



**UNIVERSIDAD MICHOACANA  
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



---

**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO  
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA  
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL  
FACULTAD DE BIOLOGÍA  
PROGRAMA DE MAESTRÍA EN INGENIERÍA AMBIENTAL**

**EFFECTO EN LA DEGRADACIÓN DE LIGNINA MEDIANTE EL  
PROCESO FENTON EMPLEANDO UNA ZEOLITA  
MODIFICADA CON HIERRO**

**TESIS**

Para obtener el grado de:

**MAESTRA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL**

Presenta:

**IBQ. JENIFER OLIVO TOLEDO**

Director de Tesis:

**M.C. GABRIEL MARTÍNEZ HERRERA**

Co – director de Tesis:

**D.I. RAÚL CORTÉS MARTÍNEZ**

Morelia, Michoacán, Febrero de 2016

**RESUMEN**

El principio de la reacción fenton se basa en mezclar iones de hierro con peróxido de hidrógeno bajo condiciones ácidas para generar radicales hidroxilos altamente reactivos, que pueden ser capaces de oxidar moléculas orgánicas en medio acuosas. En los últimos años se han hecho modificaciones a la reacción fenton, como el uso de catalizadores zeolíticos.

El objetivo de este trabajo fue estudiar el potencial de utilizar una zeolita natural tipo clinoptilolita para utilizarse como catalizador para degradar lignina sintética como modelo de contaminación de la industria de celulosa y papel. Para este propósito se usó el cloruro férrico como precursor para ser incorporado en la zeolita utilizando la técnica de intercambio iónico. El material zeolítico obtenido fue caracterizado estructuralmente y morfológicamente mediante, difracción de rayos X, espectroscopia infrarrojo y microscopia de barrido.

Se empleó un diseño factorial estadístico para evaluar las degradaciones de lignina. Todos los experimentos se realizaron en una configuración a escala de laboratorio. Se analizaron los efectos de las variables dependientes como son, el pH de la solución, la concentración de catalizador, concentración de peróxido de hidrógeno y concentración de lignina. Para el fenton heterogéneo se determinó que las mejores condiciones de reacción fueron a pH de 3, concentración de catalizador de 3 g/L y concentración de peróxido de hidrógeno de 30 mM. En estas condiciones y 240 min de tratamiento dio como resultado en una disminución de 52 % en lignina.

**Palabras clave:** lignina kraft, procesos de oxidación avanzada, fenton heterogéneo, zeolita natural, fenton homogéneo.

**ABSTRACT**

The principle of the fenton reaction is based on mix iron ions with hydrogen peroxide under acidic conditions to generate highly reactive hydroxyl radicals, which it can be capable of oxidizing organic molecules in aqueous media. In recent years there have been modifications to this reaction with the use of catalysts zeolitics.

The aim of this work was to study the potential of a natural zeolite type clinoptilolite, later used as catalyst to degrade synthetic lignin as model pollution from pulp and paper industry. For this purpose the ferric chloride was incorporated into the zeolite using the ion exchange technique. The zeolitic material obtained was characterized structurally and morphologically through, X-ray diffraction, infrared spectroscopy and scanning microscopy.

An experimental statistical design was used to evaluate the degradation of kraft lignin. All experiments were performed in a lab scale. The effects of independent variables considered for the oxidative process were pH of the solution, catalyst concentration, hydrogen peroxide concentration and lignin concentration. For the heterogeneous fenton it was determined the reaction conditions at pH 3, were concentration of catalyst of 3 g/L and hydrogen peroxide concentration of 30 mM. In these conditions, 240 min of treatment resulted in a 52 % decrease in lignin.

**Keywords:** kraft lignin, advanced oxidation processes, heterogeneous fenton, natural zeolite, homogeneous fenton.

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Proporción relativa de los componentes químicos que conforman la fuente de fibra.....	4
Tabla 2. Contaminantes procedentes de diversas etapas de la fabricación de papel. ....	7
Tabla 3. Potencial de estándar de reducción de varios oxidantes. ....	11
Tabla 4. Clasificación de PAOs. ....	11
Tabla 5. Propiedades típicas de la zeolita clinoptilolita. ....	17
Tabla 6. Trabajos de investigación empleando el proceso de oxidación avanzada fenton heterogéneo (foto – fenton/ UVA y sono - fenton/ <b>TiO<sub>2</sub></b> ) para la eliminación de contaminantes. ....	22
Tabla 7. Trabajos de investigación que describen la actividad catalítica de las arcillas para la reacción fenton. ....	24
Tabla 8. Trabajos de investigación que describen los procesos fenton heterogéneos con zeolitas. ....	25
Tabla 9. Condiciones de tratamientos efectivos para la delignificación de agua en dos sistemas de oxidación: [ <b>lignina</b> ] <b>0</b> : 340 mg/L, tiempo 5 h, 25 °C. ....	26
Tabla 10. Características del agua residual después de 7 horas de tratamiento en dos sistemas de oxidación a 25 °C. ....	26
Tabla 11. Mineralización de lignina con 20 g/L de FeZSM-5, [ <b>lignina</b> ] <b>0</b> = 340 mg/L a 25°C a concentraciones diferentes de peróxido de hidrógeno. ....	27
Tabla 12. Muestra los procesos de oxidación avanzada para degradar lignina. ....	29
Tabla 13. Valores de factores y niveles establecidos para el diseño fenton homogéneo. ....	35
Tabla 14. Valores de factores y niveles establecidos para el diseño fenton heterogéneo. ...	35
Tabla 15. Combinaciones de los tratamientos para los experimentos de degradación de lignina. ....	36
Tabla 16 . Diseño experimental factorial para el proceso fenton homogéneo.....	39
Tabla 17. Análisis de varianza del diseño experimental <b>24</b> para la degradación de lignina, fenton homogéneo. ....	42

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 18. Análisis de espectrometría de dispersión de rayos X (EDS) para la zeolita – natural, zeolita – Na y la zeolita – Fe .....	50
Tabla 19. Diseño experimental factorial para el proceso fenton heterogéneo.....	57
Tabla 20. Análisis de varianza del diseño experimental <b>24</b> para la degradación de lignina, fenton heterogéneo. ....	63

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Principales compuestos precursores de la lignina: alcohol conífero, alcohol sinapílico y alcohol p – cumarílico.....	8
Figura 2. Principales rupturas de enlaces en la lignina durante su despolimerización y conversión en monómeros de tipo aromático. ....	9
Figura 3. Estructura propuesta de la lignina kraft.....	10
Figura 4. Unidades de construcción de una zeolita por arreglos en tetraedros.....	15
Figura 5. Intercambio de iones $Fe^{3+}$ por $Na^{+}$ en zeolitas.....	18
Figura 6. Ilustra el mecanismo de reacción de fenton heterogéneo utilizando zeolita- fe como catalizador.....	19
Figura 7. Imágenes de SEM de las plantillas poliestireno obtenidos a partir de las esferas de poliestireno por sedimentación lenta (A) y centrifugación (B). ....	27
Figura 8. Principales transformaciones catalíticas de la lignina estudiadas con algunos ejemplos de los productos obtenidos. ....	28
Figura 9. Diagrama general de la metodología.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Figura 10. Curva de calibración estándares de concentraciones de 5, 10, 20, 30,40 , 50, 60 ,70 ,80 , 90 mg/L de lignina.....	34
Figura 11. Equipo de propelas utilizado para los experimentos de degradación.....	35
Figura 12. Equipo de reflujo utilizado para la modificación de la zeolita con cloruro de sodio (A) y posteriormente con cloruro férrico (B).....	37
Figura 13. Porcentajes de degradación de lignina para el proceso fenton homogéneo: (A) T1 – T4, (B) T5 – T8, (C) T9 – T12 y (D) T13 - T16 .....	38
Figura 14. Gráficas de residuos para la degradación de lignina. ....	44
Figura 15. Gráfica normal de efectos (absolutos) estandarizados. ....	45
Figura 16. Gráfica de pareto de los efectos estandarizados. ....	45
Figura 17. Resumen efectos principales para degradación de lignina. ....	46

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 18. Micrografías (MEB) de granos de zeolita - natural a diferentes magnificaciones: (A) X50, (B) X250, (C) X500 y (D) X2000. ....	47
Figura 19. Micrografías (MEB) de granos de zeolita - Fe en diferentes magnificaciones: (A) X50, (B) X250, (C) X500 y (D) X2000. ....	48
Figura 20. Análisis de composición de elementos en la muestra de zeolita – natural. ....	51
Figura 21. Análisis de composición de elementos en la muestra de zeolita – Na. ....	51
Figura 22. Análisis de composición de elementos en la muestra zeolita – Fe. ....	51
Figura 23. Patrones de difracción de: zeolita - natural y zeolita – Fe. ....	52
Figura 24. Espectro de infrarrojo de la zeolita - natural. ....	53
Figura 25. Espectro de infrarrojo de la zeolita – Fe. ....	54
Figura 26. Porcentajes de degradación de lignina para el proceso fenton heterogéneo: (A) T1 – T4, (B) T5 – T8, (C) T9 – T12 y (D) T13 - T16. ....	56
Figura 27. Porcentajes de degradación finales para el fenton homogéneo después de 240 min. ....	60
Figura 28. Porcentajes de degradación finales para el fenton heterogéneo después de 240 min. ....	60
Figura 29. Muestra los tamaños de los poros de la zeolita clinoptilolita, el tamaño de del fenol y la lignina. ....	62
Figura 30. Gráficas de residuos para la degradación de lignina. ....	64
Figura 31. Gráfica normal de efectos (absolutos) estandarizados. ....	65
Figura 32. Gráfica de Pareto de los efectos estandarizados. ....	65
Figura 33. Resumen efectos principales para degradación de lignina. ....	66

ÍNDICE

RESUMEN .....	I
ABSTRACT .....	II
ÍNDICE DE TABLAS .....	III
ÍNDICE DE FIGURAS .....	<b>¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.</b>
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. MARCO TEÓRICO .....	3
2.1. LA INDUSTRIA DE PAPEL Y CELULOSA EN MÉXICO .....	3
2.2. PROCESO DE PRODUCCIÓN DE CELULOSA KRAFT.....	3
2.2.1. Preparación de la madera.....	4
2.2.2. Elaboración de la pasta .....	5
2.2.3. Procedimiento al sulfato .....	5
2.2.4. Blanqueo de la pasta .....	5
2.2.5. Fabricación de papel.....	5
2.3. EFLUENTES GENERADOS PROCESO DE PRODUCCIÓN DE CELULOSA KRAFT.....	6
2.3.1. Lignina.....	8
2.4. PROCESOS DE OXIDACIÓN A VANZADA.....	10
2.4.1. Proceso fenton homogéneo.....	12
2.4.2. Proceso fenton heterogéneo.....	14
2.5. ZEOLITA .....	15
2.5.1. Zeolita natural tipo clinoptilolita .....	16
2.5.2. Zeolita modificada con hierro .....	18
3. ANTECEDENTES .....	20
3.1. FENTON HOMOGÉNEO .....	20
3.2. FENTON HETEROGÉNEO .....	21
4. JUSTIFICACIÓN .....	30
5. HIPÓTESIS .....	31
6. OBJETIVOS .....	32
6.1 GENERAL .....	32
6.2. ESPECÍFICOS .....	32
7. METODOLOGÍA.....	33
7.1. EXPERIMENTOS DEGRADACIÓN DE LIGNINA KRAFT PARA LOS PROCESOS FENTON....	34
7.2. PREPARACIÓN DE LA ZEOLITA MODIFICADA CON HIERRO .....	36
7.2.1. Microscopía electrónica de barrido (TEM) y Espectroscopía de energía dispersiva (EDS).....	37
7.2.2. Difracción de rayos X (XDR).....	37

7.2.3. Espectroscopia (IR) zeolita con Fe .....	37
8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	38
8.1. DISEÑO EXPERIMENTAL PARA EL PROCESO FENTON HOMOGÉNEO .....	38
8.1.1. Efecto de pH .....	39
8.1.2. Efecto del hierro .....	40
8.1.3. Efecto de lignina .....	40
8.1.4. Efecto de peróxido de hidrógeno.....	41
8.1.5. Análisis estadístico .....	41
8.2. CARACTERIZACIÓN .....	47
8.2.1. Microscopia de barrido (TEM).....	47
8.2.2. Espectroscopia de energía dispersiva (EDS).....	50
8.2.3. Difracción de rayos X (DRX).....	52
8.2.4. Espectroscopia infrarrojo (IR).....	53
8.3. DISEÑO EXPERIMENTAL PARA EL PROCESO FENTON HETEROGÉNEO .....	56
8.3.1. Efecto de pH .....	57
8.3.2. Efecto del catalizador (zeolita – Fe).....	58
8.3.3. Efecto de peróxido de hidrógeno.....	58
8.3.4. Efecto de lignina .....	59
8.3.5. Proceso fenton heterogéneo global.....	59
8.3.6. Análisis estadístico .....	62
9. CONCLUSIONES .....	67
10. RECOMENDACIONES.....	68
11. BIBLIOGRAFÍA .....	69

### 1. INTRODUCCIÓN

Históricamente, la industria de la pulpa y el papel ha sido conocida como uno de los principales usuarios de los recursos de madera en el mundo. Esta industria requiere de un alto consumo de capital, agua y energía. Se produce en todo el mundo una gran cantidad de pulpa para abastecer la creciente demanda de una amplia variedad de productos de papel (Karimi *et al.*, 2009). La industria de fabricación de la celulosa kraft utiliza maderas como materia prima para la extracción de celulosa. La madera se transforma en astillas para poder pasar a una etapa de digestión que consiste en el uso de una solución de alcalina de sulfuro de sodio e hidróxido de sodio a una temperatura de 170 °C durante un periodo de tiempo de 3 a 4 h. Después de esta etapa se genera una pasta de celulosa y un residuo denominado como licor negro el cual contiene entre 90 a 95 % de lignina, extraíbles y derivados de madera y una pequeña cantidad de compuestos celulósicos oligo y polisacáridos (Pokhrel - Viraraghavan, 2004).

La lignina es un polímero de fenilpropanoides responsable de impartir resistencia a las estructuras de celulosa y hemicelulosa que conforman la estructura de maderas, también se describe como un polímero heterogéneo altamente ramificado constituido de alcoholes de cinamilo sustituidos. La resistencia degradativa de la lignina se le atribuye a su alto peso molecular y a que está constituida por una matriz compleja con una gran variedad de grupos funcionales (Argyropoulos *et al.*, 2014). La estructura de la lignina nativa se altera significativamente durante la etapa de digestión en el proceso de celulosa y papel, la lignina resultante se conoce como lignina kraft. La gran cantidad de lignina kraft que se obtiene como subproducto de la industria de celulosa kraft genera un efluente negro que se mezcla con distintas variedades de contaminantes derivados de otras etapas del proceso. Este efluente llega a producir al medio ambiente impactos térmicos, sustancias tóxicas que causan la muerte a los peces, problemas de color y pérdida de la belleza estética. Para reducir este impacto se utilizan los sistemas de tratamientos de agua residual los cuales pueden ser métodos de tipo: físico, químico y biológico o una combinación entre ellos. Los sistemas de tratamiento convencionales más usados en la industria de celulosa kraft son los biológicos en donde se llega a remover hasta en un 90% de carga orgánica (Badar – Farooqi, 2012).

## INTRODUCCIÓN

Los procesos de oxidación avanzada han sido ampliamente utilizados para el tratamiento de efluentes para la decoloración y eliminación de compuestos recalcitrantes. Entre ellos se encuentra el proceso fenton el cual consiste en la generación de radicales hidroxilos a partir de peróxido de hidrógeno utilizando como catalizador el sistema hierro  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ . El proceso fenton presenta algunas ventajas respecto a otras técnicas de oxidación avanzada como son: la simple instalación, operación a condiciones de presión y temperatura ambiente. Sin embargo, también presenta ciertas desventajas para su aplicación como la de incluir una etapa extra de separación del metal hierro del medio de reacción (Rodríguez *et al.*, 2010). Un método alternativo para superar este problema es el uso de catalizadores sólidos heterogéneos, donde los iones de hierro son inmovilizados en soportes sólidos. Como resultado, los catalizadores pueden mantener su capacidad de generar radicales hidroxilos a partir del peróxido de hidrógeno y se evita la precipitación del hierro (Aleksić *et al.*, 2010). En los últimos años el uso de zeolitas modificadas con hierro ha sido objeto de estudio para ser utilizadas como catalizadores en el proceso fenton (Bayat *et al.*, 2012). Las zeolitas son un grupo de minerales de aluminosilicatos cristalinos con estructura en forma de jaula con múltiples espacios llenos de cationes los cuales mediante el método de intercambio iónico se puede impregnar con el metal hierro (Fukuchi *et al.*, 2014). La zeolita utilizada para este proyecto es la clinoptilolita esta es de origen natural, formada por una desvitrificación de ceniza volcánica. Es la más abundante de zeolitas naturales además es barata y de fácil acceso. Se ha demostrado que en su estructura se puede soportar especies de hierro como magnetita y otros óxidos de hierro, esto hace que la zeolita clinoptilolita sea un material adecuado para ser aplicado como un soporte en reacción heterogénea de fenton (Uzunova – Mikosch, 2013; Russo – Toriggia, 2014).

Para este trabajo se investigó la aplicación del proceso fenton heterogéneo para degradar lignina y se evaluaron los efectos de sus variables como son: la concentración de peróxido de hidrógeno, la concentración de lignina, el pH y la dosis del catalizador utilizando un diseño experimental  $2^4$ . Además se realizó la caracterización de la zeolita clinoptilolita mediante técnicas de microscopia de barrido, espectroscopia de infrarrojo y difracción de rayos

X.

## **2. MARCO TEÓRICO**

### **2.1. La industria de papel y celulosa en México**

La industria mexicana de papel y celulosa agrupa a 27 empresas a través de 58 plantas en 20 estados de la república mexicana, con ello se genera más de 64,000 empleos directos y 235,000 indirectos. El valor del mercado del sector papelerero y sus productos derivados es de \$11, 500 millones de dólares anuales. Lo anterior equivale al 3.3 % del PIB industrial. En México, se ha fabricado celulosa como materia prima para la fabricación de papel con materiales tales como: paja de trigo, de avena y arroz, bagazo de caña y de mezcal, desperdicios de lino, borra de algodón, yuca, bambú, así como desperdicios de papel y cartón, en la actualidad se fabrica celulosa a partir de madera, de bagazo de caña y desperdicio de papel y cartón. El 90% de las empresas que fabrican papel en México, cuentan con sistemas de tratamiento de aguas residuales, lo que permite reutilizar el agua en sus procesos. La industria papelera contribuye a la mejora de las capacidades productivas y empresariales y promueve el desarrollo de la economía nacional (Cámara Nacional de industria y papel, 2013).

### **2.2. Proceso de producción de celulosa Kraft**

La estructura básica de la pasta y papel es un entramado de fibras de celulosa, que previamente fueron separadas de componentes no celulósicos, estas fibras tienen alta resistencia a la tracción, absorben aditivos, son flexibles y químicamente estables. Los compuestos no celulósicos provenientes de la madera son: hemicelulosa, ligninas polimerizadas y complejas, monómeros de fenilpropanos, extractos de grasas, ceras, alcoholes, fenoles, ácidos aromáticos, aceites esenciales, oleorresinas, alcaloides y colorantes.

**Tabla 1.** Proporción relativa de los componentes químicos que conforman la fuente de fibra.

Componentes químicos de las fuentes de pasta y papel (%)				
	Maderas blandas	Maderas duras	Paja	Bambú
Celulosa	38 - 46	38 - 49	28 - 42	26 - 43
Hemicelulosa	23 - 31	20 - 40	23 - 38	15 - 26
Lignina	22 - 34	16 - 30	12 - 21	20 - 32
Extraíbles	1 - 5	2 - 8	1 - 2	0.2 - 5
Minerales y otros compuestos orgánicos	0.1 - 7	0.1 - 11	3 - 20	1 - 10

La principal fuente de fibra para la fabricación del papel es la madera de coníferas y de especies arbóreas de hoja caduca. Se describe a continuación la producción de papel a partir de madera.

### 2.2.1. Preparación de la madera

La madera llega a la fábrica en forma de troncos que se transforman en astillas de tamaño adecuado para su conversión a pasta mediante una serie de pasos, entre los que figuran el descortezado, el aserrado, el astillado y tamizado. El cortado se realiza hidráulicamente, mediante chorros de agua a alta presión, los troncos descortezados son cortados en segmentos pequeños (1 a 6 m). Las astilladoras producen astillas de dimensiones específicas para asegurar un flujo constante, en consecuencia las astillas se hacen pasar por una serie de cribas cuyo objetivo tiene clasificar las astillas por longitud y grosor. Las astillas destinadas a la elaboración de pasta se almacenan al aire libre durante varias semanas para permitir la evaporación de productos extractivos que pueden causar problemas en operaciones siguientes.

### **2.2.2. Elaboración de la pasta**

En esta etapa se trituran las astillas de madera contra placas mecánicas para que se separen las fibras de celulosa. La lignina que une a la celulosa y hemicelulosa se ablanda, permitiendo que las fibras se asienten fuera de la estructura de la madera a esta pasta se le conoce como pasta mecánica. También se conoce como pasta química al procedimiento que implica la cocción de astillas y reactivos en solución acuosa en un reactor (digestor), el contenido se cuece a presiones y temperaturas elevadas. Esto con el objetivo de eliminar compuestos no fibrosos de la madera.

### **2.2.3. Procedimiento al sulfato**

Las astillas de madera se mezclan a cocción con el licor blanco (hidróxido de sodio y sulfuro de sodio). La mezcla se transporta a digestores continuos a temperatura a 170 °C durante 3 a 4 h. La pasta formada durante la digestión es fuerte y oscura. Posteriormente la pasta se tamiza para separar trozos de madera que hayan quedado sin digerir y se lava para separar la mezcla de cocción (licor negro) y pueda ser enviada a la siguiente etapa de proceso. El licor negro generado por el digestor contiene sustancias disueltas cuya composición química varía de la especie de la madera y condiciones de cocción.

### **2.2.4. Blanqueo de la pasta**

Es un proceso mediante el cual la pasta en bruto se refina y aclara. El objetivo es modificar la lignina parda que no se eliminó durante los procesos de elaboración de la pasta manteniendo la integridad de las fibras de celulosa. El tipo de agente blanqueador empleado depende de su pH, temperatura y duración, así como del tipo de madera utilizada en el proceso. Los agentes blanqueadores más empleados son: cloro, peróxido de hidrógeno, dióxido de cloro, hipoclorito de sodio y ditiosulfato sódico. Después de que la pasta se blanquea se debe lavar con agentes cáusticos para eliminar los agentes blanqueadores y poder disolver la lignina antes de pasar a la siguiente etapa.

### **2.2.5. Fabricación de papel**

Para la producir pasta papelera la suspensión de pasta blanqueada se tamiza y se ajusta su consistencia antes de prepararla para la máquina de papel donde se coloca en una rejilla o malla de plástico donde se moldea y le retira la humedad , hasta obtener cintas de papel que son transportadas por rodillos rotatorios que escurren el agua. Después se las láminas

de papel se secan con aire caliente, la lámina generada se corta en pliegos y se apila en balas, estas se comprimen, se embalan y se empaquetan en conjuntos de pliegos de papel (resmas) para su almacenamiento y transporte (Teschke - Demers, 2000).

