

## Degradación de materia orgánica presente en el agua superficial del lago de Chapala mediante la aplicación de un proceso de ozonación catalítica utilizando catalizadores naturales

Ramiro Vallejo-Rodríguez<sup>a</sup>, Elizabeth León-Becerril<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Centro de Investigación y Asistencia en Tecnología y Diseño del estado de Jalisco A.C. Av. Normalistas 800, C.P. 44270, rvallejo@ciatej.mx, Guadalajara, Jal. México.

### Resumen

La Zona Metropolitana de Guadalajara, Jalisco emplea como fuente de abastecimiento de agua potable el agua superficial del Lago de Chapala. El agua es potabilizada por procesos de coagulación-floculación, filtración rápida y desinfección. Sin embargo, el nivel de contaminación por la materia orgánica presente en el agua es alta, por lo que es necesario llevar a cabo un tratamiento integral que cumpla la normatividad sanitaria vigente. En este sentido, los procesos de tratamiento terciario como los procesos de ozonación catalítica (POC) han sido empleados para oxidar compuestos orgánicos hasta su mineralización. Sin embargo, la degradación de compuestos orgánicos por la acción del ozono y de los radicales libres se limita pues la alcalinidad del medio es un secuestrante de ozono. El objetivo de este trabajo fue evaluar la degradación de la materia orgánica medida como carbono orgánico no purgable (CONP) de un POC utilizando catalizadores naturales como tezontle, arena de río y zeolita con la adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para promover la formación de radicales carbonato, con perspectivas de escalamiento futuro a nivel planta. El catalizador más eficiente fue el tezontle, con eficiencias de degradación de CONP del 50% y 70%, sin y con dosis de peróxido de hidrógeno.

**Palabras clave**— carbono orgánico no purgable, catalizadores naturales, procesos de ozonación catalítica, radical hidroxilo, radical carbonato.

### Abstract

*The Metropolitan Zone of Guadalajara, Jalisco uses surface water from Lake Chapala as a source of drinking water supply. The water is made drinkable by coagulation-flocculation processes, rapid filtration and disinfection. However, the level of contamination by organic matter present in the water is high, so it is necessary to carry out a comprehensive treatment that complies with current health regulations. In this sense, tertiary treatment processes such as catalytic ozonation (COP) processes have been used to oxidize organic compounds until they are mineralized. However, the degradation of organic compounds by the action of ozone and free radicals is limited since the alkalinity of the medium is an ozone scavenger. The objective of this work was to evaluate the degradation of organic matter measured as non-purgeable organic carbon (NPOC) of a POC using natural catalysts such as tezontle, river sand and zeolite with the addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> to promote the formation of carbonate radicals, with scaling perspectives future at the plant level.*

*The most efficient catalyst was tezontle, with NPOC degradation efficiencies of 50% and 70%, without and with doses of hydrogen peroxide.*

**Keywords**— carbonate radical, catalytic ozonation processes, hydroxyl radical, natural catalysts, non-purgeable organic carbon.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los cuerpos de agua superficial y subterránea que sirven como fuente de abastecimiento de agua potable presentan materia orgánica contaminante, que puede incluir la presencia de los denominados contaminantes emergentes (CEs) en el orden de µg/L [1,2]. Los CEs pueden representar un riesgo para la salud humana, la vida acuática o el medio ambiente, actualmente no se encuentra regulados ambientalmente [3]. Las fuentes de los CEs en las aguas superficiales y subterráneas se deben a las infiltraciones naturales y escurrimientos [1,4-7]; y a las descargas de agua residual con y sin tratamiento. Este tipo de compuestos son persistentes a la degradación natural y a los procesos biológicos de tratamiento por su recalcitrancia o persistencia [8].

