



Degradación fotocatalítica de una mezcla de estrógenos en agua utilizando microesferas de BiOBr

Khirbet López-Velázquez^{1,*}, José L. Cabellos-Quiroz², Edwin R. Hoil-Canul², Adolfo López-Sánchez², Jorge L. Guzmán-Mar³, Minerva Villanueva-Rodríguez³

¹Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT),
Universidad Politécnica de Tapachula, C.P. 30830, Tapachula, Chiapas, México.

²Universidad Politécnica de Tapachula, Carretera Tapachula - Puerto Madero Km. 24 + 300,
C.P. 30830, Tapachula, Chiapas, México.

³Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas, Av. Universidad s/n,
Ciudad Universitaria, C.P. 66455 San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México.

**khirbet.lopez@uptapachula.edu.mx*

Resumen

Los estrógenos 17 β -estradiol y 17 α -etinilestradiol (E2 y EE2) son sustancias potencialmente peligrosas para el medio ambiente, capaces de provocar distintos efectos graves sobre los organismos acuáticos. Por esta razón, en este trabajo se estudió su degradación fotocatalítica en agua utilizando microesferas de oxibromuro de bismuto modificado con urea (BiOBr-U). Los resultados mostraron que las microesferas de BiOBr-U degradaron completamente los contaminantes E2 y EE2 en 240 min bajo luz UV-visible. La eficiencia mejorada de BiOBr-U se atribuyó al incremento del área superficial, mayor absorción de luz y a la separación efectiva de las cargas fotogeneradas. Por lo tanto, las microesferas de BiOBr-U son una opción prometedora para la degradación de contaminantes peligrosos como E2 y EE2 en agua.

Palabras clave: contaminación ambiental, fotocatalisis, agua, semiconductores.

Abstract

Estrogens 17 β -estradiol and 17 α -ethinylestradiol (E2 and EE2) are substances potentially dangerous for the environment, capable of causing various serious effects on aquatic organisms. For this reason, in this work its photocatalytic degradation in water was studied using microspheres of bismuth oxybromide modified with urea (BiOBr-U). The results showed that BiOBr-U microspheres completely degraded E2 and EE2 within 240 min using UV-vis light. The improved efficiency of BiOBr-U was attributed to increased surface area, higher light absorption, and effective separation of photogenerated charges. Therefore, BiOBr-U microspheres are a promising option for the degradation of hazardous pollutants such as E2 and EE2 in water.

Keywords: environmental pollution, photocatalysis, water, semiconductors.

1. Introducción

Las hormonas sexuales 17β -estradiol y 17α -etinilestradiol (E2 y EE2) son ampliamente utilizadas en terapias de reemplazo hormonal y como agente anticonceptivo de libre venta y fácil acceso entre la población, ambas sustancias poseen elevada actividad estrogénica y son considerados como potentes disruptores endocrinos [1]. E2 es una hormona sexual de origen natural de suma importancia para el desarrollo de las características sexuales femeninas, mientras que EE2 es el análogo sintético de E2 y uno de los principales componentes de las píldoras anticonceptivas, implantes subdérmicos y de distintos mecanismos para el control de la natalidad. Además, el estrógeno sintético EE2 destaca como un contaminante altamente recalcitrante debido a su grupo funcional etinilo que lo hace resistente a la biodegradación, lo cual ha contribuido a su detección frecuente en distintas matrices ambientales alrededor del mundo [2]. Las estructuras moleculares de estos compuestos se muestran en la Figura 1 y sus principales características se resumen en la Tabla 1.

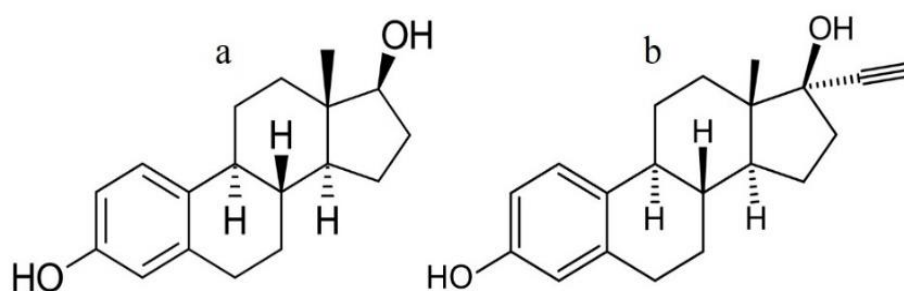


Fig. 1. Estructura molecular de a) E2 y b) EE2.

Tabla 1. Principales características de E2 y EE2.

