

ISOTERMA DE LANGMUIR Y FREUNDLICH COMO MODELOS PARA LA ADSORCIÓN DE COMPONENTES DE ÁCIDO NUCLEICO SOBRE WO₃

LANGMUIR AND FREUNDLICH ISOTHERMS AS MODEL FOR THE ADSORPTION OF NUCLEIC ACID COMPONENTS ON WO₃

CARLOS F. RIVAS^{1,2}, OSWALDO NÚÑEZ², FRANCISCO LONGORIA¹, LUCY GONZALEZ¹

¹ Universidad de Oriente, Núcleo de Monagas, Laboratorio de Suelo, Agua, Plantas, Ecomateriales y Medio Ambiente, Maturín, Venezuela. ² Universidad Simón Bolívar, Laboratorio de Fisicoquímica Orgánica y Química Ambiental, Caracas, Venezuela. E-mail: crivas@udo.edu.ve.com

RESUMEN

En este trabajo, se estudió el efecto del pH (3-10) en la adsorción de los constituyentes de ácidos nucleicos; nucleobases, nucleósidos y nucleótidos, sobre el trióxido de tungsteno (WO₃). Se utilizaron las isotermas de Langmuir y Freundlich para describir los procesos de adsorción. Se observó que el pH neutro favoreció la adsorción de los componentes de ácidos nucleicos. Los datos de adsorción sugieren que existe una considerable diferencia en la capacidad de enlace de las nucleobases y sus derivados sobre el WO₃, la cual depende de la arquitectura molecular de las especies adsorbidas. Se encontró que la adsorción de las biomoléculas sobre el catalizador sigue el siguiente orden: Nucleótidos > Nucleósidos > Nucleobases. Los mayores valores de la capacidad máxima de adsorción (X_m) se obtuvieron para los nucleótidos, encontrándose a pH 7 que el CMP'5 (X_m = 64,94 mg/L) > UMP'5 (X_m = 54,64 mg/L) ≅ GMP'5 (X_m = 54,35 mg/L) > AMP'5 (X_m = 45,05 mg/L). Las constantes de Freundlich (K_F) oscilaron entre 4 y 7. Para todos los pH, los nucleósidos y nucleótidos poseen valores de *n* (constante de intensidad de adsorción) cercanos a la unidad, indicando que los sitios activos del catalizador son equivalentes energéticamente, excepto el AMP'5 a pH 7 (*n* = 2,16). El pH neutro es óptimo para modificar químicamente la superficie del WO₃.

PALABRAS CLAVE: Nucleótido, nucleósido, base nitrogenada, biomoléculas.

ABSTRACT

In this paper, we studied the effect of pH (3-10) in the adsorption of nucleic acid constituents; nucleobases, nucleosides and nucleotides, on tungsten trioxide (WO₃). Isotherms of Langmuir and Freundlich were used to describe adsorption processes. It was noted that neutral pH favors the adsorption of nucleic acid components. The adsorption data suggests that there is a considerable difference in the binding capacity of the nucleobases and their derivatives on WO₃, which depends on the molecular architecture of the adsorbed species. It was found that adsorption of biomolecules onto the catalyst has following sequence: Nucleotide > Nucleoside > Nucleobase. The highest values of the maximum adsorption capacity (X_m) were obtained for nucleotides, finding that at pH 7 the CMP'5 (X_m = 64.94 mg/L) > UMP'5 (X_m = 54.64 mg/L) ≅ GMP'5 (X_m = 54.35 mg/L) > AMP'5 (X_m = 45.05 mg/L). Freundlich constants (K_F) ranged between 4 and 7. For all pH, nucleosides and nucleotides have values of *n* (constant of adsorption intensity) close to unity, indicating that the active sites of catalyst are energetically equivalent, except the AMP'5 at pH 7 (*n* = 2.16). The neutral pH is optimum to chemically modify the surface of the WO₃.

KEY WORDS: Nucleotide, nucleoside, nitrogenous base, biomolecules.

