601 - CONSTRUÇÃO DE PLATAFORMAS ESTRUTURADAS PARA A REFORMA FOTOELETROCATALÍTICA DE BIOGÁS

Isabela Jasper[(1)]
Licenciada em Química pela Pontifícia Universidade Católica do Paraná (PUCPR) e mestre em Química pela Universidade Federal do Paraná (UFPR). Doutorado em andamento em Química na Universidade Federal do Paraná, no projeto de construção de materiais híbridos baseados em semicondutores para a reforma fotoeletrocatalítica de biogás em parceria com a Companhia de Saneamento do Paraná (SANEPAR).
Patrício Zamora[(1)]
Graduado em Química pela Universidade de Chile, mestre em Química pelo Instituto de Química da UNICAMP, doutor em Ciências pelo Instituto de Química da UNICAMP e pós-doutor no Laboratório de Química Biológica da UNICAMP. Atualmente é professor titular da Universidade Federal do Paraná, onde desenvolve atividades de pesquisa nas áreas de tratamento avançado de resíduos e desenvolvimento de metodologias analíticas fundamentadas em processos de calibração multivariada.
Fernanda Janaína Oliveira Gomes da Costa[(2)]
Graduada em Engenharia de Alimentos pela Universidade Estadual de Ponta Grossa e Engenharia Química pela PUCPR, especialista em Saneamento Ambiental pela Universidade Estadual do Norte do Paraná, mestra em Ciência e Tecnologia de Alimentos pela Universidade Estadual de Ponta Grossa e doutora em Engenharia de Alimentos na UFPR. Atualmente é engenheira técnico da Gerência de Pesquisa e Inovação da Diretoria de Operações da SANEPAR, onde atua como pesquisadora na área de gestão de gases e tratamento de esgoto.
Marcio Vidotti[(1)]
Graduado em Química, doutor em Química (Físico-Química) pela Universidade de São Paulo, pós-doutor na Universidade Estadual de Campinas e pós-doutor na Universidade de Warwick, Inglaterra. Atualmente é professor titular da Universidade Federal do Paraná, na qual desenvolve pesquisas na área de sensores e biossensores, eletrocatálise, materiais nanoestruturados, eletroquímica interfacial, polímeros condutores, fases extratoras e dispositivos armazenadores de energia.

Endereço[(1)]**:** Grupo de Macromoléculas e Interfaces, Departamento de Química, Av. Cel. Francisco H. dos Santos, 100 – Jardim das Américas – Curitiba – Paraná – CEP: 81530-000 – Brasil – Tel: + 55 (41) 3360-5000 - e-mail: **isabelajasper@ufpr.br**
Endereço[(2)]**:** SANEPAR (Companhia de Saneamento do Paraná), Rua Engenheiro Rebouças, 1376 – Rebouças – Curitiba – Paraná – CEP: 80215-900 – Brasil – Tel: + 55 (41) 3330-3000 - e-mail: **isabelajasper@ufpr.br**

RESUMO

O biogás é uma mistura gasosa produzida a partir da fermentação anaeróbica de materiais orgânicos, composto principalmente por metano, nitrogênio e dióxido de carbono. No setor de resíduos, sabe-se que o tratamento de esgoto gera grande quantidade de biogás, devido a elevada massa de carga orgânica presente. Porém, a produção demasiada destes gases, se torna uma preocupação, visto que estes são responsáveis por impactos ambientais, econômicos e sociais. Desta forma, inúmeros estudos e tecnologias são propostos para a destinação correta do biogás. Entre eles, a fotoeletroquímica se destaca por apresentar potencial na conversão destes gases em produtos com um maior valor agregado, como por exemplo metanol e etanol. Desta forma, neste trabalho foi estudada a síntese do semicondutor vanadato de bismuto, a partir dos precursores metavanadato de amônio e nitrato de bismuto. O produto obtido foi caracterizado por diferentes técnicas químicas (FTIR, Espectroscopia Raman, DRX e MET) as quais confirmaram sua forma cristalina monoclínica e sua estrutura. Este material foi imobilizado em eletrodo pela técnica de *drop-coating* e foi estudada sua resposta de fotocorrente e frente a aplicação de gás, experimentos que demonstraram sua possibilidade na aplicação fotoeletrocatalitica. Um reator de bancada foi construído para os testes fotoeletrocatalíticos, contendo sensores para medição de pH, temperatura e condutividade. Após estas etapas, serão realizadas as fotoeletrocatálises do CO_2, do CH_4 e do biogás, de modo a obter como produtos da degradação, produtos de alto valor agregado. Para investigar esta possibilidade, foi realizado um levantamento bibliográfico, o qual relatada a obtenção de produtos por outros sistemas fotoeletroquímicos semelhantes.

