DOI: https://doi.org/10.26620/uniminuto.inventum.21.42.2026. ISSN 1909-2520 (Impreso), ISSN 2590-8219 (En línea)

Análisis de la disminución de concentración de diclofenaco en solución acuosa empleando ozono intensificado por cavitación hidrodinámica

Samantha Vélez García[1], Yarid Sierra Dueñas[1], Cristhian Rafael Pérez Moreno[1], Rafael Nikolay Agudelo Valencia[1], Salvador Vargas Díaz[1], Gabriel de Jesús Camargo Vargas[1]

samantha-velezg@unilibre.edu.co[1]
yarid-sierrad@unilibre.edu.co[1]
cristhianr-perezm@unilibre.edu.co[1]
rafaeln.agudelov@unilibre.edu.co
salvador.vargas@unilibre.edu.co[1]
gabriel.camargov@unilibree.du.co[1]

Resumen

Fue analizado un sistema de cavitación hidrodinámica para intensificar la ozonización de diclofenaco presente en solución acuosa, se empleó un generador de ozono con capacidad para producir $5\frac{g\ de\ O_3}{h}$, la cavitación hidrodinámica fue inducida a través de un tubo Venturi conectado a la salida de una bomba con 745.7 W de potencia y una presión de descarga de 0.41 MPa, el caudal impulsado por la bomba fue de $0.0005\frac{m^3}{s}$, el sistema fue operado en recirculación completa. Se empleo un diseño experimental central compuesto para determinar el efecto del pH inicial de la solución (4 y 7) y la concentración inicial de diclofenaco $\left(5\frac{mg}{L}\text{ y }10\frac{mg}{L}\right)$.

Los resultados experimentales fueron analizados a través del análisis de varianza y se determinó que las variables experimentales y sus interacciones hasta el segundo orden tiene efecto sobre la variable de respuesta, que en este caso fue el porcentaje de remoción de diclofenaco. La metodología de superficie de respuesta fue aplicada para determinar las condiciones que permiten alcanzar el mayor porcentaje de remoción 40 % para pH y concentración inicial de diclofenaco de 4 y $5\frac{mg}{L}$ respectivamente. En cada uno de los experimentos el número de cavitación fue de 0.797, el cual confirma la formación de cavidades en el seno del líquido, el tiempo de reacción en cada uno de los experimentos fue de 0.5 h. La efectividad del proceso a las condiciones encontradas se deben principalmente a que el diclofenaco se encuentra en su forma no ionizada, este hidrofobicidad hace que se acumule en la interface de las cavidades formadas en la garganta del Venturi y se atacado por los radicales OH que se forman al colapsar estas cavidades, por otra parte, el efecto intensificador de la cavitación hidrodinámica en la ozonización se puede atribuir a la mejora en la transferencia de masa de ozono al agua por la turbulencia en la garganta del Venturi y la descomposición de ozono para formar radicales OH en el medio.

Palabras clave: diclofenaco. cavitación hidrodinámica. ozono. oxidación avanzada.

Abstract

A hydrodynamic cavitation system was analyzed to intensify the ozonation of diclofenac present in aqueous solution, an ozone generator with a capacity to produce $5\frac{g\ de\ O_3}{h}$ was used, hydrodynamic cavitation was induced through a Venturi tube connected to the outlet of a pump with 745.7 W of power and discharge pressure of 0.41 MPa, the flow rate driven by the pump was $0.0005\frac{m^3}{s}$, the system was operated in complete recirculation. A central composite experimental design was used to determine the effect of the initial pH of the solution (4 and 7) and the initial concentration of diclofenac $\left(5\frac{mg}{L}\text{ y }10\frac{mg}{L}\right)$.

