

# Reducción de la concentración de DQO y COT en aguas residuales de la industria farmacéutica empleando ozono catalizado por $\text{Fe}^{2+}$ . Estudio de caso a escala real

## Reduction of the Concentration of COD and TOC in Wastewater from the Pharmaceutical Industry Using Ozone Catalyzed by $\text{Fe}^{2+}$ . Full-scale Case Study

Camila Pedreros Calvo<sup>ad</sup>, Kelly Viviana Valderrama López<sup>ae</sup>, Rafael Nikolay Agudelo Valencia<sup>af</sup>, Karina Pérez Cortés<sup>bg</sup>, Carlos Enrique Campo<sup>ch</sup>

<sup>a</sup> Programa de Ingeniería Ambiental, Facultad de Ingeniería, Universidad Libre, Colombia.

<sup>b</sup> Programa de Ingeniería Ambiental, Facultad de Ingeniería, Universidad Distrital Francisco José de Caldas, Colombia.

<sup>c</sup> Programa de Ingeniería Ambiental, Facultad de Ingeniería, Universidad de La Sabana, Colombia.

<sup>d</sup> <https://orcid.org/0000-0001-6657-7708>

<sup>e</sup> <https://orcid.org/0000-0003-1904-3732>

<sup>f</sup> [rafaeln.agudelov@unilivre.edu.co](mailto:rafaeln.agudelov@unilivre.edu.co) | <https://orcid.org/0000-0002-6646-7725>

<sup>g</sup> <https://orcid.org/0000-0002-5854-7477>

<sup>h</sup> <https://orcid.org/0000-0002-2629-8621>

**Citation:** Pedreros-Calvo, C., Valderrama-López, K. V., Agudelo-Valencia, R. N., Pérez-Cortés, K. y Campo, C. E. (2021). Reducción de la concentración de DQO y COT en aguas residuales de la industria farmacéutica empleando ozono catalizado por  $\text{Fe}^{2+}$ . Estudio de caso a escala real. *Mutis*, 11(2), 56-63. <https://doi.org/10.21789/22561498.1707>

**Recibido:** 17 de diciembre de 2020. **Aceptado:** 15 de marzo de 2021.

**Copyright:** ©2021. Pedreros-Calvo, C., Valderrama-López, K. V., Agudelo-Valencia, R. N., Pérez-Cortés, K. y Campo, C. E. (2021). This is an open-access article, which permits unrestricted use, distributions and reproduction in any medium, provided the original author and source are credited.

**Competing Interests:** The authors have no conflict of interest.

## RESUMEN

El presente trabajo fue realizado con el fin de mejorar el desempeño de un sistema de ozonización utilizado para el tratamiento de aguas residuales en una industria farmacéutica. Con el objeto de mejorar la mineralización de la materia orgánica, se aplicó como catalizador sulfato ferroso al sistema de reacción. Seguido de esto, se ajustó el pH del agua entre 8,5 y 10 para que el proceso se lleve a cabo en condiciones alcalinas. Finalmente, se inyectó  $\text{O}_3$  a través de un tubo Venturi con el fin de mejorar el intercambio de masa entre el gas y el agua. Los datos preliminares

de operación del sistema de tratamiento señalan que este alcanza remociones de demanda química de oxígeno (DQO) menores a 10 %. Los ensayos fueron realizados a escala real y las variables de calidad del agua fueron analizadas a diferentes tiempos de reacción. Se determinó que para una dosis de ozono igual a 10 g/h y 10 mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$  y un pH inicial del agua igual a 9 se requieren de 4,5 horas a fin de lograr una reducción de 30,73 % de DQO y 36,85 % de carbón orgánico total (COT). Los resultados realizados con un pH inicial superior a 9,5 señalan que la efectividad del proceso se reduce, hecho que puede ser ocasionado por la rápida formación de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  insoluble, con lo cual disminuye la disponibilidad del catalizador para la formación de radicales  $\text{OH}^*$  en el agua.

