



UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI  
BABES-BOLYAI TUDOMÁNYEGYETEM  
BABES-BOLYAI UNIVERSITÄT  
BABES-BOLYAI UNIVERSITY  
TRADITIO ET EXCELLENTIA



FACULTATEA DE ȘTIINȚA  
ȘI INGINERIA MEDIULUI

**UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI CLUJ-NAPOCA**  
**FACULTATEA DE ȘTIINȚA ȘI INGINERIA MEDIULUI**  
**ȘCOALA DOCTORALĂ ȘTIINȚA MEDIULUI**

**Modification and application of biochar on  
heavy metal and organic pollutants removal**

**TEZĂ DE DOCTORAT**

**Doctorand:**

**YANG Ye**

**Conducător de doctorat:**

**Conf. dr. habil. BELDEAN-GALEA Mihail Simion**

**CLUJ-NAPOCA**

**2025**

## Mulțumiri

Timpul zboară, iar parcursul meu doctoral a ajuns la final. Privind înapoi la această călătorie lungă și profundă, sunt cuprinsă de emoții amestecate. Nu a fost doar o căutare a cunoașterii și o rafinare a formării științifice, ci și o călătorie spirituală de perseverență, curaj și creștere. Aici, doresc să îmi exprim cea mai sinceră recunoștință tuturor celor care m-au luminat, m-au susținut și m-au însoțit pe acest drum.

În primul rând, îi mulțumesc sincer conducătorului meu științific, dr. habilitat Mihail Simion Beldean-Galea. Vă mulțumesc pentru ajutorul și îndrumarea oferite pe parcursul studiilor mele doctorale. Atunci când am întâmpinat blocaje, confuzie și anxietate, încrederea deplină, răbdarea și încurajările dumneavoastră sincere au reprezentat cea mai puternică forță care mi-a permis să merg mai departe. Sunt foarte norocoasă să fi avut un profesor atât de bun.

Le mulțumesc tuturor profesorilor pentru îndrumarea, ajutorul, sfaturile și răbdarea acordate în timpul stagiului meu doctoral, care au avut un rol esențial în dezvoltarea competențelor mele profesionale.

Le mulțumesc dragilor mei colegi Catalina și Vlad. Mi-ați oferit un sprijin enorm în studii și în viața de zi cu zi. Fără voi, viața mea în România nu ar fi fost atât de frumoasă și plină de culoare.

Le sunt profund recunoscătoare părinților și familiei mele. Voi sunteți cel mai sigur refugiu al meu și cel mai puternic sprijin. De-a lungul anilor, ați susținut necondiționat fiecare alegere pe care am făcut-o, alinându-mi oboseala și anxietatea prin cele mai simple gesturi de iubire.

În cele din urmă, doresc să îmi exprim cel mai înalt respect față de toți experții și profesorii din comisia de evaluare și susținere a tezei. Vă mulțumesc pentru timpul acordat, în ciuda programului dumneavoastră încărcat, pentru a analiza lucrarea mea și pentru a-mi oferi observațiile dumneavoastră valoroase.

Câteva cuvinte nu pot exprima pe deplin recunoștința mea. Finalizarea studiilor doctorale marchează începutul unui nou capitol al vieții mele. Voi purta cu mine toate realizările, emoțiile și așteptările acumulate, continuându-mi drumul și străduindu-mă

să fiu demn de fiecare gest de bunătate care mi-a fost oferit.

Mulțumesc tuturor celor care m-au ajutat, chiar și celor pe care nu îi pot numi individual. Vă mulțumesc pentru această călătorie unică, ce m-a format și m-a modelat.

# Cuprins

Mulțumiri .....	I
Rezumat .....	V
Lista figurilor .....	VII
Lista tabelelor.....	XI
Capitolul 1 Introducere generală .....	1
1.1 Probleme de poluare a mediului .....	1
1.2 Riscurile poluanților din apă.....	2
1.2.1 Antibiotice.....	2
1.2.2 Medicamente antiinflamatoare nesteroidiene .....	4
1.2.3 Metale grele .....	5
1.3 Tehnologii actuale de tratare a apei și apelor uzate .....	6
1.3.1 Procese tradiționale de tratare fizico-chimică.....	7
1.3.2 Procese de tratare biologică .....	7
1.4 Limitările metodelor actuale de tratare .....	8
1.4.1 Eficiență scăzută în îndepărtarea poluanților emergenți.....	8
1.4.2 Formarea de subproduși toxici.....	8
1.4.3 Consum ridicat de energie și costuri operaționale mari.....	8
1.4.4 Îndepărtarea sau conversia incompletă a metalelor grele .....	9
1.4.5 Impactul asupra mediului al nămolului și al tratării deșeurilor secundare .....	9
1.4.6 Lipsa strategiilor integrate și de tratare simultană.....	9
1.5 Obiectivele cercetării .....	9
1.6 Semnificația cercetării .....	10
Capitolul 2 Metode avansate pentru îndepărtarea poluanților emergenți din apă .....	12
2.1 Prezentare generală a tehnologiilor avansate de tratare a poluanților emergenți .....	12
2.2 Procese avansate de oxidare Fenton și de tip Fenton.....	12
2.2.1 Principiile de bază ale reacțiilor Fenton și de tip Fenton.....	13
2.2.2 Procesul Fenton omogen.....	14
2.2.3 Procesul eterogen de tip Fenton.....	15
2.2.4 Aplicarea proceselor Fenton și de tip Fenton în îndepărtarea poluanților emergenți.....	17
2.3 Aplicarea tehnologiei pe bază de biochar în tratarea apei și apelor uzate .....	17
2.3.1 Principiile de bază ale deșeurilor de biomasă și ale biocharului .....	18
2.3.2 Prepararea biocharului .....	18
2.3.4 Aplicarea biocharului și a catalizatorilor pe bază de biochar în îndepărtarea poluanților .....	20
2.4 Heterojoncțiuni ale fotocatalizatorilor și sisteme fotocatalitice suportate pe biochar.....	22
2.4.1 Fotocataliza pentru tratarea apei: avantaje și limitări .....	22

2.4.2	Proiectarea și tipurile de fotocatalizatori cu heterojoncțiuni .....	23
2.4.3	Aplicarea heterojoncțiunilor în îndepărtarea poluanților emergenți ...	33
2.4.4	Fotocatalizatori cu heterojoncțiuni modificați cu biochar .....	33
Capitolul 3	Construirea heterojoncțiunilor de tip S CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> pe biochar pentru activarea peroximonosulfatului în vederea îndepărtării simultane a TC și Cr(VI).....	35
3.1	Introducere .....	36
3.2	Experimental .....	38
3.2.1	Materials and reagents .....	38
3.2.2	Prepararea BC/CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	39
3.2.3	Performanța fotocatalitică.....	39
3.2.4	Măsurători ale activității fotocatalitice .....	40
3.3	Rezultate și discuții .....	42
3.4	Concluzie .....	83
Capitolul 4	Eficiența procesului Fenton eterogen cu fier nano zero-valent pentru îndepărtarea medicamentelor antiinflamatoare nesteroidiene din apă .....	84
4.1	Introducere .....	84
4.2	Experimental .....	87
4.2.1	Materiale .....	87
4.2.2	Experimental .....	88
4.2.3	Metoda analitică LC.....	88
4.3	Rezultate și discuții .....	91
4.4	Concluzie .....	103
Capitolul 5	Separarea sarcinilor îmbunătățită prin joncțiunea Schottky interfacială în BC/CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /nZVI pentru îndepărtarea fotocatalitică a poluanților complecși prin activarea peroximonosulfatului.....	104
5.1	Introducere .....	105
5.2	Experimental .....	109
5.2.1	Materiale și reactivi.....	109
5.2.2	Prepararea BC/CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /nZVI.....	110
5.2.3	Performanța fotocatalitică.....	110
5.2.4	Modelarea și interpretarea datelor multivariate .....	113
5.2.5	Evaluarea activității antibacteriene .....	113
5.3	Rezultate și discuții .....	114
5.4	Concluzie .....	150
Capitolul 6	Concluzii generale și direcții viitoare .....	152
6.1	Rezumatul cercetării .....	152
6.1.1	Prezentare generală și metodologie .....	152
6.1.2	Proiectarea și construirea materialelor.....	154
6.1.3	Mecanismul de îndepărtare a poluanților.....	154
6.1.4	Siguranța mediului și potențialul de aplicare.....	155
6.2	Cercetări viitoare.....	156
6.2.1	Aprofundarea proiectării materialelor și a integrării sistemelor .....	156
6.2.2	Aprofundarea înțelegerii mecanismelor și proiectarea bazată pe date .....	156

6.2.3 Îmbunătățirea suplimentară a siguranței mediului și a evaluării toxicologice.....	157
6.2.4 Scalare inginerească și extinderea aplicațiilor practice .....	157
Referințe.....	159
Abrevieri .....	207
Lista publicațiilor.....	211
Lista conferințelor.....	212

## Rezumat

În ultimii ani, mediile acvatice au fost amenințate de poluanți emergenți, precum produsele farmaceutice și metalele grele. Acești poluanți sunt frecvent detectați în apele de suprafață, în apele subterane și chiar în apa potabilă. Procesele tradiționale de tratare a apelor uzate nu reușesc adesea să elimine complet acești poluanți persistenți și prezenți la concentrații mici. Ei generează riscuri ecologice, amenință sănătatea umană și afectează habitatele plantelor și animalelor acvatice. Prin urmare, există o nevoie urgentă de dezvoltare a unor tehnologii eficiente, cu costuri reduse și prietenoase cu mediul pentru tratarea apelor uzate complexe, cu mai multe componente.

Acest studiu sintetizează progresul recent al cercetărilor privind poluanții organici emergenți tipici și metalele grele din apă și, pe această bază, dezvoltă un fotocatalizator pe bază de biochar. În primul rând, a fost dezvoltat un fotocatalizator cu heterojonctiune de tip S, BC/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Acest catalizator poate activa peroximonosulfatul (PMS) sub lumină vizibilă și poate elimina mai eficient tetraciclina (TC) și cromul hexavalent Cr(VI). Analizele DFT și UPS au confirmat aranjamentul benzilor de tip S, care poate separa eficient purtătorii fotogenerați și are capacități redox puternice. Analizele LC-MS și calculele indicelui Fukui au elucidat calea de degradare și evoluția toxicității TC. În al doilea rând, procesul Fenton eterogen cu fier nano zero-valent (nZVI) a fost utilizat pentru degradarea simultană a patru medicamente antiinflamatoare nesteroidiene (AINS): ketoprofen, naproxen, diclofenac și ibuprofen. Metodologia suprafeței de răspuns a stabilit că pH-ul, doza de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> și concentrația de NaCl sunt parametrii-cheie. În condiții optimizate, ratele de eliminare ale tuturor celor patru AINS au depășit 90% în 30 de minute. Pe această bază, a fost construit un fotocatalizator Schottky susținut pe biochar, BC/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/nZVI, care poate activa de asemenea PMS sub lumină vizibilă. Acest sistem poate elimina simultan ibuprofenul (IBU), TC și Cr(VI), cu eficiențe de eliminare de peste 90%. În plus, catalizatorul demonstrează stabilitate ridicată și poate fi recuperat ușor prin separare magnetică. Experimentele de captare a radicalilor, rezonanța de spin electronic, teoria funcționalului densității și modelele de învățare

automată au arătat împreună că radicalii  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ,  $\bullet\text{OH}$  și  $\bullet\text{O}_2^-$  domină degradarea IBU și TC, în timp ce Cr(VI) este redus în principal prin transfer electronic.

În ansamblu, aceste rezultate indică oportunități foarte promițătoare pentru utilizarea fotocatalizatorilor pe bază de biochar în remedierea matricilor complexe contaminate cu poluanți organici și metale grele. Cuplarea suporturilor regenerabile de biochar cu heterojoncțiuni proiectate nu numai că îmbunătățește captarea luminii, separarea sarcinilor și generarea de radicali, ci conferă și recuperare magnetică, stabilitate structurală și avantaje economice. În plus, analiza produselor de degradare și detecția ionilor după tratament demonstrează caracterul prietenos cu mediul al sistemului. Testarea în medii acvatice reale arată adaptabilitatea largă a sistemului. Aceste constatări sunt esențiale pentru aplicații practice, oferind o soluție scalabilă, eficientă energetic și sustenabilă pentru tratarea apelor uzate.

