

Estudio de la degradación fotocatalítica del herbicida Paraquat con los óxidos BiNbO₄ y Bi₂Mo₃O₁₂

Study of photocatalytic degradation of the herbicide Paraquat with the oxides BiNbO₄ and Bi₂Mo₃O₁₂

Leubanny Eulises MÉNDEZ ALMERIDA ¹, Francisco Enrique LONGORIA RODRÍGUEZ ²✉, Lucy Teresa GONZÁLEZ ², Mario R. GONZÁLEZ Q. ², Leonardo Enrique LARA RODRÍGUEZ ¹ y Beatriz Elena BERNAL RAMÍREZ ¹

¹Departamento de Agronomía, Escuela de Ingeniería Agronómica y ²Departamento de Ciencias, Unidad de Cursos Básicos, Núcleo Monagas, Universidad de Oriente. Avenida Universidad, *Campus* Los Guaritos, C. P. 6201, Maturín, estado Monagas, Venezuela. Emails: longer26b@yahoo.com.mx, luciaterreg@yahoo.com.mx

✉ Autor para correspondencia

Recibido: 25/06/2012

Fin de arbitraje: 18/08/2012

Revisión recibida: 15/12/2012

Aceptado: 22/12/2012

RESUMEN

En el presente trabajo se estudia la degradación del herbicida Paraquat mediante la técnica de fotocatalisis heterogénea. La fotocatalisis consiste en la absorción de radiación (UV ó Visible) por un sólido semiconductor, el cual promueve reacciones de destrucción o remoción de las sustancias contaminantes. Los óxidos semiconductores que se probaron como fotocatalizadores (BiNbO₄ y Bi₂Mo₃O₁₂), fueron sintetizados por el método de reacción en estado sólido y caracterizados mediante Difracción de Rayos-X. La energía de banda (E_g) prohibida de los sólidos se determinó por medio de la Técnica Espectrofotométrica de Reflectancia Difusa. Se evaluó la influencia del pH del sistema en la eficiencia del proceso fotocatalítico. Los análisis de difracción muestran que los óxidos se obtuvieron en estado puro con una energía de banda prohibida de 2,84 y 2,79 eV para el BiNbO₄ y Bi₂Mo₃O₁₂ respectivamente. La evaluación del proceso fotocatalítico revela que la naturaleza química del fotocatalizador empleado influye tanto en el efecto que tiene el pH en el proceso, como también, en la eficiencia de la degradación fotocatalítica del herbicida. El Bi₂Mo₃O₁₂ degradó en un 40% al Paraquat a pH neutro pero su actividad fue nula a pH ácido y básico. En el caso del BiNbO₄ la reacción de degradación se ajustó a una cinética de primer orden a todos los valores de pH estudiados.

Palabras clave: Degradación, fotocatalisis, Paraquat, BiNbO₄, Bi₂Mo₃O₁₂

ABSTRACT

In this research we study the degradation of herbicide Paraquat by heterogeneous photocatalysis technique. The photocatalysis consists in the absorption of radiation (UV or Visible) by a solid semiconductor, which promotes reactions to destroy or remove the contaminating substances. The semiconductors oxides BiNbO₄ and Bi₂Mo₃O₁₂ were synthesized by solid-state reaction method to study its photocatalytic ability in the degradation of Paraquat. Structural analysis of the solids was carried out by X-ray diffraction. The band gap energy (E_g) was determined by spectrophotometry of the diffuse reflectance technique. The influence of pH on the efficiency of the photocatalytic process was evaluated. The oxides were obtained in pure form with a band gap energy of 2.84 and 2.79 eV for BiNbO₄ and Bi₂Mo₃O₁₂ respectively. The chemical nature of the photocatalyst studied have influences both the effect of the pH in the process, as in the efficiency (40% at pH of 7) of the photocatalytic degradation of the herbicide. In the case of the BiNbO₄, degradation reaction was adjusted to a first order kinetics at all pH values studied.

Key words: Degradation, photocatalysis, Paraquat, BiNbO₄, Bi₂Mo₃O₁₂

INTRODUCCIÓN

La contaminación de las fuentes de agua para consumo humano se ha incrementado progresivamente en los últimos años, razón por la cual la prevención y control de la contaminación es una de las principales responsabilidades del hombre moderno. Hoy en día existe la imperiosa necesidad de

desarrollar nuevas tecnologías de purificación de aguas que coadyuven a las existentes (oxidación térmica, cloración, ozonización, etc.), sobre todo en lo referente a la remoción y degradación de compuestos recalcitrantes tales como lubricantes, desengrasantes, desinfectantes y plaguicidas procedentes de la actividad industrial y agrícola. La contaminación por plaguicidas se produce al ser arrastrados por el agua

de los campos de cultivo hasta los ríos, mares o alguna otra fuente de agua donde se introducen en las cadenas alimenticias, provocando la muerte de varias formas de vida necesarias en el balance de algunos ecosistemas. Estos compuestos químicos pueden causar la muerte de peces, tanto en agua dulce como salada, o se pueden acumular en sus tejidos y en el de animales de rebaño, poniendo en peligro la vida de sus consumidores (Salguero, 2009).

