

APLICACIÓN DE METODOLOGÍA DE SUPERFICIE DE RESPUESTA PARA LA DEGRADACIÓN DE NARANJA DE METILO CON TiO₂ SOL-GEL SULFATADO

María Teresa DEL ÁNGEL SÁNCHEZ¹, Pedro GARCÍA-ALAMILLA^{2*},
Laura Mercedes LAGUNES-GÁLVEZ², Ricardo GARCÍA-ALAMILLA¹ y
Eduardo Gregorio CABRERA CULEBRO³

¹Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, Av. 1º de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz, Col. Los Mangos, Cd. Madero, Tamaulipas, México, C.P. 89440

²División Académica de Ciencias Agropecuarias, Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Villahermosa, Tabasco, Av. Universidad s/n, Zona de la Cultura, Col. Magisterial, Vhsa, Centro, Tabasco, México, C.P. 86040

³Instituto Tecnológico de Villahermosa, Villahermosa, Tabasco, Carretera Villahermosa-frontera km 3.5, Cd. Industrial, Villahermosa, Tabasco, México, C.P. 86010

*Autor para correspondencia: shish_kko@yahoo.com.mx

(Recibido julio 2012; aceptado octubre 2014)

Palabras clave: diseño Box-Behnken, fotocatalisis, degradación de colorante

RESUMEN

Se reporta la aplicación de la metodología de superficie de respuesta (MSR) para la optimización de la degradación fotocatalítica del colorante naranja de metilo (NM) empleando como catalizador dióxido de titanio sulfatado preparado por el método sol-gel. Las variables estudiadas fueron pH (3 - 11), carga de catalizador (0.1 - 1 g/L), concentración del colorante NM (10 - 30 ppm). Se evaluó el efecto de estos parámetros sobre la degradación de naranja de metilo a través de un diseño Box-Behnken. La estructura cristalina identificada por difracción de rayos X (DRX) para el dióxido de titanio fue la fase anatasa. Las condiciones óptimas para la degradación fotocatalítica del NM fueron: pH de 6.0, concentración del NM de 17.78 ppm en cada nivel de concentración de catalizador.

Key words: Box-Behnken design, photocatalysis, dye-degrading

ABSTRACT

In this work we report the implementation of the response surface methodology (RSM) for the optimization of photocatalytic degradation of methyl orange dye (MO) using as photocatalyst sulphated TiO₂ prepared by sol-gel method. The variables studied were pH of the solution (3-11), catalyst concentration (0.1-1 g/L), and MO concentration (10-30 ppm). The effects of these parameters over the degradation of MO were evaluated according to a Box-Behnken design. The only crystal structure identified by X-ray diffraction (XRD) was anatase phase. The optimum conditions for the photocatalytic degradation of MO according to the methodology applied were pH 6.0, 17.78 ppm MO concentration at each concentration level of the catalyst.

INTRODUCCIÓN

Los efluentes de la industria química, así como los residuos de las actividades humanas han originado la contaminación de aire, agua y suelo, lo que a su vez ha generado un gran deterioro ambiental. Entre este deterioro, se puede mencionar la remoción o la degradación de compuestos orgánicos tóxicos y recalcitrantes contenidos en el agua, por lo que al ser un recurso de primera necesidad para el humano, es motivo de preocupación generalizada en el mundo. Entre las tecnologías que se están estudiando en los últimos años con la finalidad de aminorar la contaminación de las aguas se encuentra la fotocatalisis heterogénea, que ha demostrado ser eficiente para degradar gran variedad de contaminantes orgánicos. Esta tecnología implica irradiar semiconductores con luz artificial o visible para su activación. Entre los semiconductores más estudiados están el TiO_2 , ZnO , CdS en estado puro o modificados, los cuales usados en suspensión en medio acuoso inducen un ambiente de óxido-reducción (redox) capaz de degradar compuestos azocolorantes y compuestos orgánico clorados, entre otros (Moctezuma *et al.* 2003, Choi 2006, Hernández-Enríquez *et al.* 2008, Dias y Azevedo 2009, Merabet *et al.* 2009).

El dióxido de titanio (TiO_2) Degussa P25 hasta ahora ha resultado ser uno de los fotocatalizadores más activos y con el cual se han realizado la mayoría de los estudios de descontaminación de agua por medio de luz artificial (Choi 2006).

