

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

**MÁSTER UNIVERSITARIO EN BIOTECNOLOGÍA
ALIMENTARIA**

**DESODORIZACIÓN DE LIGNINA
KRAFT MEDIANTE OXIDACIÓN
HÚMEDA**

TRABAJO FIN DE MÁSTER

POR

SHEILA GARCÍA SAN MARTÍN

JULIO, 2022



AGRADECIMIENTOS

A mis tutores, Sergio y Paula, por el tiempo dedicado, la paciencia y su ayuda en la planificación, información y seguimiento en este Trabajo Fin de Máster.

A todos los compañeros de laboratorio, en especial a Lucía, por ayudarme en todo momento.

A mis padres, amigos y compañeros de máster, por los momentos juntos y el apoyo recibido.

ÍNDICE

1	INTRODUCCIÓN.....	9
2	CONSIDERACIONES TEÓRICAS.....	11
2.1	LIGNINA KRAFT.....	11
2.1.1	Proceso Kraft.....	11
2.1.2	Separación de la lignina Kraft.....	12
2.1.3	Usos alimentarios.....	16
2.2	OXIDACIÓN HUMEDA.....	20
2.2.1	Fundamentos.....	20
2.2.2	Desodorización por oxidación húmeda.....	20
3	OBJETIVOS.....	21
4	MATERIALES Y MÉTODOS.....	22
4.1	MATERIA PRIMA.....	22
4.2	PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES.....	22
4.2.1	Tratamiento hidrotérmico.....	22
4.2.2	Separación de lignina.....	23
4.3	MÉTODOS DE ANÁLISIS.....	24
4.3.1	pH.....	24
4.3.2	Demanda química de oxígeno (DQO).....	24
4.3.3	Carbono orgánico total (TOC).....	25
4.3.4	Olores.....	25
4.3.5	Análisis elemental.....	26
4.3.6	Rendimiento.....	26
4.3.7	Materia seca y cenizas.....	26
4.3.8	Estado de oxidación medio de los átomos de carbono (AOSC).....	27
5	RESULTADOS.....	28
5.1	EFFECTO DE LA ATMÓSFERA.....	28
5.1.1	Propiedades fisicoquímicas.....	28
5.1.2	Olor.....	34
5.2	EFFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA OXIDACIÓN.....	36
5.2.1	Propiedades fisicoquímicas.....	36
5.2.2	Olor.....	41
6	CONCLUSIONES.....	44
7	SÍMBOLOS.....	47
8	BIBLIOGRAFÍA.....	48

RESUMEN

Aunque el proceso Kraft es la forma más habitual de fabricar pasta de papel, aún lleva asociado varios problemas medioambientales. Entre ellos, cabe señalar la generación de una fracción residual, o licor negro, que es tóxica, muy alcalina y con un gran porcentaje de materia orgánica y sales. Para que el proceso sea rentable, el método de gestión convencional del licor negro es concentrarlo e incinerarlo para obtener energía y recuperar los químicos utilizados. Surgen varios problemas, la alta concentración de sólidos suspendidos dificulta el proceso y provoca incrustación y corrosión, a parte de los diversos efectos medioambientales que puede desencadenar la combustión. Por tanto, los objetivos de este trabajo son estudiar el efecto de las principales variables de operación durante la oxidación húmeda del licor negro Kraft sobre el perfil de olores de la lignina obtenida por precipitación ácida a partir de ese propio licor negro tratado.

Se ha llevado a cabo la oxidación húmeda parcial y la hidrólisis térmica de licor negro Kraft, comparando ambos métodos entre ellos y estudiando el efecto de la atmósfera y la temperatura sobre las propiedades del licor negro y sobre el perfil de olores de la lignina obtenida.

Los resultados muestran que el pretratamiento por oxidación húmeda reduce la cantidad de lignina obtenida, aunque ésta sea potencialmente menos olorosa, al verse reducida la cantidad de azufre orgánico. Concuerda con lo observado en el análisis de olores, ya que la lignina con menor valor de actividad de olor es la obtenida por pretratamiento en atmósfera oxidante.

Al estudiar el efecto de la temperatura, se observa que, a mayor temperatura en el pretratamiento, menor rendimiento se obtiene, pero el olor también se ve reducido, como en el caso anterior. El análisis de olores mostró que la lignina con un menor valor de actividad de olor es la obtenida a partir del pretratamiento en atmósfera oxidante a 150 °C.

ABSTRACT

Although the Kraft process is the most common way of making paper pulp, it is still associated with several environmental problems. Among them, it is worth mentioning the generation of a residual fraction, or black liquor, which is toxic, very alkaline and with a large percentage of organic matter and salts. To make the process profitable, the conventional management method for black liquor is to concentrate and incinerate it for energy and recovery of used chemicals. Several problems arise, the high concentration of suspended solids makes the process difficult and causes scaling and corrosion, apart from the various environmental effects that can trigger combustion. Therefore, the objectives of this work are to study the effect of the main operating variables during the wet oxidation of Kraft black liquor on the odor profile of lignin obtained by acid precipitation from that same black liquor treatment.

Wet oxidation and partial thermal hydrolysis of Kraft black liquor have been carried out, comparing both methods with each other and studying the effect of the atmosphere and temperature on the properties of the black liquor and on the odor profile of the lignin obtained.

The results show that the wet oxidation pretreatment reduces the amount of lignin obtained, although it is potentially less odorous, while reducing the amount of organic sulfur. It agrees with what was observed in the odor analysis, since the lignin with the lowest odor activity value is that obtained by pretreatment in an oxidizing atmosphere.

When studying the effect of temperature, it is observed that, at a higher temperature in the pretreatment, lower yield is obtained, but the odor is also reduced, as in the previous case. The odor analysis showed that the lignin with a lower odor activity value is the one obtained from the pretreatment in an oxidizing atmosphere at 150 °C.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de flujo del proceso Kraft (Rico et al., 2013).....	12
Figura 2. Composición elemental típica del licor negro Kraft dependiendo de la materia prima (C (■), H (■), N (■), O (■), Na (■), K (■), S (■), Cl (■) e inertes (■)) (Pola et al., 2022).....	13
Figura 3. Tratamientos alternativos para la obtención de lignina a partir de licor negro Kraft.....	15
Figura 4. A) Equipo para oxidación parcial húmeda e hidrólisis térmica; b) Esquema del montaje experimental. Equipo: (B1) botella de oxígeno comprimido, (H1) humidificador, (R1) reactor con camisa calefactora, (C1) condensador, (E1) controlador PID.....	23
Figura 5. Equipo para bajar el pH a la lignina.....	24
Figura 6. Centrífuga de la marca KUBOTA High Speed Refrigerated Centrifuge 6500.	24
Figura 7. a) DQO total del licor negro antes y después de la precipitación de la lignina	28
Figura 8. Aspecto de las ligninas obtenidas a partir del a) licor negro bruto, b) pretratado en atmósfera inerte (TH) o c) en atmósfera oxidante (WO). En todos los casos: velocidad del agitador, 150 rpm; caudal de gas, 1800 mL/min; tiempo 2h.	30
Figura 9. Grado de oxidación de la lignina, como DQO/g lignina (g O ₂ /g lignina) para las ligninas obtenidas a partir del licor negro bruto, pretratado en atmósfera inerte (TH) o en atmósfera oxidante (WO). En todos los casos: velocidad del agitador, 150 rpm; caudal de gas, 1800 mL/min; tiempo, 2h.....	31
Figura 10. pH para el licor negro inicial sin pretratamiento, pretratado en atmósfera inerte (TH) o en atmósfera oxidante (WO). En todos los casos: velocidad del agitador, 150 rpm; caudal de gas, 1800 mL/min; tiempo 2h.	31
Figura 11. Composición elemental típica para las ligninas obtenidas a partir del licor negro bruto, pretratado en atmósfera inerte (TH) o en atmósfera oxidante (WO) (Cenizas (■), C (■), H (■), S (■) y N (■)). En todos los casos: velocidad del agitador, 150 rpm; caudal de gas, 1800 mL/min; tiempo 2h.	33
Figura 12. Concentración (µg/kg lignina) de diferentes familias de compuestos que dan olor para las ligninas obtenidas a partir del licor negro bruto (■), pretratado en atmósfera inerte (■) o en atmósfera oxidante (■). En todos los casos: velocidad del agitador, 150 rpm; caudal de gas, 1800 mL/min; tiempo 2h.	34
Figura 13. Valor de actividad de aroma (OAV) para las ligninas obtenidas a partir del licor negro bruto (■), pretratado en atmósfera inerte (■) o en atmósfera oxidante (■). En todos los casos: velocidad del agitador, 150 rpm; caudal de gas, 1800 mL/min; tiempo 2h.	35
Figura 14. a) DQO total del licor negro antes y después de la precipitación de la lignina	36
Figura 15. Aspecto de las ligninas obtenidas a partir del a) licor negro bruto, b) pretratado en atmósfera oxidante a 120 °C, c) a 135 °C y d) a 150 °C. En todos los casos: velocidad del agitador, 150 rpm; caudal de gas, 1800 mL/min; tiempo 2h.	38
Figura 16. Grado de oxidación de la lignina, como DQO/g lignina (g O ₂ /g lignina) para las ligninas obtenidas a partir del licor negro pretratado en atmósfera oxidante (WO) a 120 °C, 135 °C y 150 °C. En todos los casos: velocidad del agitador, 150 rpm; caudal de gas, 1800 mL/min; tiempo 2h.....	38

Figura 17. pH para el licor negro pretratado en atmósfera oxidante (WO) a 120 °C, 135 °C y 150 °C. En todos los casos: velocidad del agitador, 150 rpm; caudal de gas, 1800 mL/min; tiempo 2h.	39
Figura 18. Composición elemental típica para las ligninas obtenidas a partir del licor negro pretratado en atmósfera oxidante (WO) a 120 °C, 135 °C y 150 °C (Cenizas (■), C (■), H (■), S (■) y N (■)). En todos los casos: velocidad del agitador, 150 rpm; caudal de gas, 1800 mL/min; tiempo 2h.	40
Figura 19. Concentración (µg/kg lignina) de diferentes familias de compuestos que dan olor para las ligninas obtenidas a partir del licor negro bruto (■), pretratado en atmósfera oxidante a 120 °C (■), 135 °C (■) y 150 °C (■). En todos los casos: velocidad del agitador, 150 rpm; caudal de gas, 1800 mL/min; tiempo 2h.	41
Figura 20. Valor de actividad de aroma (OAV) para las ligninas obtenidas a partir del licor negro bruto (■), pretratado en atmósfera oxidante a 120 °C (■), 135 °C (■) y 150 °C (■). En todos los casos: velocidad del agitador, 150 rpm; caudal de gas, 1800 mL/min; tiempo 2h.	43

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Principales características del licor negro utilizado.	22
Tabla 2. Valores de OAV y su contribución.	26
Tabla 3. Recuperación de lignina (g lignina/L licor negro) con distintos pretratamientos. En todos los casos: velocidad del agitador, 150 rpm; caudal de gas, 1800 mL/min; tiempo 2h.	30
Tabla 4. Cenizas de las ligninas (g/L licor negro bruto) obtenidas a partir del licor negro bruto, pretratado en atmósfera inerte (TH) o en atmósfera oxidante (WO). En todos los casos: velocidad del agitador, 150 rpm; caudal de gas, 1800 mL/min; tiempo 2h.....	33
Tabla 5. Recuperación de lignina (g lignina/L licor negro) a distintas temperaturas. En todos los casos: velocidad del agitador, 150 rpm; caudal de gas, 1800 mL/min; tiempo 2h.	37
Tabla 6. Cantidad de cenizas (g/L licor negro) para las ligninas obtenidas a partir del licor negro pretratado en atmósfera oxidante (WO) a 120 °C, 135 °C y 150 °C. En todos los casos: velocidad del agitador, 150 rpm; caudal de gas, 1800 mL/min; tiempo 2h...	40

1 INTRODUCCIÓN

La biomasa lignocelulósica está formada, principalmente, por componentes estructurales junto con otros compuestos no estructurales menores (Octave & Thomas, 2009). La proporción de estos compuestos en los diferentes materiales lignocelulósicos depende de la especie, el tejido vegetal y las condiciones de crecimiento. Los compuestos estructurales de la pared celular de la planta se sintetizan por proceso fotosintético y están formados por tres biopolímeros: celulosa, hemicelulosas y lignina. Estos compuestos dan fuerza y protección a la célula y representan casi el 90 % del peso seco del total lignocelulósico (Brandt et al., 2013). Entre los compuestos estructurales que componen la biomasa lignocelulósica, tanto las hemicelulosas, como, principalmente, la celulosa, tienen múltiples aplicaciones en diversas áreas, como la medicina, la obtención de energía, la industria química, la síntesis de materiales poliméricos y biosurfactantes, como aditivos para la fabricación de papel o en la industria alimentaria, entre otras (Barakat et al., 2013). Sin embargo, la lignina, al presentar una gran heterogeneidad en términos de composición y propiedades según su origen y proceso de aislamiento, tiene un uso mucho más limitado (Zinovyev et al., 2016).

Actualmente, la lignina, que es principalmente generada como un subproducto durante el proceso de producción de pulpa y papel, como componente principal del licor negro, es quemada en calderas industriales con fines energéticos (Rinaldi et al., 2016). Sin embargo, a pesar de sus limitaciones, la composición química tan rica en diferentes grupos funcionales de la lignina, hacen que se esté subestimando su enorme potencial. Esto ha hecho que actualmente se estén dedicando esfuerzos para establecer nuevas vías de valorización de la lignina, basadas en la producción de diferentes productos químicos a partir de ésta que puedan ser utilizados en una variedad de industrias diferentes.

Entre estos nuevos campos de aplicación de la lignina, ha surgido su potencial uso en la industria alimentaria. Los estudios que se están llevando a cabo al respecto se centran, principalmente, en dos líneas. La primera se enfoca en buscar una mejor comprensión del comportamiento de la lignina, en su forma purificada, como parte de la fibra en el tracto gastrointestinal humano y los efectos asociados sobre la salud. La segunda línea se dedica al estudio del uso de la lignina en la fabricación de envases y películas en la industria alimentaria (Kirk & Farrell, 2003).

En cualquier caso, tanto para su empleo en la industria alimentaria como en cualquier otro sector, el primer paso es conseguir una lignina con la menor concentración de

compuestos olorosos tras su extracción del licor negro. Entre las técnicas disponibles para este fin, la oxidación húmeda ya ha demostrado su capacidad de eliminar compuestos olorosos en otras corrientes, como lodos procedentes de las EDAR (Ojala et al., 2008) o soluciones acuosas de diferentes ácidos orgánicos y fenol (Dobrynkin et al., 2012).

A este respecto, el presente trabajo estudia el efecto de las principales variables de operación durante la oxidación húmeda del licor negro Kraft sobre el perfil de olores de la lignina Kraft obtenida por precipitación ácida a partir de ese propio licor negro tratado.

2 CONSIDERACIONES TEÓRICAS

2.1 LIGNINA KRAFT

2.1.1 Proceso Kraft

La lignina Kraft es un subproducto generado en la industria de la pasta de papel. Dentro de los distintos procesos para fabricar pasta de papel, el más habitual es el proceso de fabricación de pasta al sulfato o Kraft, ya que permite obtener un producto con excelentes propiedades y se puede aplicar a cualquier tipo de madera. Por ello, la lignina Kraft, es decir, la lignina obtenida a partir del licor negro procedente de plantas de procesamiento de pulpa mediante el proceso Kraft, es la más utilizada, dada su disponibilidad y fácil accesibilidad.

El proceso Kraft se puede dividir en seis etapas (Rico et al., 2013):

1. Preparación de la madera: Es la materia prima, se utiliza en forma de troncos y astillas, es descortezada, lavada y astillada, después se clasifica y se almacena en silos de astillas para homogeneizar las mezclas de astillas de diferentes fuentes. Seguidamente, las astillas se clasifican y homogenizan. Esta etapa es independiente del proceso de fabricación implantado.

2. Fabricación de la pasta: Consiste en separar las fibras de celulosa de la lignina mediante una etapa de cocción. Para ello, se utiliza un agente de cocción alcalino que es una mezcla de hidróxido de sodio y sulfuro de sodio, conocido como licor blanco. Previamente, las astillas se impregnan de vapor. Al finalizar el proceso, la pasta y el licor resultante, llamado licor negro y rico en lignina, se separan en lavadores.