Uno de los herbicidas más utilizados en la agricultura es el Paraquat, cuyo nombre químico es dicloruro de 1,1-bimetil-4,4'-bipiridilo (Figura 1). Es un herbicida de contacto no selectivo y no sistémico. “No selectivo” implica que ataca y mata todas las partes verdes de la planta con las que entra en contacto. “No sistémico” significa que no ataca las raíces ni se desplaza libremente dentro de la planta. “De contacto” quiere decir que necesita tener contacto físico con la superficie del follaje que destruye. Ejerce su acción interfiriendo con el proceso de fotosíntesis y es de acción rápida (Raina *et al.*, 2007). La Organización Mundial de la Salud (OMS) en su Clasificación Recomendada de Plaguicidas según sus riesgos, estima la dosis letal mínima de Paraquat para humanos entre 10 - 15 mg/kg del producto concentrado. (Hernández *et al.*, 2008), es un compuesto muy tóxico y recalcitrante que lo convierten en una sustancia difícil de tratar por los métodos convencionales de purificación de agua.

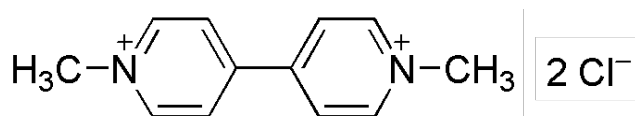


Figura 1. Estructura molecular del dicloruro de 1,1-bimetil-4,4'-bipiridilo.

Para minimizar el efecto causado por la contaminación en los recursos hídricos, en la actualidad se están implementando los Procesos de Oxidación Avanzada (POA) como una alternativa tecnológicamente viable y novedosa para el tratamiento de los efluentes (Jaramillo *et al.*, 2006). Entre los procesos más utilizados se encuentra la fotocatalisis heterogénea, la cual es un proceso que se fundamenta en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV), por un semiconductor de banda ancha. Cuando éste absorbe un fotón de energía igual o mayor a la energía de banda prohibida (E_g) es posible excitarlo, en este estado, el sólido es capaz de catalizar reacciones redox en la región interfacial entre él y la solución, dichas reacciones

conllevan a la remoción de las sustancias contaminantes, en contacto con el catalizador (Arrayave *et al.*, 2008). En este sentido, existen reportes de la degradación fotocatalítica de sustancias como fenoles (Mingce *et al.*, 2006), colorantes (Martínez *et al.*, 2010), hidrocarburos policíclicos aromáticos (Sheng *et al.*, 2003), plaguicidas (Garces *et al.*, 2004) entre otros. Específicamente existen reportes de la degradación del herbicida Paraquat en su mayoría utilizando luz UV y como fotocatalizador TiO₂ modificado con distintos sustratos (Tantriratna *et al.*, 2011; Kanchanatip *et al.*, 2011 y Cantavenera *et al.*, 2007). En estos reportes se establece la eficiencia del proceso fotocatalítico en la destrucción de los contaminantes hasta su mineralización completa en la mayoría de los casos, o bien, hasta valores mucho menores que otros métodos de purificación.

En este trabajo se sintetizaron y caracterizaron los óxidos BiNbO₄ y Bi₂Mo₃O₁₂, los cuales son sólidos semiconductores de distinta naturaleza química (Figura 2), con el propósito de estudiar sus propiedades fotocatalíticas en la degradación del herbicida Paraquat. De igual forma se estudió la influencia del pH en la reacción de degradación. Es importante señalar que estos óxidos cerámicos son de gran interés para la ciencia debido a sus propiedades dieléctricas (Eung *et al.*, 2006), fotoelectroquímicas (Xu *et al.*, 2009), catalíticas, entre otras. Recientemente han sido estudiados como fotocatalizadores en la degradación de colorantes y remoción de NO_x del aire (Zhai *et al.*, 2013 and Luevano *et al.*, 2013). Sin embargo, no existen reportes de su actividad fotocatalítica en la degradación de herbicidas y en particular del Paraquat.

MATERIALES Y MÉTODOS

Síntesis de los fotocatalizadores

La síntesis de los óxidos semiconductores BiNbO₄ y Bi₂Mo₃O₁₂ utilizados en esta investigación fue realizada a través de la reacción en estado sólido. Para este propósito se partió de los compuestos Bi₂O₃ (Acros Organics), Nb₂O₅ (Acros Organics) y MoO₃ (Riedel de Haen). Se mezclaron durante 20 minutos cantidades estequiométricas de los reactivos correspondientes en un mortero de ágata añadiendo una pequeña cantidad de acetona para ayudar a su homogeneización. Posteriormente, en cada caso, la mezcla se colocó en un crisol de platino, el cual se introdujo en un horno de alta temperatura para

realizar el tratamiento térmico a una temperatura de 950° C por 96 h para el caso del BiNbO₄ y 700° C por 24 h para el Bi₂Mo₃O₁₂ (Radha *et al.*, 2007 y Martínez *et al.*, 2010).

Caracterización estructural de los óxidos obtenidos

La caracterización de los sólidos sintetizados se realizó mediante la técnica de Difracción de Rayos-X en polvo (DRX). Se utilizó un difractómetro marca Phillips con radiación Cu K α ($\lambda_{RX} = 1,5406 \text{ \AA}$). Los datos fueron analizados en el rango de 3-70° en 2 Θ , con un tamaño de paso de 0,02° y con una velocidad de escaneo de 0,4 minutos por paso.