## Lista figurilor

- Fig. 3.3.1. Schema de sinteză a BC/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- Fig. 3.3.2. Imaginile SEM ale BC.
- Fig. 3.3.3. Imaginile SEM ale B BC/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- Fig. 3.3.4. Imagini HRTEM ale BC/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- Fig. 3.3.5 (a-e) Cartografiere EDS, (j) spectrul EDS al BC/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- Fig. 3.3.6. Diagramele XRD.
- Fig. 3.3.7. Spectru FTIR.
- Fig. 3.3.8. (a) Spectre XPS de ansamblu, spectre de înaltă rezoluție pentru (b) Co 2p, (c) Fe 2p, (d) O 1s.
- Fig. 3.3.9. Spectre UV-vis DRS ale probelor.
- Fig. 3.3.10. UPS ale probelor.
- Fig. 3.3.11. Răspunsuri tranzitorii de fotocurent ale probelor.
- Fig. 3.3.12. EIS ale probelor.
- Fig. 3.3.13. PL ale probelor.
- Fig. 3.3.14. (a) Izotermele de adsorbție/desorbție N<sub>2</sub>, (b) Distribuțiile dimensiunii porilor pentru BC/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- Fig. 3.3.15. Buclele de histerezis magnetic obținute la temperatura camerei pentru BC/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- Fig. 3.3.16. (a) Eficiența de eliminare a Cr(VI) pe probă cu sau fără PMS.
- Fig. 3.3.17. Efectul anionilor anorganici asupra Cr(VI) pe BC/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- Fig. 3.3.18. Efectul concentrației inițiale de Cr(VI) pe BC/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- Fig. 3.3.19. Efectul valorilor pH asupra Cr(VI) pe BC/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- Fig. 3.3.20. Reducerea fotocatalitică a Cr(VI) pe BC/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> în prezența diferiților agenți de captare.
- Fig. 3.3.21. Experimentele de reciclare pentru reducerea fotocatalitică a Cr(VI) pe BC/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- Fig. 3.3.22. Eficiența de eliminare a TC pe probă cu sau fără PMS.
- Fig. 3.3.23. Efectul anionilor anorganici asupra TC pe BC/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- Fig. 3.3.24. Efectul concentrației inițiale de TC pe BC/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- Fig. 3.3.25. Efectul valorilor pH asupra TC pe BC/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

- Fig. 3.3.26. Eliminarea TOC a TC pe BC/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- Fig. 3.3.27. Reducerea fotocatalitică a TC pe BC/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> în prezența diferiților agenți de captare.
- Fig. 3.3.28. Experimentele de reciclare pentru reducerea fotocatalitică a TC over BC/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- Fig. 3.3.29. Spectre ESR ale aducțiilor radicalici (DMPO-<sup>•</sup>O<sub>2</sub><sup>-</sup> și DMPO-<sup>•</sup>OH) capturați de DMPO sub lumină.
- Fig. 3.3.30. Efectul concentrației inițiale de Cr(VI) asupra activității fotocatalitice în prezența 50 mg L<sup>-1</sup> TC.
- Fig. 3.3.31. Efectul concentrației inițiale a TC în soluție apoasă în prezența a 10 mg L<sup>-1</sup> Cr(VI).
- Fig. 3.3.32. Experimente de reciclare pentru fotocataliza TC și Cr(VI).
- Fig. 3.3.33. Efectele diferitelor surse de apă (apă deionizată, apă uzată de vopsire).
- Fig. 3.3.34. Lixivierea metalelor Co și Fe.
- Fig. 3.3.35. Modele XRD ale BC/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> înainte și după fotoreacție.
- Fig. 3.3.36. Imagini SEM ale BC/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> după fotoreacție.
- Fig. 3.3.37. Structurile de bandă calculate ale (a) CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> și (b) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- Fig. 3.3.38. TDOS ale (a) CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> și (b) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- Fig. 3.3.39. PDOS ale (a) CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> și (b) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- Fig. 3.3.40. Funcțiile de lucru ale (a) CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> și (b) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- Fig. 3.3.41. Graficele EDD ale CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- Fig. 3.3.42. Proprietățile optice ale CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> și Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- Fig. 3.3.43. (a) molecula TC, (b) distribuția funcției Fukui ponderate orbital pe plan, (c-f) și ponderile orbitale ale  $f^+$ ,  $f^-$ ,  $f^0$ ,  $\Delta f$ .
- Fig. 3.3.44. Producții intermediari posibili și calea de degradare a TC de către BC/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- Fig. 3.3.45. (a) toxicitatea acută, (b) toxicitatea mutagenă a TC și a produselor sale de degradare.
- Fig. 3.3.46. Mecanismul de reacție propus pentru fotocataliza combinată cu sistemul de oxidare avansată.
- Fig. 4.3.1. Efectul pH-ului.
- Fig. 4.3.2. Efectul H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Fig. 4.3.3. Efectul NaCl.

Fig. 4.3.4. Efectele de interacțiune ale pH-ului și concentrației de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> asupra ratei de îndepărtare a (a) ketoprofenului, (b) naproxenului, (c) diclofenacului și (d) ibuprofenului.

Fig. 4.3.5. Efectele de interacțiune ale pH-ului și concentrației de NaCl asupra ratei de îndepărtare a (a) ketoprofenului, (b) naproxenului, (c) diclofenacului și (d) ibuprofenului.

Fig. 4.3.6. Efectele de interacțiune ale H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> și concentrației de NaCl asupra ratei de îndepărtare a (a) ketoprofenului, (b) naproxenului, (c) diclofenacului și (d) ibuprofenului.

Fig. 5.3.1. (a) Imagini SEM, (b) imagini TEM, (c-e) imagini HRTEM, (f) model SAED, (g-k) spectrul EDS al BC/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/nZVI.

Fig. 5.3.2. Diagramele XRD.

Fig. 5.3.3. Spectru FTIR.

Fig. 5.3.4. (a) Izotermele de adsorbție-desorbție N<sub>2</sub>, (b) distribuția corespunzătoare a dimensiunii porilor.

Fig. 5.3.5. Spectre XPS (a) și spectre de înaltă rezoluție pentru (b) Co 2p, (c) Fe 2p, (d) O 1s.

Fig. 5.3.6. Eficiența de eliminare a IBU.

Fig. 5.3.7. Efectul concentrației inițiale, valorilor pH, anionilor anorganici și diferiților agenți de captare asupra IBU.

Fig. 5.3.8. Eficiența de eliminare a TC.

Fig. 5.3.9. Efectul concentrației inițiale, valorilor pH, anionilor anorganici și diferiților agenți de captare asupra TC.

Fig. 5.3.10. Eficiența de eliminare a Cr(VI).

Fig. 5.3.11. Efectul concentrației inițiale, valorilor pH, anionilor anorganici și diferiților agenți de captare asupra Cr(VI).

Fig. 5.3.12. Experimente de reciclare pentru degradarea fotocatalitică a (a) IBU, (b) TC, (c) Cr(VI).

Fig. 5.3.13. pH-ul în timpul degradării IBU, TC, Cr(VI) și IBU, TC și Cr(VI) împreună.

Fig. 5.3.14. Degradarea (a) și experimentele de reciclare (b) ale poluanților amestecați

în apă deionizată, apă de lac și apă uzată farmaceutică.

Fig. 5.3.15. I Imagini SEM ale BC/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/nZVI după reacție.

Fig. 5.3.16. (a) Modele XRD, (b) spectrul FTIR al BC/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/nZVI după reacție.

Fig. 5.3.17. Biplot (a) și diagramă radar (b) ale coeficienților standardizați de regresie PLSR pentru diferite variabile de răspuns.

Fig. 5.3.18. Diagrame beeswarm sintetice SHAP derivate din ratele de degradare prezise de modelul RF pentru IBU (a), TC (b), și Cr(VI) (c).

Fig. 5.3.19. Eficiența de eliminare a IBU, TC și Cr(VI) prin tratare simultană în condiții optime.

Fig. 5.3.20. Căi de degradare propuse și produși intermediari ai TC mediați de BC/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/nZVI.

Fig. 5.3.21. Căi de degradare propuse și produși intermediari ai IBU mediați de BC/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/nZVI.

Fig. 5.3.22. Căi de degradare propuse și produși intermediari ai IBU mediați de BC/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/nZVI.

Fig. 5.3.23. (a-d) Diametrul zonei de inhibiție pentru Escherichia coli la diferiți timpi de reacție pentru poluanți amestecați: 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60 min.

Fig. 5.3.24. Lixivierea metalelor Fe și Co.

Fig. 5.3.25. PL ale probelor.

Fig. 5.3.26. (a) Graficele Tauc și (b) spectrele XPS-VB ale CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Fig. 5.3.27. UV-Vis DRS spectra.

Fig. 5.3.28. (a) Răspunsuri tranzitorii de fotocurent, (b) EIS ale BC/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/nZVI.

Fig. 5.3.29. (a-c) Spectre ESR ale radicalilor capturați de DMPO: •OH, •O<sub>2</sub><sup>-</sup> și <sup>1</sup>O<sub>2</sub>, detectate în întuneric și sub iluminare cu lumină vizibilă.

Fig. 5.3.30. Structurile de benzi calculate ale CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> și nZVI.

Fig. 5.3.31. TDOS ale CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (a) și nZVI (b).

Fig. 5.3.32. PDOS ale CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (a) și nZVI (b).

Fig. 5.3.33. Funcțiile de lucru ale CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (a) și nZVI (b),

Fig. 5.3.34. Graficele EDD ale CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/nZVI.

Fig. 5.3.35. Proprietățile optice ale CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> și nZVI.

Fig. 5.3.36. Mecanismul de reacție propus pentru fotocataliza BC/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/nZVI combinată cu sistemul PMS.

## **Lista tabelelor**

**Tabelul 2.2.1.** Eliminarea poluanților prin diferite materiale biochar

**Tabelul 2.4.1.** Eficiența și mecanismul diferitelor heterojoncțiuni în tratarea poluanților din corpurile de apă

**Tabelul 3.3.1.** Indicele Fukui al TC

**Tabelul 4.2.1.** Ecuațiile de regresie, coeficienții de corelație ( $R^2$ ), LOD și LOQ ale compușilor testați.

**Tabelul 4.3.2.** Variabilele independente și nivelurile acestora utilizate pentru metodologia suprafeței de răspuns.

**Tabelul 4.3.3.** Analiza varianței modelului de regresie pentru ketoprofen, naproxen, ibuprofen și diclofenac.

**Tabelul 4.3.4.** Comparația degradării AINS prin diferite metode

## Capitolul 1 Introducere generală

Poluarea apei este una dintre cele mai presante provocări de mediu ale timpului nostru, determinată de industrializarea rapidă, creșterea urbană și presiunile demografice tot mai mari (Strokal & Kroeze, 2020; Nishmitha et al., 2025). Contaminarea provine din scurgerile agricole, deversările industriale și eliminarea necorespunzătoare a deșeurilor menajere și medicale (Nishmitha et al., 2025). Schimbările climatice agravează problema prin intensificarea deficitului de apă, în timp ce apele uzate netratate introduc frecvent substanțe periculoase în sistemele acvatice naturale (Nishmitha et al., 2025; Rueda-Marquez et al., 2020; Sousa et al., 2018). Consecințele se extind asupra sănătății publice, ecosistemelor acvatice și productivității agricole, bolile transmise prin apă rămânând o preocupare majoră, mai ales în țările în curs de dezvoltare (Grădinariu et al., 2025; Brandão et al., 2013).

### Poluanți-cheie de interes

Capitolul se concentrează asupra a trei categorii de poluanți ai apei. Prima categorie este reprezentată de antibiotice, în special tetraciclina (TC), unul dintre cele mai utilizate antibiotice cu spectru larg la nivel global (Anderson et al., 2022). Tetraciclina este aplicată pe scară largă în medicina umană și în zootehnie (Zama et al., 2018; Nie et al., 2024; Sarmah et al., 2006; Yang et al., 2018; Nishmitha et al., 2025), iar deoarece nu poate fi metabolizată complet, este excretată și ajunge în sistemele acvatice prin urină și fecale (Xu et al., 2021; Yang et al., 2020). Persistența sa în mediu și rezistența la tratamentele convenționale o transformă într-o problemă serioasă, mai ales deoarece favorizează dezvoltarea microorganismelor rezistente la antibiotice (Shokoohi et al., 2020; Peiris et al., 2017; Wang et al., 2017; Xu et al., 2021).

A doua categorie este reprezentată de medicamentele antiinflamatoare nesteroidiene (AINS), ibuprofenul (IBU) fiind evidențiat ca substanță reprezentativă. AINS se numără printre cele mai consumate produse farmaceutice la nivel mondial și sunt doar parțial metabolizate în organism (Wojcieszynska & Guzik, 2020; Placova et al., 2023; Huynh et al., 2023). Ele ajung în sistemele de ape uzate prin excreție și prin

efluenți ai industriei farmaceutice, iar stațiile convenționale de tratare nu sunt suficient de eficiente pentru eliminarea lor (Huynh et al., 2023; Mussa et al., 2022; Rastogi et al., 2021). Chiar și la concentrații scăzute, ibuprofenul poate provoca stres oxidativ, inhibarea creșterii și probleme de reproducere la organismele acvatice (Sehonova et al., 2018; Przedpelska et al., 2025).

A treia categorie este reprezentată de metalele grele, în special cromul hexavalent Cr(VI), care provine din industrii precum galvanizarea, vopsirea și tăbăcirea pielii (Zhang et al., 2023; Saravanan et al., 2024; Jamil Emon et al., 2023). Spre deosebire de forma trivalentă, Cr(VI) este foarte toxic și mobil, putând traversa membranele celulare și provoca deteriorarea ADN-ului și stres oxidativ (Zhigalenok et al., 2025; Sharma et al., 2022; Zhitkovich, 2011). Acesta se acumulează în țesuturile peștilor și coexistă frecvent cu alți poluanți, ceea ce îl face deosebit de dificil de gestionat (Fu et al., 2013; Liu et al., 2024; Di et al., 2017).