PALAVRAS-CHAVE: Fotoeletroquímica, Vanadato de bismuto, Biogás, Tratamento de resíduos, Destinação de subprodutos.

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, disseminou-se no Brasil o processo de tratamento anaeróbio de esgoto, sendo empregados, em especial, os reatores anaeróbios dos tipos UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket). Em relação aos processos aeróbios, os reatores anaeróbios demandam pouca área, possuem baixo consumo de energia elétrica, baixos custos de instalações e manutenções e possibilitam a geração de menores quantidades de lodo [1]. Adicionalmente, o processo anaeróbio de tratamento de esgoto gera subprodutos que podem ser reaproveitados, tais como o biogás que se trata de uma mistura gasosa composta por diversas substâncias, dentre elas: o metano (70 a 81%), nitrogênio (10 a 25%), gás carbônico (6 a 14%) e sulfeto de hidrogênio (233 a 2.470 ppm) e outros gases traço [2].

O biogás é um ativo energético com grandes potencialidades de aplicações, como por exemplo para a geração de energia térmica, em caldeiras e queimadores, para a geração elétrica por meio da aplicação em motogeradores ou até mesmo ser refinado a biometano - um gás com características similares ao gás natural e que pode aplicado em substituição ao GNV em veículos automotores [3,4]. Estes gases também são considerados gases de efeito estufa, em razão de contribuir para o aquecimento global e consequentemente gerar impactos ambientais, econômicos e sociais [5].

Entretanto, ainda existem lacunas tecnológicas no aproveitamento de biogás que precisam ser estudadas e superadas. Desta forma, dentre os inúmeros estudos e tecnologias cabe destacar a fotoeletroquímica que é um processo que combina características da fotocatálise e da redução eletroquímica e apresenta elevada eficiência de degradação e grande potencial na conversão de biogás em produtos com um maior valor agregado, como por exemplo metanol e etanol [6–9].

Os sistemas fotoeletroquímicos se fundamentam em processos de fotocatálise heterogênea, que envolvendo o uso de semicondutores que apresentam uma banda de valência (BV) cheia de elétrons e uma banda de condução (BC) vazia. Estas bandas são separadas energeticamente por um intervalo de energia conhecido como *band gap*. Assim, quando uma energia igual ou superior ao *band gap* é incidida neste semicondutor, os elétrons que estão na BV são excitados e ocorre uma transição eletrônica para a BC, provocando a geração de sítios oxidantes e redutores na superfície deste semicondutor, conhecidos como par elétrons/lacuna (e-/h+). Desta maneira, as substâncias orgânicas e inorgânicas em contato com este semicondutor podem sofrer reações redox, sofrendo transformações, devido ao caráter redutor do elétron promovido para a banda de condução e o caráter oxidante da lacuna criada na banda de valência. A reação entre a lacuna e as moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor, também ocorre, gerando radicais que também podem contribuir para a degradação [10,11].

Este processo, ainda, pode ser realizado eletroquimicamente, utilizando uma célula eletroquímica e adicionando uma fonte de radiação ao sistema. Esta célula eletroquímica é composta por três eletrodos: o eletrodo de referência, o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo[12]. A radiação utilizada ativa o semicondutor que está depositado no eletrodo de trabalho, juntamente com a aplicação de um potencial externo, referente aos componentes eletroquímicos adicionados. O eletrodo de trabalho é responsável por ser doador/aceptor de elétrons, por disponibilizar sitos para adsorção (referente a espécie a sofrer eletrocatálise) e promover transferência eletrônica. Desta forma, a aplicação do potencial promove o processo de separação de cargas (observado pela transferência de elétrons excitados na banda de condução para o contra eletrodo) e geração de radicais, enquanto o processo de fotocatálise ocorre de forma convencional.