3. Blanqueamiento: El objetivo es eliminar el color de la pasta no deseado debido a la lignina residual mediante productos químicos, combinados en función del uso al que se destina la pasta. Estos se eliminan en las torres de blanqueo y se recogen las corrientes, para reutilizarlas como agua de lavado o para tratarlas.

4. Recuperación química: Existe el proceso de recuperación de los químicos gastados en las etapas anteriores para que el proceso sea rentable y así reducir su impacto ambiental. El licor de cocción o licor negro débil se concentra en evaporadores de múltiples efectos y se pulveriza en la caldera de recuperación. En esta etapa, los compuestos orgánicos se queman y el sulfato de sodio se reduce a sulfuro de sodio. Su alto contenido en energía se recupera en forma de vapor para el proceso. Por otro lado, el producto fundido se disuelve, resultando el licor verde. Este es decantado y se transfiere a la zona de caustificación, donde se trata hasta obtener nuevamente licor blanco, el cual se recircula al digestor.

5. Secado de pasta: En caso de no producir en la misma planta el papel, sino pasta de papel, esta se seca y se empaqueta para, posteriormente, enviarla a las fábricas de papel.

6. Fabricación de papel: Es la última etapa del proceso. Primero, se hacen las operaciones de mezcla y aditivación necesarias para que el producto final tenga las características deseadas. En segundo lugar, se lleva a cabo la transformación de la pasta en papel, que es similar en todos los casos. Se tamiza, se refina, si es necesario, y se suspende. Posteriormente, se prensa y se seca. Por último, se almacena. Es necesario un drenaje para retirar las aguas blancas obtenidas durante el prensado.

El diagrama de flujo del proceso se muestra a continuación:

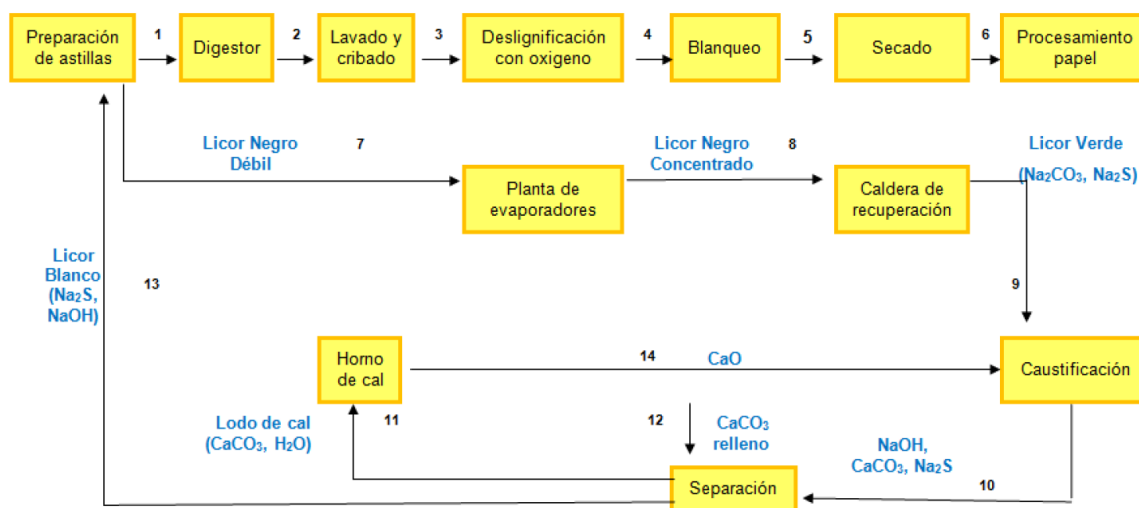


Figura 1. Diagrama de flujo del proceso Kraft (Rico et al., 2013).

El proceso Kraft genera diversos problemas medioambientales provocados por los vertidos de aguas residuales, los residuos, el consumo de energía, la generación de olores y las emisiones atmosféricas. Las aguas residuales contienen sustancias orgánicas, nutrientes, metales y compuestos organoclorados, lo que las hace tóxicas para los organismos acuáticos pudiendo provocar eutrofización. Las emisiones atmosféricas pueden generar olores y coloraciones. Por tanto, es necesario implantar medidas que reduzcan estos peligros.

2.1.2 Separación de la lignina Kraft

Las propiedades del licor negro Kraft dependen de muchos factores, como la materia prima empleada (madera blanda, dura o no maderera) y las condiciones operativas utilizadas durante la etapa de pulpado (Bajpai, 2016; Cardoso et al., 2009). Sin embargo, todos estos

licores son soluciones acuosas alcalinas con una alta carga orgánica, viscosidad y un color negro oscuro (Chandra & Abhishek, 2010). Esta corriente comprende tanto compuestos orgánicos (jabones, lignina, polisacáridos, fenólicos, ácidos carboxílicos...) como inorgánicos (principalmente, los productos químicos de la cocción), con un contenido en sólidos totales que representa hasta un 15 % antes de ser concentrado por evaporación (Cardoso et al., 2009; Kevlich et al., 2017; Singh & Chandra, 2019; Chandra & Abhishek, 2010). La figura 2 proporciona un resumen de las composiciones típicas del licor negro Kraft según la materia de partida.

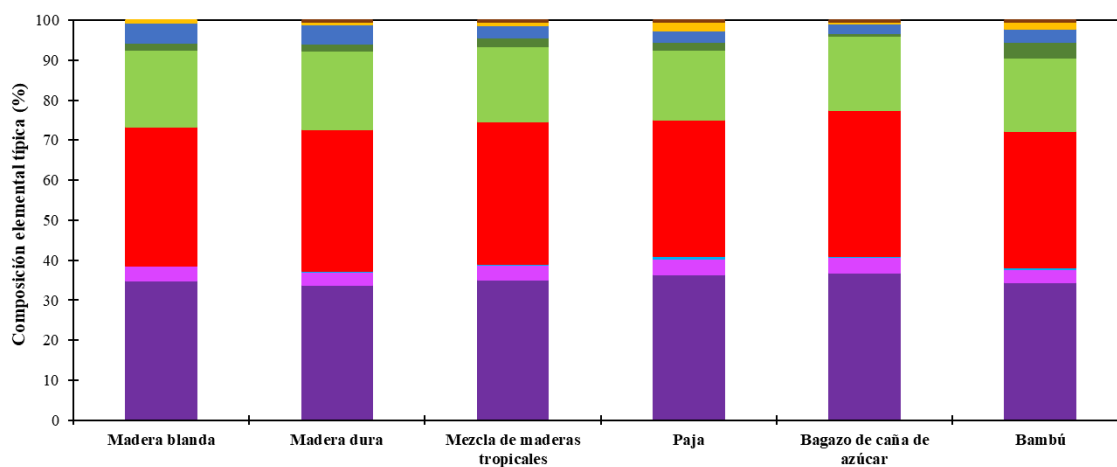


Figura 2. Composición elemental típica del licor negro Kraft dependiendo de la materia prima (C (■), H (■), N (■), O (■), Na (■), K (■), S (■), Cl (■) e inertes (■)) (Pola et al., 2022).

Normalmente, el licor negro Kraft se somete a un proceso de recuperación química dentro de la misma planta (Bajpai, 2016; Singh & Chandra, 2019). Durante esta etapa, el licor negro se concentra primero hasta, al menos, un 65 % de los sólidos y, posteriormente, se quema, obteniendo así energía y un residuo rico en Na_2S y carbonato de sodio (Na_2CO_3). Estas cenizas son posteriormente disueltas en agua (denominado licor verde) y caustificadas con cal (CaO), para generar NaOH a partir de Na_2CO_3 , siendo Na_2S inerte. Tras esta reacción, el líquido resultante se filtra para eliminar el lodo calcáreo que se forma (CaCO_3) y la fracción líquida, que es el licor blanco regenerado, se recircula a la etapa de digestión. Finalmente, el lodo se lava y se calienta a alta temperatura para regenerar el CaO gastado (Singh & Chandra, 2019).

La recuperación de los productos químicos usados del licor negro Kraft es necesaria para que el proceso sea rentable. Sin embargo, esto conduce a algunos problemas ambientales y operativos. Uno de los inconvenientes más importantes es la formación de

depósitos y vapores de sales inorgánicas en los evaporadores y hornos, provocando un aumento del volumen muerto y la corrosión de los equipos, así como una reducción de la eficiencia de transferencia de calor y la generación neta de energía (Al-Kaabi et al., 2018; Bajpai, 2018; G. Ek, 2009). Otro problema es la emisión de gases olorosos y peligrosos durante el proceso, causada principalmente por la liberación de compuestos de azufre por las altas temperaturas alcanzadas durante la regeneración (G. Ek, 2009). Además, la necesaria concentración de sólidos del licor negro para permitir su quemado más fácil implica un aumento significativo de su viscosidad, dificultando su manipulación y favoreciendo el bloqueo de tuberías y otras unidades de proceso (Llamas et al., 2007). También hay que subrayar que la incineración tiene una percepción ecológica negativa debido a su potencial para esparcir polvo, gases y compuestos peligrosos si la combustión no es completa y/o las emisiones no se gestionan adecuadamente (Debellemente & Foussard, 2000). Además, la caldera de recuperación es uno de los cuellos de botella del proceso, limitando cualquier aumento deseado en la capacidad de producción de las plantas de celulosa. En este punto, cabe señalar que las plantas de celulosa de mediana y pequeña escala y, especialmente, aquellas ubicadas en países en desarrollo y/o que utilizan materiales no madereros como materia prima, a menudo no pueden implementar un proceso de recuperación adecuado con la capacidad suficiente para tratar todo el licor negro generado durante la fabricación de pulpa, lo que da como resultado la descarga incontrolada de licor negro sin tratar al medio ambiente (Al-Kaabi et al., 2018; Chandra & Abhishek, 2010; da Silva et al., 2020; Raja Muddassar et al., 2015). Pero lo que es más importante es que durante el proceso convencional, muchos compuestos de alto valor añadido, y, frecuentemente, bajo poder calorífico, se destruyen en lugar de recuperarse, lo cual va en contra de la actual jerarquía de gestión de residuos y el concepto de Economía Circular (Raja Muddassar et al., 2015).

Por todas estas razones, junto con una legislación ambiental cada vez más estricta, se han desarrollado o se están desarrollando otros enfoques como estrategias alternativas para el manejo del licor negro Kraft (Kamali & Khodaparast, 2015). Estos nuevos procesos se basan principalmente en el cumplimiento de estándares de rentabilidad, respeto por el medio ambiente, eficiencia y recuperación de recursos, al convertir las plantas de celulosa en biorrefinerías, donde los compuestos contenidos en la corriente de licor negro se emplean para generar otros productos de interés industrial, y no son simplemente incinerados (Benali et al., 2014; Hu et al., 2018).

2.1.2.1 Métodos para separar la lignina a partir del licor negro

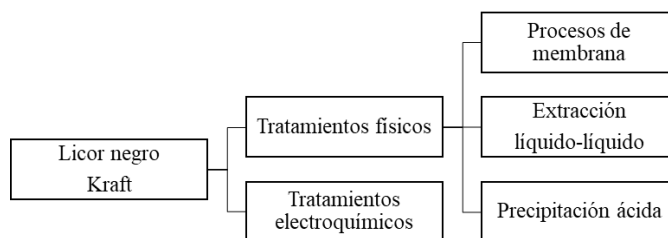


Figura 3. Tratamientos alternativos para la obtención de lignina a partir de licor negro Kraft.

Existen diferentes métodos para obtener lignina a partir de licor negro Kraft (figura 3). Los procesos de membrana destacan por su sencillez de funcionamiento, el bajo consumo energético, la facilidad de cambio de escala y la posibilidad de obtener una corriente más pura en productos de alto valor añadido (He et al., 2012). La extracción líquido-líquido es otra técnica utilizada para separar un amplio rango de compuestos valiosos del licor negro Kraft, como la lignina, por medio de la selección de diferentes disolventes orgánicos o inorgánicos. Esta técnica no sólo permite la recuperación de compuestos de interés, sino que también mejora la biodegradabilidad del licor negro Kraft deslignificado.

Por otro lado, al aplicar una corriente eléctrica al licor negro Kraft, se obtienen productos de alto valor, como la lignina, el hidrógeno o los ácidos carboxílicos. De hecho, las propiedades fisicoquímicas intrínsecas del licor negro Kraft, como un alto pH, conductividad y contenido de lignina, lo convierten en un medio electrolítico adecuado (Jin et al., 2013; Oliveira et al., 2018).

La técnica más utilizada para obtener lignina a partir de licor negro Kraft es la precipitación ácida, que consiste en bajar el pH del licor negro a valores que van de 9 a 2, lo que provoca la precipitación de la lignina. Con esta técnica, hasta el 90 % de la lignina Kraft total puede separarse fácilmente del líquido por centrifugación, de una forma sencilla y de bajo consumo energético. Sin embargo, las propiedades y composición de la lignina Kraft dependen del ácido empleado y del pH final al que se produce la precipitación. De hecho, la lignina precipitada con ácido sulfúrico contiene sales de Na_2SO_4 , mientras que cuando se usa ácido clorhídrico, la sal principal es NaCl (Santos et al., 2014).

2.1.3 Usos alimentarios

La lignina tiene diferentes usos, pero dentro del sector alimentario, éstos se centran en el uso de la lignina como precursor de aditivos alimentarios o como materia prima para embalajes.

2.1.3.1 Aditivos

Con respecto al primer uso mencionado, según la Unión Europea (UE), la lignina se incluye como uno de los componentes de la fibra dietética cuando está estrechamente asociada a los polisacáridos originales de las plantas, pero no cuando se trata de un compuesto aislado añadido a alimentos. La lignina se puede encontrar en muchos alimentos de la dieta humana, como cereales, frutas y vegetales, por lo que podría decirse que la lignina tiene bastante peso en la dieta con un aporte diario aproximado de lignina de 1,6-2 g/día. (Bunzel et al., 2011) determinaron que, en alimentos como el trigo en grano, la col rizada y la pera, el contenido de lignina fue del 5 %, 7 %, y 16 % de la fracción de fibra dietética, respectivamente. Sin embargo, a pesar de la importante presencia de lignina en alimentos de consumo humano, la posible degradación de la lignina en el tracto gastrointestinal humano y sus posibles efectos no han sido suficientemente estudiados, ni como fibra dietética ni en su forma purificada (Niemi et al., 2013). Se han logrado algunos avances con el desarrollo de simuladores dinámicos de digestión gastrointestinal como, por ejemplo, SHIME (Gante, Bélgica) o Simgi (Madrid, España), que han incluido las respuestas fisiológicas del organismo, como el aumento del pH, el tránsito gradual de compuestos en el tubo digestivo, etc. Este tipo de equipos podrían permitir una mejor comprensión del comportamiento de la lignina en el tracto gastrointestinal humano. Debido a la naturaleza polimérica, la lignina no puede ser absorbida por el ser humano y, generalmente, se ha asumido que no tiene valor.

Se están realizando más estudios para entender cómo actúa la lignina en el cuerpo humano, antes de usar este compuesto como aditivo alimentario. La lignina no permanece inerte y es capaz de inducir diversos efectos en el sistema gastrointestinal humano interactuando con los componentes de los alimentos. En este sentido, los estudios desarrollados por (Funk et al., 2007) concluyeron que la lignina de la fibra dietética puede absorber compuestos cancerígenos en el intestino superior y el colon, evitando que sean

absorbidos por el cuerpo y, por lo tanto, reduciendo el riesgo de cáncer. Además, (Sakagami et al., 2010) concluyó que complejos de carbohidratos de lignina, en experimentos realizados in vitro e in vivo, tienen diversas actividades farmacológicas como antitumorales, antimicrobianas, propiedades anti-VIH y antioxidantes gracias a su naturaleza fenólica.

Los efectos de la degradación de la lignina en animales no se han estudiado de forma exhaustiva. En uno de los estudios realizados por (Kajikawa et al., 2000), se concluyó que los animales monogástricos no pueden digerir la molécula de lignina mientras que la flora bacteriana de los rumiantes facilita la degradación de los enlaces éter bencílico de lignina.