### **Limitările tehnologiilor actuale de tratare**

Procesele convenționale fizico-chimice și biologice de tratare, deși eficiente pentru contaminanții standard, sunt insuficiente în cazul poluanților emergenți (Fernandes et al., 2024; Abdel-Hady et al., 2025; Letsoalo et al., 2023; Rodriguez-Narvaez et al., 2017). Sistemele cu nămol activat și filtrarea prin nisip nu pot elimina în mod fiabil produsele farmaceutice sau compușii asociați rezistenței la antibiotice (Hernández-Tenorio, 2023). Procesele de oxidare avansată (AOP), deși mai puternice, pot genera produși secundari toxici și sunt costisitoare în exploatare, ceea ce limitează fezabilitatea lor în regiunile cu venituri reduse (Adeoye et al., 2024; Han et al., 2022; Ahmed et al., 2025; Gopalakrishnan et al., 2023; Misdan et al., 2012; Shabib et al., 2025). Precipitarea chimică și schimbul ionic pot trata metalele grele, dar se confruntă cu eliminare incompletă, mai ales la concentrații de urme, și produc adesea deșeuri secundare problematice sub formă de nămol (Qasem et al., 2021; Fu & Wang, 2011; Kacprzak et al., 2025; Salva et al., 2025). O altă slăbiciune este faptul că majoritatea sistemelor funcționează izolat, tratând poluanți specifici fără a ține cont de amestecul complex de contaminanți existent în apele reale (Falås et al., 2016; Grandclément et al., 2017).

## **Obiectivele și semnificația cercetării**

Pentru a aborda aceste lacune, această teză dezvoltă și evaluează sisteme fotocatalitice și Fenton-like pe bază de biochar pentru eliminarea simultană a TC, IBU și Cr(VI) din apă. Cercetarea urmărește construirea unor catalizatori susținuți pe biochar, investigarea mecanismelor de eliminare a poluanților prin experimente de captare a radicalilor și analize de simulare, precum și evaluarea stabilității pe termen lung, reutilizabilității și siguranței de mediu a acestor materiale.

Semnificația mai largă constă în oferirea unei alternative rentabile și ecologice la metodele convenționale, derivată din biomasă reziduală și capabilă să trateze mai mulți contaminanți coexistenți. Prin clarificarea căilor de degradare și evaluarea toxicității intermediarilor, cercetarea contribuie și la o evaluare mai riguroasă a riscurilor și indică strategii de tratare a apei mai integrate și mai eficiente din punct de vedere al resurselor.

## Capitolul 2 Metode avansate pentru eliminarea poluanților emergenți din apă

Deoarece procesele convenționale de tratare a apei nu elimină suficient poluanții emergenți, precum produsele farmaceutice, pesticidele și compușii perturbatori endocrini, au fost investigate numeroase tehnologii avansate de tratare (Morin-Crini et al., 2022; Grandclément et al., 2017; Rout et al., 2021; Rodriguez-Narvaez et al., 2017). Acestea includ sorbenți proiectați, sisteme de membrane de înaltă presiune, procese de oxidare avansată (AOP) și sisteme biologice îmbunătățite, cum ar fi bioreactoarele cu membrană (Rout et al., 2021; Rodriguez-Narvaez et al., 2017). Capitolul se concentrează în special pe două dintre aceste abordări: oxidarea bazată pe Fenton și fotocataliza susținută pe biochar.

### Fenton and Fenton-like Processes

Procesul Fenton este un AOP bine stabilit, în care ionii feroși ( $\text{Fe}^{2+}$ ) reacționează cu peroxidul de hidrogen ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) în condiții acide pentru a produce radicali hidroxil foarte reactivi ( $\bullet\text{OH}$ ) (Mukherjee et al., 2016; Mahtab et al., 2021; Pignatello et al., 2006). Acești radicali sunt suficient de puternici pentru a descompune o gamă largă de poluanți organici în molecule mici, mai puțin nocive (Mahtab et al., 2021; Pignatello et al., 2006; Deng et al., 2023; Parvulescu & Granger, 2013). Mecanismul de bază, descris prin teoria Haber-Weiss, implică un ciclu catalitic auto-susținut în care  $\text{Fe}^{2+}$  este regenerat continuu, permițând producerea radicalilor pe parcursul reacției (Haber & Weiss, 1997; Hussain et al., 2021; Deng et al., 2023; Parvulescu & Granger, 2013).

Deși procesul Fenton omogen este rapid și eficient, acesta are dezavantaje practice importante: necesită un interval îngust de pH acid, produce cantități mari de nămol feric și lasă ioni metalici reziduali care pot cauza poluare secundară (Ziembowicz & Kida, 2022; Bello et al., 2019; Babuponnusami & Muthukumar, 2014). Pentru a rezolva aceste limitări, au fost dezvoltate sisteme Fenton-like eterogene, în care speciile active de fier sunt încorporate într-un catalizator solid (Thomas et al., 2021; Zhang et al., 2021; Zhang et al., 2023; Huang et al., 2023; Hussain et al., 2021; Thomas et al., 2021; Pei et

al., 2024; Wu et al., 2025; Lu et al., 2021; Biswas et al., 2020). Acest lucru extinde intervalul de pH utilizabil, simplifică recuperarea catalizatorului și reduce contaminarea secundară. Acești catalizatori pot fi pe bază de metale sau oxizi metalici ori sisteme susținute în care componentele active sunt încărcate pe suporturi poroase, precum carbon activ, zeoliți sau cadre metal-organice. Procesele Fenton și Fenton-like au demonstrat degradarea antibioticelor, ibuprofenului și a altor produse farmaceutice cu eficiențe de eliminare care depășesc de obicei 80-90%, sistemele foto-Fenton având cinetică și mai rapidă (Li et al., 2022; Mirzaei et al., 2017; Gou et al., 2021; Befenzi et al., 2025; Jiang et al., 2023; Trovó et al., 2009).

### **Biochar și catalizatori pe bază de biochar**

Biocharul este un material bogat în carbon, produs prin încălzirea biomasei, cum ar fi deșeurile forestiere, în condiții cu oxigen limitat, prin piroliză sau carbonizare hidrotermală (Yuan et al., 2021; Boraah et al., 2022; Bożym et al., 2021; Wieruszewski et al., 2022). Piroliza, desfășurată la temperaturi între 300 și 900°C, este metoda mai frecventă și generează un solid poros cu suprafață specifică mare și grupări funcționale oxigenate (Pahnila et al., 2023; Wang et al., 2022). Piroliza lentă produce în general randamente mai mari de biochar decât piroliza rapidă, iar procesul este mai simplu și mai ieftin decât obținerea materialelor carbonice convenționale, cum ar fi grafenul (Brassard et al., 2017; Yaashikaa et al., 2020). Carbonizarea hidrotermală, în schimb, utilizează apa ca mediu de reacție la temperaturi mai scăzute și poate procesa materii prime umede sau neconvenționale fără pre-uscarea intensivă energetic (González-Arias et al., 2021; Sharma et al., 2020; Maniscalco et al., 2020).

Aceste proprietăți fac din biochar un adsorbant eficient pentru o gamă largă de contaminanți, inclusiv metale grele, poluanți organici și hidrocarburi aromatice policiclice (PAH) (Yuan et al., 2021; Boraah et al., 2022; Qiu et al., 2021). Studiile au demonstrat, de exemplu, că biocharul derivat din paie de orez poate atinge capacități de adsorbție a cadmiului de până la 93 mg g<sup>-1</sup>, în timp ce biocharul din gunoiul provenit de la porci a arătat o eliminare de 97% a plumbului (Yang et al., 2018; Zhang et al., 2018). Biocharul poate fi, de asemenea, combinat cu metale sau oxizi metalici pentru a

forma materiale compozite cu activitate catalitică îmbunătățită (Wang et al., 2020; Jha et al., 2023; Bartoli et al., 2023).

## Heterojoncțiuni fotocatalitice

Fotocatalizatorii generează purtători de sarcină reactivi, electroni și goluri, atunci când sunt expuși la lumină, conducând reacții de oxidare și reducere care degradează poluanții (Gaya, 2014; Muñoz-Batista & Luque, 2021; Herrmann, 1999; Sahu et al., 2025; Kudo & Miseki, 2009). Deși promițători, fotocatalizatorii monocomponent sunt limitați de absorbția slabă a luminii vizibile și de recombinația rapidă a purtătorilor de sarcină (Yang et al., 2021). Fotocatalizatorii cu heterojoncțiune, formați prin cuplarea a două sau mai multe materiale semiconductoare, depășesc aceste limitări prin îmbunătățirea separării sarcinilor, lărgirea absorbției luminii și menținerea unei activități redox mai ridicate (Zu et al., 2024; Amin et al., 2025; Cai et al., 2023; Hosseini et al., 2023).

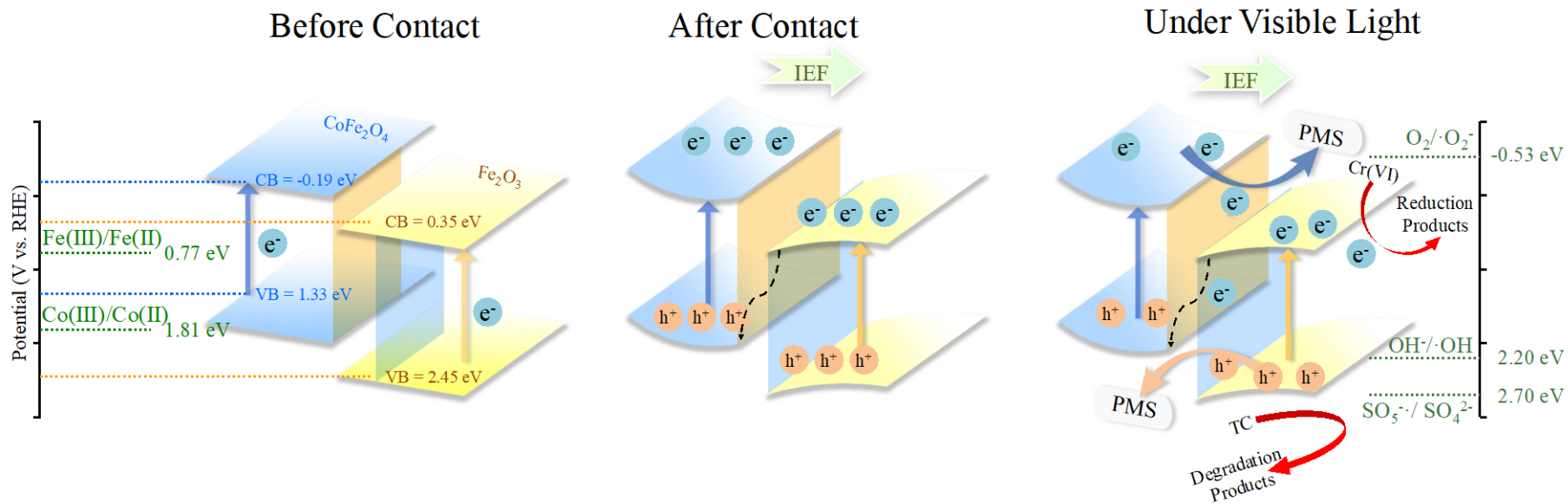
Au fost explorate mai multe tipuri de heterojoncțiuni. Heterojoncțiunile p-n utilizează un câmp electric intern pentru a direcționa fluxul de sarcini (Goktas & Goktas, 2021; Chi et al., 2021). Heterojoncțiunile S-scheme transferă selectiv purtătorii între componente, păstrând în același timp potențiale redox ridicate (Wang et al., 2022; Yang et al., 2023; Alzahrani & Ismail, 2023; Wen et al., 2022). Heterojoncțiunile Z-scheme imită fotosinteza naturală prin menținerea electronilor și golurilor în semiconductori separați, păstrând simultan capacități puternice de oxidare și reducere (Pan et al., 2021; Zou et al., 2023; Yan et al., 2023; Askari et al., 2021). Majoritatea acestor sisteme ating rate de degradare de peste 90% pentru antibioticele țintă și pot trata simultan mai mulți poluanți (He et al., 2022; Shao et al., 2022; Pan et al., 2021).

Atunci când biocharul este utilizat ca suport pentru fotocatalizatorii cu heterojoncțiune, materialul beneficiază suplimentar: structura poroasă crește concentrația poluanților în apropierea siturilor active, grupările funcționale de suprafață facilitează transferul de electroni, iar stabilitatea și reutilizabilitatea generală a compozitului se îmbunătățesc (Qiu et al., 2022; Jha et al., 2023; Bartoli et al., 2023). În ciuda acestor avantaje, majoritatea studiilor rămân limitate la condiții de laborator

controlate, cu matrici de apă simplificate, iar întrebările privind stabilitatea pe termen lung, lixivierea metalelor și toxicitatea produselor de degradare rămân insuficient explorate. Aceste lacune indică necesitatea unor investigații mai sistematice în condiții realiste.

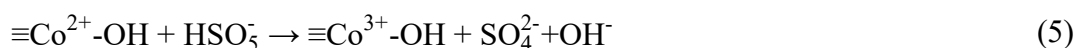
### **Capitolul 3 Construirea heterojoncțiunilor de tip S CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pe biochar pentru activarea peroximonosulfatului în vederea eliminării simultane a TC și Cr(VI)**

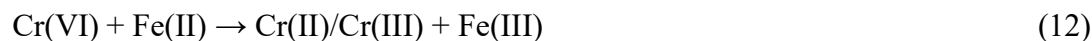
Construirea heterojoncțiunilor de tip S pentru limitarea recombinației rapide a sarcinilor fotogenerate este considerată o abordare eficientă pentru creșterea capacității redox. În acest studiu, creșterea heterojoncțiunilor de tip S CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pe biochar (BC) a fost realizată printr-o metodă hidrotermală de polimerizare termică. BC/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a prezentat un domeniu larg de absorbție a luminii, de la 200 la 800 nm, și un fotocurent îmbunătățit (0,41 μA cm<sup>-2</sup>). În plus, BC/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> poate elimina tetraciclina (TC) (98,84%) și Cr(VI) (88,43%) mai eficient decât componentele individuale CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (40,32% pentru TC, 68,52% pentru Cr(VI)) și Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (29,81% pentru TC, 53,67% pentru Cr(VI)) în 45 min de iradiere cu lumină vizibilă în prezența peroximonosulfatului (PMS). Experimentele de captare a radicalilor liberi au arătat că •OH, •O<sub>2</sub><sup>-</sup> și SO<sub>4</sub><sup>-</sup>• sunt speciile activate principale pentru eliminarea TC, iar e<sup>-</sup> este specia activată majoră pentru eliminarea Cr(VI). În același timp, calea de degradare a TC a fost monitorizată prin LC-MS și calcule ale indicelui Fukui. Combinând calculele pe baza teoriei funcționalului densității (DFT) cu UPS și testele de captare a radicalilor, a fost propus mecanismul posibil al degradării fotocatalitice. Rezultatele au demonstrat activitatea fotocatalitică remarcabilă și stabilitatea fotocatalizatorului, evidențiind potențialul BC/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pentru tratarea practică a apelor uzate.