El TiO_2 Degussa P25 está compuesto por una mezcla de fases cristalinas, anatasa y rutilo en relación 70:30 u 80:20 y de esta interacción depende su actividad catalítica. Además, las partículas de TiO_2 son cúbicas con bordes redondeados y áreas superficiales mayores a las esféricas, lo que mejora la sinergia y por lo tanto la eficiencia de este material (Sun *et al.* 2003, Fernández *et al.* 2008, Li *et al.* 2009). El dióxido de titanio, al ser irradiado con luz ultravioleta, origina que los electrones localizados en su capa de valencia migren a la banda de conducción creándose un par (e^- y h^+). Este par electrón-hueco inicia reacciones del tipo redox superficiales en medio acuoso. El (h^+) reacciona con agua adsorbida formando radicales OH^\bullet fuertemente oxidantes. Por su parte, los (e^-) reaccionan con el oxígeno molecular para producir radicales superóxido O_2^\bullet que contribuyen a maximizar la producción de radicales OH^\bullet . Estos radicales y la secuencia de reacciones involucradas en su formación son los responsables de la degradación de la materia orgánica (Guzmán-Palacio *et al.* 2007, Fernández *et al.* 2008). Sin embargo, las

propiedades fisicoquímicas del TiO_2 al ser modificado con metales o aniones inorgánicos pueden ser muy diferentes a las del TiO_2 puro en muchos aspectos. Entre los que se pueden mencionar están la absorción de luz, la dinámica de recombinación de cargas, la cinéticas de transferencia de carga interfacial y la adsorción de sustratos. Como resultado de estas diferencias, la velocidad de la degradación y el nivel de mineralización alcanzables empleando TiO_2 modificado difieren del material puro (Choi 2006). La fotodegradación involucra una gran diversidad de variables de operación que tienen efecto sobre la velocidad de degradación y la mineralización de la carga orgánica.

Las variables más estudiadas en la fotodegradación de materia orgánica son la carga inicial del compuesto a degradar, la concentración del fotocatalizador, el pH de la disolución inicial, la velocidad de agitación, la intensidad de luz aplicada, la atmósfera oxidante y el tipo de reactores, entre otros. Dada la diversidad de variables resulta difícil establecer un modelo sencillo que prediga el comportamiento de este tipo de reacciones. Sin embargo, es posible efectuar la optimización de variables involucradas a través de un diseño experimental estadístico mediante la aplicación de la metodología de superficie de respuesta (MSR) que se ha empleado en distintas disciplinas con resultados positivos (Kansal *et al.* 2007, Kumar *et al.* 2008, Restrepo *et al.* 2008, Merabet *et al.* 2009, Jin-Chung *et al.* 2011, Keshavarz *et al.* 2011, Tantriratna *et al.* 2011, Singh *et al.* 2012). Esta información ha servido como base para modelar y optimizar la degradación de compuestos orgánicos como ibuprofeno, fenol, paraquat, indol y catecol. En todos los casos hay una coincidencia en la eficiencia del rendimiento del proceso y en la reducción del tiempo y costos para la estimación de las condiciones de operación. Una característica particular es la obtención de una expresión polinomial de segundo orden. En dicha expresión se pueden presentar efectos significativos en términos lineales, de interacción y/o cuadráticos. Sin embargo, no hay únicamente reportes de modelos lineales en este tipo de estudios. Las variables que se han presentado y modelado con mayor frecuencia son el pH inicial, la concentración del contaminante y el porcentaje en peso del catalizador. Las reacciones fotocatalíticas son difíciles de generalizar y para ser comprendidas deben de ser analizadas caso por caso. La finalidad de este trabajo fue modelar y optimizar la degradación fotocatalítica del naranja de metilo mediante la técnica de metodología de superficie de respuesta (MSR) con el fotocatalizador TiO_2 sulfatado preparado por el método sol-gel.

MATERIALES Y MÉTODOS

Preparación del fotocatalizador TiO₂-SO₄

El dióxido de titanio utilizado se preparó por el método sol-gel. Se homogeneizó el butóxido de titanio (IV) 97 % (Aldrich) con 2-propanol (Aldrich) y se hidrolizó mediante la adición lenta de una mezcla 2-propanol-agua (1 mL/min). Ambos procesos se efectuaron a 70 °C y agitación constante. El hidrogel se añejó a temperatura ambiente durante 72 h. Finalmente, el hidrogel se secó a 120 °C para obtener el hidróxido de titanio en polvo, el cual se impregnó mediante el método de humedad incipiente con 7 % teórico de iones sulfato y se calcinó a 450 °C por 3 h en un medio oxidante.