Assim, a construção de plataformas estruturadas para a reforma fotoeletrocatalítica de biogás produzido nas estações de tratamento de esgoto como fonte de matéria prima de carbono está em consonância com as tendências mundiais de geração de energia renovável, eficiência ambiental e energética, além de estar alinhado com o conceito de economia de baixo carbono e contemplar diversos Objetivos do Desenvolvimento Sustentável (ODS), entre os quais se destacam: ODS 6 - Água e Saneamento; ODS 7 - Energias Renováveis; ODS 11 - Cidades e Comunidade Sustentáveis; ODS 13 - Combater as mudanças climáticas.

OBJETIVOS

Objetivo Geral: Construção de plataformas estruturadas para a reforma fotoeletrocatalítica do biogás baseadas em semicondutores.

Objetivos Específicos:

- Sintetizar o semicondutor Vanadato de Bismuto;
- Caracterizar o material sintetizado;
- Imobilizar o semicondutor em eletrodo;
- Caracterizar eletroquimicamente o eletrodo;
- Avaliar a eficiência do material na fotoeletrocatálise do biogás.

METODOLOGIA UTILIZADA

Primeira Etapa: Síntese e caracterização do Vanadato de Bismuto
A síntese foi realizada utilizando os reagentes $Bi(NO_3)_3$ 5mmol em 15 mL de solução de HNO_3 0,1 mol L^{-1} e NH_4VO_3 5 mmol em 15 mL de solução de NaOH 0,1 mol L^{-1}. Estas suas soluções foram misturadas e passaram por agitação utilizando uma sonda ultrassônica Vibracell®. Foram realizados 6 ciclos de 5 minutos. Após este processo, foi obtido um pó amarelo de precipitado, o qual foi lavado com água e etanol. Este pó foi colocado em mufla a 600ºC por 20 minutos. O produto obtido foi caracterizado por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia Raman, Difração de Raio-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

Segunda Etapa: Imobilização do semicondutor em eletrodo
A imobilização do semicondutor foi realizada pela técnica de *drop-coating*, utilizando como substrato o eletrodo de óxido de estanho dopado com flúor (FTO). Foi preparada uma dispersão de $BiVO_4$ 5 mg/mL e pingado um volume de 60 µL sobre o eletrodo. Este eletrodo foi então secado em estufa na temperatura de 100ºC por 1 hora. Para caracterizar o eletrodo modificado foram realizadas as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e espectroscopia de raio X por energia dispersiva (EDS).

Terceira etapa: Produção de CO_2 e de CH_4
Inicialmente, optou-se por realizar a redução de CO_2 e a oxidação de CH4 separadamente. Para tanto, um sistema foi montado contendo uma manta de aquecimento com um balão de fundo redondo acoplado à uma mangueira para borbulhamento na solução em um béquer. O gás metano foi produzido a partir da reação de degradação de Dumas (equação 1) com a adição de 1 g de hidróxido de sódio e 1 g de acetato de sódio ao sistema de aquecimento:

$$\mathbf{CH_3COONa + NaOH \rightarrow CH_4 + Na_2CO} \qquad \text{equação (1)}$$

Já, o gás carbônico foi produzido pela decomposição térmica de 1 g de bicarbonato de sódio sob aquecimento (equação 2):

$$\mathbf{2NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O} \qquad \text{equação (2)}$$

Quarta etapa: Caracterização eletroquímica dos eletrodos
As análises eletroquímicas foram realizadas utilizando um arranjo de três eletrodos, o eletrodo de $Ag/AgCl/Cl^-_{sat}$ como referência, um fio de platina como contra eletrodos e um eletrodo modificado como trabalho. Para uma avaliação preliminar da resposta fotoeletrocatalitica do sistema, foram realizadas cronoamperometria e voltametrias cíclicas sem luz e com incidência luz a cada 10 segundo; e voltametrias cíclicas e com e sem a purga do gás.