En la industria ganadera, la lignina ha sido considerada como una barrera en la digestión de nutrientes. Probablemente por esta razón, la lignina purificada no ha recibido mayor interés científico y su potencial como aditivo alimentario no está bien reconocido. Sin embargo, existen algunos estudios realizados in vivo e in vitro que han demostrado que las ligninas purificadas podrían tener efectos beneficiosos en la salud de los animales, tales como propiedades antimicrobianas, efectos prebióticos y efectos beneficiosos sobre la ganancia de peso de éstos. El uso más habitual que se le ha dado a la lignina purificada, como lignosulfonato, es como aglutinante en alimentos para ganado (Baurhoo et al., 2008).

(Ricke et al., 1982) informaron que la adición de indulina, una forma purificada de lignina Kraft procedente de la industria papelera, en la dieta de las aves mejoró la ganancia de peso de los animales y se obtuvo mayor eficiencia en el consumo de comida. (Baurhoo et al., 2007 a, b) determinaron un aumento de la concentración de lactobacilos y bifidobacterias en los intestinos de pollos cuando utilizan lignina Alcell como suplemento en su dieta. En este mismo estudio, se vio que el número de células caliciformes aumentaba, así como la altura de las vellosidades, lo que se tradujo en una mejor salud intestinal y, por lo tanto, mejor salud animal.

Hay algunos productos derivados de la lignina que están presentes en el mercado y son comúnmente utilizados en la industria alimentaria, como los lignosulfonatos. El más conocido de todos, la vainillina, es el compuesto primario de la vaina de la vainilla. La vainilla sintética se emplea como agente saborizante en alimentos, bebidas y elementos farmacéuticos. Es una de las sustancias olorosas más apreciadas para crear aromas artificiales. El extracto de vainilla natural es una mezcla de cientos de compuestos diferentes que van incorporados a la vainilla. La vainilla artificial es una solución de vainillina pura, generalmente de origen sintético. Debido en parte a la escasez y lo caro que resulta el empleo de vainilla natural, ha existido un largo interés en la preparación sintética de su componente predominante. La primera vez que se sintetizó comercialmente la vainillina,

comenzó su proceso con un compuesto natural denominado eugenol. Años más tarde, se empezó a elaborar a partir de guaiacol petroquímico, o procedente de lignina. Sin embargo, estudios posteriores en el procesamiento de la industria de la madera mostraron que no era necesario utilizar los residuos de lignina de la industria, por eso, hoy en día se sintetiza en un proceso de dos etapas de la industria petroquímica mediante el empleo del guaiacol y del ácido glioxílico (Esposito et al., 1997).

El lignosulfonato de calcio es un compuesto en forma de polvo de color marrón o amarillo claro, soluble en agua, pero prácticamente insoluble en disolventes orgánicos. Es un compuesto que, generalmente, se ha utilizado en la industria alimentaria como emulsionante en la alimentación animal, como materia prima para la producción de vainillina y como aditivo para calderas. Este compuesto también ofrece otra alternativa para ser utilizado en la industria alimentaria como agente encapsulante para vitaminas liposolubles (A, D, E y K), carotenoides (p. ej., β -caroteno, β -apo-80-carotenal, zeaxantina, cantaxantina, luteína y licopeno), y en otros ingredientes funcionales. Su misión en esta aplicación es facilitar la introducción de estos compuestos en alimentos a base de agua, por ejemplo, bebidas a base de frutas, vitaminas bebibles y caramelos duros (Cecilia et al., 2008). El nivel de lignosulfonato de calcio en los alimentos depende de la aplicación y los límites permitidos para el uso de colorantes alimentarios y nutrientes.

2.1.3.2 Embalaje

La aparición de los materiales plásticos supuso una revolución en muchos sectores industriales debido a las características flexibles del plástico. De hecho, hoy casi todo lo que se comercializa viene empacado en envases de plástico o películas. Este hecho genera un consumo anual de plásticos que, en 2015, alcanzó los 322 millones de toneladas, de las cuales el 39,9 % se destinó a envases. El objetivo principal del envasado de alimentos es la protección de los alimentos del medio ambiente. Otra finalidad es mantener las propiedades de los alimentos. Por lo tanto, los materiales de embalaje deben actuar como una barrera física para proteger los alimentos de la contaminación y preservar nutrientes, evitando el contacto con los gases (O_2 , CO_2 , etc.), la humedad y la luz, manteniendo buenas propiedades mecánicas, ópticas y térmicas (Rhim et al., 2013). No todos los materiales plásticos convencionales o bioplásticos tienen todas estas propiedades por lo que, en ocasiones, es

necesario utilizar refuerzos para complementarlos. Uno de estos refuerzos es la lignina, gracias a su naturaleza fenólica.

La lignina se puede emplear en la fabricación de envases y películas en la industria alimentaria gracias a que contiene componentes cromóforos que actúan como absorbentes de rayos UV que hacen de la lignina un bloqueador solar de amplio espectro.

Además de esta capacidad para absorber los rayos UV, la lignina tiene excelentes propiedades antioxidantes y puede aumentar la estabilidad térmica y la oxidación de polímeros en mezclas (Glasser et al., 1999). Sin embargo, el uso de la lignina como refuerzo en los compuestos de biopolímeros no ha sido ampliamente aceptado en la industria moderna. Esto se debe, por ejemplo, a que, las propiedades de la lignina varían según la extracción, el método, el tamaño de partícula, el peso molecular y el grado de polimerización (Mamun y Bledzki, 2013).

Por otra parte, al formular copolímeros, es necesario considerar algunos aspectos, como la naturaleza de la matriz y las incompatibilidades de la lignina con algunos otros componentes, que puede requerir modificaciones para asegurar la compatibilidad. A pesar de este hecho, se están realizando muchos estudios donde la lignina aparece como una opción adecuada como aditivo en la fabricación de nuevos plásticos biodegradables y de materiales para la industria alimentaria. Por ejemplo, la adición de lignina a una película de agar mejoró las propiedades de barrera contra los rayos UV y las propiedades mecánicas de la película (Shankar et al., 2015). (Sadeghifar et al., 2017) observaron que la adición de un 2 % de lignina Kraft en una película de celulosa permitió la absorción del 100 % de UV-B y un 90 % de UV-A manteniendo la mecánica y propiedades térmicas en un rango aceptable. Un estudio desarrollado por (Rai et al., 2017) demostró la capacidad antibacteriana de las películas de quitosano con lignina como refuerzo, lo que permitió una mejor conservación de los alimentos. Por lo tanto, el uso de la lignina puede tener una gran importancia en la fabricación de nuevos bioplásticos debido al auge que ha experimentado esta clase de materiales que, en 2017, alcanzó cerca del 1 % de la producción mundial de plásticos. Esta cifra significa alrededor de 2,05 millones de toneladas, de las cuales el 58 % (1,189 millones de toneladas) se destinaron a envases.

Actualmente, la demanda de alternativas biodegradables, ecológicas y sostenibles está en aumento. Aunque numerosos biopolímeros como celulosa, almidón, proteínas vegetales y ácido poliláctico, etc., se han utilizado para producir bioplásticos, necesitan mejoras para adaptarse a diferentes aplicaciones. Los hallazgos actuales sobre mezclas de lignina/biopolímeros en varias aplicaciones industriales, incluidos adhesivos para madera,

adsorbentes para la eliminación de metales pesados tóxicos, producción de materiales de carbono, medio dispersante, retardante de llama y almacenamiento de materiales, etc., resaltaron las posibles aplicaciones de la lignina en biocombustibles, hidrocarburos, lubricantes, productos químicos renovables y materiales inteligentes (Mariana et al., 2021).

2.2 OXIDACIÓN HUMEDA

2.2.1 Fundamentos

La oxidación húmeda es una técnica que permite la eliminación, en diferentes corrientes, de compuestos orgánicos que están demasiado diluidos como para aplicar la incineración o demasiado concentrados para someterlos a tratamiento biológico (Ovejero, 2022). Al aplicar este tratamiento, la materia orgánica es convertida en compuestos orgánicos más simples, es decir, se degradan y posteriormente son oxidados y convertidos en CO₂ y agua, sin emisión de NO_x, SO₂, HCl, dioxinas, furanos, etc, con lo que se consigue una eliminación de la toxicidad del efluente. Influyen las condiciones de presión, temperatura, el tipo de oxidante y su concentración. En este caso las temperaturas escogidas van desde 120 °C a 150 °C y se utilizan corrientes de oxígeno o nitrógeno.

2.2.2 Desodorización por oxidación húmeda

Al extraer lignina a partir del licor negro, se generan importantes cantidades de compuestos de azufre totalmente reducido (TRS) y demás especies volátiles de azufre, estos compuestos que contienen sulfuro de hidrógeno, metanotiol, sulfuro de dimetilo y disulfuro de dimetilo son compuestos fuertemente olorosos. Para solucionar este problema se puede emplear una oxidación del licor negro para convertir los compuestos TRS presentes en el licor negro Kraft a especies no volátiles (Kouisni et al., 2016). Esto mismo sucede en las plantas depuradoras de aguas residuales urbanas, donde se generan compuestos ricos en azufre, moléculas de nitrógeno y compuestos orgánicos (Laplanche et al., 1994). Aplicando la oxidación húmeda con cloro u ozono también se consigue una fuerte desodorización de esta corriente, ya que degrada esa materia orgánica. En el caso de las plantas de tratamientos de subproductos animales para obtención de grasa y harina, utilizan la oxidación térmica regenerativa (Coelho et al., 2016), que consiste en 3 depósitos verticales rellenos de material cerámico desarrollado específicamente para tratar los vahos y gases conflictivos de este sector.

3 OBJETIVOS

El objetivo de este trabajo es estudiar el efecto de las principales variables de operación durante la oxidación húmeda del licor negro Kraft sobre el perfil de olores de la lignina Kraft obtenida por precipitación ácida a partir de ese propio licor negro tratado.

4 MATERIALES Y MÉTODOS

4.1 MATERIA PRIMA

Se empleó un licor negro concentrado proveniente del proceso Kraft de una papelería (ENCE Navia) que utiliza como materia prima el eucalipto. Éste se ha almacenado en garrafas dentro de la cámara frigorífica hasta el momento de la experimentación, manteniéndose entre 4 °C y 6 °C.

La tabla 1 presenta sus principales características:

Tabla 1. Principales características del licor negro utilizado.

pH	DQO (g O ₂ /L licor negro)	TOC (g C/L licor negro)	Sólidos (%)
11,1	523,3	241,5	40,0

4.2 PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

4.2.1 Tratamiento hidrotérmico

Los experimentos de oxidación húmeda del licor negro se llevaron a cabo en un reactor semicontinuo (Parr T316SS) de 1 L de capacidad, el cual se cargó al 50 % de su capacidad máxima, y cuyo contenido fue mezclado por un agitador de turbina de seis palas. El reactor dispone de una manta calefactora para regular su temperatura, así como de sistemas de seguridad y discos de ruptura, que evitan que la presión supere los 120 bar. Además, está dotado con una electroválvula, que permite regular el flujo de entrada de la corriente gaseosa (oxígeno o nitrógeno), así como de una válvula de control de presión al final de la línea. Antes de entrar al reactor, la corriente de gas pasa a través de un humidificador, donde se precalienta y se satura en humedad. Por último, una unidad PID permite controlar las temperaturas del reactor y humidificador, el caudal de gas, la presión del reactor y la velocidad del agitador. El calentamiento y presurización del reactor hasta las condiciones de operación se corresponden, aproximadamente, con la primera hora y media, a partir de ese momento, los parámetros se mantienen constantes.

Para la realización de los experimentos, el reactor se alimentó con 500 mL de licor negro y se fijaron las condiciones de operación (para todos los experimentos, 1800 mL/min de gas y 150 rpm de agitación). Se realizaron experimentos de 2h de duración. En las siguientes figuras se puede ver el equipo utilizado:

a)



b)

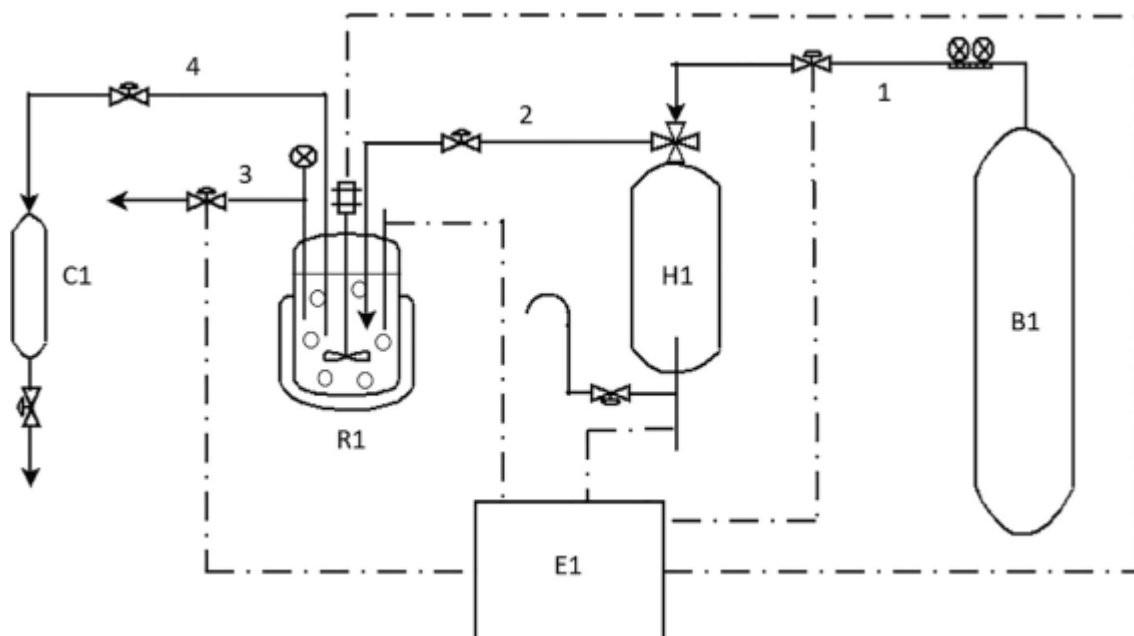


Figura 4. A) Equipo para oxidación parcial húmeda e hidrólisis térmica; b) Esquema del montaje experimental. Equipo: (B1) botella de oxígeno comprimido, (H1) humidificador, (R1) reactor con camisa calefactora, (C1) condensador, (E1) controlador PID (flujo de gas, temperatura del humidificador y del reactor, velocidad y presión del agitador). Corrientes: (1) oxígeno, (2) oxígeno saturado, (3) salida de gas, (4) salida de muestra. (Pola et al., 2021).

4.2.2 Separación de lignina

Se bajó el pH del licor negro hasta 3,5 para provocar que la lignina precipitara, añadiendo una disolución 25 % p/p de ácido sulfúrico lentamente para reducir la formación de espuma (figura 5). A continuación, se centrifugó la muestra en una centrífuga (KUBOTA High Speed Refrigerated Centrifuge 6500) (figura 6) durante 20 min a una velocidad de

10000 g. Después, se separó el líquido (fracción resto) de la parte sólida (lignina). La lignina se lavó con agua acidulada a pH 3,5, se centrifugó y se repitió la operación cuatro veces más. Por último, se secó la lignina resultante a 40 °C en estufa.



Figura 5. Equipo para bajar el pH a la lignina.



Figura 6. Centrífuga de la marca KUBOTA High Speed Refrigerated Centrifuge 6500.

4.3 MÉTODOS DE ANÁLISIS

A continuación, se detallan los análisis que se han realizado tanto a las muestras iniciales como a las fracciones obtenidas a lo largo de los experimentos.

4.3.1 pH

El pH se ha medido con un pH-metro pH-Burette 24 de CRISON, calibrado diariamente.

4.3.2 Demanda química de oxígeno (DQO)

Para calcular la demanda química de oxígeno se siguió el método estándar colorimétrico, basado en dicromato. Para ello se añadieron a 3 mL de las diluciones de las muestras, además del blanco donde la muestra es agua destilada, las dos soluciones (2 mL de la disolución B y 4 mL de la disolución A) usadas como reactivos. Una vez añadidos todos los componentes, se mantuvieron los tubos de vidrio, bien cerrados, a 150 °C durante dos

horas en un digestor COD REACTOR de HACH dentro de la campana. Finalmente, se midieron las absorbancias a 600 nm en un espectrofotómetro también de la marca HACH. Este proceso se realiza por triplicado para minimizar errores ya que el método es muy sensible a variaciones.

Para preparar la disolución A, se diluyó una solución de 60 g/L Ag_2SO_4 en ácido sulfúrico con ácido sulfúrico 98 % hasta 6,6 g/L. Para preparar la disolución B se necesitó una disolución de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, HgSO_4 sólido y disolución A. También fue preciso elaborar una recta de calibrado, utilizando como patrón ftalato de potasio, para concentraciones hasta 900 ppm O_2 .