### **2.3. Efluentes generados proceso de producción de celulosa kraft**

En la fabricación de celulosa kraft se generan distintas variedades de contaminantes que son vertidos de las aguas residuales y se caracterizan por ser de carácter físico, químico y biológico. Los efluentes de la industria producen impactos térmicos, escoria, problemas de color, sustancias tóxicas en el agua que causan la muerte de peces y la pérdida de la belleza estética del medioambiente. Las fuentes más importantes de contaminación entre las etapas de proceso son la preparación de la madera, fabricación de la pasta, lavado de la pulpa, cribado, blanqueado y máquina de papel. Entre estos procesos se genera un agua residual de alta resistencia que contiene restos de madera, sustancias disueltas, sedimentables y en suspensión. La fracción sedimentable es la más nociva ya puede producir una densa capa de cieno que reduce el oxígeno del agua. Los sólidos en suspensión contienen partículas de corteza, fibra de madera, arena, aditivos de la fabricación, sedimentos del licor. Los sólidos disueltos pueden ser sustancias tóxicas como los compuestos organoclorados. Los contaminantes que contribuyen principalmente a la demanda biológica de oxígeno y demanda química de oxígeno son los derivados disueltos en los licores de la preparación de la pasta, oligosacáridos, azúcares simples, derivados de lignina, ácido acético y fibras de celulosa solubilizadas (Pokhrel - Viraraghavan 2004).

En cada etapa de fabricación de pasta se generan distintas cantidades y tipos de contaminantes, la cantidad de contaminantes producidos se muestran en la tabla 2.

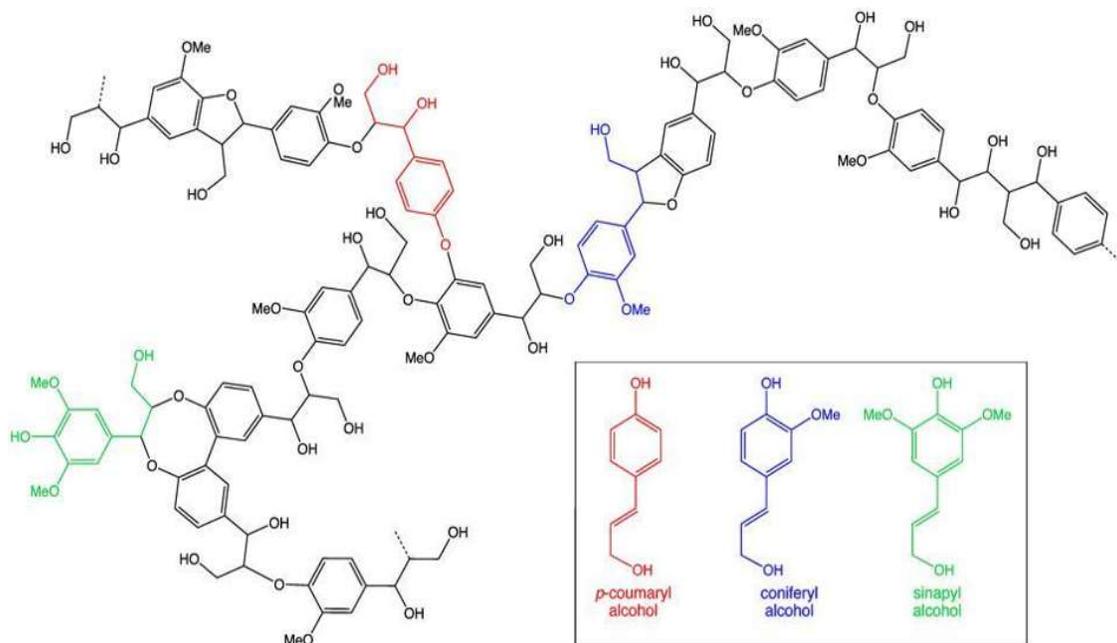
**Tabla 2.** Contaminantes procedentes de diversas etapas de la fabricación de papel.

Etapa de proceso	Contaminantes presentes en los efluentes
Preparación de la madera	Cortezas que se eliminan de la madera, virutas que se separan de las cortezas, sólidos en suspensión, DQO, suciedad, arena y fibras.
Elaboración de la pasta (digestión)	Productos químicos de cocción; sosa cáustica, lignina, extractos de madera, resinas, ácidos grasos, color, DQO, DBO, compuestos orgánicos órgano clorados y Compuestos orgánicos volátiles (fenoles, terpenos, metanol, acetona, cloroformo).
Lavado de pulpa	Se genera un color marrón oscuro, alta alcalinidad, DQO, DBO y sólidos suspendidos.
Blanqueo de la pasta	Lignina disuelta, carbohidratos, DBO, compuestos orgánicos clorados (dioxinas, furanos, clorofenoles), compuestos inorgánicos clorados (cloratos) y compuestos orgánicos volátiles (acetona, clorometileno, disulfuro de carbono, cloroformo, clorometano y tricloroetano).
Fabricación de papel	Residuos particulados, componentes orgánicos, colorantes inorgánicos, DBO y acetona.

### 2.3.1. Lignina

La lignina es un polímero natural que junto con la hemicelulosa actúa como una matriz de cementación de fibras de celulosa dentro de la estructura de las maderas. Es uno de los principales constituyentes de la madera alrededor de 25 a 35 % en peso. La lignina se considera como un compuesto con una estructura macromolecular amorfa altamente ramificada de naturaleza aromática. La lignina se produce como subproducto de la fabricación de celulosa kraft. En lo que respecta al color de los efluentes de fabricación de celulosa kraft, la lignina y sus derivados son los principales contribuyentes, debido a que presentan una gran cantidad de grupos cromóforos conjugados (Moodley *et al.*, 2012).

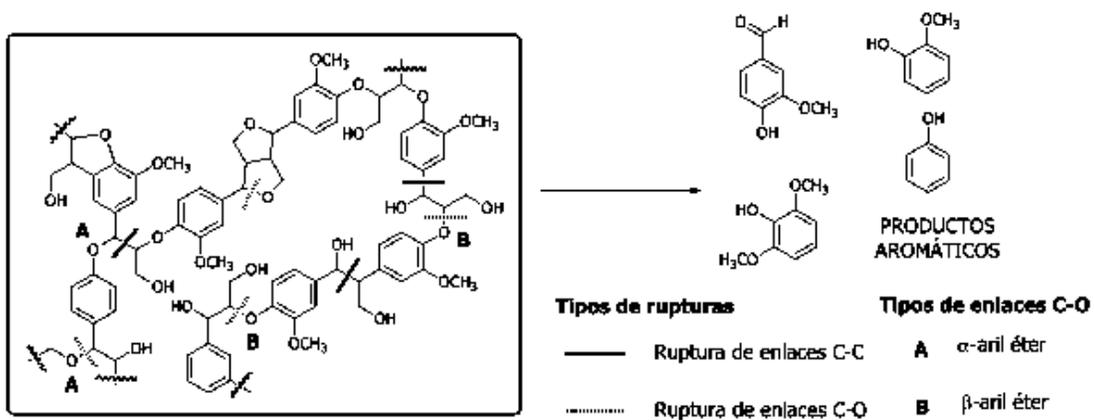
Aun cuando no se ha establecido perfectamente la estructura de la lignina, se ha podido definir las estructuras básicas precursoras y formadoras de la cadena polimérica. El alcohol conífero es la especie química característica en las especies de las coníferas (pinos), el alcohol sinapílico es el componente químico característico de las especies de madera de encinos. Los pinos y los encinos son tipos de árboles que se usan como materia prima en la extracción de celulosa.



**Figura 1.** Principales compuestos precursoras de la lignina: alcohol conífero, alcohol sinapílico y alcohol p – cumarílico.

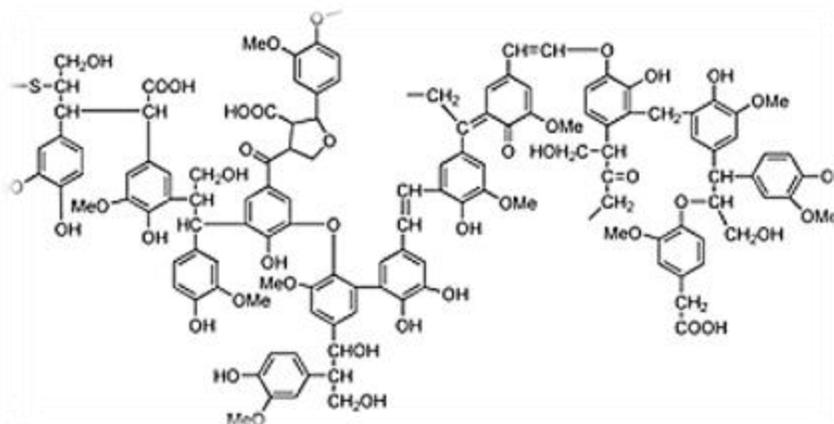
Las unidades básicas químicas de la lignina son los fenilpropanos principalmente son, alcohol conífero, alcohol sinapílico y alcohol p - cumarílico (Figura 1.), se unen juntos por un conjunto de vínculos (principalmente alquil aril éteres ( $\beta - O - 4$ ) y (uniones carbono 1-carbono 2) para formar una matriz compleja. Esta matriz se compone de una variedad de grupos funcionales, tales como grupos fenólicos e hidroxilo alifático, metoxilo, carbonilo, y grupos carboxilo en diversas cantidades (Argyropoulos *et al.*, 2013).

En el proceso kraft durante la digestión varias reacciones tienen lugar, incluyendo la despolimerización de lignina, se produce principalmente a través de la ruptura de los enlaces  $\alpha$ - y  $\beta$ -aril éter (C-O) y (C-C), primeramente en las unidades fenólicas y en una fase posterior sobre las unidades no fenólicas como se muestra en la figura 2.



**Figura 2.** Principales rupturas de enlaces en la lignina durante su despolimerización y conversión en monómeros aromáticos.

Después de la despolimerización, la lignina resultante es conocida como lignina kraft como se muestra en la figura 2.



**Figura 2.** Estructura propuesta de la lignina kraft.

#### 2.4. Procesos de oxidación avanzada

Los procesos de oxidación avanzada (PAOs) son una alternativa para el tratamiento de aguas residuales, debido a que son capaces de degradar compuestos orgánicos. Los PAOs funcionan a temperatura ambiente y presión estándar. Los PAOs implican la generación de radicales hidroxilos, que pueden atacar a las moléculas orgánicas con constantes de velocidad por lo general en el orden de  $10^6$ - $10^9$  L/mol<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>. El mecanismo de ataque del radical hidroxilo puede ser, ya sea por la abstracción de un átomo de hidrógeno o la adición de átomo de hidrógeno a los dobles enlaces, obteniendo productos intermedios oxidados con menor peso molecular o en caso de mineralización completa obtener, dióxido de carbono y el agua (Mohajerani *et al.*, 2009).

Los PAOs ofrecen diferentes formas posibles para la producción de radicales hidroxilos para cumplir con requisitos de un tratamiento específico. El radical hidroxilo es el segundo oxidante más fuerte precedido por el flúor y reacciona  $10^6$ - $10^{12}$  veces más rápido en función del sustrato que se va a degradar. El potencial de reducción de diversos oxidantes se presenta en la tabla 3. Los PAOs se clasifican de acuerdo a la fase reactiva (homogéneo y heterogénea) y a los métodos de generación del radical hidroxilo: química, electroquímica, sono-química y fotoquímica (Babuponnusami – Muthukumar, 2014).

**Tabla 3.** Potencial de estándar de reducción de varios oxidantes.

Oxidante	Potencial de Oxidación (V)
flúor (F <sub>2</sub> )	3.03
radical hidroxilo (•OH)	2.80
oxígeno atómico (O)	2.42
ozono (O <sub>3</sub> )	2.07
peróxido de hidrógeno (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	1.77
permanganato de potasio (KMnO <sub>4</sub> )	1.67
dióxido de cloro (ClO <sub>2</sub> )	1.5
ácido hipocloroso (HClO)	1.49
cloro (Cl <sub>2</sub> )	1.36

La clasificación de los PAOs basados sobre la fuente utilizada para generación de radicales se muestra en la tabla 4.

**Tabla 4.** Clasificación de PAOs.

Tipo de proceso	Ejemplo
homogéneo	<b>procesos basados en fenton</b>
	fenton: H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + Fe <sup>+2</sup>
	fenton like : H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + Fe <sup>+3</sup> /m <sup>n+</sup>
	sono – fenton: US/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + Fe <sup>+2</sup>
	foto – fenton: US/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + Fe <sup>+2</sup>
	sono- foto-fenton
	<b>procesos basados en O<sub>3</sub></b>
	O <sub>3</sub>
	O <sub>3</sub> + UV
	O <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	O <sub>3</sub> + UV + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
heterogéneo	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + Fe <sup>+2</sup> /Fe <sup>+3</sup> /m <sup>n+</sup> - solido
	TiO <sub>2</sub> /ZnO/CdS + UV
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + Fe <sup>0</sup> /Fe
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + nano – hierro valencia cero

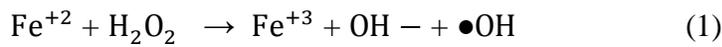
### 2.4.1. Proceso fenton homogéneo

La reacción fenton consiste en una combinación de sales solubles Fe (II) que actúan como catalizador con peróxido de hidrógeno diluido en condiciones ligeramente ácidas a pH de 3 a 5, esta combinación produce radicales hidroxilos de acuerdo con la siguiente reacción (Ecuación 1), que es comúnmente referido como “reactivo fenton” o “proceso fenton” (Wu *et al.*, 2010).

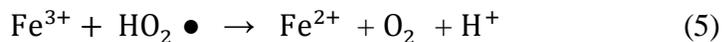
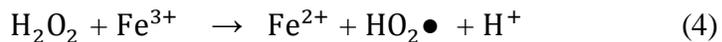
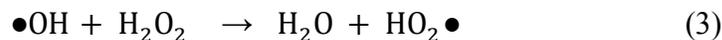
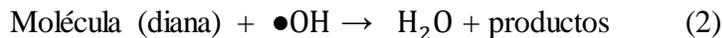


La química de la reacción es compleja, pero se puede dividir en varios conceptos y mecanismos de reacción, incluyendo reacciones en cadena de radicales libres que implican pasos de iniciación (captación de radicales), propagación (oxidación de los contaminantes) y terminación (reacciones de competición y no competitivas).

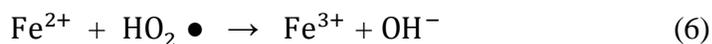
*Reacción de iniciación:* La producción de radicales deseada se produce a través de la reacción de iniciación.



*Reacciones de propagación:* estas reacciones ocurren simultáneamente; los radicales producidos reaccionan con la molécula diana, el radical hidroxilo reacciona con el peróxido de hidrógeno, se sigue la cogeneración del ion Fe (III) a Fe (II) así como la descomposición catalítica de peróxido de hidrógeno.



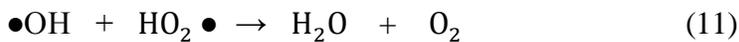
*Reacciones de terminación:* este tipo de reacciones suelen ser deseables, se producen cuando un radical reacciona con otras especies y no se produce ningún radical nuevo.





También ha sido reportado que durante la reacción fenton pueden ocurrir reacciones indeseables como se muestra a continuación.

*Reacciones de eliminación de radicales:* los radicales hidroxilos pueden ser eliminados por; auto barrido (por el peróxido de hidrógeno), los radicales hidroperóxilos, en ausencia o presencia de cualquier molécula oxidada y el peróxido puede ser descompuesto en oxígeno molecular y agua.



El proceso de fenton es fuertemente dependiente principalmente del pH de la solución debido a factores de especiación de hierro y peróxido de hidrógeno. El pH óptimo para la reacción de fenton se encuentra a pH 3, independientemente de la molécula diana. La actividad de reactivo de fenton se reduce a pH mas alto  $5 > \text{pH}$ , debido a la presencia de oxohidróxidos de hierro relativamente inactivos y a la formación de precipitados de hidróxido férrico. En esta situación, menos radicales hidroxilos se generan debido a la presencia de iones de hierro menos libre. Con el aumento de pH la disminución de los potenciales de oxidación de los radicales hidroxilos ocurre y la auto descomposición del peróxido de hidrógeno es acelerado.

Por otro lado, a pH por debajo de 3 existen especies del complejo de hierro  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , que reaccionan lentamente con peróxido de hidrógeno. Este fenómeno también es influenciado por la concentración de iones ferrosos presentes. Además, el peróxido es solvatado en presencia de iones  $[\text{H}]^+$  para formar iones oxonio  $[\text{H}_3\text{O}]^+$ . Los iones de oxonio hacen al peróxido de hidrógeno más estable y reducen su reactividad con los iones ferrosos. Por lo general, la tasa de degradación en la reacción fenton aumenta con el

aumento de la concentración de ion ferroso. Sin embargo, el grado de aumento es a veces marginal por encima de una cierta concentración de ion ferroso. También, un enorme aumento de los iones ferrosos da lugar a un aumento en la cantidad no utilizada de sales de hierro, lo que contribuirá a un aumento en el total de sólidos disueltos. Asimismo, la concentración de peróxido de hidrógeno desempeña un papel crucial en la eficiencia global del proceso de degradación, ya que se debe tener cuidado con la selección de la dosis del oxidante. La porción no utilizada de peróxido de hidrógeno durante el proceso de fenton contribuye a la demanda química de oxígeno (DQO) y por lo tanto no se recomienda en exceso. Otro efecto negativo del hidrógeno peróxido es el barrido de los radicales hidroxilos generados, que se produce en consecuencia de utilizar grandes cantidades de peróxido de hidrógeno. Por lo tanto, la dosificación de peróxido de hidrógeno debe ajustarse de tal manera que la cantidad total se utiliza.

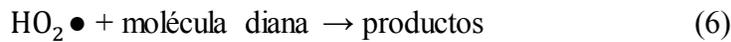
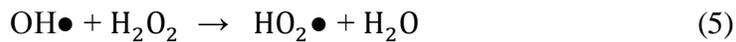
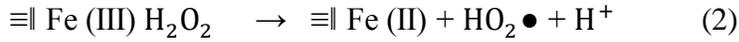
El proceso puede llevarse a cabo a temperatura ambiente y presión atmosférica. Además, los reactivos requeridos son fáciles de almacenar, manipular, seguros y no causan daños ambientales. Sin embargo, dos inconvenientes principales son identificados. El primero está relacionado con el desperdicio de los oxidantes debido al efecto de eliminación de radicales de peróxido de hidrógeno. El segundo se refiere a la pérdida continua de iones de hierro y la formación de lodo sólido (Pignatello *et al.*, 2007; Petri *et al.*, 2011).

#### **2.4.2. Proceso fenton heterogéneo**

En el proceso fenton heterogéneo, el hierro es inmovilizado dentro de la estructura en el poro/espacio interlaminar del soporte. Como resultado, el catalizador puede mantener su capacidad para generar radicales hidroxilos a partir del peróxido de hidrógeno. Varios soportes se han empleado en el proceso fenton heterogéneo tales como: materiales mesoporosos, arcillas con pilares, zeolitas, cenizas y minerales de óxido de hierro. El rendimiento de los soportes depende de sus características de textura, la química de superficie, capacidad para dispersar y fijar la fase activa, también la accesibilidad de los reactivos hacia los sitios activos. La fase activa las reacciones del fenton heterogéneo es el hierro. Las especies de hierro se pueden introducir en el soporte con una sal de hierro (Zhou *et al.*, 2015).

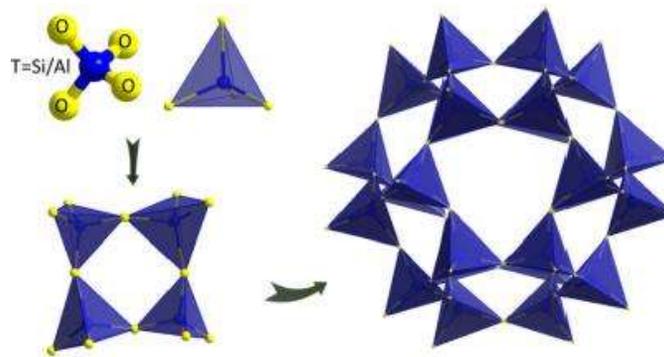
Las siguientes reacciones muestran el mecanismo que sigue el proceso fenton heterogéneo, las reacciones inician mediante la adsorción de peróxido de hidrógeno en la superficie del

catalizador (1). Posteriormente, el sitio  $[\equiv \text{Fe}(\text{III})]$  se reduce a  $[\equiv \text{Fe}(\text{II})]$  (2). Entonces, el sitio reducido se hace reaccionar con peróxido de hidrógeno para generar los radicales hidroxilos ( $\text{OH}\bullet$ ), los radicales generados oxidan a la molécula diana produciendo intermediarios (3) y (4). Además, los radicales hidroxilo ( $\text{OH}\bullet$ ) reaccionan con el peróxido formando radicales hidroperoxilos ( $\text{HO}_2\bullet$ ) que reaccionan con la molécula diana (5) y (6).



### 2.5. Zeolita

Las zeolitas son materiales de estructura cristalina que contienen poros de tamaño de 0.5 a 1.2 nm. Las zeolitas se basan en una red tridimensional constituida por arreglos en tetraedros  $\text{TO}_4$  (T= átomos coordinados usualmente  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{Si}^{4+}$ ) los cuales se encuentran conectados entre sí por el oxígeno, su formación y acomodo ocurre cuando se ensamblan por unión con el oxígeno y forman una red de canales (Van Duijn, 2013).

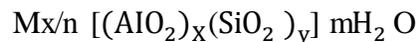


**Figura 3.** Unidades de construcción de una zeolita por arreglos en tetraedros..

La relación de  $\text{Si}^{4+}/\text{Al}^{3+}$  de la estructura de una zeolita es un factor que determina la carga de la red, ya que cada átomo de  $\text{Al}^{3+}$  que sustituye  $\text{Si}^{4+}$  genera una carga negativa. Entre mayor sea la cantidad de sustituciones producidas mayor será el exceso de carga negativa la

cual tiene que ser compensada con la presencia de cationes orgánicos e inorgánicos que satisfagan estos requerimientos ocupando sitios específicos. La capacidad de intercambio iónico varía respecto al número de  $\text{Si}^{4+}$  sustituidos por  $\text{Al}^{3+}$  entre mayor sea el número de sustitución mayor será la capacidad de intercambio, ya que la cantidad de cationes necesarios para contrarrestar la carga negativa aportada por  $\text{Al}^{3+}$  será mayor. El intercambio permite modificar a las zeolitas y se expresa como capacidad de intercambio catiónico (CIC), que puede alcanzar teóricamente en meq/100 g de material zeolítico. El intercambio de iones depende de la temperatura, el pH de la solución, los radios iónicos de los iones disueltos y las características estructurales de la zeolita particular (Godelitsas *et al.*, 2001).