**Palabras clave:** ozono, procesos de oxidación avanzada, catalizador, DQO, COT, agua residual farmacéutica.

## ABSTRACT

This work was carried out to improve the performance of an ozonation system used for wastewater treatment in the pharmaceutical industry. Ferrous sulfate was applied as a catalyst to the reaction system in order to improve the mineralization of organic matter. After this, the pH of the water was adjusted to 8.5-10 so that the process flows under alkaline conditions. Finally,  $\text{O}_3$  was injected through a Venturi tube to improve the mass exchange between gas and water. Preliminary data on the operation of the treatment system indicate a COD removal of less than 10%. The tests were carried out at full scale and the water quality variables were analyzed at different reaction times. Results allowed us to determine that an ozone dose equal to 10 g/h and 10 mg/L of  $\text{Fe}^{2+}$  and an initial pH of water of 9 require a total of 4.5 hours to achieve a 30.73% reduction of COD and 36.85% reduction of TOC. The results obtained at an initial pH higher than 9.5 indicate that the effectiveness of the process is lowered under this condition, which may be due to the rapid formation of insoluble  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , thus reducing the availability of catalyst for the formation of  $\text{OH}^*$  radicals in the water.

**Keywords:** Ozone, advanced oxidation processes, catalyst, COD, TOC, pharmaceutical wastewater.

## INTRODUCCIÓN

La contaminación de los cuerpos de agua dulce, sumada al aumento en la demanda de agua limpia, da lugar a serios problemas para la humanidad. A su vez, el aumento poblacional es la causa de la creciente contaminación de las aguas dulces. Por otra parte, el consumo de agua sin un adecuado tratamiento ocasiona la muerte de miles de personas a nivel mundial (Chandak *et al.*, 2020). Son múltiples las fuentes de contaminación en el agua, entre ellas se pueden señalar las aguas residuales domésticas, industriales, agrícolas y pecuarias, además del incremento de la producción industrial.

El desarrollo de nuevas categorías de productos ha transformado los procesos de producción industrial, con lo cual ha aumentado la complejidad de las aguas residuales generadas por la industria (Lalwani *et al.*, 2020). Dentro de la categoría de nuevos productos se puede mencionar los de tipo farmacéutico, compuestos que juegan un papel importante en la calidad y esperanza de vida de la humanidad (Zaied

*et al.*, 2020). La liberación de productos farmacéuticos en el ambiente representa un problema ecotoxicológico, puesto que son sustancias diseñadas para inducir una respuesta biológica (Olvera-Vargas *et al.*, 2021). La presencia de estos compuestos en el agua tiene dos fuentes principales, la fabricación de productos farmacéuticos y el uso común de estos, hecho que se refleja en las aguas residuales domésticas, agrícolas, pecuarias y hospitalarias (Zaied *et al.*, 2020).

Las empresas farmacéuticas constantemente producen una amplia variedad de productos orgánicos con estructuras complejas y baja biodegradabilidad. Además, los procesos de elaboración de estas sustancias son llevados a cabo por lotes, situación que da como resultado aguas residuales de composición compleja y fuertes fluctuaciones en la concentración de contaminantes (Ling *et al.*, 2020). La baja biodegradabilidad de estos productos hace que las aguas residuales que los contienen presenten bajos valores de DBO y altos valores de DQO, lo cual representa un inconveniente para el tratamiento

biológico de dichas aguas, puesto que los compuestos químicos recalcitrantes pueden restringir la actividad de los microorganismos (Başaran-Dindaş *et al.*, 2020). De esta manera, las aguas residuales generadas por las empresas farmacéuticas tienden a ser refractarias a la mayoría de las técnicas de tratamiento físico, químico y biológico convencionales. Por lo tanto, se hace necesaria la búsqueda de alternativas de tratamiento encaminadas a generar condiciones fuertemente oxidantes en condiciones ambiente para lograr la ruptura y posterior mineralización de los contaminantes orgánicos disueltos (Lalwani *et al.*, 2020).

Con el fin de lograr las condiciones planteadas anteriormente, los procesos de oxidación avanzada (POA) representan una alternativa que permite la mineralización de compuestos orgánicos recalcitrantes presentes en el agua residual por la acción de radicales OH<sup>\*</sup>, los cuales tiene alto poder oxidante y no son selectivos (Rekhate & Srivastava, 2020). Los POA hacen uso del reactivo de Fenton, peróxido de hidrógeno, ozono y fotocatalisis para producir radicales OH<sup>\*</sup>. Estos reactivos pueden ser empleados en presencia de luz ultravioleta (UV), catalizadores y ultrasonido para acelerar e intensificar los POA, los cuales pueden ser clasificados principalmente en cuatro grupos: (i) procesos fotocatalíticos (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, UV/TiO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV, O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV); (ii) procesos con base en el reactivo de Fenton (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, electrofenton); (iii) procesos con base en ozono (O<sub>3</sub>/UV, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>/Fe<sup>2+</sup>, O<sub>3</sub>/óxido metálico como catalizador, O<sub>3</sub>/carbón activado, O<sub>3</sub>/ultrasonido); y (iv) otros procesos que involucran persulfato y radiación ionizante (Rekhate & Srivastava, 2020).

