

EDN: VHRCZX

УДК 628.161.2

Piezo-Photocatalytic Degradation of Carbamazepine in Water Using ZnO Microparticles

Victoria S. Tazetdinova^{*a, b}, Svetlana A. Popova^a,
Galina G. Matafonova^a and Valeriy B. Batoev^a

^a*Baikal Institute of Nature Management SB RAS
Ulan-Ude, Russian Federation*

^b*Institute of Natural Sciences
Dorzhi Banzarov Buryat State University
Ulan-Ude, Russian Federation*

Received 26.04.2024, received in revised form 24.02.2025, accepted 12.03.2025

Abstract. To reduce the contamination of natural waters by pharmaceuticals and their metabolites, the efficient environmentally-safe methods of their oxidative destruction have to be developed. In this study, the kinetics of degradation of antiepileptic drug carbamazepine has been studied in deionized and surface natural water using high-frequency ultrasound (US, 1.7 MHz) and ultraviolet light-emitting diodes (LED, 365 nm) and ZnO microparticles. The degradation rate was found to be increased in a row: US+ZnO < UV+ZnO < UV+US+ZnO. Despite the inhibitory effect of the components of natural water, carbamazepine was degraded by 89 % after 10 min irradiation (95 % in deionized water). Results of this study showed that the proposed piezo-photocatalytic method is applicable for efficient removal of pharmaceutical pollutants from real water matrices.

Keywords: piezo-photocatalysis, carbamazepine, ZnO, surface natural water, high-frequency ultrasound, ultraviolet light-emitting diodes.

Acknowledgements. This work was supported by the Basic Research Program of Baikal Institute of Nature Management SB RAS (no. 0273–2021–0006) using the equipment of the CCU BINM SB RAS (Ulan-Ude, Russia).

Citation: Tazetdinova V.S., Popova S.A., Matafonova G.G., Batoev V.B. Piezo-Photocatalytic Degradation of Carbamazepine in Water Using ZnO Microparticles. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2025, 18(1), 112–122. EDN: VHRCZX



Пьезофотокаталитическая деструкция карбамазепина в воде с использованием микрочастиц ZnO

В. С. Тазетдинова^{а, б}, С. А. Попова^а,
Г. Г. Матафонова^а, В. Б. Батоев^а

^аБайкальский институт природопользования СО РАН
Российская Федерация, Улан-Удэ

^бИнститут естественных наук

Бурятский государственный университет имени Д. Банзарова
Российская Федерация, Улан-Удэ

Аннотация. Для снижения загрязнения природных вод фармацевтическими препаратами и их метаболитами необходима разработка эффективных экологобезопасных методов их окислительной деструкции. В данной работе изучена кинетика пьезофотокаталитической деструкции антиэпилептического средства карбамазепина в деионизированной и природной воде с применением высокочастотного ультразвука (УЗ, 1.7 МГц), ультрафиолетовых светодиодов (УФ, 365 нм) и микрочастиц ZnO. Установлено, что скорость деструкции возрастала в ряду: УЗ+ZnO < УФ+ZnO < УФ+УЗ+ZnO. Несмотря на ингибирующее влияние компонентов природной воды, в наиболее эффективной пьезофотокаталитической системе достигнута деструкция 89 % карбамазепина (95 % в деионизированной воде) после 10 мин облучения. Результаты исследования показали, что предлагаемый пьезофотокаталитический метод может быть применен для эффективного удаления фармацевтических загрязнителей из реальных водных матриц.

Ключевые слова: пьезофотокатализ, карбамазепин, ZnO, поверхностная природная вода, высокочастотный ультразвук, УФ светодиоды.

Благодарности. Работа выполнена в рамках государственного задания Федерального государственного бюджетного учреждения науки Байкальского института природопользования Сибирского отделения Российской академии наук (проект № 0273–2021–0006) с использованием оборудования ЦКП БИП СО РАН (Улан-Удэ).