4.3.3 Carbono orgánico total (TOC)

El carbono orgánico total se obtuvo por diferencia entre el carbono total y el carbono inorgánico, medidos con el analizador TOC-V-CSH de Shimadzu, Japón.

4.3.4 Olores

Los olores se midieron por cromatografía de gases (Agilent Technology, USA) y espectrometría de masas basada en tiempo de vuelo GC-ToFMS (Almsco, UK) combinada con GC-Sniffing (GL Sciences Inc., Japón). El muestreo consiste en extraer los componentes volátiles que emite el producto, de los cuales muchos de ellos están asociados a olores, para concentrarlos y posteriormente analizarlos.

Con los resultados obtenidos de este análisis, se calcula el umbral de olor y el valor de actividad de olor (OAV). El primero es la concentración del compuesto volátil a partir de la cual el ser humano es capaz de detectar el aroma del compuesto, y el OAV es el cociente entre la concentración que tiene el compuesto y el umbral de olor de dicho compuesto. Así, los compuestos con valores de actividad de olor superiores o iguales a 1 serán los compuestos que contribuyen al aroma de la lignina (Cadwallader, 2007).

En la tabla siguiente se muestran los valores de OAV y la contribución que tienen al aroma de la lignina:

Tabla 2. Valores de OAV y su contribución.

OAV	Contribución
0-1	No se percibe
1-15	Muy débil, apenas reconocible
15-500	Fácilmente reconocible, pero no fuerte
500-5000	Olor moderado a fuerte
5000-50000	Muy fuerte
> 50000	Extremadamente fuerte

4.3.5 Análisis elemental

El análisis elemental se realizó con un Analizador elemental CHNS Vario EL (GmbH, Alemania).

4.3.6 Rendimiento

El rendimiento se calculó como los gramos de lignina obtenidos entre el volumen inicial de licor negro en litros.

4.3.7 Materia seca y cenizas

La materia seca se midió tras secar las muestras a 105 °C en una estufa hasta peso constante, realizando pesadas antes y después del secado.

Las cenizas se determinaron tras quemar la muestra seca durante 5 horas a 525 °C en una mufla, realizando pesadas antes y después de la combustión.

4.3.8 Estado de oxidación medio de los átomos de carbono (AOSC)

Esta medida sirve para evaluar el estado de oxidación de la lignina. A partir de los datos obtenidos de DQO y TOC correspondientes a la lignina, se calculó de la siguiente manera (Oulego et al., 2016):

$$AOSC = 4 - 1.5 \left(\frac{COD}{TOC} \right) \quad (1)$$

5 RESULTADOS

5.1 EFECTO DE LA ATMÓSFERA

5.1.1 Propiedades fisicoquímicas

Se comenzó estudiando el efecto de la presencia de una atmósfera oxidante o inerte durante la oxidación húmeda del licor negro en las propiedades fisicoquímicas, tanto de éste como de la lignina resultante por precipitación. Para ello, se realizaron dos experimentos bajo las mismas condiciones, pero uno con burbujeo de oxígeno y el otro, con nitrógeno (Figura 7).

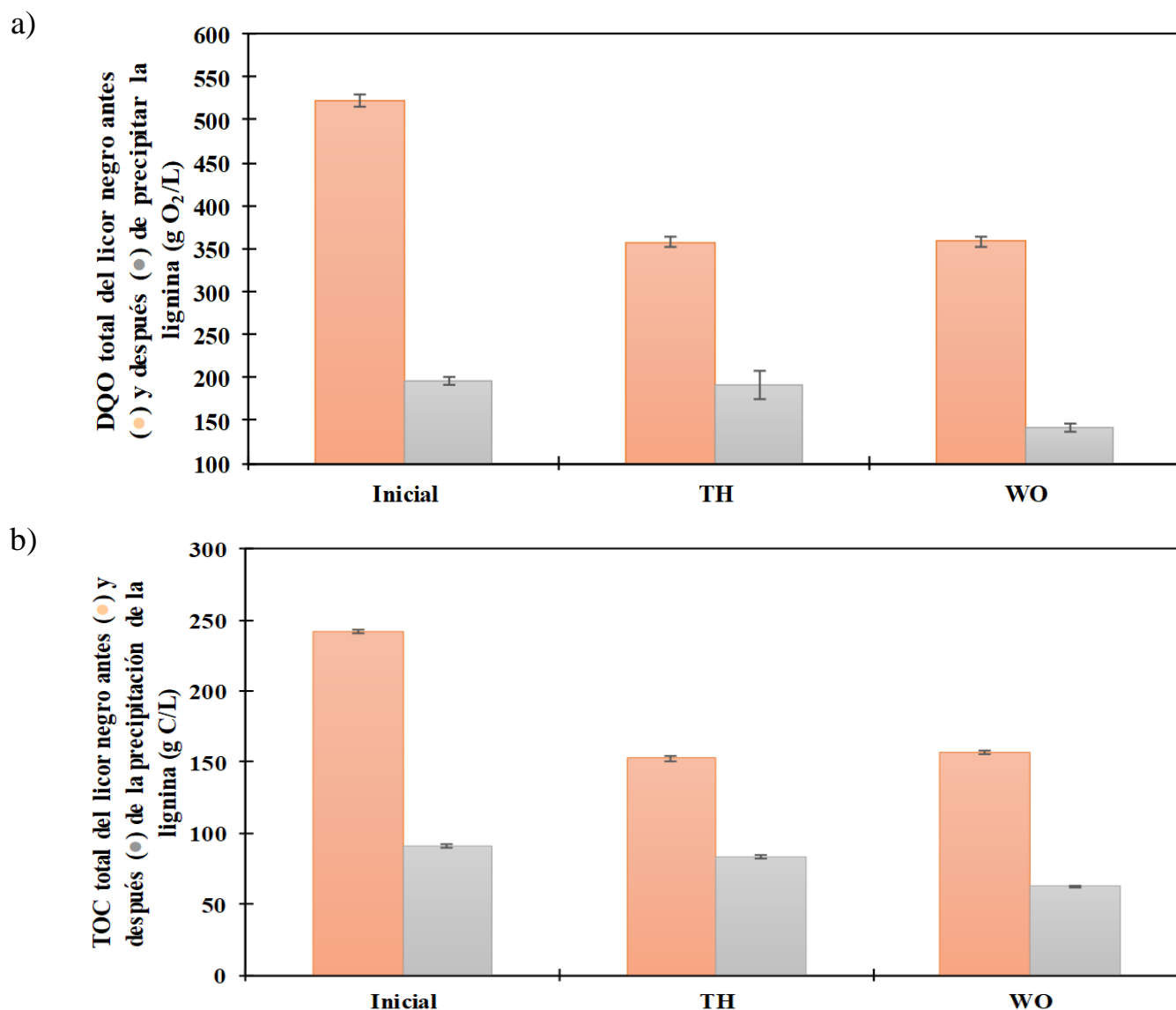


Figura 7. a) DQO total del licor negro antes y después de la precipitación de la lignina para el licor negro inicial sin pretratamiento, pretratado en atmósfera inerte (TH) o en atmósfera oxidante (WO); b) TOC total del licor negro antes y después de la precipitación de la lignina para el licor negro inicial sin pretratamiento, pretratado en atmósfera inerte (TH) o en atmósfera oxidante (WO). En todos los casos: velocidad del agitador, 150 rpm; caudal de gas, 1800 mL/min; tiempo, 2h.

Como se puede ver (figura 7. a), el pretratamiento hidrotérmico supone una reducción de la DQO del licor negro del 31,7 %, independientemente de la atmósfera empleada. Esto sugiere que esta reducción inicial de la carga orgánica se debe a procesos de volatilización o desorción, y no a procesos oxidativos. Sin embargo, aunque la DQO total es prácticamente idéntica en ambas atmósferas, una atmósfera oxidante sí que favorece una mayor separación de DQO en forma de lignina durante la precipitación ácida. Si estos datos se referencian a la DQO inicial del licor negro bruto, estos porcentajes serían del 62,6 %, 41,3 % o 31,5 % para licor negro no tratado, pretratamiento en atmósfera oxidante o en atmósfera inerte, respectivamente.

Si nos enfocamos en la recuperación de lignina, como masa del sólido seco obtenido tras el proceso de precipitación, los resultados son 244,2 y 204,9 g lignina/L licor negro para la lignina obtenida a partir del licor negro pretratado en atmósfera inerte o en atmósfera oxidante, respectivamente, como se muestra en la tabla 3, frente a 244,4 g lignina/L licor negro correspondientes al licor negro no pretratado. Estos resultados demuestran que una atmósfera oxidante provoca una reducción significativa de la cantidad de lignina precipitada, en torno a un 16,2 % con respecto a la obtenida a partir del licor negro bruto. Sin embargo, el empleo de una atmósfera inerte no tiene efecto significativo, lo que nos permite afirmar que la degradación de la lignina se debe a reacciones de oxidación y no hidrolíticas.

El impacto de la atmósfera oxidante sobre la lignina también es evidente de forma visual; en la figura 8 se puede ver el aspecto de cada lignina. En el caso de la lignina obtenida a partir del licor negro sin pretratamiento se obtiene una especie de masa homogénea. Con un pretratamiento en atmósfera inerte, la lignina obtenida tiene un aspecto bastante parecido, aunque con una consistencia más sólida (menor humedad) que parece explicar la presencia de gránulos con diámetros de hasta 1 cm. Al aplicar una atmósfera oxidante, se reduce la cantidad de lignina, con una consistencia más pastosa y también hay un ligero cambio de color, la lignina es más oscura y brillante, lo que nos indica que contiene mayor cantidad de sales inorgánicas, por tanto, mayor porcentaje en cenizas (ver figura 11).

Tabla 3. Recuperación de lignina (g lignina/L licor negro) con distintos pretratamientos. En todos los casos: velocidad del agitador, 150 rpm; caudal de gas, 1800 mL/min; tiempo 2h.

Muestra	Rendimiento (g lignina húmeda/L licor negro)	Humedad (%)	Materia seca (g lignina/L licor negro)
Sin tratamiento	317	22,9	244,4
TH	286	14,6	244,2
WO	263	22,1	204,9

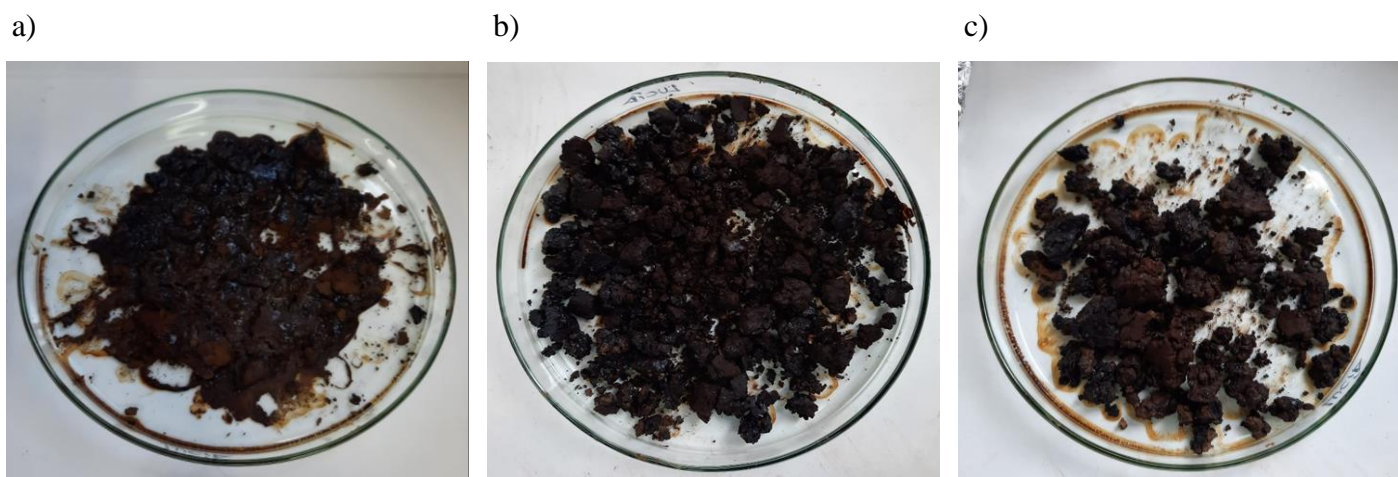


Figura 8. Aspecto de las ligninas obtenidas a partir del a) licor negro bruto, b) pretratado en atmósfera inerte (TH) o c) en atmósfera oxidante (WO). En todos los casos: velocidad del agitador, 150 rpm; caudal de gas, 1800 mL/min; tiempo 2h.

Si estos resultados se cotejan con los de reducción de DQO (figura 9), se puede establecer el grado de oxidación de las ligninas obtenidas. Así se han obtenido valores de 1,12; 1,06 y 0,68 g O₂/g lignina seca, respectivamente, para las ligninas obtenidas a partir de licor negro no pretratado, pretratado en atmósfera oxidante o pretratado en atmósfera inerte. Por tanto, la lignina con menor DQO por gramo de lignina es la obtenida por pretratamiento en atmósfera inerte, mientras que ambos pretratamientos generan una lignina menos reducida que la proveniente del licor negro bruto.

Sorprendentemente, se obtuvo una lignina con más DQO por gramo de lignina en una atmósfera oxidante que bajo una inerte. Una posible explicación para eso, como se discutirá más adelante, es un mayor contenido de cenizas en la lignina oxidada, probablemente debido a la oxidación de los sulfuros y su precipitación en forma de sulfatos.

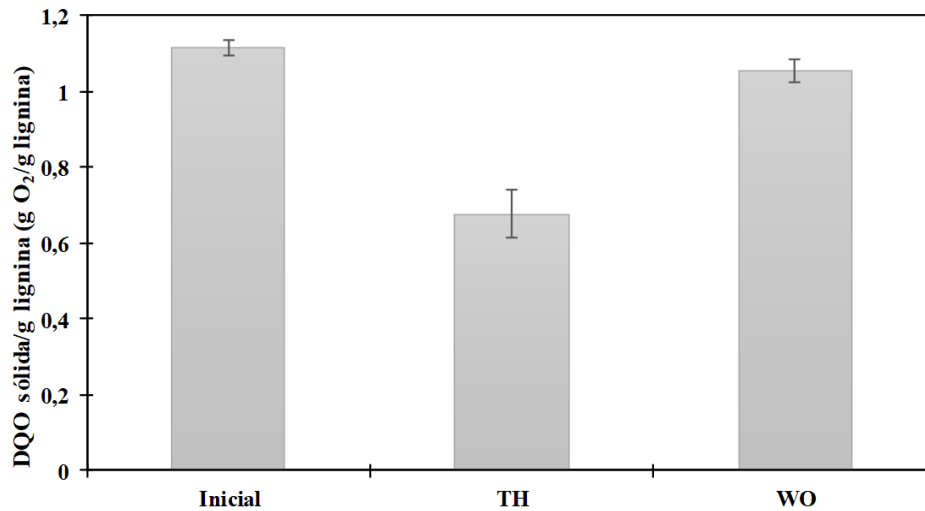


Figura 9. Grado de oxidación de la lignina, como DQO sólido/g lignina (g O₂/g lignina) para las ligninas obtenidas a partir del licor negro bruto, pretratado en atmósfera inerte (TH) o en atmósfera oxidante (WO). En todos los casos: velocidad del agitador, 150 rpm; caudal de gas, 1800 mL/min; tiempo, 2h.

Las reacciones de oxidación de la lignina y del resto de componentes del licor negro serían también las causantes de la reducción del pH del licor negro tras ser tratado en una atmósfera oxidante, con la reducción del pH del licor negro desde 13 para licor negro bruto o pretratado en condiciones inertes, frente a 11, en condiciones oxidantes (Figura 10). Otros autores (Pola et al., 2021) han observado lo mismo.