INTRODUCCIÓN

Los nucleótidos desempeñan una amplia variedad de funciones en el metabolismo celular. Garantizan los intercambios, actúan como señales químicas en los sistemas celulares, en respuesta a hormonas y otros estímulos extracelulares, y son también componentes estructurales de una serie de cofactores enzimáticos e intermediarios metabólicos. Por último, son los constituyentes de los ácidos nucleicos: ácido desoxirribonucleico (DNA) y ácido ribonucleico (RNA), que son los depositarios moleculares de la información genética. La estructura de cada una de las proteínas, y en último término de todas las biomoléculas y de cada uno de los componentes celulares, es producto de la información programada en la secuencia de nucleótidos de los ácidos nucleicos de la célula (Lenninger 2006).

Los nucleótidos están formados por tres componentes: Base nitrogenada, pentosa y un grupo fosfato (Fig. 1). La

molécula sin el grupo fosfato se denomina nucleósido. Las bases nitrogenadas derivan de dos compuestos parentales, pirimidina y purina. Las bases y las pentosas presentes en los nucleótidos comunes son heterociclos.

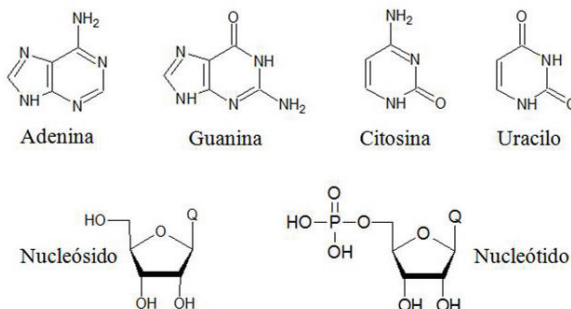


Figura 1. Componentes de ácidos nucleicos probados en este estudio. Q = Adenina (A), Citosina (C), Uracilo (U) o Guanina (G) (Lenninger 2003).

El trióxido de tungsteno, también conocido como óxido de tungsteno o anhídrido tungstíco, es un compuesto químico que contiene oxígeno y el metal de transición

tungsteno. El WO_3 se obtiene como producto intermedio en la purificación del tungsteno a partir de sus minerales; tungstita u óxido de tungsteno hidratado $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, meymacita u óxido de tungsteno dihidratado $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e hidrotungstita o ácido tungstico H_2WO_4 . Dichos minerales son tratados con soluciones alcalinas para producir WO_3 (Gratzel 1983, Mills y Hunte 1997).

En los últimos años se han reportado varios estudios en los cuales se han evaluado la adsorción de componentes de ácidos nucleicos sobre la superficie de semiconductores, tales como óxido de hierro (III) (Fe_2O_3) (Arora y Kamaluddin 2009) y óxido de zinc (ZnO) (Arora *et al.* 2007). Cleaves *et al.* (2010), utilizaron varios tipos de componentes de ácidos nucleicos y lo adsorbieron sobre la superficie del TiO_2 en su fase rutilo. Los resultados sugirieron que existe diferencia significativa entre las biomoléculas, los cuales dependen de la arquitectura molecular de las especies adsorbidas. De hecho, determinaron el siguiente orden de adsorción sobre el TiO_2 : Nucleótido > Nucleósido > Nucleobase.

La adsorción es generalmente descrita por medio de una isoterma. Las isotermas de adsorción indican como las moléculas adsorbidas se distribuyen entre la fase líquida y la sólida cuando el proceso de adsorción alcanza un estado de equilibrio (Okeola y Odebunmi 2010). Muchos modelos describen la adsorción, sin embargo los investigadores usualmente utilizan los modelos de adsorción propuestos por Langmuir y por Freundlich para comprender el fenómeno de la adsorción (Ding *et al.* 2008).

A fin de comprender el rol de la superficie del trióxido de tungsteno (WO_3), se estudió el efecto del pH durante la adsorción de los componentes de ácidos nucleicos (nucleobases, nucleósidos y nucleótidos) sobre el óxido semiconductor utilizando las isotermas de Langmuir y Freundlich.