The experimental results were analyzed through the analysis of variance and determined that the experimental variables and their interactions up to the second order affect the response variable, which in this case was the percentage of diclofenac removal. The response surface methodology was applied to determine the conditions that allow it to reach the highest rate of removal 40% for pH and initial concentration of diclofenac of 4 and $5\frac{mg}{L}$ respectively. In each of the experiments, the cavitation number was 0.797, which confirms the formation of cavities within the liquid, the reaction time in each of the experiments was 0.5 h. The effectiveness of the process under the conditions found is mainly because diclofenac is in its non-ionized form, this hydrophobicity causes it to accumulate at the interface of the cavities formed in the Venturi throat and is attacked by the OH radicals that are formed when these cavities collapse, on the other hand, the intensifying effect of hydrodynamic cavitation on ozonation can be attributed to the improvement in the mass transfer of ozone to water by the turbulence in the Venturi throat and the decomposition of ozone to form OH radicals in the medium.

Keywords: diclofenac. hydrodynamic cavitation. ozone. advanced oxidation.

Introducción

En las últimas décadas la contaminación de las aguas superficiales y subterráneas por causa de la descarga de compuestos farmacéuticos ha cobrado relevancia, no solo en términos ambientales, también desde una perspectiva de salud pública. Los contaminantes de origen farmacéutico y otros provenientes de productos para el cuidado personal son clasificados actualmente como contaminantes emergentes (CE) [1]. Entre estos contaminantes. el diclofenaco (DCF) se ha posicionado como uno de los fármacos de mayor preocupación debido a su amplio uso en medicina humana y veterinaria [2]. El DCF es un antiinflamatorio no esteroideo utilizado para el tratamiento del dolor y la inflamación [3], cuenta con un consumo global anual estimado en más de 1000 toneladas [4] y, un promedio de dosis orales del 65 % de la producción [2]. Después de la ingestión del DCF, el 40 % es excretado a través de la orina y finalmente se descarga en las aguas residuales municipales [5]. Una vez en el agua, el DCF puede tener efectos negativos sobre el hígado, riñones y branquias de peces, así como también puede ocasionar posibles alteraciones endocrinas que afecten la reproducción de los peces [6]. A pesar de los efectos que puede tener la presencia de DCF sobre la fauna acuática, microorganismos y la salud de los seres humanos, no existen regulaciones que limiten su presencia en las descargas de aguas residuales y en los cuerpos de agua.

El reto de eliminar este tipo de contaminantes ha llevado a la investigación y desarrollo de tecnologías avanzadas para el tratamiento de aguas residuales. La eliminación de contaminantes emergentes frecuentemente es estudiada a través de distintas técnicas como la biodegradación en reactores de lecho fluidizado [5], reactores de lodos activos [7], fitorremediación [8,9], biosorción [10], tratamiento electroquímico [11], nano filtración [12], técnicas de oxidación avanzada entre las cuales se pueden mencionar la fotocatálisis [13], el uso del reactivo de fentón [14], proceso fotoFenton [15], degradación sono fotocatalítica [16], entre otras; además de las técnicas mencionadas, la cavitación hidrodinámica (CH) se presenta como una opción para la oxidación de contaminantes recalcitrantes. La CH es un fenómeno en el cual se crean burbujas de vapor de agua en el seno del líquido a través, de una disminución repentina de la presión local del fluido, estas burbujas crecen y finalmente colapsan violentamente, hecho que ocasiona temperaturas y presiones extremas al interior de las burbujas o cavidades, con lo cual se favorece la descomposición de contaminantes al interior de las burbujas y la formación de radicales cuando estas colapsan [17]. La efectividad de la CH puede ser incrementada por la adición de sustancias que intensifiquen el proceso, por ejemplo. peróxido de hidrógeno y ozono, pues todos estos tienen un

mecanismo de acción similar [18], que son, la formación de radicales OH y su posterior acción sobre los contaminantes. El uso de ozono tiene como principales ventajas su producción in situ. su alto poder oxidante y la poco probable formación de contaminación secundaria [19].

