La industria textil es una de las que consume más agua en sus procesos [1]. Una planta mediana evacua entre 200-300 m³/h de efluentes acuosos, la mayor parte proviene de la etapa de teñido.

La composición del efluente es variada, predominando los colorantes, tensoactivos, organoclorados y en menor proporción, sólidos en suspensión y metales pesados.

Los colorantes producen el mayor impacto ambiental por los derivados tóxicos que pueden generar en su recorrido hacia el cuerpo receptor final. Además creemos que el impacto producido por la absorción de luz visible de los colorantes no ha sido ponderado en su verdadera magnitud.

Una ligera coloración superficial en medios acuáticos puede producir una severa disminución en la población del ecosistema por el apantallamiento de la energía lumínica.

En la práctica, se sabe que el porcentaje de fijación del colorante en la tela es de 85-90%, por esta razón, una planta mediana puede arrojar diariamente unos 5 kg de colorante por cada 100 m³ de agua.

A nivel mundial, el 65% de colorantes comercializados son del tipo azoico, los cuales, se caracterizan por tener un grupo funcional azo, -N=N-, y se acepta que aproximadamente 100 de los 2,500 tipos de colorantes azoicos citados en el Índice de Color (IC) contienen en su estructura molecular aminas aromáticas cancerígenas [2].

Se ha reportado que las técnicas de degradación

biológica de colorantes no son eficientes [3, 4].

Por otro lado, la fotodegradación con dióxido de titanio, si bien se ha demostrado que es capaz de degradar varios compuestos orgánicos [5, 6], entre ellos los azo-colorantes, no ofrece por sí sola una solución práctica para los grandes volúmenes de efluentes industriales.

La fotodecoloración de una solución de colorante textil en condiciones ideales (agua destilada y colorante), toma aproximadamente 1h/L [7].

Este resultado nos ha motivado a buscar alternativas viables basadas en materiales adsorbentes como las arcillas activadas, que si bien no “degradan” el colorante, son capaces de retenerlo en grandes cantidades alcanzando el equilibrio en pocos minutos.

La estrategia que se plantea en este trabajo para el tratamiento de los efluentes textiles es la combinación sucesiva de adsorción sobre arcillas activadas y a continuación la fotodecoloración con TiO₂ de la solución remanente [8].

Desde el punto de vista industrial, el grado de coloración tolerado del efluente será un compromiso entre el tiempo empleado en el proceso y la aplicación que se le pretende dar al agua tratada.

En condiciones ideales, se espera una recuperación del agua para funciones intermedias (enjuagues, limpieza, etc.) y del colorante retenido en el adsorbente.

FUNDAMENTO TEÓRICO

Adsorción sobre arcillas del tipo esmectita

Bentonita es el nombre genérico comercial de un grupo de minerales arcillosos cuyos componentes principales lo constituyen las esmectitas.

Estos minerales son aluminosilicatos con una estructura laminar dividida en tres capas: dos capas tetraédricas y una octaédrica dispuestas, como se muestra en la Fig.1.

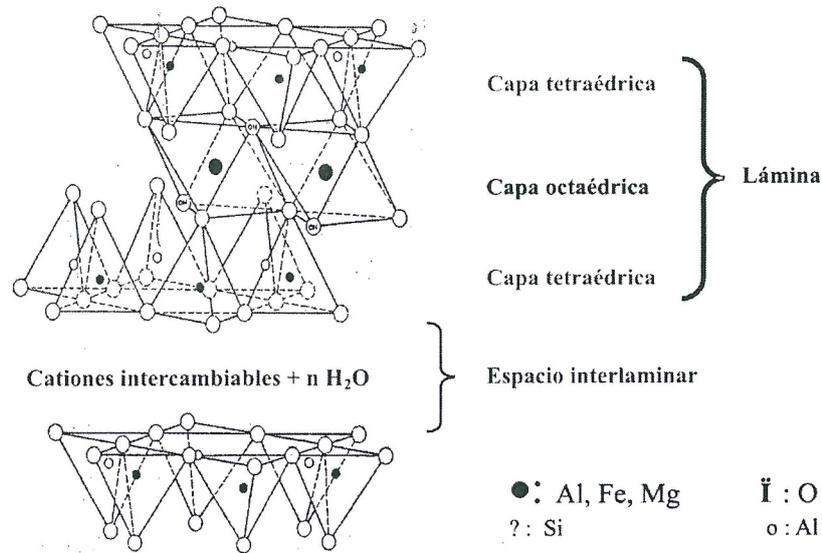


Fig. 1. Estructura laminar de la arcilla del tipo esmectita [9].

