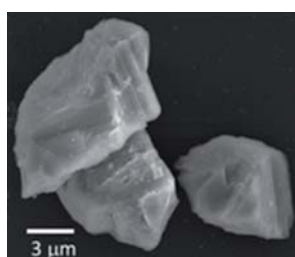


# Procesos avanzados de oxidación por acción de $\text{BiVO}_4$ para la purificación de agua

Azael Martínez De la Cruz, Selene Sepúlveda Guzmán,  
Ulises Matías García Pérez  
FIME-UANL  
azael70@gmail.com



## RESUMEN

*En el presente estudio se describe la síntesis, caracterización y evaluación de la actividad catalítica de  $\text{BiVO}_4$  en procesos avanzados de oxidación de materia orgánica, así como el análisis de diversas variables experimentales que inciden en la velocidad de reacción y permiten elucidar el mecanismo de la misma. El  $\text{BiVO}_4$  fue sintetizado por co-precipitación, combustión y reacción hidrotermal en presencia de un agente estructurante. La actividad catalítica de las muestras fue evaluada en la fotodegradación de rodamina B, estableciéndose el efecto del pH,  $\text{O}_2$  disuelto y morfología de las muestras en la velocidad de reacción.*

## PALABRAS CLAVE

Oxidación,  $\text{BiVO}_4$ , fotocatalisis, rodamina B.

## ABSTRACT

*This work describes the synthesis, characterization and evaluation of the photocatalytic properties of  $\text{BiVO}_4$  in advanced oxidation processes of organic mater. In the same way, an analysis of experimental variables that affect the rate of reaction was carried out in order to elucidate the reaction mechanism.  $\text{BiVO}_4$  was synthesized by co-precipitation, combustion and hydrothermal reaction in presence of a morphologic directing agent. The photocatalytic activity of the samples was tested in the photodegradation of rhodamine B. The effect of pH,  $\text{O}_2$  dissolved and morphology of the samples in the rate of reaction was established.*

## KEYWORDS

Oxidation,  $\text{BiVO}_4$ , photocatalysis, rhodamine B.

## INTRODUCCIÓN

El estudio de óxidos cerámicos semiconductores como catalizadores en reacciones de fotooxidación en solución, fase gaseosa o sólida ha sido objeto de gran interés en los últimos años. Se ha reportado en la literatura que diversos óxidos semiconductores presentan fotoactividad en una gran diversidad de reacciones útiles para la oxidación de diversos compuestos orgánicos presentes en aguas residuales,<sup>1</sup> la disminución de contaminantes gaseosos responsables del efecto invernadero/purificación de aire<sup>2</sup> y la reducción/oxidación de metales

pesados presentes en suelos y aguas contaminadas.<sup>3</sup> Estas reacciones, clasificadas dentro de los procesos avanzados de oxidación (PAOs) ofrecen ventajas significativas frente a otras por su mayor factibilidad termodinámica y una velocidad de oxidación muy elevada por la participación de radicales libres, principalmente radicales hidroxilo ( $\text{HO}\cdot$ ).

La búsqueda de nuevas tecnologías de oxidación que resulten eficientes y económicamente factibles a escalas industriales se ha centrado en el uso de la energía solar como fuente energética. Una de las aplicaciones que más interés ha despertado en las últimas décadas entre la comunidad científica internacional es la fotocatalisis heterogénea. El estudio de las variables que afectan una reacción fotocatalíticamente activada, así como la determinación de los mecanismos mediante los cuales opera, es fundamental para optimizar procesos de mineralización en la búsqueda de ahorro de energía, tiempo de tratamiento y disminución de costos de operación.