Цитирование: Тазетдинова В. С., Попова С. А., Матафонова Г. Г., Батоев В. Б. Пьезофотокаталитическая деструкция карбамазепина в воде с использованием микрочастиц ZnO. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2025, 18(1). С. 112–122. EDN: VHRCZX

Введение

Развитие фармацевтической промышленности и глобальное потребление лекарственных препаратов приводит к загрязнению природных вод остаточными фармацевтическими препаратами и их метаболитами [1–3]. Среди таких препаратов антиэпилептическое средство карбамазепин (КБЗ, 5Н-дибенз[*b, f*]азепин-5-карбоксамид) входит в Перечень жизненно необходимых

и важнейших лекарственных препаратов для медицинского применения в РФ. КБЗ устойчив к биологическому и фотолитическому разложению и поступает в природные воды в составе недостаточно очищенных сточных вод. Концентрация КБЗ в речных водах может изменяться в пределах 139.8–972 нг/л с частотой обнаружения 65 % [3]. Известно, что при поступлении в водные экосистемы в составе очищенных сточных вод фармацевтические загрязнители проявляют токсичность для водной биоты. В частности, КБЗ негативно влияет на дыхательную систему моллюсков [4–5] и рыб [6], а также вызывает дисфункцию белков клеточной мембраны водоросли *Chlorococcum* sp. [7].

Для удаления таких веществ из природных и сточных вод одними из наиболее эффективных являются методы на основе усовершенствованных окислительных процессов (УОП). Их суть заключается в генерации в воде активных форм кислорода (АФК), таких как $\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{O}_2^-$, $\bullet\text{OON}$, и окислительной деструкции ими органических загрязнителей. Одним из современных УПО является пьезофотокатализ, в котором АФК образуются в воде при механическом (ультразвуковые волны (УЗ)) и световом воздействии (УФ) на полупроводниковый материал, обладающий пьезоэлектрическими свойствами (пьезофотокатализатор) [8].

Оксид цинка (ZnO) ($E_g=3.2$ эВ [9]) является наиболее распространенным пьезофотокатализатором в силу дешевизны и широкого применения в промышленности. Анализ литературы показал, что для пьезофотокаталитической деструкции фармацевтических веществ (диклофенака, салициловой кислоты и различных антибиотиков) с использованием ZnO и композитов на его основе ранее применялся низкочастотный ультразвук с частотой генерации ниже 100 кГц (в основном 20–40 кГц) [10–17]. Однако высокочастотный ультразвук (выше 100 кГц) является более эффективным в силу повышенной генерации радикалов [18, 19].

Целью настоящей работы явилось установление кинетических закономерностей пьезофотокаталитической деструкции фармзагрязнителя (на примере карбамазепина) с использованием микрочастиц ZnO (1 мкм), высокочастотного ультразвука (1.7 МГц) и УФ светодиодов (365 нм) в деионизированной и природной воде.

Экспериментальная часть

Навеску КБЗ (BidePharm, Китай) растворяли в деионизированной воде (рН 7.45, УЭП 18.2 мСм/см) и фильтрованной (0.45 мкм) природной воде для получения растворов с исходной концентрацией 20 мкмоль/л. Проба природной поверхностной воды отобрана в реке Селенге (главный приток оз. Байкал), определены ее основные гидрохимические показатели (табл. 1).

Эксперименты проводили в пьезофотореакторе, состоящем из УЗ излучателя, с частотой генерации 1.7 МГц (Thu UL 42 E, 20 Вт, Китай), и матрицы УФ светодиодов, излучающей при 365 нм (Yonton, модель YT-100WУФ370–0, 100 Вт, Китай) (рис. 1).

Водный раствор КБЗ (100 мл) помещали в реактор, вносили микрочастицы ZnO (Hebei Shengyin Packaging Material Co., Китай) с размером 1 мкм для достижения концентрации 0.1 г/л. Затем термостабилизированный раствор облучали УФ светодиодами и/или высокочастотным УЗ без и в присутствии катализатора. Интенсивность УФ излучения определена методом ферриоксалатной актинометрии и составила 28 мВт/см² [20]. Расчетная интенсивность ультразвука составила 0.2 Вт/см³.

