

***UNIVERSIDAD DE OVIEDO***

**MASTER UNIVERSITARIO EN BIOTECNOLOGÍA  
ALIMENTARIA**

**OBTENCIÓN DE ÁCIDOS GRASOS  
VOLÁTILES A PARTIR DE UN  
SUBPRODUCTO LIGNOCELULÓSICO**

**TRABAJO FIN DE MASTER**

**POR**

**LUCÍA POLA FERNÁNDEZ**

**JUNIO, 2018**



**Master en Biotecnología Alimentaria**  
**Universidad de Oviedo**  
**C/Julián Clavería s/n. 33071 Oviedo. España**  
**Tel. 985106226. Fax 985103434. <http://www.unioviado.es/MBTA>**



### **PROFESOR TUTOR:**

Dr. D. Sergio Collado Alonso y Paula Oulego Blanco (Universidad de Oviedo)

### **CERTIFICA:**

Que D. **Lucía Pola Fernández** ha realizado bajo mi dirección el Trabajo Fin de Master al que corresponde la presente memoria en el contexto de los estudios del Master Universitario en Biotecnología Alimentaria, 12<sup>a</sup> promoción curso 2017-2018.

Oviedo, 23 de mayo de 2018

## **AGRADECIMIENTOS**

*Al doctor J. Mario Díaz, por darme la oportunidad de llevar a cabo este proyecto.*

*A mis tutores, Sergio y Paula, por todo el tiempo dedicado, la paciencia y todos los conocimientos que me han aportado.*

*A todos los compañeros de laboratorio, por prestarme su ayuda desinteresadamente en todo momento.*

*A mis padres, por todo lo que me han apoyado, soportado y han sacrificado para que pudiera llegar hasta aquí.*

*A mi familia, amigos y compañeros de máster, por los momentos compartidos y el apoyo recibido.*

# ÍNDICE

<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>2. CONSIDERACIONES</b>	<b>6</b>
<b>2.1. PROCESO KRAFT</b>	<b>6</b>
<b>2.2. LICOR NEGRO</b>	<b>7</b>
<b>2.3. ALTERNATIVA AL PROCESO DE COMBUSTIÓN</b>	<b>9</b>
2.3.1. Oxidación húmeda	9
2.3.2. Oxidación parcial húmeda	11
<b>2.4. ÁCIDOS ORGÁNICOS</b>	<b>11</b>
<b>3. MATERIALES Y METODOLOGÍA</b>	<b>14</b>
<b>3.1. MATERIAS PRIMAS</b>	<b>14</b>
3.1.1. Licor negro	14
3.1.2. Fracciones lignina y resto	14
<b>3.2. OXIDACIÓN PARCIAL HÚMEDA</b>	<b>15</b>
3.2.1. Equipo	15
3.2.2. Modo de operación	16
<b>3.3. MÉTODOS DE ANÁLISIS</b>	<b>17</b>
3.3.1. pH	17
3.3.2. Demanda química de oxígeno (DQO)	17
3.3.3. Número de color (CN)	18
3.3.4. Carbono orgánico total (TOC)	19
3.3.5. Ácidos orgánicos	19
<b>4. RESULTADOS EXPERIMENTALES</b>	<b>22</b>
<b>4.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS</b>	<b>22</b>
<b>4.2. OXIDACIÓN DE LICOR NEGRO</b>	<b>23</b>
4.2.1. Condiciones de referencia	23
4.2.2. Efecto de la presión	27

4.2.3. Efecto de la temperatura	31
<b>4.3. HIDRÓLISIS DE LICOR NEGRO</b>	<b>36</b>
4.3.1. Condiciones de referencia	36
4.3.2. Efecto de la temperatura	40
<b>4.4. OXIDACIÓN DE LA FRACCIÓN LIGNINA</b>	<b>45</b>
4.4.1. Condiciones de referencia	45
4.4.2. Efecto de la temperatura	49
<b>4.5. HIDRÓLISIS DE LA FRACCIÓN LIGNINA</b>	<b>53</b>
4.5.1. Condiciones de referencia	53
4.5.2. Efecto de la temperatura	57
<b>4.6. OXIDACIÓN DE LA FRACCIÓN RESTO</b>	<b>61</b>
4.6.1. Condiciones de referencia	61
4.6.2. Efecto de la temperatura	64
<b>4.7. HIDRÓLISIS DE LA FRACCIÓN RESTO</b>	<b>68</b>
4.7.1. Condiciones de referencia	68
4.7.2. Efecto de la temperatura	72
<b>4.8. COMPARACIONES</b>	<b>76</b>
4.8.1. Oxidación e hidrólisis	76
4.8.2. Separación de las fracciones	81
4.8.3. Otros estudios	85
<b>5. CONCLUSIONES</b>	<b>88</b>
<b>6. NOMENCLATURA</b>	<b>89</b>
<b>7. BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>90</b>
7.1. BIBLIOGRAFÍA ESCRITA	90
7.2. BIBLIOGRAFÍA WEB	91
<b>8. APÉNDICE</b>	<b>92</b>
8.1. RECTAS DE CALIBRADO	92
8.2. OXIDACIÓN DE LICOR NEGRO	95
8.2.1. Condiciones de referencia	95
8.2.2. Efecto de la presión	97