Compuesto	Fórmula molecular	Masa molecular (g/mol)	pK _a	Log <i>k_{ow}</i>	Solubilidad (25 °C, mg/L)	Estrogenicidad relativa
E2	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	272.38	10.7	4.0	28.0	1.0
EE2	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	296.40	10.2	3.6	11.3	1.0 - 1.7

Con base en estudios previos, se sabe que E2 y EE2 son excretadas por los consumidores a través de las heces y orina e ingresan a arroyos, ríos y lagos principalmente a través de las descargas de aguas residuales tratadas y no tratadas [3]. En consecuencia, grandes cantidades de estos contaminantes son liberadas al ambiente, donde persisten por largos periodos, tanto en agua como en sedimento; incluso pueden ser acumulados en la biota acuática [4]. En la Tabla 2 se presentan algunos de los daños que E2 y EE2 provocan en peces, crustáceos, moluscos, anfibios y reptiles. Además, se ha reportado que el incremento de los niveles de estrógenos en los organismos expuestos puede conducir al desarrollo efectos adversos como: feminización, esterilidad, afectaciones en el hígado, riñones y cerebro [4]. También, se ha reportado que la bioacumulación de E2 y EE2 en estos organismos puede afectar su comportamiento y desarrollo [5].



Tabla 2. Efectos adversos en especies acuáticas y terrestres provocados por la exposición a E2 y EE2.

	Especie	Efectos	Concentración	Ref.
E2	Humano (<i>Homo sapiens</i>)	Daño testicular, inhibición de la espermatogénesis. Desarrollo de características sexuales femeninas en hombres (consumo de E2 = 2 – 4 mg/día)	No definida	[6]
	Peces (<i>Carassius auratus</i>)	Reducción en el peso corporal e incremento en los niveles de vitelogenina plasmática.	32 y 100 ng/L	[5]
	Algas (<i>Chlorella</i>)	Inhibición del crecimiento, reducción de los niveles de clorofila y carotenoides, estrés enzimático.	2.0 mg/L	[7]
EE2	Peces (<i>Oryzias latipes</i>)	Reducción de la fertilidad, reducción de la supervivencia en embriones. Deterioro reproductivo transgeneracional.	0.05 µg/L	[8]
	Peces (<i>Carassius auratus</i>)	Reducción del peso corporal e incremento en los niveles de vitelogenina plasmática.	32 y 100 ng/L	[5]
	Crustáceos (<i>Daphnia magna</i>)	Toxicidad crónica, esterilidad, disminución de la supervivencia en neonatos.	0.1 - 1.0 µg/L	[9]

En años recientes se han investigado distintas tecnologías para la eliminación de contaminantes peligrosos como E2 y EE2 en agua, con el objetivo de reducir su impacto en el ambiente. Entre estas tecnologías destaca la fotocatalisis heterogénea por ser una técnica segura, amigable con el ambiente, que no consume reactivos peligrosos y se pueden emplear distintas fuentes de energía tales como lámparas de luz visible, luz UV-visible, incluso luz solar simulada o luz solar natural. Además, en la actualidad, los fotocatalizadores basados en bismuto como las microesferas de BiOBr han recibido considerable atención debido a su excelente estabilidad y actividad fotocatalítica bajo radiación UV-visible [10,11]. Este fotocatalizador posee un ancho de banda prohibida ($E_g = 2.8$ eV) menor que el de TiO_2 ($E_g = 3.2$ eV) y ha demostrado mayor actividad bajo luz visible [12]; sin embargo, presenta alta tasa de recombinación entre los pares e^-/h^+ lo que ha limitado su aplicación [13]. En este sentido, se han estudiado diferentes alternativas para mejorar la eficiencia de BiOBr y la incorporación de urea en el proceso de síntesis ha favorecido significativamente su actividad fotocatalítica debido al incremento del área superficial específica, la porosidad, el incremento en la capacidad de absorción de luz y la generación de defectos en su superficie [14], lo cual puede contribuir a la separación de cargas y la generación de especies reactivas como los radicales superóxido ($O_2^{\cdot-}$) [15,16].

Actualmente, existen algunos reportes acerca de la modificación de BiOBr con urea, el cual ha sido evaluado principalmente en la decoloración de rodamina B (RhB) bajo radiación visible [14,17]. Así mismo, en un trabajo previo, se reportó la síntesis fácil y rápida de microesferas de BiOBr y su modificación con urea mediante un método asistido por microondas (160 °C durante 20 min) para la degradación completa del plastificante bisfenol A (BPA) bajo luz visible [18]. En este sentido, las microesferas de BiOBr



representan una opción prometedora para su aplicación en procesos de descontaminación del agua, particularmente en la degradación fotocatalítica de diversas sustancias peligrosas. Por lo tanto, debido a los graves efectos adversos que E2 y EE2 pueden provocar sobre los organismos acuáticos y por el potencial riesgo para la salud humana, el objetivo principal de este trabajo fue degradar la mezcla de E2 y EE2 en agua mediante fotocatalisis heterogénea utilizando microesferas del semiconductor BiOBr modificado con urea, bajo radiación UV-visible.