Таблица 1. Гидрохимические показатели поверхностной природной воды

Table 1. Hydrochemical parameters of surface natural water

Определяемый показатель	Фактические данные, $X_{cp} \pm \Delta$	Определяемый показатель	Фактические данные, $X_{cp} \pm \Delta$
УЭП, мСм/см	261 ± 0.1	Нитраты (NO_3^-), мг/л	1.25 ± 0.16
РОУ, мг/л	4.11 ± 0.25	Аммоний (NH_4^+), мг/л	< 0.1
Гидрокарбонаты (HCO_3^-), мг/л	147.9 ± 17.7	Общее железо, мг/л	0.16 ± 0.03
Карбонаты (CO_3^{2-}), мг/л	< 6.0	Хлориды, мг/л	2.16 ± 0.28
Нитриты (NO_2^-), мг/л	< 0.1	Фосфаты, мг/л	< 0.1
ХПК, мг/л	< 4.0	Сульфаты, мг/л	20.76 ± 2.70

УЭП – удельная электропроводность, РОУ – растворенный органический углерод, ХПК – химическое потребление кислорода.

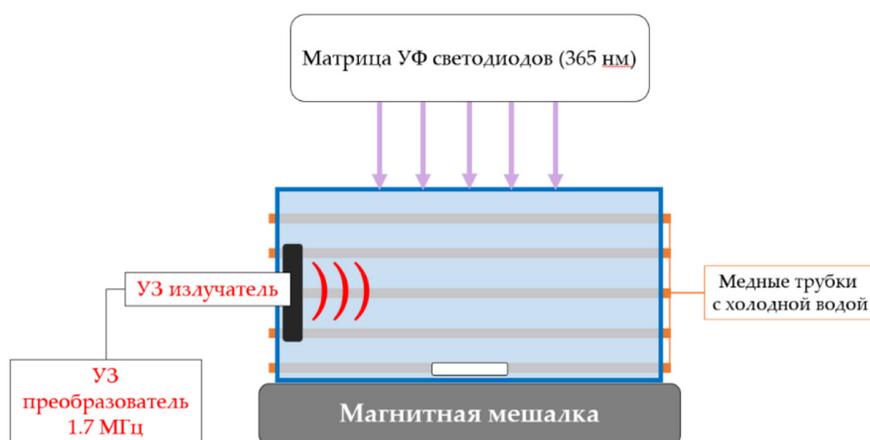


Рис. 1. Схема пьезофотокаталитического реактора

Fig. 1. A diagram of piezo-photoreactor

Эксперименты выполнены в следующих условиях: облучение только УФ или УЗ, облучение одновременно УФ и УЗ, фотокатализ (УФ+ZnO), пьезокатализ (УЗ+ZnO), пьезофотокатализ (УФ+УЗ+ZnO). Во время облучения из реактора отбирали пробы, центрифугировали при 4000 об/мин в течение 5 мин (в случае присутствия ZnO), и фильтровали через мембранные ПЭТФ фильтры (0.2 мкм, ЗАО «Владисарт»). Концентрацию КБЗ в фильтрате определяли методом ВЭЖХ-УФ на хроматографе Agilent 1260 Infinity с диодно-матричным детектором.

Кинетика деструкции КБЗ представлена в виде зависимостей соотношения остаточной и исходной концентрации (C/C_0) от продолжительности облучения (мин). Константу скорости деструкции псевдопервого порядка определяли по уравнению (1):

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C}{C_0} \quad (1)$$

Эффективность деструкции (ЭД) карбамазепина оценивали по изменению концентрации КБЗ по формуле (2):

$$\text{ЭД} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \% \quad (2)$$

где C_0 – начальная концентрация КБЗ, мкмоль/л, C_t – концентрация КБЗ в момент времени t , мкмоль/л.

Результаты и их обсуждение

Деструкция карбамазепина в деионизированной воде

Установлено, что КБЗ устойчив к УФ излучению при 365 нм и УЗ при данной интенсивности, а также к их совместному воздействию (УФ+УЗ) в течение 10 мин (рис. 2). ЭД после пьезокаталитической обработки (УЗ+ZnO) была относительно низкой (11 %). Фотокатализ (УФ+ZnO) являлся эффективным и обеспечил деструкцию 85 % КБЗ за 10 мин облучения. Максимальная скорость деструкции найдена в пьезофотокаталитической системе (УФ+УЗ+ZnO) (табл. 2), в которой достигнуто разложение 95 % КБЗ.