MATERIALES Y MÉTODOS

Materiales

El óxido de tungsteno (WO_3), Guanina, Uridina, Citidina y Uracilo fueron provistos por Aldrich. La Adenosina, Guanosina, Adenina, Citosina, Adenosin 5'-monofosfato, Citidin 5'-monofosfato, Guanidin 5'-monofosfato y Uridin 5'-monofosfato fueron obtenidos de Sigma.

Isotermas de adsorción

Para la construcción de las isotermas se realizaron pruebas de adsorción variando las concentraciones iniciales

de los componentes de ácidos nucleicos por separado, desde 0,5 mg/L hasta 7 mg/L manteniendo constante el volumen de adsorbato y la cantidad de adsorbente (WO_3). Las adsorciones se realizaron al pH seleccionado (3, 7 o 10) en ausencia de luz y con agitación continua durante 48 horas. Luego que las soluciones fueron filtradas se determinaron las concentraciones finales de cada solución utilizando la espectroscopia UV-Visible. Partiendo de estos datos, con la finalidad de estudiar la naturaleza de la adsorción, se realizaron los ajustes de los diversos parámetros de los modelos Langmuir y Freundlich (Pérez *et al.* 2011, Rivas y Núñez 2012).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El proceso de adsorción se cuantificó mediante la elaboración de isotermas de adsorción con el fin de obtener la cantidad de biomolécula (adsorbato) que se acumuló sobre el WO_3 (adsorbente), para efectos de esta investigación se emplearon los modelos matemáticos de Langmuir y Freundlich.

El modelo de Adsorción de Langmuir supone que: (a) la superficie es homogénea, (b) tiene un número específico donde se puede adsorber una molécula, es decir, cuando todos los sitios están ocupados no es posible que continúe la adsorción (el sistema se satura), (c) el calor de adsorción es independiente del grado de recubrimiento y (d) todos los sitios son equivalentes y la energía de las moléculas adsorbidas es independiente de la presencia de otras moléculas (Ortega y Núñez 2012).

En la Figura 2 se muestra una isoterma de adsorción del Adenosin 5'-monofosfato sobre el semiconductor óxido de tungsteno en un medio alcalino, este tipo de comportamiento se obtuvo para todos los componentes de ácidos nucleicos ensayados en la presente investigación. Esta tendencia es típica de la isoterma de adsorción propuesto por Langmuir, por lo que es probable que las biomoléculas estén interaccionando químicamente con todos los sitios activos del WO_3 .

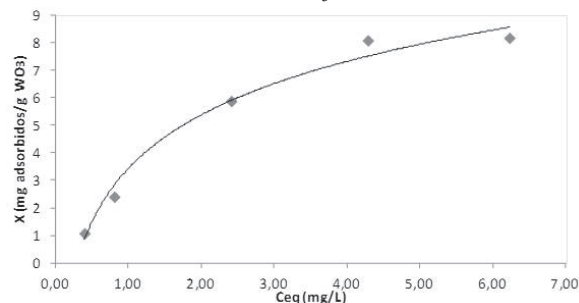


Figura 2. Isoterma de adsorción del Adenosin 5'-monofosfato sobre el WO_3 a pH 10.

La isoterma de Langmuir se puede describir mediante la siguiente ecuación:

$$\theta = \frac{K_L C}{1 + K_L C} \quad (1)$$

donde K_L es la constante de equilibrio y C es la concentración en el equilibrio de adsorción (Masel 1996).

A partir de la ecuación 1 se logró determinar la capacidad adsorptiva del WO_3 para todos los componentes de ácidos nucleicos evaluados. En la Figura 3 se muestra específicamente la capacidad máxima de la monocapa (X_m) para las nucleobases en un amplio intervalo de pH.

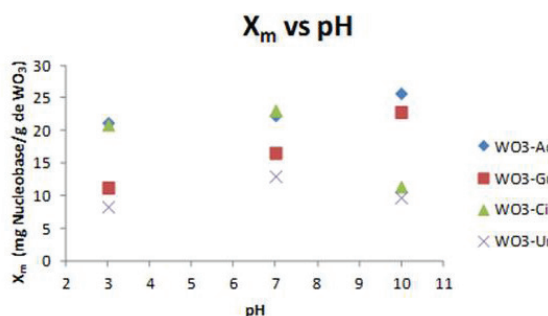


Figura 3. Efecto del pH durante la adsorción de las bases nitrogenadas sobre el WO_3 .