La popularidad del uso de ozono para el tratamiento de aguas residuales ha incrementado en las últimas décadas debido a que sus costos de producción han disminuido y a que este no genera iones disueltos tras su aplicación y descomposición. Las tecnologías comerciales para la generación de ozono se fundamentan en la descarga por efecto corona a una corriente seca de gas (O<sub>2</sub> o aire). El modo de degradación de contaminantes puede ocurrir por dos rutas: ataque electrofílico directo del ozono molecular y ataque indirecto por radicales OH<sup>\*</sup> generados a través de las reacciones de descomposición del ozono en el agua. Al respecto, aunque se ha observado que elevar la dosis

de ozono incrementa la tasa de degradación de algunos contaminantes, este efecto no es notorio en la degradación de contaminantes recalcitrantes (Rekhate & Srivastava, 2020).

Como parte de los beneficios del uso de ozono para el tratamiento de aguas residuales se puede mencionar la reducción de la cantidad de lodos generados y la remoción de contaminantes persistentes. De manera similar a la reacción de Fenton, la adición de un catalizador al proceso de ozonización promueve la descomposición del oxidante (O<sub>3</sub>) para generar radicales libres activos, tales como el OH<sup>\*</sup>. De manera que, al compararla con otros procesos de ozonización, la ozonización catalítica puede reducir los costos de operación al no incurrir en otros costos energéticos (radiación UV). Así mismo, en la mayoría de los casos, la ozonización catalítica ha mostrado mejor desempeño en la mineralización de contaminantes que la ozonización por sí sola (Wang *et al.*, 2018; Wang & Chen, 2020).

Con el fin de incrementar la reactividad del O<sub>3</sub> con enlaces saturados de las moléculas de materia orgánica se debe procurar la descomposición de este para formar radicales OH<sup>\*</sup> por la reacción con iones OH (Braga *et al.*, 2020; Cao *et al.*, 2020; Ribeiro *et al.*, 2015), es decir, se debe procurar que el pH del agua sea alcalino. Sumado a esto, para descomponer el O<sub>3</sub> e incrementar la generación de radicales OH<sup>\*</sup> se debe implementar sulfato ferroso, ya que esto permite que el Fe<sup>2+</sup> actúe como catalizador y con ello lograr un mayor desempeño del ozono como agente oxidante para la materia orgánica presente en el agua.

De manera análoga, un aspecto de especial interés en los productos orgánicos volátiles (POV) que emplean ozono es la transferencia de masa de la corriente gaseosa (mezcla aire/O<sub>3</sub>) que se inyecta hacia el agua. En el presente estudio de caso se empleó un tubo Venturi con el objeto de realizar la inyección del ozono en la garganta de este, punto en el cual, por la reducción del área de flujo, la caída de presión y el aumento de velocidad del agua generan la succión del gas. Una vez inyectada la mezcla aire/O<sub>3</sub>, la considerable turbulencia y recuperación de presión de flujo permiten incrementar la transferencia de masa. El punto de succión en el Venturi también fue empleado para dosificar el catalizador.

## MATERIALES Y MÉTODOS

El proyecto fue llevado a cabo en las instalaciones de una empresa farmacéutica ubicada en el departamento de Cundinamarca, Colombia. Los ensayos fueron realizados a escala real, en un tanque cilíndrico (1,8 m de diámetro y 2,4 m de altura útil) con capacidad de 6,1 m<sup>3</sup>. En dicha empresa las aguas residuales domésticas e industriales son tratadas por separado. El agua residual industrial se recibe en un tanque de homogenización con agitación mecánica. Posteriormente, el agua se clarifica en un sistema de coagulación, floculación y sedimentación de alta tasa. Luego, el agua clarificada se introduce al tanque de oxidación, mencionado previamente. En este último el agua recibe la adición de ozono, para lo cual se hace uso de un generador de ozono por efecto corona (Flygoo Eco-Technologies) y un compresor que permite que la mezcla aire/ozono ingrese por el fondo de este y reaccione con la materia orgánica. La operación del tanque de oxidación con ozono y todo el sistema de tratamiento se realiza por lotes.