Quinta etapa: Desenvolvimento do protótipo de reator a ser utilizado nos testes de fotoeletrocatálise
Após a verificação destas condições experimentais foram projetados dois reatores fotoeletrocatalíticos de 600 mL de capacidade, de acordo com a ilustração apresentada na Figura 1. A radiação solar foi simulada com duas lâmpadas halógenas de 55 W (Osram, modelo H3). Para este processo, foi utilizado um volume total de aproximadamente 1 litro e 600 mililitros de solução. Estes reatores foram conectados com uma mangueira e acoplados a uma bomba que permitiu a circulação e o resfriamento do eletrólito.

Sexta etapa: Ensaios fotoeletrocatalíticos
Os ensaios fotoeletrocatalíticos serão realizados em soluções saturadas de gás, aplicando-se irradiação e potencial previamente otimizados. Os produtos gerados durante a redução/oxidação fotoeletrocatalítica do CO_2, do CH_4 e do biogás serão analisados via cromatografia em fase gasosa. Para investigar esta possibilidade, foi realizado um levantamento bibliográfico, o qual foi relatado a obtenção de produtos por outros sistemas fotoeletroquímicos semelhantes.

RESULTADOS OBTIDOS OU ESPERADOS

Inicialmente, a síntese do semicondutor vanadato de bismuto foi realizada. Para caracterizar o produto formado foram realizadas diferentes técnicas, entre elas Espectroscopia Raman (Figura 1A), Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (Figura 1B), Difração de Raio-X (Figura1C) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (Figura 1D).