Propiedades ópticas

El espectro de reflectancia difusa del sólido fue medido utilizando un Espectrofotómetro UV/Vis Perkin Elmer Lambda 35 con esfera de integración. Para la estimación de la E_g a partir del espectro

UV/Vis se extrapoló una línea recta desde la curva de absorción al eje de la abscisa, donde $\alpha = 0$ y $E_g = hv$.

La energía de la banda prohibida se determinó mediante la ecuación:

$$E_{gap} = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{Ecuación 1})$$

Donde E_{gap} es la energía de banda prohibida, h es la constante de Planck, c es la velocidad de la luz y λ es la longitud de onda a la cual absorbe de fotocatalizador.

Caracterización del herbicida Paraquat

El reactivo utilizado como contaminante en este estudio fue un producto grado comercial, el cual posee una concentración de 200 gramos de ingrediente activo por cada litro de producto. Al herbicida se le realizó un análisis mediante la técnica de espectrofotometría de UV/Vis. Se preparó una solución 8 mg L⁻¹ del herbicida y se realizó un barrido de longitudes de ondas utilizando un espectrofotómetro Jenway modelo 6405 para determinar la longitud de onda de máxima absorción (longitud de onda de trabajo).

Pruebas fotocatalíticas

En un experimento típico del estudio de la degradación fotocatalítica se colocaron 200 ml de una disolución de concentración de 5 mgL⁻¹ del contaminante en un reactor de carga y se le añadió 600 mg del fotocatalizador. Posteriormente el reactor se introdujo en un baño de ultrasonido durante un tiempo de 20 minutos con la finalidad de dispersar cualquier aglomerado presente en el sólido. Después de cumplido este tiempo, el reactor se sacó del baño y seguidamente se introdujo un agitador magnético dentro de él y se colocó en la cámara de fotocatalisis durante una hora sobre una plancha de agitación, con el propósito de establecer el equilibrio de adsorción y desorción del plaguicida sobre el fotocatalizador. Una vez que se cumplió la hora se tomó una muestra de 10 ml (T₀ = tiempo cero) luego se encendió la lámpara ultravioleta ($\lambda = 354 \text{ nm}$, 6 W) para el caso del BiNbO₄ y la lámpara de Xenón (luz visible) de 10000 K y un flujo luminoso de 2100 lm para el Bi₂Mo₃O₁₂. Se tomaron muestras de 10 ml en los siguientes tiempos en minutos: 20, 40, 60, 90, 120, 180, 240. Por último, se colocó cada muestra en la centrifuga durante treinta minutos a 3500 rpm y luego se analizó

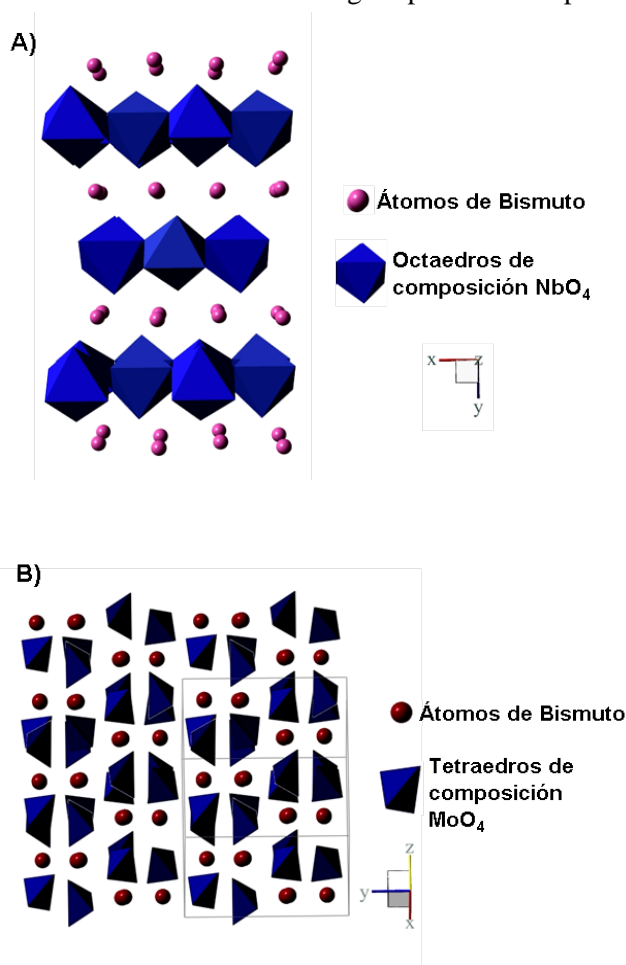


Figura 2. Estructuras cristalinas de: a) BiNbO₄ formada por octaedros de composición NbO₆ y átomos de Bi libres y b) Bi₂Mo₃O₁₂ formada por tetraedros de composición MoO₄ y átomos de Bi libres.

la concentración del Paraquat en cada muestra a través de la técnica de espectrofotometría de UV-Vis utilizando para este fin la longitud de onda de máxima absorción del Paraquat.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la síntesis de los semiconductores se obtuvieron sólidos policristalinos de color blanco (BiNbO_4) y amarillo ($\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$), lo cual está en concordancia con lo reportado en la bibliografía para estos óxidos (Martínez *et al.*, 2010 y Dunkle *et al.*, 2009).