En la Figura 4 se exhiben las diferentes formas en que las nucleobases purínicas y pirimidínicas pueden interactuar con la superficie del WO_3 .

Al observar la Figura 3 resultó que las bases Adenina y Citosina exhibieron las más altas afinidades de enlace a pH 3 y 7, posiblemente debido a las potenciales formas de coordinación con la superficie del óxido semiconductor. La Adenina y la Citosina se caracterizan por poseer un grupo amino exocíclico, lo que permitirá que interactúe con la superficie protonada del WO_3 o con el agua adsorbida sobre el catalizador (ver la Fig. 4).

En un medio alcalino se observó que los compuestos purínicos poseen los mayores valores de X_m (Adenina = 25,71 mg/L y Guanina = 22,83 mg/L) resultaron ser aproximadamente el doble al compararlas con las bases pirimidínicas (Citosina = 11,42 mg/L y Uracilo = 9,74 mg/L). El comportamiento se justifica debido a que la superficie del WO_3 está cargada negativamente lo cual permitirá que la Adenina y la Guanina (en su forma enólica) interactúen por medio de puente de hidrógeno con el semiconductor. Un comportamiento similar reportaron Cleaves *et al.* (2010) para la adsorción de nucleobases sobre el óxido de titanio en un amplio intervalo de pH.

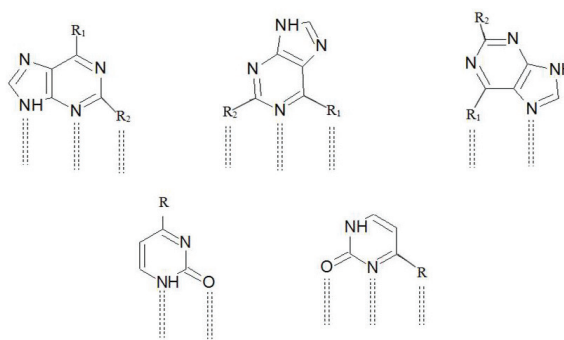


Figura 4. Potenciales formas de interacciones de enlace de las Purinas (Adenina: $R_1 = NH_2$, $R_2 = H$; Guanina: $R_1 = OH$, $R_2 = NH_2$) y Pirimidinas (Citosina: $R = NH_2$; Uracilo: $R = OH$) con la superficie del WO_3 . La Guanina y el Uracilo son mostrados en su forma enólica (Cleaves *et al.* 2010).

En la Figura 5 se exhibe el comportamiento de los nucleósidos analizados en la presente investigación, entre ellos están la Adenosina, Guanosina, Citidina y Uridina. La adición del fragmento del azúcar causó un incremento significativo en la afinidad del enlace de estos compuestos con la superficie del WO_3 . Shkrob *et al.* (2004) demostraron que la presencia del fragmento de carbohidrato favorece la adsorción sobre el semiconductor por medio de los grupos hidroxilos del azúcar.

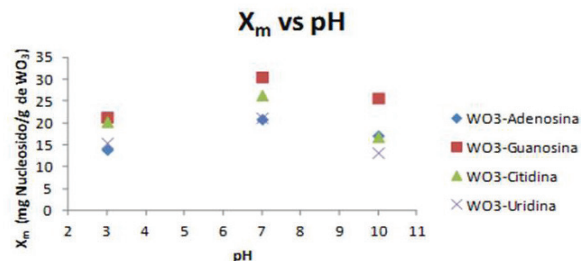


Figura 5. Efecto del pH durante la adsorción de los nucleósidos sobre el WO_3 .

Todos los nucleósidos exhibieron su máxima capacidad de adsorción en un medio neutro. A pH 7 los nucleósidos poseen una carga neta neutra, lo que permitirá enlazarse eficientemente sobre la superficie del óxido semiconductor.