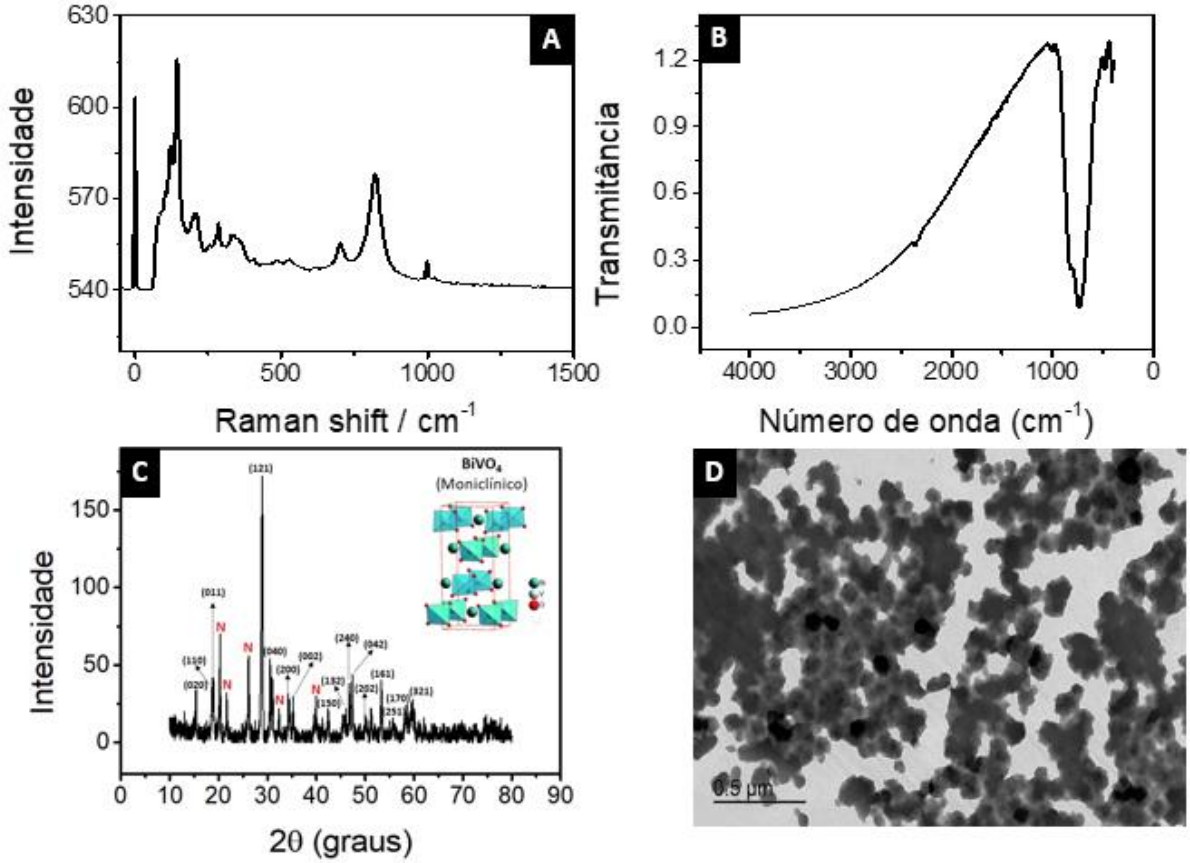

Figura 1: Caracterização do semicondutor Vanadato de Bismuto: A - Espectroscopia Raman, B - FTIR, C - DRX e D - MET.

Após a síntese, o semicondutor foi imobilizado no eletrodo pela técnica de *drop-coating*. As caracterizações eletroquímicas e morfológicas do eletrodo estão apresentadas na Figura 2. Também foram realizadas voltametrias cíclicas na presença e na ausência do gás carbônico e do gás metano apresentados na Figura 2 D e E, respectivamente. Após estes experimentos, será realizado a fotoeletrocatálise do CO_2, do CH_4 e do biogás, utilizando o reator projetado. Pretende-se utilizar o eletrodo imobilizado com o semicondutor neste sistema ao mesmo tempo, de modo a obter como produtos da degradação, produtos de alto valor agregado. Esses resultados já foram obtidos por outros sistemas fotoeletroquímicos, como destacados na Tabela 1.

GÁS	ELETRODO	PRODUTO OBTIDO	REFERÊNCIA
CO_2	Cu_2O/PEDOT:PSS	CH_3OH	[9]
CO_2	PPy/ZnTe	HCOOH, CO e H_2	[8]
CH_4	ZnO/grafeno/PANI	CH_3OH e HCOOH	[6]
CH_4	ZnO/Au	CH_3OH	[7]

Tabela 1: Levantamento bibliográfico dos produtos obtidos pela fotoeletrocatálise do CO_2 e do CH_4.