En la Figura 3 se muestran los difractogramas de los semiconductores sintetizados, en ellos se observa claramente que todas las líneas de difracción de ambos sólidos coinciden con la de los estándares N° 820348 del BiNbO_4 y N° 210103 del $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ reportados en el JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), lo cual demuestra que se logró obtener por este método de síntesis a los compuestos antes mencionados, además no aparecen reflexiones adicionales a la de los estándares lo que indica que los óxidos se encuentran en forma pura.

El resultado del estudio de las propiedades ópticas de los sólidos se muestra en la Figura 4 donde se pueden observar los espectros de absorción de los sólidos semiconductores, mediante la interpolación en la curva se pudo determinar que la longitud de onda correspondiente a la transición de electrones de la banda de valencia a la de conducción tiene un valor de 437 nm para el BiNbO_4 , mientras que para el $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ es de 445 nm. Sustituyendo en la ecuación 1 se obtienen los siguientes valores de $E_g = 2,84$ y $2,79$ eV, respectivamente. En el caso del BiNbO_4 la banda de valencia esta compuesta por un orbital híbrido $6s^2 \text{Bi} - 2p \text{O}$ y la banda de conducción por un orbital $4d \text{Nb}$ (Maruyama *et al.*, 2012). El valor de E_g para este sólido indica que sólo puede ser activado con luz UV cuando es utilizado como fotocatalizador.

Por otra parte, el proceso de transferencia de carga en el $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ se origina entre los iones $\text{O}^{2-} - \text{Mo}^{6+}$ de los tetraedros MoO_4 de su estructura (Figura 2), para que ocurra este proceso el sólido puede ser irradiado con luz visible, es decir, el semiconductor $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ puede activarse con luz visible en las reacciones fotocatalíticas (Zhao *et al.*, 2009).

Es importante señalar que en la bibliografía se reportan energías de banda prohibida de 2,81 eV y

2,74 eV para el BiNbO_4 y $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, respectivamente (Dunkle *et al.*, 2009 y Martínez *et al.*, 2010); valores que son muy próximos a los obtenidos en este trabajo de investigación.

En la Figura 5, se presenta la absorbancia del herbicida Paraquat en función de la longitud de onda de la radiación incidente. Se evidencia que el Paraquat presenta una banda de absorción β cuyo máximo de absorción corresponde a una longitud de onda aproximada de 260 nm asociada a las transiciones electrónicas de tipo $\pi - \pi^*$ de los anillos piridínicos presentes en la estructura molecular del Paraquat (ver figura 1). Esta longitud de 260 nm fue utilizada en los análisis espectrofotométricos para determinar la variación de la concentración del Paraquat con respecto al tiempo en los experimentos fotocatalíticos.

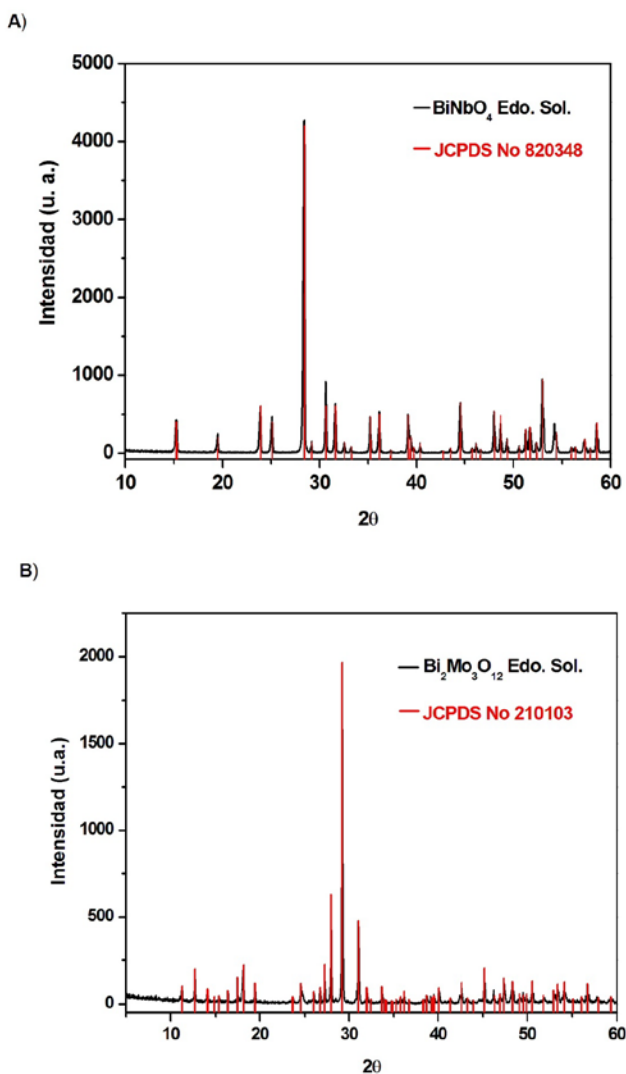


Figura 3. Difractogramas de los semiconductores sintetizados por reacción en estado sólido: a) BiNbO_4 y b) $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.