Las unidades tetraédricas están constituidas por un átomo de silicio coordinado con 4 átomos de oxígeno y las octaédricas por un átomo de aluminio coordinado con 6 átomos de oxígeno.

Existen varios tipos de esmectitas, una de las más conocidas es la montmorillonita [9], cuya fórmula estructural es:



Las condiciones geológicas de formación de las esmectitas determinan variaciones en su composición química. Algunos de los sitios octaédricos ocupados por Al³⁺ pueden ser ocupados por átomos de Mg²⁺, Fe³⁺, Cr³⁺, Mn²⁺ o Li¹⁺. Si el sustituyente tiene un estado de oxidación 2+ como es el caso del Mg, pequeños cationes alcalinos como Na⁺ y Ca²⁺ se ubican en el espacio interlaminar compensando la deficiencia de carga.

Estos cationes de compensación débilmente enlazados, pueden ser reemplazados por otras moléculas polares confiriendo a la esmectita una de sus propiedades más notables que es la de intercambiador catiónico [10,11].

Debido a la naturaleza polar del agua, es posible encontrar varias capas n.H₂O en el espacio interlaminar, dándole al material propiedades físicas como plasticidad y capacidad de hinchamiento.

Activación ácida de esmectitas

La activación ácida de arcillas es una técnica empleada desde hace varios años para la decoloración de aceites vegetales o minerales.

Desde el punto de vista químico, la activación ácida consiste en una disolución parcial de los metales que forman la arcilla por acción del ataque de un ácido inorgánico a temperatura controlada.

Paralelamente, el medio ácido produce la eliminación de otras impurezas como carbonatos, feldspatos y óxidos [12].

Según lo expuesto se espera que la activación ácida produzca en la arcilla los siguientes efectos:

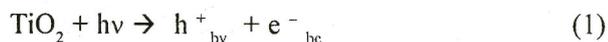
- Disminución de átomos metálicos
- Pérdida de cristalinidad (o aumento de estructura amorfa)
- Aumento de porosidad
- Modificación de la carga superficial

Los resultados experimentales pondrán en evidencia éstas modificaciones.

Fotocatálisis con nanopartículas de TiO_2

El fundamento teórico de la fotocatalisis con óxidos semiconductores ha sido reportado en varios trabajos anteriores, aquí los resumimos brevemente [6, 13].

El proceso se inicia cuando un fotón de luz ultravioleta (~ 390 nm), es absorbido por una partícula de dióxido de titanio, quien responde con la generación de un par electrón-hueco. La superficie del TiO_2 en fase anatasa permite que el par generado alcance la superficie con pocas probabilidades de recombinación. El hueco generado oxida a las moléculas de OH superficiales produciendo en radical $\text{OH}\cdot$. El mecanismo de degradación es producido por la oxidación del compuesto orgánico (en este caso el colorante) por el radical OH. Podemos representar el proceso por: [5, 14]



En el caso del colorante, lo que se observa experimentalmente es una rápida decoloración a partir de lo cual se deduce que el radical ataca a los enlaces azo y como se demuestra en otras publicaciones [15], posteriormente ataca los anillos aromáticos y naftalénicos.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Materiales

Los colorantes textiles.- Los colorantes empleados fueron del tipo directo, llamados así debido a su afinidad por las fibras celulósicas del algodón a las que tiñe por enlaces tipo puente hidrógeno. La presencia de uno o más grupos azo en la estructura del colorante causa la coloración.

- Colorante Rojo 80 (Índice de color 35780) Presenta 6 grupos SO_3^- ; 4 enlaces azo y 2 grupos hidroxilos, además de dos amidas. Es soluble en agua, ligeramente soluble en etanol e insoluble en otros solventes orgánicos.
- Colorante Azul 71 (I.C.34140) presenta 4 grupos SO_3^- ; 3 enlaces azo, 1 grupo hidroxilo y una amina primaria. Es soluble en agua, ligeramente soluble en etanol e insoluble en otros solventes orgánico.