Con base en los resultados obtenidos a la fecha de realización del presente proyecto, el sistema de oxidación solo alcanzaba a remover 10 % de la DQO. Por lo anterior, se realizaron las siguientes modificaciones. En primer lugar, se instaló una bomba de 745,7 W, la cual succiona agua del fondo del tanque de oxidación. En la salida de la bomba fue instalado un tubo Venturi de 1 pulgada de diámetro de entrada y una reducción a 0,5 pulgadas en la garganta. Posteriormente, el agua se retorna al fondo del tanque y es distribuida por medio de tuberías perforadas. La pérdida de carga en el Venturi se utilizó para realizar la inyección del ozono al proceso. Así, la turbulencia en la garganta del Venturi ocasiona el aumento de velocidad y la presión en la tubería favorece la dilución del ozono en el agua. Además, el retorno del agua por el fondo del tanque mejora la transferencia de masa O<sub>3</sub>/agua (Mainardis *et al.*, 2020). Las características de los ensayos realizados a escala real se presentan en la tabla 1.

**Tabla 1.** Condiciones en las cuales fue realizado cada uno de los ensayos

Día	pH inicial del agua	Dosis de Fe <sup>2+</sup> (mg/L)	Dosis de O <sub>3</sub> (g/h)	Volumen de agua tratada (m <sup>3</sup> )	Tiempo de reacción (horas)
1	8,5	5	10	6,1	3,5
2	9,0	5	10	6,1	4,5
3	9,0	10	10	6,1	2
4	9,5	10	10	6,1	5
5	10,0	10	10	3,05	4

Fuente: elaboración propia.

La fuente de Fe<sup>2+</sup> para catalizar el proceso fue sulfato ferroso con 95 % de pureza. Los análisis de pH, conductividad, DQO y COT fueron realizados de acuerdo con los protocolos establecidos en los métodos estándar para el análisis de agua potable y residual. El proyecto se desarrolló con el propósito de evaluar la ozonización catalítica y mejorar la mineralización de la

materia orgánica presente en el agua residual en términos de DQO y COT. A lo largo de cada ensayo se tomaron muestras cada 1 h de reacción y para con ello analizar la tendencia cinética del proceso que logró la mayor efectividad de reducción de concentración de DQO y COT.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los ensayos fueron realizados a escala real por un período de 5 días. En la tabla 2 aparecen los resultados obtenidos en cada ensayo realizado.

**Tabla 2.** Resultados experimentales

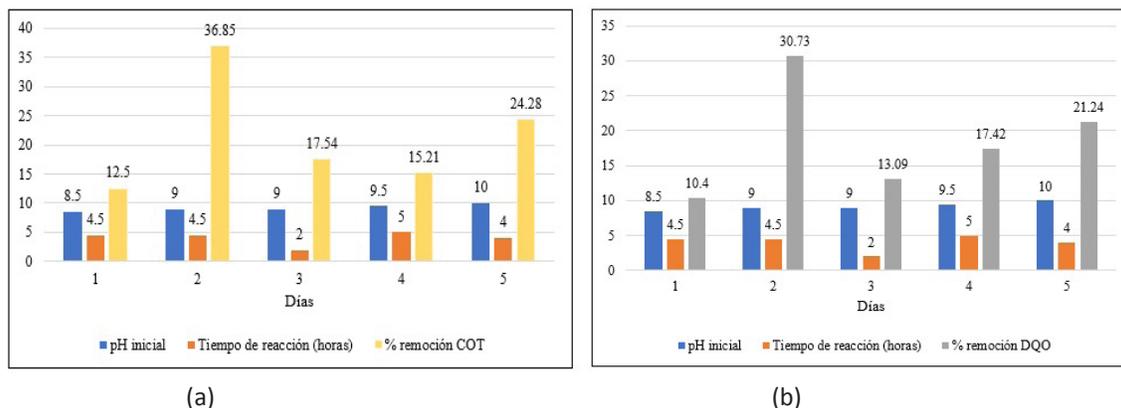
Día	pH inicial	Tiempo de reacción (horas)	DQO Inicial (mg/L)	COT inicial (mg/L)	pH final	DQO final (mg/L)	COT final (mg/L)
1	8,5	4,5	404,00	115,42	8,1	362,00	101,00
2	9,0	4,5	423,00	130,85	8,6	293,00	82,64
3	9,0	2	359,00	102,10	8,6	312,00	84,19
4	9,5	5	333,00	102,00	8,7	275,00	86,49
5	10,0	4	457,70	148,70	9,7	360,50	112,60