2. Metodología

2.1. Preparación y caracterización de los fotocatalizadores

BiOBr-U se preparó disolviendo 1.6 g de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en 30 mL de etilenglicol y separadamente se disolvió 1.2 g de bromuro de hexadeciltrimetilamonio y 1.0 g de urea en 30 mL etilenglicol. Posteriormente, ambas disoluciones se mezclaron mediante agitación vigorosa (20 min) y la mezcla se transfirió a los vasos del equipo de microondas MARS 6 (CEM Corp. USA) el cual se operó a 160 °C durante 20 min. Terminada la reacción los materiales se recuperaron por centrifugación, se lavaron repetidamente con etanol y agua destilada y se secaron a 80 °C. Aparte, BiOBr puro se preparó mediante el mismo procedimiento, sin la adición de urea.

Los fotocatalizadores preparados se analizaron por difracción de rayos X (DRX, D2 PHASER Bruker) y su morfología se observó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, JEOL JSM6510-LV). El área superficial específica (ASE) se estimó por el método Brunauer-Emmett-Teller (BET, TriStar II Plus, micromeritics) y el ancho de banda prohibida (E_g) se estimó mediante las gráficas de la función de Kubelka-Munk ($[F(R)h\nu]^{1/2}$ vs $h\nu$) a partir de los espectros de reflectancia difusa UV-vis (Lambda 365, Perkin Elmer).

2.2. Degradación fotocatalítica y cuantificación de E2 y EE2

La degradación fotocatalítica de E2 y EE2 se realizó por triplicado en un reactor de vidrio de 100 mL. La concentración inicial de los contaminantes fue de 5 mg/L para cada uno y la concentración del fotocatalizador fue de 1.0 g/L a pH 6.5. La suspensión se agitó durante 30 min en oscuridad (800 rpm) para favorecer el equilibrio de adsorción-desorción entre fotocatalizador y contaminantes. Posteriormente, la mezcla se expuso bajo radiación UV-visible en el rango de 300 a 800 nm utilizando un simulador solar (Suntest XLS+, Atlas). Durante la reacción (240 min) se tomaron alícuotas (5 mL) cada 60 min y los fotocatalizadores se separaron mediante centrifugación (10000 rpm, 5 min).

El seguimiento de E2 y EE2 se realizó simultáneamente mediante cromatografía líquida con detector de arreglo de diodos (HPLC-PDA, YL9100 Young Lin). Para ello, la separación de los analitos se realizó mediante una columna Hyperclon C18 (250 x 46 mm, 5 μm) utilizando una mezcla de acetonitrilo-agua (60:40) como fase móvil (1.5 mL/min), la detección se realizó a 220 nm y los tiempos de retención fueron 8.0 (E2) y 9.4 min (EE2). Por otra parte, las curvas de calibración se construyeron en el rango de 0.5 a 10 mg/L y los límites de detección fueron 0.04 mg/L (E2) y 0.02 mg/L (EE2).

3. Resultados y discusión

3.1 Caracterización de los materiales

Los patrones de difracción de BiOBr y BiOBr-U se muestran en la Figura 2a y se observan los picos característicos de BiOBr. Estos patrones obtenidos se compararon y coincidieron adecuadamente con la fase tetragonal de BiOBr (JCPDS 00-001-1004) y con ello se confirmó la obtención exitosa de este material, cabe destacar que no se identificaron picos correspondientes a impurezas en los materiales. Por otro lado,

en las señales de difracción a 31.9° y 32.3° se observaron desplazamientos hacia posiciones inferiores del ángulo 2θ debido a la modificación con urea. Estos desplazamientos están asociados con el aumento de los parámetros de red de BiOBr-U en comparación con BiOBr puro (ver Tabla 2) y puede atribuirse a la posible incorporación de átomos de N³⁻ en sustitución de O₂⁻ [18] o la incorporación intersticial de N³⁻ entre las placas de [Bi₂O₂]²⁺ [19].