En la Figura 6 se muestra la gráfica de la variación de la concentración vs el tiempo de reacción en los experimentos de degradación del Paraquat, utilizando el BiNbO₄ como fotocatalizador y luz ultravioleta como fuente de radiación. En dicha figura se revela que cuando se le irradia únicamente luz ultravioleta (fotolisis) al sistema, ésta no es suficiente para degradar el herbicida, lo cual demuestra la alta estabilidad del Paraquat en medio acuoso y por lo tanto la necesidad de estudiar tecnologías de remediación que conlleven a su remoción en efluentes contaminados. Se observa también que al utilizar como fotocatalizador el BiNbO₄, al pH natural de la solución (pH = 6,7), la concentración del herbicida disminuye conforme transcurre el tiempo de reacción, esto indica que existe una degradación del Paraquat por efecto de la utilización del semiconductor en el sistema de reacción, alcanzando un porcentaje de degradación del 24% en un tiempo de 180 min.

Con la finalidad de evaluar la influencia del pH sobre el proceso de degradación fotocatalítica se llevaron a cabo experimentos en disoluciones con una concentración de 5 mgL⁻¹ del herbicida, ajustando el

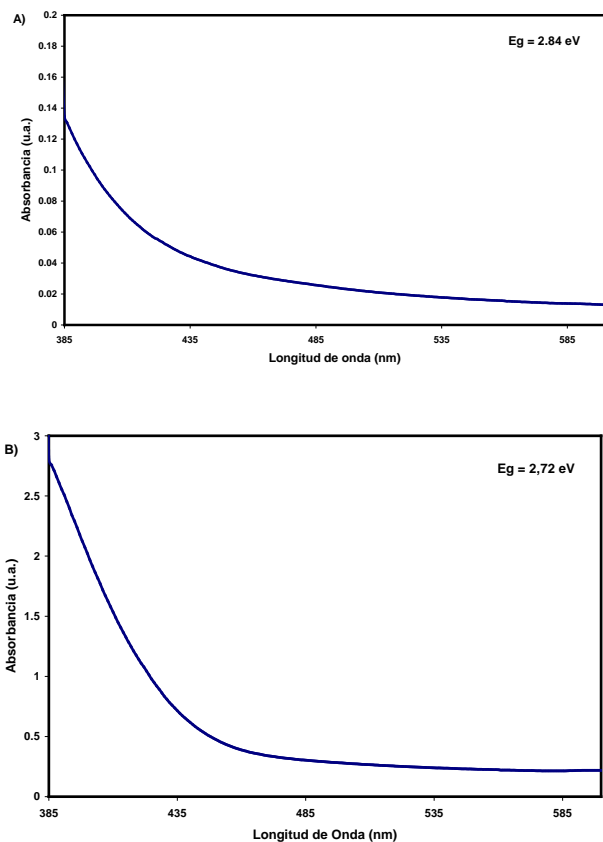


Figura 4. Espectros de absorción de los semiconductores: a) BiNbO₄ y b) Bi₂Mo₃O₁₂.

valor de pH a 3 y 10, los resultados de estas evaluaciones se muestran en la Figura 7. Es importante señalar que el pH natural de la disolución del Paraquat está cercano a 7. En dicha figura se revela que a pH ácido la reacción de degradación no se ve favorecida puesto que a un tiempo de 180 min se degradó un 18% del herbicida presente en la solución, mientras que para ese mismo tiempo pero a pH 7 y 10 se degradaron 24 y 23% del plaguicida, respectivamente. Cuando se compara el comportamiento de la curva del porcentaje de degradación con respecto al tiempo a pH 7 y 10 se observa que dentro de los primeros 60 min de reacción, los porcentajes de degradación son bajos (cerca del 5%) para ambos pH, no obstante estos se incrementan notablemente pasados los 90 min, así, para cuando se ha alcanzado un tiempo de 180 minutos el porcentaje de degradación es aproximadamente 24% en ambos valores de pH.

En la bibliografía se reporta que el efecto del pH en los procesos fotocatalíticos depende de factores