El TiO₂ se caracterizó mediante la difracción de rayos X, en un difractómetro de rayos X D5000 Siemens con radiación Cu K_{α1} (λ = 0.154 nm). Para la determinación de la energía de banda prohibida (E_g) se usó una celda de reflectancia difusa acoplada a un espectrofotómetro UV/vis de doble haz Shimadzu UV-2401 PC.

Las pruebas de actividad fotocatalítica se llevaron a cabo en un fotorreactor de vidrio Pyrex colocado en el interior de un contenedor con paredes reflejantes, equipado con una lámpara UV de 365 nm (25W) y agitación magnética. El volumen de reacción en cada prueba fue de 250 mL. El tiempo de reacción en cada caso fue de 3 h. Transcurrido éste se tomó una muestra de reacción que se filtró con una membrana Millipore de 0.22 μm en una unidad de filtración Nalgene y una bomba de vacío Thermo Savant VLP80 Valupump. La muestra se analizó por espectroscopia UV/vis en un espectrofotómetro T8+ UV/vis PG Instrument Ltd. Las unidades de concentración fueron convertida a través de las curvas de calibración correspondientes.

Diseño y optimización de la reacción de fotodegradación del naranja de metilo por (MSR)

La MSR fue introducida por Box y Wilson en 1951 y desarrollada por Box y Hunter en 1987 (Montgomery 2001, Gutiérrez-Pulido y de la Vara-Salazar 2008). Esta metodología consiste en el análisis estadístico de regresión de un modelo óptimo minimizando la variación de residuales. El porcentaje de degradación fue evaluado con base en el cambio de la coloración a través del tiempo de acuerdo con:

$$Y (\%) = [(C_o - C_t)/C_o] 100 \quad (1)$$

Donde C_o es la concentración inicial y C_t es la concentración a diversos tiempos de reacción. Las

variables bajo estudio fueron el pH de la solución (3 - 11), la concentración del catalizador (0.1-1 g/L) y la concentración del colorante (10 - 30 ppm). Tres niveles de cada factor fueron evaluados: un nivel de -1 fue asignado al más bajo, de 0 al medio y +1 al más alto (**Cuadro I**). Quince combinaciones fueron seleccionadas en orden aleatorio de acuerdo con un diseño Box-Behnken (Montgomery 2001, Gutiérrez-Pulido y de la Vara-Salazar 2008). La correlación entre las variables independientes y la variable dependiente (% de degradación) fue expresada en función de los términos de un polinomio de segundo orden:

$$\sum_{i=0}^k \beta_i X_i + \sum_{i<j}^k \beta_{ij} X_i X_j + \sum_i^k \beta_{ii} X_i^2 + \varepsilon_i \quad (2)$$

Donde y es la respuesta, X_i las variables, b_0 es el coeficiente constante, b_i , b_{ii} y b_{ij} , son los coeficientes de interacción, lineales y cuadráticos respectivamente, que evalúan dichos efectos. Los parámetros de coeficientes de regresión de los polinomios de respuesta fueron estimados por un modelo de regresión lineal múltiple, por una prueba t de student y por un análisis de varianza realizados en el programa Statgraphics 5.0. Las gráficas de superficie de respuesta a partir de los polinomios fueron realizadas en el programa Matlab 7.0.

CUADRO I. NIVELES DE TRATAMIENTO Y VALORES CODIFICADOS DE LAS VARIABLES INDEPENDIENTES UTILIZADAS EN LA DEGRADACIÓN DE NARANJA DE METILO CON TiO₂ SOL-GEL SULFATADO (7 %)

Variables	Valores para las variables codificadas		
	-1	0	1
pH	3	7	11
[Cat g/L]	0.1	0.55	1
[NM ppm]	10	20	30

[Cat g/L]: Concentración de catalizador

[NM ppm]: Concentración de naranja de metilo

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En la **figura 1** se reportan los patrones de difracción de los polvos de dióxido de titanio Degussa P25, TiO₂-DP y de dióxido de titanio sulfatado TiO₂-SO₄ preparado por el método sol-gel. La estructura TiO₂-DP es una mezcla bicristalina de las fases anatasa-rutilo. Por otra parte, en el caso del material preparado TiO₂-SO₄ se observan únicamente