Diversos trabajos han sido realizados con el fin de desarrollar fotocatalizadores con alta eficiencia en la región visible del espectro solar; como ejemplo basta mencionar a los óxidos  $\text{In}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TaO}_4$ ,  $\text{CaIn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{InVO}_4$  y  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ .<sup>4</sup> En particular, la química de los vanadatos es muy rica y numerosas fases pueden ser formadas de acuerdo a su estequiometría con propiedades ópticas que les permiten absorber en la región visible del espectro solar. De entre estos óxidos, el vanadato de bismuto ( $\text{BiVO}_4$ ) es considerado un importante semiconductor por poseer propiedades de interés tecnológico tales como ferroelasticidad y conductividad iónica.<sup>5</sup> Debido a su estabilidad, el  $\text{BiVO}_4$  ha sido empleado en un gran número de aplicaciones tecnológicas.<sup>6</sup>

La elección del semiconductor  $\text{BiVO}_4$  para la realización del presente estudio está basada en el atractivo que representa activar el material con la región visible del espectro solar. Se contempla en una primera parte del trabajo el estudio de la incidencia de variables como pH y  $\text{O}_2$  en el curso de la reacción fotocatalizada. Lo anterior permitirá establecer mecanismos o rutas de degradación de la materia orgánica que generará un conocimiento del sistema que a su vez permitirá establecer condiciones experimentales para optimizar el proceso. En segunda instancia, se observará el efecto de las

propiedades texturales de  $\text{BiVO}_4$  en su actividad catalítica durante la fotooxidación de un compuesto orgánico elegido como modelo. Como método de síntesis se han elegido la reacción por estado sólido (SSR), co-precipitación (Cop), hidrotermal (HT160-20, HT160-48) y combustión (BiVC-1, BiVC-3, BiVC-6, BiVC-9) en presencia de un agente estructurante.

## EXPERIMENTACIÓN

La síntesis de  $\text{BiVO}_4$  por reacción en estado sólido fue realizada mediante el tratamiento térmico a  $700^\circ\text{C}$  durante 66 h de una mezcla estequiométrica de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ . La síntesis por co-precipitación se llevó a cabo mediante el mezclado de las siguientes soluciones:

- 1.4975 g de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  disueltos en 100 mL de  $\text{HNO}_3$  4 M a  $70^\circ\text{C}$ .
- 0.3610 g de  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  disueltos en 100 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  2 M a  $70^\circ\text{C}$ .

En una segunda síntesis, la co-precipitación se realizó en presencia del agente estructurante carboximetil celulosa (CMC). El procedimiento requirió de la preparación de tres disoluciones por separado:

- 0.01 moles de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  disueltos en 100 mL de  $\text{HNO}_3$  4 M a  $70^\circ\text{C}$ .
- 0.01 moles de  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  disueltos en 100 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  2 M a  $70^\circ\text{C}$ .
- 1.00 g de CMC disuelto en 50 mL de agua destilada a  $70^\circ\text{C}$ .

La disolución e) fue agregada en la disolución d) y se mantuvo la disolución en agitación vigorosa durante 10 min. A continuación se agregó gota a gota la disolución c) en la disolución previamente formada entre d) y e) con agitación vigorosa. El pH de la suspensión fue ajustado a  $\sim 9.0$ . La fase fue obtenida por descomposición del precursor en aire. Se realizaron tratamientos térmicos a 200, 300 y  $450^\circ\text{C}$  durante 24 h.

La síntesis por combustión fue realizada mediante un procedimiento similar al descrito durante la síntesis del material por co-precipitación en presencia del aditivo orgánico. La diferencia esencial entre ambos métodos fue la eliminación del solvente por evaporación mediante un

tratamiento térmico moderado a 80 °C. Una vez eliminado el solvente a esta temperatura, la muestra fue espontáneamente combustionada en un proceso químico altamente exotérmico. Como producto de este proceso se obtuvo un sólido amarillo, mismo que fue utilizado como precursor de  $\text{BiVO}_4$  mediante tratamientos térmicos en aire a 200, 300 y 450°C.

El procedimiento para llevar a cabo la síntesis hidrotermal de  $\text{BiVO}_4$  en presencia de CMC parte de la preparación de tres disoluciones por separado:

- f) 0.03 moles de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  disueltos en 100 mL de  $\text{HNO}_3$  4 M a 70 °C.
- g) 0.03 moles de  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  disueltos en 100 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  2 M a 70°C.
- h) 1.18 g de CMC disueltos en 50 mL de agua destilada, disolución al 6 % p/p de CMC en agua destilada.