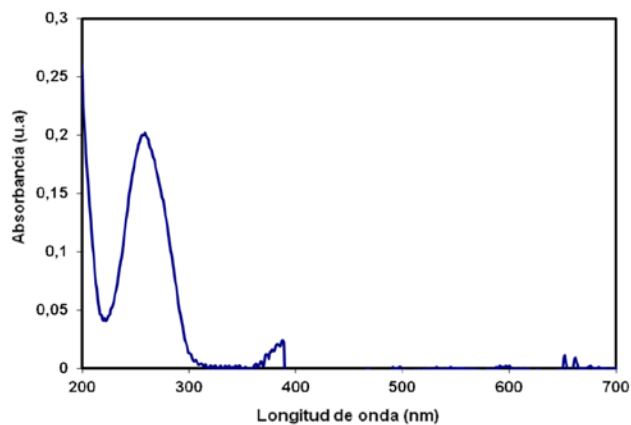


Figura 5. Gráfica del espectro de absorción del Paraquat

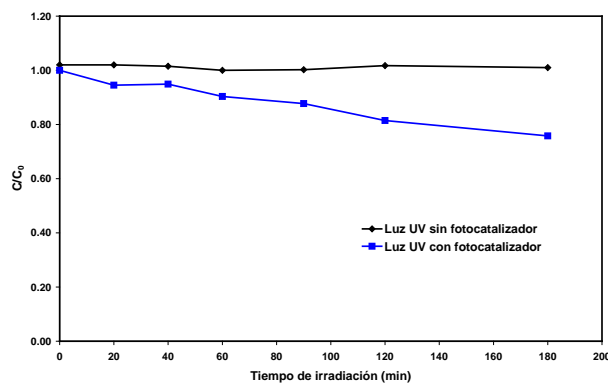


Figura 6. Variación de la concentración del Paraquat durante la degradación fotocatalítica en ausencia y presencia de BiNbO₄ y luz ultravioleta.

tales como la naturaleza del fotocatalizador, las propiedades químicas del contaminante a degradar, entre otras (Blanco *et al.*, 2001). Diversos autores reportan que los pH ácidos favorecen la reacción de degradación de contaminantes cuando se utiliza el TiO₂ como fotocatalizador (Gil *et al.*, 2007, Valencia *et al.* 2011 y Valencia *et al.*, 2012), por otra parte, Martínez *et al.*, 2010, demostraron que un pH básico de 10 favorece la degradación de rodamina B cuando se utiliza como fotocatalizador el óxido BiVO₄.

Con la finalidad de establecer los parámetros cinéticos que rigen la rapidez de la degradación del plaguicida, se determinó el orden de reacción y la constante aparente de rapidez de la reacción de los experimentos de degradación del herbicida a los distintos valores de pH estudiados. En todos los casos la mejor correlación la arrojó el ajuste de la ecuación de primer orden a los datos experimentales:

$$-r_a = -\frac{dCa}{dt} = KCa$$

Esta ecuación al integrarse se expresa de la siguiente manera:

$$\ln(C/C_0) = K_{apar} t$$

Donde:

C/C₀ es el cociente de la concentración molar del reactivo respecto a su concentración inicial (C₀).

K_{apar} es la constante aparente de la velocidad específica de reacción.

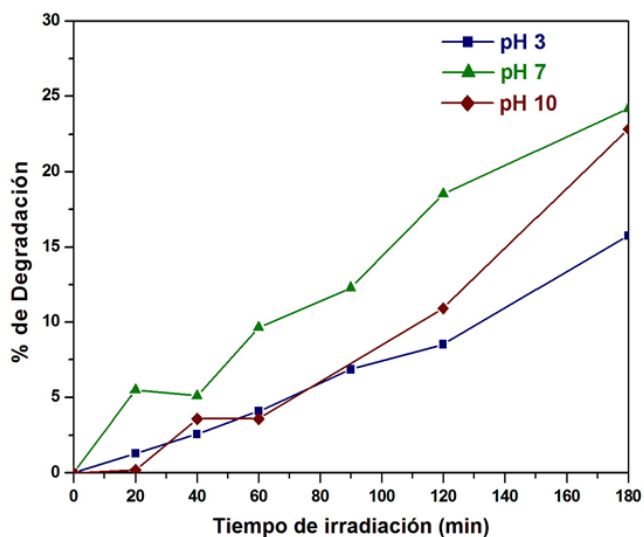


Figura 7. Porcentaje de degradación vs tiempo a diferentes valores de pH (3, 7 y 10) utilizando el fotocatalizador BiNbO₄ y luz ultravioleta.

t es el tiempo.

En la Figura 8 se muestra la gráfica del logaritmo natural de la concentración normalizada (C/C₀) en función del tiempo de reacción. En esta figura se observa que a pH neutro y pH básico las curvas presentan la misma tendencia, esto se ve reflejado en los valores de las constantes aparentes de rapidez de reacción, las cuales son iguales (Cuadro 1). Por otra parte, a pH ácido la constante de velocidad aparente es menor a la de los otros valores de pH.

En la Figura 9 se muestra la gráfica del porcentaje de degradación del Paraquat en función del tiempo, utilizando como fotocatalizador el sólido semiconductor Bi₂Mo₃O₁₂ y luz visible como fuente de radiación a diferentes pH. Se puede observar que el molibdato de bismuto únicamente es capaz de degradar el plaguicida en condiciones neutras, ya que a pH básico y ácido no muestra actividad fotocatalítica de degradación (Figura 9). Esto indica que los valores altos y bajos de pH no favorecen la reacción de degradación del Paraquat cuando se utiliza el molibdato de bismuto Bi₂Mo₃O₁₂ como fotocatalizador. Lo anterior confirma que el efecto del pH en la reacción de degradación del herbicida