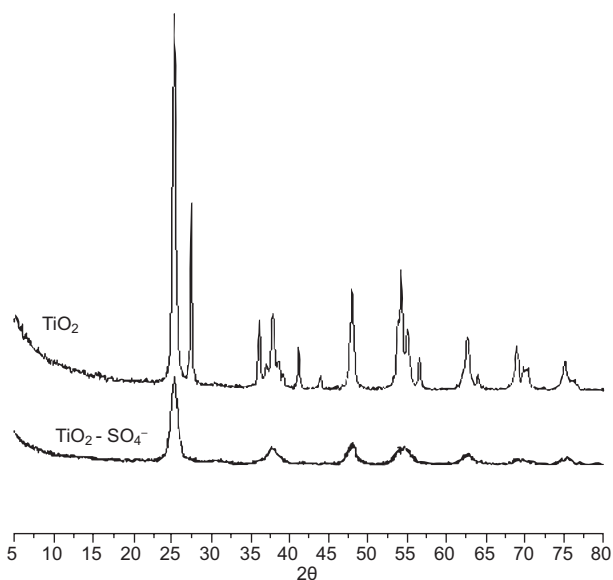


Fig. 1. Patrones de difracción de los polvos de $\text{TiO}_2\text{-DP}$ y $\text{TiO}_2\text{-SO}_4$

los picos de difracción característicos de la fase anatasa que permitieron identificarla a 25.46 , 36.08 y 48.01° en la escala 2θ (Shi *et al.* 2011). No se logró observar en el difractograma de rayos X evidencia de la formación de fases asociadas a compuestos sulfatados. Sin embargo, por espectroscopia de infrarrojo se advirtió la presencia de grupos funcionales asociados a especies sulfatadas entre $1000 - 1250 \text{ cm}$. El **cuadro II**, reporta la energía de banda prohibida (E_g) para el $\text{TiO}_2\text{-DP}$ la cual es de 3.2 eV , mientras

CUADRO II. PROPIEDADES FÍSICAS DE MATERIALES PREPARADOS POR SOL-GEL

Material	Energía de banda prohibida	λ (nm)	Área específica m^2/g
$\text{TiO}_2\text{-DP}$	3.2	360	52
$\text{TiO}_2\text{-SO}_4$	3.1	365	96

que el $\text{TiO}_2\text{-SO}_4$ tiene una E_g de 3.1 eV , por lo cual se usó luz ultravioleta para su activación. Para completar el análisis de superficie de respuesta se eligió al $\text{TiO}_2\text{-SO}_4$ por poseer la fase cristalina anatasa, que se considera la estructura activa en este tipo de estudios.

Análisis de superficie de respuesta

A partir del diseño de Box-Behnken se presentó el número de tratamientos entre las combinaciones de las variables independientes codificadas y naturales con el porcentaje de degradación correspondiente (**Cuadro III**). La respuesta como porcentaje de degradación mostró diferencias significativas entre todos los tratamientos ($p < 0.05$). Se destacó un efecto en la concentración del catalizador en función del pH, donde se observó que los tratamientos 3, 11 y 12 presentaron el mayor porcentaje de degradación de NM. Los resultados de los análisis estadísticos se muestran en el **cuadro IV**. El modelo cuadrático es estadísticamente significativo para la variable de respuesta % de degradación de NM y por lo tanto es utilizado para los siguientes análisis. El valor de

CUADRO III. TRATAMIENTOS EXPERIMENTALES Y RESULTADOS DE DEGRADACIÓN

Trat.	Variables codificadas			Variables naturales			Respuesta Degradación (%)
	pH	[Cat g/L]	[NM ppm]	pH	[Cat g/L]	[NM ppm]	
1	-1	-1	0	3	0.1	20	21.00
2	-1	1	0	3	1	20	63.60
3	1	-1	0	11	0.1	20	0.00
4	1	1	0	11	1	20	28.67
5	-1	0	-1	3	0.55	10	26.74
6	-1	0	1	3	0.55	30	19.40
7	1	0	-1	11	0.55	10	0.62
8	1	0	1	11	0.55	30	2.71
9	0	-1	-1	7	0.1	10	24.21
10	0	-1	1	7	0.1	30	11.32
11	0	1	-1	7	1	10	82.38
12	0	1	1	7	1	30	48.01
13	0	0	0	7	0.55	20	45.91
14	0	0	0	7	0.55	20	50.91
15	0	0	0	7	0.55	20	39.06