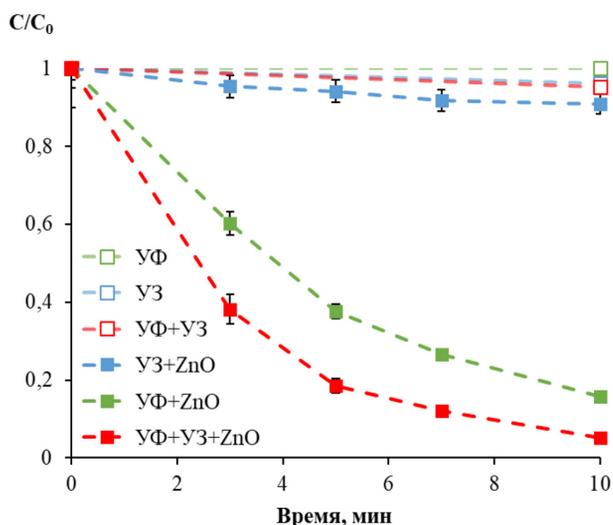


Рис. 2. Кинетика деструкции карбамазепина в деионизированной воде. $[\text{КБЗ}]_0 = 20$ мкмоль/л, $[\text{ZnO}]_0 = 0.1$ г/л, $\text{pH}_0 = 7.45 \pm 0.1$

Fig. 2. Kinetics of carbamazepine destruction in deionized water. $[\text{CBZ}]_0 = 20$ μM , $[\text{ZnO}]_0 = 0.1$ g/L, $\text{pH}_0 = 7.45 \pm 0.1$

Таблица 2. Константы скорости деструкции карбамазепина в окислительных системах на основе ZnO в деионизированной и природной воде ($R^2 > 0.99$)

Table 2. The rate constants of carbamazepine destruction in ZnO-based oxidation systems in deionized and natural water ($R^2 > 0.99$)

Водная матрица	УЗ + ZnO		УФ + ZnO		УФ + УЗ + ZnO	
	k , мин ⁻¹	$t_{1/2}$, мин ⁻¹	k , мин ⁻¹	$t_{1/2}$, мин ⁻¹	k , мин ⁻¹	$t_{1/2}$, мин ⁻¹
Деионизированная вода	н/о	н/о	0.1865	3.83	0.3047	5.97
Природная вода	н/о	н/о	0.1045	2.47	0.2145	3.56

н/о – не определено.

Пьезофотокатализ при наших экспериментальных условиях (1.7 МГц+365 нм+ZnO) более эффективен для деструкции карбамазепина, чем с использованием низкочастотного УЗ (20, 40 кГц) и других модифицированных пьезофотокатализаторов, активных в видимой области спектра (табл. 3).

Таблица 3. Эффективность деструкции (ЭД) карбамазепина в модельных водных растворах с применением различных катализаторов

Table 3. The effectiveness of carbamazepine destruction in model aqueous solutions using different catalysts

Пьезофотокатализатор, концентрация	[КБЗ] ₀ , мг/л	Частота УЗ, кГц	Источник излучения УФ или видимого диапазона	ЭД, %	Ссылка
Ag/AgCl/BiVO ₄ 1 г/л	10	20 850	LED 445 нм 531.5 нм	65.42 % 89.5 % за 60 мин	[21]
La-BiFeO ₃ 0.2 г/л	5	40	Ксеноновая лампа	94.5 % за 30 мин	[22]
Au-BiOBr 1 г/л	5	40	Ксеноновая лампа	95.8 % за 30 мин	[23]
ZnAl-U (двойной гидроксид) 1 г/л	5	40	Ксеноновая лампа	95.8 % за 30 мин	[24]
α-SnWO ₄ /ZnO α-SnWO ₄ ZnO 1 г/л	10	40	Ксеноновая лампа	90.6 % 39.7 % 19 % за 120 мин	[25]
ZnO 0.1 г/л	4.72	1700	LED 365 нм	95 % за 10 мин	Настоящая работа

Высокочастотный УЗ (850 кГц) также был более эффективен, чем низкочастотный (20 кГц) при пьезофотокаталитической деструкции КБЗ с катализатором Ag/AgCl/BiVO₄ [21]. Отметим, что используемая нами исходная концентрация катализатора на порядок ниже, чем в предыдущих исследованиях.