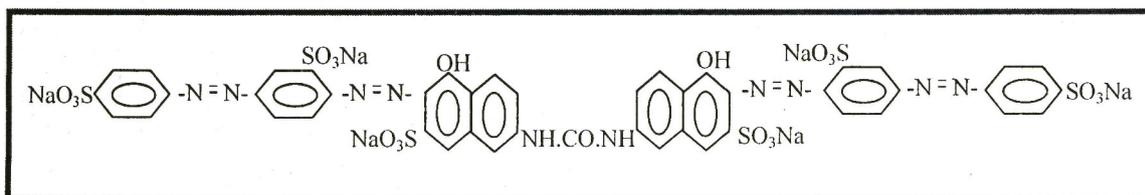


Fig. 2 Estructura del colorante rojo 80.

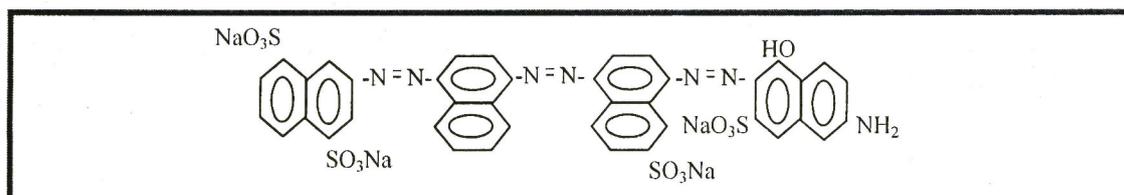


Fig. 3 Estructura del colorante azul 71.

La arcilla y el fotocatalizador.- El adsorbente utilizado fue una arcilla natural procedente de la región central del Perú. El fotocatalizador fue el dióxido de titanio comercial DEGUSSA P25.

La morfología de este material corresponde a un polvo con partículas casi circulares cuyos diámetros oscilan entre 20 y 40 nm con mayor abundancia de la fase anatasa.

Modificación de la arcilla natural

Obtención de la fracción $\leq 2 \mu\text{m}$.- La arcilla natural fue molida y tamizada en una malla no mayor a 30 U.S. Standard. Luego fue sometida a un proceso de sedimentación controlada para separar del material las partículas de mayor tamaño como cuarzo, cristobalita, mica y feldespato que se encuentran como impurezas. De este modo se obtiene la fracción de partículas con tamaño promedio $\leq 2 \mu\text{m}$ que son mayoritariamente esmectitas.

Termoactivación.- En esta etapa la arcilla purificada se puso en contacto con una solución de ácido clorhídrico HCl 2N en una relación de 10 mL /g de arcilla dentro de un reactor en reflujo, manteniendo el sistema en agitación y a temperatura constante de 90 °C durante 1 hora. Luego se lavó el material hasta la eliminación total de cloruros (verificado por medidas de conductividad) y se secó en estufa a 60 °C por 16 horas.

Diseño del fotoreactor.- Para el tratamiento fotocatalítico se construyó un reactor cilíndrico de vidrio con 1L de capacidad. La fuente de luz ultravioleta (80 W) se colocó dentro de un tubo de cuarzo ubicado en el eje del reactor (1). El reactor presenta dos entradas, uno para el termómetro (2) y otro para la toma de muestra (3). La solución coloreada contiene las partículas dispersas de TiO_2 (4), que se mantienen suspendidas por un agitador magnético (5).

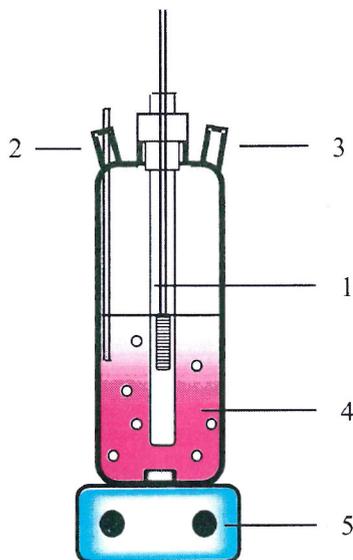


Fig. 4 Fotoreactor para la degradación fotocatalítica.

RESULTADOS Y DISCUSION

Caracterización del adsorbente

Análisis Morfológico.- Los estudios morfológicos se llevaron a cabo por Microscopía Electrónica de Barrido en un equipo PHILIPS SEM 505 DX 4 PRIME-EDAX PV9100, con el objeto de observar los cambios producidos por la termoactivación de la arcilla. Las micrografías (Fig. 5 y 6) se han tomado a 10 000 aumentos.