De la disolución h) se adicionaron 25 mL en cada una de las disoluciones f) y g) preparadas manteniéndose las disoluciones en agitación vigorosa durante 1 h a temperatura ambiente obteniendo 2 disoluciones incoloras. A continuación se agregó gota a gota la disolución de Bi-CMC en la disolución de V-CMC con agitación vigorosa. Estas suspensiones fueron agitadas durante 1 h; posteriormente fueron transferidas dentro de un vaso de teflón de 600 mL. El vaso fue colocado en una autoclave y se realizaron calentamientos a diversas temperaturas e intervalos de tiempo a presión autógena bajo una agitación mecánica continua.

La caracterización de las distintas muestras policristalinas de  $\text{BiVO}_4$  fue realizada por las técnicas de difracción de rayos-X, microscopía electrónica de barrido, fisisorción de  $\text{N}_2$  y espectroscopia de reflectancia difusa.

Las pruebas fotocatalíticas fueron realizadas en un reactor de borosilicato. Como reacción modelo se eligió la degradación del colorante orgánico rodamina B (rhB). Se trabajó con un volumen inicial de 250 mL de una disolución de rhB con una concentración de 5 ppm en cada una de las pruebas de degradación de rhB. Como fuente de radiación se utilizó una lámpara de Xe de 6,000 K la cual tiene una potencia de salida de 35 W y una iluminancia de 1,630 lx.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las muestras obtenidas por los diferentes métodos de síntesis fueron caracterizadas estructuralmente mediante difracción de rayos-X en polvo. Los difractogramas obtenidos mostraron la presencia del polimorfo monoclinico de  $\text{BiVO}_4$  en forma pura de acuerdo al patrón de referencia (JCPDS 14-0688).

### Evaluación del efecto del pH y $\text{O}_2$ disuelto en la actividad de $\text{BiVO}_4$ en procesos de oxidación avanzada

El pH de la dispersión y la cantidad de  $\text{O}_2$  disuelto fueron las variables experimentales elegidas para observar el comportamiento de la actividad catalítica de  $\text{BiVO}_4$  en el proceso de fotodegradación de rhB. La participación de protones ( $\text{H}^+$ ), iones hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ) y  $\text{O}_2$  en medio acuoso pueden incidir determinadamente en la velocidad de fotodegradación de materia orgánica debido a que son precursores de especies altamente reactivas como los radicales  $\text{HO}^\bullet$ ,  $\text{O}_2^\cdot$ , etc.

La incidencia de estas variables experimentales en el curso del proceso de fotodegradación del colorante se analizarán de manera representativa en la muestra sintetizada por coprecipitación. El análisis de las propiedades ópticas de los materiales reveló un valor de  $E_g$  de 2.31 eV para la muestra obtenida por reacción en estado sólido y de 2.27 eV para el material sintetizado por el método de coprecipitación. Para el  $\text{BiVO}_4$  sintetizado por reacción en estado sólido se obtuvo un área superficial BET de  $0.27 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  y para el obtenido por co-precipitación de  $1.46 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ .

La evaluación de la actividad catalítica de  $\text{BiVO}_4$  en la reacción de fotodegradación de rhB, bajo radiación de luz visible, a diferentes valores de pH de la dispersión se muestra en la figura 1.

El porcentaje de fotodegradación de rhB con  $\text{BiVO}_4$  sintetizado por co-precipitación para un tiempo equivalente de 420 minutos a pH 4 fue del 54.0 %, mientras que a pH 5 del 59.0 %, a pH 6 del 68.0 %, a pH 8 del 74.6 % y a pH 10 del 99.5%.