El objetivo de este estudio es evaluar la eficiencia de la cavitación hidrodinámica intensificada con ozono para la remoción de DCF en solución acuosa. Se exploraron variables experimentales como el pH inicial de la solución y la concentración inicial de DCF en la solución acuosa, para determinar si estas variables influyen sobre la efectividad de remoción y también determinar las condiciones más favorables para el proceso en términos de las variables experimentales, para lo cual se empleó como variable de respuesta el porcentaje de remoción de DCF.

Materiales y Métodos

El DCF 99 % de pureza fue suministrado por una empresa farmacéutica local, el agua para las diluciones fue obtenida en un purificador de agua ELGA PURELAB, el cual suministra agua con conductividad eléctrica menor que $0.2\ \frac{\mu S}{cm}$. Las variables o factores experimentales seleccionados fueron el pH inicial de la solución (4 y 7) y la concentración inicial de DCF en la solución ($5\ \frac{mg}{L}$ y $10\ \frac{mg}{L}$), con base en estas variables se planteó un diseño experimental de tipo central compuesto con cinco réplicas del punto central, para un total de 13 experimentos. Se empleó el análisis de varianza (ANOVA) para determinar el efecto de los factores y sus interacciones sobre la variable de respuesta [20], la cual fue el porcentaje de disminución de concentración de DCF y carbono orgánico total (COT) en la solución después del tratamiento. Una vez realizados los ensayos, se determinaron las condiciones experimentales más favorables para el proceso y se realizaron experimentos bajo las condiciones encontradas experimentales optimas, pero para cada técnica por separado, a fin de determinar si en realidad el proceso combinado o intensificado es más eficiente que las técnicas aplicadas por separado. Cada uno de los ensayos fue realizado por un periodo de 30 minutos y se empleó un generador de ozono con capacidad de producir $5\ \frac{g\ de\ O_3}{h}$. el dispositivo para lograr la cavitación hidrodinámica fue un tubo Venturi en el cual el diámetro de flujo disminuye de 0.0254 m a 0.00635 m. La bomba con la cual fue recirculada el agua al tanque de almacenamiento contó con 745.7 W de potencia y una presión de descarga de 0.441 MPa. La concentración de DCF fue determinada por espectrofotometría UV, para una longitud de onda de 276 nm [21] el análisis de COT fue llevado a cabo en un TOC-L Shimadzu. El pH inicial de las soluciones fue ajustado con NaOH (0.1 M) y HCl (0.1 M) según fuera necesario, el pH fue medido con un potenciómetro Metrohm 781 pH/Ion Meter. El ozono fue suministrado con la ayuda de un difusor poroso con tamaño de burbuja de 0.1 mm, ubicado cerca del punto de succión de la bomba, de manera que el gas fuese arrastrado por el fluido y transportado a través de todo el sistema. El volumen de solución acuosa tratada en cada uno de los ensayos fue de 0.005 m^3 y el diámetro de la tubería de succión y la manguera de descarga fue 0.0254 m. En la figura 1 se presenta una fotografía del reactor de cavitación hidrodinámica empleado para la realización de todos los ensayos.



Figura 1. Fotografía del reactor de cavitación hidrodinámica

En los procesos de CH el número de cavitación (σ) se emplea para determinar si la formación de cavidades toma lugar en el punto de reducción de área. El cálculo del número de

cavitación en el reactor se hizo con la ecuación 1.

$$\sigma = \frac{P_2 - P_v}{0.5 * \rho * {v_g}^2} \quad (1)$$

En la ecuación anterior σ es el número de cavitación (adimensional). P_2 es la presión aguas abajo del punto de reducción de área (Pa). P_v es la presión de vapor del agua (Pa). ρ es la densidad del agua $\left(\frac{kg}{m^3}\right)$ y v_g es la velocidad del agua en la garganta del Venturi $\left(\frac{m}{s}\right)$, es decir, el punto de disminución de área. Los valores de σ menores que 1 confirman la formación de cavidades en el fluido [22], los valores de σ cercanos a cero señalan que el fenómeno de cavitación ocurre en lo que se conoce por super cavitación de manera que la excesiva cantidad de cavidades formadas disminuye la efectividad del proceso [23]. Otro parámetro que se debe considerar es el número de ciclos de cavitación, el cual corresponde al número de veces que el agua pasa a través del punto de cavitación y por lo tanto el número de veces que es cavitado el fluido, este parámetro se determinó a partir de la ecuación 2.