La fórmula general de las zeolitas es la siguiente:



Donde M es el catión intercambiable de valencia n, m es el número de moléculas de agua, la suma de x más y se obtiene el número de tetraedros de aluminio y silicio por celda unitaria (unidad más pequeña de un sólido cristalino).

Hasta hoy en día se conocen más de 40 tipos de zeolitas naturales y más de 100 tipos de zeolitas sintéticas estas últimas presentan mejores propiedades de adsorción, catálisis e intercambio iónico principalmente, sin embargo, los costos de síntesis suelen ser elevados. Algunas de las propiedades físicas y químicas de las zeolitas son: su baja densidad y gran volumen cuando se deshidratan, la estabilidad de su estructura cristalina, canales de tamaño uniforme en sus cristales y propiedades catalíticas (Pálinkó *et al.*, 2013).

### **2.5.1. Zeolita natural tipo clinoptilolita**

La composición, pureza y características mineralógicas de una zeolita tipo clinoptilolita puede variar mucho de un depósito a otro e incluso dentro del mismo depósito. La mayoría de las zeolitas se encuentran en determinados tipos de rocas sedimentarias (tobas) en forma de pequeños cristales ( $0.1 \pm 100$  nm) asociado con arcillas y otras fases silicato y aluminosilicato. Los cationes más comunes en clinoptilolita son  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , por lo tanto, la selectividad de iones del tipo de cambio depende en gran medida del tipo, número, y la ubicación de estos cationes.

La zeolita clinoptilolita tiene dos tipos de porosidad: primaria y secundaria. La porosidad primaria puede definirse como microporosidad y secundaria está formada por meso y macroporos. Las dimensiones y orientación de los espacios vacíos y el interconectado de los canales en zeolitas deshidratadas son importantes para determinar las propiedades físicas y químicas. Los tres tipos de sistemas de canales identificados son: el sistema unidimensional, el sistema bidimensional y dos variedades de tres dimensiones, sistemas de intersección (Kazuaki *et al.*, 2013). La zeolita tiene la fórmula:  $(\text{Na}_4\text{K}_4)(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96})_y \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ , además cuenta con un sistema de cristales monoclinico (disposición geométrica tridimensional que tiene tres ejes desiguales de los cuales uno es en ángulo recto con los otros dos). En la tabla 5, se muestran algunas de las propiedades de la zeolita (Holmes – Eyde , 1994).

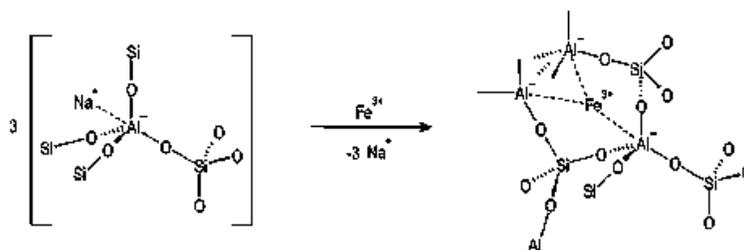
**Tabla 5.** Propiedades típicas de la zeolita clinoptilolita.

sílice: alúmina (radio)	5.8: 1 – 6.4 -1
silicio : alúmina (radio)	5.1: 1 – 5.7 - 1
densidad (zeolita hidratada)	1.394 kg/m <sup>3</sup>
densidad (zeolita deshidratada)	817 – 961 kg/m <sup>3</sup>
dureza Mohs	5.1
tamaño nominal del canal	4 x 4.6 Å
porosidad	15 %
área superficial específica	43.8 m <sup>2</sup> /g
estabilidad alcalina (pH)	7 - 13
estabilidad ácida (pH)	1 - 7
estabilidad térmica	700 °C
resistencia a la trituración	176 kg/m <sup>2</sup>

### 2.5.2. Zeolita modificada con hierro

Dependiendo de la ruta de síntesis de una zeolita impregnada con hierro. El hierro puede existir dentro de las zeolitas en varios estados como: iones aislados, especies binucleares en posiciones de intercambio iónico, en pequeños grupos de especies de hierro entre los poros y también como grandes aglomerados de óxidos de hierro sobre la superficie externa. La especiación del hierro sobre las zeolitas y su actividad catalítica para reacciones fenton es poco conocido. Sin embargo, se han identificado que especies de hierro mononucleares y binucleares unidos a sitios en la superficie de la zeolita son principalmente responsables de la actividad catalítica (González *et al.*, 2013). La presencia de especies de hierro con la coordinación tetraédrica y octaédrica en la estructura de una clinoptilolita natural, han sido identificadas, ya sea por como sustituto de  $\text{Si}^{4+}$  en posiciones tetraédricas del armazón de la zeolita o como en catión de compensación en los canales de la zeolita (Russo – Toriggia, 2014).

La técnica preferida de introducir especies de hierro en las zeolitas en los micros y macros poros es el intercambio iónico. El intercambio iónico con  $\text{Fe}^{3+}$  es típicamente realizado, por agitación en el material matriz en solución acuosa, a temperatura ambiente durante varias horas. Cuando los cristales de zeolita se sumergen en el electrolito acuoso, ocurre el intercambio de iones entre la fase sólida de la zeolita y la solución. Por ejemplo, en la figura 5, se observa que a partir de tres iones de sodio se intercambian por un catión hierro, que es tres veces con carga positiva.



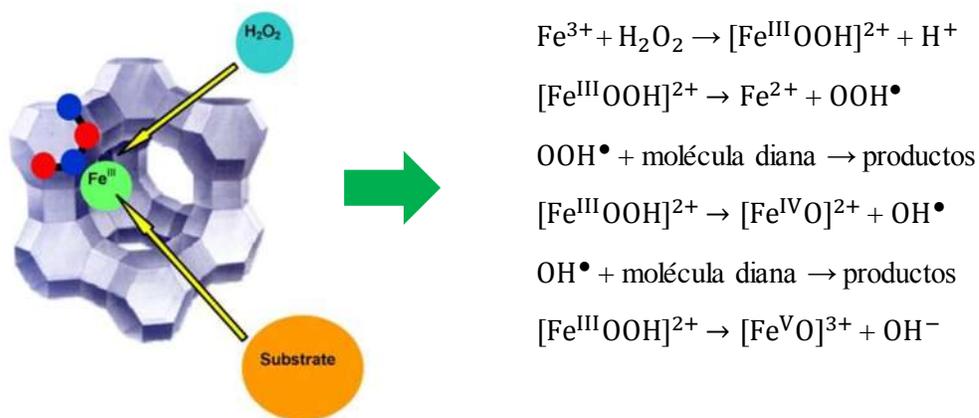
**Figura 4.** Intercambio de iones  $\text{Fe}^{3+}$  por  $\text{Na}^+$  en zeolitas.

La técnica de intercambio iónico es sencilla para ser aplicada en la práctica; sin embargo, varios retos siguen existiendo como: (1) la reducción de los pasos durante preparación del

material, (2) la minimización de los residuos mediante la sustitución inorgánica de sales, (3) la utilización de la capacidad de intercambio completa y (4) las condiciones óptimas de pH para realizar el intercambio (Hartmann *et al.*, 2010).

El uso de catalizadores heterogéneos basados en soportes zeolíticos en el tratamiento de agua han sido propuestos para degradar contaminantes orgánicos a través de la reacción de fenton. Esta implica que los contaminantes se descomponen en el medio externo del marco de la zeolita. En común con el proceso fenton homogéneo, la eficiencia de la catálisis heterogénea fenton se ve influenciada por varios parámetros de funcionamiento, tales como: la concentración de la molécula diana, el pH, la concentración de peróxido de hidrógeno y la concentración del catalizador de hierro.

Si bien se ha supuesto en la literatura que los radicales hidroxilos ( $\text{OH}\cdot$ ) son las especies reactivas dominantes formadas a partir de peróxido de hidrógeno en presencia de zeolitas - Fe, sin embargo, a la fecha no hay evidencia directa de que esta hipótesis se afirme hasta el momento. En la figura 6 se muestra el mecanismo de reacción de fenton propuesto por (González *et al.*, 2011), el mecanismo indica que especies de  $\text{Fe}^{3+}$  ubicadas en el marco zeolítico están involucradas en la formación de varios intermediarios activos como  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{OOH}]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}]^{2+}$  y  $[\text{Fe}^{\text{V}}\text{O}]^{3+}$  para producir radicales hidroxilos e hidroperoxilo.



**Figura 5.** Ilustra el mecanismo de reacción de fenton heterogéneo utilizando zeolita- fe como catalizador.

### 3. ANTECEDENTES

#### 3.1. Fenton homogéneo

A continuación se describen algunos trabajos de investigación que se han realizado para el tratamiento de efluentes provenientes de la industria del papel y lignina kraft empleando el proceso fenton homogéneo. Los trabajos concluyen con las mejores condiciones durante los experimentos con sus variables de operación involucradas, con las cuales se obtuvo el mayor porcentaje de degradación medido como, demanda de oxígeno, parámetro de color u oxidación.

Araujo *et al.*, (2002). Se investigó el efecto del reactivo fenton sobre la degradación de licor residual kraft. La degradación del licor era dependiente de la concentración de peróxido de hidrógeno, a bajas concentraciones (5 y 15 mM) de peróxido de hidrógeno, el reactivo fenton causó la degradación de los grupos fenólicos (6.8 y 44.8 %, respectivamente), la reducción del pH del medio (18.2 %) y la polimerización de la lignina del licor negro. En una concentración de peróxido de hidrógeno de 60 mM, el reactivo de fenton indujo una extensa degradación de la lignina 95 a 100 % y decoloración del licor negro. En la presencia de hierro (1 mM), la adición de peróxido de hidrógeno solo indujo principalmente la fragmentación de lignina. En conclusión, se obtuvo que el reactivo de fenton y peróxido de hidrógeno solo pueden degradar el licor negro residual en condiciones ácidas a temperatura ambiente.

Torrades *et al.*, (2011). Investigaron la oxidación avanzada del licor negro del efluente de la industria de la pulpa y el papel mediante la reacción de fenton, con experimentos a escala de laboratorio basados en un diseño estadístico experimental. Las variables independientes consideradas para la optimización del proceso oxidativo fueron, la temperatura, la concentración de peróxido de hidrógeno y concentración de hierro para degradar licor negro con una demanda química de oxígeno (DQO) de 628 mg/L a pH a 3. Las funciones de respuesta en el diseño fueron, la disminución del DQO, el contenido aromático ( $UV_{254}$ ) y el contenido de lignina ( $UV_{280}$ ). Las condiciones óptimas de reacción fueron, pH de 3, temperatura de 298 K,  $[H_2O_2]$  de 44.1 mM y  $[Fe^{2+}]$  de 4.655 mM. En estas condiciones óptimas, la relación molar de  $H_2O_2 / Fe^{2+}$  fue de 9.5. Después de 90 min de tratamiento

dio como resultado en una disminución de 94.8 % de DQO, 80.9 % en contenido aromático ( $UV_{254}$ ) y 85.6 % en lignina ( $UV_{280}$ ).

Ting - zhi *et al.*, (2014). Emplearon el fenton para la mejora de calidad de las aguas residuales tratadas de las fábricas de pulpa y papel con el fin de aumentar la proporción de reciclado de agua. Las condiciones de reacción fueron optimizadas a través de experimentos de factores. Se encontró que las condiciones de reacción para la disminución de color y DQO fueron:  $[H_2O_2]$  de 682.1 mg/L, 205 mg/L de  $[Fe^{2+}]$ , el pH inicial de 4.5 y el tiempo de reacción de 40 minutos. La eliminación del color y DQO fueron 51.3 % y 80 % después del tratamiento fenton. El análisis de cromatografía de gases mostró que la mayoría de los compuestos orgánicos se redujeron significativamente hasta un 85 % después del tratamiento.

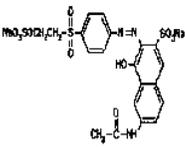
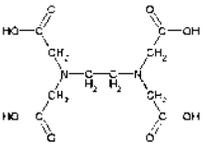
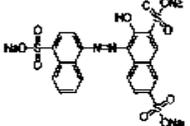
### 3.2. Fenton heterogéneo

Los antecedentes a continuación descritos muestran ampliamente la situación actual de los trabajos de investigación realizados donde el proceso fenton heterogéneo ha sido realizado. La forma en la que se describen los antecedentes fue para comprender como es que comenzaron a utilizarse, mostrar cuales son algunas desventajas y ventajas en su utilización. Se comienza primero con procesos heterogéneos: foto – fenton/ UVA y sono - fenton/ $TiO_2$  empleando zeolitas, después empleando arcillas y finalmente utilizando zeolitas comerciales (FeZSM-5) y tipo clinoptilolita. Se hace una revisión del método de modificación del catalizador, el precursor de hierro y los productos de degradación. Así mismo, se muestra una revisión del efecto de diversas variables de proceso en el rendimiento de degradación de distintas moléculas orgánicas como son: la temperatura, el pH, la dosis de peróxido de hidrógeno, el porcentaje en peso de hierro en el catalizador y la concentración inicial de contaminante. Finalmente, se muestran dos antecedentes en donde ha sido utilizado el fenton heterogéneo para degradar lignina y para completar el panorama general se describen los posibles productos de su degradación.

En la tabla 6. se muestra el uso de zeolitas como catalizadores para promover la formación de radicales hidroxilos durante el proceso fenton heterogéneo como son, el foto – fenton/ UVA y el sono - fenton/ $TiO_2$ . Los procesos fenton heterogéneos en sus inicios comenzaron

utilizando luz ultravioleta y dióxido de titanio, ellos han demostrado ser catalizadores de alta eficiencia de degradación de contaminantes. Se inmovilizan diferentes especies férricas y de titanio en la estructura de la zeolita y bajo luz UVA se promueve la generación de radicales hidroxilos y los productos de oxidación son generalmente de bajo peso molecular.

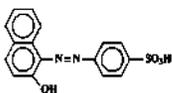
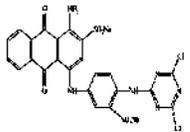
**Tabla 6.** Trabajos de investigación empleando el proceso fenton heterogéneo (foto – fenton/ UVA y sono - fenton/TiO<sub>2</sub>) para la eliminación de contaminantes.

Referencia	Condiciones	Compuesto	Catalizador/soporte	Degradación
Mesut <i>et al.</i> , 2008	[foto – fenton/ UVA]  pH = 5.2 [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 15 mM [catalizador] = 1 g/L volumen = 500 mL [colorante] = 50 mg/L temperatura = 35 °C	colorante naranja brillante  	Fe - zeolita  método y precursor de Fe: intercambio iónico y [0.02M] Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  tipo de zeolita :clipnotilolita  lixiviación: 0.5 mg/L (28 mg Fe/g zeolita)	decoloración: 90 % (60 min)  medido UV–vis (525 nm)
Mostafa <i>et al.</i> , 2009	[foto – fenton/ UVA]  [catalizador] = 0.2 g/l [EDTA] = 0.2 m [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 0.01 m volumen = 100 mL temperatura = 30 °C	EDTA  	Fe -Zeolita  método y precursor de Fe: intercambio iónico y FeSO <sub>4</sub>  tipo de zeolita :modernita  Fe/zeolita: 50 % (p/p)	carbono orgánico total (COT): 90 % (60 min)  productos: CO <sub>2</sub> , CH <sub>2</sub> O y NH <sub>4</sub> , ácido fórmico, y oxálico
Alwash <i>et al.</i> , 2012	[sono - fenton/TiO <sub>2</sub> ]  [catalizador] = 2g /L pH = 2.5 [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 20 mM volumen = 100 mL [colorante] = 10 mg/L	colorante amaranto  	TiO <sub>2</sub> /Fe -Zeolita  método y precursor de Fe: intercambio iónico y Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  tipo de zeolita: Na - Y  Fe/zeolita: 0.8 % (p/p) y TiO <sub>2</sub> : 2.97 m/mg	decoloración: 97.5 % (120 min)  medido UV–vis (521 nm)

Los procesos fenton de la tabla 6, han demostrado ser eficientes, pero también presentan ciertas desventajas, para el caso del foto – fenton/ UVA llega a ocurrir la competición entre los derivados hidroxilos de los contaminantes ya que ellos absorben al mismo rango que el peróxido y el hierro. También se requiere una irradiación continua con longitud de onda superior a 300 nm, la cual se traduce en energía añadida. Por otro lado, el proceso sono - fenton/TiO<sub>2</sub> está limitado por problemas de transferencia de masa entre las partículas del catalizador (TiO<sub>2</sub>) y los contaminantes (Chong *et al.*, 2012).

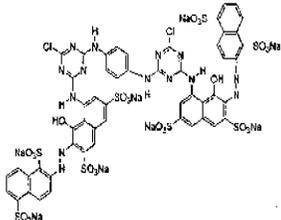
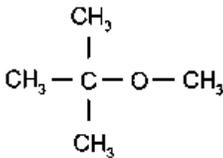
El uso de arcillas (sepiolita y montmorillonita), han sido de los materiales empleados para promover el fenton heterogéneo. Las arcillas están constituidas por hojas con gran área de superficie debido, a que su estructura es en forma de láminas plegadas pero generalmente estos espacios interlamelares de las arcillas son poco accesibles a cualquier sustrato. Por lo tanto, ha habido una gran interés en hacer accesible el espacio interlamelar de capas arcillas añadiendo “pilares” especies policatiónicas (especies oxo-hidroxi) de gran tamaño para aumentar la distancia entre las láminas de arcilla y hacer accesible el catalizador de hierro (Navalon *et al.*, 2010). Aunque pocos informes sobre arcillas como soporte de catalizador fenton heterogéneo. En la tabla 7 se muestra tres trabajos donde se ha realizado el fenton heterogéneo utilizando arcillas con pilares y sin pilares.

**Tabla 7.** Trabajos de investigación que describen la actividad catalítica de las arcillas para la reacción fenton.

Referencia	Condiciones	Compuesto	Catalizador/sopORTE	Degradación
Rodríguez <i>et al.</i> , 2010	[fenton heterogéneo]  pH = 3 [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 5 % p/v volumen = 250 mL temperatura = 30 °c [colorante] = 80 mg/L	naranja acido II  	Fe/sepiolita  método y precursor de Fe: impregnación húmeda y FeSO <sub>4</sub>  lixiviación: 14.3 %	70 % DQO (120 min)
De León <i>et al.</i> , 2013	[foto - fenton/ UVA]  pH = 3 volumen = 2 L [2 - clorofenol] = 50 mg/l temperatura = 25 °c [catalizador] = 1 g/L [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 1000 mg	2 - clorofenol  	Fe/montmorillonita/pilar  método y precursor de Fe: intercambio iónico y [10 % p/p] de [Fe <sub>3</sub> (OCOCH <sub>3</sub> ) <sub>7</sub> OH. 2H <sub>2</sub> O]NO <sub>3</sub>  Fe/arcilla : 6.1 % (p/p)  lixiviación: 1 %	DQO 90 % (180 min)
Chengyuan <i>et al.</i> , 2014	[fenton heterogéneo]  [catalizador] = 0.4 g [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 3 mL (30%) pH = 2.5 [colorante] = 50 mg/L volumen = 500 mL	azul brillante reactivo  	Fe/sepiolita  método y precursor de Fe: precipitación homogénea y (6g de Fe(NO <sub>3</sub> ), 0.84 g MnSO <sub>4</sub> y 6 g de urea)  Fe/arcilla : 20.2 % (p/p)	decoloración: 91.98 % (60 min)  medido UV-vis (598 nm)  productos: alcoholes y ácidos carboxílicos

Se han realizado estudios de catalizadores zeolíticos, utilizando zeolitas tipo clinoptilolita y zeolitas comerciales como ZSM - 5. La mayor parte de los trabajos en el desarrollo de catalizadores sólidos fenton se ha llevado a cabo utilizando Fe-ZSM -5. Como se muestra en la tabla 8. Se ha demostrado que presentan baja lixiviación durante el proceso, estos tipos de catalizadores heterogéneos han tenido en general un buen desempeño.

**Tabla 8.** Trabajos de investigación que describen los procesos fenton heterogéneos con zeolitas.

Referencia	Condiciones	Compuesto	Catalizador/soporte	Degradación
Bayat <i>et al.</i> , 2012	[fenton heterogéneo]  [catalizador] = 5 g/L [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 5.87 mM pH = 3.5 [fenol] = 100 mg/L volumen = 200 mL	fenol  	Fe -Zeolita  método y precursor de Fe: impregnación húmeda y [ 0.297 M] Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  lixiviación: 1.2 % por gramo de zeolita tipo de zeolita :clipnotilolita	70% DQO (30 min)
Yaman <i>et al.</i> ,2012	[fenton heterogéneo]  [catalizador] = 1 g/L [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 0.267 M pH = 3.5 [colorante] = 0.1 g/L	Cl rojo 142 reactivo  	Fe -Zeolita  método y precursor de Fe: intercambio iónico y FeCl <sub>3</sub>  Fe/zeolita: 14.36 % (p/p) lixiviación: 2 mg /L tipo de zeolita : ZSM-5	decoloración: 97%  medido UV-vis (543 nm)  52% DQO (120 min)
González <i>et al.</i> , 2013	[fenton heterogéneo]  [catalizador] = 5 g / L [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 10 mM pH = 3 [MBTE] = 100 mg/L volumen = 120 mL	metil terbutil eter  	Fe -Zeolita  método y precursor de Fe: intercambio iónico y [0.05 M] FeSO <sub>4</sub>  Fe/zeolita: 0.09 % (p/p) lixiviación: 2 % tipo de zeolita : ZSM-5	76 % DQO (24 h)  productos: terbutil formiato, acetona,metil acetato, formaldehido y alcoholes < C4

También sido reportado trabajos de fenton heterogéneo para degradar lignina kraft y lignina residual empleando catalizadores zeolíticos a base de ZSM-5 modificadas por el metal hierro, este material zeolítico se caracteriza por tener las siguientes propiedades: gran área superficial, una estructura que permite la creación de sitios activos y se pueden obtener las estructuras cristalinas de las zeolitas (Delmás *et al.*, 2009).

Makhotkina *et al.*,(2008). Llevaron a cabo experimentos de oxidación de lignina kraft, así como del efluente tratado de una fábrica de celulosa y papel, por varios métodos: fenton

(FeZSM-5/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) y fenton (FeZSM-5/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV). El catalizador se obtuvo por tratamiento térmico con Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Se analizó la composición elemental del material zeolítico y tenía 2.4 % (p/p) de hierro. Se concluyó que la oxidación de lignina fue más eficaz con el fenton (FeZSM-5/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV) y la mineralización de la lignina se determinó como carbono orgánico total (COT). Las condiciones de los experimentos se muestran en las tablas 9 y 10.