Una opción de tratamiento para resolver el problema de degradación de CEs y en general de materia orgánica son los procesos avanzados de oxidación (PAOs) utilizando ozono y en particular de los procesos de ozonación catalítica (POC) que incrementan la eficiencia de degradación de materia orgánica [9,10,11]. El uso de catalizadores promueve la descomposición de ozono en radicales libres oxidantes (principalmente, el radical hidroxilo HO•). Los radicales HO• son capaces de reaccionar y de degradar los compuestos orgánicos recalcitrantes, incluyendo la degradación de los subproductos, para transformarlos en CO<sub>2</sub> (mineralización) y H<sub>2</sub>O, a través de reacciones indirectas [9,10]. Estos procesos mejorados se llaman procesos de ozonización catalítica (POC) e incrementan la eficiencia de degradación de materia orgánica [9,10,11]. Diversos catalizadores han sido utilizados en los POC, como TiO<sub>2</sub> [12]; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [13], MnO<sub>2</sub> [14], metales nobles [15], y óxidos metálicos mixtos [16]; sin embargo, el alto costo en su preparación es una limitante para su uso industrial [9]. Una solución práctica es el uso de catalizadores naturales de bajo costo [17]. Existen antecedentes de la aplicación de arena volcánica y zeolita natural como catalizadores para POC [18], y alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) acoplada con otros materiales para tratar aguas residuales orgánicas y en la degradación de CEs [11] así como la oxidación catalítica de compuestos orgánicos naturales por adsorción y en la interfase agua-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [13].

Entonces, el objetivo de este trabajo es evaluar un POC usando catalizadores naturales como tezontle, arena de río y zeolita para la degradación en términos globales de la materia orgánica presente en el agua superficial del Lago de Chapala.

## 2. CONTENIDO

### 2.1 Metodología

Se recolectó agua superficial del lago de Chapala en la época de lluvias (septiembre) siguiendo el protocolo de muestreo de

la Norma Oficial Mexicana NMX-AA-14-1980. Los experimentos de las pruebas del POC se realizaron en un reactor de 3 L de capacidad (Applikon Biotechnology, Países Bajos) completamente mezclado. El reactor cuenta con control de agitación (Applikon, controlador de agitador P100 AD1032, Países Bajos), de pH (B&C electronics, controlador de pH 7685, Italia) y de temperatura (sistema de camisa). La velocidad de agitación y la temperatura del reactor se fijaron en 500 rpm y  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ , respectivamente. Como catalizadores se probaron tres catalizadores naturales: tezontle, arena de río y zeolita, con un tamaño de partícula de 0.6 a 0.8 mm (seleccionados con tamices de abertura de 0.80 y 0.60 mm). Los materiales tezontle, arena de río y zeolita, como catalizadores. El tamaño de los catalizadores modelo (tezontle, arena de río y zeolita) fueron seleccionados con tamices de abertura de 0.80 y 0.60 mm. Los gránulos fueron lavados con ultrapura (5 lavados) durante una hora, posteriormente, el material fue secado en estufa a  $110^\circ\text{C}$  durante 24 horas, los materiales fueron almacenados en un desecador hasta su uso.

Los experimentos se realizaron con 1.2 L de la muestra de agua a pH 7.8, con una dosis de  $\text{O}_3$  de 1.25 mg/(L s), sin y con peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), para promover la formación de radicales carbonato ( $\text{CO}_3^{\bullet-}$ ) [19]. Para cada experimento se utilizó una masa de 12.6 g de catalizador. Se tomaron alícuotas cada 7 min y los parámetros de control en el ensayo fueron carbono orgánico no purgable (CONP) mediante el método EPA 415.3 [20], concentración de  $\text{O}_3$  en fase líquida mediante el método 4500 de Métodos Estandarizados de la American Public Health Association (APHA) [21] y alcalinidad mediante la NMX-AA-036-SCFI-2001 [22].

## 2.2 Resultados y discusión

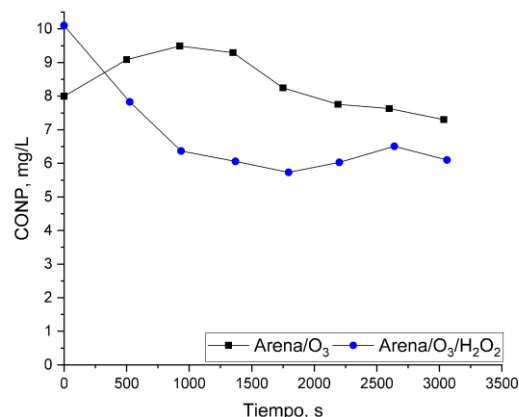
El agua superficial cruda presentó una concentración inicial de CONP de 9.5 mg/L, alcalinidad de 700 mg  $\text{CaCO}_3/\text{L}$  y un pH de 7.8. Los valores de CONP de este estudio son cercanos a los de carbono orgánico total (COT) de 13.8 mg/L reportados por Kikuchi et al. [23] y de 14.1 mg/L por Xiao et al. [24].