$$N_c = \frac{Q * t}{V} \quad (2)$$

Donde Q es el caudal que fluye en el reactor $\left(\frac{m^3}{s}\right)$. t el tiempo de reacción (s) y V el volumen de agua en el reactor (m^3). La variable de respuesta. porcentaje de remoción fue calculado con la expresión 3.

$$\%\ de\ remoción = \frac{C_o - C_f}{C_o} * 100 \quad (3)$$

En esta ecuación C_0 y C_f representan la concentración inicial y final de DCF respectivamente.

Resultados y análisis

El caudal impulsado por la bomba en cada uno de los ensayos fue de $0.0005 \frac{m^3}{s}$, a partir de este valor se calculó el número de cavitación ($\sigma = 0.797$), el cual indica que la formación de cavidades de vapor de agua en el líquido fue un hecho y, además, se determinó que el líquido fue sometido a un total de 360 ciclos de cavitación. En la tabla 1 son presentados los resultados experimentales.

Tabla 1. Resultados de los ensayos realizados.

pH inicial de la solución acuosa	Concentración inicial de DCF $\left(\frac{mg}{L}\right)$	Porcentaje de remoción de DCF
5.50	7.50	21.60
5.50	3.96	28.11
7.62	7.50	9.73
4.00	5.00	41.00
5.50	7.50	21.86
5.50	7.50	21.46
7.00	10.00	8.50
7.00	5.00	13.80
5.50	7.50	22.00
5.50	11.04	8.87
3.38	7.50	35.33
4.00	10.00	18.50
5.50	7.50	21.73

De acuerdo con los resultados experimentales se observa que el pH y concentración iniciales de la solución influyen sobre el porcentaje de remoción de DCF. Para pH ácido (menor de 5) se logró una mayor degradación de DCF, con eficiencias de remoción que superaron el 35%. Por el contrario. las soluciones con pH neutro o básico mostraron menor alcance en la eliminación del contaminante. En ninguno de los ensayos realizados se observó disminución de la concentración de COT. lo cual indica que la molécula posiblemente se fracciona, pero no se mineraliza completamente y por ese motivo no existe una disminución apreciable de COT en la solución acuosa. El ANOVA realizado a los datos experimentales se presenta en la tabla

2, el objeto de este análisis fue determinar estadísticamente si las variables experimentales influyen en el alcance de la degradación de DCF y confirmar lo observado en la tabla de resultados.

Tabla 2. ANOVA y resultados estadísticos para la remoción de DCF como variable de respuesta.

Fuente	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados medios	Valor F	Valor p	
Modelo	1146.76	5	229.35	4526.71	< 0.0001	significativo
A-pH inicial	673.52	1	673.52	13293.17	< 0.0001	
B-[DCF] inicial	378.15	1	378.15	7463.53	< 0.0001	
AB	73.96	1	73.96	1459.75	< 0.0001	
A^2	1.03	1	1.03	20.25	0.0028	
B^2	18.61	1	18.61	367.28	< 0.0001	
Residual	0.3547	7	0.0507			
Falta de ajuste	0.1769	3	0.0590	1.33	0.3829	No significativo
Error Puro	0.1778	4	0.0444			
Cor Total	1147.11	12				
R^2	0.9997					
R^2 ajustado	0.9995					

De los resultados obtenidos en el ANOVA, se confirma que las dos variables o factores experimentales tiene efecto sobre la variable de respuesta, así como también sus interacciones. Por otra parte, el ajuste de los datos a la superficie de respuesta (SDR) presenta un alto grado de correlación (R^2 = 0.9997) de manera que, desde el punto de vista estadístico, la SDR describe de forma acertada los resultados y permite realizar predicciones del proceso dentro del rango de variables estudiadas. La superficie de respuesta obtenida al correlacionar los resultados experimentales aparece en la figura 1, en esta se aprecia que la mayor remoción toma lugar a pH inicial de la solución igual a 4 y una concentración inicial de DCF de 5 $\frac{mg}{L}$.