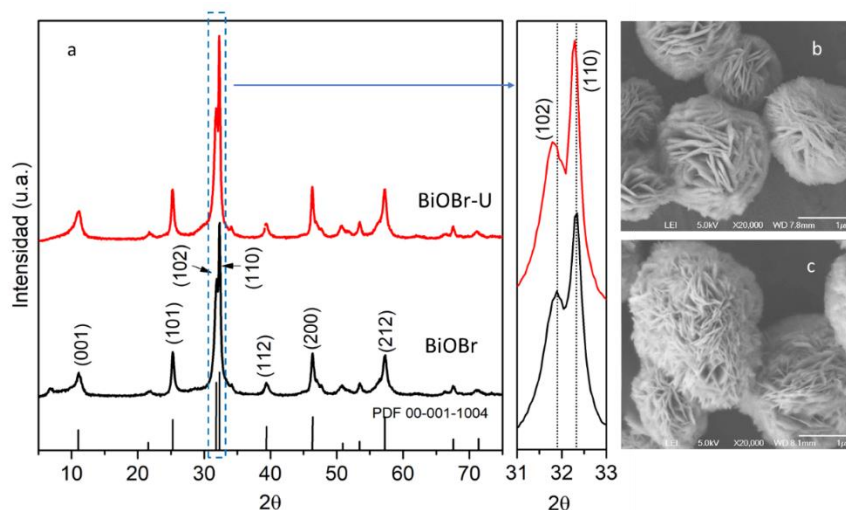


Fig. 2.- a) Patrones de difracción de los materiales preparados e imágenes SEM de b) BiOBr y c) BiOBr-U.

Por otra parte, la morfología de los materiales se estudió mediante SEM (Figura 2a y 2b) y se observaron partículas esféricas conformadas por nanoplacas, estas estructuras con abundancia de espacios intersticiales son conocidas como microesferas tipo flores [14]. Anteriormente, se ha reportado que la morfología de estas microesferas puede dar lugar a distintas propiedades favorables para aplicaciones fotocatalíticas, tales como el incremento del área específica, mayor estabilidad térmica, mejor aprovechamiento de la radiación UV-vis y mayor capacidad de difusión de los contaminantes a través de sus espacios intersticiales [20]. Así mismo, los resultados de la medición del área específica se muestran en la Tabla 3 y se observó que la modificación con urea aumentó notablemente este parámetro, desde 7.0 m²/g para BiOBr hasta 27.8 m²/g para BiOBr-U. Así mismo, el volumen de poro incrementó desde 0.0307 cm³/g hasta 0.1043 cm³/g. Estas modificaciones generadas por la incorporación de urea se consideraron como factores claves para la degradación efectiva de E2 y EE2, al promover una mayor interacción entre especies reactivas y contaminantes, así como mejores rutas de transporte a través de la estructura porosa de BiOBr-U [21,22].

Tabla 3. Caracterización de los fotocatalizadores BiOBr y BiOBr-U.

	Tamaño de cristalito (nm)	E _g (eV)	Área específica (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)
BiOBr	12.9	2.88	7.0	0.0307
BiOBr-U	16.4	2.86	27.8	0.1043

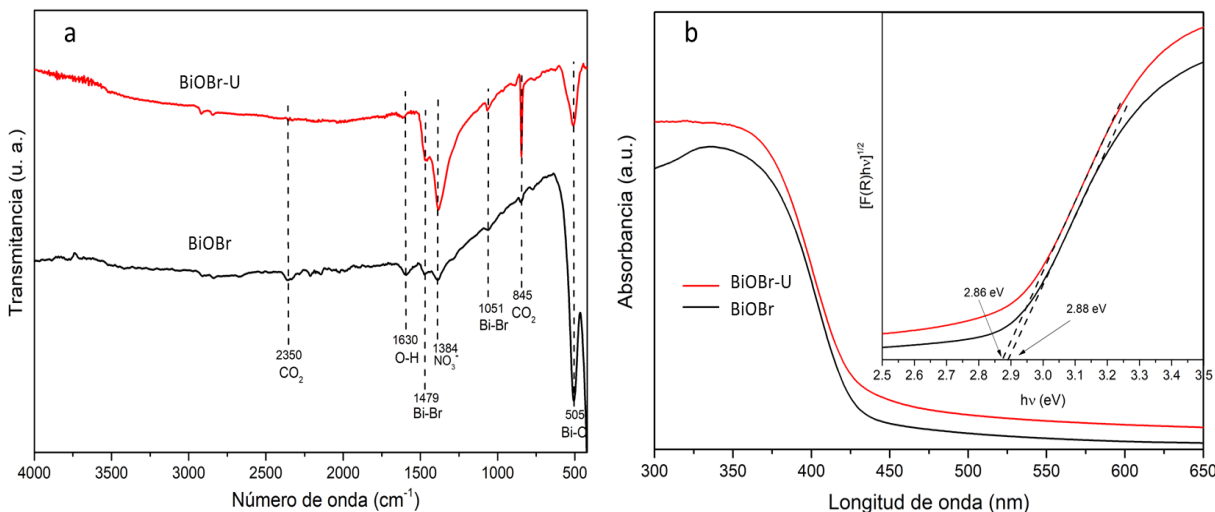


Fig. 3.- a) Espectros FT-IR y b) UV-vis/DRS de BiOBr y BiOBr-U (recuadro: gráfico $[F(R)hv]^{1/2}$ vs $h\nu$).