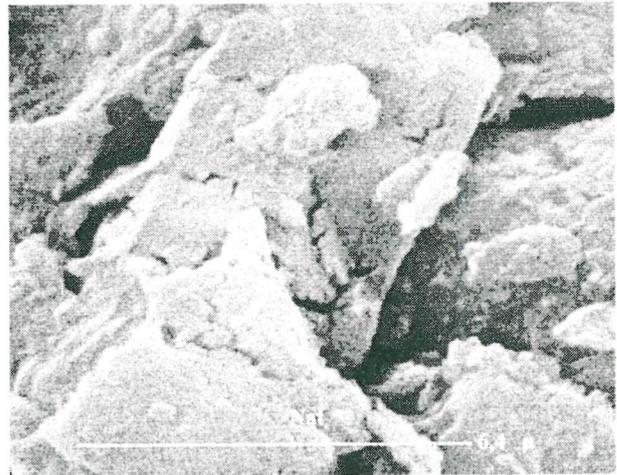


Fig. 5 Micrografía de la Arcilla Natural.

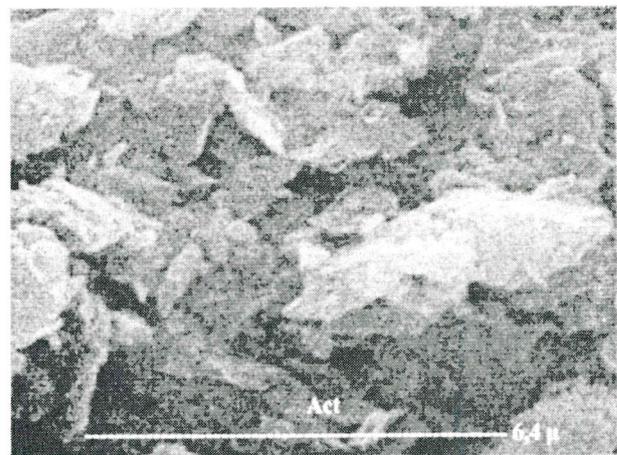


Fig. 6 Micrografía de la Arcilla Activada.

En la Fig. 5, se observa la arcilla natural revelando la acentuada dispersión del tamaño de partículas que llegan a medir más de 10 μm . La arcilla activada, por otro lado, muestra menor dispersión con varias partículas de menos de 3 μm , destacándose su forma laminar, lo cual es característico de los filosilicatos como la montmorillonita.

Difracción de Rayos X

El equipo utilizado para obtener los difractogramas fue el PW 1732 PHILLIPS.

En la Fig. 7 se aprecian los difractogramas de las muestras natural y activada medidos a bajos ángulos. Los picos principales de la arcilla (M) estudiada corresponden al tipo montmorillonita de acuerdo con los patrones de difracción de la base de datos JCPDS (Joint Committee Powder Diffraction Standard).

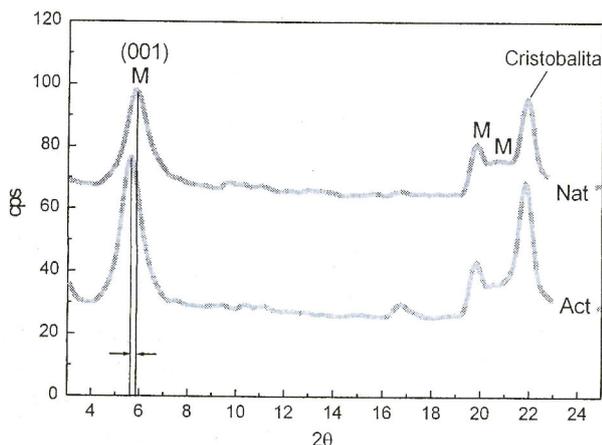


Fig. 7 Difractograma de las muestras de arcilla natural y activada para ángulos bajos. M: montmorillonita.

Cabe destacar que el pico a 6° corresponde al espaciado basal d_{001} , el cual, indica la distancia entre capas equivalentes de dos láminas consecutivas. A partir de la ecuación de Bragg, se encontró que el espaciado basal de la arcilla natural, es 15,37 Å.

Al activarse la arcilla, el espaciado se incrementó levemente a 16,1 Å, ver Fig.7, lo que sugiere que el tratamiento con ácido a 90°C produce la intercalación de agua (o hidronio según algunos autores) en el espacio interlamilar.