Деструкция карбамазепина в природной воде

Для оценки практического применения пьезофотокатализа в водоочистке необходимо исследовать влияние компонентов реальной матрицы (неорганических анионов, природного органического вещества) на эффективность деструкции фармзагрязнителей. Как и в деионизированной воде, КБЗ не разлагался при облучении УЗ, УФ, при совместном облучении УФ и УЗ, а также в пьезокаталитической системе (УЗ+ZnO). Фото- и пьезофотокатализ оставались наиболее эффективными, обеспечивая деструкцию 65 и 89 % КБЗ соответственно (рис. 3).

По сравнению с деионизированной водой найденные константы скорости деструкции были ниже для фотокатализа и пьезофотокатализа в 1.7 и 1.4 раза соответственно (табл. 2). Это обусловлено тем, что компоненты водной матрицы (гидрокарбонаты, сульфаты, хлориды,

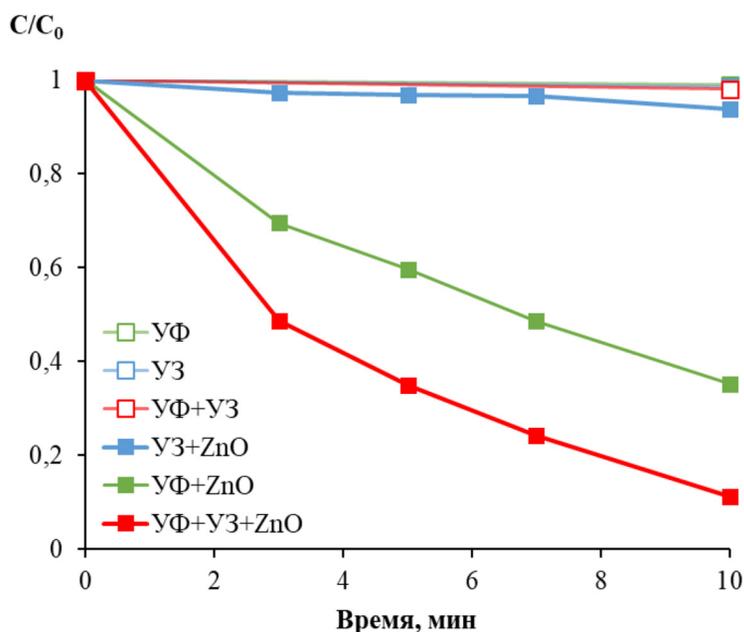
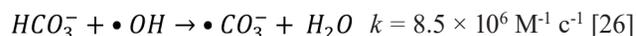


Рис. 3. Кинетика деструкции карбамазепина в природной воде. $[КБЗ]_0=20$ мкмоль/л, $[ZnO]_0=0.1$ г/л, $pH_0=8.1 \pm 0.1$

Fig. 3. Kinetics of carbamazepine destruction in natural water. $[CBZ]_0=20$ μ M, $[ZnO]_0=0.1$ g/L, $pH_0=8.1 \pm 0.1$

природное органическое вещество (ПОВ) также реагируют с $\bullet OH$, снижая их концентрацию и скорость деструкции КБЗ:



Исходя из исходных концентраций анионов в природной воде, основной вклад в ингибирующий эффект вносят гидрокарбонат и сульфат-ионы (табл. 1). Тем не менее по ЭД степень ингибирования составила 6 %. Невысокая степень ингибирования деструкции КБЗ по ЭД (5.9 %) в природной (речной) воде также найдена ранее в системе с низкочастотным УЗ и пьезофотокатализатором ZnAl-U [24], в которой достигнуто разложение 89.9 % КБЗ за 30 мин облучения. В данной работе пьезофотокатализ является более эффективным для очистки природной воды от КБЗ при той же исходной концентрации (ЭД = 89 % за 10 мин обработки).