La alta adsorción de la Guanosina (30,49 mg/L) permite inferir que el Nucleósido se une al catalizador utilizando diferentes mecanismos, por ejemplo mediante la interacción de los grupos hidroxilos del fragmento de carbohidrato con la superficie y/o la formación de un complejo biomolécula- WO_3 por medio de puentes hidrógenos similares a los exhibidos en la Figura 4.

Al comparar los valores de X_m para las nucleobases y los nucleósidos, en las mismas condiciones de pH, se notó un incremento significativo al incorporar el fragmento del carbohidrato. Por ejemplo en un medio

neutro la Guanosina ($X_m = 30,49$ mg/L) se adsorbió en mayor extensión que la Guanina ($X_m = 16,60$ mg/L) sobre el semiconductor. Este hecho apoya el argumento que la Ribofuranosa promueve la formación de enlaces entre los nucleósidos y el WO_3 , esta interacción se genera por medio de los grupos hidroxilos del azúcar (Cleaves *et al.* 2010).

A pH 7 la adsorción de los nucleósidos purínicos sobre el WO_3 mejoró un 20% con respecto al pH 10 (Guanosina: $X_m = 30,49$ mg/L a pH 7 y $X_m = 25,64$ mg/L a pH 10), mientras que en el caso de los nucleósidos pirimidínicos la adsorción incremento un 60% (Uridina: $X_m = 21,14$ mg/L a pH 7 y $X_m = 13,14$ mg/L a pH 10). Los valores de X_m para los nucleósidos purínicos incrementaron 50% aproximadamente al pasar de pH 3 al 7 (Adenosina: $X_m = 13,85$ mg/L a pH 3 y $X_m = 20,79$ mg/L a pH 7), sin embargo para los nucleósidos pirimidínicos el aumento de X_m fue un 30% (Citosina: $X_m = 20,28$ mg/L a pH 3 y $X_m = 26,32$ mg/L a pH 7).

En general, los nucleósidos purínicos se adsorbieron más fuertemente que sus homólogos pirimidínicos. Sin embargo, para cada uno de los pH evaluados se evidenció poca diferencia entre los valores máximos de adsorción de los nucleósidos (X_m), lo cual sugiere que las biomoléculas interactúan con la superficie del WO_3 utilizando similares formas de enlaces (complejos de enlaces intermoleculares y/o interacción de los grupos hidroxilos del azúcar con el catalizador).

Los nucleótidos adsorbidos en la superficie del óxido de tungsteno fueron la Adenosin 5'-monofosfato (AMP'5), Guanidin 5'-monofosfato (GMP'5), Citidin 5'-monofosfato (CMP'5) y Uridin 5'-monofosfato (UMP'5). Los Ribonucleótidos (Fig. 6) mostraron un marcado aumento en la afinidad de enlace comparadas con las nucleobases y los nucleósidos. La adición de un grupo fosfato a los nucleósidos causó un incremento del 100% de la capacidad máxima de adsorción (X_m) con respecto al nucleósido precursor.

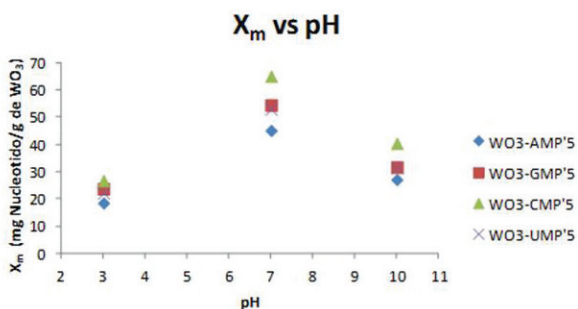


Figura 6. Efecto del pH durante la adsorción de los nucleótidos sobre el WO_3 .