**Fig. 3.3.46.** Mecanismul de reacție propus pentru fotocataliza combinată cu sistemul de oxidare avansată.

Pe baza benzii interzise a CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> și Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mecanismul de reacție al BC/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cu PMS este prezentat în Fig. 3.3.46, iar procedura de reacție a fost explicată prin ecuațiile (1)-(11) (Wei et al., 2021; Li et al., 2018; Li et al., 2021; Liu et al., 2021; Deng et al., 2017). Nivelul energetic al CB pentru CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> este -0,62 eV, iar nivelul său VB este 1,76 eV. CB al Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> este 0,35 eV, în timp ce nivelul VB este 2,45 eV. Prin urmare, între CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> și Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> s-a format o heterojuncțiune tipică de tip S. Sub iradiere cu lumină vizibilă, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> și Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> au fost activate pentru a forma e<sup>-</sup> și h<sup>+</sup>. Electronii generați au redus Cr(VI) la Cr(III) sau Cr(II). e<sup>-</sup> au migrat din CB al CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> către VB al Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, iar h<sup>+</sup> au rămas pe VB. Nivelul energetic CB al CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> este mai negativ decât potențialul de reducere O<sub>2</sub>/<sup>•</sup>O<sub>2</sub><sup>-</sup> (-0,53 eV), iar electronii au participat la reducerea O<sub>2</sub> pentru a produce radicali superoxid (<sup>•</sup>O<sub>2</sub><sup>-</sup>), conducând la eliminarea TC. În plus, existența PMS în soluție este activată de electroni și goluri, contribuind la formarea speciilor puternic oxidante (SO<sub>4</sub><sup>-•</sup> și <sup>•</sup>OH) prin transferul de electroni între suprafețe care implică complexe Co(II) și Fe(II). Potențialele standard de reducere ale Co(III)/Co(II) și Fe(III)/Fe(II) sunt 1,81 și 0,77 eV (Zhuang et al., 2024; Wei et al., 2015), fiind mai mici decât nivelul energetic VB al Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Acest lucru sugerează fezabilitatea ciclurilor redox Fe(III)/Fe(II) și Co(III)/Co(II). În concluzie, rezultatele experimentale demonstrează degradarea eficientă a TC cu BC/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> în prezența PMS, explicată prin generarea perechilor electron-gol și a speciilor reactive (<sup>•</sup>O<sub>2</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-•</sup> și <sup>•</sup>OH), în timp ce reducerea Cr(VI) este realizată prin e<sup>-</sup>.





## Concluzie

În acest studiu, heterojuncțiunile de tip S BC/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> au fost sintetizate prin metoda în doi pași polimerizare termică-hidrotermală, prezentând absorbție spectrală puternică și suprafață specifică mare. În plus, BC/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prezintă o eficiență îmbunătățită de separare a purtătorilor fotogenerați și o capacitate redox ridicată. În prezența PMS, BC/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are o activitate fotocatalitică remarcabilă pentru contaminanți compuși care conțin TC și Cr(VI) ca poluanți țintă. În același timp, BC/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> poate fi reciclat prin câmpuri magnetice pentru a evita poluarea secundară. Acest studiu oferă nu doar o nouă perspectivă pentru sinteza fotocatalizatorilor eficienți și reciclabili, ci și o bază pentru reutilizarea biomasei reziduale. Totuși, acest studiu a abordat doar eliminarea poluanților TC și Cr(VI), iar în viitor este necesară evaluarea eficienței compozitelor pentru mai mulți poluanți și aplicabilitatea lor în contexte de mediu diferite, pentru a crește potențialul de implementare practică.

## **Capitolul 4 Eficiența procesului Fenton eterogen cu fier nano zero-valent pentru eliminarea medicamentelor antiinflamatoare nesteroidiene din apă**

Medicamentele antiinflamatoare nesteroidiene sunt o contribuție majoră la poluarea cu produse farmaceutice a habitatelor acvatice și, din acest motiv, este esențială identificarea unor tehnici rapide, eficiente și ecologice pentru eliminarea lor. Scopul acestui studiu este de a examina fezabilitatea procesului Fenton cu fier nano zero-valent pentru eliminarea simultană a ketoprofenului, naproxenului, diclofenacului și ibuprofenului din apă. Deoarece eficiența procesului Fenton este influențată de parametri precum pH-ul,  $H_2O_2$  și concentrația de NaCl, metodologia suprafeței de răspuns a fost utilizată pentru analiza efectelor acestor parametri asupra rezultatelor experimentale. Noutatea lucrării constă în utilizarea NaCl pentru creșterea producției de ioni de fier și, astfel, pentru îmbunătățirea eficienței procesului Fenton. Rezultatele experimentale arată că procesul are un efect bun asupra celor patru poluanți. În condiții experimentale optime, rata de degradare poate depăși 90%. În același timp, analiza prin metoda suprafeței de răspuns ajută la înțelegerea relației dintre factorii care influențează procesul și optimizarea condițiilor experimentale. În plus, oferă informații valoroase pentru abordarea unor probleme similare de poluare organică a apei.

### **Concluzie**

Acest studiu oferă informații valoroase privind comportamentul de degradare a patru AINS în procesul Fenton cu nZVI. Rezultatele studiului au arătat că:

1) Testele cu un singur factor demonstrează că reacția Fenton prezintă eficacitate optimă atunci când pH-ul este 2, concentrația de  $H_2O_2$  este  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , iar concentrația de NaCl este  $3 \text{ mg L}^{-1}$ . În aceste condiții, ratele de degradare ale ketoprofenului, naproxenului, diclofenacului și ibuprofenului sunt 92,63%, 96,48%, 97,78% și 93,38%.

2) Pe baza studiului suprafeței de răspuns, s-a stabilit că pH-ul are cel mai mare

impact asupra procesului Fenton cu nZVI, urmat de  $H_2O_2$ , în timp ce NaCl are cea mai mică influență semnificativă.

În acest studiu, AINS au fost degradate simultan prin procesul Fenton cu nZVI. În condiții optime, eficiența degradării a fost menținută peste 90% în 30 de minute. În același timp, suprafața de răspuns a fost utilizată pentru a analiza sistematic diferitele condiții care au limitat reacția. Datele obținute pot constitui un punct de plecare pentru dezvoltarea proceselor industriale Fenton cu nZVI pentru eliminarea eficientă a acestor produse farmaceutice din apele uzate. Deși studiul a demonstrat eficacitatea sistemului nZVI-Fenton în eliminarea simultană a patru contaminanți AINS în condiții controlate, există încă unele limitări, precum impactul diferiților ioni și al apelor reale asupra sistemului și scurgerea ionilor de fier după reacție. Următorul pas va fi cercetarea aprofundată a acestor aspecte pentru transferul rezultatelor de laborator către aplicații practice în tratarea apelor uzate reale.

## **Capitolul 5 Separarea sarcinilor îmbunătățită prin joncțiunea Schottky interfacială în BC/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/nZVI pentru eliminarea fotocatalitică a poluanților complecși prin activarea peroximonosulfatului**

Construirea heterojoncțiunilor pentru facilitarea separării sarcinilor și suprimarea recombinării purtătorilor fotogenerați este o strategie esențială pentru îmbunătățirea eliminării fotocatalitice a poluanților complecși. În acest studiu, a fost sintetizat un compozit susținut pe biochar (BC/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/nZVI) printr-un proces hidrotermal urmat de tratament de reducere. Contactul strâns dintre CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> și fierul nano zero-valent (nZVI) a format o interfață Schottky, prevenind eficient agregarea nZVI și facilitând transferul de electroni, îmbunătățind astfel separarea sarcinilor și performanța fotocatalitică. BC/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/nZVI a obținut o eliminare excelentă a ibuprofenului (IBU) (100%), tetraciclinei (TC) (93,46%) și cromului hexavalent Cr(VI) (90,80%) în prezența unui sistem cu peroximonosulfat (PMS), depășind CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (10,70% IBU, 39,93% TC și 48,38% Cr(VI)) sau nZVI (52,40% IBU, 26,26% TC și 51,39% Cr(VI)). Mai important, BC/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/nZVI a demonstrat o eficiență sinergică excelentă de degradare pentru poluanții complecși (100% IBU, 93,28% TC și 90,27% Cr(VI)). Testele de captare a radicalilor au indicat că •OH, •O<sub>2</sub><sup>-</sup> și SO<sub>4</sub>•<sup>-</sup> au dominat degradarea TC și IBU, în timp ce speciile e<sup>-</sup> au contribuit în principal la reducerea Cr(VI). Modelele de învățare automată, random forest și regresia prin cele mai mici pătrate parțiale, au clarificat în continuare variabilele-cheie ale reacției, indicând interacțiuni competitive între degradarea TC și IBU și o cale independentă pentru reducerea Cr(VI). Analizele prin rezonanță de spin electronic și teoria funcționalului densității au confirmat formarea unei joncțiuni de tip Schottky și au elucidat direcția migrării sarcinilor. În ansamblu, BC/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/nZVI a demonstrat stabilitate, reutilizabilitate și adaptabilitate excelente față de poluanții compuși, evidențiind un mare potențial pentru tratarea

practică a apelor uzate.

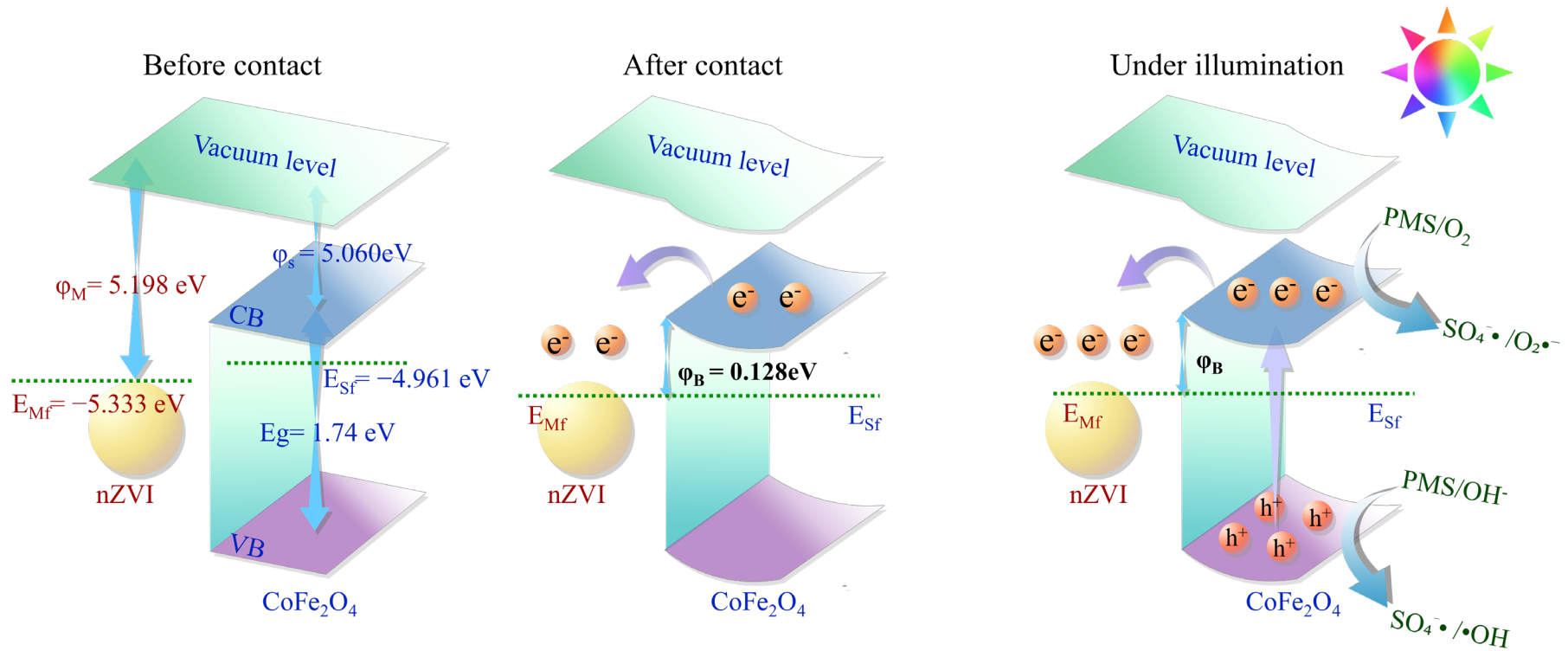


Fig. 5.3.36. Mecanismul de reacție propus pentru fotocataliza BC/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/nZVI combinată cu sistemul PMS.