En el difractograma ampliado de la Fig. 8 se observa la presencia de impurezas como cristobalita (21,9°) y cuarzo (26,6°) [11]. La disminución del cuarzo se debe más a la decantación de la muestra que a la disolución ácida. También se observa una ligera pérdida de cristalinidad de la arcilla.

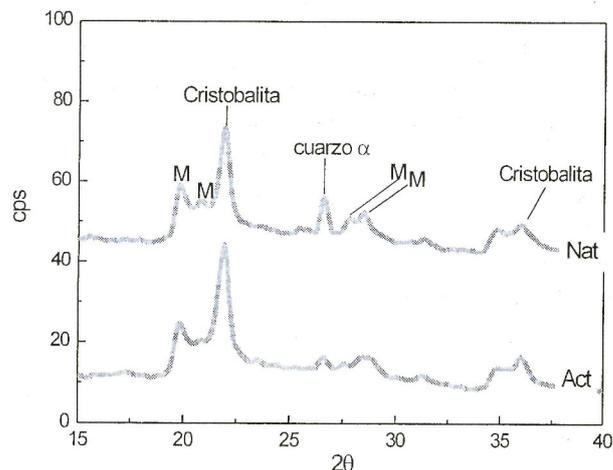


Fig. 8 Difractograma de las muestras de arcilla natural y activada para ángulos intermedios. M: montmorillonita.

Fluorescencia de rayos X (FRX)

La composición mineralógica y elemental se realizó por FRX con un equipo PW 1480, PHILLIPS.

En la Tabla 1 se muestran los porcentajes de abundancia de diferentes elementos en la arcilla natural y activada. La relación de Si/Al en la arcilla natural fue de 5,39 y en la activada de 6,75.

Tabla 1. Análisis Químico por FRX de los elementos encontrados en la arcilla natural y activada.

| Elementos | Arc. natural (%) | Arc. activada (%) |
|-----------|------------------|-------------------|
| Mg | 2,27 | 1,35 |
| Al | 12,58 | 11,01 |
| Si | 67,83 | 74,32 |
| Cl | 1,19 | 0,478 |
| K | 1,32 | 0,728 |
| Ca | 1,82 | 0,262 |
| Fe | 11,28 | 10,89 |

Esta diferencia se debe a que el proceso de activación produce mayor disolución relativa de aluminio que de silicio. De la Tabla 2 se obtuvieron las relaciones de óxidos de SiO₂/Al₂O₃ de la arcilla natural y la activada, las cuales son 5,06 y 6,25 respectivamente.

Tabla 2. Análisis químico por FRX de los óxidos encontrados en la arcilla natural y activada.

| Óxidos | Arcilla natural (%) | Arcilla activada (%) |
|--------------------------------|---------------------|----------------------|
| MgO | 2,5 | 1,46 |
| Al ₂ O ₃ | 14,75 | 12,79 |
| SiO ₂ | 74,63 | 79,99 |
| Fe ₂ O ₃ | 5,12 | 4,70 |

Las proporciones de Si y Al de la arcilla natural concuerdan con los reportados en la literatura para arcillas del tipo montmorillonita [16].

ADSORCIÓN DE LOS COLORANTES

Cinética de adsorción

La rapidez con que el colorante en solución es adsorbido por la arcilla es un parámetro fundamental para decidir la factibilidad técnica del método en efluentes reales.

Los colorantes fueron disueltos en solución de NaCl_(s) 10 g/L, lo que es usual en los procesos de planta. Se determinó la longitud de máxima absorción de cada colorante por medio de un Espectrofotómetro UNICAM UV2-100 UV-VISIBLE, obteniéndose para el colorante azul $\lambda_{max} = 578$ nm y rojo $\lambda_{max} = 544$ nm. Con estos datos es posible conocer la cantidad adsorbida (y la que permanece disuelta) de colorante en función del tiempo.

En la Fig. 9 se muestra comparativamente la cinética de adsorción del colorante azul y del rojo sobre la arcilla activada. Se aprecia que en aproximadamente 15 min se alcanza el equilibrio, partiendo de una concentración inicial de colorante de 50 ppm.