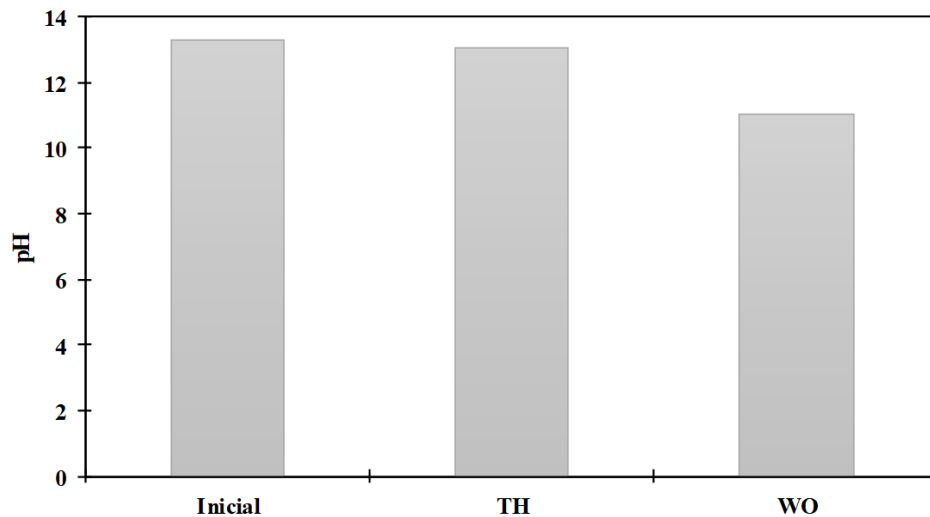


Figura 10. pH para el licor negro inicial sin pretratamiento, pretratado en atmósfera inerte (TH) o en atmósfera oxidante (WO). En todos los casos: velocidad del agitador, 150 rpm; caudal de gas, 1800 mL/min; tiempo 2h.

Si se pasa a discutir el efecto del pretratamiento sobre el contenido de carbono, y no sólo sobre la DQO, la figura 7. b muestra la evolución del TOC en el licor negro bruto o pretratado en atmosfera inerte u oxidante, antes y después de la separación de la lignina. Como se puede observar, el efecto del tipo de pretratamiento sobre el TOC es análogo a lo previamente expuesto para la DQO. Así, el pretratamiento hidrotérmico provoca una reducción del TOC del licor negro del 36,7 %, independientemente de la atmósfera empleada. En cambio, aunque el TOC total es casi idéntico en ambas atmósferas, una atmósfera oxidante sí que favorece una mayor separación del TOC en forma de lignina durante la precipitación ácida. Si estos datos se referencian al TOC inicial del licor negro bruto, estos porcentajes serían del 62,5 %, 39,3 % o 28,9 % para licor negro no tratado, pretratamiento en atmósfera oxidante o en atmósfera inerte, respectivamente. La existencia de reacciones de descarboxilación no mediada por el oxígeno, además de la volatilización y desorción anteriormente propuestas, puede explicar la reducción similar del TOC del licor negro pretratado con oxígeno y con nitrógeno, con respecto al TOC del licor bruto.

A partir de los datos de DQO y TOC de la lignina, se calculó el número medio de oxidación del carbono. Los resultados demuestran que tiene un mayor grado de oxidación la lignina obtenida a partir del licor negro pretratado en atmósfera de oxígeno, siendo su AOSC 0,6; mientras que la obtenida en atmósfera inerte, muestra un AOSC de 0,5, lo que es esperable al comparar un proceso oxidativo con otro que no lo es. El AOSC de la lignina obtenida directamente de licor negro bruto fue 0,7. Por tanto, disminuye al aplicar cualquiera de los dos pretratamientos, pero se reduce más al aplicar una atmósfera inerte.

Por último, con el fin de caracterizar en mayor detalle las distintas ligninas obtenidas, se realizó un análisis elemental de éstas, además de determinar su contenido en cenizas. La figura 11 muestra los contenidos (en % de masa total de lignina) de cenizas, C, H, S y N.

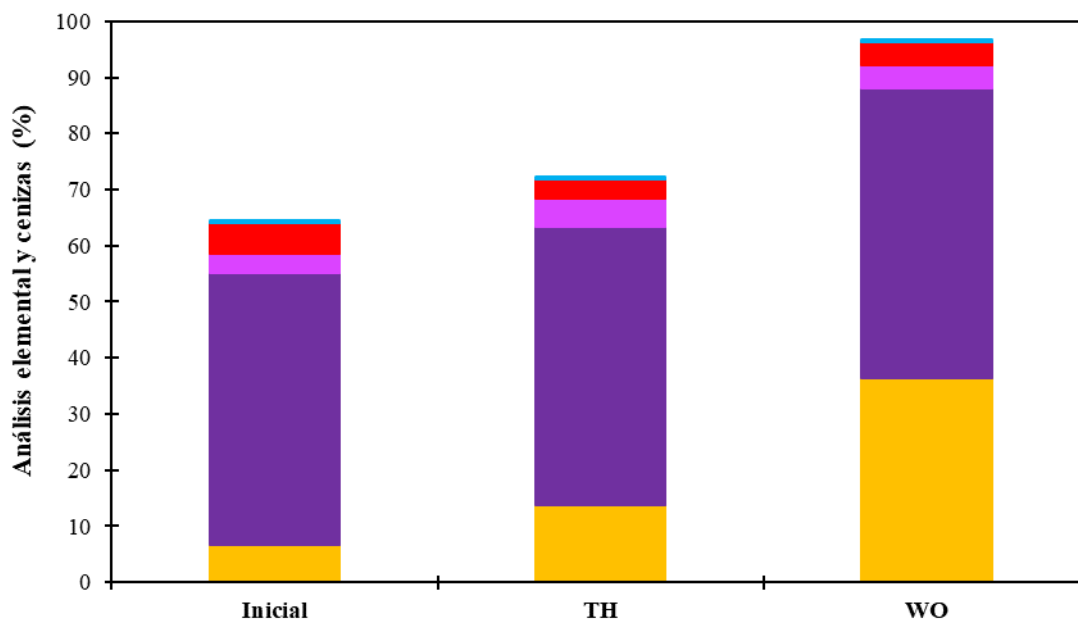


Figura 11. Composición elemental para las ligninas obtenidas a partir del licor negro bruto, pretratado en atmósfera inerte (TH) o en atmósfera oxidante (WO) (Cenizas (■), C (■), H (■), S (■) y N (■)). En todos los casos: velocidad del agitador, 150 rpm; caudal de gas, 1800 mL/min; tiempo 2h.

Los resultados sugieren que todas las ligninas mostraron similares contenidos de carbono, hidrógeno y nitrógeno, independientemente del empleo de un pretratamiento o no. Sí que se observa una ligera reducción del porcentaje de azufre al pretratar al lodo, lo que parece prometedor, ya que ciertos compuestos azufrados son causantes de mal olor (DMS, TMS, H₂S...) (Wei et al., 2013). Cabe destacar también que ambos pretratamientos y, sobre todo, el oxidativo, aumenta la cantidad de cenizas de la lignina resultante, lo que sugiere una mayor precipitación de sales durante el pretratamiento de la lignina debido al calentamiento y, en mayor medida, por oxidación de los compuestos inorgánicos. Como previamente se explicó, este alto contenido de cenizas explicaría la baja demanda de oxígeno por gramo de la lignina proveniente del licor oxidado. Los gramos de cenizas de cada lignina expresados por litro de licor negro de partida se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 4. Cenizas de las ligninas (g/L licor negro bruto) obtenidas a partir del licor negro bruto, pretratado en atmósfera inerte (TH) o en atmósfera oxidante (WO). En todos los casos: velocidad del agitador, 150 rpm; caudal de gas, 1800 mL/min; tiempo 2h.

Muestra	Cenizas (g/L licor negro)
Sin tratamiento	13,2
TH	33,3
WO	73,1

5.1.2 Olor

Centrándose ahora en el efecto de los distintos pretratamientos sobre el olor, la figura 12 nos muestra la concentración de los compuestos que dan olor por familias.

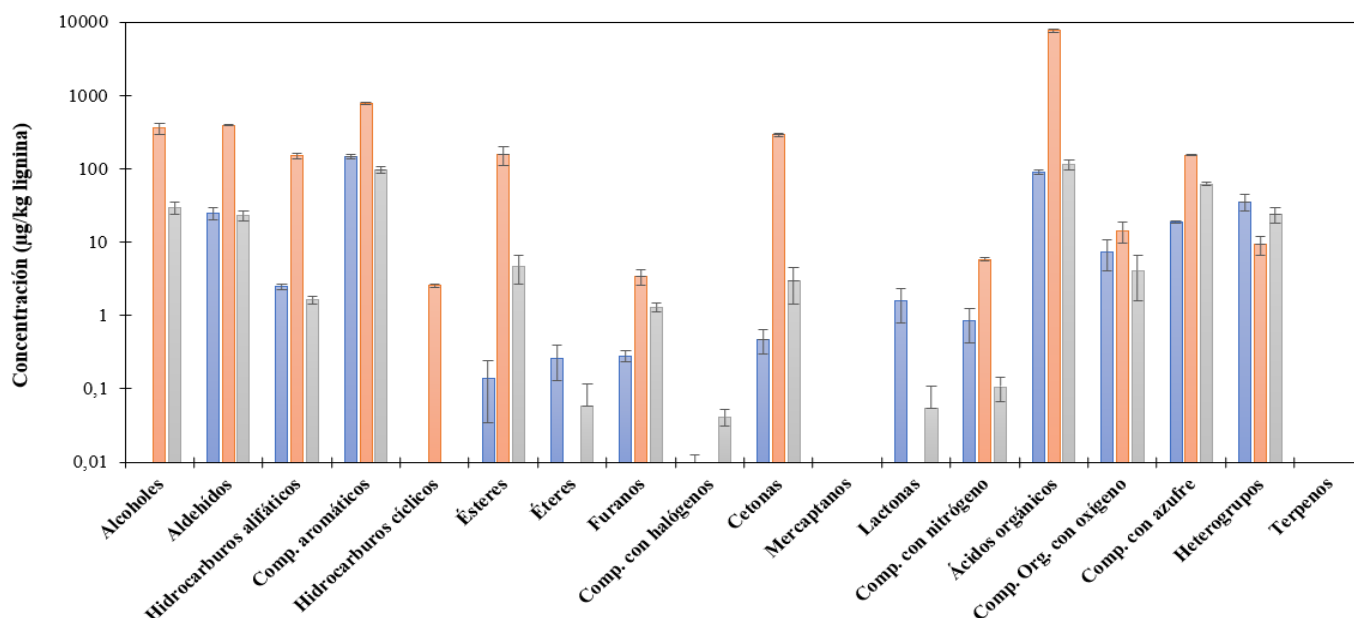


Figura 12. Concentración ($\mu\text{g/kg}$ lignina) de diferentes familias de compuestos que dan olor para las ligninas obtenidas a partir del licor negro bruto (■), pretratado en atmósfera inerte (■) o en atmósfera oxidante (■). En todos los casos: velocidad del agitador, 150 rpm; caudal de gas, 1800 mL/min; tiempo 2h.

La familia de los ácidos orgánicos es la que se encuentra en mayor concentración en el caso de la lignina obtenida a partir del licor negro bruto pretratado en cualquiera de las atmósferas, pero es bastante superior en el caso de utilizar una atmósfera inerte. Sin embargo, para la lignina obtenida a partir del licor negro bruto, la familia que se encuentra en mayor concentración es la de los compuestos aromáticos, seguida de los ácidos orgánicos y los heterogrupos.

Si nos fijamos en la lignina obtenida a partir del licor negro pretratado en atmósfera inerte, la figura 12 muestra que tiene una mayor concentración de casi todas las familias, superando a las otras dos ligninas, obtenidas sin pretratamiento o con pretratamiento en atmósfera oxidante. Este aumento de concentración es bastante acusado en el caso de los alcoholes, los aldehídos, los hidrocarburos alifáticos, los compuestos aromáticos, los ésteres, las cetonas, los compuestos con azufre, los heterogrupos y, como se comentó anteriormente, en los ácidos orgánicos.

Por tanto, haciendo un cómputo global de concentraciones de todas las familias para cada lignina, se observó que la lignina que tiene una menor concentración de compuestos

olorosos por familias es la obtenida a partir del licor negro bruto, seguida por la obtenida a partir del pretratamiento en atmósfera oxidante.

La figura 13 muestra el valor de actividad de olor para los diferentes compuestos que dan olor. Vamos a comentar los que son reconocibles, es decir, los que se encuentran por encima de 15.

Al obtener la lignina a partir del licor negro sin pretratamiento, los compuestos que mayor OAV tienen son el 3-metilbutanal, el octanal, el 2-metoxifenol, el acético, el butanoico y el 3-metilbutanoico.

Por otro lado, al realizar el pretratamiento en atmósfera inerte, el 3-metilbutanal, el 2-metoxifenol, el acético, el butanoico, el 3-metilbutanoico y el octanal aumentan su OAV, además, también dan olor el acetaldehído, el 2-metilpropanal, la 2,3-butanodiona, el propanoico y el dimetil trisulfuro.

Por último, al utilizar una atmósfera oxidante, se reduce el OAV del 3-metilbutanal, del octanal y del 2-metoxifenol, pero aumenta el del dimetil disulfuro, el acético, el butanoico y el 3-metilbutanoico.

Por tanto, la lignina que menos OAV tiene es la obtenida por pretratamiento del licor negro en atmósfera oxidante, seguida de la obtenida a partir del licor negro bruto.

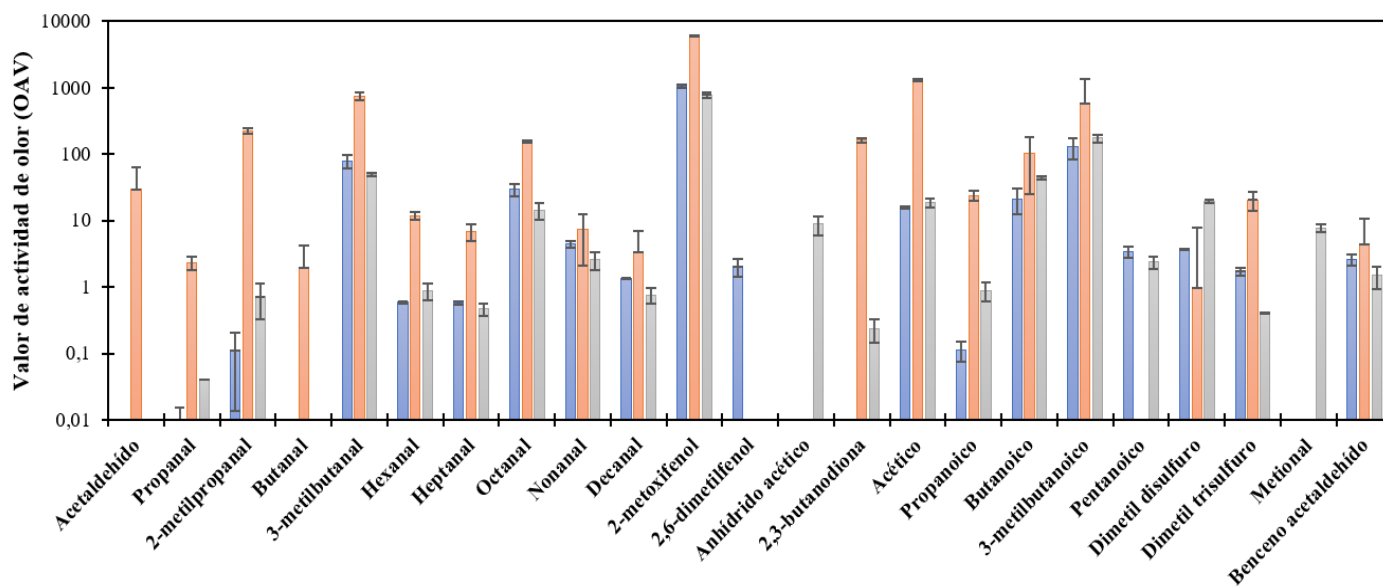


Figura 13. Valor de actividad de aroma (OAV) para las ligninas obtenidas a partir del licor negro bruto (■), pretratado en atmósfera inerte (■) o en atmósfera oxidante (■). En todos los casos: velocidad del agitador, 150 rpm; caudal de gas, 1800 mL/min; tiempo 2h.

5.2 EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA OXIDACIÓN

5.2.1 Propiedades fisicoquímicas

En segundo lugar, se pasó a estudiar el efecto de la temperatura en la oxidación húmeda del licor negro en las propiedades fisicoquímicas, tanto de éste como de la lignina resultante por precipitación. Para ello, se realizaron tres experimentos bajo las mismas condiciones (50 bar), pero a distintas temperaturas: 120, 135 y 150 °C (Figura 14).