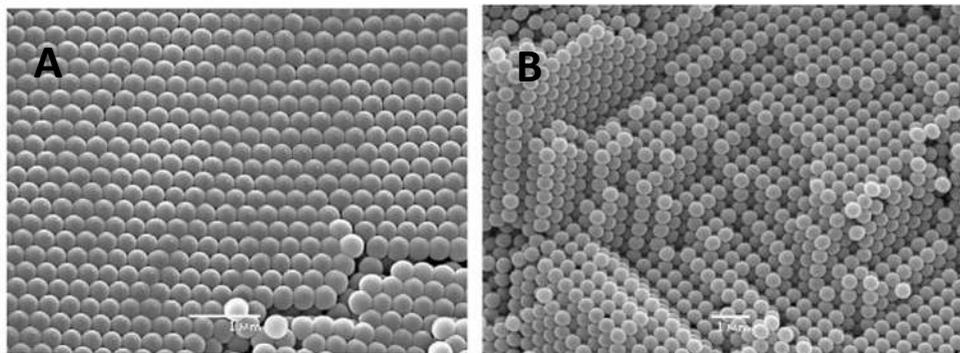
**Tabla 9.** Condiciones de tratamientos efectivos para la delignificación de agua en dos sistemas de oxidación: [lignina]<sub>0</sub>: 340 mg/L, tiempo 5 h, 25 °C.

sistema fenton	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> (M)	pH	mineralización de lignina (%)
16 g/L FeZSM-5/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3	3	35
16 g/L FeZSM-5/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	3	4	79

**Tabla 10.** Características del agua residual después de 7 horas de tratamiento en dos sistemas de oxidación a 25 °C.

sistema fenton	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> (M)	pH	C <sub>lignina</sub> (mg/L)	DQO (mg/L)	Color
16 g/L FeZSM-5/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1	3.7	47	240	284
16 g/L FeZSM-5/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	1	3.9	27	170	78

Otros autores como Sashkina *et al.*, (2013). Prepararon una zeolita Fe- ZSM-5 mediante tratamiento hidrotérmico utilizando una plantilla de esferas de poliestireno para obtener un material zeolítico con alta superficie externa, alta actividad catalítica y estabilidad para el sistema fenton heterogéneo. La estructura macroporosa obtenida de Fe- ZSM-5 consistió en nanocristales con un tamaño de 20 a 300 nm y glóbulos amorfos de SiO<sub>2</sub>. La zeolita Fe-ZSM-5 contenía hierro en forma de partículas de óxido de hierro con un tamaño de 2.3 nm. El hierro contenido en la zeolita se ensayó para la oxidación de lignina kraft con peróxido. El contenido de hierro en la zeolita fue 2.7 % (p/p) utilizando como precursores, el nitrato férrico y el óxido de silicio.



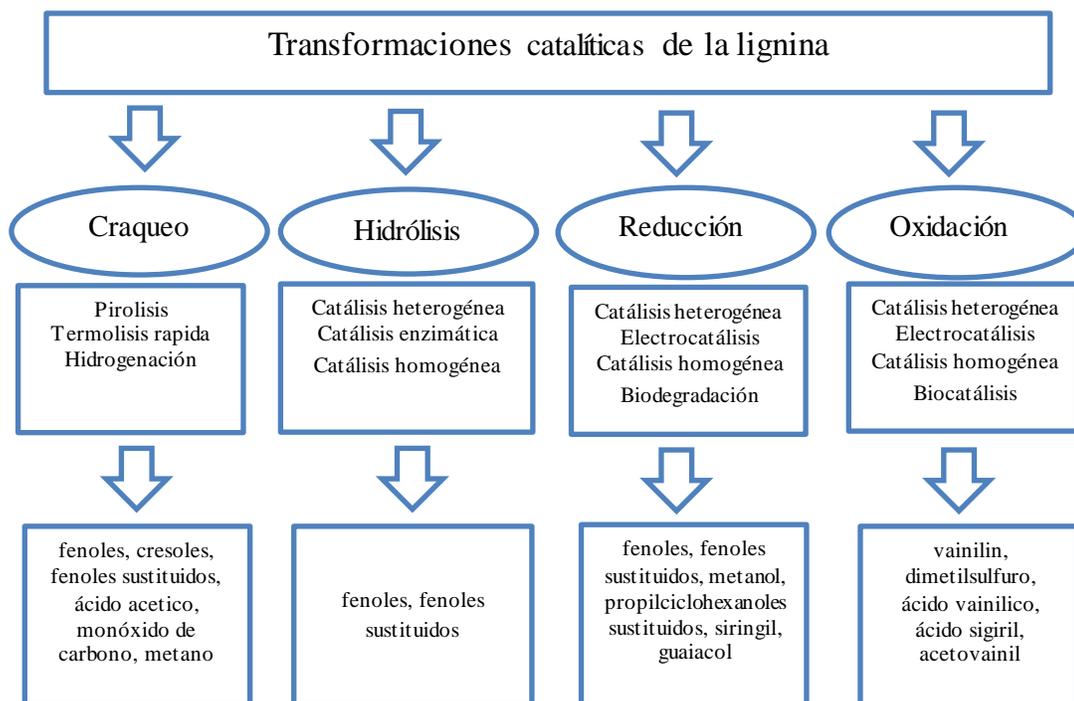
**Figura 6.** Imágenes de SEM de las plantillas poliestireno obtenidos a partir de las esferas de poliestireno por sedimentación lenta (A) y centrifugación (B).

La zeolita H -Fe- ZSM-5 obtenida se comparó con la zeolita convencional C- FeZSM-5 sin modificar y los resultados se muestran en la tabla 11. La mineralización de lignina fue medida como carbono orgánico total (COT).

**Tabla 11.** Mineralización de lignina con 20 g/L de FeZSM-5,  $[\text{lignina}]_0 = 340 \text{ mg/L}$  a  $25^\circ\text{C}$  a concentraciones diferentes de peróxido de hidrógeno.

catalizador	$[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ (M)	mineralización de lignina (%)
C- FeZSM-5	0.4	16
	0.9	30
	1.9	25
H -FeZSM-5	0.5	33
	1	48
	2	54

Diversos mecanismos de reacción ocurren en la estructura de la lignina mediante la reacción fenton heterogéneo pero ellos no han sido reportados. Sin embargo, la figura 8 muestra los posibles productos de degradación que se obtienen mediante la catálisis heterogénea en comparación con otros métodos (Chatel – Rogers, 2013).



**Figura 7.** Principales transformaciones catalíticas de la lignina estudiadas con algunos ejemplos de los productos obtenidos.

La figura 8. Muestra la descomposición de la lignina y su fragmentación en productos químicos, estos se pueden dividir principalmente en reacciones catalíticas como son: craqueo, hidrólisis, reducción y de oxidación. Contrariamente a las reacciones de hidrólisis, craqueo y de reducción que alteran la estructura y eliminan funcionalidades químicas de la lignina para producir fenoles simples, las reacciones de oxidación tienden a formar más compuestos aromáticos (Chávez - Domine, 2013).

Los procesos de oxidación avanzada donde se ha reportado los productos obtenidos de degradación de lignina son: el foto - fenton/ UV/TiO<sub>2</sub> y el electrofenton como se muestra en la tabla 12. donde se ha utilizado la técnica de cromatografía de gases para su detección.

**Tabla 12.** Muestra los procesos de oxidación avanzada para degradar lignina.

Referencias	PAO	Compuestos de degradación	Condiciones
Cheng-Nan <i>et al.</i> ,2004	UV/TiO <sub>2</sub>	descomposición del ácido peroxifórmico y compuestos fenólicos bifénilo	pH:3 [TiO <sub>2</sub> ]= 10 g/L volumen = 400 mL lámparas UV: 400 y 35 W (960 min) lignina sintética = 240 mg /L de DQO
Tian <i>et al.</i> ,2010	fotoquímica y electroquímica oxidación	dos principales intermediarios: vainillina y ácido vainílico	[lignina] = 500 ppm, UV irradiación= 600 mV (2 h)
Khanita - Wright, 2012	UV/TiO <sub>2</sub>	ácido acético, ácido malónico, ácido succínico, hidroxitolueno, vainillina, ácido veratríco y ácido palmítico	pH: 5 [TiO <sub>2</sub> ]= 3 g/L volumen = 10 mL temperatura=50 °C lignina sintética = 1 g/L [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]: 5.55 g/L

Los antecedentes antes descritos muestran que en los últimos años ha habido un interés grande en el uso de materiales zeolíticos para la eliminación de compuestos orgánicos en el agua, como alternativas de catalizadores para la reacción fenton heterogéneo. A pesar de que la zeolita tipo clinoptilolita es una de las zeolitas naturales con propiedades físico y químicas estables y además es barata, para el interés de este trabajo de tesis no se ha reportado en la literatura su uso para la degradación de lignina, sin embargo está ganando líneas de investigación principalmente debido a la sencillez de su modificación. La química de la reacción fenton es bastante compleja pero a pesar de los avances logrados para su comprensión, las lagunas de conocimiento persisten y la aplicación de este sistema sigue siendo un campo de la investigación activa.

### 4. JUSTIFICACIÓN

El proceso de producción de celulosa y papel representa una de las industrias de mayor importancia socioeconómica para el desarrollo de México. Pero a su vez representa un proceso altamente contaminante debido a que genera grandes cantidades de efluentes de color negro derivado principalmente de las etapas de fabricación de pulpa, blanqueo y papel. Se estima que por cada tonelada de papel producido, se generan de 220 a 380 m<sup>3</sup> de muy coloreado y potencialmente tóxico efluente de agua residual. La lignina se produce como subproducto de la fabricación de celulosa y papel, en lo que respecta al color de los efluentes de fabricación de celulosa, la lignina y sus derivados son los principales contribuyentes. La decoloración de efluentes de las plantas de papel ha sido el sujeto de muchos estudios realizados en los últimos años. Varios métodos físicos y químicos (por ejemplo, precipitación, adsorción, ozonización, ultrafiltración, ósmosis inversa y tratamiento electroquímico). Sin embargo, estos últimos métodos no se han aplicado a una escala industrial, principalmente debido a que requieren de una intensa energía y son demasiado caros por unidad de volumen del efluente (Moodley *et al.*, 2012; Garg - Tripathi, 2011).

Por otro lado, el progreso en la investigación sobre la aplicación de catalizadores en los procesos de oxidación avanzada con zeolitas para la reacción de fenton ha demostrado ser efectivo en el tratamiento de aguas residuales industriales que contienen contaminantes orgánicos. Además, este proceso tiene ventajas sobre el fenton homogéneo, por ejemplo, no se generan lodos y se puede separar fácil el catalizador de medio de reacción.

El uso de zeolitas naturales para el desarrollo de catalizadores para el proceso fenton es un campo de estudio prometedor debido a sus propiedades únicas como, la estabilidad frente a las condiciones de reacción y en términos ambientales dentro de los procesos de oxidación avanzada es el más benigno respecto a otros. En un futuro próximo, la industria del papel se enfrentará a restricciones legales más severas, debido principalmente a la toxicidad y el nivel de contaminación ambiental causada por sus efluentes, por ello buscara alternativas más rentables y amigables con el ambiente para la reducción de la contaminación (Ugurlu *et al.*, 2008; Navalon *et al.*, 2010).

## **5. HIPÓTESIS**

El uso de una zeolita natural tipo clinoptilolita modificada con hierro empleada como catalizador en la reacción fenton podrá degradar la lignina de manera eficaz teniendo como referencia el fenton homogéneo.

## **6. OBJETIVOS**

### **6.1 GENERAL**

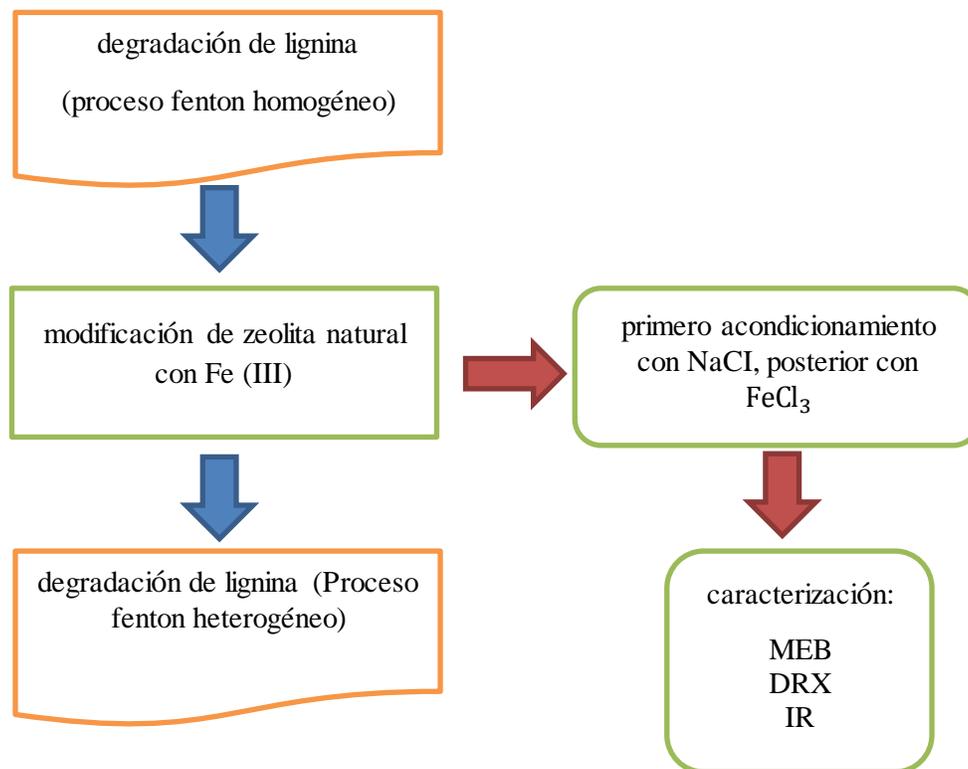
Evaluar el efecto en las variables de operación del sistema fenton heterogéneo para degradar lignina.

### **6.2. ESPECÍFICOS**

- ❖ Aplicar un diseño experimental  $2^4$  para los sistemas fenton heterogéneo y homogéneo.
- ❖ Modificar la zeolita con hierro por el método de intercambio iónico.
- ❖ Caracterizar la zeolita clinoptilolita con hierro mediante las técnicas de MEB, IR y DRX.
- ❖ Determinar la degradación de lignina en los sistemas fenton por los métodos de espectroscopia UV – vis.

## 7. METODOLOGÍA

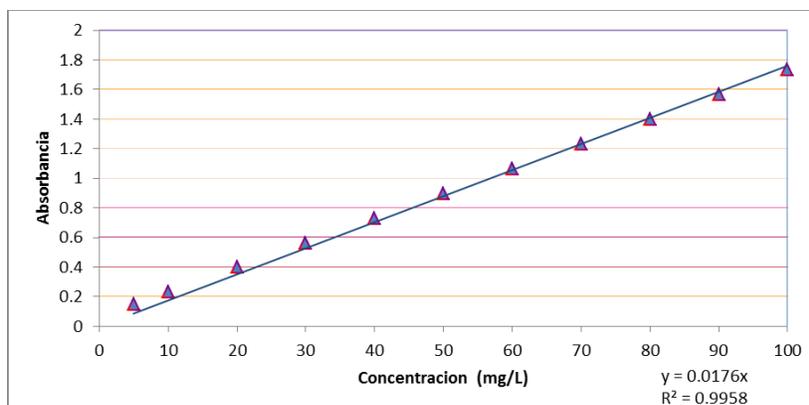
En la figura 9, se describe de manera general la metodología empleada durante la experimentación. Comenzando con los experimentos degradación de lignina por el proceso fenton homogéneo, seguido de la modificación de la zeolita natural con hierro y las técnicas empleadas para su caracterización, finalmente, los experimentos degradación de lignina mediante el proceso fenton heterogéneo.



**Figura 8.** Diagrama general de la metodología.

### 7.1. Experimentos degradación de lignina kraft para los procesos fenton

Se preparó una solución de lignina kraft (PM = 28,000, Sigma - Aldrich) a una concentración de 100 mg/L, disolviendo 0.1 gr con 5 mL de NaOH (0.1 N) de aforo en un litro. La longitud de onda máxima de absorción de lignina fue de  $\lambda_{max} = 280$  nm. Se realizaron diferentes estándares de 10 a 100 mg/L (figura 10.) para la curva de calibración (Lara *et al.*, 2003).



**Figura 9.** Curva de calibración estándares de concentraciones de 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 mg/L de lignina.

La eficiencia de degradación se calculó de la siguiente manera:

$$D (\%) = [1 - C_t/C_o ] \times 100$$

Donde  $C_o$  es la concentración inicial de lignina (mg/L) y  $C_t$  es la concentración de lignina (mg/L) en el tiempo  $t$  (min).

Se realizaron dos diseños factoriales  $2^4$  para los procesos fenton homogéneo y heterogéneo, para evaluar el efecto de cuatro factores sobre la variable respuesta (porcentaje de degradación de lignina). Esta metodología permite identificar y evaluar estadísticamente los efectos e interacciones de las variables de estudio y su papel en la eficacia del proceso de tratamiento. En el diseño experimental se evaluaron, la concentración de peróxido de hidrógeno, la concentración de hierro, la concentración de zeolita y el pH. Las tablas 13 y 14 muestran los factores y niveles del diseño para ambos procesos (Araujo *et al.*, 2002; Torrades *et al.*, 2011; kansal *et al.*, 2008).

**Tabla 13.** Valores de factores y niveles establecidos para el diseño fenton homogéneo.

Factor	Nivel	
	Alto (+1 )	Bajo (- 1)
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	60 mM	30 mM
pH	5	3
lignina	100 mg/L	50 mg/L
Fe	200 mg/L	60 mg/L

**Tabla 14.** Valores de factores y niveles establecidos para el diseño fenton heterogéneo.

Factor	Nivel	
	Alto (+1 )	Bajo (- 1)
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	60 mM	30 mM
pH	4	3
lignina	100 mg/L	50 mg/L
zeolita - Fe	1 g/L	3 g/L

Con los diseños experimentales se obtuvieron 16 tratamientos (tabla 15), se replicaron tres veces y fueron llevados a acabo en vasos de precipitado de 500 mL con un volumen de reacción de 250 mL en un equipo de propelas (Sistema para Prueba de Jarras Temsa JTR 1010 ) a una velocidad de agitación de 250 rpm, los ensayos fueron realizados durante 4 horas cada uno y se tomó una alícuota de 1 mL cada 20 min, posteriormente se centrifugó a 2500 rpm durante 3 minutos y se leyó la absorbancia a 280 nm en el espectrofotómetro (Espectrofotómetro Hach DR/4000U).

**Figura 10.** Equipo de propelas utilizado para los experimentos de degradación.

**Tabla 15.** Combinaciones de los tratamientos para los experimentos de degradación de lignina.

N° Tratamientos	Niveles de los factores				
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mM)	pH	lignina (mg/L)	Fe (mg/L)	Zeolita - Fe (g/L)
1	-1	-1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1	-1	-1
3	-1	+1	-1	-1	-1
4	+1	+1	-1	-1	-1
5	-1	-1	+1	-1	-1
6	+1	-1	+1	-1	-1
7	-1	+1	+1	-1	-1
8	+1	+1	+1	-1	-1
9	-1	-1	-1	+1	+1
10	+1	-1	-1	+1	+1
11	-1	+1	-1	+1	+1
12	+1	+1	-1	+1	+1
13	-1	-1	+1	+1	+1
14	+1	-1	+1	+1	+1
15	-1	+1	+1	+1	+1
16	+1	+1	+1	+1	+1

## 7.2. Preparación de la zeolita modificada con hierro

Se tamizó la zeolita natural a diámetro de 0.5 mm (aytes *et al.*, 2011). Se pesaron 25 gramos de zeolita y se mantuvo con un volumen de solución en 250 mL de 0.1 NaCl en reflujo por 3 horas (Díaz - nava, 2004). Posteriormente la muestra fue lavada 10 veces para eliminar los cloruros, finalmente se secó a 60 °C este procedimiento se repite dos veces. La muestra obtenida se puso en contacto con una solución de 0.1 M de cloruro férrico en reflujo por 3 horas y en dos contactos (Mihajlović *et al.*, 2014), como se muestra en la figura 12.



**Figura 11.** Equipo de reflujo utilizado para la modificación de la zeolita con cloruro de sodio (A) y posteriormente con cloruro férrico (B).

### **7.2.1. Microscopia electrónica de barrido (TEM) y Espectroscopia de energía dispersiva (EDS)**

La caracterización la zeolita – Fe, se realizó con esta técnica, que se basa en generar un haz de electrones que incide sobre la superficie de la muestra, realizando un barrido, dando información morfológica y topográfica de la superficie de estudio. El análisis EDS determinó el porcentaje de los elementos que componen la muestra (Iglesias *et al.*, 2013).

### **7.2.2. Difracción de rayos X (XDR)**

La difracción de rayos X es una técnica de caracterización que permite identificar la estructura cristalina de materiales, así como la disposición de los átomos, las fuerzas de enlaces existentes entre estos y la composición química. Utilizando patrones de difracción característicos del elemento de estudio.

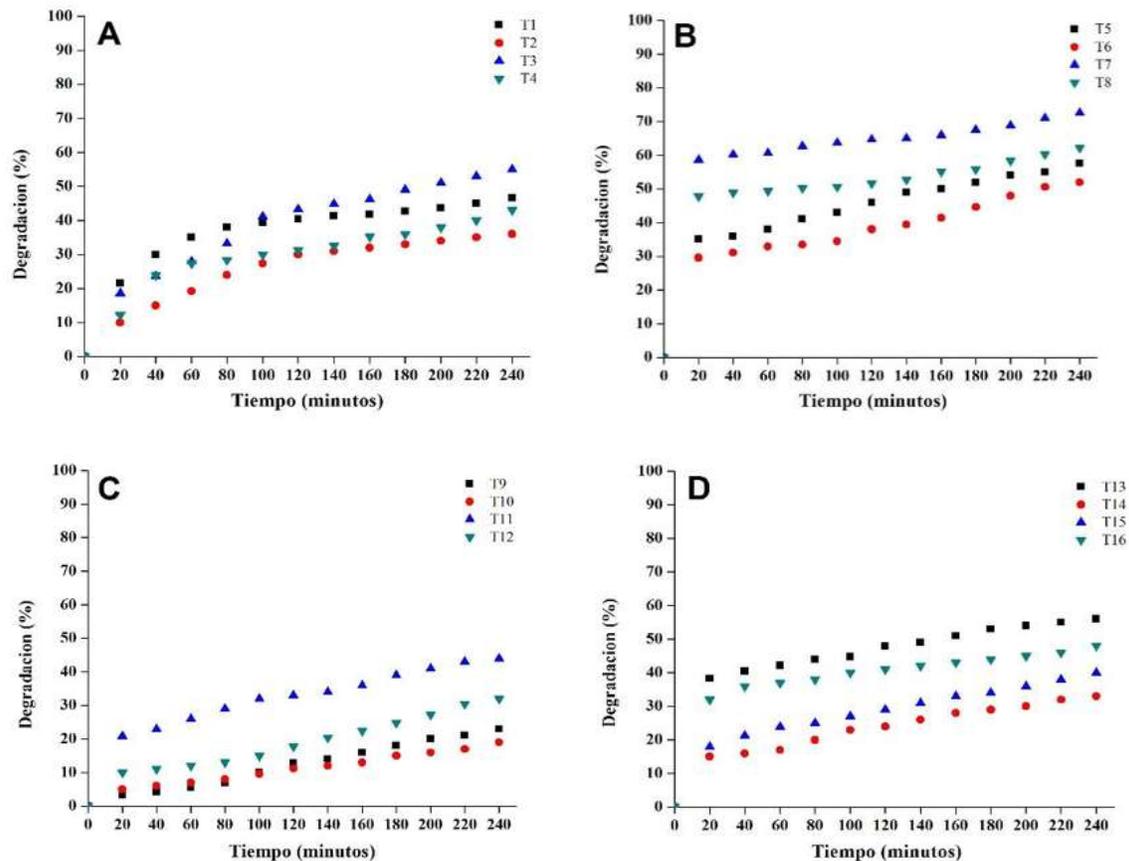
### **7.2.3. Espectroscopia (IR) zeolita con Fe**

Para conocer los grupos funcionales. El escaneo de la frecuencia del equipo fue de 400 – 4000  $\text{cm}^{-1}$  (Mausori, 2011).