Fuente: elaboración propia.

Los tiempos de reacción son diferentes en algunos ensayos debido a condiciones operativas en planta. A pesar de ello, esa situación es útil para analizar la influencia del tiempo de reacción y por lo tanto la dosis de ozono aplicada sobre el proceso. En la tabla 2 se puede observar que la concentración inicial fue variable; por ello, el análisis de resultados fue realizado en términos de porcentaje de remoción de DQO y COT. Sin embargo, también se observa que el pH del agua

disminuye, situación que puede ser ocasionada por la formación de especies orgánicas oxidadas (ácidos orgánicos) y por la formación y dilución de CO<sub>2</sub> en el agua producto de la completa mineralización de la materia orgánica. La reducción de COT en todos los ensayos permite confirmar la mineralización de una porción de la materia orgánica presente en el agua residual. En la figura 1 se presentan los porcentajes de remoción de DQO y COT alcanzados en cada experimento.

**Figura 1.** Porcentajes de remoción alcanzado en los ensayos realizados para DQO (a) y COT (b)



Fuente: elaboración propia.

Al comparar los resultados de los ensayos con el mismo tiempo de retención (día 1 y 2) se observa que cuando el pH inicial del agua es 9 se alcanza mayor remoción para DQO (30,71 %) y COT (36,8 %), lo cual se explica por la mayor presencia de iones OH<sup>-</sup> para promover la formación de radicales OH<sup>\*</sup> como efecto de las reacciones de descomposición de O<sub>3</sub>. Por otra parte, si se comparan los resultados del día 2 y día 5, los cuales fueron realizados con tiempos de retención similares, se aprecia que la remoción a pH inicial 9 es mayor que a pH inicial 10. Las condiciones para este último ensayo varían, puesto que el volumen de agua tratado fue de 3,05 m<sup>3</sup>, con un tiempo de reacción de 0,5 horas más. Así, la dosis de ozono fue mayor en este ensayo, aunque a pesar de ello la remoción de DQO y COT resultó ser menor. Dicha situación puede ser explicada debido a que el catalizador (Fe<sup>2+</sup>) se oxida a Fe<sup>3+</sup> y para un valor de pH (10) tan alto la concentración de iones OH<sup>-</sup> es suficientemente alta como para formar con rapidez Fe(OH)<sub>3</sub>, con lo cual la cantidad de catalizador disponible para la reacción se reduce y disminuye la tasa de formación de los radicales OH<sup>\*</sup> necesarios para la completa oxidación de la materia orgánica. Lo mismo ocurre al comparar los resultados de los ensayos de los días 2 y 4, puesto que el valor inicial de pH en el ensayo del día 5 es un poco superior que para el día 2, aunque el tiempo de reacción es 0,5 horas mayor. De esa manera es posible explicar la reducción de la efectividad del proceso por efecto de la formación de Fe(OH)<sub>3</sub> y, por lo tanto, la reducción de la cantidad de catalizador. Con base en lo anterior, la mayor remoción de DQO y COT se alcanza para pH inicial de 9, 10 mg/L de dosis de catalizador y 10 g/h de dosis de O<sub>3</sub> (ensayo del día 2). Los resultados de concentración de DQO y COT obtenidos para este ensayo en función del tiempo se presentan en tabla 4.

**Tabla 4.** Variación de la concentración de DQO y COT en el tiempo para el ensayo realizado el día 2

Tiempo (horas)	DQO (mg/L)	COT (mg/L)
0	423,00	130,85
1	398,00	106,85
2	364,00	97,30
3	342,00	88,40
4,5	293,00	82,64

Fuente: elaboración propia.