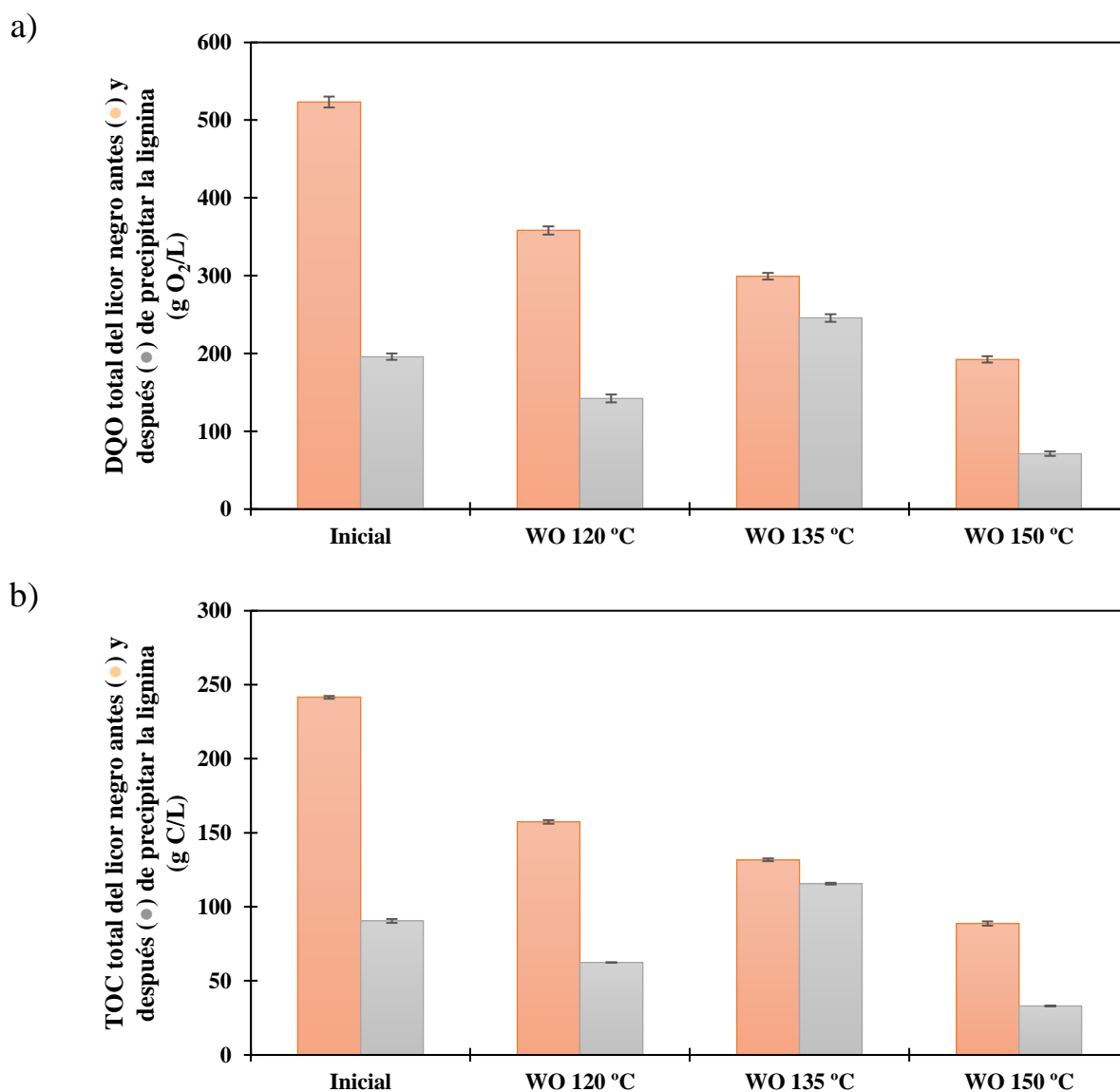


Figura 14. a) DQO total del licor negro antes y después de la precipitación de la lignina para las ligninas obtenidas a partir del licor negro bruto, pretratado en atmósfera oxidante (WO) a 120 °C, 135 °C y 150 °C; b) TOC total del licor negro antes y después de la precipitación de la lignina para las ligninas obtenidas a partir del licor negro bruto, pretratado en atmósfera oxidante (WO) a 120 °C, 135 °C y 150 °C. En todos los casos: velocidad del agitador, 150 rpm; caudal de gas, 1800 mL/min; tiempo 2h.

Como se puede ver (figura 14. a), la oxidación húmeda a mayor temperatura supone una mayor reducción de la DQO total del licor negro, con disminuciones del 31,5 %, 42,8 % y 63,3 % para 120, 135 y 150 °C, respectivamente. Sin embargo, parece que existe una temperatura óptima, en torno a 150 °C que favorece una mayor separación de DQO en forma de lignina durante la precipitación ácida. Si estos datos se referencian a la DQO inicial del licor negro bruto, estos porcentajes serían del 41,3 %, 10,2 % o 23,2 % para licor negro con pretratamiento en atmósfera oxidante a 120, 135 y 150 °C, respectivamente.

Sin embargo, este máximo de DQO precipitada como lignina para temperaturas de oxidación húmeda en torno a 150°C no se corresponde con el peso de lignina recuperada. Si nos enfocamos en la recuperación de lignina, como masa del sólido seco obtenido tras el proceso de precipitación, los resultados son 204,9, 133,3 y 76,6 g lignina/L licor negro para la lignina obtenida a partir del tratamiento a 120, 135 y 150 °C, respectivamente, como se muestra en la tabla 5. Cabe recordar que se obtuvieron 244,4 g lignina/L licor negro por precipitación directa del licor negro bruto. Estos resultados demuestran una mayor degradación de la lignina por vías oxidativas a medida que aumenta la temperatura, un resultado totalmente esperable (Pola et al., 2021).

El aumento de temperatura durante la oxidación húmeda no sólo provocó una reducción de la recuperación de lignina, sino que también provocó una mayor modificación de la composición y estructura nativa de la lignina, algo que se pudo detectar incluso visualmente. En la figura 15 se puede ver el aspecto de cada lignina, en el caso de la lignina obtenida a partir del licor negro pretratado en atmósfera oxidante a 120 °C se obtiene un sólido con aspecto granular, con pretratamiento en atmósfera oxidante a 135 °C el resultado es muy distinto, el sólido tiene un aspecto menos granular, con una apariencia de una capa de plástico fundido que se hace más acusada a temperaturas más elevadas.

Tabla 5. Recuperación de lignina (g lignina/L licor negro) a distintas temperaturas. En todos los casos: velocidad del agitador, 150 rpm; caudal de gas, 1800 mL/min; tiempo 2h.

Muestra	Rendimiento (g lignina húmeda/L licor negro)	Humedad (%)	Materia seca (g lignina/L licor negro)
Sin tratamiento	317	22,9	244,4
WO 120 °C	263	22,1	204,9
WO 135 °C	160	16,7	133,3
WO 150 °C	81	5,4	76,6

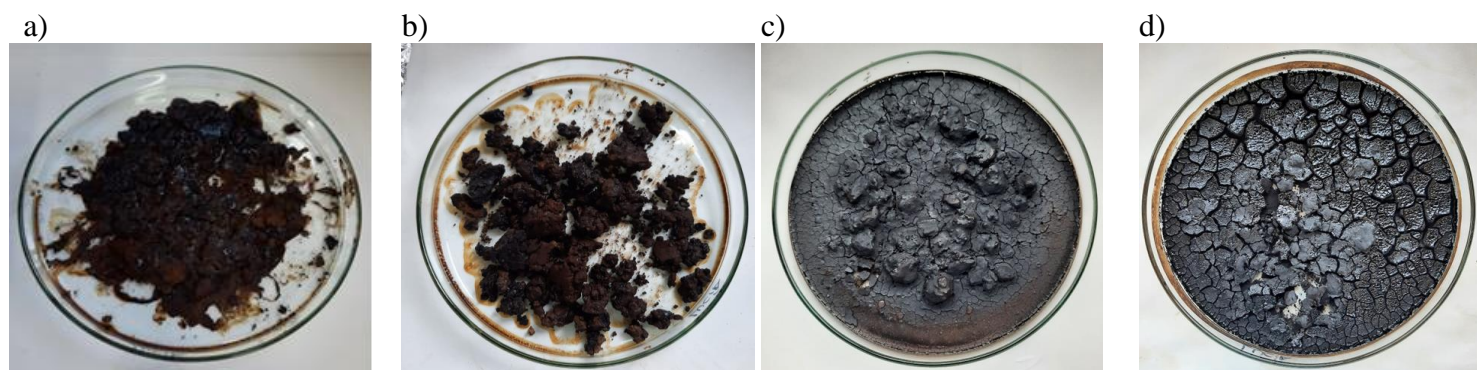


Figura 15. Aspecto de las ligninas obtenidas a partir del a) licor negro bruto, b) pretratado en atmósfera oxidante a 120 °C, c) a 135 °C y d) a 150 °C. En todos los casos: velocidad del agitador, 150 rpm; caudal de gas, 1800 mL/min; tiempo 2h.

Si estos resultados de rendimiento se cotejan con los de reducción de DQO (figura 16), se puede estimar el grado de oxidación de las ligninas obtenidas. Así se han obtenido valores de 1,1; 0,4 y 1,6 g O₂/g lignina seca, respectivamente, para las ligninas obtenidas a partir de licor negro pretratado en atmosfera oxidante a 120, 135 y 150 °C. Esto pone de manifiesto la fuerte modificación química de la lignina durante la oxidación húmeda.

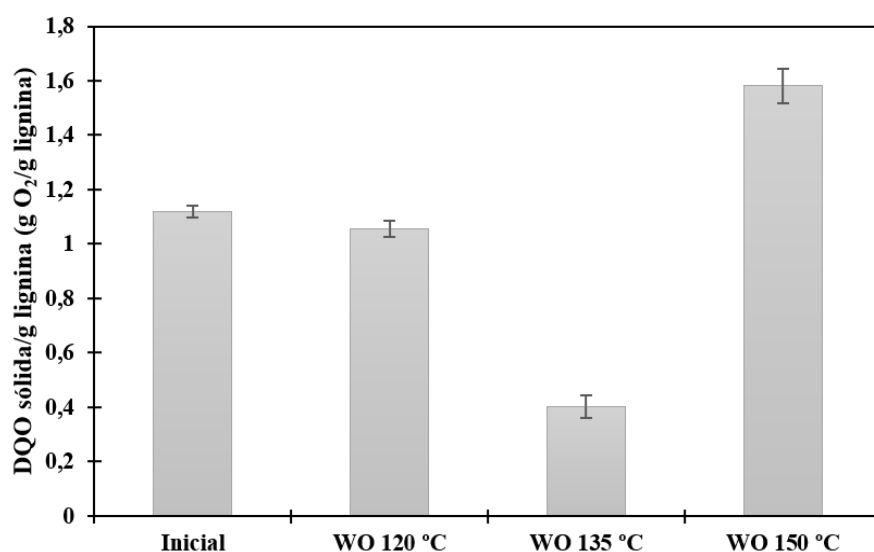


Figura 16. Grado de oxidación de la lignina, como DQO sólida/g lignina (g O₂/g lignina) para las ligninas obtenidas a partir del licor negro bruto, pretratado en atmósfera oxidante (WO) a 120 °C, 135 °C y 150 °C. En todos los casos: velocidad del agitador, 150 rpm; caudal de gas, 1800 mL/min; tiempo 2h.

El pH del licor negro tras el pretratamiento en atmósfera oxidante se reduce de 13,29 para el licor negro inicial a 11,11; 10,17 y 9,16 para 120, 135 °C y 150 °C (Figura 17). Por tanto, disminuye al aumentar la temperatura.

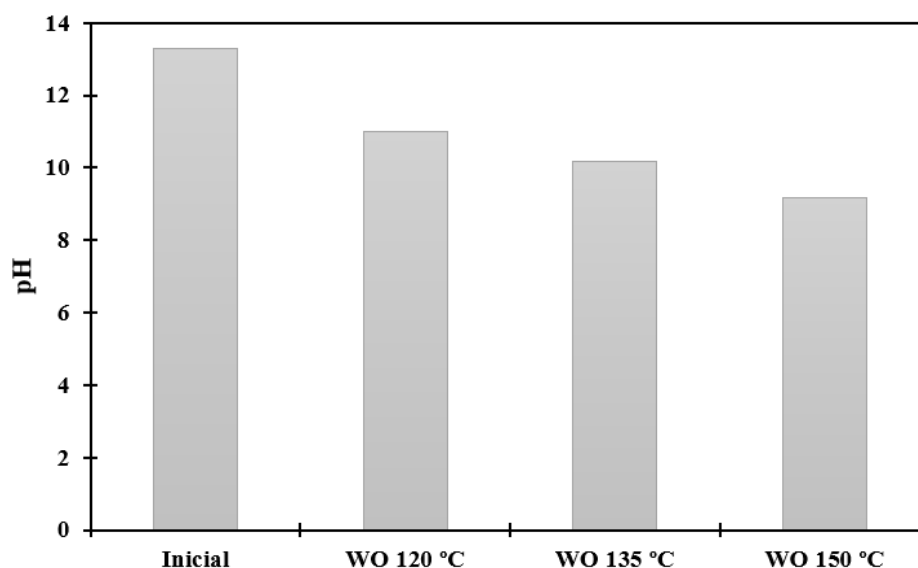


Figura 17. pH para el licor negro bruto, pretratado en atmósfera oxidante (WO) a 120 °C, 135 °C y 150 °C. En todos los casos: velocidad del agitador, 150 rpm; caudal de gas, 1800 mL/min; tiempo 2h.

Si se pasa a discutir el efecto del pretratamiento sobre el contenido de carbono, y no sólo sobre la DQO, la figura 14. b muestra la evolución del TOC en el licor negro pretratado en atmósfera oxidante a distintas temperaturas, antes y después de la separación de la lignina. Como se puede observar, el efecto de la temperatura sobre el TOC es análogo a lo previamente expuesto para la DQO. Así, aumentar la temperatura provoca una reducción del TOC del licor negro del 34,9 %, 45,5 % y 63,3 % para 120, 135 y 150 °C, respectivamente. Aumentar la temperatura hasta 150 °C favorece una mayor separación del TOC en forma de lignina durante la precipitación ácida. Si estos datos se referencian al TOC inicial del licor negro bruto, estos porcentajes serían del 62,5 %, 39,3 %, 6,7 % o 23,1 % para licor negro no tratado, pretratado en atmósfera oxidante a 120, 135 y 150 °C, respectivamente.

A partir de los datos de DQO y TOC de la lignina, se calculó el número medio de oxidación del carbono. Los resultados demuestran que tienen un mayor grado de oxidación la lignina obtenida a partir del licor negro pretratado en atmósfera de oxígeno a 150 °C o la proveniente del licor negro no tratado, siendo su AOSC 0,75; mientras que la obtenida a 120 y 135 °C, muestran un AOSC de 0,60.

Con el fin de caracterizar en mayor detalle las distintas ligninas obtenidas, se realizó un análisis elemental de éstas, además de determinar su contenido en cenizas. La figura 18 muestra los contenidos (en % de masa total de lignina) de cenizas, C, H, S y N.