[Cat g/L]: Concentración de catalizador

[NM ppm]: Concentración de naranja de metilo

CUADRO IV. ANÁLISIS DE VARIANZA Y DE REGRESIÓN MÚLTIPLE PARA LA DEGRADACIÓN DE NARANJA DE METILO CON TiO₂-SO₄ SOL-GEL

Fuente	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Cociente-F	Valor de p
Modelo	5966.36	9	662.92	15.70	0.003
X ₁	179.97	1	179.97	4.26	0.093
X ₂	986.12	1	986.12	23.36	0.004
X ₃	2508.27	1	2508.27	59.42	0.000
X ₁ X ₂	22.20	1	22.20	0.53	0.500
X ₁ X ₃	11.97	1	11.97	0.28	0.617
X ₂ X ₃	4.01	1	4.01	0.09	0.770
X ₁ ²	307.18	1	307.18	7.28	0.042
X ₂ ²	1913.24	1	1913.24	45.32	0.001
X ₃ ²	33.37	1	33.37	0.79	0.414
Residuo	211.06	5	42.21		
Total (corregido)	6177.43	14			

R² = 96.583 %R² (ajustado para grados de libertad) = 90.433 %

Error estándar estimado = 6.497

Error absoluto medio = 3.292

Estadístico de Durbin-Watson = 2.827 (P=0.021)

Autocorrelación residual en Lag 1 = -0.524

Parámetro	Coficiente estimado	Error estándar	Prueba t de student	Valor de p
Constante	-51.702	23.134	-2.234	0.075
X ₁	3.509	1.537	2.282	0.071
X ₁ ²	-0.104	0.033	-3.093	0.027
X ₁ X ₂	0.058	0.081	0.725	0.500
X ₁ X ₃	-0.384	0.721	-0.532	0.617
X ₂	16.008	3.564	4.490	0.006
X ₂ ²	-1.404	0.211	-6.643	0.001
X ₂ X ₃	-0.556	1.804	-0.308	0.770
X ₃	34.598	27.045	1.279	0.257
X ₃ ²	14.847	16.697	0.889	0.414

X₁= Concentración de naranja de metilo [NM ppm], X₂ = [pH], X₃= Concentración de catalizador [Cat g/L]

F de Fisher es calculado a partir de la varianza debido a la fuente de regresión con respecto a los residuos. La prueba de Fisher mostró un valor mayor con respecto al valor crítico, lo que indica que el modelo es altamente significativo a un valor de significancia de 0.05. Como se puede constatar en el **cuadro IV** existen términos que no tuvieron un efecto significativo (X₁X₂, X₁X₃, X₂X₃, X₃²) por lo que fueron eliminados con la finalidad de mejorar el modelo polinomial de ajuste. Esto se puede observar en el **cuadro V**, en el que se aprecian mejoras significativas en el R² ajustado. Los coeficientes de R² y R² ajustados son cercanos a uno. El factor X₁ (concentración de colorante NM), el factor X₂ (pH), el factor X₃ (concentración de catalizador) y el término de segundo orden del factor X₁ y X₂ tuvieron un efecto significativo. Por lo tanto los tres factores estudiados y sus interacciones cuadráticas tienen efecto sobre la degradación del NM. El resultado de la ecuación (3) de regresión polinomial de acuerdo

con los factores seleccionados para el porcentaje de degradación fue el siguiente:

$$Y = -57.8537 + 3.8025X_1 + 17.0833X_2 + 39.3486X_3 - 0.1069X_1^2 - 1.4184X_2^2 \quad (3)$$

La finalidad del modelo de la ecuación (3), es reproducir el comportamiento de las variables independientes (factores) con respecto a la variable dependiente (% de degradación de NM) lo cual, a partir del análisis que se muestra en el **cuadro V**, indica que el modelo explica 95.42 % de la variabilidad en la respuesta del porcentaje de degradación, mientras que el R² ajustado de 92.88 % se utiliza cuando existen diferentes números de variables independientes. Este último valor deberá estar por encima del 70 %, valor sugerido como mínimo para fines de optimización (Gutiérrez-Pulido y de la Vara-Salazar 2008).