Las máximas adsorciones de los Ribonucleótidos se generaron a pH neutro, no obstante la distribución de los valores de X_m presentan un cierto grado de agrupación (Fig. 6). De hecho, se observó que el AMP'5 ($X_m = 45,05$ mg/L), GMP'5 ($X_m = 54,35$ mg/L) y UMP'5 ($X_m = 54,64$ mg/L) poseen valores de adsorción muy cercanos entre sí. Sin embargo, el CMP'5 presentó el mayor valor de X_m (64,94 mg/L) para todos los nucleótidos evaluados. Arora *et al.* (2007) evaluaron la adsorción de los nucleótidos AMP'5, GMP'5, CMP'5 y UMP'5 en la superficie del $FeOOH$ (precursor del Fe_2O_3), encontraron que los máximos porcentajes de enlace se generaron en un medio neutro (AMP'5 = 76,5%; GMP'5 = 89,0%; CMP'5 = 75,0%; UMP'5 = 60,0%).

El enlace de los nucleótidos en el rango de pH 3 – 10 puede ser explicada por el enlace vía grupos hidroxilos y grupos fosfatos como se muestra en la Figura 7, ya sea por medio de enlaces de hidrógeno o interacciones electroestáticas.

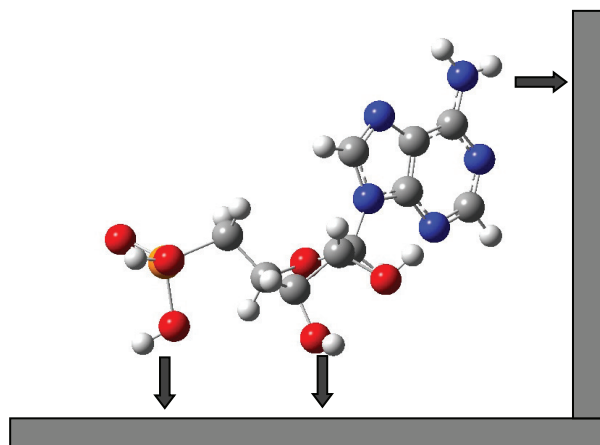


Figura 7. Interacciones potenciales del AMP'5 con la superficie del WO_3 .

La adsorción de los nucleótidos mejoró, en promedio, un 65 % al comparar los valores de X_m obtenidos a pH 7 con respecto al pH 10. En contraste se tiene que los valores de X_m para los nucleótidos incrementaron 140% aproximadamente al pasar del pH 3 al 7. Arora y Kamaluddin (2009) realizaron la adsorción de los nucleótidos AMP'5, GMP'5, CMP'5 y UMP'5 sobre la superficie del óxido de aluminio, encontrando que los mayores de X_m se obtuvieron en un medio ácido. Lograron determinar que a pH ácido, los nucleótidos purínicos se adsorbieron en mayor extensión que sus contrapartes pirimidínicos.

De manera general, al aplicar el modelo de adsorción propuesto por Langmuir se obtuvo que los valores máximos

de adsorción (X_m) fueron mayores para los nucleótidos en comparación con los nucleósidos y estos a su vez se adsorbieron en mayor extensión que las nucleobases. Adicionalmente para los nucleótidos se logró establecer que el medio neutro es la condición óptima para promover en mayor grado la quimisorción de la biomolécula sobre la superficie del WO_3 .

Entre los inconvenientes del modelo de Langmuir se encuentra asumir que el calor de adsorción es independiente del grado de recubrimiento además de asumir que la adsorción se limita a la formación de una monocapa (superficie homogénea). Sin embargo, debido a que la mayoría de las superficies son heterogéneas, existen múltiples sitios disponibles para la adsorción, es decir, el calor de adsorción varía entre un sitio y otro (Adamson 1997). Una de las isotermas de adsorción para superficies heterogéneas es la Isoterma de Freundlich, la cual se expresa según la ecuación (2):

$$\log(q) = \log K_f + \frac{1}{n} \log C \quad (2)$$

donde q es la cantidad adsorbida por unidad en peso de adsorbente, K_f es una constante indicativa de la capacidad de adsorción del adsorbente y n es una constante indicativa de la intensidad de adsorción, la cual está restringida a valores mayores que la unidad. Un rango de n entre 2 y 10 representa una buena intensidad de adsorción (Masel 1996).

El modelo de Freundlich fue empleado para analizar el equilibrio de adsorción de las biomoléculas sobre la superficie del WO_3 . La Figura 8 muestra la isoterma de adsorción del AMP'5 sobre el WO_3 a pH 7, donde la linealidad de los datos del Nucleótido se ajustó al modelo propuesto por Freundlich.