8.2.3. Efecto de la temperatura	100
<b>8.3. HIDRÓLISIS DE LICOR NEGRO</b>	<b>102</b>
8.3.1. Condiciones de referencia	102
8.3.2. Efecto de la temperatura	104
<b>8.4. OXIDACIÓN DE LA FRACCIÓN LIGNINA</b>	<b>106</b>
8.4.1. Condiciones de referencia	106
8.4.2. Efecto de la temperatura	108
<b>8.5. HIDRÓLISIS DE LA FRACCIÓN LIGNINA</b>	<b>111</b>
8.5.1. Condiciones de referencia	111
8.5.2. Efecto de la temperatura	113
<b>8.6. OXIDACIÓN DE LA FRACCIÓN RESTO</b>	<b>115</b>
8.6.1. Condiciones de referencia	115
8.6.2. Efecto de la temperatura	117
<b>8.7. HIDRÓLISIS DE LA FRACCIÓN RESTO</b>	<b>120</b>
8.7.1. Condiciones de referencia	120
8.7.2. Efecto de la temperatura	122
<b>8.8. COMPARACIONES</b>	<b>124</b>
8.8.1. Oxidación e hidrólisis	124
8.8.2. Separación de las fracciones	127

## RESUMEN

El proceso al sulfato o Kraft es el más utilizado para la fabricación de pasta de papel, pero genera problemas medioambientales. Uno de ellos es la obtención de una corriente residual, denominada licor negro, tóxica por su pH alcalino y su elevado contenido orgánico. Para hacer el proceso rentable, esta corriente se concentra y se incinera con el fin de recuperar los químicos utilizados. Sin embargo, la elevada concentración de sólidos suspendidos dificulta el proceso y provoca incrustación y corrosión, además de los efectos medioambientales que puede provocar la combustión. Por ello, el objetivo de este trabajo es desarrollar un proceso más ventajoso y con el que se generen productos de alto valor añadido aplicables en la industria alimentaria.

En este contexto, se ha estudiado la oxidación parcial húmeda, ya que requiere temperaturas de operación más suaves y permite obtener ácidos orgánicos, los cuales tienen múltiples usos en alimentación. Además, este método se ha comparado con la hidrólisis, otro posible tratamiento industrial. Así, se ha analizado el efecto de la temperatura y la presión, tanto con el licor negro como con sus fracciones. Para ello, se han llevado a cabo experimentos, manteniendo constante el volumen (700 mL), la agitación (150 rpm) y el flujo de gas (1800 mL/min).

Los ácidos obtenidos fueron: oxálico ( $Co = 62.6 \pm 0.8$  g/L), málico ( $Co = 0.6 \pm 0.3$  g/L), láctico ( $Co = 9 \pm 1$  g/L), fórmico ( $Co = 2.3 \pm 0.3$  g/L), acético ( $Co = 8.2 \pm 0.8$  g/L) y propiónico ( $Co = 4.2 \pm 0.1$  g/L).

Los resultados demostraron que la oxidación provoca una neutralización de la basicidad del fluido y un descenso en torno al 50% de la carga orgánica; en cambio, durante la hidrólisis estos parámetros apenas sufren cambios.

Se concluyó que lo más adecuado es separar previamente las fracciones y, posteriormente, realizar la oxidación. Además, las mejores condiciones de operación para la formación de ácidos son:

- Fracción lignina: 70 bar y 170 °C.
- Fracción resto: 70 bar y 190 °C.
- Licor negro: 70 bar y 190 °C.

## ABSTRACT

The sulphate process or the Kraft process is the most used for manufacturing the pulp of paper, but it generates environmental problems. One of them is obtaining of a toxic waste stream, called black liquor, because of its alkaline pH and its high organic content. In order to make the process profitable, this stream is concentrated and incinerated to recover the used chemicals. However, the high concentration of suspended solids makes the process difficult and it causes incrustation and corrosion; in addition to the environmental effects that the combustion can cause. Therefore, the objective of this work is developing a more advantageous process where high added value products, that have applications in the food industry, are generated.

In this context, partial wet oxidation has been studied because it requires milder operating temperatures and it allows obtaining organic acids, which have multiple uses in food. Moreover, this method has been compared with hydrolysis, another possible industrial treatment. Thus, the effect of temperature and pressure has been analysed, both with the black liquor and whit its fractions. For this, the experiments have been carried out keeping the volume (700 mL), the agitation (150 rpm) and the gas flow (1800 mL/min) constant.