CUADRO V. ANÁLISIS DE VARIANZA Y DE REGRESIÓN MÚLTIPLE PARA LA DEGRADACIÓN DE NARANJA DE METILO CON $\text{TiO}_2\text{-SO}_4$ SOL-GEL DESPUÉS DE LA ELIMINACIÓN DE PARÁMETROS ESTADÍSTICOS NO SIGNIFICATIVOS

Fuente	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Cociente-F	Valor de p
Modelo	5894.8	5	1178.96	37.54	0.000
X_1	179.97	1	179.97	5.73	0.040
X_2	986.12	1	986.12	31.40	0.000
X_3	2508.27	1	2508.27	79.87	0.000
X_1^2	307.18	1	307.18	9.78	0.012
X_2^2	1913.24	1	1913.24	60.92	0.000
Residuo	282.63	9	31.40		
Total (corregido)	6177.43	14			

$R^2 = 95.424\%$

R^2 (ajustado para grados de libertad) = 92.882 %

Error estándar estimado = 5.603

Error absoluto medio = 3.484

Estadístico de Durbin-Watson = 2.400 (P=0.1135)

Autocorrelación residual en Lag 1 = -0.333

Parámetro	Coefficiente estimado	Error estándar	Prueba <i>t</i> de student	Valor de p
Constante	-57.853	14.211	-4.070	0.002
X_1	3.802	1.179	3.222	0.010
X_1^2	-0.106	0.029	-3.677	0.005
X_2	17.083	2.592	6.590	0.000
X_2^2	-1.418	0.181	-7.805	0.000
X_3	39.348	4.402	8.937	0.000

X_1 = Concentración de naranja de metilo [NM ppm], X_2 = [pH], X_3 = Concentración de catalizador [Cat g/L]

Superficies y contornos de respuesta para porcentaje de degradación de NM

La MSR representa una técnica de optimización para hacer eficientes los tratamientos experimentales. Lo que permite reducir costos en tiempo y experimentación, por lo que actualmente es aplicada

ampliamente en el área de fotodegradación fotocatalítica (Gutiérrez-Pulido y de la Vara-Salazar 2008, Sakkas *et al.* 2010, Jin-Chung *et al.* 2011). Esta técnica permite obtener una combinación infinita de dos variables manteniendo el valor de otra constante. Lo anterior se puede observar en la **figura 2**, donde

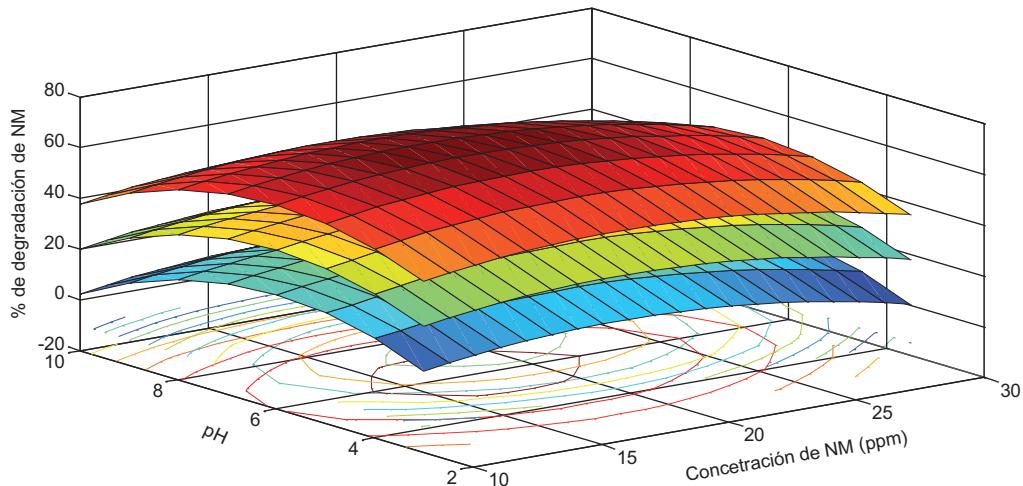


Fig. 2. Superficie y contornos para el porcentaje de degradación de naranja de metilo (NM) con $\text{TiO}_2\text{-SO}_4$