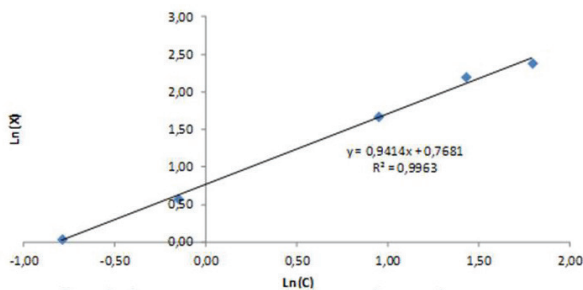


Figura 8. Isoterma de adsorción del AMP'5 a pH 7 sobre el WO_3 . Modelo de Freundlich.

En la Tabla 1 se exhiben los parámetros de Freundlich para la adsorción de los componentes de ácidos nucleicos sobre el WO_3 . La isoterma de Freundlich fue utilizada para

analizar la eficiencia del óxido de tungsteno en el proceso de adsorción de las biomoléculas (Ortega y Núñez 2012).

Tabla 1. Parámetros de Freundlich para la adsorción de las biomoléculas sobre el WO_3 .

Biomolécula	pH 3		pH 7		pH 10	
	n	K_f	n	K_f	n	K_f
Adenina	1,45	5,13	1,48	3,57	1,25	2,33
Guanina	2,49	5,48	1,49	3,47	1,57	6,06
Citosina	1,35	4,72	1,47	3,65	1,64	3,13
Uracilo	5,58	6,43	2,08	4,86	2,50	4,67
Adenosina	1,77	5,07	1,51	3,94	1,25	3,22
Guanosina	1,40	5,11	1,07	1,99	1,56	6,42
Citidina	1,43	5,30	1,28	2,90	1,78	6,38
Uridina	1,90	5,77	1,42	3,26	1,37	2,19
AMP'5	1,53	5,55	2,16	1,06	1,33	2,53
GMP'5	1,29	4,48	1,12	2,21	1,28	2,95
CMP'5	1,38	4,54	1,16	2,62	1,23	2,88
UMP'5	1,48	4,83	1,17	2,46	1,21	3,10

Los valores del parámetro n para los componentes de ácidos nucleicos en el intervalo de 3-7 unidades de pH resultaron ser mayores de 1, lo que sugiere que la interacción Adsorbente-Adsorbato sea mediante una adsorción física de las biomoléculas sobre el óxido de tungsteno.

Para las bases nitrogenadas se tiene que a pH 7 y 10 presentaron una adsorción moderada sobre la superficie del WO_3 , con la excepción del Uracilo el cual reflejó una interacción muy intensa ($n = 2,08$ a pH 7 y $n = 2,50$ a pH 10). En medio ácido la Adenina y la Citosina mostraron una moderada intensidad de adsorción, mientras que la Guanina y el Uracilo exhibieron excelentes capacidades de enlace.

Al evaluar la adsorción de los nucleósidos y los nucleótidos en un amplio intervalo de pH, se logró determinar que poseen una intensidad moderada, debido a que presentan valores del parámetro n en el rango de 1-6. En todos los pH evaluados los nucleósidos y nucleótidos poseen valores de n cercanos a la unidad, lo cual significa que los sitios activos del catalizador son equivalentes energéticamente y se favorece la quimisorción, la única

excepción fue la adsorción del AMP'5 sobre el WO₃ en medio neutro ($n = 2,16$).

En medio ácido se determinó que las constantes de Freundlich (K_F) para la adsorción de las biomoléculas resultaron ser las más elevadas en el rango de pH evaluado. Los valores de K_F para los componentes de ácidos nucleicos oscilaron entre 4 – 7, indicando que las biomoléculas están adsorbidas con una intensidad característica para un proceso de quimisorción.

En resumen, se encontró que hay profundas diferencias en la adsorción de las nucleobases, los nucleósidos y los nucleótidos sobre la superficie del WO₃ en todo el intervalo de pH evaluado. La adsorción de las biomoléculas sobre el catalizador se ajustó a los modelos propuestos por Langmuir y Freundlich.