En la Figura 3a se muestran los espectros FT-IR de BiOBr y BiOBr-U, las bandas localizadas a 2350 y 845 cm^{-1} se atribuyeron a CO_2 atmosférico fisisorbido en la superficie de los fotocatalizadores [23] lo que sugiere una notable capacidad de BiOBr-U para capturar CO_2 y que puede ser estudiado en trabajos posteriores. Por otra parte, la señal a 1630 cm^{-1} fue atribuida a las vibraciones de flexión de los enlaces O-H [24] y las bandas localizadas a 1479 y 1051 cm^{-1} se atribuyeron a vibraciones de tensión simétrica y asimétrica de los enlaces Bi-Br en la estructura de ambos fotocatalizadores [25]. También, cabe resaltar las señales de NO_3^- residual detectadas a 1384 cm^{-1} donde BiOBr-U presentó mayor intensidad debido a la incorporación de urea [26]. Finalmente, en el espectro de BiOBr se observó una banda característica a 505 cm^{-1} atribuida a la vibración de los enlaces Bi-O [27] y se sugiere que la disminución de esta señal refleja las modificaciones en el ambiente químico de BiOBr por la adición de urea.

Para complementar la caracterización de estos materiales se evaluaron sus propiedades ópticas mediante la técnica UV-vis/DRS y los resultados se muestran en la Figura 3b. En esta figura se observa que ambos fotocatalizadores poseen una excelente capacidad de absorción de luz en la región UV y que los bordes de la banda de absorción son similares para ambos materiales (alrededor de 430 nm). Sin embargo, BiOBr-U presentó mayor capacidad para la captación de luz en el rango de 430 a 800 nm, lo que puede impactar positivamente en su actividad fotocatalítica [14]. Además, mediante los gráficos de Kubelka-Munk (recuadro Fig. 3b) se estimó el ancho de banda prohibida (E_g) y se observó una mínima diferencia, siendo 2.88 eV para BiOBr y 2.86 eV para BiOBr-U, lo que sugiere que la incorporación de urea no modificó la estructura de bandas de BiOBr [28].

3.2 Degradación fotocatalítica de E2 y EE2

En la Figura 4a se muestran los resultados de la degradación de E2 y EE2 utilizando los fotocatalizadores BiOBr y BiOBr-U bajo radiación UV-vis. En ella se observa que la incorporación de urea estableció una marcada diferencia entre el rendimiento de ambos materiales. En concreto, BiOBr degradó entre 24.4 (EE2) y 44.2 % (E2), mientras que BiOBr-U degradó el 100 % de E2 y EE2 bajo las mismas condiciones. Por otra parte, las pruebas control tales como fotólisis y adsorción revelaron que E2 y EE2 son altamente estables bajo la radiación UV-vis (fotólisis $<5\%$ para cada uno) y que los niveles de adsorción en los fotocatalizadores fueron bajos, $<5\%$ utilizando BiOBr y entre 10% (EE2) y 12% (E2) con BiOBr-U. Esto indicó que la degradación de estos contaminantes se produjo principalmente por la activación de los

fotocatalizadores bajo la luz empleada. Además, el incremento de la actividad fotocatalítica de BiOBr-U se atribuye a la modificación con urea, lo cual promovió el incremento del área específica, el aumento del volumen de poro y una mayor capacidad de absorción de luz, como consecuencia de la generación de mejores rutas de interacción entre las moléculas contaminantes y el fotocatalizador [22]. Además, se sugiere que las especies reactivas generadas por las microesferas de BiOBr-U pudieron interactuar eficazmente con los contaminantes.