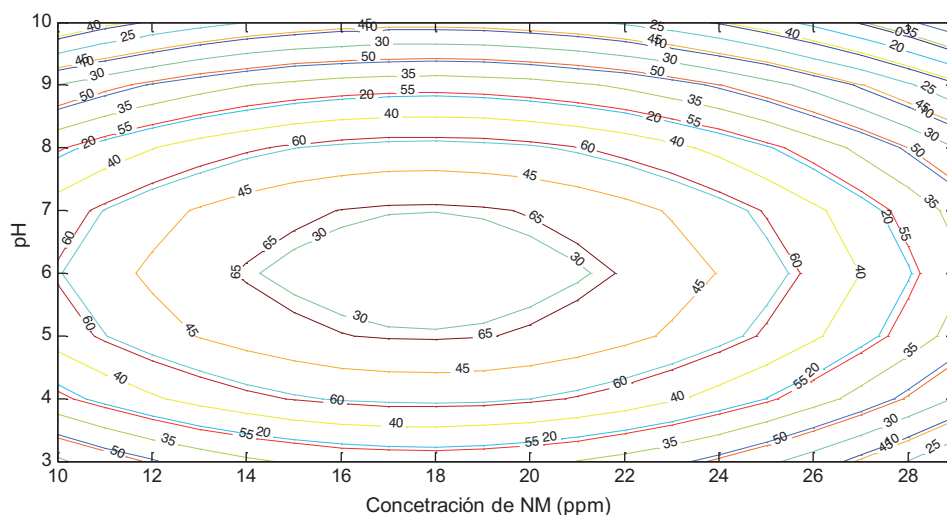


Fig. 3. Sobreposición de los contornos de la degradación con naranja de metilo (NM) de TiO₂-SO₄

se muestra el efecto de cada variable de estudio en la superficie generada para la degradación de NM (el porcentaje de degradación fue evaluado con base en el cambio de la coloración). Se presentó un efecto con respecto a la concentración del catalizador que correspondió a un aumento del porcentaje de degradación. Lo cual implica que existe una mayor cantidad de sitios activos para adsorción y reacción. La degradación tendió hacia un mínimo cuando los valores de pH se incrementaron por arriba de 7.0, esto concuerda con lo reportado sobre la degradación de Catecol en soluciones acuosas (Kansal 2007). Por lo que se confirma que el máximo de adsorción corresponde a valores de pH entre 5 y 7 y que la cercanía del punto isoeléctrico del TiO₂ es de 6.25. La concentración de colorante a degradar representó una variable de perturbación sobre la cual se tienen que encontrar las condiciones adecuadas de degradación con base en las condiciones de pH y catalizador. Los valores de los coeficientes de regresión en cuanto a signo coinciden respecto a los de pH, lo que indica un máximo en las condiciones de estudio. El análisis gráfico presentó un valor máximo para cada valor de concentración de catalizador (Fig. 2).

En la figura 3 se sobreponen los contornos para establecer las condiciones óptimas y se aprecia la forma en que se cierran hacia un punto en común, que representan las combinaciones óptimas esperadas para la degradación de NM bajo las condiciones de estudio. Los resultados derivados de interpolación muestran un valor óptimo de pH de 6.022 y de concentración del colorante de 17.78 ppm para cada valor de concentración de catalizador utilizado en el presente estudio.

CONCLUSIONES

Se evaluó el efecto del pH, de la carga de catalizador y de la concentración del colorante para el porcentaje de degradación de NM, donde se obtuvo un polinomio cuadrático de respuesta y se aplicó la MSR. Las tres variables afectaron significativamente de forma lineal el porcentaje de degradación del NM. Además se presentó un efecto cuadrático en el pH y la concentración del colorante, aunque no se obtuvieron efectos significativos en la interacción de las variables. Los valores en los que se presenta el máximo para la degradación de NM se obtuvieron por la superposición de las gráficas de contornos, en las que el incremento de la concentración del catalizador mostró un efecto directamente proporcional a la degradación.