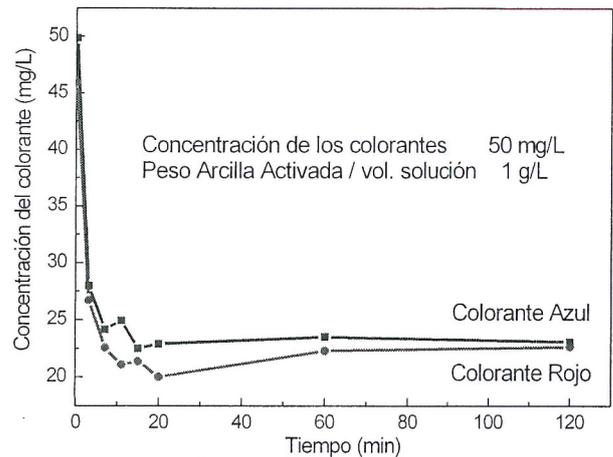


Fig. 9 Curvas cinéticas de los colorantes rojo y azul.

Isotermas de adsorción

La capacidad de adsorción de un adsorbente se determina por su isoterma. Cuanto mayor sea el peso de colorante adsorbido por peso de adsorbente (q_e), para una misma concentración de colorante, mayor será su capacidad de adsorción.

En la Fig.10 se aprecian las isotermas de adsorción de la arcilla activada y la natural para los colorantes rojo (a) y azul (b).

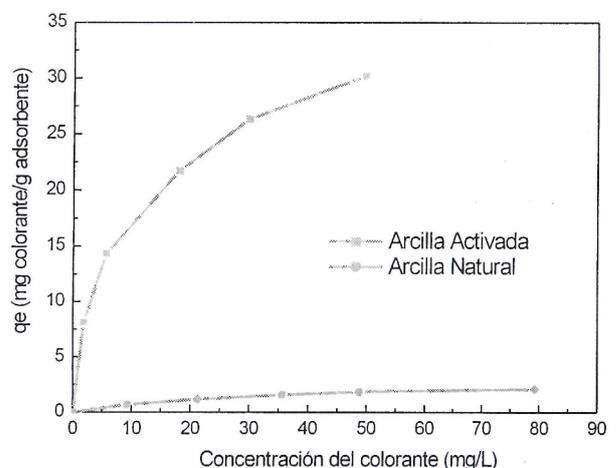


Fig. 10(a) Isotermas de adsorción del colorante rojo.

Para ambos colorantes el incremento de adsorción de las arcillas activadas respecto a las naturales es evidente. Debido a la diferencia química entre colorantes (grupos funcionales y estructura), la cantidad adsorbida es diferente entre ellas. El colorante azul se adsorbe cinco veces más que el rojo para concentraciones de equilibrio de 6 mg/L.

Fotocatálisis de los colorantes

Para conocer el comportamiento cinético y la rapidez de la degradación fotocatalítica se procedió a irradiar las soluciones de los colorantes a 40 ppm durante aproximadamente 50 minutos. Los cambios de concentración se midieron con un espectrofotómetro para longitud de onda máxima. El colorante rojo presenta una cinética de primer orden con una constante $K = 0,070 \text{ min}^{-1}$.

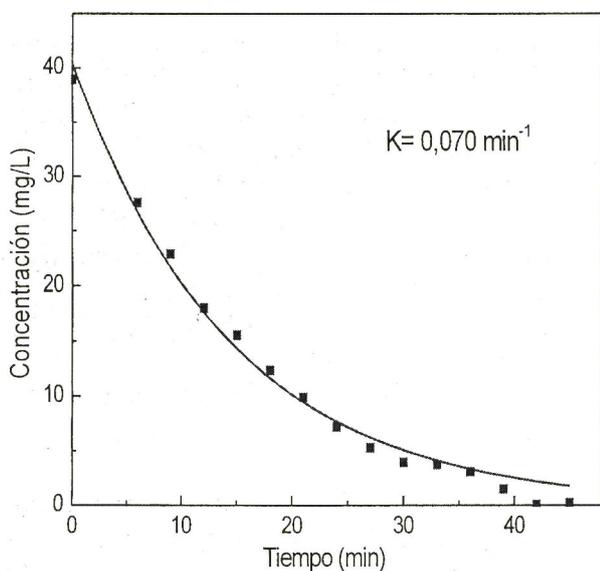


Fig. 11(a) Curva cinética del colorante rojo.

mientras que el colorante azul presenta una cinética de orden cero y una constante

$K = 0,515 \text{ mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ (Fig. 11 (b)).