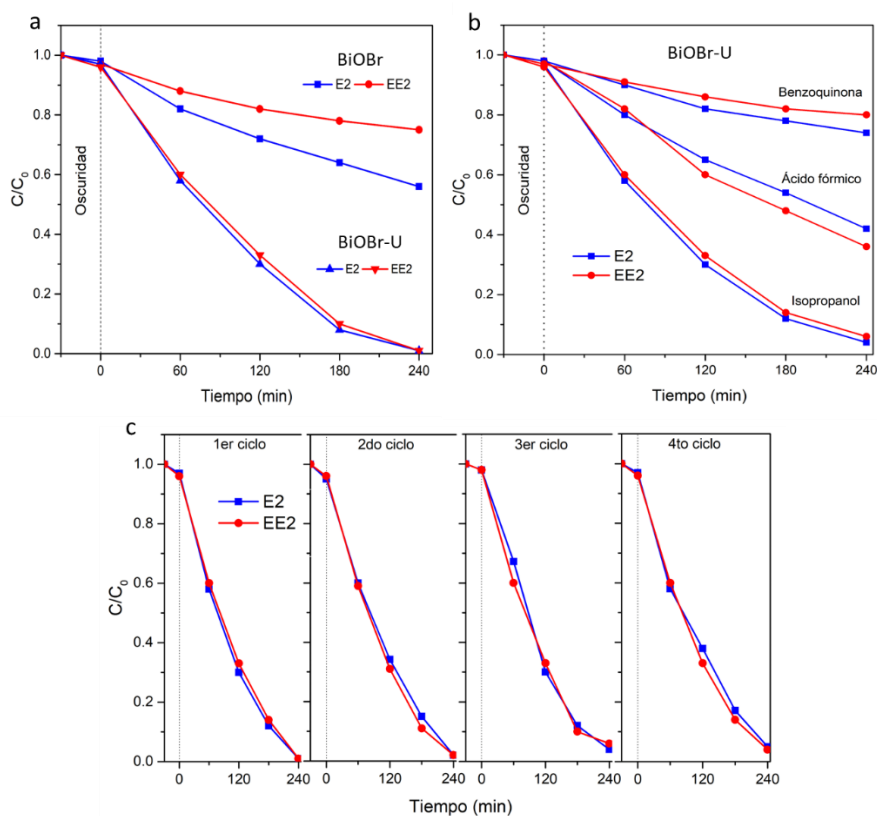


Fig. 4.- a) Degradación de E2 y EE2 con BiOBr y BiOBr-U, b) efecto de los atrapadores de especies reactivas en la degradación fotocatalítica de E2 y EE2 utilizando BiOBr-U y c) pruebas de reúso de BiOBr-U. Se muestran valores promedio para cada caso (n=3).

En estudios previos se ha evaluado la modificación de BiOBr utilizando urea y se ha reportado su eficiencia para la decoloración de RhB [14,17], con base en esto se sugiere que la eficiencia para degradar los contaminantes podría asociarse con la separación efectiva de los pares fotogenerados (e^- y h^+), lo cual podría estudiarse posteriormente mediante espectroscopia de fotoluminiscencia. Además, de acuerdo con lo mencionado por Kong et al., (2016) y Song et al., (2018), se sugiere que la adición de urea durante el proceso de síntesis podría estar favoreciendo la formación de defectos en la superficie del material, tales como las vacancias de oxígeno que pueden participar en el transporte y separación efectiva de e^- y h^+ [14,29]. Así mismo, retomamos lo mencionado por Wang et al., 2018, quienes reportaron que las vacancias de oxígeno en BiOBr son un factor importante en el incremento de su actividad fotocatalítica ya que participan activamente en la conversión de O_2 a radicales $O_2^{\cdot-}$ [15,16].

Por otra parte, se evaluaron diferentes captadores de radicales para tratar de comprender la contribución de las especies reactivas en la degradación de E2 y EE2 utilizando las microesferas de BiOBr-U. De manera separada se añadió isopropanol a la reacción como atrapador de $\cdot OH$, la benzoquinona se utilizó como



atrapador de $O_2^{\bullet-}$ y el ácido fórmico se empleó para explorar el papel de h^+ [30,31]. En la Figura 4b se muestran los resultados y se observó que la adición de isopropanol no redujo la eficiencia de BiOBr-U para degradar E2 y EE2, ello indicó que los radicales $\bullet OH$ tienen una contribución mínima e insignificante durante el proceso. En contraste, posterior a la adición de ácido fórmico y benzoquinona, se observó una notable disminución en la tasa de degradación de los contaminantes, lo que sugiere que los radicales $O_2^{\bullet-}$ y h^+ predominaron durante el proceso fotocatalítico.

Finalmente, se evaluó la estabilidad fotocatalítica de las microesferas de BiOBr-U durante cuatro ciclos consecutivos de reuso y se observa la eliminación completa de E2 y EE2 durante los dos primeros ciclos (Figura 4c). Sin embargo, la eficiencia de BiOBr-U disminuyó ligeramente al final del cuarto ciclo, debido probablemente al envenenamiento del catalizador, fotocorrosión o fotodisolución parcial del mismo. Con ello, los resultados obtenidos en este trabajo revelaron que las microesferas de BiOBr-U son una opción prometedora para la eliminación fotocatalítica de contaminantes persistentes como E2 y EE2 en agua.