Установлено, что вклад ультразвука является значимым для деструкции КБЗ в природной воде ($k_{УФ+УЗ+ZnO} > k_{УФ+ZnO}$). Так, константа скорости пьезофотокаталитической деструкции в 2 раза выше, чем при фотокаталитической деструкции, тогда как в деионизированной воде вклад ультразвука ниже (табл. 2). Это обусловлено тем, что присут-

ствующие в воде взвешенные частицы поглощают и рассеивают часть УФ излучения, тогда как ультразвуковые волны поглощаются меньше и их вклад более выражен. Кроме того, ультразвук также пролонгирует каталитическую активность посредством очистки поверхности катализатора.

В пьезофотокатализе зачастую проявляется синергический эффект, который обеспечивает более высокую эффективность совместного процесса, чем сумма индивидуальных процессов. Как известно, синергию между пьезо- и фотокаталитическими процессами можно оценить с помощью синергического коэффициента (СК) по ЭД [30] (3):

$$СК = \frac{\%ЭД_{УФ+УЗ+Катализатор}}{\%ЭД_{УФ+Катализатор} + \%ЭД_{УЗ+Катализатор}} \quad (3)$$

СК в деионизированной и природной воде составил 1.0 и 1.2, что указывает на аддитивный (=1) и синергический (>1) эффект соответственно. Это согласуется с литературными данными о пьезофотокаталитической деструкции других загрязнителей. Близкое значение СК (1.25) также найдено ранее для деструкции фенола в дистиллированной воде с использованием 40 кГц и ртутной лампы среднего давления [31]. Для деструкции КБЗ с использованием высокочастотного ультразвука 850 кГц в присутствии катализатора Ag/AgCl/BiVO₄ найден аддитивный эффект [21]. Тот же эффект выявлен для деструкции диклофенака и норфлуразона с использованием Fe-ZnO и Au-ZnO соответственно [32, 33]. Синергический эффект наблюдался после облучения офлоксацина УЗ с частотой 20 кГц и УФ светом в диапазоне 350–400 нм [34]. В других исследованиях пьезофотокаталитической деструкции фармзагрязнителей также найдены относительно низкие величины СК: 0.7–1.7 [30], 1–1.5 [17] и 1.0449 [16].

Заключение

Пьезофотокаталитический метод на основе высокочастотного ультразвука, УФ светодиодов и микрочастиц ZnO является наиболее эффективным для деструкции карбамазепина как в деионизированной, так и в природной поверхностной воде. При этом вклад ультразвука при обработке природной воды выше, чем в деионизированной воде. Полученные результаты свидетельствуют о возможности практического применения пьезофотокаталитического метода доочистки природных и сточных вод от органических фармзагрязнителей.

Список литературы / References

- [1] Wilkinson J.L., Boxall A.B.A., Kolpin D.W., Leung K.M.Y., Lai R.W.S., Galbán-Malagón C., Adell A.D., Mondon J., Metian, M., Marchant R.A. et al. Pharmaceutical pollution of the world's rivers. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 2022. 119. e2113947119.
- [2] Li Z., Li J., Hu Y., Yan Y., Tang S., Ma R., Li L. Evaluation of pharmaceutical consumption between urban and suburban catchments in China by wastewater-based epidemiology. *Environmental Research* 2024. 250. 118544.
- [3] Pang L., He K., Zhang Y., Li P., Lin Y., Yue J. Predicting environmental risks of pharmaceutical residues by wastewater surveillance: An analysis based on pharmaceutical sales and their excretion data. *Science of the Total Environment* 2024. 916. 170204.