Los resultados indican de forma general que el tezontle es el catalizador con mayor potencial de uso, dado que su aplicación aún sin  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{O}_3$  alcanzó degradaciones superiores a los acoplamientos arena/ $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  y zeolita/ $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ . A continuación se detallan los resultados.

La aplicación del acoplamiento  $\text{O}_3/\text{arena}/\text{H}_2\text{O}_2$  alcanza una degradación del 43% de CONP, en contraste con la aplicación de sólo  $\text{O}_3/\text{arena}$ , que alcanza apenas el 8%. Esto indica que la presencia del catalizador arena favorece mínimamente la degradación de CONP, y que la aplicación de  $\text{H}_2\text{O}_2$  evita el consumo de ozono por la alcalinidad del medio, favoreciendo la formación de radicales (Figura 1). Un indicador de la degradación de CONP es la relación alcalinidad/ $\text{O}_3$ , para el acoplamiento  $\text{O}_3/\text{arena}/\text{H}_2\text{O}_2$  se mantuvo alta antes de los 1800 s y posteriormente cambia a un nivel; el otro acoplamiento muestra valores cercanos a 300 al inicio de la reacción y al final decrece a la mitad, por lo que se presenta un consumo de oxígeno y una disminución ligera de alcalinidad, lo que desfavorece la degradación de CONP.

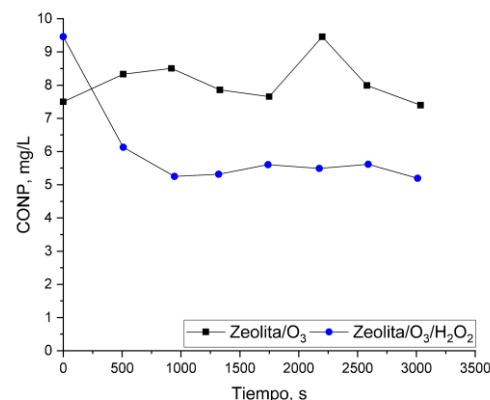
Sáenz Lobero et al. [25] reportan la degradación del 8.13% de una concentración inicial de 78.7 mg/L de COT de una muestra de agua residual enriquecida con cimetidina, ketoprofeno y naproxeno de una planta de tratamiento utilizando arena de volcán como catalizador. El tiempo total de reacción fue de 30 minutos.

Fig.1. Degradación de CONP aplicando arena/ $\text{O}_3$  y arena/ $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$



La combinación de zeolita/ $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  muestra una degradación cercana al 45% de CONP, lo que contrasta con la nula eficiencia obtenida con zeolita/ $\text{O}_3$  (Figura 2). Esto es indicio de que el acoplamiento zeolita/ $\text{O}_3$  carece de la propiedad de generar radicales, por lo que es necesaria la aplicación de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para favorecer la formación de estos. Con respecto a la tasa alcalinidad/ $\text{O}_3$ , se presenta un valor superior a 12000 mg/L antes de los 1000 s de reacción, posteriormente se mantiene estable hasta el final, para el acoplamiento zeolita/ $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ . Por lo tanto, la formación de radicales se favorece por la aplicación de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y la reacción del ozono; en cuánto se transforma todo el  $\text{H}_2\text{O}_2$  añadido, se incrementa la concentración de  $\text{O}_3$ .

Fig.2. Degradación de CONP aplicando zeolita/ $\text{O}_3$  y zeolita/ $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$



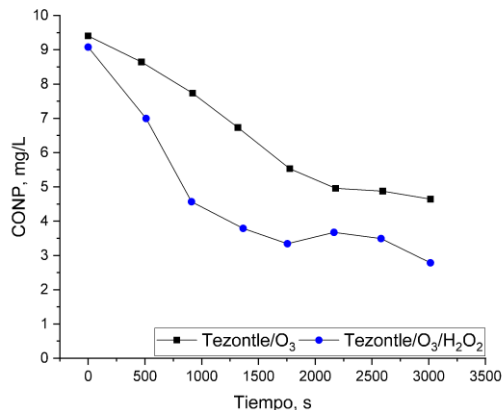
González-Labrada et al. [26] reportan una degradación del 52% de una concentración inicial de 76 mg/L de COT de una muestra de agua enriquecida con ciprofloxacino del efluente

de una planta de tratamiento de aguas residuales, utilizando zeolita sintética que soportaba óxido de hierro como catalizador. El tiempo total de reacción fue de 50 minutos.