Se decidió evaluar el efecto del suministro de oxígeno al proceso de fotocatalisis ya que la presencia de éste puede resultar importante, porque actúa primariamente como una eficiente trampa para la captura de electrones ( $e^-$ ), conduciendo a la

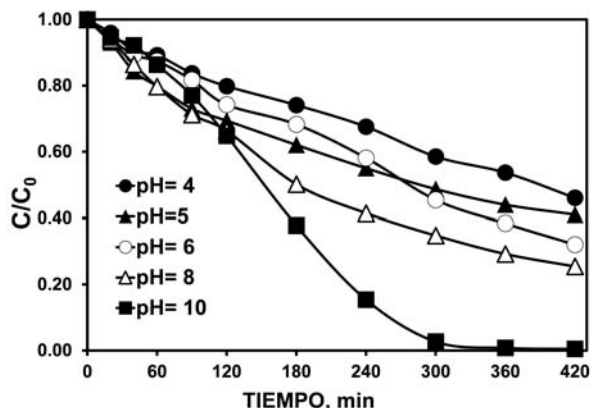


Fig. 1. Cambio en la concentración de rhB durante el curso de su fotodegradación en presencia de  $\text{BiVO}_4$  a diferentes valores de pH.

generación del radical superóxido ( $\text{O}_2^-$ ) y previniendo la recombinación del par hueco ( $h^+$ )-electrón ( $e^-$ ).

Para evaluar el efecto del  $\text{O}_2$  en el proceso de fotodegradación de rhB se llevaron a cabo experimentos a pH 10 dado a que a este valor de pH se obtuvieron los mejores resultados. En la figura 2a se muestra que la adición de  $\text{O}_2$  a la disolución acuosa de rhB bajo radiación de luz visible en ausencia del catalizador conduce a una degradación del 11.6 % después de 240 min de radiación. En la misma figura se muestra el efecto que tiene la presencia del  $\text{O}_2$  en la prueba de fotodegradación de rhB bajo radiación con luz visible en presencia del  $\text{BiVO}_4$  (figura 2b). El porcentaje de fotodegradación de rhB con  $\text{BiVO}_4$  a un pH de la dispersión de 10 y un flujo de  $\text{O}_2$  de  $257 \text{ mL min}^{-1}$  fue del 98.7 % después de 240 min de radiación, indicando que la presencia de  $\text{O}_2$  tiene un efecto positivo en la reacción de fotodegradación de rhB. Nótese como en este caso es posible alcanzar un porcentaje parecido de

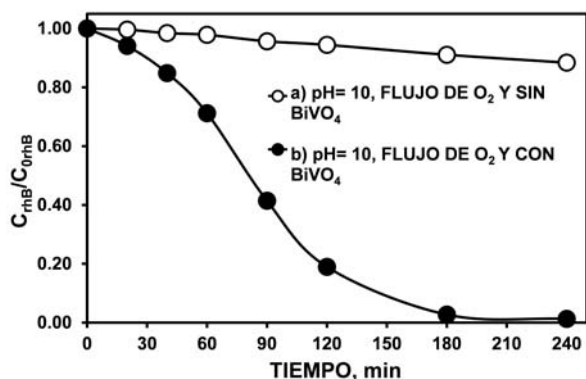


Fig. 2. Cambio en la concentración de rhB durante el curso de la radiación con luz visible.

fotodegradación del colorante 180 minutos antes de lo que se había hecho sin el flujo de  $\text{O}_2$ .

El efecto positivo del flujo de  $\text{O}_2$  en el proceso de degradación del colorante se debe a que el oxígeno actúa como una trampa de los electrones que se encuentran en la banda de conducción del material, lo cual permite que no se lleve a cabo la recombinación de las cargas, además de que contribuye a la formación de especies con un potencial de oxidación capaz de degradar al colorante en disolución.

En base a los resultados experimentales obtenidos se puede concluir que el proceso de fotodegradación de la rhB en disolución acuosa ocurre mediante el proceso de fotosensitización del colorante por radiación de luz visible, aunque puede existir una pequeña contribución por fotocatalisis, misma que se ve notablemente incrementada cuando el pH de la solución del colorante es alcalino.