- [4] Trombini C., Hampel M., Blasco J. Assessing the effect of human pharmaceuticals (carbamazepine, diclofenac and ibuprofen) on the marine clam *Ruditapes philippinarum*: An integrative and multibiomarker approach. *Aquatic Toxicology* 2019. 208. 146–156.
- [5] Dumas T., Gomez E., Boccard J., Ramirez G., Armengaud J., Escande A., Mathieu O., Fenet H., Courant F. Mixture effects of pharmaceuticals carbamazepine, diclofenac and venlafaxine on *Mytilus galloprovincialis* mussel probed by metabolomics and proteogenomics combined approach. *Science of the Total Environment* 2024. 907. 168015.
- [6] Brandhof E.-J., Montforts M. Fish embryo toxicity of carbamazepine, diclofenac and metoprolol. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 2010. 73. 1862–1866.
- [7] Xin X., Huang G., Liu X., An C., Yao Y., Weger H., Zhang P., Chen X. Molecular toxicity of triclosan and carbamazepine to green algae *Chlorococum* sp.: A single cell view using synchrotron-based Fourier transform infrared spectromicroscopy. *Environmental Pollution* 2017. 226. 12–20.
- [8] Bao Y., Xiao K., Yue S., Zhang M., Du X., Wang J., Oh W.-D., Zhou Y., Zhan S. Wastewater decontamination via piezoelectric based technologies: Materials design, applications and prospects. *Surfaces and Interfaces* 2023. 40. 103107.
- [9] Li Y., Ding C., Liu Y., Li Y., Lu A., Wang C., Ding H. Visible light photocatalysis of natural semiconducting minerals. *Green Chemistry and Sustainable Technology* 2017. 17–39.
- [10] Bembibre A. Benamara M., Hjiri M., Gómez E., Alamri H.R., Dhahri R., Serrá A. Visible-light driven sonophotocatalytic removal of tetracycline using Ca-doped ZnO nanoparticles. *Chemical Engineering Journal* 2022. 427. 132006.
- [11] Khitab F., Shah J., Rasul J.M. Systematic assessment of visible light driven photocatalysts for the removal of cefixime in aqueous solution sonophotocatalytically. *Journal of Environmental Analytical Chemistry* 2022. 104(4). 793–812.
- [12] Liu J., Chen J., Wu Z., Zhu K., Wang J., Li Z., Tai G., Liu X., Lu S. Enhanced visible-light photocatalytic performances of ZnO through loading AgI and coupling piezo-photocatalysis. *Journal of Alloys and Compounds* 2021. 852. 156848.
- [13] Meroni D., Bianchi C.L., Boffito D.C., Cerrato G., Bruni A., Sartirana M., Falletta E. Piezo-enhanced photocatalytic diclofenac mineralization over ZnO. *Ultrasonics Sonochemistry* 2021. 75. 105615.
- [14] Moradi S., Sobhghol S.A., Hayati F., Isari A.A., Kakavandi B., Bashardoust P., Anvaripour B. Performance and reaction mechanism of MgO/ZnO/Graphene ternary nanocomposite in coupling with LED and ultrasound waves for the degradation of sulfamethoxazole and pharmaceutical wastewater. *Separation and Purification Technology* 2020. 251. 117373.
- [15] Almasi A., Mohammadi M., Baniamerian F., Berizi Z., Almasi M.H., Pariz Z. Modeling of antibiotic degradation in sonophotocatalytic process, increasing biodegradability and process optimization by response surface methodology (RSM). *International Journal of Environmental Science and Technology* 2019. 16. 8437–8448.
- [16] Almasi A., Mohammadi M., Shamsi K., Mohammadi S., Saeidimoghadam Z. Sonolytic and photocatalytic (sonophotocatalytic) removal of cephalexin from aqueous solution: Process optimization using response surface methodology (RSM). *Desalination and Water Treatment* 2017. 85. 256–263.
- [17] Fatimah I., Pradita R.Y., Nurfalinda A. Study on ZnO catalytic activity in salicylic acid degradation by sonophotocatalysis. *Chemical Engineering Transactions* 2017. 56. 1651–1656.

[18] Matafonova G., Batoev V. Review on low- and high-frequency sonolytic, sonophotolytic and sonophotochemical processes for inactivating pathogenic microorganisms in aqueous media. *Water Research* 2019. 166. 115085.