En contraste con los catalizadores arena y zeolita, el tezontle presenta la más alta eficiencia de degradación sin aplicar  $H_2O_2$ , con un valor de 50% de CONP degradado. Con la aplicación de  $H_2O_2$  se alcanzan valores cercanos del 70% (Figura 3). Cómo puede observarse, cuando hay ausencia de la aplicación de  $H_2O_2$ , las tasas alcalinidad/ $O_3$  se mantienen en un intervalo de 120 a 200 unidades, lo que indica que en casi todo el tiempo de reacción hay presencia de ozono y la acción de la vía catalítica es de suma importancia para la reacción. En contraste, el experimento usando  $H_2O_2$  muestra un alto consumo de ozono al inicio de la reacción, dado que las tasas alcalinidad/ozono fueron superiores a las 39000 unidades a 900 s, y baja de forma repentina a menos de 200 a los 1300 s, lo que indica que la presencia de  $H_2O_2$  se ha agotado en la promoción de radicales  $HO\cdot$ , por lo que el resto de la reacción se promueve por la vía catalítica por la acción del  $O_3$ .

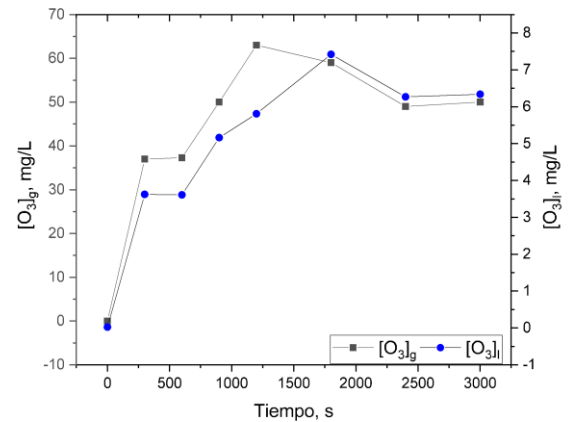
Existen escasas referencias acerca de la aplicación del tezontle en sistemas POC. La literatura especializada hace referencia a la aplicación de escoria, que para términos prácticos es de la misma procedencia que el tezontle (roca volcánica). Moradi et al. [27] reportan una máxima eficiencia de remoción del 96% de fenol utilizando una dosis de catalizador de 1 g/L a una concentración de 50 mg/L y un tiempo de contacto de 100 min, en agua ultrapura enriquecida con el compuesto.

Fig.3. Degradación de CONP aplicando tezontle/ $O_3$  y tezontle/ $O_3$ / $H_2O_2$



Durante el experimento, la concentración de  $O_3$  en fase líquida ( $[O_3]_l$ ) y gas ( $[O_3]_g$ ) fueron medidas; se encontró que hubo un máximo de  $[O_3]_g=63$  mg/L a los 1200 s. Sin embargo, a partir de este tiempo hubo decremento en la concentración hasta finalizar en 50 mg/L. Por otro lado, la máxima  $[O_3]_l$  fue de 7.4 mg/L y se presentó a los 1800 s, finalizando en 6.3 mg/L. Esto indica que probablemente se agotó el oxidante  $H_2O_2$  como promotor intermedio en la reacción en cadena de la formación de radicales del acoplamiento implementado en el experimento (Figura 4).