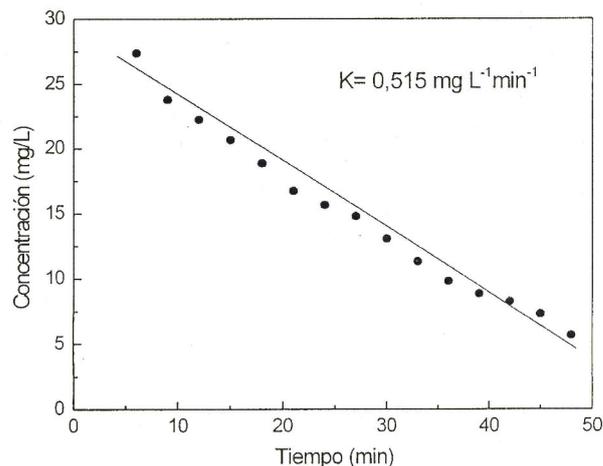


Fig. 11(b) Curva cinética del colorante azul.

Tanto el colorante rojo como el azul son colorantes directos del tipo azoico pero presentan diferentes comportamientos cinéticos que pueden estar relacionados con la estructura química de cada uno. El colorante rojo tiene un mayor número de grupos funcionales (cetonas, hidroxilos, amidas) que el colorante azul, pero tiene un menor número de anillos de naftaleno.

Adsorción y fotocatalisis

Se realizó un tratamiento en etapas sucesivas: primero la adsorción del colorante sobre la arcilla y luego la degradación fotocatalítica de la solución remanente. Para ello se preparó un litro de solución coloreada con 90 ppm de colorante azul 71, a la cual, se le adicionó 1g de arcilla termoactivada, en un sistema batch.

Para monitorear la efectividad del proceso, se tomaron periódicamente muestras de la solución y se determinó espectroscópicamente la cantidad de colorante en el medio acuoso. Los resultados se muestran en la Fig. 12.

El equilibrio se alcanzó a los 10 minutos de haber agregado la arcilla activada e inmediatamente después se separó la arcilla de la solución. A continuación se adicionaron 50 mg de TiO_2 a la solución coloreada remanente y se irradió con luz ultravioleta por aproximadamente 60 minutos.

Tratamiento de efluentes de la industria textil por adsorción sobre arcillas y degradación fotocatalítica

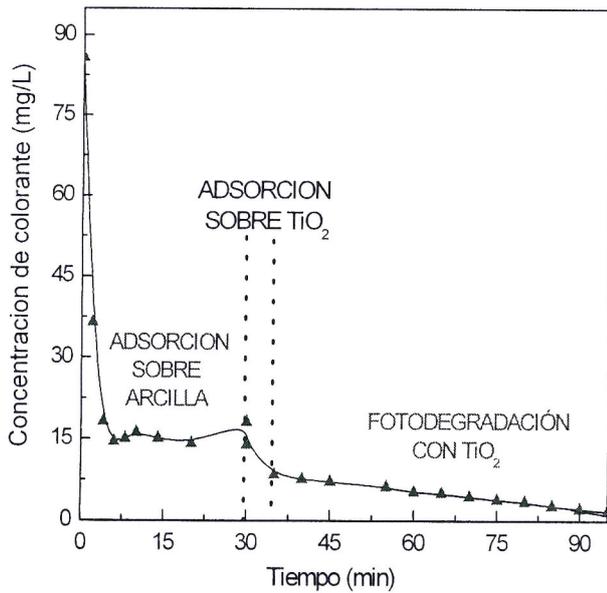


Fig. 12 Proceso de adsorción del colorante azul sobre arcilla activada seguido del proceso fotocatalítico con TiO_2/UV .

Es destacable la rapidez del proceso de adsorción sobre la arcilla. Por otro lado, la fotodegradación es un proceso relativamente lento, pero permite llegar a valores de 1-2 ppm en 50 min. También se observa, entre los 30 y 34 min una pequeña adsorción del colorante sobre el TiO_2 .

CONCLUSIONES

Se caracterizó y modificó por activación termoácida una arcilla natural tipo montmorillonita proveniente de la zona central del país.