## 8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Al trabajar con el proceso fenton, cuatro variables fueron consideradas: el pH y las concentraciones de peróxido de hidrógeno, hierro y lignina. a continuación se muestran los resultados obtenidos de los experimentos para la degradación de lignina (figura 13).

### 8.1. Diseño experimental para el proceso fenton homogéneo



**Figura 12.** Porcentajes de degradación de lignina para el proceso fenton homogéneo: (A) T1 – T4, (B) T5 – T8, (C) T9 – T12 y (D) T13 - T16.

**Tabla 16.** Diseño experimental factorial para el proceso fenton homogéneo.

Tratamientos	Niveles de los factores				Degradación (%)
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mM)	pH	Lignina (mg/L)	Fe (mg/L)	
1	30	3	50	60	46
2	60	3	50	60	36
3	30	5	50	60	55
4	60	5	50	60	43
5	30	3	100	60	57
6	60	3	100	60	52
7	30	5	100	60	72
8	60	5	100	60	62
9	30	3	50	200	23
10	60	3	50	200	19
11	30	5	50	200	44
12	60	5	50	200	32
13	30	3	100	200	56
14	60	3	100	200	33
15	30	5	100	200	40
16	60	5	100	200	48

### 8.1.1. Efecto de pH

En este trabajo los valores de pH empleados fueron 3 y 5. La tabla 16, muestra que el porcentaje máximo de degradación se alcanzó con el tratamiento 7 con 72 %, a un pH de 5. Aunque se sabe que el valor óptimo de fenton es de 3, es importante mencionar que durante los experimentos no se monitoreó ni controló el pH por falta de equipo. Por ello se supone que de acuerdo con (Domínguez *et al.*, 2012) que durante la reacción fenton puede ocurrir la formación de ácidos que pueden disminuir el pH, se hace la suposición de que aunque el pH en principio se ajusta a 5 este puede llegar a disminuir durante el experimento. En contraste al porcentaje máximo de degradación, el porcentaje de menor degradación del diseño fue el tratamiento 10 obteniendo 19 % de degradación a pH de 3, si se supone que el pH disminuye por la causa anterior mencionada (producción de ácidos) puede suponerse que el pH puede llegar a descender a pHs menores como puede provocar que el peróxido de hidrógeno sea más estable a valores de pH bajos ( $\text{pH} < 3$ ), disminuyendo así su reactividad hacia los iones ferrosos y con ello no se formen los radicales hidroxilos. Además, a pH 1 y

2 se llega a producir una inhibición en la formación de radicales hidroxilos, debido a que los iones hidrógenos provocan su eliminación. Finalmente (Torrades *et al.*, 2011) sugieren que a pH bajo ( $\text{pH} < 3$ ) la cantidad de  $\text{Fe}^{3+}$  solubles disminuye, por tanto, ocurre una inhibición en la formación de radicales.

### **8.1.2. Efecto del hierro**

Los tratamientos donde se empleó una concentración de hierro de 60 mg/L (T1 a T9) obtuvieron porcentajes de degradación de lignina mayores a los tratamientos en donde se empleo una concentracion de 200 mg/L de hierro (T10 a T16), con lo que concluye que no se requiere mucho hierro para el proceso fenton. El tratamiento 10 obtuvo 19 % de degradación las condiciones de reacción eran, 200 mg/L de hierro y concentración de peróxido de 60 mM (3000 mg/L), ello provocó efectos adversos en la degradación de lignina en comparación con los resultados obtenidos por (Ting-zhi *et al.*, 2014) donde utilizaron 205 mg /L de hierro y una concentración de 682.1 mg /L de peróxido de hidrógeno, para degradar el efluente kraft, obteniendo 80 % de reducción de demanda química de oxígeno (DQO), teniendo en cuenta esto puede ser que la concentración de peróxido de hidrógeno a 60 mM haya sido demasiada y pudo dar lugar a la pérdida de un gran porcentaje del mismo, debido a su concentración, posiblemente los iones  $\text{Fe}^{2+}$  que se oxidan a  $\text{Fe}^{3+}$  por el exceso de peróxido, generen un exceso de color de los iones  $\text{Fe}^{3+}$  y con ello hayan contribuido a una medición mayor de lignina.

### **8.1.3. Efecto de la lignina**

La concentración de 100 mg/L de lignina favoreció las degradaciones como muestran los experimentos con los tratamientos (T5 a T8 y T13 a T16), en comparación con los tratamientos en donde se utilizó la concentración de 50 mg/L (T1 a T4 y T9 a T12). El intervalo de concentración elegido para el diseño se estableció así por qué generalmente esos son los valores que se encuentran en las aguas residuales de la industria, entre 40 y 200 mg / L. La eficiencia de degradación aumentó con el aumento de la concentración de lignina, este fenómeno se puede explicar debido a que el tiempo de vida de radicales hidroxilos es corto (solamente unos pocos nanosegundos), y sólo pueden reaccionar en el lugar donde se forman. como consecuencia, el aumento de la cantidad de moléculas por unidad de volumen aumenta la probabilidad de colisión entre lignina y los radicales

hidroxilos, lo que conduce a un aumento en la eficiencia degradación (Eskelinen *et al.*, 2010).

#### **8.1.4. Efecto del peróxido de hidrógeno**

El tratamiento 7 obtuvo el porcentaje de degradación de 72 % empleando una concentración de peróxido de hidrógeno de 30 mM y concentración inicial de lignina de 100 mg/L, esto puede indicar que los radicales hidroxilos generados por reactivo de fenton fueron eficaces para la degradación de lignina, se ha demostrado por (Araujo *et al.*, 2002) que los radicales hidroxilos son capaces de reaccionar con la lignina, provocando su degradación química. Pero curiosamente, ocurrió lo opuesto a concentraciones de peróxido hidrógeno de 60 mM, con los tratamientos, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14 y 16, obteniendo porcentajes de degradación menores en comparación en donde se emplea 30 mM de peróxido hidrógeno como lo muestra la tabla 16. De los 16 tratamientos, el tratamiento 10 obtuvo el porcentaje de degradación de 19 % el cual tiene una concentración de lignina de 50 mg/L, las razones por las que pudo ocurrir esta situación se explican a continuación, se ha propuesto que a diferencia de otros polímeros, la lignina no puede ser degradada para dar precursores estructuralmente intactos, esto ocurre debido a la presencia de muchos sitios reactivos en la molécula; por consiguiente, las reacciones de oxidación son a menudo acopladas a reacciones de condensación. En consecuencia, con los resultados obtenidos si se utiliza una concentración de peróxido de hidrógeno (60 mM) para una concentración de lignina (50 mg/L) pudo haber ocurrido que la lignina se haya degradado, pero al mismo tiempo la molécula fragmentada se haya copolimerizado (Samet *et al.*, 2002). Por otro lado, también puede llegar a ocurrir durante el proceso fenton que a concentraciones de peróxido de hidrógeno mayores a 30 mM, este puede convertirse en su propio eliminador durante las reacciones de propagación, ya que si llegan a ser excesivas el oxidante puede descomponerse catalíticamente en sí, lo que representa una ineficiencia en la degradación (Petri *et al.*, 2011).

#### **8.1.5. Análisis estadístico**

Se realizó el diseño experimental  $2^4$  para estudiar el efecto de varios factores sobre la variable respuesta (Gutiérrez - De la Vara, 2008). El análisis de varianza para el proceso fenton se muestra en la tabla 17, de aquí se concluye que no influyen los efectos principales

(A, B y C), las interacciones entre los factores (AB, AC, AD, BC, BD y CD), las interacciones (ABD, ACD y BCD), se puede encontrar significativo en menor medida la interacción ABC valor – p de 0.087, la interacción entre los factores ABCD tampoco es significativa. Se encuentra que el factor principal D (hierro) tiene un efecto significativo ya que su valor - p es 0.008. lo que quiere decir que las medias de los niveles para el factor hierro son significativamente diferentes entre sí. El diseño mostró que la variable fierro tiene más efecto en la degradación de lignina concordando con torrades *et al.*, 2011. donde se observó el mayor efecto del proceso fenton lo ejerce el hierro (D) , incluso más que el peróxido de hidrógeno.

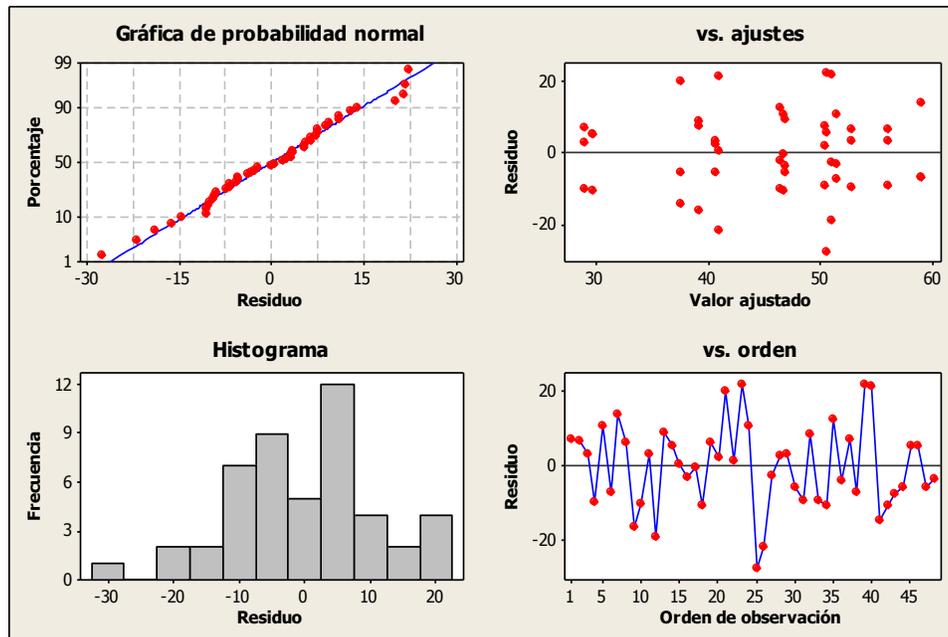
**Tabla 17.** Análisis de varianza del diseño experimental 2<sup>4</sup> para la degradación de lignina, fenton homogéneo.

<b>Factor</b>	<b>g. l.</b>	<b>Cuadrado medio</b>	<b>Relacion – F</b>	<b>Valor – p</b>
<b>Efectos principales</b>	4	485.04	2.59	0.055
A: H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1	29.24	0.16	0.695
B: pH	1	271.36	1.45	0.237
C: Lignina	1	117.11	0.63	0.435
D: Fe	1	1522.47	8.13	0.008
<b>Interacciones entre factores.</b>	6	117.18	0.63	0.708
AB: H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> * pH	1	383.85	2.05	0.162
AC: H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> * Lignina	1	119.20	0.64	0.431
AD: H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> * Fe	1	72.71	0.39	0.538
BC: pH* Lignina	1	4.49	0.02	0.878
BD: pH* Fe	1	14.25	0.08	0.784
CD: Lignina* Fe	1	108.49	0.58	0.452
<b>Interacciones n° de factores</b>	4	163.64	0.87	0.490
ABC	1	577.48	3.08	0.089
ABD	1	6.15	0.03	0.857
ACD	1	70.76	0.38	0.543
BCD	1	0.22	0.00	0.973
<b>Interacciones factores</b>	1	82.74	0.44	0.511
ABCD	1	82.74	0.44	0.511
Total error	32	187.20		

Total	47	187.20		
-------	----	--------	--	--

La gráfica de residuos cuatro en uno generada por el programa minitab 16 se muestra en la figura 14. esta gráfica muestra cuatro gráficas de residuos diferentes en una ventana de gráfica. Este diseño puede ser útil para comparar las gráficas a fin de determinar si su modelo cumple con los supuestos del análisis. Las gráficas de residuos incluidas en el diseño cuatro en uno son: histograma, indica si los datos son asimétricos o si existen valores atípicos en los datos, gráfica de probabilidad normal, indica si los datos están distribuidos normalmente, si otras variables están influyendo en la respuesta o si existen valores atípicos en los datos, residuos versus valores ajustados, indica si la varianza es constante, si existe una relación no lineal o si existen valores atípicos en los datos y residuos versus orden de los datos, indica si hay efectos sistemáticos en los datos debido al tiempo o al orden de recolección de los datos.

Los supuestos de normalidad, varianza constante e independencia de los residuos en el diseño factorial se verifican en la figura 14, la gráfica de probabilidad normal (porcentaje vs residuo) muestra que se cumple la normalidad al caer los residuos alineados en la gráfica de probabilidad normal. Asimismo, la gráfica vs. ajustes (residuo vs valor ajustado) se observa que cumple con el supuesto de varianza constante al caer todos los puntos dentro de la banda horizontal. No existe evidencia de varianza no constante, términos faltantes o valores atípicos. La gráfica de histograma muestra que existe asimetría. Finalmente, para la gráfica de residuos versus orden de los datos, los residuos parecen estar dispersos aleatoriamente alrededor de cero. En general las gráficas muestran que no existe evidencia de que los términos de error estén correlacionados entre sí.



**Figura 13.** Gráficas de residuos para la degradación de lignina.

La gráfica normal de efectos (absolutos) estandarizados (figura 15) y gráfica de Pareto de los efectos (figura 16), los cuales permiten identificar visualmente los efectos importantes y comparar la magnitud relativa de los diversos efectos. Se grafican los efectos colocando los valores absolutos de los efectos en orden decreciente. La línea de referencia en la gráfica indica cuáles efectos son significativos. Las gráficas muestran visualmente lo que la tabla 17 obtuvo. Se muestra que el hierro tiene una mayor significancia, posteriormente la interacción entre los tres factores (ABC): A (peróxido de hidrógeno), B (pH) y C (lignina).

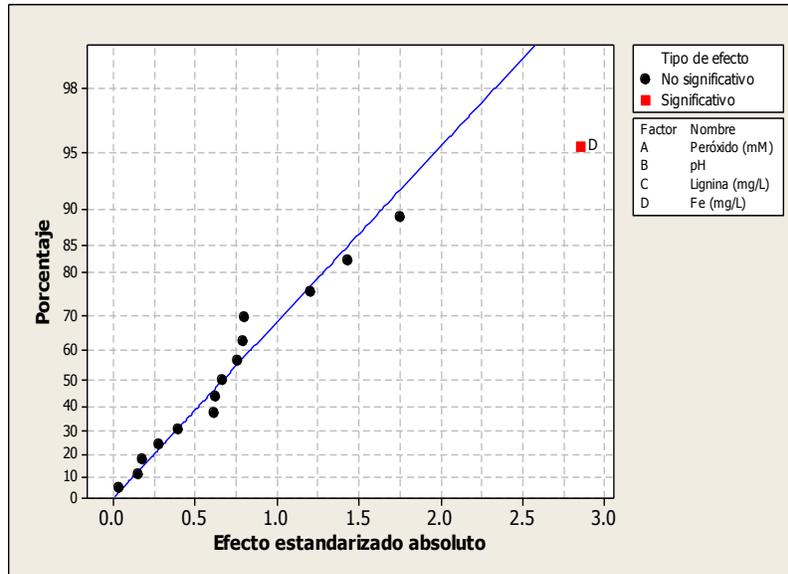


Figura 14. Gráfica normal de efectos (absolutos) estandarizados.

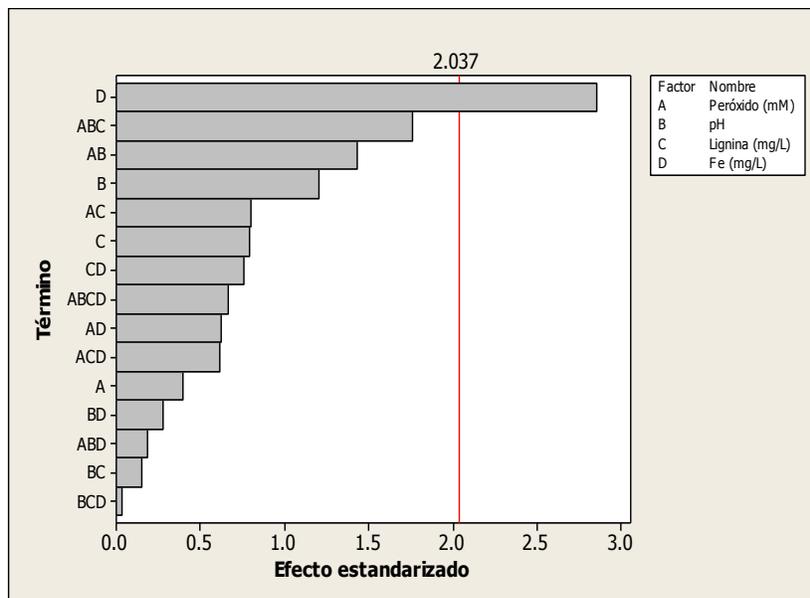
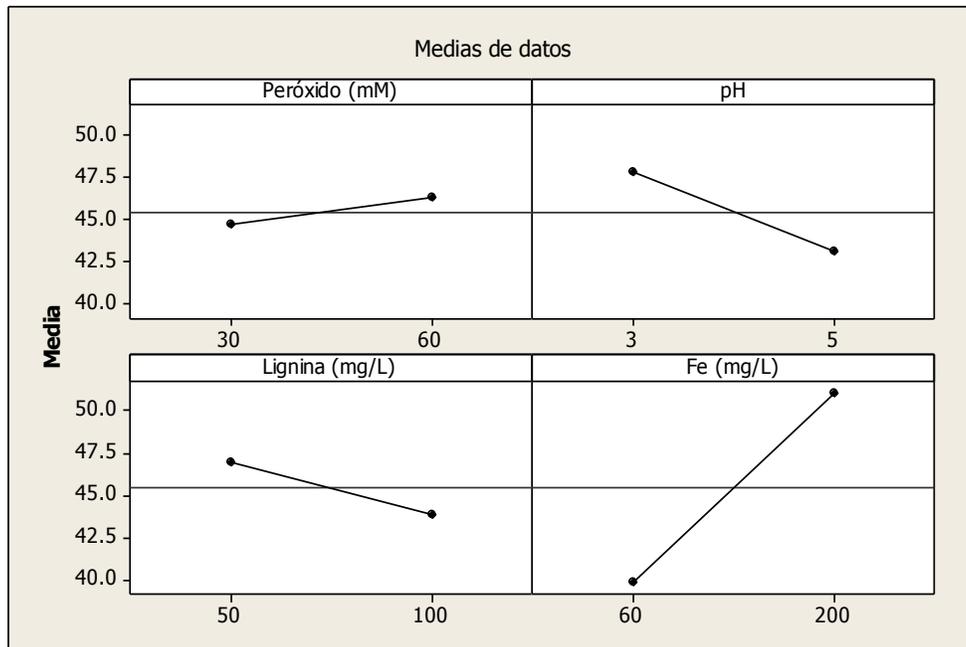


Figura 15. Gráfica de pareto de los efectos estandarizados.



**Figura 16.** Resumen efectos principales para degradación de lignina.

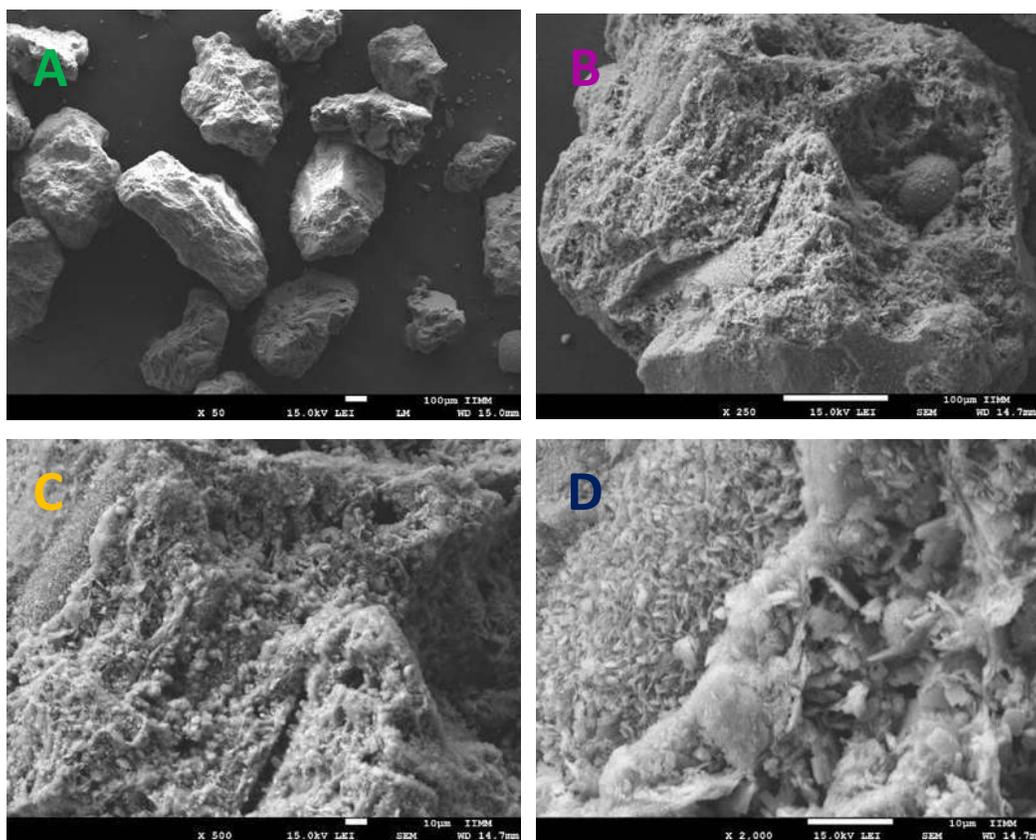
La figura 17. Muestra la gráfica de efectos principales, es útil para comparar los cambios en las medias de nivel para determinar cuáles factores influyen más en la respuesta. Para el caso de los cuatro factores con dos niveles, se muestra que la mejor condición para la degradación de lignina es: peróxido de hidrógeno (60 mM), pH (3), lignina (50 mg/L) y Fe (200 mg/L). En una concentración de peróxido de hidrógeno de 60 mM, el reactivo de fenton indujo la degradación de la lignina y en conclusión, se obtuvo que el reactivo de fenton y peróxido de hidrógeno solo pueden degradar el licor negro residual en condiciones ácidas a temperatura ambiente.