El proceso de fotosensitización (véase figura 3) consiste en que una especie donadora de electrones como la rhB absorba el flujo de fotones incidente provocando que los electrones que se encuentran en el orbital  $\pi$  pasen a un estado excitado  $\pi^*$ . Los electrones que pasan al estado excitado  $\pi^*$  son inmediatamente inyectados dentro de la banda de conducción del catalizador. Posteriormente esos electrones de la banda de conducción reaccionan con el  $\text{O}_2$  conduciendo a la formación del radical  $\text{O}_2^-$ , con el cual se llevan a cabo una serie de reacciones que conducen a la formación del radical  $\text{HO}^\bullet$ , mediante el cual se lleva a cabo la degradación del colorante.

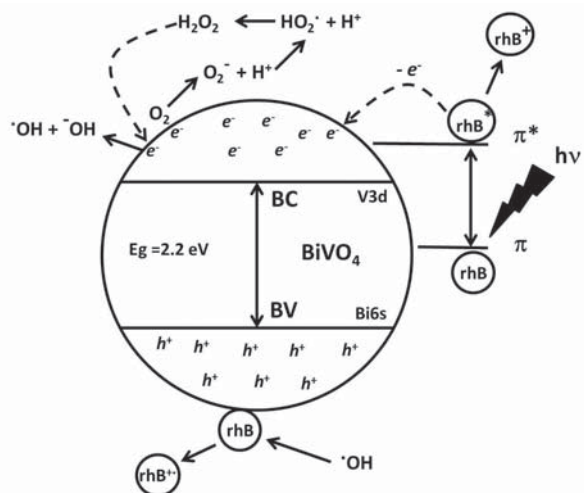


Fig. 3. Mecanismo de fotosensitización de rhB en disolución acuosa con  $\text{BiVO}_4$  bajo radiación con luz visible.



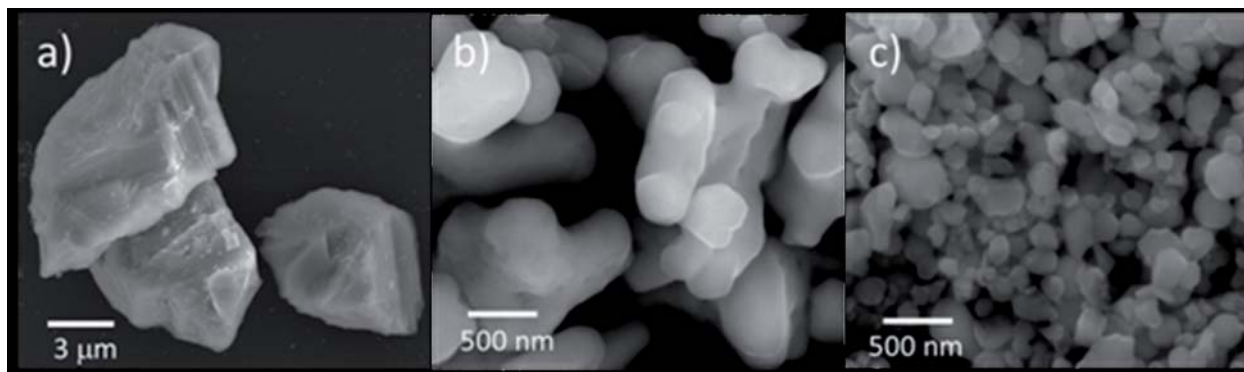


Fig. 4. Micrografías de SEM de  $\text{BiVO}_4$  obtenido mediante diferentes técnicas de síntesis.

*Evaluación del efecto del método de síntesis de  $\text{BiVO}_4$  en su actividad catalítica en procesos de oxidación avanzada*

El método mediante el cual se sintetiza el catalizador repercute en las propiedades morfológicas, superficiales y ópticas del material, lo que puede presentar un efecto importante al momento de su acción como catalizador. Por esta razón, se evaluará la influencia del método de síntesis en la actividad catalítica de  $\text{BiVO}_4$ .