Fig.4. a) Concentraciones de  $O_3$  en fase líquida y gas en la degradación de CONP utilizando  $O_3$ / $H_2O_2$ /tezontle



### 3. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

La aplicación de un POC fue posible mediante la utilización de tres catalizadores provenientes de rocas naturales, para degradar materia orgánica que se encuentra en el agua superficial del Lago de Chapala. El catalizador más eficiente fue el tezontle, con eficiencias de degradación de CONP del 50% y 70%, sin y con dosis de peróxido de hidrógeno. La aplicación del  $H_2O_2$  es de gran utilidad en los POC, dado que fomenta la formación de radicales  $HO\cdot$  para los tres catalizadores ensayados. El tezontle es el único material que degrada materia orgánica aún sin aplicar la dosis de  $H_2O_2$ . Por otro lado, la utilización de  $H_2O_2$  en los experimentos promueve la formación de radicales  $CO_3\cdot^-$ , lo que permite se comporten como oxidantes químicos y evita que sean secuestrantes del ozono.

Al final, la aplicación de catalizadores naturales en la degradación de materia orgánica se presenta con alto potencial de aplicación a gran escala, en vías de brindar a la población agua segura y libre de riesgo que pongan en peligro su salud.

#### 3.1 Observaciones generales

Los autores agradecen el financiamiento de Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT México), a través del proyecto 287242-CB-2016-01.

### 4. REFERENCIAS

- [1] M.J. Benotti, B.D. Stanford, S.A. Snyder, "Impact of Drought on Wastewater Contaminants in an Urban Water Supply", *J. Environ., Qual.*, 39(4), pp. 1196-1200, 2010.
- [2] J. Radjenović, M. Petrović, D. Barceló, "Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment", *Water Res.*, 43, pp. 831-841, 2009.