## 8.2. Caracterización

### 8.2.1. Microscopia de barrido (TEM)

A continuación se describe la caracterización del material zeolítico.

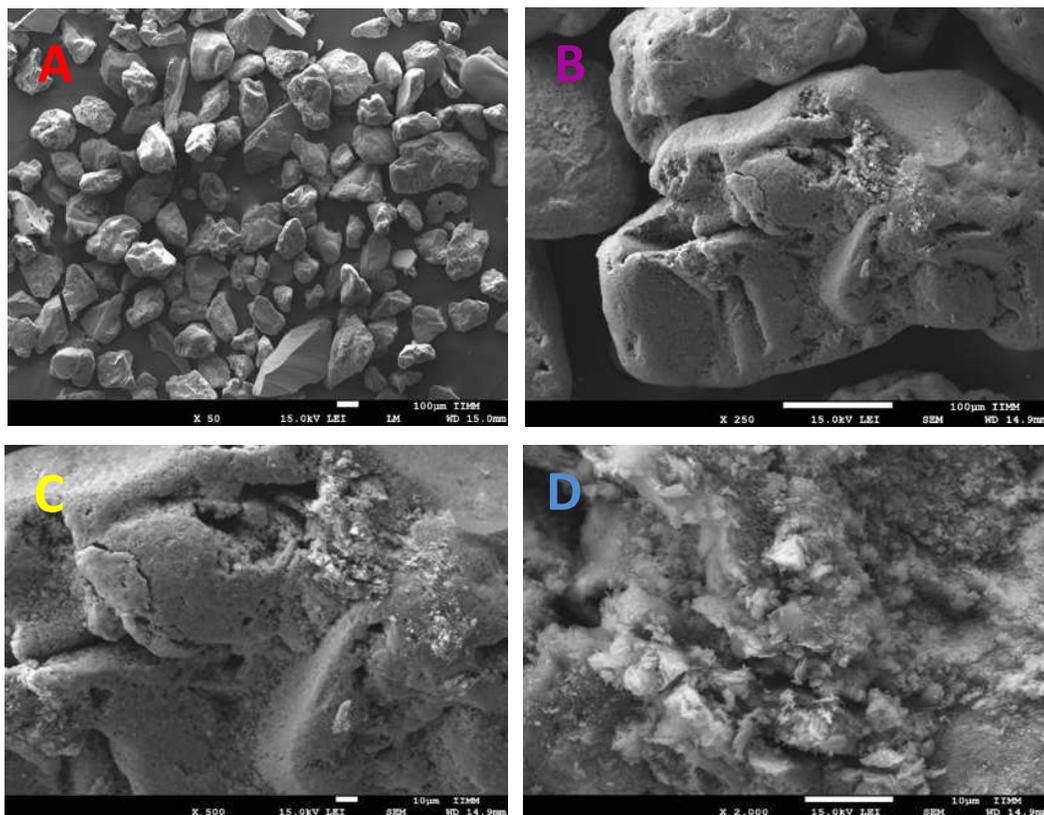
En la figura 18, se muestran los granos de zeolita natural en diferentes magnificaciones: (A) X50, (B) X250, (C) X500 y (D) X2000. Se observa que el relieve de la superficie de la muestra es altamente heterogénea, esta atribución se debe a la coexistencia de diferentes fases de zeolita junto con otros materiales cristalinos y amorfos, a la presencia de minerales asociados como, cuarzo, calcita y montmorillonita (Sprynskyy *et al.*, 2010).



**Figura 17.** Micrografías (MEB) de granos de zeolita - natural a diferentes magnificaciones: (A) X50, (B) X250, (C) X500 y (D) X2000.

A partir de las imágenes se afirma con confianza que la clinoptilolita natural es un micro - meso porosa. En las imágenes (A) y (B) se observa lo que se conoce como microporosidad (porosidad primaria) y está conectada con el marco de la estructura, mientras que las

imágenes (C) y (D) muestran la mesoporosidad (porosidad secundaria) que es causada por el fenómeno de la escisión intracristalina, este fenómeno se debe a la pulverización mecánica de la muestra zeolita a la que sometió, así mismo se muestran granos de diversos tamaños. La morfología que presentan los granos de zeolita (A) y (B) es forma tabular. También se observa que presenta morfología prismática monoclinica (denota un sistema de cristal o disposición geométrica tridimensional que tiene tres ejes desiguales de los cuales uno es en ángulo recto con los otros dos). Así como tamaños de 200 a 700 micras de longitud y 200 – 400 micras de ancho (Elaiopoulos *et al.*, 2010). La Imagen (C) muestra una zeolita fibrosa radial dentro de la estructura de la misma. La Imagen (D), muestra manojos de agujas de zeolita irradiando en microporos de la muestra, siendo las fibras de 5 a 10 micras de longitud y 1 a 2 micras de ancho.



**Figura 18.** Micrografías (MEB) de granos de zeolita - Fe en diferentes magnificaciones: (A) X50, (B) X250, (C) X500 y (D) X2000.

La figura 19. Muestra imágenes de la zeolita – Fe, se observa un cambio visible de la morfología de la superficie de la muestra zeolítica como: imagen (A) una distribución de tamaño de partícula más uniforme, tamaños de grano entre 200 a 400 micras de longitud y

200 micras de ancho. Los granos presentan superficies relativamente lisas imagen (B). Tal apariencia escamosa se le atribuye a la reducción en ciertas regiones amorfas, originalmente asociada con la zeolita natural. En las imágenes (C) y (D) se sigue observando la micro y mesoporosidad de las zeolita. Las imágenes no muestran rastros de granos de zeolita colapsados, con lo que se infiere que la zeolita - Fe es estable, ya que las principales características del marco se sostienen. Entonces razonable suponer que bajo condiciones específicas, no es afectada por el proceso de reflujo mediante la técnica de intercambio iónico (Emara *et al.*, 2009).

### 8.2.2. Espectroscopia de energía dispersiva (EDS)

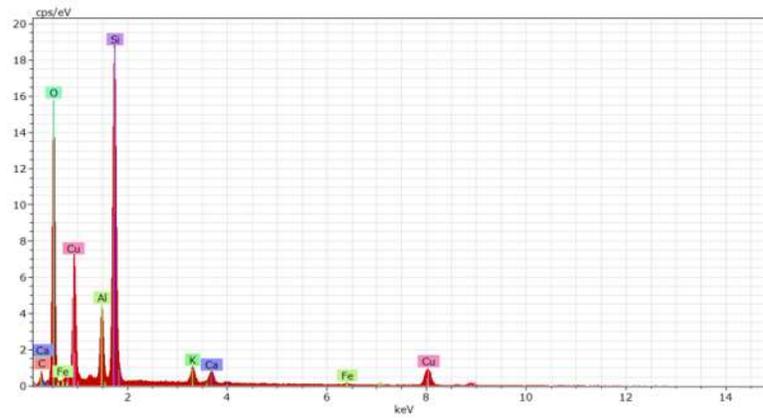
Se analizaron las muestras de zeolita natural, zeolita – Na y zeolita – Fe con el fin de conocer su contenido relativo de elementos que constituyen su estructura mediante EDS. En la tabla 18, se observan los porcentajes en peso y atómico de cada elemento contenido en las muestras

**Tabla 18.** Análisis de espectrometría de dispersión de rayos X (EDS) para la zeolita – natural, zeolita – Na y la zeolita – Fe.

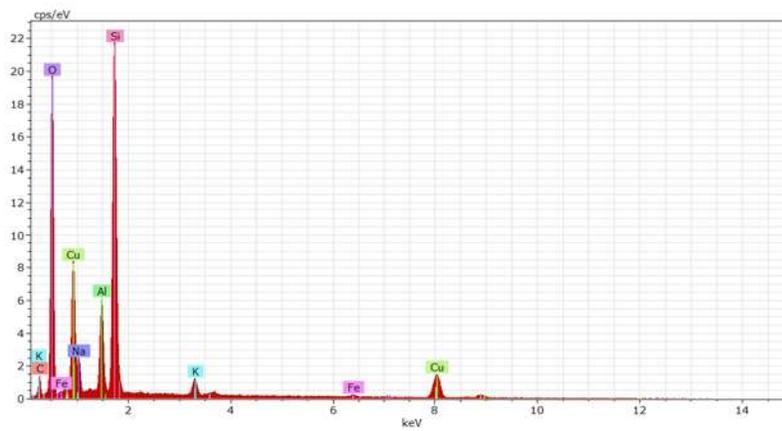
Elemento	Zeolita –Natural		Zeolita – Na		Zeolita – Fe	
	(%) peso	(%) atómico	(%) peso	(%) atómico	(%) peso	(%) atómico
<b>Oxigeno</b>	57.165	70.990	54.933	68.455	48.377	67.976
<b>Aluminio</b>	5.925	4.363	6.698	4.949	3.454	2.878
<b>Potasio</b>	2.774	1.409	2.530	1.290	1.088	0.625
<b>Silicio</b>	30.460	21.549	29.955	21.265	23.770	19.027
<b>Cloro</b>	-	-	-	-	0.472	0.299
<b>Hierro</b>	0.957	0.340	2.080	0.742	22.836	9.192
<b>Sodio</b>	-	-	3.801	3.297	-	-
<b>Calcio</b>	2.715	1.346	-	-	-	-

La muestra de zeolita natural tiene un contenido de calcio de 2.715 % peso que posteriormente desaparece con las modificación con cloruro de sodio, después la zeolita homoiónica (zeolita – Na) tiene un 3.801 % de sodio, al final el contenido de hierro de la muestra fue de 22.836 % en peso lo que revela que Fe (III) se impregna con éxito en la zeolita natural. El cloro de 0.472 % en peso en la muestra de zeolita – Fe se debió al remanente durante su modificación con el cloruro férrico.

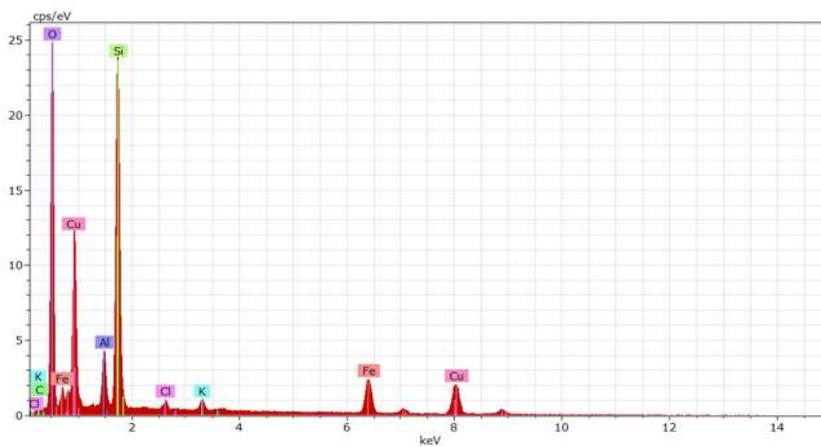
Las figuras 20, 21 y 22 muestran el análisis de composición de elementos donde se ilustran los elementos químicos principales (Al, Si, O, Na, K, Ca y Fe) presentes en la estructura de la zeolita, cabe señalar que la presencia de cobre y carbono no se atribuye a las muestras, sino al soporte utilizado durante la utilización del equipo.



**Figura 19.** Análisis de composición de elementos en la muestra de zeolita – natural.



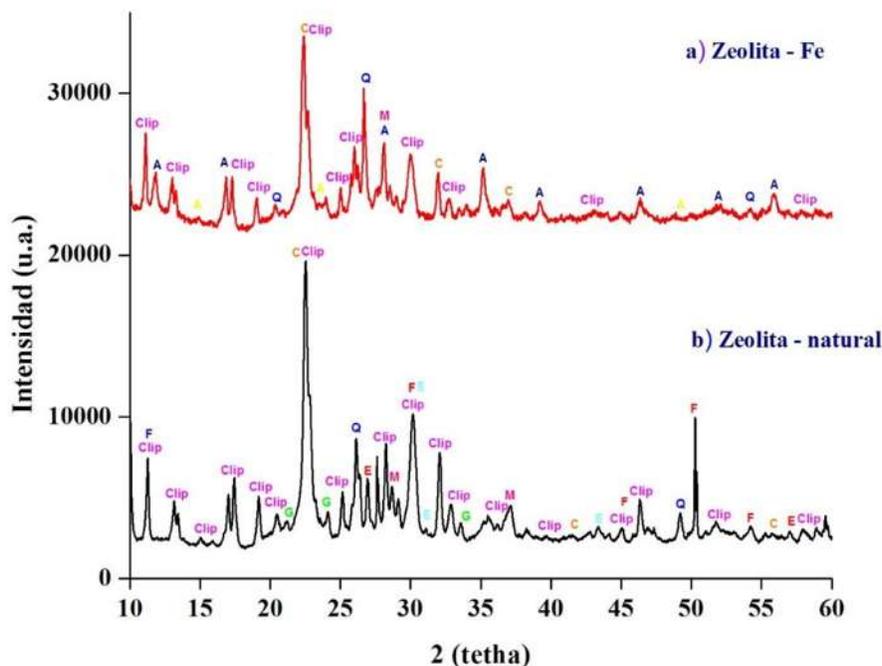
**Figura 20.** Análisis de composición de elementos en la muestra de zeolita – Na.



**Figura 21.** Análisis de composición de elementos en la muestra zeolita – Fe.

### 8.2.3. Difracción de rayos X (DRX)

El patrón de XRD de la zeolita – natural y zeolita - Fe se muestra en la figura 23. La zeolita- natural, mostró un contenido mayoritario de clipnotilolita - Ca y cuarzo (la mayoría de los picos), así como también de: goetita, cristobalita, cuarzo, magnetita, siderita, ferrobustamita y enstatita. Por otro lado, la zeolita - Fe mostró un contenido de: magnetita, albita, cristobalita, akaganaita, clipnotilolita - Ca y cuarzo.

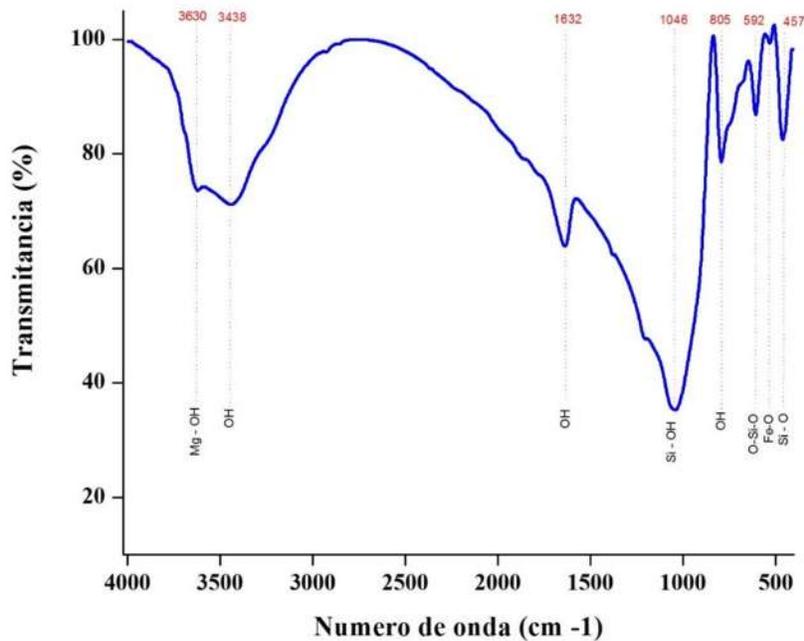


**Figura 22.** Patrones de difracción de: zeolita - natural y zeolita - Fe.

Para la zeolita - Fe, la intensidad de los picos se redujo un poco debido al desorden estructural que se produjo como resultado del intercambio iónico. Cabe señalar que en las concentraciones de hierro (0.1 M) aplicadas no se observa en las muestras de zeolita - Fe, un considerable cambio en el patrón de difracción, solo la formación de: akaganaita (complejo de óxido e hidróxido hidratado de hierro, con aniones adicionales de cloruro) y albita. Se ha demostrado que durante la técnica de intercambio iónico con iones de hierro ocurre una ligera pérdida de cristalinidad que está relacionada con la carga del catión, otra razón de pérdida de cristalinidad podría deberse a que la solución de hierro permanece en la

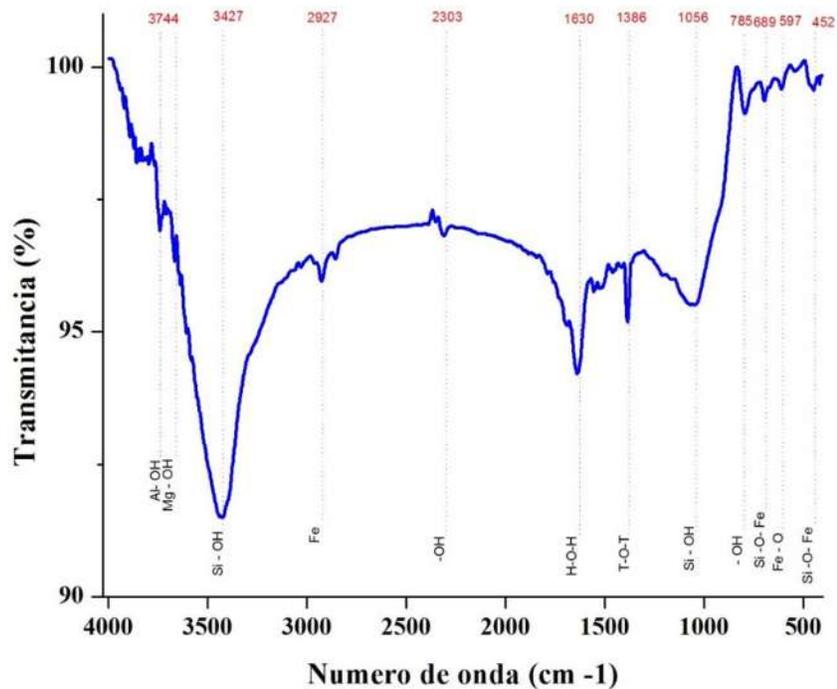
superficie exterior y otra fracción permanece dentro de la estructura de la zeolita – Fe (Russo - Toriggia 2014).

#### 8.2.4. Espectroscopia infrarrojo (IR)



**Figura 23.** Espectro de infrarrojo de la zeolita - natural.

Las bandas del espectros de la zeolita - natural (figura 24) podrían resumirse de la siguiente manera: Si-OH en  $1046\text{ cm}^{-1}$  estiramiento asimétrico externo, grupo Mg-OH estira en  $3630\text{ cm}^{-1}$ , las bandas en  $3438$  y  $1632\text{ cm}^{-1}$  se asoció con agua zeolítica, la banda a  $805\text{ cm}^{-1}$  fue la deformación de OH, la banda de Si-O en  $457\text{ cm}^{-1}$  estiramiento simétrico externo. Una banda débil en  $795\text{ cm}^{-1}$  aparece en el espectro y puede ser asignado a cuarzo y especies amorfas. Enlaces Si-O-Si de cristobalita, esmectita y cuarzo, también pueden vibrar en la proximidad de  $1160$ ,  $1100$ ,  $1040$ ,  $920$  y  $850\text{ cm}^{-1}$ . La presencia de feldspatos y especies amorfas son responsables de que el diagrama de IR presente un grande y amplio “pico hombro” en la región de  $1250$ - $850\text{ cm}^{-1}$ , típico en muestras de zeolitas de baja pureza (Elaiopoulos *et al.*, 2010).



**Figura 24.** Espectro de infrarrojo de la zeolita – Fe.

Las bandas características se ven en  $452\text{ cm}^{-1}$  y  $689\text{ cm}^{-1}$  tramo simétrico y  $2027\text{ cm}^{-1}$  estiramiento asimétrico, la figura 25, muestra un cambio de algunas bandas en comparación con las bandas de la zeolita natural (figura 24), estos resultados pueden demostrar la incorporación de iones hierro en los canales de la zeolita. Además, el color de naranja después del intercambio iónico con iones Fe (III) es la evidencia principal para la incorporación del hierro en la zeolita (Alireza - Shahriari, 2011). La banda ancha en  $3427\text{ cm}^{-1}$  se debió a que el agua zeolítica disminuyó debido a la modificación con hierro. En general las bandas de  $3550$  a  $3680\text{ cm}^{-1}$  corresponden a los grupos OH, el puente Al – OH - Si se atribuye a la ubicación de los átomos de hidrógeno en diferentes átomos de oxígeno en el marco de referencia. La banda ancha en el intervalo de  $1240$  a  $1020\text{ cm}^{-1}$  en zeolitas naturales se vuelve más nítida tras la introducción de hierro resultando en una banda en  $1056\text{ cm}^{-1}$  y es atribuible a vibraciones relacionadas con vínculos externos entre el tetraedro, esto puede indicar la interacción de especies de hierro con  $\text{Al}^{3+}$ . La banda a  $452\text{ cm}^{-1}$  puede ser también atribuida al modo flexión de Si-O-Fe. La intensidad de esta banda se incrementa con la concentración de hierro introducido. La presencia de la banda

en  $689\text{ cm}^{-1}$  proporciona una herramienta para la determinación de la incorporación con éxito de hierro en la estructura de silicato y es atribuido por el estiramiento simétrico y vibraciones de fragmentos estructurales de Si-O-Fe, lo que indica que el hierro (III) está presente en el entramado de la zeolita (Yaman *et al.*, 2012). El rango de longitudes de onda en  $1386\text{ cm}^{-1}$  corresponde a T-O-T (T = Al, Si) flexión interna tetraédrica (Chengyuan *et al.*, 2014).

### 8.3. Diseño experimental para el proceso fenton heterogéneo

Al trabajar con el proceso fenton, cuatro variables fueron consideradas: el pH y las concentraciones de peróxido de hidrógeno, zeolita – Fe y lignina. a continuación se muestran los resultados obtenidos de los experimentos para la degradación de lignina (figura 26).