REFERENCIAS

- Choi W. (2006). Pure and modified TiO₂ photocatalysts and their environmental applications. *Catal. Surv. Asia*. 10, 16-28.
- Dias M.G. y Azevedo E.B. (2009). Photocatalytic decolorization of commercial acid dyes using solar irradiation. *Water. Air. Soil. Pollut.* 204, 79-87.
- Fernández A.M., Guzmán A.M., Vera E. y Rodríguez Páez J.E. (2008). Efectos de fotodegradación propiciados por recubrimientos de TiO₂ y TiO₂-SiO₂ obtenidos por sol-gel. *Bol. Soc. Esp. Ceram.* V. 47, 259-266.
- Gutiérrez-Pulido H. y de la Vara-Salazar R.N. (2008). Análisis y diseño de experimentos, McGraw Hill Interamericana. México. 545 pp.

- Guzmán-Palacio A.M., Fernández-Solarte A.M., Rodríguez-Páez J.E. y Vera-López E. (2007). Efecto de fotodegradación producido por recubrimiento de TiO₂-SiO₂ y TiO₂ obtenidos por sol-gel. *Scientia Et Technica* 36, 401-405.
- Hernández-Enriquez J.M., García-Serrano L.A., Zeifert-Soares B.H., García-Alamilla R., Zermelo-Resendiz B.B., Del Angel-Sánchez T. y Cueto-Hernández A. (2008). Síntesis y caracterización de nanopartícula de N-TiO₂-Anatasa. *Superficies y Vacío* 21, 1-5.
- Jin-Chung S., Sze-Mun L. y Mohamed A.R. (2011). Optimizing photocatalytic degradation of phenol by TiO₂/GAC using response surface methodology. *Korean J. Chem. Eng.* 28, 84-92.
- Kansal S.K., Singh M. y Sud D. (2007). Parametric optimization of photocatalytic degradation of catechol in aqueous solutions by response surface methodology. *Indian J. Chem. Technol.* 14, 145-153.
- Keshavarz J.N., Sharifnia S., Nezam H.S. y Rahimpour F. (2011). Statistical optimization of process conditions for photocatalytic degradation of phenol with immobilization of nano TiO₂ on perlite granules. *Korean J. Chem. Eng.* 28, 531-538.
- Kumar A., Prasad B. y Mishra I.M. (2008). Adsorptive removal of acrylonitrile using powdered activated carbon. *J. Environ. Prot. Sci.* 2, 54-62.
- Li S.L., Scott J., Chiang K. y Amal R. (2009). Nanosized metal deposits on titanium dioxide for augmenting gas-phase toluene photooxidation. *J. Nanopart Res.* 11, 209-219.
- Merabet S., Robert D., Weber J.V., Bouhelassa M. y Benkhanouche S. (2009). Photocatalytic degradation of indole in UV/TiO₂: optimization and modelling using the response surface methodology (RSM). *Environ. Chem. Lett.* 7, 45-49.
- Moctezuma E., Zamarripa H. y Leyva E. (2003). Degradación fotocatalítica de soluciones de alta concentración de paraquat. *Rev. Int. Contam. Ambient.* 19, 117-125.
- Montgomery DC. (2001). *Design and analysis of experiments*. Wiley. Nueva York, EUA. 686 pp.
- Restrepo G.M., Ríos L.A., Marin J.M., Montoya J.F. y Velázquez J.A. (2008). Evaluación del tratamiento fotocatalítico de aguas residuales industriales empleando energía solar. *Dyna* 75, 145-153.
- Sakkas V.A., Islam Md.A., Stalikas C. y Albanis T.A. (2010). Photocatalytic degradation using design of experiments: A review and example of the Congo red degradation. *J. Hazard. Mat.* 175, 33-44.
- Shi H., Zhang T. y Wang H. (2011). Preparation and photocatalytic activity of La³⁺ and Eu³⁺ co-doped TiO₂ nanoparticles: photo-assisted degradation of methylene blue. *J. Rare Earths.* 29, 746-752.
- Singh K.P., Singh A.K., Singh, U.V. y Verma P. (2012). Optimizing removal of ibuprofen from water by magnetic nanocomposite using Box-Behnken design. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 19, 724-738.
- Sun B., Pangiotis G. y Sminirmiotis. (2003). Interaction of anatase and rutile TiO₂ particles in aqueous photo-oxidation. *Cat. Today.* 88, 49-59.
- Tantriratna P., Wirojanagud W., Neramittagapong S., Wantala K. y Grisdanurak N. (2011). Optimization for UV-photocatalytic degradation of paraquat over titanium dioxide supported or rice husk silica using Box-Behnken design. *Indian J. Chem. Technol.* 18, 363-371.