4. Conclusiones

En este trabajo se determinó que las microesferas del semiconductor BiOBr-U presentaron un considerable aumento del área específica, mayor porosidad y mayor habilidad para la captación de luz, los cuales se consideraron como los factores más importantes para la degradación de E2 y EE2. Además, se sugiere que la modificación con urea promovió la mejora en la separación de las cargas fotogeneradas, así como la posible formación de vacancias de oxígeno que también podrían contribuir de manera importante en el proceso. Así mismo, se identificó a $O_2^{\bullet-}$ y h^+ como las especies predominantes en la degradación de los contaminantes y se demostró la excelente estabilidad fotocatalítica después de cuatro ciclos de reuso. Por lo tanto, el fotocatalizador BiOBr-U constituye una opción prometedora y eficiente para aplicaciones ambientales en la degradación de contaminantes peligrosos como E2 y EE2 en medio acuoso con el objetivo de reducir su impacto en el ambiente.

5. Agradecimientos

El primer autor López-Velázquez (CVU 736037) agradece a la Universidad Politécnica de Tapachula (UPTap) las facilidades otorgadas para el desarrollo de su estancia posdoctoral. Así mismo, agradece al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT) y al programa de Estancias Posdoctorales por México 2022(1) por el financiamiento otorgado. Cabellos-Quiroz (CVU 51586) agradece a CONACYT y a la UPTap por el apoyo concedido. Agradecemos profundamente a la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León todas las facilidades para la realización de la etapa experimental de este trabajo. Agradecimientos especiales a Carlos Gómez de León y Yahir Murakawa Guzmán por todo el apoyo otorgado en este proyecto.

6. Declaración de competencia de intereses

Los autores declaran que no tienen competencia en intereses financieros ni relaciones personales conocidas que pudieran haber influido en el trabajo que se presenta en este documento.

7. Referencias

- [1] European Parliament. Proposal for a DIRECTIVE OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy [Internet]. Brussels; 2012. Available from: <https://ec.europa.eu/smart->