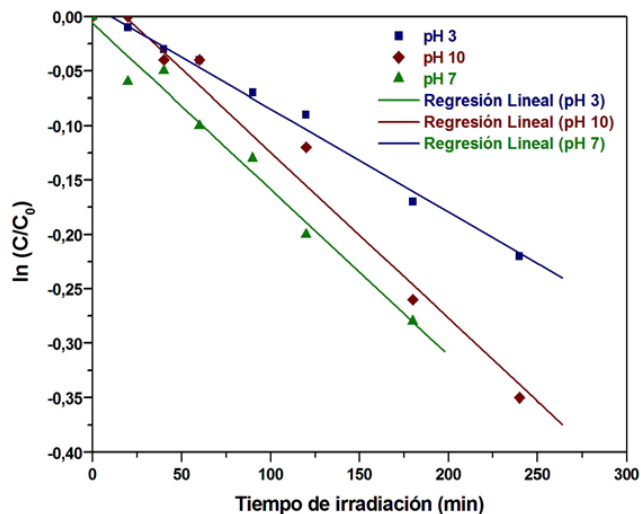


Figura 8. ln (C/C₀) vs tiempo a diferentes valores de pH (3, 7 y 10) utilizando el fotocatalizador BiNbO₄ y luz ultravioleta.

Cuadro 1. Constantes aparentes de velocidad resultantes del ajuste a un primer orden de reacción para la degradación fotocatalítica del Paraquat utilizando BiNbO₄ y luz UV.

pH	K _{aparente} (min ⁻¹)	R ²
3	9,47x10 ⁻⁴	0,99
7	1,52x10 ⁻³	0,989
10	1,52x10 ⁻³	0,987

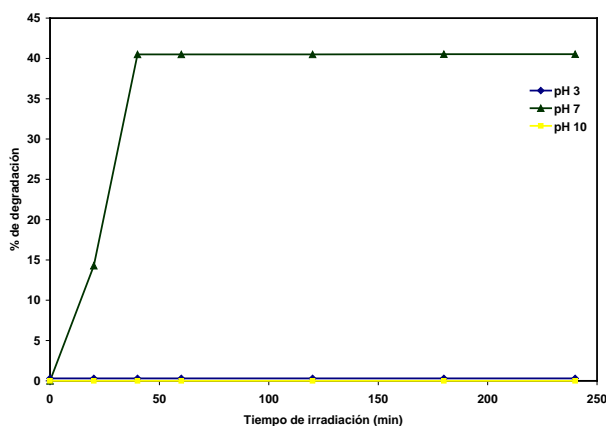


Figura 9. Variación de la concentración del Paraquat durante la degradación fotocatalítica en presencia del fotocatalizador $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, luz visible y distintos valores de pH.

Paraquat es dependiente de la naturaleza del fotocatalizador. Es importante señalar que la fotólisis del Paraquat utilizando luz visible indica que no hubo degradación del herbicida por efecto de la radiación.

Ahora bien, a condiciones neutras de pH, el molibdato es capaz de degradar cerca de un 40% del herbicida presente en la solución a un tiempo de 40 minutos, no obstante, después de este tiempo de reacción el sistema entra en un estado estacionario en donde el porcentaje de degradación se vuelve independiente del tiempo, debido posiblemente a que se llevan a cabo reacciones secundarias de los productos de degradación del herbicida con el fotocatalizador, lo cual imposibilitó realizar un ajuste de la curva de degradación a un orden específico de reacción. Este comportamiento no se observó cuando se utilizó el sólido semiconductor BiNbO_4 como fotocatalizador, ya que en este caso, la degradación del herbicida Paraquat aumenta progresivamente conforme transcurre el tiempo de reacción.

CONCLUSIONES

Los sólidos semiconductores BiNbO_4 y $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ se sintetizaron en forma pura a través del método de reacción en estado sólido como lo demuestran los análisis de Difracción de Rayos-X realizados a ambos óxidos. El plaguicida mostró una alta estabilidad en solución acuosa cuando se le irradia únicamente luz visible o ultravioleta pero es degradado en presencia de los fotocatalizadores

estudiados en este trabajo. La naturaleza del fotocatalizador empleado influye tanto en el efecto que tiene el pH en el proceso, como también, en la eficiencia de la degradación fotocatalítica del herbicida. En el caso del BiNbO_4 la reacción de degradación se ajustó a una cinética de primer orden en todos los valores de pH estudiados.

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo de Investigación de la Universidad de Oriente por su apoyo a través de los Proyectos CI-4-010203-1465-08 y CI-4-010201-1662-10, a la Empresa Petro-Boquerón por su aporte al Proyecto LOCTI-UDO PR04030302 y al personal del Laboratorio de Mineralogía de la Refinería El Chaure de PDVSA-Puerto La Cruz.

LITERATURA CITADA

- Arrayave, J.; L. Garcés y A. Arango. 2008. Mineralización del colorante Tartrazina mediante un proceso de oxidación avanzada. *Revista Lasallista de Investigación* 5: 20-27.
- Blanco, J.; S. Malato, J. Peral, B. Sánchez y A. Cardona. 2001. Diseño de reactores para fotocatálisis: Evaluación comparativa de las distintas opciones, en eliminación de contaminantes por fotocatálisis heterogénea. Blesa M. Editor. CYTED, La Plata, Argentina. p. 243-266.
- Cantavenera, M.; I. Catanzaro, V. Loddo, L. Palmisano and G. Sciandrello. 2007. Photocatalytic degradation of Paraquat and genotoxicity of its intermediate products. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 185: 277-282.
- Dunkle, S. and K. Suslick. 2009. Photodegradation of BiNbO_4 Powder during Photocatalytic Reactions. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 113: 10341-10345.
- Eung, S. and C. Woong. 2006. Effect of phase transition on the microwave dielectric properties of BiNbO_4 *Journal of the European Ceramic Society* 26: 1761-1766.
- Garcés, L.; J. Santamaría y E. Mejía. 2004. La fotocatálisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Revista Lasallista de Investigación* 1: 83-92.