En cuanto a remoción de DQO, los datos experimentales generalmente se ajustan a la cinética de primer orden (Huang *et al.*, 2019; Preethi *et al.*, 2009), puesto que la dosis de ozono es constante y se asume que la concentración de este en el agua también lo es; es decir, la velocidad de reducción de DQO depende de la concentración de este parámetro en el agua y del tiempo de reacción. Al respecto, el ajuste estadístico de los datos señala que el coeficiente cinético toma un valor de , con un coeficiente de correlación R<sup>2</sup> igual a 0,9905. En el caso de COT, el modelo cinético de segundo orden alcanzó la mayor correlación (R<sup>2</sup> 0,9525) y un coeficiente cinético de . A partir de lo anterior, se puede inferir que la mineralización de la materia orgánica por ozonización catalizada por Fe<sup>2+</sup> depende de —por lo menos— dos variables: el pH y la concentración de COT en el agua cuando la dosis de ozono y catalizador son constantes. De acuerdo con esto, las ecuaciones para determinar la concentración de DQO y COT en función del tiempo para el proceso de ozonización catalítica analizado son:

$$DQO = DQO_o * e^{-(0,08119 h^{-1} * t)} \quad (\text{Ec. 1})$$

$$\frac{1}{COT} = \frac{1}{COT_o} - 0,0009714 \frac{L}{mg * h} * t \quad (\text{Ec. 2})$$

En las ecuaciones anteriores, DQO y COT son las concentraciones (mg/L) de cada uno de estos parámetros en cualquier instante de la reacción, DQO<sub>o</sub> y COT<sub>o</sub> la concentración (mg/L) al inicio de la reacción y t el tiempo de reacción (expresado en horas). Estas dos ecuaciones son válidas para las condiciones de pH, dosis de ozono y catalizador empleadas, suponiendo que la concentración de ozono en el agua es constante debido a que la tasa de aplicación es igualmente constante.

Finalmente, al realizar un contraste de los valores de remoción alcanzados a lo largo de la fase experimental frente a los datos preliminares de operación del sistema de tratamiento, se observa que el sistema pasó de tener remociones de DQO inferiores a 10 % a lograr una remoción de 30,73 % y valores similares de remoción de COT, lo que señala la completa mineralización de la materia orgánica presente en el agua. En otras palabras, los resultados obtenidos muestran

que la ozonización catalizada por Fe<sup>2+</sup> permite lograr mayor mineralización de la materia orgánica en comparación con la ozonización directa.

Por otro lado, y con relación al modo de aplicación del ozono, el sistema de inyección a través de la garganta del Venturi representa una alternativa efectiva en términos de consumo de energía y transferencia de masa O<sub>3</sub>/agua, puesto que en lugar de hacer uso del generador de ozono y de un compresor para la dosificación del ozono al agua, el sistema propuesto emplea el generador de ozono y una bomba que permite realizar simultáneamente la mezcla y dilución del agente oxidante en el agua, así como llevar a cabo la agitación del contenido del tanque de oxidación.

## CONCLUSIONES

Para las condiciones de operación analizadas se determinó que es posible lograr hasta 30,76 % de remoción de DQO y 36,85 % de remoción de COT en un período de 4,5 horas de oxidación para un pH inicial de agua residual igual a 9, una dosis de catalizador de 10 mg/L de Fe<sup>2+</sup> y 10 g/h de O<sub>3</sub>. No obstante, resulta conveniente explorar el efecto de aumentar la dosis de O<sub>3</sub> para reducir el tiempo de reacción y así evitar la acumulación de agua residual en el tanque de homogeneización o la instalación de tanques adicionales para completar la reducción de la concentración de DQO y COT.

A lo largo de los ensayos realizados no se observó formación de lodos, aunque sí se evidenció un ligero cambio en el color del agua causado por la dosis de catalizador. Esto sugiere que además de incrementar la dosis de ozono resulta conveniente reducir la dosis de catalizador para eliminar este inconveniente o, como alternativa, pasar el agua por un sistema de decantación y posteriormente de filtración para eliminar el Fe(OH)<sub>3</sub>. Con un pH superior a 9,5 el catalizador pierde efectividad, posiblemente por causa de la rápida formación de Fe(OH)<sub>3</sub>, situación que reduce la velocidad de producción de radicales OH\* por la descomposición del O<sub>3</sub>.