La figura 4c muestra la micrografía de SEM de la muestra de  $\text{BiVO}_4$  obtenida de la reacción de coprecipitación utilizando un 9% en peso de CMC en la solución como estabilizador. Como se puede observar la muestra tiene un tamaño más pequeño de partícula comparada con la muestra obtenida por coprecipitación sin la adición de CMC. Para efectos comparativos se incluyen las imágenes de la muestra sintetizada por reacción en estado sólido a) y coprecipitación en ausencia de CMC, 4b).

En este trabajo se realizaron además experimentos de obtención de  $\text{BiVO}_4$  mediante la técnica de combustión utilizando CMC como combustible. En la figura 5 se pueden observar las imágenes SEM de las muestras preparadas por esta técnica. Lo que podemos observar de manera general es la presencia de nanopartículas con tamaños entre los 50 y 200 nm que se encuentran ensambladas en arreglos de mayor tamaño. Este tipo de estructuras son conocidas como materiales nanoestructurados 3D. La formación de agregados es más evidente en las muestras con un tratamiento térmico a 200 °C (figura 5b), posiblemente debido a que después del proceso de combustión residuos del material orgánico permanecieron en la superficie y el tratamiento

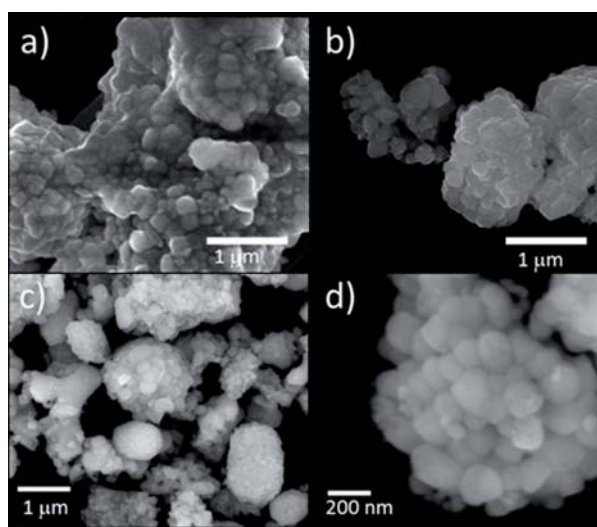


Fig. 5. Micrografías de SEM de  $\text{BiVO}_4$  preparado mediante la técnica de combustión sin tratamiento térmico (a), y con tratamiento térmico a una temperatura de 200 °C (b), 300 °C a baja magnificación (c) y 300 °C a alta magnificación (d).

térmico a 200 °C no fue suficiente para removerlos. Para la muestra con un tratamiento térmico a 300 °C las partículas se observan definidas debido a que estas condiciones de tratamiento térmico remueven exitosamente los residuos orgánicos de la superficie de  $\text{BiVO}_4$  densificando además las partículas.

La muestra obtenida después de las condiciones hidrotermales a 160 °C por 48 horas y un contenido de CMC del 6% fue analizada por SEM después de su purificación. Las imágenes obtenidas se presentan en la figura 6. La muestra presenta una morfología con una tendencia a la formación de estructuras 1D ramificada, es decir, las estructuras parecen tener una dirección preferencial de crecimiento tal y como está marcada en la imagen.

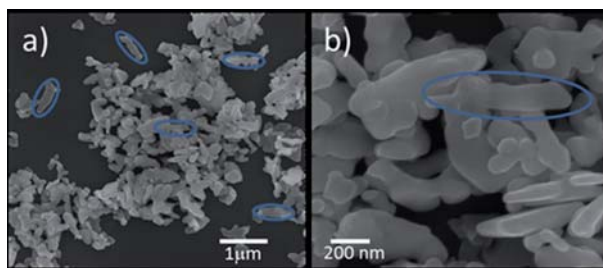


Fig. 6. Micrografías de SEM de  $\text{BiVO}_4$  preparado mediante la técnica hidrotermal en presencia de CMC al 6%.