The acids obtained were: oxalic ( $C_o = 62.6 \pm 0.8$  g/L), malic ( $C_o = 0.6 \pm 0.3$  g/L), lactic ( $C_o = 9 \pm 1$  g/L), formic ( $C_o = 2.3 \pm 0.3$  g/L), acetic ( $C_o = 8.2 \pm 0.8$  g/L) and propionic ( $C_o = 4.2 \pm 0.1$  g/L).

The results showed that the oxidation causes a neutralization of the basicity of the fluid and a decrease of around 50% of the organic load. However, during hydrolysis these parameters hardly change.

It was concluded that it is better to separate the fractions beforehand and then, to carry out the oxidation. Furthermore, the best operating conditions for the formation of acids are:

- Lignin fraction: 70 bar and 170 °C.
- Rest fraction: 70 bar and 190 °C.
- Black liquor: 70 bar and 190 °C.



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b>	Vías en desarrollo de tratamiento industrial del licor negro.	<b>3</b>
<b>Figura 2.</b>	Diagrama de flujo del proceso Kraft.	<b>7</b>
<b>Figura 3.</b>	Estructura esquemática del licor negro: a) estructura voluminosa, b) estructura compacta.	<b>8</b>
<b>Figura 4.</b>	Simplificación del mecanismo de oxidación húmeda.	<b>10</b>
<b>Figura 5.</b>	Muestra de licor negro.	<b>14</b>
<b>Figura 6.</b>	Centrífuga de KUBOTA (izquierda) y centrífuga de Thermo Scientific (derecha).	<b>15</b>
<b>Figura 7.</b>	Muestra inicial de la fracción resto (izquierda) y la fracción lignina (derecha).	<b>15</b>
<b>Figura 8.</b>	Equipo para oxidación parcial húmeda (izquierda) y botellas de gas (derecha).	<b>16</b>
<b>Figura 9.</b>	pH-metro BASIC 20 de CRISON.	<b>17</b>
<b>Figura 10.</b>	Digestor (izquierda) y espectrofotómetro HACH (derecha).	<b>18</b>
<b>Figura 11.</b>	Espectrofotómetro T80 UV/VIS.	<b>18</b>
<b>Figura 12.</b>	Analizador TOC-V CSH.	<b>19</b>
<b>Figura 13.</b>	Módulos del equipo de Agilent Technologies 1200 Series HPLC.	<b>20</b>
<b>Figura 14.</b>	Kit de preparación de muestras para HPLC.	<b>20</b>
<b>Figura 15.</b>	Variación de la concentración de ácido oxálico ( $C_o = 62.6 \pm 0.8$ g/L) durante la oxidación del licor negro a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar.	<b>24</b>
<b>Figura 16.</b>	Variación de la concentración de ácido málico ( $C_o = 0.6 \pm 0.3$ g/L) durante la oxidación del licor negro a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar.	<b>24</b>
<b>Figura 17.</b>	Variación de la concentración de ácido láctico ( $C_o = 9 \pm 1$ g/L) durante la oxidación del licor negro a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar.	<b>25</b>

- Variación de la concentración de ácido fórmico ( $C_o = 2.3 \pm 0.3$  g/L) durante la oxidación del licor negro a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar. **Figura 18.** 25
- Variación de la concentración de ácido acético ( $C_o = 8.2 \pm 0.8$  g/L) durante la oxidación del licor negro a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar. **Figura 19.** 26
- Variación de la concentración de ácido propiónico ( $C_o = 4.2 \pm 0.1$  g/L) durante la oxidación del licor negro a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar. **Figura 20.** 26
- Efecto de la presión en la concentración de ácido oxálico ( $C_o = 62.6 \pm 0.8$  g/L) al oxidar licor negro a 190 °C y pH sin ajustar a 55 bar (cuadrado azul), 70 bar (círculo rojo) y 85 bar (triángulo verde). **Figura 21.** 28
- Efecto de la presión en la concentración de ácido málico ( $C_o = 0.6 \pm 0.3$  g/L) al oxidar licor negro a 190 °C y pH sin ajustar a 55 bar (cuadrado azul), 70 bar (círculo rojo) y 85 bar (triángulo verde). **Figura 22.** 28
- Efecto de la presión en la concentración de ácido láctico ( $C_o = 9 \pm 1$  g/L) al oxidar licor negro a 190 °C y pH sin ajustar a 55 bar (cuadrado azul), 70 bar (círculo rojo) y 85 bar (triángulo verde). **Figura 23.** 29
- Efecto de la presión en la concentración de ácido fórmico ( $C_o = 2.3 \pm 0.3$  g/L) al oxidar licor negro a 190 °C y pH sin ajustar a 55 bar (cuadrado azul), 70 bar (círculo rojo) y 85 bar (triángulo verde). **Figura 24.** 29
- Efecto de la presión en la concentración de ácido acético ( $C_o = 8.2 \pm 0.8$  g/L) al oxidar licor negro a 190 °C y pH sin ajustar a 55 bar (cuadrado azul), 70 bar (círculo rojo) y 85 bar (triángulo verde). **Figura 25.** 30
- Efecto de la presión en la concentración de ácido propiónico ( $C_o = 4.2 \pm 0.1$  g/L) al oxidar licor negro a 190 °C y pH sin ajustar a 55 bar (cuadrado azul), 70 bar (círculo rojo) y 85 bar (triángulo verde). **Figura 26.** 30