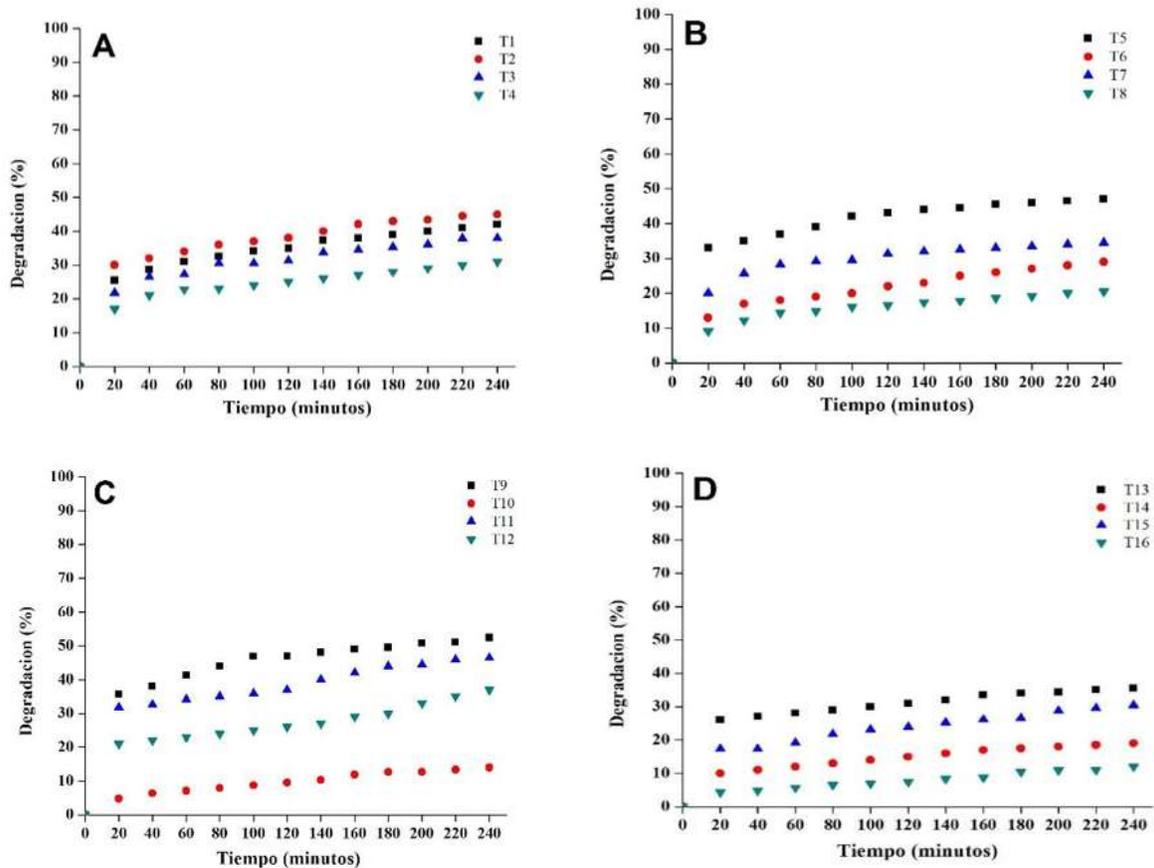


Figura 25. Porcentajes de degradación de lignina para el proceso fenton heterogéneo: (A) T1 – T4, (B) T5 – T8, (C) T9 – T12 y (D) T13 - T16.

**Tabla 19.** Diseño experimental factorial para el proceso fenton heterogéneo.

Tratamientos	Niveles de los factores				Degradación (%)
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mM)	pH	Lignina (mg/L)	Zeolita - Fe (g/L)	
1	30	3	50	1	42
2	60	3	50	1	45
3	30	4	50	1	38
4	60	4	50	1	31
5	30	3	100	1	47
6	60	3	100	1	29
7	30	4	100	1	34
8	60	4	100	1	20
9	30	3	50	3	52
10	60	3	50	3	14
11	30	4	50	3	46
12	60	4	50	3	37
13	30	3	100	3	35
14	60	3	100	3	19
15	30	4	100	3	30
16	60	4	100	3	12

### 8.3.1. Efecto de pH

El proceso fenton heterogéneo se llevó a cabo a dos pHs 3 y 4, tales valores fueron seleccionados basándose en referencias bibliograficas (Makhotkina *et al.*, 2008; Sashkina *et al.*, 2013) y concordando con (Guoquan *et al.*, 2012) queda claro que no se han podido lograr experimentos heterogéneos fenton a pH neutro, lo que sería importante al usar este tratamiento, Puede haber dos causas de este comportamiento: primero, el peróxido no es estable en solución alcalina. En segundo lugar, se ha informado que la lixiviación de cationes (Fe) del catalizador es reducida a valores a pH bajos, con ello se mejora el desempeño del catalizador (Asci *et al.*, 2013). Se considera que a pH 3 y 4 las especies de hierro sólido actúan como una plancha donde están disueltos en solución y el proceso se comporta principalmente como homogéneo. Los 16 tratamientos mantuvieron un rango de

degradación entre 12 a 52 %, El tratamiento 9 obtuvo el porcentaje de degradación mayor de 52 % y el menor fue el tratamiento 16 a condiciones de (pH 4 y lignina 100 mg/L) obteniendo un porcentaje de degradación de 12 % esta disminución es posiblemente debido a que a pH 4, ocurre la protonación de la molécula de lignina, puede inhibir la oxidación por los radicales hidroxilos.

### **8.3.2. Efecto del catalizador (zeolita – Fe)**

Los tratamientos se realizaron a concentraciones de 1 y 3 g/L de zeolita - Fe, el mejor tratamiento fue el 9 en donde se utilizó la concentración de 3 g/L de zeolita - Fe, por otra parte, el tratamiento menos efectivo fue el 16, a pesar de que en ambos tratamientos se utiliza la concentración de 3 g/L de zeolita – Fe, la diferencia entre los tratamientos radica en que se utilizó una menor concentración de lignina de 50 mg/L para el tratamiento 9 y para el tratamiento 16 fue de 100 mg/L. Lo que supone que la disminución del porcentaje de degradación se debió a que a una concentración de lignina (100 mg/L), ya puede que no todas las moléculas de lignina pueden adsorberse en la superficie de la zeolita y consecuentemente no se degradan por los radicales hidroxilos (Makhotkina *et al.*, 2008).

### **8.3.3. Efecto de peróxido de hidrógeno**

La influencia de la concentración de peróxido de hidrógeno en la degradación de lignina usando zeolita – Fe , no aumenta a una concentración de peróxido de hidrógeno (60 mM), como se observa en la tabla 19, con los tratamientos 10, 14 y 16 con los cuales se obtuvieron los porcentajes de degradación bajos; 14, 19 y 12 % respectivamente. Esto pudo haber ocurrido debido a que los radicales hidropéroxilos se generaron en presencia de un exceso de peróxido y aunque promueven las reacciones en cadena de radicales y son oxidantes, su potencial de oxidación es mucho menor al radical hidroxilo, los radicales hidropéroxilos son menos reactivos y no contribuyen en la degradación de sustratos orgánicos (Asci *et al.*, 2013). Por lo tanto, con los resultados experimentales obtenidos, la concentración de peróxido de hidrógeno a 30 mM fue mejor. En general los porcentajes de degradación de lignina del diseño experimental para el fenton heterogéneo fueron menores en comparación con el fenton homogéneo. Para los sistemas fenton heterogéneo en donde se ha degradado lignina se ha demostrado que puede ocurrir una inhibición en la oxidación de la lignina cuando se excede la concentración de peróxido de hidrógeno en 50 mM, esto

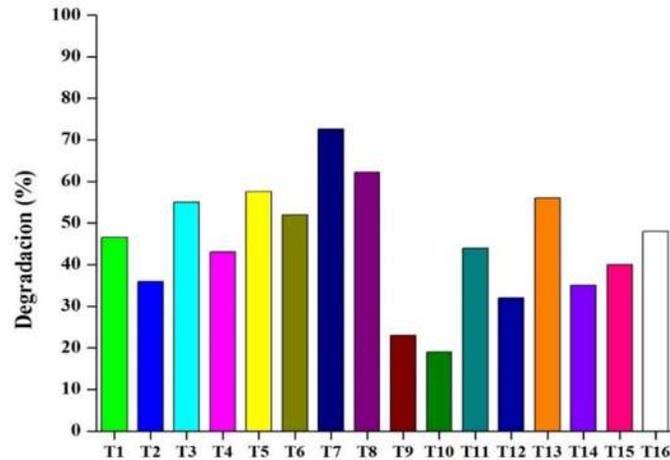
puede ser explicado hipotéticamente de la siguiente manera: la distancia del medio de difusión de los radicales hidroxilos formados sobre la superficie de la zeolita no debe exceder de 6 nm en agua, mientras que el espesor de la capa de lignina adsorbida en la superficie no es menos de 20 nm. Por lo tanto, la oxidación de la lignina puede ocurrir solamente en una zona de reacción unas cuantas veces y no en totalidad con el tamaño completo de la molécula de lignina. Esto puede obstruir notablemente la oxidación molécula de lignina con radicales hidroxilos debido a que, se sabe que los grupos funcionales carboxílicos tienen afinidad más fuerte hacia la superficie de la zeolita en comparación con los grupos hidroxílicos. Como resultado, los productos de lignina parcialmente oxidados se unen a los grupos carboxílicos unidos a la superficie de la zeolita, formando una especie de "jaula" en la superficie del catalizador, provocando obstáculos estéricos para la difusión radical hidroxilo; estos obstáculos pueden resultar en la recombinación preferencial del radical en lugar de la oxidación de la lignina (Makhotkina *et al.*, 2008).

#### **8.3.4. Efecto de la lignina**

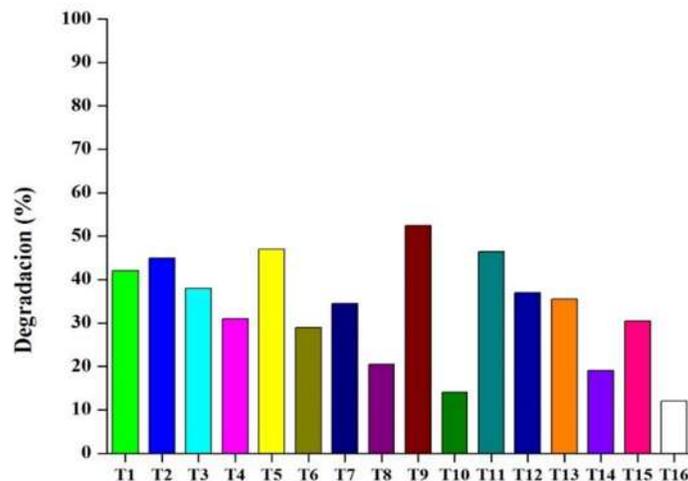
En el tratamiento 9 (lignina (50 mg/L, peróxido de hidrógeno de 30 mM y pH 3) para la degradación de lignina fue el mejor, esto demuestra que el utilizar la concentración de lignina menor en comparación con el tratamiento 16 (100 mg/L, peróxido de hidrógeno de 60 mM y pH 4), se obtiene una disminución en su degradación, que pudo haberse debido al efecto del peróxido antes descrito (8.3.3.), donde se sabe que no toda la concentración de peróxido reacciona completamente con todas las moléculas de lignina, así mismo el hecho de tener más moléculas de lignina, puede ocurrir que no todas se encuentran en la superficie de la zeolita y por lo tanto no reaccionan con los radicales hidroxilos, ya que ellos solo reaccionan en el lugar donde se forman.

#### **8.3.5. Proceso fenton heterogéneo global**

La zeolita natural clinoptilolita se propuso como catalizador en el proceso fenton para el tratamiento de soluciones acuosas de lignina. Los resultados de degradación para el fenton homogéneo en comparación con el heterogéneo son mayores como lo muestran las figuras 27 y 28. Con el fenton homogéneo, el máximo porcentaje de degradación fue de 72 % con el tratamiento 7, y para el fenton heterogéneo fue de 52 % con el tratamiento 9.



**Figura 26.** Porcentajes de degradación finales para el fenton homogéneo después de 240 min.



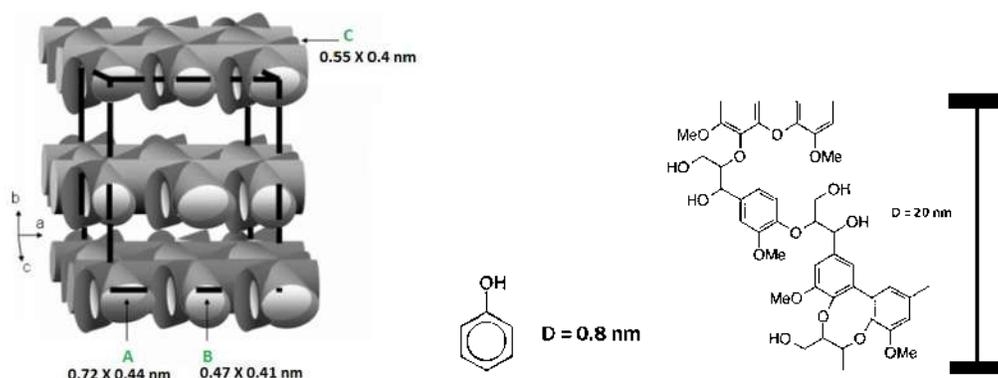
**Figura 27.** Porcentajes de degradación finales para el fenton heterogéneo después de 240 min.

El utilizar especies de hierro en la zeolita fue menos efectivo, en comparación con los iones hierro en solución, la caracterización con: TEM, DRX y IR, mostraron que la zeolita mantuvo su estructura en general y aunque el análisis EDX haya obtenido 22 % en peso de hierro, las especies de hierro en la zeolita pueden coexistir en muchas formas y sitios, las formas pueden incluir hierro monomérico, especies binucleares y óxido de hierro, todas simultáneamente y los diferentes sitios donde se pueden localizar son, en paredes de los canales rectos, sitios de intersección entre los canales y sitios en la pared de los canales.

Aunque la mayoría de las especies presentes en diferentes posiciones son altamente activas, la actividad de cada tipo en particular y su posición puede dominar en función de las condiciones experimentales, el método de preparación controla la posición de hierro en los diversos sitios presentes en zeolitas, con el intercambio iónico ocurre una difusión mayor en los microporos que da lugar a una distribución más homogénea del metal y ello influye en la actividad del catalizador. Se cree (Divakar *et al.*, 2011) que la presencia de hierro en la forma monomérica en la zeolita, es la forma más activa de todas y la influencia del tiempo de intercambio iónico facilitan la formación más dispersa de hierro predominante en el interior de las zeolitas y/o en un sitio particular. Pero para este caso de estudio, es difícil distinguir estas especies de hierro monomérico, utilizando las técnicas de caracterización experimentales convencionales que proporcionan con un promedio de señales a través de todas las configuraciones presentes en los materiales microporosos reales. Por ello, el conocimiento fundamental de los lugares y las estructuras de metal activo en zeolitas es de particular interés para el desarrollo de catalizadores de zeolita con alta selectividad y actividad. Sin embargo, la naturaleza de las especies de metales de transición que se presentan en los poros de la zeolita, todavía es una gran reto para obtener información fiable sobre sus propiedades estructurales (Van Duijn, 2013).

Algunas propiedades de la zeolita clinoptilolita limitan su uso para la degradación de lignina, anteriormente en los antecedentes se ha demostrado que el fenton heterogéneo es efectivo para moléculas de menor peso molecular como, fenol y colorante, en comparación con la lignina, esto se justifica posiblemente por dos fenómenos acoplados, degradación/adsorción ocurridos sobre la superficie de la zeolita clinoptilolita que tiene un área superficial de  $\approx 40.79 \text{ m}^2/\text{g}$ , en la figura 29, se representa los arreglos de sus canales, la sección transversal de las dimensiones en nanómetros, así como las orientaciones de sus canales A – C, son representados, las anchuras de microporos dentro de estos sólidos pueden corresponder a los siguientes tipos: ultra microporos (diámetros  $< 0.7 \text{ nm}$ ) y supermicroporos (diámetros entre 2 y 0.7), (Hernández *et al.*, 2005; Hatfield – Fukushima, 2005). Si bien el acceso de grandes moléculas de lignina a los microporos zeolíticos es poco probable (diámetro de 20 nm), el fenol de bajo peso molecular (diámetro de 0.8 nm), puede ser degradado en la superficie y también sus subproductos, se sabe que si el tamaño de la molécula a degradar es más grande que el tamaño de poro de la zeolita, en

consecuencia, se requiere un material con una región de mesoporos para superar esta limitación (Gokulakrishnan *et al.*, 2009).



**Figura 28.** Muestra los tamaños de los poros de la zeolita clinoptilolita, el tamaño de del fenol y la lignina.

En comparación con el proceso fenton homogéneo, el heterogéneo es más atractivo debido a la facilidad de manejo, la posibilidad para superar la ausencia de los complejos de hierro formados durante la oxidación, también la posibilidad de recuperar y reutilizar el catalizador.

### 8.3.6. Análisis estadístico

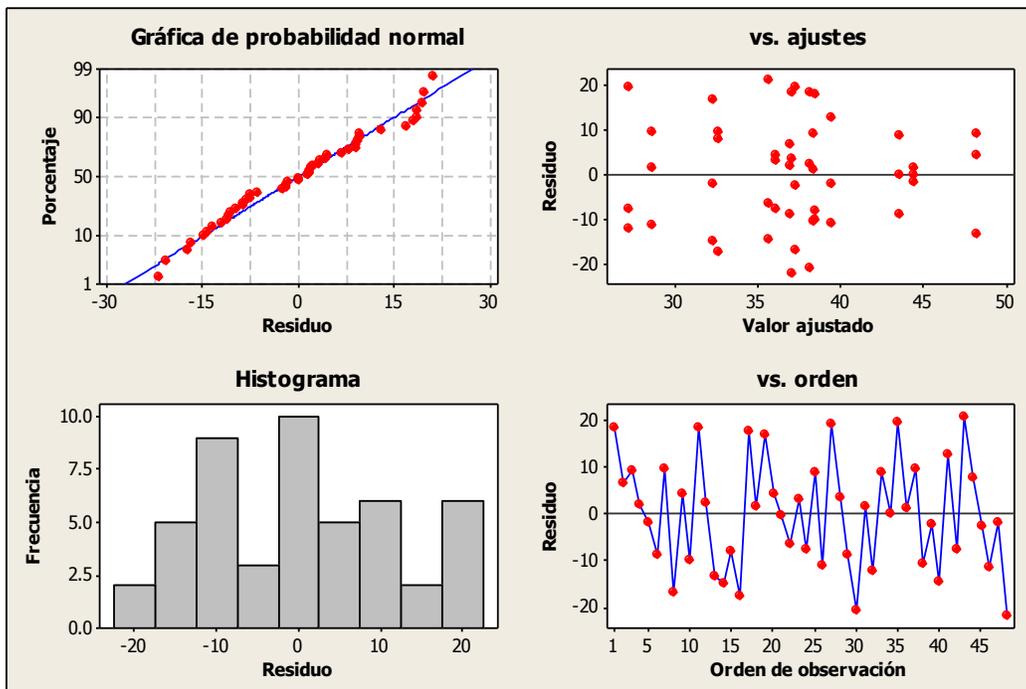
El análisis de varianza para el proceso fenton se muestra en la tabla 20, de aquí se concluye que no influyen los efectos principales (A, B, C y D), las interacciones entre los factores (AB, AC, AD, BC, BD y CD), las interacciones (ABD, ACD, ABC y BCD) y la interacción entre los factores ABCD tampoco es significativa. En estadística, un resultado es estadísticamente significativo cuando no es probable que haya sido debido al azar. Como el análisis no mostró ninguno, lo que pudo haber pasado también es que la amplitud de los niveles no fue lo suficientemente grande para que hubiera un efecto significativo.

**Tabla 20.** Análisis de varianza del diseño experimental  $2^4$  para la degradación de lignina, fenton heterogéneo.

<b>Factor</b>	<b>g. l.</b>	<b>Cuadrado medio</b>	<b>Relación – F</b>	<b>Valor – p</b>
<b>Efectos principales</b>	<b>4</b>	92.005	<b>0.5</b>	<b>0.735</b>
A: H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1	7.857	0.04	0.838
B: pH	1	151.834	0.83	0.37
C: Lignina	1	193.705	1.05	0.312
D: Fe	1	14.625	0.08	0.780
<b>Interacciones entre factores.</b>	<b>6</b>	56.39	0.31	0.929
AB: H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> * pH	1	129.052	0.70	0.408
AC: H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> * Lignina	1	0.005	0.00	0.996
AD: H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> * Fe	1	1.554	0.01	0.997
BC: pH* Lignina	1	31.84	0.17	0.680
BD: pH* Fe	1	44.005	0.72	0.628
CD: Lignina* Fe	1	131.886	0.62	0.403
<b>Interacciones n° de factores</b>	<b>4</b>	114.047	0.74	0.651
ABC	1	136.115	0.64	0.396
ABD	1	117.904	1.1	0.429
ACD	1	201.290	0.00	0.303
BCD	1	0.879	0.01	0.945
<b>Interacciones factores</b>	<b>1</b>	1.554	0.01	0.927
<b>ABCD</b>	<b>1</b>	1.554	0.01	0.927
Total error	32	183.794		
Total	47	183.794		

La gráfica de residuos cuatro en uno generada por el programa minitab 16 se muestra en la figura 30. esta gráfica muestra cuatro gráficas de residuos diferentes en una ventana de

gráfica. Este diseño puede ser útil para comparar las gráficas a fin de determinar si su modelo cumple con los supuestos del análisis. Las gráficas de residuos incluidas en el diseño cuatro en uno son: histograma, indica si los datos son asimétricos o si existen valores atípicos en los datos, gráfica de probabilidad normal, indica si los datos están distribuidos normalmente, si otras variables están influyendo en la respuesta o si existen valores atípicos en los datos, residuos versus valores ajustados, indica si la varianza es constante, si existe una relación no lineal o si existen valores atípicos en los datos y residuos versus orden de los datos, indica si hay efectos sistemáticos en los datos debido al tiempo o al orden de recolección de los datos.



**Figura 29.** Gráficas de residuos para la degradación de lignina.

Los supuestos de normalidad, varianza constante e independencia de los residuos en el diseño factorial se verifican en la figura 30, la gráfica de probabilidad normal (porcentaje vs residuo) muestra que se cumple la normalidad al caer los residuos alineados en la gráfica de probabilidad normal. Asimismo, la gráfica vs. ajustes (residuo vs valor ajustado), se observa que cumple con el supuesto de varianza constante al caer todos los puntos dentro de la banda horizontal. No existe evidencia de varianza no constante, términos faltantes o valores atípicos. La gráfica de histograma muestra que existe asimetría. Finalmente, para la

gráfica de residuos versus orden de los datos, los residuos parecen estar dispersos aleatoriamente alrededor de cero. En general los gráficos muestran que no existe evidencia de que los términos de error estén correlacionados entre sí.

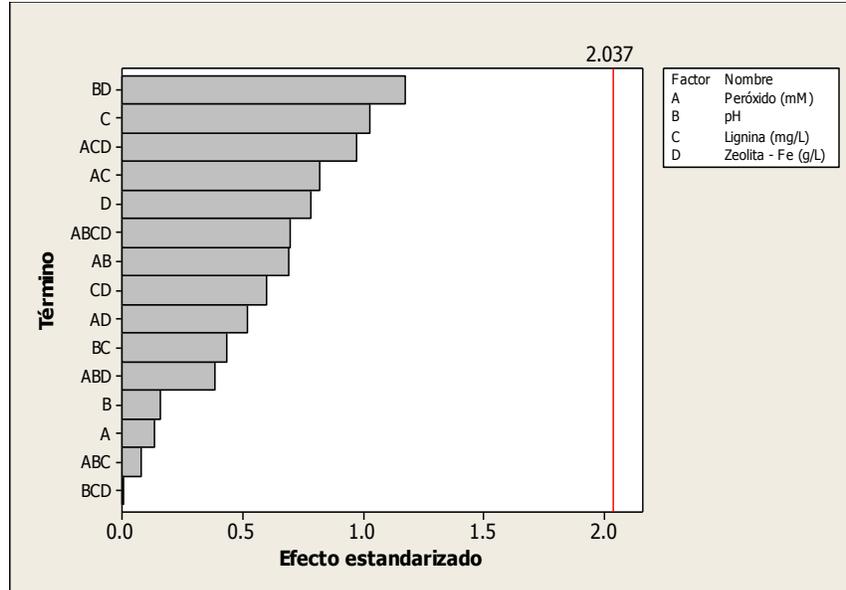


Figura 30. Gráfica normal de efectos (absolutos) estandarizados.