Pe baza constatărilor de mai sus, este propus un mecanism fotocatalitic (Fig. 5.3.36). Având în vedere că nivelul Fermi al nZVI este mai scăzut decât cel al CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, corespunzând unei funcții de lucru mai mari, la interfața lor se formează o joncțiune Schottky. Când CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> de tip n și nZVI intră în contact, electronii curg din banda de conducție (CB) a CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> către suprafața nZVI până când nivelurile Fermi se aliniază. Acest transfer de sarcină duce la curbarea benzilor și la formarea unui strat de epuizare a electronilor pe partea CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, creând un câmp electric intern și o barieră Schottky ( $\phi_B$ ). Sub iradiere cu lumină vizibilă, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> absoarbe fotoni și generează perechi electron-gol. Câmpul electric intern de la joncțiune conduce electronii fotogenerați din CB al CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> către nZVI, în timp ce golurile rămân în banda de valență (VB) a CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Această separare spațială a purtătorilor de sarcină inhibă semnificativ recombinarea. Electronii transferați pe nZVI pot reduce oxigenul molecular pentru a genera radicali superoxid reactivi ( $\bullet\text{O}_2^-$ ), în timp ce golurile din VB al CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> oxidează apa sau ionii hidroxid pentru a forma radicali hidroxil ( $\bullet\text{OH}$ ). În plus, aceste goluri pot activa peroximonosulfatul (PMS), producând radicali sulfat ( $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ), care contribuie în continuare la degradarea poluanților organici complecși, cum ar fi TC și IBU. Mai mult, puterea reducătoare ridicată a electronilor permite transformarea Cr(VI) toxic în Cr(III) sau Cr(II), mai puțin nocive, demonstrând potențialul sistemului pentru remedierea metalelor grele împreună cu degradarea poluanților organici.

## Concluzie

Acest studiu a dezvoltat cu succes un fotocatalizator multifuncțional cu joncțiune Schottky, BC/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/nZVI, care prezintă absorbție îmbunătățită a luminii vizibile și transport eficient al sarcinilor. BC/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/nZVI a prezentat performanță fotocatalitică excelentă cu PMS pentru eliminarea simultană a poluanților organici TC și IBU și a metalului greu Cr(VI), împreună cu stabilitate și reutilizabilitate ridicate. Separabilitatea magnetică și sinteza benignă pentru mediu evidențiază suplimentar potențialul său pentru aplicații practice de mediu. Pentru optimizarea performanței operaționale, a fost utilizat un model RF pentru ajustarea fină a parametrilor de reacție,

în timp ce PLSR a identificat cele mai influente variabile care afectează eficiența eliminării poluanților. Perspectivele mecanistice au fost obținute prin calcule DFT, care au elucidat comportamentul migrării sarcinilor și dinamica transferului electronic interfacial la nivelul joncțiunii Schottky. În plus, analiza HPLC-MS și evaluarea T.E.S.T. au confirmat o reducere substanțială a toxicității produselor intermediare de degradare, asigurând siguranța de mediu. În ansamblu, această lucrare contribuie la dezvoltarea fotocatalizatorilor multifuncționali și oferă orientări valoroase pentru proiectarea sistemelor semiconductoare integrate destinate remedierii eficiente a poluanților.

## Capitolul 6 Concluzii generale și direcții viitoare

### 6.1. Sinteza cercetării

Acest studiu, concentrat pe obiectivul general al „eliminării sinergice a poluanților organici emergenți tipici și a metalelor grele prin sisteme fotocatalitice și Fenton-like pe bază de biochar”, a realizat trei proiecte de cercetare secvențiale și progresive. Cele trei lucrări demonstrează, din perspective diferite, că utilizarea materialelor compozite cu heterojoncțiuni pe bază de fier susținute pe biochar în sisteme de oxidare avansată cu peroximonosulfat activat poate realiza eficient eliminarea sinergică a mai multor poluanți, inclusiv antibiotice, medicamente antiinflamatoare nesteroidiene și Cr(VI).

#### 6.1.1. Prezentare generală și metodologie

În primul rând, a fost stabilit un sistem fotocatalitic-PMS de tip S-scheme BC/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, axat pe eliminarea simultană a TC și Cr(VI). CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> și Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> au fost crescute in situ pe biochar printr-o metodă în doi pași de polimerizare termică-hidrotermală, construind o heterojoncțiune S-scheme cu un domeniu larg de răspuns la lumina vizibilă (200-800 nm), fotocurent ridicat și impedanță scăzută. În condiții de PMS și lumină vizibilă, acest material a atins o rată de eliminare a TC de aproximativ 99% și o rată de eliminare a Cr(VI) de aproximativ 88% în 45 min, depășind semnificativ CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sau Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> individuale. Mecanismul de reacție a fost investigat prin experimente de captare a radicalilor liberi și teste ESR. Rezultatele au arătat că SO<sub>4</sub>•<sup>-</sup>, •OH și •O<sub>2</sub><sup>-</sup> sunt speciile reactive dominante în degradarea TC, reducerea Cr(VI) fiind dominată de electroni. Calculele UPS și DFT au confirmat alinierea benzilor de tip S între CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> și Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și calea eficientă de separare a purtătorilor. În plus, prin combinarea LC-MS cu analiza indicelui Fukui, a fost construită o cale etapizată de oxidare, deschidere a inelului și mineralizare a TC, iar modificările reactivității intermediare și toxicității potențiale au fost analizate, demonstrând că materialul prezintă stabilitate excelentă, risc redus de poluare secundară și toxicitate de mediu

semnificativ redusă.

Al doilea studiu examinează eliminarea simultană a patru AINS comune, ketoprofen, naproxen, diclofenac și ibuprofen, prin procesul Fenton eterogen cu nZVI. Rezultatele arată că sistemul nZVI- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> poate degrada toate cele patru AINS cu peste 90% în 30 de minute, în condiții adecvate. Acest lucru arată că sistemul nZVI ar putea fi o metodă rapidă și eficientă pentru tratarea unei game largi de poluanți farmaceutici. A fost dezvoltată metodologia suprafeței de răspuns Box-Behnken (RSM) pentru examinarea mai aprofundată a impactului pH-ului, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> și concentrației de NaCl asupra eficienței degradării și asupra interrelațiilor dintre acești factori. Rezultatele demonstrează că mediul acid și o doză adecvată de oxidant pot facilita reacția, evidențiind totodată funcția duală a Cl<sup>-</sup> în intensificarea dizolvării Fe(0) și în posibila competiție pentru radicalii liberi. Acest studiu oferă o referință importantă pentru dezvoltarea sistemelor „fotocataliză-oxidare avansată” din perspectiva optimizării procesului.

În cele din urmă, pe această bază, a fost construit sistemul fotocatalitic-PMS cu joncțiune Schottky BC/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/nZVI, iar performanța sa a fost investigată sistematic pentru eliminarea simultană a IBU, TC și Cr(VI) sub lumină vizibilă. Rezultatele arată că, în comparație cu CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sau nZVI individuale, acest material compozit ternar poate atinge aproape 100% eliminare a IBU, aproximativ 93% a TC și aproximativ 90% a Cr(VI) în prezența PMS, menținând în același timp o eficiență ridicată în sisteme cu mai mulți poluanți coexistenți. Experimentele de captare a radicalilor liberi și calculele DFT au arătat că SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>, •OH și •O<sub>2</sub><sup>-</sup> domină degradarea materiei organice, în timp ce electronii sunt responsabili în principal de reducerea Cr(VI). Heterojoncțiunea Schottky formată de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/nZVI promovează semnificativ separarea și migrarea direcțională a electronilor și golurilor fotogenerate. În plus, analizele RF, PLSR și SHAP au cuantificat efectele unor factori precum pH-ul, concentrația inițială și doza de PMS asupra eliminării mai multor poluanți, oferind suport teoretic pentru optimizarea condițiilor în sisteme complexe. Experimentele ciclice, precipitarea metalelor, experimentele pe ape reale și evaluările toxicității produselor intermediare au demonstrat stabilitatea ridicată a materialului, riscul redus de poluare secundară și

caracterul prietenos cu mediul.

### 6.1.2. Proiectarea și construirea materialelor

Această cercetare se concentrează pe combinația „componente active pe bază de fier și oxidanți avansați”, utilizând biocharul ca suport pentru încărcarea heterojuncțiunilor semiconductoare pe cadrul său carbonic poros, construind astfel un fotocatalizator sensibil la lumina vizibilă. Biocharul oferă o suprafață specifică mare și un cadru conductiv, benefice pentru îmbogățirea poluanților și transportul electronilor. Fierul și oxizii pe bază de fier oferă un cadru de heterojuncțiune sensibil la lumina vizibilă, capabil să absoarbă lumina și să genereze purtători de sarcină în intervalul 200-800 nm. În sistemul Fenton-like, modificările stării de valență ale fierului și cobaltului acționează ca centre de activare și rezervoare de electroni pentru PMS, participând la generarea radicalilor liberi și furnizând electroni pentru reducerea metalelor grele. Toate materialele prezintă un anumit grad de magnetism, facilitând recuperarea rapidă după reacție printr-un câmp magnetic extern.

În concluzie, această cercetare demonstrează o abordare clară la nivelul materialelor: realizarea unei eliminări eficiente a mai multor poluanți într-un sistem ieftin pe bază de fier prin „suport de biochar, structură de heterojuncțiune și fotocataliză”, luând în considerare în același timp utilizarea luminii vizibile, separarea magnetică și reciclabilitatea.

### 6.1.3. Mecanismul de eliminare a poluanților

Din punct de vedere mecanistic, cercetarea se concentrează în principal pe oxidarea radicalică a poluanților organici și pe reducerea electronică a poluanților metalici grei. În sistemul de activare fotocatalitică a PMS susținut pe biochar, activitatea catalitică a heterojuncțiunilor Schottky și de tip S este utilizată pentru a genera radicali liberi  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ,  $\bullet\text{OH}$  și  $\bullet\text{O}_2^-$  în prezența luminii vizibile, care atacă TC și IBU, realizând astfel degradarea și mineralizarea poluanților organici. Pentru poluanții metalici grei,

electronii generați reduc în principal cromul hexavalent, cu valență ridicată și toxicitate mare, la crom trivalent cu toxicitate mai redusă.

Calcululele funcției de lucru și rezultatele diferenței de densitate de sarcină explică transferul de electroni în interiorul materialului și, astfel, efectul excelent de tratare al materialului. Acest lucru oferă suport teoretic pentru proiectarea ulterioară a materialelor.

Este important de remarcat că cercetarea nu s-a oprit la nivelul „diagramelor mecanistice calitative”, ci a introdus învățarea automată pentru modelare. Analizele random forest, PLSR și SHAP au identificat factori-cheie precum concentrația inițială și doza de PMS. În plus, condițiile experimentale optime au fost explorate sub ghidarea modelului, oferind un suport puternic pentru experimentele ulterioare la scară mare. În ansamblu, studiul a construit un cadru mecanistic multi-scară care se extinde de la experiment la teorie și înapoi la experiment.

#### **6.1.4. Siguranța de mediu și potențialul de aplicare**

##### **6.1.4.1. Stabilitatea catalizatorului și lixivierea metalelor**

Pe parcursul a peste șase cicluri de experimente, sistemul fotocatalitic a prezentat doar o scădere minoră a eficienței de eliminare a poluanților. Analizele înainte și după reacție au arătat, de asemenea, că nu au apărut modificări ale fazei cristaline și morfologiei materialului. În plus, lixivierea Fe și Co a fost sub standardele de emisii.

##### **6.1.4.2. Toxicitatea produselor intermediare și reducerea activității antibiotice**

Intermediarii rezultați din degradarea poluanților organici au fost identificați prin LC-MS și calcule de simulare. Combinate cu calculele T.E.S.T. privind toxicitatea diferitelor produse, rezultatele au arătat că toxicitatea majorității intermediarilor a fost semnificativ mai redusă decât cea a TC și IBU. Toxicitatea produselor finale a fost, de asemenea, mai mică decât cea a TC și IBU. Au fost efectuate și experimente de activitate antibacteriană, care au arătat o reducere semnificativă a toxicității poluanților.

### **6.1.4.3. Aplicabilitatea la ape reale**

La nivel aplicativ, cercetarea nu a rămas limitată la laborator, ci a fost aplicată pentru tratarea poluanților din ape reale, precum lacuri, ape uzate din vopsire și imprimare și ape uzate farmaceutice. Sistemul poate menține încă o eficiență de eliminare de peste 60-80% în probe reale de apă, indicând o anumită toleranță la interferențele generate de anioni și cationi anorganici și de materia organică naturală.

## **6.2. Cercetări viitoare**

Pe baza cercetării actuale, studiile viitoare vor fi aprofundate în domenii precum proiectarea materialelor, rafinarea mecanismelor, siguranța de mediu și aplicațiile la scară extinsă.

### **6.2.1. Aprofundarea proiectării materialelor și integrării sistemului**

Această lucrare evidențiază clar beneficiile utilizării sistemelor fotocatalitice cu heterojuncțiuni pe bază de biochar pentru degradarea concomitentă a mai multor specii de poluanți. Pentru optimizarea acestor sisteme, sinteza materialelor poate avea un rol crucial. Adăugarea unui oxid metalic sau a unui material carbonic poate ajuta la crearea unui material compozit multi-interfață care să ofere avantajele reacțiilor fotocatalitice, respectiv ale reacțiilor Fenton-like, și ale adsorbției. Totuși, optimizarea structurii și proprietăților de suprafață ale biocharului, împreună cu sinteza facilă a materialului, va contribui la atingerea obiectivelor privind utilizarea eficientă a energiei și conservarea mediului.