## REFERENCIAS

- Başaran-Dindaş, G., Çalişkan, Y., Çelebi, E. E., Tekbaş, M., Bektaş, N., & Yatmaz, H. C. (2020). Treatment of pharmaceutical wastewater by combination of electrocoagulation, electro-fenton and photocatalytic oxidation processes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(3), 103777. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103777>
- Braga, W. L. M., de-Melo, D. H. A., de-Morais, D., Samanamud, G. R. L., França, A. B., Finzi-Quintão, C. M., Loures, C. C. A., de-Urzedo, A. P. F. M., Naves, L. L. R., de-Freitas-Gomes, J. H., & Naves, F. L. (2020). Optimization of the treatment of sanitary landfill by the ozonization catalysed by modified nanovermiculite in a rotating packed bed. *Journal of Cleaner Production*, 249, 119395. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119395>
- Cao, Q., Sang, L., Tu, J., Xiao, Y., Liu, N., Wu, L., & Zhang, J. (2020). Rapid degradation of refractory organic pollutants by continuous ozonation in a micro-packed bed reactor. *Chemosphere*, 270, 128621. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128621>
- Chandak, S., Ghosh, P. K., & Gogate, P. R. (2020). Treatment of real pharmaceutical wastewater using different processes based on ultrasound in combination with oxidants. *Process Safety and Environmental Protection*, 137, 149-157. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.02.025>
- Huang, Y., Luo, M., Xu, Z., Zhang, D., & Li, L. (2019). Catalytic ozonation of organic contaminants in petrochemical wastewater with iron-nickel foam as catalyst. *Separation and Purification Technology*, 211(March), 269-278. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.09.080>
- Lalwani, J., Gupta, A., Thatikonda, S., & Subrahmanyam, C. (2020). Oxidative treatment of crude pharmaceutical industry effluent by hydrodynamic cavitation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(5), 104281. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104281>

- Ling, L., Liu, Y., Pan, D., Lyu, W., Xu, X., Xiang, X., Lyu, M., & Zhu, L. (2020). Catalytic detoxification of pharmaceutical wastewater by Fenton-like reaction with activated alumina supported CoMnAl composite metal oxides catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 381(866), 122607. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122607>
- Mainardis, M., Buttazzoni, M., De-Bortoli, N., Mion, M., & Goi, D. (2020). Evaluation of ozonation applicability to pulp and paper streams for a sustainable wastewater treatment. *Journal of Cleaner Production*, 258, 120781. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120781>
- Olvera-Vargas, H., Gore-Datar, N., Garcia-Rodriguez, O., Mutnuri, S., & Lefebvre, O. (2021). Electro-Fenton treatment of real pharmaceutical wastewater paired with a BDD anode: Reaction mechanisms and respective contribution of homogeneous and heterogenous [rad]OH. *Chemical Engineering Journal*, 404(January), 126524. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126524>
- Preethi, V., Parama-Kalyani, K. S., Iyappan, K., Srinivasakannan, C., Balasubramaniam, N., & Vedaraman, N. (2009). Ozonation of tannery effluent for removal of COD and color. *Journal of Hazardous Materials*, 166(1), 150-154. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.035>
- Rekhate, C. V., & Srivastava, J. K. (2020). Recent advances in ozone-based advanced oxidation processes for treatment of wastewater. A review. *Chemical Engineering Journal Advances*, 3(June), 100031. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.100031>
- Ribeiro, A. R., Nunes, O. C., Pereira, M. F. R., & Silva, A. M. T. (2015). An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. *Environment International*, 75(February), 33-51. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.10.027>
- Wang, C., Li, A., & Shuang, C. (2018). The effect on ozone catalytic performance of prepared-FeOOH by different precursors. *Journal of Environmental Management*, 228(163), 158-164. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.08.103>
- Wang, J., & Chen, H. (2020). Catalytic ozonation for water and wastewater treatment: Recent advances and perspective. *Science of the Total Environment*, 704, 135249. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135249>
- Zaied, B. K., Rashid, M., Nasrullah, M., Zularisam, A. W., Pant, D., & Singh, L. (2020). A comprehensive review on contaminants removal from pharmaceutical wastewater by electrocoagulation process. *Science of the Total Environment*, 726, 138095. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138095>