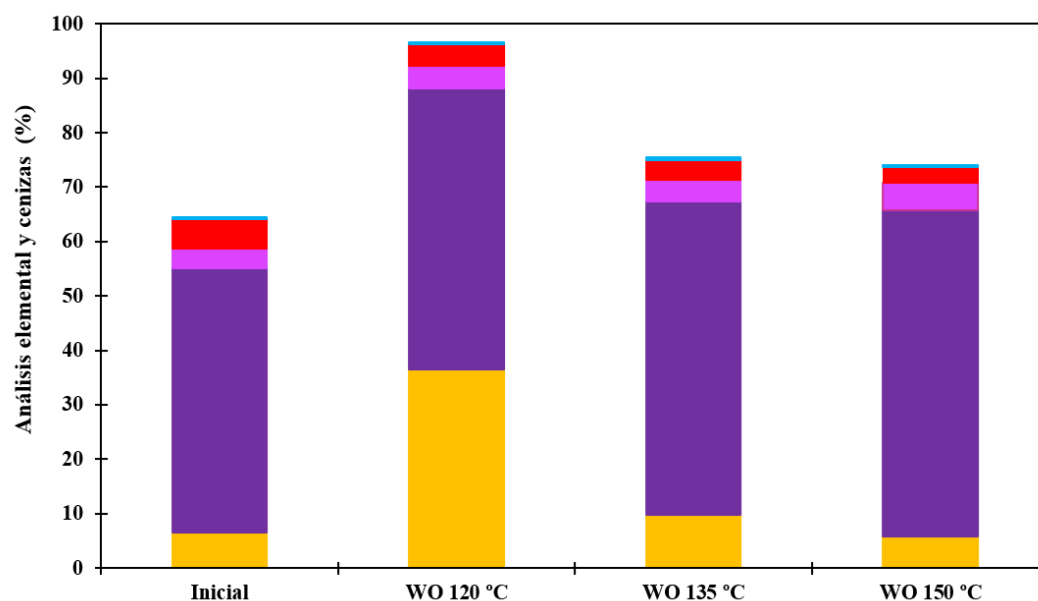


Figura 18. Composición elemental para las ligninas obtenidas a partir del licor negro pretratado en atmósfera oxidante (WO) a 120 °C, 135 °C y 150 °C (Cenizas (■), C (■), H (■), S (■) y N (■)). En todos los casos: velocidad del agitador, 150 rpm; caudal de gas, 1800 mL/min; tiempo 2h.

Los resultados muestran que todas las ligninas tienen similares contenidos de hidrógeno y nitrógeno, independientemente del empleo de una temperatura u otra. Sí que se observa una ligera reducción del porcentaje de azufre al pretratar la corriente, lo que parece prometedor, ya que ciertos compuestos azufrados son causantes de mal olor (DMS, TMS, H₂S...) (Wei et al., 2013) y un pequeño aumento del contenido de carbono a medida que aumenta la temperatura del pretratamiento. Cabe destacar también que al aumentar la temperatura y, sobre todo, a 150 °C, disminuye la cantidad de cenizas de la lignina resultante, lo que sugiere una menor precipitación de sales durante el pretratamiento de la lignina a altas temperaturas, tal vez debido a una mayor solubilidad con la temperatura. Los gramos de cenizas por cada litro de licor negro se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 6. Cantidad de cenizas (g/L licor negro) para las ligninas obtenidas a partir del licor negro bruto, pretratado en atmósfera oxidante (WO) a 120 °C, 135 °C y 150 °C. En todos los casos: velocidad del agitador, 150 rpm; caudal de gas, 1800 mL/min; tiempo 2h.

Muestra	Cenizas (g/L licor negro)
Sin tratamiento	13,2
WO 120 °C	73,1
WO 135 °C	12,6
WO 150 °C	4,3

5.2.2 Olor

La figura 19 nos muestra la concentración de los compuestos que dan olor por familias.

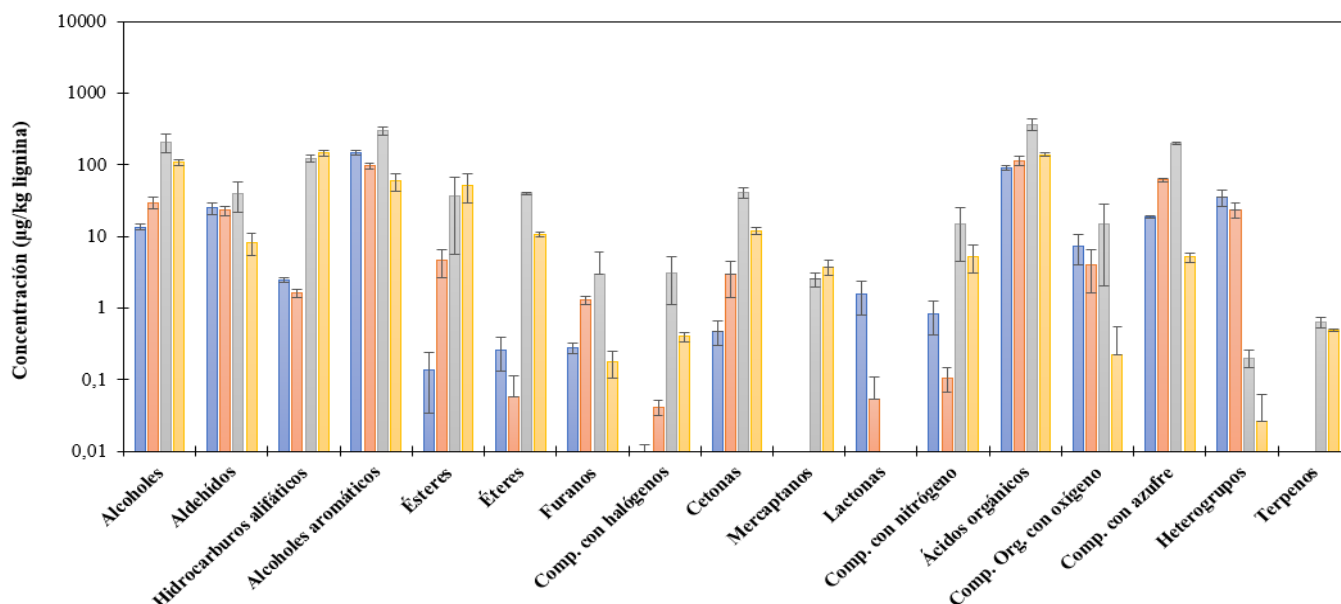


Figura 19. Concentración ($\mu\text{g/kg}$ lignina) de diferentes familias de compuestos que dan olor para las ligninas obtenidas a partir del licor negro bruto (■), pretratado en atmósfera oxidante a 120 °C (■), 135 °C (■) y 150 °C (■). En todos los casos: velocidad del agitador, 150 rpm; caudal de gas, 1800 mL/min; tiempo 2h.

La familia de los ácidos orgánicos es la que se encuentra en mayor concentración en el caso de la lignina obtenida a partir del licor negro pretratado en atmósfera oxidante a 120 y 135 °C, pero es bastante superior a 135 °C. Sin embargo, para la lignina obtenida a partir del licor negro sin tratar, la familia que se encuentra en mayor concentración es la de los alcoholes aromáticos. En el caso de la lignina obtenida a partir del licor negro pretratado en atmósfera oxidante a 150 °C, la familia que se encuentra en mayor concentración es la de los hidrocarburos alifáticos.

Si nos fijamos en la lignina obtenida a partir del licor negro pretratado en atmósfera oxidante a 135 °C, la figura 19 muestra que tiene una mayor concentración de casi todas las familias, superando a las otras tres ligninas, obtenidas sin pretratamiento o con pretratamiento en atmósfera oxidante a 120 y 150 °C. Este aumento de concentración es bastante mayor en el caso de los alcoholes, los aldehídos, los alcoholes aromáticos, los éteres, las cetonas, los compuestos con nitrógeno, los compuestos orgánicos con oxígeno, los compuestos con azufre y, como se comentó anteriormente, en los ácidos orgánicos.

Si hacemos la suma de concentraciones de todas las familias para cada lignina, se observó que la lignina que tiene una menor concentración de compuestos olorosos por familias es la obtenida a partir del licor negro bruto, seguida por la obtenida a partir del pretratamiento en atmósfera oxidante a 120 °C.

La figura 20 muestra el valor de actividad de olor para los diferentes compuestos que dan olor. Como en el apartado anterior, vamos a comentar los que son reconocibles, es decir, los que se encuentran por encima de 15.

Al obtener la lignina a partir del licor negro sin pretratamiento, los compuestos con mayor OAV son el 3-metilbutanal, el octanal, el 2-metoxifenol, el acético, el butanoico y el 3-metilbutanoico.

Por otro lado, al realizar el pretratamiento en atmósfera oxidante a 120 °C, el acético, el butanoico, el 3-metilbutanoico y el dimetil disulfuro aumentan su OAV, pero se reduce el OAV del octanal, del 3-metilbutanal y del 2-metoxifenol.

Al utilizar una atmósfera oxidante a 135 °C, aumenta el OAV del acetaldehído, del 2-metilpropanal, del octanal, del 2-metoxifenol, de la 2,3-butanodiona, del acético, del butanoico, del 3-metilbutanoico y del dimetil disulfuro, pero disminuye el del 3-metilbutanal.

Por último, al aumentar la temperatura del pretratamiento hasta 150 °C, se disminuye el OAV de todos los compuestos, menos el del acético que aumenta ligeramente.

Por tanto, la lignina con menor OAV es la obtenida por pretratamiento del licor negro en atmósfera oxidante a 150 °C, seguida de la obtenida por pretratamiento del licor negro en atmósfera oxidante a 120 °C. Se puede concluir que, a mayor temperatura, menor valor de actividad de olor, pero a 135 °C es donde mayores OAV se obtienen para cada compuesto.

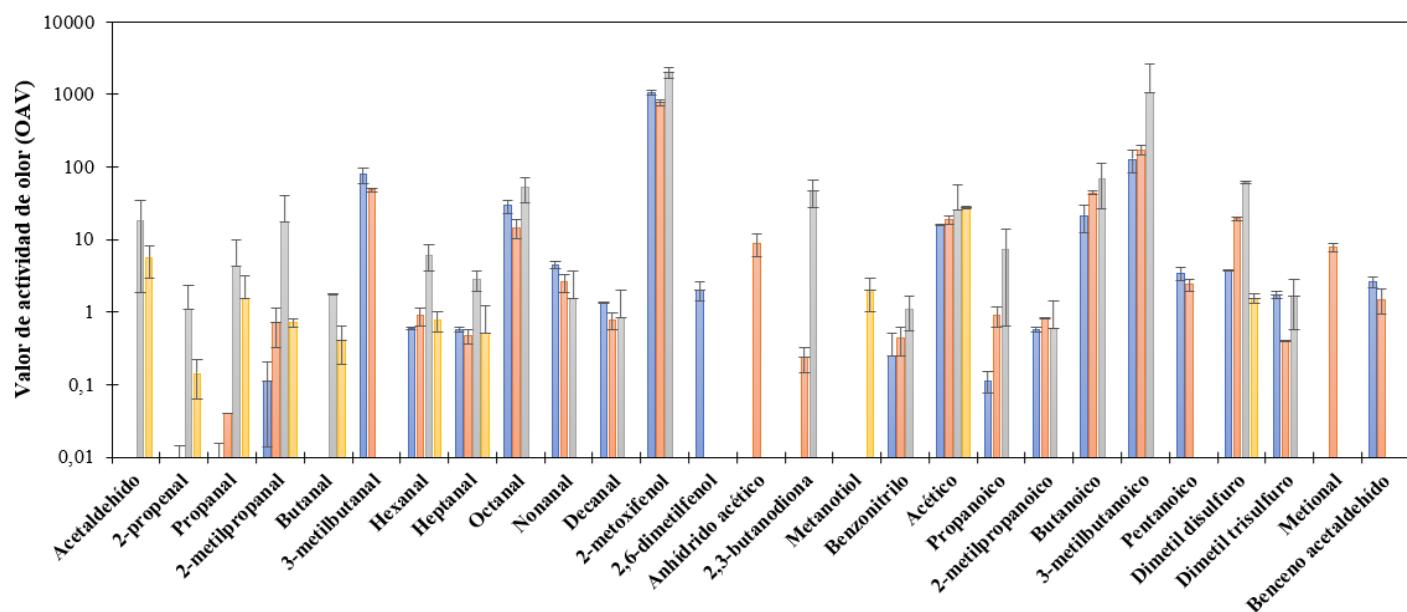


Figura 20. Valor de actividad de aroma (OAV) para las ligninas obtenidas a partir del licor negro bruto (■), pretratado en atmósfera oxidante a 120 °C (■), 135 °C (■) y 150 °C (■). En todos los casos: velocidad del agitador, 150 rpm; caudal de gas, 1800 mL/min; tiempo 2h.

6 CONCLUSIONES

En primer lugar, al aplicar una atmósfera oxidante sobre el licor negro (temperatura, 120 °C; presión, 50 bar; velocidad del agitador, 150 rpm; caudal de gas, 1800 mL/min; tiempo, 2h) para obtener lignina, la DQO total antes de la precipitación de la lignina se redujo un 31,7 % y dicha atmósfera favoreció una mayor separación de DQO en forma de lignina durante la precipitación ácida respecto a la obtenida a partir del licor negro bruto. En cuanto al rendimiento obtenido, se observa una reducción significativa de la cantidad de lignina precipitada, en torno a un 16,2 % menos con respecto a la obtenida a partir del licor negro bruto. La lignina obtenida tiene una consistencia pastosa, es más oscura y brillante que la obtenida a partir del licor negro bruto, lo que nos indica que contiene mayor cantidad de sales inorgánicas, por tanto, mayor porcentaje en cenizas. Al realizar medidas de pH, se ve reducido en 2 unidades, de pH = 13 para el licor negro bruto hasta pH = 11 para condiciones oxidantes. Los resultados para el TOC son análogos a los comentados para la DQO y, a partir de estos dos, se calculó el AOSC y este se ve reducido de 0,7 a 0,6. Al realizar el análisis elemental, se observa una ligera reducción del porcentaje de azufre, por tanto, se reduce el mal olor. Por último, el análisis de olores nos muestra que, al utilizar una atmósfera oxidante, los ácidos orgánicos son los que se encuentran en mayor concentración y el OAV de los compuestos que más contribuyen al olor de la lignina se reduce notablemente respecto a la lignina obtenida a partir del licor negro bruto.

Al estudiar el efecto de aplicar una atmósfera inerte sobre el licor negro para obtener lignina, la DQO total antes de la precipitación de la lignina se redujo un 31,7 %, como en el caso anterior, por lo tanto, esta reducción inicial de la carga orgánica se debe a procesos de volatilización o desorción, no a procesos oxidativos. En cuanto al rendimiento obtenido, solo se reduce un 0,1 % respecto al obtenido a partir del licor negro bruto, esto nos indica que la degradación de la lignina se debe a reacciones de oxidación y no hidrolíticas. La lignina obtenida es una masa homogénea con una consistencia más sólida que la obtenida a partir del licor negro bruto, es decir, menor humedad, con gránulos de hasta 1 cm de diámetro. Dicha lignina tiene una menor DQO por gramo de lignina que en una atmósfera oxidante. En este caso, el pH no se vio alterado respecto al licor negro bruto. Los resultados para el TOC son análogos a los comentados para la DQO y, a partir de estos dos, se calculó el AOSC y este se ve reducido de 0,7 a 0,5. Comparando ambas atmósferas, se observa que disminuye al aplicar cualquiera de las dos, pero se reduce más al aplicar una atmósfera

inerte. Al realizar el análisis elemental, hay una ligera reducción del porcentaje de azufre, como en el caso anterior, lo que hace que se reduzca el mal olor. Por último, el análisis de olores nos muestra que, al utilizar una atmósfera inerte, los ácidos orgánicos son los que se encuentran en mayor concentración, igual que con la atmósfera oxidante, y el OAV de los compuestos que más contribuyen al olor de la lignina aumenta mucho respecto a la lignina obtenida a partir del licor negro bruto o con pretratamiento en condiciones oxidantes.

Al estudiar el efecto de la temperatura al aplicar una atmósfera oxidante sobre el licor negro para obtener lignina, se vio que una mayor temperatura supone una mayor reducción de la DQO total del licor negro antes de la precipitación de la lignina y, en torno a 150 °C, se favorece una mayor separación de DQO en forma de lignina durante la precipitación ácida. En cuanto al rendimiento obtenido, se observa una mayor degradación de la lignina por vías oxidativas a medida que aumenta la temperatura. Visualmente, se observan cambios en la lignina obtenida, a 120 °C es un sólido con aspecto granular, a 135 °C el sólido tiene un aspecto menos granular, con una apariencia de una capa de plástico fundido que es más notable al aumentar la temperatura. La lignina que tiene una menor DQO por gramo de lignina es la obtenida a partir del pretratamiento en atmósfera oxidante a 135 °C. Atendiendo a las medidas de pH, este disminuye al aumentar la temperatura. Los resultados para el TOC son análogos a los comentados para la DQO y, a partir de estos dos, se calculó el AOSC y este se ve reducido de 0,75 a 0,60 en el caso del pretratamiento oxidante a 120 o 135 °C, para 150 °C no se observan cambios en el grado de oxidación. Al realizar el análisis elemental, hay una ligera reducción del porcentaje de azufre, por lo que se reduce el mal olor y un pequeño aumento del contenido de carbono a medida que aumenta la temperatura del pretratamiento. Además, al aumentar la temperatura, disminuye la cantidad de cenizas de la lignina, esto explica una menor precipitación de sales durante el pretratamiento de la lignina a altas temperaturas, puede ser debido a una mayor solubilidad con la temperatura. Por último, el análisis de olores nos muestra que la lignina con menor OAV es la obtenida por pretratamiento del licor negro en atmósfera oxidante a 150 °C. Cabría pensar que, a mayor temperatura, menor valor de actividad de olor, pero a 135 °C es donde mayores OAV se obtienen para cada compuesto.