[19] Laurenti M., Garino N., Canavese G., Simelys H., Valentina C. Piezo- and photocatalytic activity of ferroelectric ZnO: Sb thin films for the efficient degradation of Rhodamine- β dye pollutant. *Applied Materials & Interfaces* 2020. 12. 25798–25808.

[20] Popova S., Tsender I., Garkusheva N., Beck S.E., Matafonova G., Batoev V. Evaluating (sono)-photo-Fenton-like processes with high-frequency ultrasound and UVA LEDs for degradation of organic micropollutants and inactivation of bacteria separately and simultaneously. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2021. 9. 105249.

[21] Yentür G., Dükkancı M. Synergistic effect of sonication on photocatalytic oxidation of pharmaceutical drug carbamazepine. *Ultrasonics Sonochemistry* 2021. 78. 105749.

[22] Lan S., Yu C., Sun F., Chen Y., Chen D., Mai W., Zhu M. Tuning piezoelectric driven photocatalysis by La-doped magnetic BiFeO₃-based multiferroics for water purification. *Nano Energy* 2022. 93. 106792.

[23] Hu J., Chen Y., Zhou Y., Zeng L., Huang Y., Lan S., Zhu M. Piezo-enhanced charge carrier separation over plasmonic Au-BiOBr for piezo-photocatalytic carbamazepine removal. *Applied Catalysis B: Environmental* 2022. 311. 121369.

[24] Hu J., Yu c., Li C., Lan S., Zeng L., Zhu M. Thickness-dependent piezo-photo-responsive behavior of ZnAl-layered double hydroxide for wastewater remediation. *Nano Energy* 2022. 101. 107583.

[25] Zhou X., Liu Y., Miao Y., He W., Pan Y., Li A. J., Qin J., Li H., Yin R., Qiu R. Coupled radical and nonradical activation of peroxymonosulfate by the piezo-photocatalytic effect of α -SnWO₄/ZnO heterojunction to boost the degradation and detoxification of carbamazepine. *Separation and Purification Technology* 2023. 323. 124410.

[26] Buxton G.V., Elliot A. J. Rate constant for reaction of hydroxyl radicals with bicarbonate ions. *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation – Part C: Radiation Physics and Chemistry* 1986. 27. 241–243.

[27] Grčić I., Vujević D., Koprivanac N. Modeling the mineralization and discoloration in colored systems by (US)Fe²⁺/H₂O₂/S₂O₈²⁻ processes: A proposed degradation pathway. *Chemical Engineering Journal* 2010. 157. 35–44.

[28] Buxton G.V., Greenstock C.L., Helman W.P., Ross A. B. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (\cdot OH/ \cdot O⁻) in aqueous solution. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 1988. 17. 513–886.

[29] Shah N.S., He X., Khan H. M., Khan J. A., O’Shea K.E., Boccelli D.L., Dionysiou D. D. Efficient removal of endosulfan from aqueous solution by UV-C/peroxides: A comparative study. *Journal of Hazardous Materials* 2013. 263. 584–592.

[30] Liu P., Wu Z., Abramova A. V., Cravotto G. Sonochemical processes for the degradation of antibiotics in aqueous solutions: A review. *Ultrasonics Sonochemistry* 2021. 74. 105566.

[31] Anju S.G., Yesodharan S., Yesodharan E.P. Zinc oxide mediated sonophotocatalytic degradation of phenol in water. *Chemical Engineering Journal* 2012. 189–190. 84–93.

[32] Madhavan J., Sathish Kumar P.S., Anandan S., Zhou M., Grieser F., Ashokkumar M. Ultrasound assisted photocatalytic degradation of diclofenac in an aqueous environment. *Chemosphere* 2010. 80. 747–752.

[33] Sathishkumar P., Mangalaraja R.V., Rozas O., Vergara C., Mansilla H.D., Gracia-Pinilla M.A., Anandan S. Sonophotocatalytic mineralization of norflurazon in aqueous environment. *Chemosphere* 2016. 146. 216–225.

[34] Hapeshi E., Fotiou I., Fatta-Kassinos D. Sonophotocatalytic treatment of ofloxacin in secondary treated effluent and elucidation of its transformation products. *Chemical Engineering Journal* 2013. 224. 96–105.