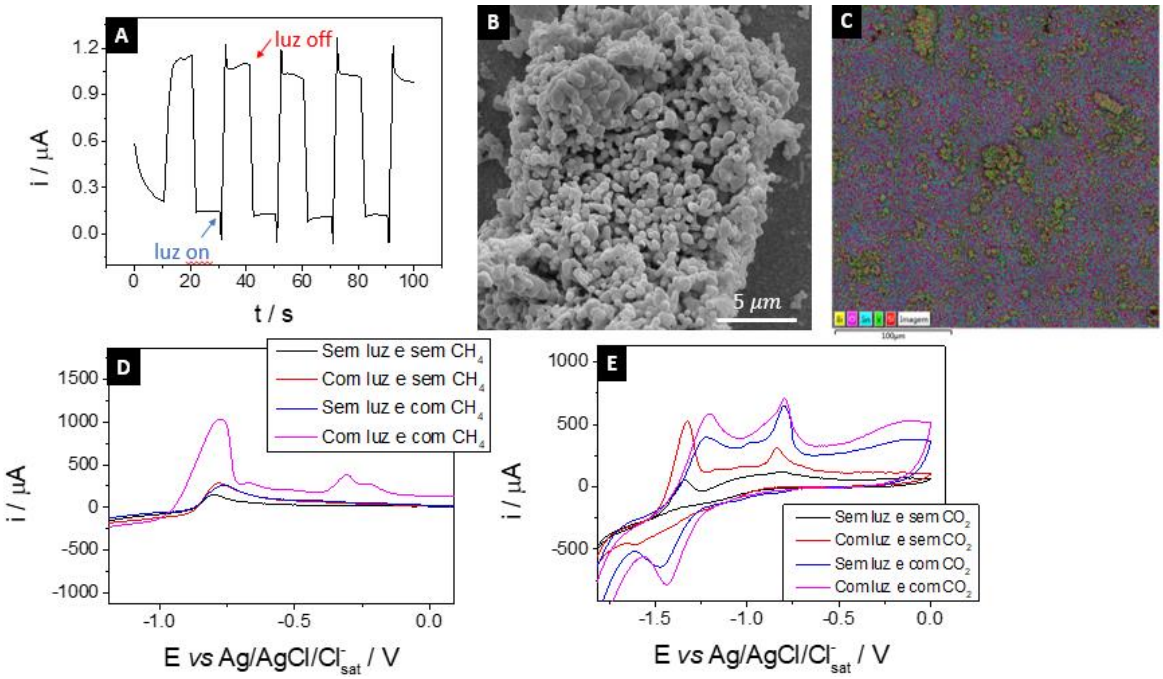

Figura 2: Caracterização eletroquímica e morfológica do eletrodo imobilizado com vanadato de bismuto: A – Cronoamperometria on/off a cada 10 s, B - MEV, C – Mapeamento EDS, D – Voltametria cíclica na presença e ausência de gás metano e luz e E – Voltametria cíclica na presença e ausência de gás carbônico e luz.

ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A síntese realizada gerou um precipitado amarelo, cor característica do semicondutor vanadato de bismuto. A reação ocorrida com os reagentes pode ser descrita pela equação 3, 4 e 5 [13].

$$\mathbf{Bi^{3+} + H_2O \leftrightarrow Bi(OH)_2^+ + H^+ \leftrightarrow Bi(OH)_2^+ + 2H^+} \quad \text{equação (3)}$$

$$\mathbf{NO_3^- + Bi(OH)_2^+ \rightarrow BiONO_3 \downarrow + H_2O} \quad \text{equação (4)}$$

$$\boldsymbol{BiONO_3 + VO_3^- \rightarrow BiVO_4 \downarrow + NO_3} \quad \text{equação (5)}$$

Para caracterizar o precipitado, diferentes técnicas foram realizadas. A Espectroscopia Raman (Figura 1A) mostrou bandas em 146, 700 e 821 cm^{-1} características do $BiVO_4$ [14] e uma banda em 120 cm^{-1} geralmente relacionada com vibrações envolvendo os movimentos com cátions Bi^{3+}[15]. Por sua vez a Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (Figura 1B) mostrou uma banda de absorção em 409 cm^{-1} relacionada com a vibração do Bi-O, uma banda larga centrada em torno de 734 cm^{-1}, que pode ser atribuída ao modo de alongamento assimétrico do v_3 do VO_4^{-3} e bandas em 476 e 819 cm^{-1} relacionadas aos modos de alongamento simétrico e antissimétrico do grupo VO_4^{-3} da estrutura de vanadato de bismuto monoclínico [16].

A análise de Difração de Raio-X (Figura 1C) mostrou que para o material obtido pela rota de síntese se observam picos de difração centrados em 18.66, 28.85, 30.5, 32.72, 34.5, 39.78, 40.4, 46.71, 50.28, 53.22, 58.3 e 59.43 °, o que corresponde às reflexões características dos planos (101), (200), (211), (112), (220), (301), (103), (321), (213), (411), (004) e (332) de BiVO4 em fase monoclínica [17]. Por fim, a Microscopia Eletrônica de Transmissão (Figura 1D) mostra a morfologia das estruturas formadas e uma grande quantidade de material sintetizado.

Desta forma, após a confirmação da formação de vanadato de bismuto, foi realizada a imobilização em eletrodo e a caracterização morfológica e eletroquímica. A técnica de *drop-coating* se mostrou adequada para a finalidade, visto que foi possível observar a presença do material depositado na superfície de eletrodo pelas técnicas de MEV e EDS, que mostraram a morfologia das estruturas depositadas e a presença dos elementos bismuto, oxigênio e vanadato na superfície, respectivamente.