CONCLUSIONES

En este estudio se utilizaron las isotermas de Langmuir y Freundlich para describir e ilustrar los procesos de adsorción de las biomoléculas sobre el óxido de tungsteno. Se demostró que las constantes resultaron útiles para la evaluación de la capacidad de adsorción y el ajuste a las ecuaciones de Langmuir y Freundlich permitieron determinar la extensión y factibilidad de la adsorción.

Los resultados experimentales de adsorción sugieren que existe una considerable diferencia en la capacidad de enlace de las nucleobases y sus derivados sobre la superficie del WO₃, la cual depende de la arquitectura molecular de las especies adsorbidas. Se encontró que la adsorción de las biomoléculas sobre el óxido de tungsteno sigue el siguiente orden: Nucleótidos > Nucleósidos > Nucleobases.

A partir de los parámetros de adsorción obtenidos para recubrimiento del WO₃ con los componentes de ácidos nucleicos se demostró que el pH óptimo fue el neutro. No se puede concluir con precisión que la adsorción fue vía química, aunque el modelo de Langmuir y Freundlich lo avalan. Para futuras investigaciones deben evaluarse espectroscópicamente los catalizadores modificados en la presente investigación.

AGRADECIMIENTOS

Investigación enmarcada en el proyecto CI-04-010201-1712-11 financiado por el Consejo de Investigación de la Universidad de Oriente, Venezuela.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMSON A. 1997. Physical chemistry of surfaces. Wiley-Interscience publication. England.
- ARORA A, KAMALUDDIN. 2009. Role of metal oxides in chemical evolution: interacción of ribose nucleotides with alumina. *Astrobiology*. 9(2):165-171.
- ARORA A, TOMAR V, AARTI N, VENKATESWARARAO K, KAMALUDDIN. 2007. Haematite-Water system on Mars and its possible role in the chemical evolution. *Int. J. Astrobiol.* 6(4):267-271.
- CLEAVES H, JONSSON C, SVERJENSKY D, HAZEN R. 2010. Adsorption of nucleic acid components on TiO₂. *Astrobiology*. 10(3):311-323.
- DING C, LI Z, YAN J, JIN J. 2008. Adsorption behavior of p-chlorophenol on the reed wetland soils. *J. Environ. Sci. Technol.* 1(4):169-174.
- GRATZEL M. 1983. Energy Resources through Photochemistry and catalysis. Academic Press: New York.
- LEHNINGER AL. 2006. Principles of Biochemistry. Editorial Omega, España.
- MASEL R. 1996. Principles of adsorption and reaction on solid surfaces. Wiley-Interscience publication, England.
- MILLS A, LE HUNTE S. 1997. An overview of semiconductor photocatalysis. *J. Photoch. Photobio A.* 108(1):1-35.
- OKEOLA FO, ODEBUNMI EO. 2010. Comparison of Freundlich and Langmuir isotherms for adsorption of Methylene Bleu by agrowaste derived activated Carbon. *Adv. Environ. Biol.* 4(3):329-335.
- ORTEGA N, NUNEZ O. 2012. Adsorción de aldehídos insaturados sobre TiO₂. *Av. Cien. Ing.* 3(1):81-91.
- PERÉZ N, GONZÁLEZ J, DELGADO L. 2011. Estudio termodinámico del proceso de adsorción de iones de Ni y V por parte de Ligninas precipitadas del licor negro Kraft. *Rev. LatinAm. Metal. Mat.* 31(2):168-181.

RIVAS C, NUNEZ O. 2012. Evaluación de la fotodegradación fotocatalítica del *p*-nitrofenol sobre la superficie modificada del TiO₂ con benzaldehídos disustituidos. *Catalisis*. 1(2012):31-41.

SHKROB I, SAUER M, GOSZTOLA D. 2004. Efficient, rapid photooxidation of chemisorbed polyhydroxyl alcohols and carbohydrates by TiO₂ nanoparticles in aqueous solution. *J. Phys. Chem. B*. 108(33):12512-12517.