La figura 7 muestra las constantes de velocidad aparente ( $k$ ) del proceso de fotodegradación de rhB y el tiempo de vida media del colorante ( $t_{1/2}$ ) cuando las distintas muestras de  $\text{BiVO}_4$  fueron empleadas como catalizadores. La muestra con menor actividad catalítica fue la obtenida por reacción en estado sólido, probablemente debido a que las altas temperaturas de síntesis produjeron un material bien sinterizado, con tamaños de partícula grande que hacen que los recorridos del par hueco-electrón hacia la superficie del catalizador sean largos y tengan una alta probabilidad de recombinación.

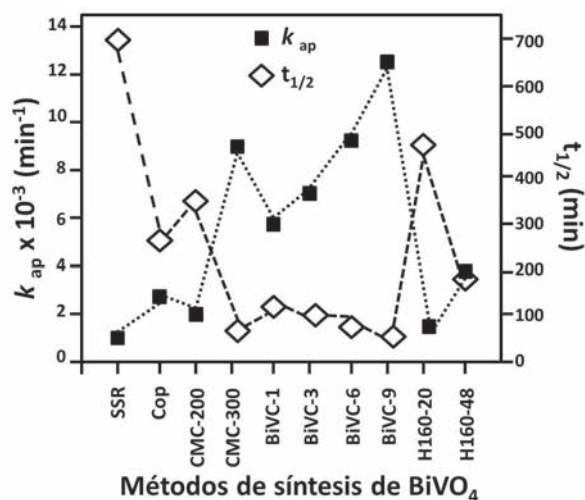


Fig. 7. Datos cinéticos de la reacción de fotodegradación de rhB utilizando  $\text{BiVO}_4$  como fotocatalizador.

A pesar de que las muestras H160-20 y H160-48 obtenidas por hidrotermal presentaron las áreas superficiales mayores de entre todas las sintetizadas, su actividad catalítica no fue la más alta observada. La causa de la menor actividad catalítica observada en las muestras H160-20 y H160-48 puede estar relacionada con la temperatura de síntesis. A diferencia de los métodos de co-precipitación y combustión, en el método hidrotermal no se requirió

de un post-tratamiento térmico para la obtención de  $\text{BiVO}_4$ . En la síntesis hidrotermal el óxido  $\text{BiVO}_4$  fue obtenido en fase acuosa en condiciones hidrotermales a  $160^\circ\text{C}$ , sin un posterior tratamiento térmico lo que influye en la obtención de un material de baja cristalinidad. Al igual que las propiedades físicas del catalizador como estructura cristalina y electrónica, área superficial, tamaño de partícula y banda de energía prohibida; el grado de cristalinidad puede desempeñar un papel determinante en la actividad del catalizador. Los defectos presentes en los materiales de baja cristalinidad pueden actuar como centros de recombinación del par hueco-electrón, lo que hace ineficiente el proceso de separación de cargas y afectar considerablemente la actividad del catalizador. Este hecho no se contrapone con lo descrito con respecto al  $\text{BiVO}_4$  sintetizado por reacción en estado sólido, ya que la temperatura tiene un efecto inverso en el grado de cristalinidad de la muestra y su tamaño de partícula, debiéndose establecer un compromiso entre ambos parámetros. Asimismo, la actividad catalítica de las muestras H160- puede ser afectada a la presencia de CMC no removido por ausencia del tratamiento térmico. Este hecho parece estar respaldado por los resultados obtenidos en las muestras de combustión.

Por su parte, las muestras obtenidas por co-precipitación (CMC-200, CMC-300) y combustión en presencia de CMC (BiVC-1, 3, 6, 9) requirieron de un post-tratamiento térmico del precipitado para la obtención de  $\text{BiVO}_4$  en forma pura. El tratamiento térmico a temperaturas del orden de los  $200\text{-}300^\circ\text{C}$  promovió la formación del polimorfo monoclinico de  $\text{BiVO}_4$  y la eliminación de CMC. No obstante el análisis elemental y las micrografías de SEM revelaron la presencia de carbón residual en las muestras de menor temperatura de calcinación (CMC-200 para el caso particular de la combustión).