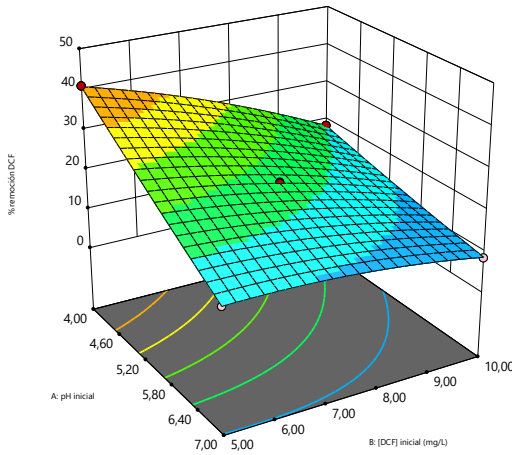

Figura 2. Superficie de respuesta para los resultados experimentales obtenidos.

El máximo porcentaje de remoción o disminución de concentración de DCF fue del 41 %, un valor que puede ser considerado satisfactorio para un tiempo de retención de 30 min. En la SDR se observa que las condiciones más favorables para el proceso fueron pH bajo y baja concentración de contaminante. Desde el punto de vista de la CH, las condiciones fuertemente acidas favorecen la generación de radicales OH por causa de la descomposición del peróxido de hidrógeno generado in situ y, se dificulta la recombinación de estos radicales, por otra parte, la capacidad de oxidación de los radicales es mayor en condiciones acidas [24]. Con relación al DCF. su pKa es 4. de manera que el compuesto para este valor de pH permanece principalmente en su forma molecular [6]. este carácter hidrofóbico causa que el DCF se acumule en la superficie de las cavidades o burbujas y pueda reaccionar con mayor facilidad con los radicales formados durante el colapso de las cavidades; por su parte la hidrofobicidad del DCF a pH bajo. puede favorecer que el ozono reaccione de manera directa con el DCF, con lo cual se aumenta el alcance en la eficacia del proceso de degradación. Los ensayos realizados de manera separada, es decir, solo CH y solamente adición de ozono presentaron porcentajes de remoción de DCF menores del 5 % y del 7% en experimentos realizados en las condiciones de mayor remoción encontradas en los resultados del diseño experimental.

Con respecto al ozono, este compuesto es ampliamente utilizado en el tratamiento de aguas residuales debido a que tiene la capacidad de oxidar diferentes contaminantes orgánicos gracias a su alto potencial oxidante que es de 2.08 eV [17], pero su uso tiene limitaciones de transferencia de masa hacia las soluciones acuosas, al combinar la CH con ozono se logra disminuir esta limitación debido a la alta turbulencia creada en el fluido por el fenómeno de CH. Por otra parte, el efecto intensificador del uso de las dos técnicas de manera simultánea puede ser por causa de la descomposición del ozono a oxígeno atómico en presencia de CH, para formar radicales OH, además de la reacción directa del ozono en contacto con la interfase del líquido en la cual debido a su hidrofobicidad se acumula el DCF. Se sabe que la efectividad del ozono es afectada por el pH de la solución, a pH alcalino, ocurre la descomposición del ozono para formar radicales OH [25], los cuales tiene un potencial oxidante de 2.8 eV, valor superior al del ozono, estos radicales son poco selectivos y por lo tanto actúan de forma efectiva sobre los contaminantes presentes en solución [26], por otro lado a pH bajo, menor que su pKa que tiene un valor de 4.8 [27], el ozono actúa de manera directa en la descomposición o transformación de los contaminantes presentes en la solución y tiende a reaccionar con grupos funcionales presentes en la molécula contaminante (aminas, grupos aromáticos activos y otros) [2] dando lugar a la ruptura de enlaces en la molécula, con lo cual las condiciones primigenias del contaminantes varían y su concentración disminuye. En el presente caso, el pH de la solución que permitió alcanzar la mayor remoción fue 4, un valor menor que su pKa y para el cual el ozono actúa de manera directa, pero debido al efecto de la CH se puede descomponer para formar radicales OH e incrementar la efectividad del proceso estudiado. En cuanto a la concentración de DCF en la solución, el sistema presento siempre las mismas condiciones, de manera que la cantidad de ozono dosificado y la generación de radicales OH por causa de la CH hidrodinámica fueron