### **6.2.2. Aprofundarea înțelegerii mecanistice și a proiectării bazate pe date**

Rafinarea studiilor mecanistice permite o caracterizare mai cuprinzătoare a materialelor, precum XPS in situ îmbunătățit, XAFS, ESR sau spectroscopie infraroșu

in situ. Astfel de metode de caracterizare permit observarea directă a modificărilor care au loc în stările de valență ale Fe și Co în timpul reacției fotoinduse, oferind astfel informații despre activarea PMS și despre procesele de adsorbție, degradare și reducere ale intermediarilor. Acest lucru susține structura de benzi și rutele de transfer de sarcină prezise prin modelul DFT. În plus, utilizarea învățării automate ajută la proiectarea inversă a compozițiilor materialelor.

### **6.2.3. Îmbunătățirea suplimentară a siguranței de mediu și evaluării toxicologice**

În prezent, accentul principal este pus pe calculele de simulare a toxicității și pe experimentele antibacteriene asupra bacteriilor. Pentru etapa următoare sunt planificate cercetări mai aprofundate. Acestea includ introducerea unor experimente biologice pe mai multe niveluri trofice, cu alge, nevertebrate și celule de mamifere, pentru evaluarea toxicității cronice, perturbării endocrine și genotoxicității. În același timp, experimentele de ciclizare și imersie pe termen lung, combinate cu analiza speciilor chimice, vor fi utilizate pentru a urmări distribuția Fe, Co și Cr în fazele solidă și lichidă, clarificând riscurile de migrare și acumulare a metalelor în operarea pe termen lung.

### **6.2.4. Extinderea la scară inginerescă și aplicarea practică**

Următorul pas ar putea fi proiectarea unor fotoreactoare cu pat fix sau pat fluidizat, sisteme de separare magnetică și recirculare și alte configurații similare, pentru a realiza tratarea continuă a poluanților din apele uzate. Gama de poluanți ar putea fi extinsă prin adăugarea mai multor tipuri de antibiotice și medicamente în amestec, precum și a poluanților organici, cum ar fi coloranții. În același timp, ar putea fi adăugate și alte metale grele pentru evaluarea aplicabilității sistemului în profiluri de poluare mai complexe.

În ansamblu, acest studiu a construit sistematic un sistem catalitic multifuncțional folosind biocharul ca suport, combinând heterojoncțiuni pe bază de fier și reacții

Fenton-like. Sistemul fotocatalitic a realizat eliminarea sinergică foarte eficientă a poluanților organici emergenți tipici, TC și IBU, și a metalului greu Cr(VI). În plus, calea sinergică a oxidării radicalice și reducerii electronice a fost clar evidențiată mecanistic. În același timp, siguranța de mediu și potențialul de aplicare inginerescă ale sistemului au fost verificate prin stabilitatea la ciclare, lixivierea metalelor și evaluările toxicității produselor intermediare, oferind o bază teoretică și experimentală solidă pentru extinderea ulterioară la tratarea apelor complexe și pentru optimizarea materialelor.

## Referințe

- Abdel-Hady M M, Mohamed A. A. Zaki, Barrania A A, Abdel-Khalek Z M and Haggag S M. 2025. Sustainable development of aquaculture in egypt: a review of key challenges and solutions. *Reviews in Fisheries Science & Aquaculture* , 1–29. doi: <https://doi.org/10.1080/23308249.2025.2531206>
- Adeoye J B, Tan Y H, Lau S Y, Tan Y Y, Chiong T, Mubarak N M and Khalid M. 2024. Advanced oxidation and biological integrated processes for pharmaceutical wastewater treatment: A review. *Journal of Environmental Management* 353, 120170. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.120170>
- Ahmed M A, Mahmoud S A, Amin S and Mohamed A A. 2025. The persistent challenge of biofouling in reverse osmosis desalination: A review of characterization, control, and future directions. *Water, Air, & Soil Pollution* 236(9), 599. doi: <https://doi.org/10.1007/s11270-025-08179-5>
- Alzahrani K A and Ismail A A. 2023. Highly efficient AgVO<sub>3</sub>/WO<sub>3</sub> photocatalyst n-n heterojunction toward visible-light induced degradation antibiotic. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 124, 270–8. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2023.04.016>
- Amin A, Kim R N, Kim J and Kim W D. 2025. Recent breakthroughs in overcoming the efficiency limits of photocatalysis for hydrogen generation. *Catalysts* 15(11), 1067. doi: <https://doi.org/10.3390/catal15111067>
- Anderson A, Anbarasu A, Pasupuleti R R, Manigandan S, Praveenkumar T R and Aravind Kumar J. 2022. Treatment of heavy metals containing wastewater using biodegradable adsorbents: A review of mechanism and future trends. *Chemosphere* 295, 133724. doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133724>
- Askari N, Beheshti M, Mowla D and Farhadian M. 2021. Facile construction of novel Z-scheme MnWO<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> heterojunction with enhanced photocatalytic degradation of antibiotics. *Materials Science in Semiconductor Processing* 127, 105723. doi: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.105723>
- Babuponnusami A and Muthukumar K. 2014. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2(1), 557–72. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.10.011>
- Bartoli M, Giorcelli M and Tagliaferro A. 2023. A comprehensive overview on biochar-based materials for catalytic applications. *Catalysts* 13(10), 1336. doi: <https://doi.org/10.3390/catal13101336>

- Befenzi H, Ezzariai A, Mechichi T, Kouisni L, Hafidi M, Record E and EL Fels L. 2025. Degradation of antibiotics by homogeneous and heterogeneous Fenton processes: A review. *Journal of Hazardous Materials Advances* 17, 100522. doi: <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2024.100522>
- Bello M M, Abdul Raman A A and Asghar A. 2019. A review on approaches for addressing the limitations of Fenton oxidation for recalcitrant wastewater treatment. *Process Safety and Environmental Protection* 126, 119–40. doi: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.03.028>
- Biswas S, Pal A and Pal T. 2020. Supported metal and metal oxide particles with proximity effect for catalysis. *RSC Advances* 10(58), 35449–72. doi: <https://doi.org/10.1039/D0RA06168A>
- Boraah N, Chakma S and Kaushal P. 2022. Attributes of wood biochar as an efficient adsorbent for remediating heavy metals and emerging contaminants from water: A critical review and bibliometric analysis. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 10(3), 107825. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107825>
- Bożym M, Gendek A, Siemiątkowski G, Aniszewska M and Malat'ák J. 2021. Assessment of the composition of forest waste in terms of its further use. *Materials* 14(4), 973. doi: <https://doi.org/10.3390/ma14040973>
- Brandão F P, Rodrigues S, Castro B B, Gonçalves F, Antunes S C and Nunes B. 2013. Short-term effects of neuroactive pharmaceutical drugs on a fish species: Biochemical and behavioural effects. *Aquatic Toxicology* 144–145, 218–29. doi: <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2013.10.005>
- Brassard P, Godbout S and Raghavan V. 2017. Pyrolysis in auger reactors for biochar and bio-oil production: A review. *Biosystems Engineering* 161, 80–92. doi: <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2017.06.020>
- Cai M, Liu Y, Dong K, Wang C and Li S. 2023. A novel S-scheme heterojunction of Cd<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>S/BiOCl with oxygen defects for antibiotic norfloxacin photodegradation: Performance, mechanism, and intermediates toxicity evaluation. *Journal of Colloid and Interface Science* 629, 276–86. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.08.136>
- Chi Q, Zhu G, Jia D, Ye W, Wang Y, Wang J, Tao T, Xu F, Jia G, Li W and Gao P. 2021. Built-in electric field for photocatalytic overall water splitting through a TiO<sub>2</sub>/BiOBr P–N heterojunction. *Nanoscale* 13(8), 4496–504. doi: <https://doi.org/10.1039/D0NR08928A>
- Deng F, Olvera-Vargas H, Zhou M, Qiu S, Sirés I and Brillas E. 2023. Critical review on the mechanisms of Fe<sup>2+</sup> regeneration in the electro-fenton process: fundamentals and boosting strategies. *Chemical Reviews* 123(8), 4635–62. doi: <https://doi.org/10.1021/acs.crev.2c00000>

<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00684>

- Deng J, Chen Y-J, Lu Y-A, Ma X-Y, Feng S-F, Gao N and Li J. 2017. Synthesis of magnetic CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ordered mesoporous carbon nanocomposites and application in Fenton-like oxidation of rhodamine B. *Environmental Science and Pollution Research* 24(16), 14396–408. doi: <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8941-5>
- Di G, Zhu Z, Zhang H, Zhu J, Lu H, Zhang W, Qiu Y, Zhu L and Küppers S. 2017. Simultaneous removal of several pharmaceuticals and arsenic on Zn-Fe mixed metal oxides: Combination of photocatalysis and adsorption. *Chemical Engineering Journal* 328, 141–51. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.06.112>
- Falås P, Wick A, Castronovo S, Habermacher J, Ternes T A and Joss A. 2016. Tracing the limits of organic micropollutant removal in biological wastewater treatment. *Water Research* 95, 240–9. doi: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.03.009>
- Fernandes J, Ramísio P J and Puga H. 2024. A comprehensive review on various phases of wastewater technologies: trends and future perspectives. *Eng* 5(4), 2633–61. doi: <https://doi.org/10.3390/eng5040138>
- Fu F, Han W, Tang B, Hu M and Cheng Z. 2013. Insights into environmental remediation of heavy metal and organic pollutants: Simultaneous removal of hexavalent chromium and dye from wastewater by zero-valent iron with ligand-enhanced reactivity. *Chemical Engineering Journal* 232, 534–40. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.08.014>
- Fu F and Wang Q. 2011. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management* 92(3), 407–18. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>
- Gaya U I. 2014. Principles of heterogeneous photocatalysis. In *Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids*, 1–41. available at [https://doi.org/10.1007/978-94-007-7775-0\\_1](https://doi.org/10.1007/978-94-007-7775-0_1). Accessed 20 Nov. 2025 doi: [https://doi.org/10.1007/978-94-007-7775-0\\_1](https://doi.org/10.1007/978-94-007-7775-0_1)
- Goktas S and Goktas A. 2021. A comparative study on recent progress in efficient ZnO based nanocomposite and heterojunction photocatalysts: A review. *Journal of Alloys and Compounds* 863, 158734. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158734>
- González-Arias J, Sánchez M E, Jorge Cara-Jiménez, Francisco M. Baena-Moreno, and Zhien Zhang. 2021. Hydrothermal carbonization of biomass and waste: A review. *Environmental Chemistry Letters* 20, 211–21. doi: <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01311-x>
- Gopalakrishnan G, Jeyakumar R B and Somanathan A. 2023. Challenges and emerging

- trends in advanced oxidation technologies and integration of advanced oxidation processes with biological processes for wastewater treatment. *Sustainability* 15(5), 4235. doi: <https://doi.org/10.3390/su15054235>
- Gou Y, Chen P, Yang L, Li S, Peng L, Song S and Xu Y. 2021. Degradation of fluoroquinolones in homogeneous and heterogeneous photo-Fenton processes: A review. *Chemosphere* 270, 129481. doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129481>
- Grădinaru L, Crețu M, Vizireanu C and Dediu L. 2025. Oxidative stress biomarkers in fish exposed to environmental concentrations of pharmaceutical pollutants: a review. *Biology* 14(5), 472. doi: <https://doi.org/10.3390/biology14050472>
- Grandclément C, Seyssiecq I, Piram A, Wong-Wah-Chung P, Vanot G, Tiliacos N, Roche N and Doumenq P. 2017. From the conventional biological wastewater treatment to hybrid processes, the evaluation of organic micropollutant removal: A review. *Water Research* 111, 297–317. doi: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.01.005>
- Haber F and Weiss J. 1997. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences* 471(861), 332–51. doi: <https://doi.org/10.1098/rspa.1934.0221>
- Han W-R, Wang W-L, Yang Z-W, Su H, Xu C-X and Wu Q-Y. 2022. Toxicity and assimilability evolution of oxidation byproducts during ozonation of trace organic contaminants. *Journal of Cleaner Production* 381, 134879. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.134879>
- He W, Liu L, Ma T, Han H, Zhu J, Liu Y, Fang Z, Yang Z and Guo K. 2022. Controllable morphology CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> p-n heterojunction photocatalysts with built-in electric field enhance photocatalytic performance. *Applied Catalysis B: Environmental* 306, 121107. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121107>
- Hernández-Tenorio R. 2023. Pharmaceutical active compounds at drugs manufacturing wastewater: A review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management* 20, 100870. doi: <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2023.100870>
- Herrmann J-M. 1999. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today* 53(1), 115–29. doi: [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00107-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00107-8)
- Hosseini S F, Seyed Dorraji M S and Rasoulifard M H. 2023. Boosting photo-charge transfer in 3D/2D TiO<sub>2</sub>@Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Schottky/Z-scheme heterojunction for photocatalytic antibiotic degradation and H<sub>2</sub> evolution. *Composites Part B: Engineering* 262, 110820. doi: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2023.110820>