- regulation/impact/ia_carried_out/docs/ia_2012/com_2011_0876_en.pdf.
- [2] Ting YF, Praveena SM. Sources, mechanisms, and fate of steroid estrogens in wastewater treatment plants: a mini review. *Environ Monit Assess.* 2017;189:178.
 - [3] López-Velázquez K, Guzmán-Mar JL, Saldarriaga-Noreña HA, et al. Occurrence and seasonal distribution of five selected endocrine-disrupting compounds in wastewater treatment plants of the Metropolitan Area of Monterrey, Mexico: The role of water quality parameters. *Environ Pollut.* 2021;
 - [4] Avar P, Zrínyi Z, Maász G, et al. β -Estradiol and ethinyl-estradiol contamination in the rivers of the Carpathian Basin. *Environ Sci Pollut Res.* 2016;
 - [5] Huang B, Sun W, Li X, et al. Effects and bioaccumulation of 17β -estradiol and 17α -ethinylestradiol following long-term exposure in crucian carp. *Ecotoxicol Environ Saf.* 2015;
 - [6] Leavy M, Trottmann M, Liedl B, et al. Effects of Elevated β -Estradiol Levels on the Functional Morphology of the Testis - New Insights. *Sci Rep.* 2017;
 - [7] Huang B, Tang J, He H, et al. Ecotoxicological effects and removal of 17β -estradiol in chlorella algae. *Ecotoxicol Environ Saf.* 2019;
 - [8] Bhandari RK, Vom Saal FS, Tillitt DE. Transgenerational effects from early developmental exposures to bisphenol A or 17α -ethinylestradiol in medaka, *Oryzias latipes*. *Sci Rep.* 2015;
 - [9] Luna TO, Plautz SC, Salice CJ. Chronic Effects of 17α -Ethinylestradiol, Fluoxetine, and the Mixture on Individual and Population-Level End Points in *Daphnia magna*. *Arch Environ Contam Toxicol.* 2015;
 - [10] Yang Y, Zhang C, Lai C, et al. BiOX (X = Cl, Br, I) photocatalytic nanomaterials: Applications for fuels and environmental management. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2018.
 - [11] Cheng H, Huang B, Dai Y. Engineering BiOX (X = Cl, Br, I) nanostructures for highly efficient photocatalytic applications. *Nanoscale.* 2014.
 - [12] Yang Y, Geng L, Guo Y, et al. Morphology evolution and excellent visible-light photocatalytic activity of BiOBr hollow microspheres. *J Chem Technol Biotechnol.* 2017;92:1236–1247.
 - [13] Wang Q, Jiao D, Lian J, et al. Preparation of efficient visible-light-driven BiOBr/Bi₂O₃ heterojunction composite with enhanced photocatalytic activities. *J Alloys Compd [Internet].* 2015;649:474–482. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.07.126>.
 - [14] Song MX, Du M, Liu Q, et al. Enhancement of photocatalytic activities in hierarchical BiOBr microflowers induced by oxygen vacancies. *Catal Today.* 2018;335, 193-199.
 - [15] Lyu J, Hu Z, Li Z, et al. Removal of tetracycline by BiOBr microspheres with oxygen vacancies: Combination of adsorption and photocatalysis. *J Phys Chem Solids.* 2019;
 - [16] Wang XJ, Zhao Y, Li FT, et al. A Chelation Strategy for In-situ Constructing Surface Oxygen Vacancy on {001} Facets Exposed BiOBr Nanosheets. *Sci Rep.* 2016;6:24918.
 - [17] Jiang GH, Li X, Wei Z, et al. Effects of N and/or S doping on structure and photocatalytic properties of BiOBr crystals. *Acta Metall Sin (English Lett).* 2015;28:460–466.
 - [18] López-Velázquez K, Guzmán-Mar JL, Hernández-Ramírez A, et al. Synthesis of Fe–BiOBr–N by microwave-assisted solvothermal method: Characterization and evaluation of its photocatalytic properties. *Mater Sci Semicond Process.* 2021;123.
 - [19] Jiang G, Li X, Wei Z, et al. Growth of N-doped BiOBr nanosheets on carbon fibers for photocatalytic degradation of organic pollutants under visible light irradiation. *Powder Technol.* 2014;260:84-89.
 - [20] Lee GJ, Zheng YC, Wu JJ. Fabrication of hierarchical bismuth oxyhalides (BiOX, X = Cl, Br, I) materials and application of photocatalytic hydrogen production from water splitting. *Catal Today.* 2018;
 - [21] Lin L, Huang M, Long L, et al. Fabrication of a three-dimensional BiOBr/BiOI photocatalyst with enhanced visible light photocatalytic performance. *Ceram Int.* 2014;40:11493–11501.
 - [22] Sun D, Huang C, Yuan Y, et al. Synthesis and photocatalytic activity of BiOBr hierarchical structures constructed by porous nanosheets with exposed (110) facets. *Catal Today.* 2019;335:429–436.
 - [23] Imam SS, Adnan R, Kaus NHM. Room-temperature in situ synthesis of BiOBr/Bi₂O₃ composites for the catalytic degradation of ciprofloxacin using indoor fluorescent light illumination. *SN Appl Sci* 2019 18 [Internet]. 2019 [cited 2021 Jul 12];1:1–15. Available from: <https://link.springer.com/article/10.1007/s42452-019-0851-3>.
 - [24] Wang D, Shen H, Guo L, et al. Porous BiOBr/Bi₂MoO₆ Heterostructures for Highly Selective Adsorption of Methylene Blue. *ACS Omega.* 2016;1:566–577.
 - [25] Li W, Zou Y, Geng X, et al. Constructing highly catalytic oxidation over BiOBr-based hierarchical



- microspheres: Importance of redox potential of doped cations. *Mol Catal* [Internet]. 2017;438:19–29. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mcat.2017.05.017>.
- [26] Maisang W, Phuruangrat A, Randorn C, et al. Enhanced photocatalytic performance of visible-light-driven BiOBr/BiPO₄ composites. *Mater Sci Semicond Process*. 2018;75:319–326.
- [27] Vadivel S, Vanitha M, Muthukrishnaraj A, et al. Graphene oxide-BiOBr composite material as highly efficient photocatalyst for degradation of methylene blue and rhodamine-B dyes. *J Water Process Eng*. 2014;1:17–26.
- [28] Di J, Xia J, Ji M, et al. New insight of Ag quantum dots with the improved molecular oxygen activation ability for photocatalytic applications. *Appl Catal B Environ*. 2016;
- [29] Kong XY, Lee WPC, Ong WJ, et al. Oxygen-Deficient BiOBr as a Highly Stable Photocatalyst for Efficient CO₂ Reduction into Renewable Carbon-Neutral Fuels. *ChemCatChem*. 2016;8:3074–3081.
- [30] Chengguang Yue, Chenhao Li, Pingbo Zhang, et al. Efficiently selective oxidation of glycerol by Bi QDs /BiOBr–O v : promotion of molecular oxygen activation by Bi quantum dots and oxygen vacancies. *New J Chem* [Internet]. 2021 [cited 2021 Jul 9]; Available from: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2021/nj/d1nj01927a>.
- [31] Bouziani A, Park J, Ozturk A. Synthesis of α -Fe₂O₃/TiO₂ heterogeneous composites by the sol-gel process and their photocatalytic activity. *J Photochem Photobiol A Chem*. 2020;400:112718.