constantes, es decir, número de cavitación y ciclos de cavitación, por lo tanto, cuando la concentración de DCF es baja la relación entre agentes oxidantes y DCF es mayor y, la probabilidad de reacción se incrementa, con lo cual se logra una remoción máxima del 40 % a pH 4 y concentración de DCF de 5 $\frac{mg}{L}$.

Conclusiones

Los resultados del presente proyecto indican que la aplicación de CH intensificada con ozono permite un mayor alcance en la remoción de DCF presente en solución acuosa, 40 % de remoción, frente a menos del 5 % de remoción para la cavitación empleada de manera individual y menos del 7 % para el uso de ozono de manera individual, la causa del incremento en la remoción puede ser la elevada turbulencia en el punto de cavitación con lo cual se mejora la transferencia del ozono a la solución acuosa y se promueve la descomposición del ozono para formar O, el cual a su vez forma radicales OH que actúan sobre el contaminante. El número de cavitación en cada uno de los ensayos alcanzo un valor de 0.797, con lo cual se confirma la formación de burbujas o cavidades en el líquido.

El ANOVA de los resultados experimentales señala que tanto el pH inicial de la solución como la concentración inicial de DCF y sus interacciones hasta el segundo orden influyen o afectan el porcentaje de emoción de DCF. La SDR elaborada a partir de los datos experimentales presento una correlación R^2 0.9997, es decir, los resultados experimentales se ajustan adecuadamente a la SDR obtenida y, a partir de la cual se estableció que las condiciones iniciales de la solución acuosa que permitieron alcanzar la mayor remoción (40 %) fueron pH 4 y concentración de DCF de 5 $\frac{mg}{L}$. Este porcentaje de disminución de concentración puede ser considerado favorable para un periodo de reacción de 0.5 h. Es probable que debido a la hidrofobicidad del DCF a pH menor de 4.15, este se acumule en la interfaz de las cavidades o burbujas y es atacado por los radicales OH formados cuando colapsan las cavidades y por la descomposición de ozono.

No se observó disminución de COT en ninguno de los experimentos, es decir, no ocurrió la mineralización del DCF, pero la disminución de concentración de DCF indica que posiblemente el DCF puede haber perdido grupos funcionales o que se haya presentado la ruptura de grupos aromáticos que hacen la concentración del contaminante sea menor.

Bibliografía

[1] S. Khulu *et al.*, “Multivariate optimization of a two-way technique for extraction of pharmaceuticals in surface water using a combination of membrane assisted solvent extraction and a molecularly imprinted polymer,” *Chemosphere*, vol. 286, p. 131973, Jan. 2022, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2021.131973.

[2] I. Alessandretti, C. V. T. Rigueto, M. T. Nazari, M. Rosseto, and A. Dettmer, “Removal of diclofenac from wastewater: A comprehensive review of detection, characteristics and tertiary treatment techniques,” Dec. 01, 2021, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.jece.2021.106743.

[3] H. Mkaddem, E. Rosales, M. Pazos, H. Ben Amor, M. A. Sanromán, and J. Meijide, “Anti-inflammatory drug diclofenac removal by a synthesized MgAl layered double hydroxide,” *J Mol Liq*, vol. 359, Aug. 2022, doi: 10.1016/j.molliq.2022.119207.