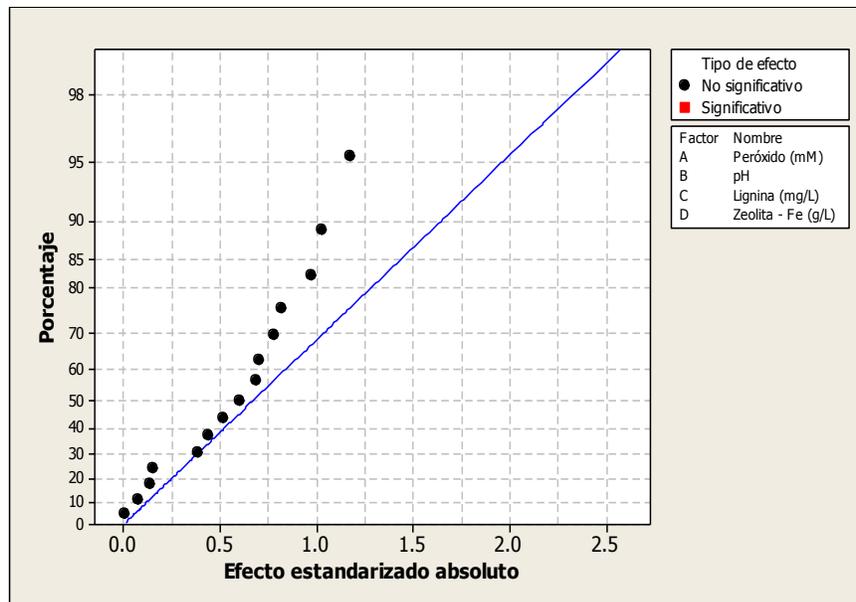
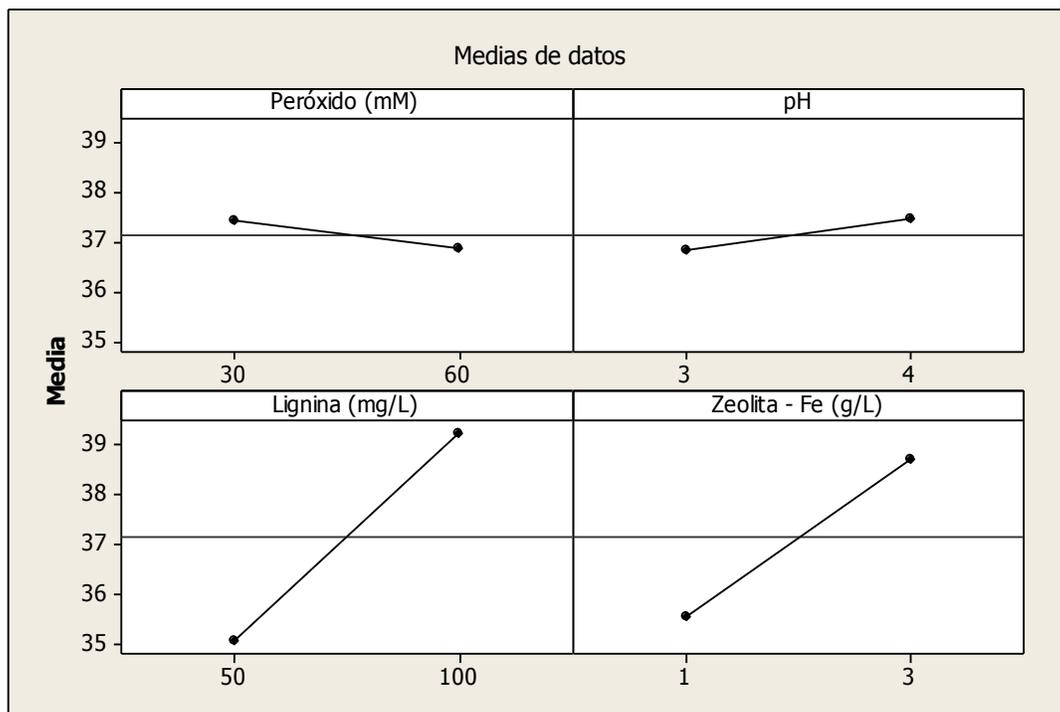


Figura 31. Gráfica de Pareto de los efectos estandarizados.

La gráfica normal de efectos (absolutos) estandarizados (figura 30.) y la gráfica de Pareto de los efectos (figura 31.) permiten identificar visualmente los efectos importantes y comparar la magnitud relativa de los diversos efectos se grafican los efectos colocando los valores absolutos de los efectos en orden decreciente. La línea de referencia en la gráfica indica cuáles efectos son significativos. Las gráficas muestran visualmente lo que la tabla 20, obtuvo, se muestra que no hay ningún factor que muestre un efecto significativo con valor  $-p = 0.05$ , lo implica que las medias son iguales para los cuatro factores.



**Figura 32.** Resumen efectos principales para degradación de lignina.

La figura 33. muestra la gráfica de efectos principales que es útil para comparar los cambios en las medias de nivel para determinar cuáles factores influyen más en la respuesta. Para el caso de los cuatro factores con dos niveles, se muestra que la mejor condición para la degradación de lignina es: peróxido de hidrógeno (30 mM), pH (4), lignina (100 mg/L) y zeolita - Fe (3 g/L). concordando Makhotkina *et al.*,(2008): Sashkina *et al.*, se tiene el hecho de que el fenton heterogéneo no ha logrado realizarse a pH neutro, para la degradación de lignina, este proceso se lleva a cabo a pH ácido.

## 9. CONCLUSIONES

- ❖ Para el fenton homogéneo se determinó que las mejores condiciones de reacción fueron a pH de 5, concentración de hierro de 60 mg /L y concentración de peróxido de hidrógeno de 30 mM. en estas condiciones y 240 min de tratamiento se obtuvo una disminución de 72 % de lignina.
- ❖ El análisis estadístico Anova mostró que el efecto significativo del diseño experimental fue el hierro para el proceso fenton homogéneo.
- ❖ La modificación de la zeolita con cloruro férrico logro obtener una zeolita – Fe, esto quedó demostrado mediante espectroscopia infrarrojo con la inserción de grupos hierro y las micrografías de MET mostraron un cambio en la superficie de la zeolita por lo que se pudo afirmar que la presencia de hierro en la zeolita.
- ❖ Para el fenton heterogéneo se determinó que las mejores condiciones de reacción fueron a pH de 3, concentración de catalizador de 3 g /L y concentración de peróxido de hidrógeno de 30 mM. con estas condiciones y 240 min de tratamiento se obtuvo una disminución de 52 % de lignina.
- ❖ El análisis estadístico anova no mostró ningún efecto significativo para el proceso fenton heterogéneo.

## 10. RECOMENDACIONES

- ❖ Realizar análisis de los productos obtenidos después de los experimentos de degradación.
- ❖ Realizar pruebas de lixiviación para comprobar el potencial de lixiviación de iones de hierro de zeolita.
- ❖ Determinar la concentración de peróxido de hidrógeno residual.
- ❖ Realizar isotermas para la lignina con zeolita a pH 3.
- ❖ Realizar pruebas de actividad catalítica a la zeolita -Fe, para lograr obtener el valor óptimo de peróxido de hidrógeno.

## 11. BIBLIOGRAFÍA

- Pálinkó I., Kónya Z., Kukovec A. y Kiricsi I. (2013). Zeolites. Springer Handbook of Nanomaterials. 826 – 836.
- Alireza N.E. y Shahriari E. (2011). Heterogeneous Photodecolorization of Methyl Green Catalyzed by Fe (II)-o-Phenanthroline/Zeolite Y Nanocluster. *International Journal of Photoenergy*, volume 2011.
- Alwash A.H., Abdullah A.Z. y Ismail N. (2012). Zeolite Y encapsulated with Fe-TiO<sub>2</sub> for ultrasound assisted degradation of amaranth dye in water. *Journal of Hazardous Materials*, 233– 234, 184– 193.
- Araujo E., Rodríguez M.A., González M.A., Rojas O.J., Peñaloza N., Bullón J., Lara M.A. y Dmitrieva N. (2002). Fenton's Reagent-Mediated Degradation of Residual Kraft Black Liquor. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 97.
- Argyropoulos D.S., Sadeghifar A., Cui C. y Sen S. (2013). Synthesis and Characterization of Poly (arylene ether sulfone) Kraft Lignin Heat Stable Copolymers. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, (2) 264–271.
- Asci Y. (2013). Decolorization of Direct Orange 26 by heterogeneous Fenton oxidation. *Desalination and Water Treatment*, 51, 7612–7620.
- Babuponnusami A. y Muthukumar K. (2013). A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2 (2014), 557–572.
- Badar S. y Farooqi I. H. (2012). Pulp and Paper Industry Manufacturing Process, Wastewater Generation and Treatment. *Environmental Protection Strategies for Sustainable Development*, 397 – 432.
- Bayat M., Sohrabi M. y Royae S.J. (2012). Degradation of phenol by heterogeneous Fenton reaction using Fe/clinoptilolite. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 18, 957–962.
- Cheng-Nan C., Ying-Shih M., Guor-Cheng F., Chao A.C., Mei-Chung T. y Sung F. (2004). Decolorizing of lignin wastewater using the photochemical UV/TiO<sub>2</sub> process. *Chemosphere*, 56, 1011–1017.
- Chengyuan S., Weiguang L., Xingzhe L., Xiaofei H. y Xiaodan Y. (2014). Fe-Mn-sepiolite as an effective heterogeneous Fenton-like catalyst for the decolorization of reactive brilliant blue. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 1 – 9.

- Chong M. N., Sharma A. K. y Saint P.C. (2012). Feasibility study on the application of advanced oxidation technologies for decentralised wastewater treatment. *Journal of Cleaner Production*, 35, 230 - 238.
- Delmás R., Muñoz H. y Lizardo H. (2009). Síntesis de zsm-5 para usocatalítico y caracterización por drx y fir. *Revista Peruana de Química e Ingeniería Química*, 12 (2), 49-53.
- De los Santos R. W., Poznyak T., Chairez I. y Córdova R.I. (2009). Remediation of lignin and its derivatives from pulp and paper industry wastewater by the combination of chemical precipitation and ozonation. *Journal of Hazardous Materials*, 169, 428–434.
- Diaz – Nava M.C., Olguin M.T., Solache R.M., Alarcon M.T. y Aguilar E. (2004). Characterization and Improvement of Ion Exchange Capacities of Mexican Clinoptilolite-rich Tuffs. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 51, 231–240.
- Divakar D., Romero-Sáez M., Pereda-Ayo B., Aranzabal A., González-Marcos J.A. y González-Velasco J.R. (2011). Catalytic oxidation of trichloroethylene over Fe-zeolites. *Catalysis Today*, 176, 357– 360.
- Dominguez J.R., Gonzalez T., Palo P. y Cuerda E. (2012). Fenton + Fenton-like Integrated Process for Carbamazepine Degradation: Optimizing the System. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51, 2531–2538.
- Duarte M.A., Maldonado-Hodar F. J. y Madeira L.M. (2013). Influence of the iron precursor in the preparation of heterogeneous Fe/activated carbon Fenton-like catalysts. *Applied Catalysis A*, 458, 39– 47.
- Elaiopoulos K., Perraki T. y Grigoropoulou E. (2010). Monitoring the effect of hydrothermal treatments on the structure of a natural zeolite through a combined XRD, FTIR, XRF, SEM and N<sub>2</sub>-porosimetry analysis. *Microporous and Mesoporous Materials*, 134, 29–43.
- Fukuchi S., Nishimoto R, Fukushima M. y Qianqian Z. (2014). Effects of reducing agents on the degradation of 2, 4, 6-tribromophenol in a heterogeneous Fenton-like system with an iron-loaded natural zeolite. *Applied Catalysis B: Environmental*, 147, 411–419.
- Garg S. K. y Tripathi M. (2011). Strategies for Decolorization and Detoxification of Pulp and Paper Mill Effluent. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 212, 113 – 136.
- Godelitsas A., Charistos D., Tshipis A., Filippidis A., Triantafyllidis C., Manos G. y Siapakas D. (2001). Characterisation of Zeolitic Materials with a HEU-Type Structure

- Modified by Transition Metal Elements: Definition of Acid Sites in Nickel-Loaded Crystals in the Light of Experimental and Quantum-Chemical Results. *Chemistry - A European Journal*, 7(17), 1 – 17.
- Gutiérrez P.H y De la Vara R. (2008). Análisis y diseño de experimentos. Segunda edición, McGRAW Hill/Interamericana editores.
- González O.R., Kopinke F.D., Mackenzie K. y Georgi A. (2013). Hydrophobic Fe-Zeolites for Removal of MTBE from Water by Combination of Adsorption and Oxidation. *Environmental Science & Technology*, 47, 2353–2360.
- González O.R., Holzer F., Kopinke F.D. y Georgi A. (2011). Indications of the reactive species in a heterogeneous Fenton-like reaction using Fe-containing zeolites . *Applied Catalysis A*, 398, 44–53.
- Guoquan Z., Fang F., Chen Z., He Y., Sun H. y Shi H. (2015). Facile synthesis of paper mill sludge-derived heterogeneous catalyst for the Fenton-like degradation of methylene blue. *Catalysis Communications*, 62, 71–74.
- Hartmann M., Kullmann S. y Keller H. (2010). Wastewater treatment with heterogeneous Fenton-type catalysts based on porous materials. *Journal of Materials Chemistry*, 20, 9002–9017.
- Hatfield R. y Fukushima S.R. (2005). Can Lignin Be Accurately Measured?. *Crop Science Society of America*, 45, 832–839.
- Hernández M.A., Corona L. y Gonzalez A.I. (2005). Quantitative Study of the Adsorption of Aromatic Hydrocarbons (Benzene, Toluene, and *p*-Xylene) on Dealuminated Clinoptilolites. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44 (9), 2908-2916.
- Holmes D.A. y Eyde T.H. (1994). Zeolites. *Industrial Minerals and Rocks*, 1040 -1064.
- Iglesias O., Fernández de Dios M.A., Pazos M. y Sanromán M.A. (2013). Using iron-loaded sepiolite obtained by adsorption as a catalyst in the electro-Fenton oxidation of Reactive Black 5. *Environmental Science and Pollution Research*, 20, 5983–5993.
- Kansal S.K., Singh M. y Sud D. (2008). Studies on TiO<sub>2</sub>/ZnO photocatalysed degradation of lignin. *Journal of Hazardous Materials*, 153, 412–417.
- Karimi S., Abdulkhani A., Ghazali A., Ahmadun F. y Karimi A. (2009). Color remediation of chemimechanical pulping effluent using combination of enzymatic treatment and Fenton reaction. *Desalination*, 249, 870–877.
- Kazuaki N., Takamatsu H., Onishi A., Takahashi K. y Shimizu N. (2013). Sonocatalytic-Fenton reaction for enhanced OH radical generation and its application to lignin degradation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 20, 1092–1097.

- Khanita K. y Wright P. (2012). Investigating Laccase and Titanium Dioxide for Lignin Degradation. *Energy Fuels*, 26, 2400–2406.
- Kwan W.P. y Voelker M.V. (2004). Influence of Electrostatics on the Oxidation Rates of Organic Compounds in Heterogeneous Fenton Systems. *Environmental science & technology*, 38 (12), 3425-3431.
- Lara M.A., Rodriguez-Malaverb A.J., Rojas O.J. y Holmquist O. (2003). Blackliquor lignin biodegradation by *Trametes elegans*. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 52, 167 – 173.
- Ting-zhi L., Shuai L., Fang C. y Hao-yu W. (2014). Study of Advanced Oxidation Technology on Post Treatment wastewater of Pulp & Paper Mills. *Advanced Materials Research*, 955-959, 2697-2700.
- Mahmood N., Yuan Z., Schmidt J. y Chunbao C. (2013). Production of polyols via direct hydrolysis of kraft lignin: Effect of process parameters. *Bioresource Technology*, 139, 13–20.
- Aleksić M., Kušić H., Koprivanac N., Leszczynska D. y Lončarić B.(2010). Heterogeneous Fenton type processes for the degradation of organic dye pollutant in water — The application of zeolite assisted AOPs. *Desalination*, 257, 22–29.
- Makhotkina O.A., Preis S.V. y Parkhomchuk E.V. (2008). Water delignification by advanced oxidation processes: Homogeneous and heterogeneous Fenton and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> photo-assisted reactions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 84, 821–826.
- Mihajlović M., Lazarević S., Janković-častvan I., Jokić B., Janačković D. y Petrović R. (2014). A comparative study of the removal of lead, cadmium and zinc ions from aqueous solutions by natural and Fe(III)-modified zeolite. *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*, 20(2), 283–293.
- Chávez S.M. y Domine M.E. (2013). Lignina, estructura y aplicaciones: métodos de despolimerización para la obtención de derivados aromáticos de interés industrial. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 4(4), 15-46.
- Mausori N.E., Yuan Q. Huang F. (2011). Characterization of alkaline lignins for use in phenol formaldehyde and epoxy resins. *Biosources*, 6 (3), 2647 – 2662.
- Tekbas M., Yatmaz H.C. y Bektas N. (2008). Heterogeneous photo-Fenton oxidation of reactive azo dye solutions using iron exchanged zeolite as a catalyst. *Microporous and Mesoporous Materials*, 115, 594–602.
- Mohajerani M., Mehrvar M. y Ein-Mozaffari F. (2009). An overview of the integration of advanced oxidation technologies and other processes for water and wastewater treatment. *International Journal of Engineering*, 3 (2), 1 -27.

- Moodley B., Mulholland D.A. y Brookes H.C. (2012). The chemical oxidation of lignin found in Sappi Saiccor dissolving pulp mill effluent. *Water SA*, 38 (1), 1 – 8.
- Emara M.M., Tourky S.M. y El-Moselhy .(2009). Structural modification of mordenite zeolite with Fe For the photo-degradation of EDTA. *Journal of Hazardous Materials*, 166, 514–522.
- Gokulakrishnan N., Pandurangan A. y Sinha P. (2009). Catalytic Wet Peroxide Oxidation Technique for the Removal of Decontaminating Agents Ethylenediaminetetraacetic Acid and Oxalic Acid from Aqueous Solution Using Efficient Fenton Type Fe-MCM-41 Mesoporous Materials. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48 (3), 1556–1561.
- Navalon S., Alvaro M. y Garcia H. (2010). Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites. *Applied Catalysis B: Environmental* , 99, 1–26.
- De León M.A., Sergio M., Bussi J., Ortiz de la Plata G., Cassano A. y Alfano M. (2013). Application of a montmorillonite clay modified with iron in photo-Fenton process. Comparison with goethite and nZVI. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(2), 864-9.
- Petri B. G., Watts R.J., Teel A.L., Huling S.G. y Brow R.A. (2011). Fundamentals of isco using hydrogen peroxide. *In Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation*, 3, 33 -88.
- Pignatello J. J., Oliveros E. y Mackay A. (2006). Advanced Oxidation Processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36, 1-84.
- Pokhrel D. y Viraraghavan T. (2004). Treatment of pulp and paper mill wastewater a review. *Science of the Total Environment*, 333, 37– 58.
- Garrido-Ramírez E.G., Theng B.K. y Mora M.L. (2011). Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions — A review. *Applied Clay Science* , 47, 182–192.
- Rodríguez A., Ovejero G., Sotelo J.L., Mestanza M. y Garcia G. (2010). Heterogeneous Fenton Catalyst Supports Screening for Mono Azo Dye Degradation in Contaminated Wastewaters. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49 (2), 498–505.
- Russo V.A. y Toriggia F.L. (2014). Natural clinoptilolite zeolite loaded with iron for aromatic hydrocarbons removal from aqueous solutions. *Journal Mater Science*, 49, 614–620.

- Samet Y., Wali I. y Abdelhédi R. (2011). Kinetic degradation of the pollutant guaiacol by dark Fenton and solar photo-Fenton processes. *Environmental Science and Pollution Research*, 18, 1497–1507.
- Sashkina K.A., Labko V.S. , Rudina N.A., Parmon V.N. y Parkhomchuk E.V. (2013). Hierarchical zeolite FeZSM-5 as a heterogeneous Fenton-type catalyst. *Journal of Catalysis*, 299, 44–52.
- Sprynskyy M., Golembiewski R., Trykowski G. y Buszewski B. (2010). Heterogeneity and hierarchy of clinoptilolite porosity. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 71, 1269–1277.
- Stasinakis A.S. (2008). Use of selected advanced oxidation processes (aops) for wastewater treatment – a mini review. *Global NEST Journal*, 10 (3), 376-385.
- Teschke K. y Demers P. (2000). Industria del papel y de la pasta de papel. Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo. 4 – 20.
- Tian M., Wen J., MacDonald D., Asmussen M. y Chen A. (2010). A novel approach for lignin modification and degradation. *Electrochemistry Communications*, 12, 527–530.
- Torrades F., Saiz S. y García-Hortal J.A. (2011). Using central composite experimental design to optimize the degradation of black liquor by Fenton reagent. *Desalination*. 268, 97–102.
- Ugurlu M., Gurses A., Yalcin M. y Dogar C. (2005). Removal of Phenolic and Lignin Compounds from Bleached Kraft Mill Effluent by Fly Ash and Sepiolite. *Adsorption*, 11, 87–97,
- Uzunova E.L., Mikosch H. (2013). Adsorption and Activation of Ethene in Transition Metal Exchanged Zeolite Clinoptilolite: a Density Functional Study . *American Chemical Society*, 3, 2759–2767.
- Van Duijn C.J. (2013). Tesis de doctorado: Structure and Reactivity of Iron and Copper-Containing High-Silica Zeolites. Universidad de China.
- Wu Y., Zhou S., Qin F., Zheng K. y Ye X. (2010). Modeling the oxidation kinetics of Fenton's process on the degradation of humic acid. *Journal of Hazardous Materials*, 179, 533–539.
- Yaman Y., Gündüz G. y Dükkancı G. (2012). Degradation of CI Reactive Red 141 by heterogeneous Fenton-like process over iron-containing ZSM-5 zeolites. *Coloration Technology*, 129, 69–75.

Zhou G., Fang F., Chen Z., He W., Sun H. y Shi H. (2015). Facile synthesis of paper mill sludge-derived heterogeneous catalyst for the Fenton-like degradation of methylene blue. *Catalysis Communications*, 62, 71–74.