A técnica de cronoamperometria (Figura 2A) evidenciou a geração de fotocorrente nos sistemas irradiados, quando a luz incidiu sobre o sistema, a corrente associada aumentou, e quanto a luz foi apagada, a corrente diminuiu, o que pode ser associado à atividade fotoeletrocatalitica dos materiais, visto que os portadores de carga gerados pela radiação (par e-/h+) elevam o valor da corrente. Desta forma, quanto maior a fotocorrente, mais eficiente a geração e a separação de cargas, o que, consequentemente, favorece a geração de formas oxidantes e redutoras.

Por sua vez, a voltametria cíclica com e sem a presença do metano (Figura 2D) e do gás carbônico (Figura 2E), apresentou um aumento de corrente com a presença de gás, sugerindo que reações de oxidação e redução estão ocorrendo mais intensamente. Esse resultado é um indicativo que o eletrodo modificado com vanadato de bismuto é adequado para a fotoeletrocatálise dos gases do biogás. Por fim, a próxima etapa deste estudo contemplará a avaliação destes processos juntos, analisando os produtos formados e a sinergia entre eles.

CONCLUSÕES/RECOMENDAÇÃO FUTURAS

Os resultados obtidos mostraram-se satisfatórios em relação as primeiras etapas do projeto, sendo possível realizar a síntese e a caracterização do semicondutor vanadato de bismuto e realizar sua imobilização em eletrodo. Um dos resultados mais interessantes foi a maior fotocorrente do sistema quando comparado ao sistema sem a presença de irradiação. Também foram observadas mudanças nas voltametrias cíclicas com e sem a presença dos gases, indicando que há diferenças nas respostas da oxidação e da redução, podendo ser um indício que a degradação dos poluentes está acontecendo.

Ainda foi possível confeccionar um protótipo de reator a ser utilizado nos testes de fotoeletrocatálise com a utilização simultânea dos dois eletrodos, no qual será possível realizar a oxidação do metano e a redução do gás carbônico ao mesmo tempo.

As próximas etapas previstas consistem na utilização deste reator, promovendo os processos de fotoeletrocatálise por simulação de irradiação solar. Os produtos gerados serão analisados e espera-se uma conversão em produtos com um alto valor agregado, conforme já é relatado em literatura.

Assim, é possível concluir que a fotoeletrocatálise pode ser uma técnica alternativa para o aproveitamento do biogás. A combinação das características da fotocatálise e da redução eletroquímica, é um grande desafio e também uma grande oportunidade para diversificar os subprodutos de uma ETE, e assim promover a geração de receita acessória.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Chernicharo, C.A.L. *Reatores Anaeróbios*; 2ª.; Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG: Belo Horizonte, 2011;
2. Possetti, G.R.C.; Rietow, J.C.; Costa, F.J.O.G. da; Wagner, L.G.; Lobato, L.C. da S.; Ribeiro, T.B.; Melo, D. de F.; Reis, J.A.; Chernicharo, C.A. de L. Contribuição Para o Aprimoramento de Projeto, Construção e Operação de Reatores UASB Aplicados Ao Tratamento de Esgoto Sanitário - Parte 5: Biogás e Emissões Fugitivas de Metano. *Revista DAE* **2018**, *66*, 73–89, doi:10.4322/dae.2018.042.
3. Milanez, A.Y.; Guimarães, D.D.; Maia, G.B.D.S.; Souza, J.A.P.D.; Lemos, M.L.F. *Biogás de Resíduos Agroindustriais: Panorama e Perspectivas*; Vol. 47;.
4. Miki, R.E. Biometano Produzido a Partir de Biogás de ETEs e Seu Uso Como Combustível Veicular. *Revista DAE* **2018**, *66*, 6–16, doi:10.4322/dae.2017.022.
5. Bilotta, P.; Ross, B.Z.L. Estimativa de Geração de Energia e Emissão Evitada de Gás de Efeito Estufa Na Recuperação de Biogás Produzido Em Estação de Tratamento de Esgotos. *Engenharia Sanitaria e Ambiental* **2016**, *21*, 275–282, doi:10.1590/s1413-41522016141477.
6. Liu, J.; Zhang, Y.-H.; Bai, Z.-M.; Huang, Z.-A.; Gao, Y.-K. Photoelectrocatalytic Oxidation of Methane into Methanol and Formic Acid over ZnO/Graphene/Polyaniline Catalyst. *Chinese Physics B* **2019**, *28*, 048101, doi:10.1088/1674-1056/28/4/048101.