[4] P. Finkbeiner, M. Franke, F. Anschuetz, A. Ignaszak, M. Stelter, and P. Braeutigam, “Sonoelectrochemical degradation of the anti-inflammatory drug diclofenac in water,” *Chemical*

Engineering Journal, vol. 273, pp. 214–222, Aug. 2015, doi: 10.1016/j.cej.2015.03.070.

[5] L. de Melo Pirete *et al.*, "Biodegradation of diclofenac and ibuprofen in Fluidized Bed Reactor applied to sanitary sewage treatment in acidogenic and denitrifying conditions," *Journal of Water Process Engineering*, vol. 49, Oct. 2022, doi: 10.1016/j.jwpe.2022.102964.

[6] D. Bedadeep, T. Shahnaz, V. Manu Sankar, L. Sahoo, and S. Narayanasamy, "Organic polymer doped graphene-based composite for the effective elimination of diclofenac: A detailed study with phytotoxic assessments," *J Environ Chem Eng*, vol. 11, no. 1, Feb. 2023, doi: 10.1016/j.jece.2022.109223.

[7] M. S. Elshikh, D. S. Hussein, F. S. Al-khattaf, R. A. Rasheed El-Naggar, and K. S. Almaary, "Diclofenac removal from the wastewater using activated sludge and analysis of multidrug resistant bacteria from the sludge," *Environ Res*, vol. 208, May 2022, doi: 10.1016/j.envres.2022.112723.

[8] M. Esterhuizen and S. Pflugmacher, "Phytoremediation of diclofenac using the Green Liver System: Macrophyte screening to system optimization," *N Biotechnol*, vol. 76, pp. 82–89, Sep. 2023, doi: 10.1016/j.nbt.2023.05.004.

[9] M. Jain, P. Sai Kiran, P. S. Ghosal, and A. K. Gupta, "Development of microbial fuel cell integrated constructed wetland (CMFC) for removal of paracetamol and diclofenac in hospital wastewater," *J Environ Manage*, vol. 344, Oct. 2023, doi: 10.1016/j.jenvman.2023.118686.

[10] M. Pedrosa *et al.*, "Spirulina-based carbon bio-sorbent for the efficient removal of metoprolol, diclofenac and other micropollutants from wastewater," *Environ Nanotechnol Monit Manag*, vol. 18, Dec. 2022, doi: 10.1016/j.enmm.2022.100720.

[11] Z. Ji, T. Liu, and H. Tian, "Electrochemical degradation of diclofenac for pharmaceutical wastewater treatment," *Int J Electrochem Sci*, vol. 12, no. 8, pp. 7807–7816, Aug. 2017, doi: 10.20964/2017.08.72.

[12] B. Maryam, V. Buscio, S. U. Odabasi, and H. Buyukgungor, "A study on behavior, interaction and rejection of Paracetamol, Diclofenac and Ibuprofen (PhACs) from wastewater by nanofiltration membranes," *Environ Technol Innov*, vol. 18, May 2020, doi: 10.1016/j.eti.2020.100641.

[13] N. Aghababaei, M. Abdouss, H. Hosseini-Monfared, and F. Ghanbari, "Photocatalytic degradation of diclofenac using a novel double Z-scheme catalyst (O-g-C3N4/ZnO/TiO2@halloysite nanotubes): Degradation mechanism, identification of by-products and environmental implementation," *Journal of Water Process Engineering*, vol. 53, Jul. 2023, doi: 10.1016/j.jwpe.2023.103702.

[14] J. C. C. Ebal *et al.*, "Fenton-like degradation of diclofenac in water using iron-impregnated mussel shell biochar (Fe@MSBC)," *Mater Today Proc*, 2023, doi: 10.1016/j.matpr.2023.04.158.

[15] P. S. Cavalheri *et al.*, "Ketoprofen and diclofenac removal and toxicity abatement in a real scale sewage treatment Plant by photo-Fenton

Process with design of experiments," *J Environ Chem Eng*, vol. 11, no. 5, p. 110699, Oct. 2023, doi: 10.1016/j.jece.2023.110699.