- [3] Gatz L. 2021, Contaminants of Emerging Concern Under the Clean Water Act, Updated November 29, 2021, Congressional Research Services, <https://crsreports.congress.gov/>
- [4] E. Becerril-Bravo, J.P. Lamas, L. Sanchez-Prado, M. Lores, C. Garcia-Jares, B. Jimenez, M. Llompant, “Ultrasound-assisted emulsification–microextraction of fragrance allergens in water”, *Chemosphere*, 81, pp. 1378–1385, 2010.
- [5] S.T. Glassmeyer, E.T. Furlong, D.W. Kolpin, A.L. Batt, R. Benson, J.S. Boone, ... and V.S. Wilson, Nationwide reconnaissance of contaminants of emerging concern in source and treated drinking waters of the United States, *Science of the Total Environment*, 581, pp. 909-922, 2017.
- [6] O.P. Carsten, V. Dulio, J. Slobodnik, E. De Deckere, R. Kühne, R.-U. Ebert, A. Ginebreda, W. De Cooman, et al., “A new assessment approach for the prioritization of 500 classical and emerging organic microcontaminants as potential river basin specific pollutants under the European Water Framework Directive”, *Science of the Total Environment*, 409, pp. 2064-2077, 2011.
- [7] B. Jiménez, “Treatment technology and standards for agricultural wastewater reuse: a case study in Mexico. *Irrigation and Drainage* 54(S1), S23-S33, 2005.
- [8] R. Vallejo-Rodríguez, M. Murillo-Tovar, J. Navarro-Laboulais, E. León-Becerril, A. López-López, “Assessment of the kinetics of oxidation of some steroids and pharmaceutical compounds in water using ozone”, *J. Environ. Chem. Eng.*, 2, pp. 316–323, 2014.
- [9] C. Chen, H. Chen, J. Yu, C. Han, G. Yan, S. Guo, “p-Nitrophenol Removal by Bauxite Ore Assisted Ozonation and its Catalytic Potential”, *Clean – Soil, Air, Water*, 42, pp. 1-8, 2015.
- [10] G. Márquez, E.M. Rodríguez, F.J. Beltrán, P.M. Álvarez, “Solar photocatalytic ozonation of a mixture of pharmaceutical compounds in water”, *Chemosphere*, 113, pp. 71–78, 2014.
- [11] A. Ikhtlaq, D.R. Brown, B. Kasprzyk-Hordern, “Mechanisms of catalytic ozonation: an investigation into superoxide ion radical and hydrogen peroxide formation during catalytic ozonation on alumina and zeolites in water”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 129, 437-449, 2013.
- [12] L. Li, P. Zhang, W. Zhu, W. Han, Z. Zhang, “Comparison of O<sub>3</sub>-BAC, UV/O<sub>3</sub>-BAC and TiO<sub>2</sub>/UV/O<sub>3</sub>-BAC processes for removing organic pollutants in secondary effluents, *J. Photoch. Photobio. A*, 171, pp. 145-151, 2005.
- [13] B. Kasprzyk-Hordern, U. Raczek-Stanisławiak, J. Swietlik, J. Nawrocki, “Catalytic ozonation of natural organic matter on alumina”, *J. Appl. Catal. B*, 62, pp. 345–358, 2006.
- [14] L. Jiang, C. Huang, J. Chen, X. Chen, “Oxidative Transformation of 17 $\beta$ -estradiol by MnO<sub>2</sub> in Aqueous Solution”, *Arch. Environ. Con. Tox.*, 57, pp. 221-229, 2009.
- [15] T. Zhang, W. Li, J.-P. Croué, “Catalytic Ozonation of Oxalate with a Cerium Supported Palladium Oxide: An Efficient Degradation Not Relying on Hydroxyl Radical Oxidation”, *Environ. Sci. Technol.*, 45, pp. 9339–9346, 2011.
- [16] F. Yang, S. Kundu, A.B. Vidal, J. Graciani, P.J. Ramírez, S.D. Senanayake, ... J.A. Rodriguez, “Determining the Behavior of RuOx Nanoparticles in Mixed-Metal Oxides: Structural and Catalytic Properties of RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> (110) Surfaces”, *Angewandte Chemie International Edition*, 50(43), pp. 10198-10202, 2011.
- [17] H. Valdés, F.A. Murillo, J.A. Manoli, C.A. Zaror, “Heterogeneous catalytic ozonation of benzothiazole aqueous solution promoted by volcanic sand”, *Journal of Hazardous Materials*, 153(3), 1036-1042, 2008.
- [18] H. Valdés, F.A. Murillo, J.A. Manoli, C.A. Zaror, “Catalytic ozone aqueous decomposition promoted by natural zeolite and volcanic sand”, *J. Hazard. Mater.* 165, pp. 915–922, 2009.
- [19] J. Hoigné, H. Bader, “Ozonation of water: role of hydroxyl radicals as oxidizing intermediates”, *Science*, 190(4216), pp. 782-784, 1975.
- [20] B.B. Potter, J.C. Wimsatt, “USEPA method 415.3: Quantifying TOC, DOC, and SUVA”, *Journal-American Water Works Association*, 104(6), E358-E369, 2012.
- [21] APHA, “4500-O<sub>3</sub> Ozone (Residual), Indigo Colorimetric Method”, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association, 1998.
- [22] DOF, “NMX-AA-036-SCFI-2001, Análisis de agua - determinación de acidez y alcalinidad en aguas naturales, residuales y residuales tratadas - método de prueba”, *Diario Oficial de la Federación*, 01 de agosto de 2001.
- [23] Xiao, Y. H., Räike, A., Hartikainen, H., & Vähätalo, A. V. (2015). Iron as a source of color in river waters. *Science of the Total Environment*, 536, 914-923.
- [24] Kikuchi, T., Furuichi, T., Hai, H. T., & Tanaka, S. (2009). Assessment of heavy metal pollution in river water of Hanoi, Vietnam using multivariate analyses. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 83, 575-582.
- [25] Sáenz-Roblero, B., Durán, J. E., Masís-Mora, M., Ramírez-Morales, D., & Rodríguez-Rodríguez, C. E. (2020). Removal of cimetidine, ketoprofen and naproxen by heterogeneous catalytic ozonation over volcanic sand at low pH. *Journal of Water Process Engineering*, 37, 101461.
- [26] González-Labrada, K., Richard, R., Andriantsiferana, C., Valdés, H., Jáuregui-Haza, U. J., & Manero, M. H. (2020). Enhancement of ciprofloxacin degradation in aqueous system by heterogeneous catalytic ozonation. *Environmental Science and Pollution Research*, 27, 1246-1255.
- [27] Moradi, M., Mansouri, A. M., Azizi, N., Amini, J., Karimi, K., & Sharafi, K. (2016). Adsorptive removal of phenol from aqueous solutions by copper (Cu)-modified scoria powder: process modeling and kinetic evaluation. *Desalination and Water Treatment*, 57(25), 11820-11834.