Los resultados demuestran claramente que la termoactivación ácida incrementa la capacidad de adsorción de las arcillas naturales. En el caso del colorante azul la arcilla natural tiene adsorción casi nula, sin embargo, una vez activada puede retener aproximadamente 70 mg de colorante azul/g de arcilla a una concentración de equilibrio de 5 mg/L. En la degradación fotocatalítica se encontró que las cinéticas seguían el orden uno para el colorante rojo y orden cero para el colorante azul.

Cuando se combinan ambos procesos partiendo de una concentración de 90 ppm de colorante se logra reducirla por adsorción a 15 ppm al cabo de los 10 minutos y finalmente con la fotodegradación llega a menos de 1 ppm luego de 60 minutos.

La adsorción con la arcilla podría ser suficiente cuando no se necesiten niveles de colorante por debajo de 1 ppm. La rapidez de adsorción que muestran estas arcillas termoactivadas las hacen viables para aplicaciones industriales que se caractericen por altos volúmenes de descarga.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Instituto de Investigación de la Facultad de Ciencias de la UNI, al Departamento de Ciencias - Sección Química de la PUCP, a la Red Temática VF CYTED, al Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas CINDECA (Argentina) y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONCYTEC) por su apoyo para la realización del presente trabajo.

REFERENCIAS

1. **Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente CEPIS**, "Informe Técnico sobre Minimización de Residuos en la Industria Textil", Lima, 1995.
2. **Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente CEPIS**, "Prevención de la Contaminación en la Industria Textil", Lima, 1995.
3. **Chengdi Dong, H., Zhonghung Tang, W.**, Vol 13 pp. 361-377. 1993.
4. **Malato, S., Alfonso Vidal, J. B., Rícher, C.**, "Applied Catalysis B: Environmental 37", pp. 1-15. 2002.
5. **Gabriel Tuesta, E.**, "Degradación de Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs) por Fotocatálisis Heterogénea con Dióxido de Titanio y Radiación Ultravioleta", Tesis de Licenciatura, Universidad Nacional de Ingeniería, 2003.
6. **Gabriel Tuesta, E., Zenitagoya, T., Ponce, S., Gutarra Espinoza, A.**, "Degradación de Compuestos Orgánicos Volátiles y Plaguicidas por Fotocatálisis Heterogénea con Dióxido de Titanio", Revista TECNIA, N° 12, pp. 55-65, Lima, 2002.
7. **López, R., Gutarra, A., Litter, A.**, "Photodegradation of an azo dye of the textile industry". Chemosphere, Vol 48, pp.4, 2002.
8. **Gutarra Espinoza, A.**, Informe Técnico Parcial del Proyecto: "Degradación de efluentes en la industria textil por adsorción y fotocatálisis heterogénea", Concurso Nacional CONCYTEC N° 267, 2004.

9. **Domínguez, J.M., Schifter, I.**, "Las arcillas: El barro noble", Fondo de Cultura Económica, México, 1992.
10. **Klein, C., S. Hurlbult, C.**, "Jhon Wiley & Sons, INC". Manual of Mineralogy, Canadá, 1999.
11. **M. Moore, D., C. Reynolds, R., Jr.** "X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals", Oxford University Press, 1997.
12. **Vivas Cuellar, M., Sun Kou, M. R., Gutarra Espinoza, A., Gabriel Tuesta, E.**, "Actas de la Reunión de la Sociedad Española de Catálisis", Málaga-España, 2003.
13. **Gabriel Tuesta, E, Gutarra Espinoza, A., Ponce, S.**, "Degradación de compuestos orgánicos volátiles (COV's) por fotocátalisis heterogénea con TiO_2/UV : Aplicaciones a Alcoholes Alifáticos". Revista REVCUNI, pp. 6 – 38, 2002.
14. **Yu, Linda, J. C., Chan, Y. L., Krause J, P.**, "Journal of Chemical Education", Vol.75 N° 6, 1998.
15. **H. Khalil, M.M., Andel Shafi, A. A., S. A. Andel Mottaleb.**, "International Journal Photoenergy", Vol 1, pp. 1 – 4, 1999.
16. **Sun Kou, M.R.**, "Catalizadores de Cobre Soportados sobre Silicatos Naturales y Apilados para la transformación de Metanol a Formiato de Metilo e Hidrocarburos", Tesis Doctoral, Universidad Complutense, Madrid-España, 1994.

Recepción de Originales: Noviembre 2004

Aceptación de Originales: Febrero 2005

Correspondencia: agutarra@uni.edu.pe