[16] D. Meroni *et al.*, "Sonophotocatalytic degradation of sodium diclofenac using low power ultrasound and micro sized TiO2," *Ultrason Sonochem*, vol. 67, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.ultsonch.2020.105123.

[17] S. Raut-Jadhav, D. Saini, S. Sonawane, and A. Pandit, "Effect of process intensifying parameters on the hydrodynamic cavitation based degradation of commercial pesticide (methomyl) in the aqueous solution," *Ultrason Sonochem*, vol. 28, pp. 283–293, 2015, doi: 10.1016/j.ultsonch.2015.08.004.

[18] S. Raut-Jadhav, M. P. Badve, D. V. Pinjari, D. R. Saini, S. H. Sonawane, and A. B. Pandit, "Treatment of the pesticide industry effluent using hydrodynamic cavitation and its combination with process intensifying additives (H2O2 and ozone)," *Chemical Engineering Journal*, vol. 295, pp. 326–335, 2016, doi: 10.1016/j.cej.2016.03.019.

[19] Y. C. Yang *et al.*, "An intensified ozonation system in a tank reactor with foam block stirrer: Synthetic textile wastewater treatment and mass transfer modeling," *Sep Purif Technol*, vol. 257, no. October 2020, p. 117909, 2021, doi: 10.1016/j.seppur.2020.117909.

[20] M. Lungelo Dlamini, M. Lesaoana, I. A. Kotzé, and H. L. Richards, "Response surface methodology mediated optimization of diclofenac and norfloxacin biodegradation using laccase immobilized on metal–organic frameworks," *Sep Purif Technol*, vol. 326, p. 124709, Dec. 2023, doi: 10.1016/j.seppur.2023.124709.

[21] Q. Liu, W. Ouyang, X. Yang, Y. He, Z. Wu, and K. (Ken) Ostrikov, "Plasma-microbubble treatment and sustainable agriculture application of diclofenac-contaminated wastewater," *Chemosphere*, vol. 334, Sep. 2023, doi: 10.1016/j.chemosphere.2023.138998.

[22] A. P. Bhat, C. R. Holkar, A. J. Jadhav, and D. V. Pinjari, "Acoustic and hydrodynamic cavitation assisted hydrolysis and valorisation of waste human hair for the enrichment of amino acids," *Ultrason Sonochem*, vol. 71, p. 105368, 2021, doi: 10.1016/j.ultsonch.2020.105368.

[23] A. P. Bhat and P. R. Gogate, "Cavitation-based pre-Treatment of wastewater and waste sludge for improvement in the performance of biological processes: A review," *J Environ Chem Eng*, vol. 9, no. 2, p. 104743, 2021, doi: 10.1016/j.jece.2020.104743.

[24] A. V. Mohod, A. C. S. C. Teixeira, M. V. Bagal, P. R. Gogate, and R. Giudici, "Degradation of organic pollutants from wastewater using hydrodynamic cavitation: A review," Jun. 01, 2023, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.jece.2023.109773.

[25] L. Jothinathan, Q. Q. Cai, S. L. Ong, and J. Y. Hu, "Organics removal in high strength petrochemical wastewater with combined microbubble-catalytic ozonation process," *Chemosphere*, vol. 263, 2021, doi:

10.1016/j.chemosphere.2020.127980.

[26] F. C. Moreira, R. A. R. Boaventura, E. Brillas, and V. J. P. Vilar, "Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters," *Appl Catal B*, vol. 202, pp. 217–261, 2017, doi: 10.1016/j.apcatb.2016.08.037.

[27] V. Uma and R. Gandhimathi, "Effectiveness of ozone pretreatment on bioconversion of oily bilge water into biopolymer," *Journal of Water Process Engineering*, vol. 36, no. May, p. 101275, 2020, doi: 10.1016/j.jwpe.2020.101275.