<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2023.110820>

- Huang T, Song D, Yang C and Zhang S. 2023. Nonthermal plasma-irradiated polyvalent ferromanganese binary hydro(oxide) for the removal of uranyl ions from wastewater. *Environmental Research* 217, 114911. doi: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114911>
- Hussain S, Aneggi E and Goi D. 2021. Catalytic activity of metals in heterogeneous Fenton-like oxidation of wastewater contaminants: a review. *Environmental Chemistry Letters* 19(3), 2405–24. doi: <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01185-z>
- Huynh N C, Nguyen T T T, Nguyen D T C and Tran T V. 2023. Occurrence, toxicity, impact and removal of selected non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs): A review. *Science of The Total Environment* 898, 165317. doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.165317>
- Jamil Emon F, Rohani M F, Sumaiya N, Tuj Jannat M F, Akter Y, Shahjahan M, Abdul Kari Z, Tahiluddin A B and Goh K W. 2023. Bioaccumulation and Bioremediation of Heavy Metals in Fishes—A Review. *Toxics* 11(6), 510. doi: <https://doi.org/10.3390/toxics11060510>
- Jha S, Gaur R, Shahabuddin S and Tyagi I. 2023. Biochar as sustainable alternative and green adsorbent for the remediation of noxious pollutants: A comprehensive review. *Toxics* 11(2), 117. doi: <https://doi.org/10.3390/toxics11020117>
- Jiang Z, Cheng B, Zhang L, Zhang Z and Bie C. 2023. A review on ZnO-based S-scheme heterojunction photocatalysts. *Chinese Journal of Catalysis* 52, 32–49. doi: [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(23\)64502-4](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(23)64502-4)
- Kacprzak M, Baran J and Fijalkowski K. 2025. Emerging sewage sludge treatment technologies for land carbon sequestration: a comprehensive review. *Journal of Material Cycles and Waste Management* 27(5), 2866–86. doi: <https://doi.org/10.1007/s10163-025-02369-3>
- Kudo A and Miseki Y. 2009. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chemical Society Reviews* 38(1), 253–78. doi: <https://doi.org/10.1039/B800489G>
- Letsoalo M R, Sithole T, Mufamadi S, Mazhandu Z, Sillanpaa M, Kaushik A and Mashifana T. 2023. Efficient detection and treatment of pharmaceutical contaminants to produce clean water for better health and environmental. *Journal of Cleaner Production* 387, 135798. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.135798>
- Li J, Xu M, Yao G and Lai B. 2018. Enhancement of the degradation of atrazine through CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> activated peroxy monosulfate (PMS) process: Kinetic, degradation

- intermediates, and toxicity evaluation. *Chemical Engineering Journal* 348, 1012–24. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.05.032>
- Li M, Li Y-W, Yu P-F, Zhao H-M, Xiang L, Feng N-X, Li Q-K, He K-Y, Luo X, Cai Q-Y, Zhou S-Q, Mo C-H and Yeung K-L. 2022. Exploring degradation mechanism of tetracycline via high-effective peroxymonosulfate catalysts of montmorillonite hybridized CoFe composites and safety assessment. *Chemical Engineering Journal* 427, 130930. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130930>
- Li X, Zhao Z, Li H and Qian J. 2021. Degradation of organic contaminants in the CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/peroxymonosulfate process: The overlooked role of Co(II)-PMS complex. *Chemical Engineering Journal Advances* 8, 100143. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.100143>
- Liu L, Mi H, Zhang M, Sun F, Zhan R, Zhao H, He S and Zhou L. 2021. Efficient moxifloxacin degradation by CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles activated peroxymonosulfate: Kinetics, pathways and mechanisms. *Chemical Engineering Journal* 407, 127201. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127201>
- Liu M, Chen G, Xu L, He Z and Ye Y. 2024. Environmental remediation approaches by nanoscale zero valent iron (nZVI) based on its reductivity: a review. *RSC Advances* 14(29), 21118–38. doi: <https://doi.org/10.1039/D4RA02789B>
- Lu S, Liu L, Demissie H, An G and Wang D. 2021. Design and application of metal-organic frameworks and derivatives as heterogeneous Fenton-like catalysts for organic wastewater treatment: A review. *Environment International* 146, 106273. doi: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.106273>
- Mahtab M S, Farooqi I H and Khursheed A. 2021. Sustainable approaches to the Fenton process for wastewater treatment: A review. *Materials Today: Proceedings* 47, 1480–4. doi: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.04.215>
- Maniscalco M P, Volpe M and Messineo A. 2020. Hydrothermal carbonization as a valuable tool for energy and environmental applications: A review. *Energies* 13(16), 4098. doi: <https://doi.org/10.3390/en13164098>
- Mirzaei A, Chen Z, Haghghat F and Yerushalmi L. 2017. Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogenous Fenton-type processes – A review. *Chemosphere* 174, 665–88. doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.019>
- Misdan N, Lau W J and Ismail A F. 2012. Seawater Reverse Osmosis (SWRO) desalination by thin-film composite membrane—Current development, challenges and future prospects. *Desalination* 287, 228–37. doi: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.05.019>

<https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.11.001>

- Morin-Crini N, Lichtfouse E, Fourmentin M, Ribeiro A R L, Noutsopoulos C, Mapelli F, Fenyvesi É, Vieira M G A, Picos-Corrales L A, Moreno-Piraján J C, Giraldo L, Sohajda T, Huq M M, Soltan J, Torri G, Magureanu M, Bradu C and Crini G. 2022. Removal of emerging contaminants from wastewater using advanced treatments. A review. *Environmental Chemistry Letters* 20(2), 1333–75. doi: <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01379-5>
- Mukherjee R, Kumar R, Sinha A, Lama Y and Saha A K. 2016. A review on synthesis, characterization, and applications of nano zero valent iron (nZVI) for environmental remediation. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 46(5), 443–66. doi: <https://doi.org/10.1080/10643389.2015.1103832>
- Muñoz-Batista M J and Luque R. 2021. Heterogeneous photocatalysis. *ChemEngineering* 5(2), 26. doi: <https://doi.org/10.3390/chemengineering5020026>
- Mussa Z H, Al-Qaim F F, Jawad A H, Scholz M and Yaseen Z M. 2022. A comprehensive review for removal of non-steroidal anti-inflammatory drugs attained from wastewater observations using carbon-based anodic oxidation process. *Toxics* 10(10), 598. doi: <https://doi.org/10.3390/toxics10100598>
- Nie C, Wang X, Lu P, Zhu Y, Li X and Tang H. 2024. Advancements in S-scheme heterojunction materials for photocatalytic environmental remediation. *Journal of Materials Science & Technology* 169, 182–98. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2023.06.011>
- Nishmitha P S, Akhilghosh K A, Aiswriya V P, Ramesh A, Muthuchamy M and Muthukumar A. 2025. Understanding emerging contaminants in water and wastewater: A comprehensive review on detection, impacts, and solutions. *Journal of Hazardous Materials Advances* 18, 100755. doi: <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2025.100755>
- Pahnla M, Koskela A, Sulasalmi P and Fabritius T. 2023. A review of pyrolysis technologies and the effect of process parameters on biocarbon properties. *Energies* 16(19), 6936. doi: <https://doi.org/10.3390/en16196936>
- Pan S-Y, Dong C-D, Su J-F, Wang P-Y, Chen C-W, Chang J-S, Kim H, Huang C-P and Hung C-M. 2021. The Role of Biochar in Regulating the Carbon, Phosphorus, and Nitrogen Cycles Exemplified by Soil Systems. *Sustainability* 13(10), 5612. doi: <https://doi.org/10.3390/su13105612>
- Parvulescu V I and Granger P. 2013. Current heterogeneous catalytic processes for environmental remediation of air, water, and soil. In *New and Future*

- Developments in Catalysis* 17, 487–534. available at <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444538703000198>. Accessed 20 Nov. 2025 doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53870-3.00019-8>
- Pei S, Wang S, Lu Y, Li X and Wang B. 2024. Application of metal-based catalysts for Fenton reaction: from homogeneous to heterogeneous, from nanocrystals to single atom. *Nano Research* 17(11), 9446–71. doi: <https://doi.org/10.1007/s12274-024-6973-y>
- Peiris C, Gunatilake S R, Mlsna T E, Mohan D and Vithanage M. 2017. Biochar based removal of antibiotic sulfonamides and tetracyclines in aquatic environments: A critical review. *Bioresource Technology* 246, 150–9. doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.07.150>
- Pignatello J J, Oliveros E and MacKay A. 2006. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the fenton reaction and related chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 36(1), 1–84. doi: <https://doi.org/10.1080/10643380500326564>
- Placova K, Halfar J, Brozova K and Heviankova S. 2023. Issues of non-steroidal anti-inflammatory drugs in aquatic environments: A review study. *Engineering Proceedings* 57(1), 13. doi: <https://doi.org/10.3390/engproc2023057013>
- Przedpelska L, Witczak A and Pokorska-Niewiada K. 2025. Non-steroidal anti-inflammatory drugs as emerging water and food contaminants: review. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* 24(3), 571–605. doi: <https://doi.org/10.1007/s11157-025-09735-5>
- Qasem N A A, Mohammed R H and Lawal D U. 2021. Removal of heavy metal ions from wastewater: a comprehensive and critical review. *npj Clean Water* 4(1), 36. doi: <https://doi.org/10.1038/s41545-021-00127-0>
- Qiu B, Tao X, Wang H, Li W, Ding X and Chu H. 2021. Biochar as a low-cost adsorbent for aqueous heavy metal removal: A review. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 155, 105081. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105081>
- Qiu X, Zhou G and Wang H. 2022. Nanoscale zero-valent iron inhibits the horizontal gene transfer of antibiotic resistance genes in chicken manure compost. *Journal of Hazardous Materials* 422, 126883. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126883>
- Rastogi A, Tiwari M K and Ghangrekar M M. 2021. A review on environmental occurrence, toxicity and microbial degradation of Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs (NSAIDs). *Journal of Environmental Management* 300, 113694. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113694>

- Rodriguez-Narvaez O M, Peralta-Hernandez J M, Goonetilleke A and Bandala E R. 2017. Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. *Chemical Engineering Journal* 323, 361–80. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.106>
- Rout P R, Zhang T C, Bhunia P and Surampalli R Y. 2021. Treatment technologies for emerging contaminants in wastewater treatment plants: A review. *Science of The Total Environment* 753, 141990. doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141990>
- Rueda-Marquez J J, Levchuk I, Fernández Ibañez P and Sillanpää M. 2020. A critical review on application of photocatalysis for toxicity reduction of real wastewaters. *Journal of Cleaner Production* 258, 120694. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120694>
- Sahu R, Patodia T, Juyal S, Singh Gill F, Prasad B and Jain A. 2025. Innovations and fundamentals in visible light-driven photocatalysis for CO<sub>2</sub> reduction. *Catalysis Science & Technology* 15(4), 988–1002. doi: <https://doi.org/10.1039/D4CY01305K>
- Salva J, Sečkář M, Schwarz M, Samešová D, Mordáčová M, Poništ J and Veverková D. 2025. Analysis of the current state of sewage sludge treatment from the perspective of current European directives. *Environmental Sciences Europe* 37(1), 59. doi: <https://doi.org/10.1186/s12302-025-01097-7>
- Saravanan P, Saravanan V, Rajeshkannan R, Arnica G, Rajasimman M, Baskar G and Pugazhendhi A. 2024. Comprehensive review on toxic heavy metals in the aquatic system: sources, identification, treatment strategies, and health risk assessment. *Environmental Research* 258, 119440. doi: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2024.119440>
- Sarmah A K, Meyer M T and Boxall A B A. 2006. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment. *Chemosphere* 65(5), 725–59. doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.03.026>
- Sehonova P, Svobodova Z, Dolezelova P, Vosmerova P and Faggio C. 2018. Effects of waterborne antidepressants on non-target animals living in the aquatic environment: A review. *Science of The Total Environment* 631–632, 789–94. doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.076>
- Shabib A, Tatan B, Elbaz Y, Aly Hassan A, Hamouda M A and Maraqa M A. 2025. Advancements in reverse osmosis desalination: Technology, environment, economy, and bibliometric insights. *Desalination* 598, 118413. doi: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2024.118413>

- Shao X, Wang K, Peng L, Li K, Wen H, Le X, Wu X and Wang G. 2022. In-situ irradiated XPS investigation on 2D/1D Cd<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>S/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> S-scheme heterojunction photocatalysts for simultaneous promotion of antibiotics removal and hydrogen evolution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 652, 129846. doi: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129846>
- Sharma P, Singh S P, Parakh S K and Tong Y W. 2022. Health hazards of hexavalent chromium (Cr(VI)) and its microbial reduction. *Bioengineered* 13(3), 4923–38. doi: <https://doi.org/10.1080/21655979.2022.2037273>
- Sharma R, Jasrotia K, Singh N, Ghosh P, srivastava S, Sharma N R, Singh J, Kanwar R and Kumar A. 2020. A comprehensive review on hydrothermal carbonization of biomass and its applications. *Chemistry Africa* 3(1), 1–19. doi: <https://doi.org/10.1007/s42250-019-00098-3>
- Shokoohi R, Ghobadi N, Godini K, Hadi M and Atashzaban Z. 2020. Antibiotic detection in a hospital wastewater and comparison of their removal rate by activated sludge and earthworm-based vermifiltration: Environmental risk assessment. *Process Safety and Environmental Protection* 134, 169–77. doi: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.10.020>
- Sousa J C G, Ana R. Ribeiro, Barbosa M O, Pereira M F R and Silva A M T. 2018. A review on environmental monitoring of water organic pollutants identified by EU guidelines. *Journal of Hazardous Materials* 344, 146–62. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.09.058>
- Stokral M and Kroeze C. 2020. Water, society and pollution in an urbanizing world: recent developments and future challenges. *Current Opinion in Environmental Sustainability* 46, 11–5. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cosust.2020.10.003>
- Thomas N, Dionysiou D D and Pillai S C. 2021. Heterogeneous Fenton catalysts: A review of recent advances. *Journal of Hazardous Materials* 404, 124082. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124082>
- Trovó A G, Nogueira R F P, Agüera A, Fernandez-Alba A R, Sirtori C and Malato S. 2009. Degradation of sulfamethoxazole in water by solar photo-Fenton. Chemical and toxicological evaluation. *Water Research* 43(16), 3922–31. doi: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.04.006>
- Wang Q, Duan Y-J, Wang S-P, Wang L-T, Hou Z-L, Cui Y-X, Hou J, Das R, Mao D-Q and Luo Y. 2020. Occurrence and distribution of clinical and veterinary antibiotics in the faeces of a Chinese population. *Journal of Hazardous Materials* 383, 121129. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121129>
- Wang R, Chen M, Feng F, Zhang J, Sui Q, Tong J, Wei Y and Wei D. 2017. Effects of