- Gil, E.; L. Quintero, M. Rincón y D. Rivera. 2007. Degradación de colorantes de aguas residuales empleando UV/TiO₂/H₂O₂/Fe²⁺. Revista Universidad EAFIT 43: 80-101.
- Hernández, J.; E. Contreras, S. Zuluaga y S. Martínez. 2008. Intoxicación por Paraquat: Descripción de un caso clínico. Acta Toxicológica Argentina 16: 5-8.
- Jaramillo, C. y G. Taborda. 2006. La fotocatalisis: Aspectos fundamentales para una buena remoción de contaminantes. Revista Universidad de Caldas 62 (1-2): 71-88.
- Kanchanatip, E.; N. Raumporn, R. Thongruang and A. Neramittagapong. 2011. Degradation of Paraquat under visible light over fullerene modified V-TiO₂. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 103: 227-237.
- Luévano, E.; A. Martínez de la Cruz, Q. Yu and H. Brouwers. 2013. Photocatalytic removal of nitric oxide by Bi₂Mo₃O₁₂ prepared by co-precipitation method. Applied Catalysis A: General 468: 322-326
- Martínez de la Cruz, A. and U. García. 2010. Photocatalytic properties of BiVO₄ prepared by the co-precipitation method: Degradation of rhodamine B and possible reaction mechanisms under visible irradiation. Materials Research Bulletin 45: 135-141.
- Martínez de la Cruz, A.; S. Obregón, E. López y K. Lozano. 2010. Síntesis de fotocatalizadores activos a la radiación visible y aplicación en película delgada. Ingenierías 13: 18-25.
- Maruyama, Y.; C. Izawa and T. Watanabe. 2012. Synthesis of BiNbO₄ by the FluxMethod. ISRN Materials Science 1: 1-5.
- Mingce, L.; C. Weimin, C. Jun, Z. Baoxue, C. Xinye and W. Yahui. 2006 Efficient photocatalytic degradation of phenol over Co₃O₄/BiVO₄ composite under visible light irradiation. J. Phys. Chem. B. 110: 20211-20216.
- Radha, R.; H. Muthurajan, N. Koteswara, P. Sivaram, U. Gupta, R. Jha, S. Mirji and V. Ravi. 2007. Low temperature synthesis and characterization of BiNbO₄ powders. Materials Characterization 58: 1083-1087.
- Raina, S.; V. Kumar, S. Kaushal and D. Gupta. 2008. Two cases of Paraquat poisoning from Himachal Pradesh. JIACM 9: 130-132.
- Salguero, C. 2009. Evaluación de la fotocatalisis solar en el tratamiento de aguas contaminadas con dos herbicidas utilizados en Guatemala. Trabajo de Grado. Universidad de San Carlos de Guatemala. XIII. 9 p.
- Sánchez, H.; P. Reinoso y V. Ramírez. 2012. Degradación de resorcinol por fotocatalisis heterogénea usando TiO₂ y H₂O₂. Scientia et Technica XVII (50): 194-198.
- Sheng, W.; Z. Jincai, S. Guoying, F. Jiamo and P. Pingan. 2003. Photocatalytic reactions of pyrene at TiO₂/water interfaces. Chemosphere. 50: 111-119.
- Tantriratna, P.; W. Wirojanagud, S. Neramittagapong, K. Wantala and N. Grisdanurak. 2011. Optimization for UV-photocatalytic degradation of Paraquat over titanium dioxide supported on rice husk silica using Box-Behnken design. Indian Journal of Chemical Technology 18: 363-371.
- Valencia, S.; J. Marín y G. Restrepo, G. 2011. Efecto del pH en la degradación fotocatalítica de materia orgánica natural. Información Tecnológica 22: 57-66.
- Valencia, H.; P. Reinoso y V. Ramírez. 2012. Degradación de resorcinol por fotocatalisis heterogénea usando TiO₂ y H₂O₂. Scientia et Technica 50: 194-198.
- Xu, Z.; X. Tongguang, Y. Wenqing and Z. Yongfa. 2009. Synthesis and photoelectrochemical properties of thin bismuth molybdates film with various crystal phases. Thin Solid Films 517: 5813-5818.
- Zhai, H.; A. Li, J. Kong, X. Li, J. Zhao, B. Guo, J. Yin, Z. Li and D. Wu. 2013. Preparation and visible-light photocatalytic properties of BiNbO₄ and BiTaO₄ by a citrate method Journal of Solid State Chemistry 202: 6-14.
- Zhao, X.; T. Xu, W. Yao and Y. Zhu. 2009. Synthesis and photoelectrochemical properties of thin bismuth molybdates film with various crystal phases. Thin Solid Films 517: 5813-5818.