Teniendo en cuenta lo anteriormente mencionado, las mejores condiciones para obtener lignina desodorizada a partir de licor negro Kraft son: aplicar un pretratamiento en atmósfera oxidante a 150 °C y 50 bar. Por el contrario, las peores condiciones son una atmósfera inerte a 120 °C y 50 bar.

La desodorización de la lignina Kraft a partir de oxidación húmeda es necesaria tanto para su empleo en la industria alimentaria como en cualquier otro sector mencionado anteriormente, ya que, el primer paso es conseguir una lignina con la menor concentración posible de compuestos olorosos tras su extracción del licor negro.

7 SÍMBOLOS

DQO: Demanda química de oxígeno.

TOC: Carbono orgánico total.

AOSC: Estado de oxidación medio de los átomos de carbono.

OAV: Valor de actividad de olor.

8 BIBLIOGRAFÍA

- AL-Kaabi, Z., Pradhan, R., Thevathasan, N., Arku, P., Gordon, A., & Dutta, A. (2018). Beneficiation of renewable industrial wastes from paper and pulp processing. *AIMS Energy* 2018 5:880, 6(5), 880–907. <https://doi.org/10.3934/ENERGY.2018.5.880>
- Bajpai, P. (2016). Pulp and Paper Industry: Chemical Recovery. *Pulp and Paper Industry: Chemical Recovery*, 1–242.
- Bajpai, P. (2018). Kraft Spent Liquor Recovery. *Biermann's Handbook of Pulp and Paper*, 425–451. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814240-0.00017-3>
- Barakat, A., de Vries, H., & Rouau, X. (2013). Dry fractionation process as an important step in current and future lignocellulose biorefineries: A review. *Bioresource Technology*, 134, 362–373. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2013.01.169>
- Baurhoo, B., Letellier, A., Zhao, X., & Ruiz-Feria, C. A. (2007). Cecal populations of lactobacilli and bifidobacteria and *Escherichia coli* populations after in vivo *Escherichia coli* challenge in birds fed diets with purified lignin or mannanoligosaccharides. *Poultry Science*, 86(12), 2509–2515. <https://doi.org/10.3382/PS.2007-00136>
- Baurhoo, B., Phillip, L., & Ruiz-Feria, C. A. (2007). Effects of Purified Lignin and Mannan Oligosaccharides on Intestinal Integrity and Microbial Populations in the Ceca and Litter of Broiler Chickens. *Poultry Science*, 86(6), 1070–1078. <https://doi.org/10.1093/PS/86.6.1070>
- Baurhoo, B., Ruiz-Feria, C. A., & Zhao, X. (2008). Purified lignin: Nutritional and health impacts on farm animals—A review. *Animal Feed Science and Technology*, 144(3–4), 175–184. <https://doi.org/10.1016/J.ANIFEEDSCI.2007.10.016>
- Benali, M., Périn-Levasseur, Z., Savulescu, L., Kouisni, L., Jemaa, N., Kudra, T., & Paleologou, M. (2014). Implementation of lignin-based biorefinery into a Canadian softwood Kraft pulp mill: Optimal resources integration and economic viability assessment. *Biomass and Bioenergy*, 67, 473–482. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMBIOE.2013.08.022>

- Brandt, A., Gräsvik, J., Hallett, J. P., & Welton, T. (2013). Green Chemistry CRITICAL REVIEW Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids. <https://doi.org/10.1039/c2gc36364j>
- Bunzel, M., Schübler, A., & Tchetseubu Saha, G. (2011). Chemical Characterization of Klason Lignin Preparations from Plant-Based Foods. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59(23), 12506–12513. <https://doi.org/10.1021/JF2031378>
- Cadwallader, K. (2007). Measuring cheese flavor. Improving the Flavour of Cheese, 401–417. <https://doi.org/10.1533/9781845693053.3.401>
- Cardoso, M., de Oliveira, É. D., & Passos, M. L. (2009). Chemical composition and physical properties of black liquors and their effects on liquor recovery operation in Brazilian pulp mills. *Fuel*, 88(4), 756–763. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2008.10.016>
- Cecilia, M., Toledo, F., & Kuznesof, P. M. (2008). Calcium Lignosulfonate (40-65) Chemical and Technical Assessment.
- Chandra, R., & Abhishek, A. (2010). Bacterial decolorization of black liquor in axenic and mixed condition and characterization of metabolites. *Biodegradation* 2010 22:3, 22(3), 603–611. <https://doi.org/10.1007/S10532-010-9433-1>
- Coelho, R., Hänel, M., & Lacarra, G. (2016). Eliminación de Olores mediante Oxidación Térmica Regenerativa. Un Caso de Éxito en Sector de ‘Rendering.’ https://www.olores.org/index.php?option=com_content&view=article&id=517:e-eliminacion-de-olores-mediante-oxidacion-termica-regenerativa-un-caso-de-exito-en-sector-de-rendering&catid=90&Itemid=608&lang=es
- da Silva, S. H. F., Gordobil, O., & Labidi, J. (2020). Organic acids as a greener alternative for the precipitation of hardwood Kraft lignins from the industrial black liquor. *International Journal of Biological Macromolecules*, 142, 583–591. <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2019.09.133>
- Debellefontaine, H., & Foussard, J. N. (2000). Wet air oxidation for the treatment of industrial wastes. Chemical aspects, reactor design and industrial applications in Europe. *Waste Management*, 20(1), 15–25. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(99\)00306-2](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(99)00306-2)

- Dobrynkin, N. M., Batygina, M. v, Noskov, A. S., Besson, M., & Gallezot, P. (2012). Wet Air Oxidation of Organic Acids and Phenol for Odour Control Processes. 30. www.aidic.it/cet
- Esposito, L. J., K. Formanek, G. Kientz, F. Mauger, V. Maureaux, G. Robert, & F. Truchet. (1997). Vanillin. Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 24, 812–825.
- Funk, C., Braune, A., Grabber, J. H., Steinhart, H., & Bunzel, M. (2007). Model studies of lignified fiber fermentation by human fecal microbiota and its impact on heterocyclic aromatic amine adsorption. Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis, 624(1–2), 41–48. <https://doi.org/10.1016/J.MRFMMM.2007.03.010>
- G. Ek, M. ; G. G. ; H. (2009). Pulp and Paper Chemistry and Technology. <http://dnb.d-nb.de>.
- Glasser, W. G., Northey, R. A., & Schultz, T. P. (1999). Lignin: historical, biological, and materials perspectives. 559.
- He, Y., Bagley, D. M., Leung, K. T., Liss, S. N., & Liao, B. Q. (2012). Recent advances in membrane technologies for biorefining and bioenergy production. Biotechnology Advances, 30(4), 817–858. <https://doi.org/10.1016/J.BIOTECHADV.2012.01.015>
- Hu, J., Zhang, Q., & Lee, D. J. (2018). Kraft lignin biorefinery: A perspective. Bioresource Technology, 247, 1181–1183. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2017.08.169>
- Jin, W., Tolba, R., Wen, J., Li, K., & Chen, A. (2013). Efficient extraction of lignin from black liquor via a novel membrane-assisted electrochemical approach. Electrochimica Acta, 107, 611–618. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2013.06.031>
- Kajikawa, H., Kudo, H., Kondo, T., Jodai, K., Honda, Y., Kuwahara, M., & Watanabe, T. (2000). Degradation of benzyl ether bonds of lignin by ruminal microbes. FEMS Microbiology Letters, 187(1), 15–20. [https://doi.org/10.1016/S0378-1097\(00\)00171-3](https://doi.org/10.1016/S0378-1097(00)00171-3)
- Kamali, M., & Khodaparast, Z. (2015). Review on recent developments on pulp and paper mill wastewater treatment. Ecotoxicology and Environmental Safety, 114, 326–342. <https://doi.org/10.1016/J.ECOENV.2014.05.005>

- Kevlich, N. S., Shofner, M. L., & Nair, S. (2017). Membranes for Kraft black liquor concentration and chemical recovery: Current progress, challenges, and opportunities. [Http://Dx.Doi.Org/10.1080/01496395.2017.1279180](http://Dx.Doi.Org/10.1080/01496395.2017.1279180), 52(6), 1070–1094. <https://doi.org/10.1080/01496395.2017.1279180>
- Kirk, T. K., & Farrell, R. L. (1987). Enzymatic “Combustion”: The Microbial Degradation of Lignin. [Http://Dx.Doi.Org/10.1146/Annurev.Mi.41.100187.002341](http://Dx.Doi.Org/10.1146/Annurev.Mi.41.100187.002341), 41, 465–505. <https://doi.org/10.1146/ANNUREV.MI.41.100187.002341>
- Kouisni, L., Gagné, A., Maki, K., Holt-Hindle, P., & Paleologou, M. (2016). LignoForce System for the Recovery of Lignin from Black Liquor: Feedstock Options, Odor Profile, and Product Characterization. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 4(10), 5152–5159. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b00907>
- Laplanche, A., Bonnin, C., & Darmon, D. (1994). Comparative Study of Odors Removal in a Wastewater Treatment Plant by Wet Scrubbing and Oxidation by Chlorine or Ozone. *Studies in Environmental Science*, 61(C), 277–294. [https://doi.org/10.1016/S0166-1116\(08\)72061-2](https://doi.org/10.1016/S0166-1116(08)72061-2)
- Llamas, P., Domínguez, T., Vargas, J. M., Llamas, J., Franco, J. M., & Llamas, A. (2007). A novel viscosity reducer for Kraft process black liquors with a high dry solids content. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 46(3), 193–197. <https://doi.org/10.1016/J.CEP.2006.06.003>
- Mamun, A. A., & Bledzki, A. K. (2013). Micro fibre reinforced PLA and PP composites: Enzyme modification, mechanical and thermal properties. *Composites Science and Technology*, 78, 10–17. <https://doi.org/10.1016/J.COMPSCITECH.2013.01.013>
- Mariana, M., Alfatah, T., Abdul Khalil, H. P. S., Yahya, E. B., Olaiya, N. G., Nuryawan, A., Mistar, E. M., Abdullah, C. K., Abdulmadjid, S. N., & Ismail, H. (2021). A current advancement on the role of lignin as sustainable reinforcement material in biopolymeric blends. In *Journal of Materials Research and Technology* (Vol. 15, pp. 2287–2316). Elsevier Editora Ltda. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.08.139>
- Niemi, P., Aura, A. M., Maukonen, J., Smeds, A. I., Mattila, I., Niemelä, K., Tamminen, T., Faulds, C. B., Buchert, J., & Poutanen, K. (2013). Interactions of

- a lignin-rich fraction from Brewer's spent grain with gut microbiota in vitro. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61(27), 6754–6762. https://doi.org/10.1021/JF401738X/ASSET/IMAGES/MEDIUM/JF-2013-01738X_0006.GIF
- Octave, S., & Thomas, D. (2009). Biorefinery: Toward an industrial metabolism. *Biochimie*, 91(6), 659–664. <https://doi.org/10.1016/J.BIOCHI.2009.03.015>
 - Oliveira, R. C. P., Mateus, M., & Santos, D. M. F. (2018). Chronoamperometric and chronopotentiometric investigation of Kraft black liquor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(35), 16817–16823. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2018.01.046>
 - Oulego, P., Collado, S., Laca, A., & Díaz, M. (2016). Impact of leachate composition on the advanced oxidation treatment. *Water Research*, 88, 389–402. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.09.048>
 - Ovejero, G. (2022). Tratamiento de aguas residuales mediante oxidación húmeda. Retrieved July 4, 2022, from <https://www.ucm.es/otri/complutransfer-tratamiento-de-aguas-residuales-mediante-oxidacion-humeda>
 - Pola, L., Collado, S., Oulego, P., Calvo, P., & Díaz, M. (2021). Characterisation of the wet oxidation of black liquor for its integration in Kraft paper mills. *Chemical Engineering Journal*, 405. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126610>
 - Pola, L., Collado, S., Oulego, P., & Díaz, M. (2022a). A proposal for the classification of sludge products throughout hydrothermal treatment. *Chemical Engineering Journal*, 430. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132746>
 - Pola, L., Collado, S., Oulego, P., & Díaz, M. (2022b). Kraft black liquor as a renewable source of value-added chemicals. *Chemical Engineering Journal*, 448, 137728. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137728>
 - Rai, S., Duta, P. K., & Mehrotra, G. k. (2017). Lignin incorporated antimicrobial chitosan film for food packaging application. *J. Polym. Mater.*, 34, 171–183.
 - Raja Muddassar, H., Melin, K., Kuppa, S., Koskinen, J., Hurme, M., de Kokkonen, D., & Kallas, J. (2015). Novel treatment method for black liquor and biomass hydrolysate with partial wet oxidation.
 - Rhim, J. W., Park, H. M., & Ha, C. S. (2013). Bio-nanocomposites for food packaging applications. *Progress in Polymer Science*, 38(10–11), 1629–1652. <https://doi.org/10.1016/J.PROGPOLYMSCI.2013.05.008>

- Ricke, S. C., van der Aar, P. J., Fahey, G. C., & Berger, L. L. (1982). Influence of Dietary Fibers on Performance and Fermentation Characteristics of Gut Contents from Growing Chicks. *Poultry Science*, 61(7), 1335–1343. <https://doi.org/10.3382/PS.0611335>
- Rico, L. P., Blanco Marigorta, E., & Álvarez Álvarez, E. (2013). Análisis y perspectiva de la industria papelera en el contexto energético actual.
- Rinaldi, R., Jastrzebski, R., Clough, M. T., Ralph, J., Kennema, M., Bruijninx, P. C. A., & Weckhuysen, B. M. (2016). Wege zur Verwertung von Lignin: Fortschritte in der Biotechnik, der Bioraffination und der Katalyse. *Angewandte Chemie*, 128(29), 8296–8354. <https://doi.org/10.1002/ange.201510351>
- Sadeghifar, H., Venditti, R., Jur, J., Gorga, R. E., & Pawlak, J. J. (2017). Cellulose-Lignin Biodegradable and Flexible UV Protection Film. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 5(1), 625–631. https://doi.org/10.1021/ACSSUSCHEMENG.6B02003/ASSET/IMAGES/MEDIUM/SC-2016-020035_0010.GIF
- Sakagami, H., Kushida, T., Oizumi, T., Nakashima, H., & Makino, T. (2010). Distribution of lignin–carbohydrate complex in plant kingdom and its functionality as alternative medicine. *Pharmacology & Therapeutics*, 128(1), 91–105. <https://doi.org/10.1016/J.PHARMTHERA.2010.05.004>
- Santos, P. S. B. dos, Erdocia, X., Gatto, D. A., & Labidi, J. (2014). Characterisation of Kraft lignin separated by gradient acid precipitation. *Industrial Crops and Products*, 55, 149–154. <https://doi.org/10.1016/J.INDCROP.2014.01.023>
- Shankar, S., Reddy, J. P., & Rhim, J. W. (2015). Effect of lignin on water vapor barrier, mechanical, and structural properties of agar/lignin composite films. *International Journal of Biological Macromolecules*, 81, 267–273. <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2015.08.015>
- Singh, A. K., & Chandra, R. (2019). Pollutants released from the pulp paper industry: Aquatic toxicity and their health hazards. *Aquatic Toxicology*, 211, 202–216. <https://doi.org/10.1016/J.AQUATOX.2019.04.007>
- Wei, Z. S., Li, H. Q., He, J. C., Ye, Q. H., Huang, Q. R., & Luo, Y. W. (2013). Removal of dimethyl sulfide by the combination of non-thermal plasma and

biological process. *Bioresource Technology*, 146, 451–456.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.07.114>

- Zinovyev, G., Summerskii, I., Korntner, P., Sulaeva, I., Rosenau, T., & Potthast, A. (2016). Molar mass-dependent profiles of functional groups and carbohydrates in Kraft lignin. *https://doi.org/10.1080/02773813.2016.1253103*, 37(3), 171–183.
<https://doi.org/10.1080/02773813.2016.1253103>