- chlortetracycline and copper on tetracyclines and copper resistance genes and microbial community during swine manure anaerobic digestion. *Bioresource Technology* 238, 57–69. doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.03.134>
- Wang Z, Liu Z, Huang J, Chen Y, Su R, He J, Lv G, Gao B, Zhou W, Wang Y, Wang Z and Li Q. 2022. Zr<sub>6</sub>O<sub>8</sub>-porphyrinic MOFs as promising catalysts for the boosting photocatalytic degradation of contaminants in high salinity wastewater. *Chemical Engineering Journal* 440, 135883. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135883>
- Wei D, Liu Y, Song Y, Liu W, Zhao L, Wang L, Wu R and Yang C. 2021. Bimetal oxalate-derived synthesis of laponite-decorated CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> porous nanostructures for activation of peroxymonopersulfate towards degradation of rhodamine B. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 96(7), 1936–46. doi: <https://doi.org/10.1002/jctb.6717>
- Wei G, Liang X, He Z, Liao Y, Xie Z, Liu P, Ji S, He H, Li D and Zhang J. 2015. Heterogeneous activation of Oxone by substituted magnetites Fe<sub>3-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (Cr, Mn, Co, Ni) for degradation of Acid Orange II at neutral pH. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 398, 86–94. doi: <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.11.024>
- Wen C, Li D, Zhong J, Wang Z, Huang S, Liu H, Wu J, Chen P, Lv W and Liu G. 2022. In situ synthesis of S-scheme AgBr/BiOBr for efficient degradation of sulfonamide antibiotics: Synergistic effects of oxygen vacancies and heterojunctions promote exciton dissociation. *Chemical Engineering Journal* 450, 138075. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138075>
- Wieruszewski M, Górna A, Stanula Z and Adamowicz K. 2022. Energy Use of Woody Biomass in Poland: Its Resources and Harvesting Form. *Energies* 15(18), 6812. doi: <https://doi.org/10.3390/en15186812>
- Wojcieszynska D and Guzik U. 2020. Naproxen in the environment: its occurrence, toxicity to nontarget organisms and biodegradation. *Applied Microbiology and Biotechnology* 104(5), 1849–57. doi: <https://doi.org/10.1007/s00253-019-10343-x>
- Wu Y, Xue Y, Liu Q, Yan J, Lv Y, Li W, Jiang J, Lu C and Xu C. 2025. Recent advance of MOFs in Fenton-like reaction. *REVIEWS ON ADVANCED MATERIALS SCIENCE* 64(1) available at <https://www.degruyterbrill.com/document/doi/10.1515/rams-2025-0099/html>. Accessed 20 Nov. 2025 doi: <https://doi.org/10.1515/rams-2025-0099>
- Xu R-H, Cui W-R, Zhang C-R, Chen X-R, Jiang W, Liang R-P and Qiu J-D. 2021. Vinylene-linked covalent organic frameworks with enhanced uranium adsorption through three synergistic mechanisms. *Chemical Engineering*

- Journal* 419, 129550. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129550>
- Yaashikaa P R, Kumar P S, Varjani S and Saravanan A. 2020. A critical review on the biochar production techniques, characterization, stability and applications for circular bioeconomy. *Biotechnology Reports* 28, e00570. doi: <https://doi.org/10.1016/j.btre.2020.e00570>
- Yan Q, Guo Z, Wang P, Cheng Y, Wu C and Zuo H. 2023. Facile construction of 0D/2D In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> Z-scheme heterojunction with enhanced photocatalytic activity for antibiotics removal. *Journal of Alloys and Compounds* 937, 168362. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.168362>
- Yang B, Cheng X, Zhang Y, Li W, Wang J and Guo H. 2021. Insight into the role of binding interaction in the transformation of tetracycline and toxicity distribution. *Environmental Science and Ecotechnology* 8, 100127. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ese.2021.100127>
- Yang G, Gao Q, Yang S, Yin S, Cai X, Yu X, Zhang S and Fang Y. 2020. Strong adsorption of tetracycline hydrochloride on magnetic carbon-coated cobalt oxide nanoparticles. *Chemosphere* 239, 124831. doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124831>
- Yang G, Liang Y, Zheng H, Yang J, Guo S and Yu H. 2023. A self-circulating cerium-rich CeO<sub>2-x</sub>/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> heterojunction catalyst for boosting photo-Fenton degradation of fluoroquinolone antibiotics. *Separation and Purification Technology* 309, 123084. doi: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.123084>
- Yang Y, Song W, Lin H, Wang W, Du L and Xing W. 2018. Antibiotics and antibiotic resistance genes in global lakes: A review and meta-analysis. *Environment International* 116, 60–73. doi: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.04.011>
- Yuan Y, Guo R, Hong L, Ji X, Lin Z, Li Z and Pan W. 2021. A review of metal oxide-based Z-scheme heterojunction photocatalysts: actualities and developments. *Materials Today Energy* 21, 100829. doi: <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2021.100829>
- Zama E F, Reid B J, Arp H P H, Sun G-X, Yuan H-Y and Zhu Y-G. 2018. Advances in research on the use of biochar in soil for remediation: a review. *Journal of Soils and Sediments* 18(7), 2433–50. doi: <https://doi.org/10.1007/s11368-018-2000-9>
- Zhang L, Niu C-G, Liang C, Wen X-J, Huang D-W, Guo H, Zhao X-F and Zeng G-M. 2018. One-step in situ synthesis of CdS/SnO<sub>2</sub> heterostructure with excellent photocatalytic performance for Cr(VI) reduction and tetracycline degradation. *Chemical Engineering Journal* 352, 863–75. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.07.102>

- Zhang P, Yang M, Lan J, Huang Y, Zhang J, Huang S, Yang Y and Ru J. 2023. Water quality degradation due to heavy metal contamination: health impacts and eco-friendly approaches for heavy metal remediation. *Toxics* 11(10), 828. doi: <https://doi.org/10.3390/toxics11100828>
- Zhang S, Zhang Z, Li B, Dai W, Si Y, Yang L and Luo S. 2021. Hierarchical  $\text{Ag}_3\text{PO}_4@\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  nanoscopy: An innovative Z-scheme photocatalyst for highly efficient and predictable tetracycline degradation. *Journal of Colloid and Interface Science* 586, 708–18. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.10.140>
- Zhigalenok Y, Tazhibayeva A, Kokhmetova S, Starodubtseva A, Kan T, Isbergenova D and Malchik F. 2025. Hexavalent chromium at the crossroads of science, environment and public health. available at <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2025/ra/d5ra03104d>. Accessed 19 Nov. 2025 doi: <https://doi.org/10.1039/D5RA03104D>
- Zhitkovich A. 2011. Chromium in drinking water: sources, metabolism, and cancer risks. *Chemical Research in Toxicology* 24(10), 1617–29. doi: <https://doi.org/10.1021/tx200251t>
- Zhuang C, Chang Y, Li W, Li S, Xu P, Zhang H, Zhang Y, Zhang C, Gao J, Chen G, Zhang T, Kang Z and Han X. 2024. Light-induced variation of lithium coordination environment in g- $\text{C}_3\text{N}_4$  nanosheet for highly efficient oxygen reduction reactions. *ACS Nano* 18(6), 5206–17. doi: <https://doi.org/10.1021/acsnano.4c00217>
- Ziembowicz S and Kida M. 2022. Limitations and future directions of application of the Fenton-like process in micropollutants degradation in water and wastewater treatment: A critical review. *Chemosphere* 296, 134041. doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134041>
- Zou X, Li C, Wang L, Wang W, Bian J, Bai H and Meng X. 2023. Enhanced visible-light photocatalytic degradation of tetracycline antibiotic by 0D/2D  $\text{TiO}_2(\text{B})/\text{BiOCl}$  Z-scheme heterojunction: Performance, reaction pathways, and mechanism investigation. *Applied Surface Science* 630, 157532. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.157532>
- Zu D, Wei H, Lin Z, Bai X, Ivan M N A S, Tsang Y H and Huang H. 2024. The role of point defects in heterojunction photocatalysts: Perspectives and outlooks. *Advanced Functional Materials* 34(48), 2408213. doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.202408213>

**Abrevieri**

ACN	Acetonitrile
AOPs	Advanced Oxidation Processes
BC	Biochar
BET	Brunauer–Emmett–Teller
B-nZVI	Bentonite-supported nanoscale zero-valent iron
CB	Conduction Band
CFX	Cephalexin
CIP	Ciprofloxacin
CTC-HCl	Aureomycin hydrochloride
Cr(VI)	Hexavalent Chromium
DIC	Diclofenac
DFT	Density Functional Theory
DO	Doxycycline
DO-HCl	Doxycycline hydrochloride
EDD	Electron Density Difference
EDS	Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy
ENR	Enrofloxacin
ESR	Electron Spin Resonance

---

FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
FQs	Fluoroquinolones
HPLC	High-Performance Liquid Chromatography
HPLC-MS	High-Performance Liquid Chromatography–Mass Spectrometry
HRTEM	High-Resolution Transmission Electron Microscopy
IBU	Ibuprofen
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
IRA	Interdisciplinary Research Academy
KET	Ketoprofen
LC	Liquid Chromatography
LEF	Levofloxacin hydrochloride
LEV	Levofloxacin
LOD	Limit of Detection
LOQ	Limit of Quantification
LOM	Lomefloxacin
MTZ	Metronidazole
NIR	Near-Infrared
NAP	Naproxen
NOR	Norfloxacin
NSAIDs	Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs

---

nZVI	Nanoscale Zero-Valent Iron
OFL	Ofloxacin
OTC	Oxytetracycline
PEG	Polyethylene Glycol
PDOS	Partial (or Projected) Density of States
PMS	Peroxymonosulfate
PL	Photoluminescence
PLSR	Partial Least Squares Regression
RF	Random Forest
RhB	Rhodamine B
RR2	Reactive red 2
SAED	Selected Area Electron Diffraction
SEM	Scanning Electron Microscopy
SHAP	SHapley Additive exPlanations
SIZ	Sulfisoxazole
SMX	Sulfamethoxazole
SRM	Surface Response Methodology
T.E.S.T.	Toxicity Estimation Software Tool
TC	Tetracycline
TCH	Tetracycline hydrochloride

TDOS	Total Density of States
TEM	Transmission Electron Microscopy
TOC	Total Organic Carbon
UPS	Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy
UV	Ultraviolet
UV–Vis	Ultraviolet–Visible
UV-vis DRS	Ultraviolet–Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy
VB	Valence Band
WWTPs	Wastewater Treatment Plants
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy
XRD	X-ray Diffraction

## Lista publicațiilor

**Y. Yang**, Z. Yu, S. Yang, W. Liu, M.-S. Beldean-Galea, G. Pei Sean, S. Shan, X. Shen, Q. Xue, Construction of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> S-type heterojunctions on biochar for activating peroxymonosulfate towards simultaneous removal of TC and Cr(VI), *Separation and Purification Technology* 354 (2025) 129157. (IF=9.0)  
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.129157>.

**Y. Yang**, X. Shen, S. Shan, J. Vial, M.C. Bruzzoniti, M.S. Beldean-Galea, Efficiency of heterogeneous nano zero-valent iron Fenton process for removal of non-steroidal anti-inflammatory drugs from water, *Toxicological & Environmental Chemistry* 107 (2025) 1489–1508. (IF=1.1)  
<https://doi.org/10.1080/02772248.2025.2532743>.

**Y. Yang**, S. Liu, M. Li, J. Li, M.-S. Beldean-Galea, H. Pan, Q. Xue, S. Shan, X. Shen, Interfacial Schottky junction-enhanced charge separation in BC/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/nZVI for photocatalytic removal of complex pollutants via peroxymonosulfate activation, *Chemical Engineering Journal* 526 (2025) 171561. (IF=13.2)  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.171561>.

## Lista conferințelor

### ***International Symposium on Separation Science 2023 (ISSS 2023)***

*24–27 September 2023, Cluj-Napoca, Romania*

Poster: The degradation of several non-steroidal anti-inflammatory drugs under the action of nanoscale zero-valent iron.

### ***Symposium Environment & Progress***

*13–15 June 2024, Cluj-Napoca, Romania*

Poster: S-scheme BC/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> photocatalyst for activation of peroxymonosulfate towards degradation of tetracycline.

### ***International Symposium on Separation Science 2024 (ISSS 2024)***

*22–25 September 2024, Messina, Italy*

Poster: S-type BC/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> photocatalyst for activation of peroxymonosulfate to treat TC and Cr(VI) together.

### ***Euroanalysis 2025 (European Conference on Analytical Chemistry)***

*31 August–4 September 2025, Barcelona, Spain*

Poster: Visible light driven biochar based CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/nZVI heterojunction activating peroxymonosulfate for simultaneous ibuprofen, tetracycline oxidation and Cr(VI) reduction.

### ***Simpozionul ENVIRONMENT & PROGRESS***

*14 November 2025, Cluj-Napoca, Romania*

Presentation: Multi-pollutant treatment by biochar-based heterojunctions.