7. Liu, J.; Zhang, Y.; Huang, Z.; Bai, Z.; Gao, Y. Photoelectrocatalytic Oxidation of Methane into Methanol over ZnO Nanowire Arrays Decorated with Plasmonic Au Nanoparticles. *Nano* **2019**, *14*, 1950017, doi:10.1142/S1793292019500176.
8. Won, D.H.; Chung, J.; Park, S.H.; Kim, E.-H.; Woo, S.I. Photoelectrochemical Production of Useful Fuels from Carbon Dioxide on a Polypyrrole-Coated p-ZnTe Photocathode under Visible Light Irradiation. *J Mater Chem A Mater* **2015**, *3*, 1089–1095, doi:10.1039/C4TA05901H.
9. de la Cruz, P.T.S.; Irikura, K.; Lachgar, A.; Cardoso, J.C.; Cavero, H.A.; Zanoni, M.V.B. Preparation of FTO/CU2O Electrode Protected by PEDOT:PSS and Its Better Performance in the Photoelectrocatalytic Reduction of CO2 to Methanol. *Electrocatalysis* **2020**, *11*, 546–554, doi:10.1007/s12678-020-00612-z.
10. Nogueira, R.F.P.; Jardim, W.F. A Fotocatálise Heterogênea e Sua Aplicação Ambiental. *Quim Nova* **1998**, *21*, 69–72, doi:10.1590/S0100-40421998000100011.
11. Tauchert, E.; Peralta-Zamora, P. Avaliação de Processos Fotoeletroquímicos No Tratamento de Líquidos Lixiviados de Aterros Sanitários. *Engenharia Sanitaria e Ambiental* **2004**, *9*, 197–201, doi:10.1590/S1413-41522004000300005.
12. Zinola, C.F.; Martins, M.E.; Tejera, E.P.; Neves, N.P. Electrocatalysis: Fundamentals and Applications. *International Journal of Electrochemistry* **2012**, *2012*, 1–2, doi:10.1155/2012/874687.
13. Dabodiya, T.S.; Selvarasu, P.; Murugan, A.V. Tetragonal to Monoclinic Crystalline Phases Change of BiVO $_4$ via Microwave-Hydrothermal Reaction: In Correlation with Visible-Light-Driven Photocatalytic Performance. *Inorg Chem* **2019**, *58*, 5096–5110, doi:10.1021/acs.inorgchem.9b00193.
14. Hardcastle, F.D.; Wachs, I.E.; Eckert, H.; Jefferson, D.A. Vanadium(V) Environments in Bismuth Vanadates: A Structural Investigation Using Raman Spectroscopy and Solid State 51V NMR. *J Solid State Chem* **1991**, *90*, 194–210, doi:10.1016/0022-4596(91)90135-5.
15. Hooda, J.; Punia, R.; Kundu, R.S.; Dhankhar, S.; Kishore, N. Structural and Physical Properties of ZnO Modified Bismuth Silicate Glasses. *ISRN Spectroscopy* **2012**, *2012*, 1–5, doi:10.5402/2012/578405.
16. Jo, W.-K.; Natarajan, T.S. Fabrication and Efficient Visible Light Photocatalytic Properties of Novel Zinc Indium Sulfide (ZnIn 2 S 4) – Graphitic Carbon Nitride (g-C 3 N 4)/Bismuth Vanadate (BiVO 4) Nanorod-Based Ternary Nanocomposites with Enhanced Charge Separation via Z-Scheme Transfer. *J Colloid Interface Sci* **2016**, *482*, 58–72, doi:10.1016/j.jcis.2016.07.062.
17. Kamble, G.S.; Ling, Y.-C. Solvothermal Synthesis of Facet-Dependent BiVO4 Photocatalyst with Enhanced Visible-Light-Driven Photocatalytic Degradation of Organic Pollutant: Assessment of Toxicity by Zebrafish Embryo. *Sci Rep* **2020**, *10*, 12993, doi:10.1038/s41598-020-69706-4.