La presencia de CMC en el proceso de formación de  $\text{BiVO}_4$  tiene un efecto positivo en la actividad catalítica del material final. Esta situación se puede apreciar si observamos la serie de muestras preparadas por combustión BiVC- e incluimos la obtenida por co-precipitación simple. La actividad catalítica del material aumenta casi de manera lineal a medida que se incrementa la cantidad de CMC, encontrándose el mejor resultado con contenidos iniciales de CMC del 9% (BiVC-9). De acuerdo a

las micrografías obtenidas por SEM el desarrollo de morfología en forma de nanoesferas desarrollada a altas concentraciones de CMC parece influir en la actividad catalítica de  $\text{BiVO}_4$ .

## CONCLUSIONES

El semiconductor óxido  $\text{BiVO}_4$  sintetizado por co-precipitación presentó actividad catalítica para la reacción de fotodegradación de rhB en disolución acuosa bajo radiación con luz visible. Se observó que parámetros como el método de síntesis de  $\text{BiVO}_4$ , el pH de la dispersión y suministro de  $\text{O}_2$ ; afectan significativamente la fotodegradación de rhB en disolución acuosa.

El pH juega un papel muy importante en el proceso de degradación oxidativa de la rhB en disolución acuosa, ya que a mayor pH la velocidad de fotodegradación aumenta de manera significativa. A pH alcalino la concentración del ion  $\text{OH}^-$  aumenta, lo que favorece su adsorción sobre el  $\text{BiVO}_4$  conduciendo a la formación del radical  $\text{HO}\cdot$ , mediante un proceso de oxidación con los  $\text{h}^+$  de la banda de valencia del semiconductor, con lo cual se evita la recombinación del par hueco-electrón y favorece su eficiente separación.

El suministro de  $\text{O}_2$  tiene un efecto positivo en el proceso de fotodegradación catalítica de rhB en medio alcalino debido a que actúa como una trampa de los electrones de la banda de conducción del semiconductor con lo cual se favorece a la eficiente separación del par hueco-electrón y se disminuye el proceso de recombinación de ellos.

Al igual que propiedades físicas del catalizador como estructura cristalina y electrónica, área superficial, tamaño de partícula y banda de energía prohibida; el grado de cristalinidad puede

desempeñar un papel determinante en la actividad del catalizador. Los defectos presentes en los materiales de baja cristalinidad pueden actuar como centros de recombinación del par hueco-electrón lo que hace ineficiente el proceso de separación de cargas y afecta considerablemente la actividad del catalizador.

## REFERENCIAS

1. L. Dapeng, Q. Jiuhui, "The progress of catalytic technologies in water purification: A review", *Journal of Environmental Sciences* 21 (2009) 713.
2. Y. Huang, Z. Ai, W. Ho, M. Chen, S. Lee, "Ultrasonic spray pyrolysis synthesis of porous  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  microspheres and their visible-light-Induced photocatalytic removal of  $\text{NO}$ ", *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 6342.
3. N. Aman, T. Mishra, J. Hait, R.K. Jana, "Simultaneous photoreductive removal of copper (II) and selenium (IV) under visible light over spherical binary oxide photocatalyst", *Journal of Hazardous Materials* 186 (2011) 360.
4. R. Jain, M. Mathur, S. Sikarwar, A. Mittal, "Removal of the hazardous dye rhodamine B through photocatalytic and adsorption treatments", *Journal of Environmental Management* 85 (2007) 956.
5. A.R. Lim, K.H. Lee, S.H. Choh, "Domain wall of ferroelastic  $\text{BiVO}_4$  studied by transmission electron", *State Commun.* 83 (1992) 185.
6. L. Zhou, W. Wang, L. Zhang, H. Xu, W. Zhu, "Single-crystalline  $\text{BiVO}_4$  microtubes with square cross-sections: microstructure, growth mechanism, and photocatalytic property", *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 13659.