- Figura 27.** Efecto de la temperatura en la concentración de ácido oxálico ( $C_o = 62.6 \pm 0.8$  g/L) al oxidar licor negro a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo) y 210 °C (triángulo verde). 33
- Figura 28.** Efecto de la temperatura en la concentración de ácido málico ( $C_o = 0.6 \pm 0.3$  g/L) al oxidar licor negro a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo) y 210 °C (triángulo verde). 33
- Figura 29.** Efecto de la temperatura en la concentración de ácido láctico ( $C_o = 9 \pm 1$  g/L) al oxidar licor negro a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo) y 210 °C (triángulo verde). 34
- Figura 30.** Efecto de la temperatura en la concentración de ácido fórmico ( $C_o = 2.3 \pm 0.3$  g/L) al oxidar licor negro a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo) y 210 °C (triángulo verde). 34
- Figura 31.** Efecto de la temperatura en la concentración de ácido acético ( $C_o = 8.2 \pm 0.8$  g/L) al oxidar licor negro a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo) y 210 °C (triángulo verde). 35
- Figura 32.** Efecto de la temperatura en la concentración de ácido propiónico ( $C_o = 4.2 \pm 0.1$  g/L) al oxidar licor negro a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo) y 210 °C (triángulo verde). 35
- Figura 33.** Variación de la concentración de ácido oxálico ( $C_o = 62.6 \pm 0.8$  g/L) durante la hidrólisis del licor negro a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar. 37
- Figura 34.** Variación de la concentración de ácido málico ( $C_o = 0.6 \pm 0.3$  g/L) durante la hidrólisis del licor negro a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar. 38
- Figura 35.** Variación de la concentración de ácido láctico ( $C_o = 9 \pm 1$  g/L) durante la hidrólisis del licor negro a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar. 38

<b>Figura 36.</b>	Variación de la concentración de ácido fórmico ( $C_o = 2.3 \pm 0.3$ g/L) durante la hidrólisis del licor negro a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar.	<b>39</b>
<b>Figura 37.</b>	Variación de la concentración de ácido acético ( $C_o = 8.2 \pm 0.8$ g/L) durante la hidrólisis del licor negro a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar.	<b>39</b>
<b>Figura 38.</b>	Variación de la concentración de ácido propiónico ( $C_o = 4.2 \pm 0.1$ g/L) durante la hidrólisis del licor negro a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar.	<b>40</b>
<b>Figura 39.</b>	Efecto de la temperatura en la concentración de ácido oxálico ( $C_o = 62.6 \pm 0.8$ g/L) al hidrolizar licor negro a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo) y 210 °C (triángulo verde).	<b>41</b>
<b>Figura 40.</b>	Efecto de la temperatura en la concentración de ácido málico ( $C_o = 0.6 \pm 0.3$ g/L) al hidrolizar licor negro a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo) y 210 °C (triángulo verde).	<b>42</b>
<b>Figura 41.</b>	Efecto de la temperatura en la concentración de ácido láctico ( $C_o = 9 \pm 1$ g/L) al hidrolizar licor negro a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo) y 210 °C (triángulo verde).	<b>42</b>
<b>Figura 42.</b>	Efecto de la temperatura en la concentración de ácido fórmico ( $C_o = 2.3 \pm 0.3$ g/L) al hidrolizar licor negro a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo) y 210 °C (triángulo verde).	<b>43</b>
<b>Figura 43.</b>	Efecto de la temperatura en la concentración de ácido acético ( $C_o = 8.2 \pm 0.8$ g/L) al hidrolizar licor negro a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo) y 210 °C (triángulo verde).	<b>43</b>
<b>Figura 44.</b>	Efecto de la temperatura en la concentración de ácido propiónico ( $C_o = 4.2 \pm 0.1$ g/L) al hidrolizar licor negro a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo) y 210 °C (triángulo verde).	<b>44</b>

- Variación de la concentración de ácido oxálico ( $C_o = 34 \pm 8$  g/L) durante la oxidación de la fracción lignina a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar. **46**
- Variación de la concentración de ácido málico ( $C_o = 0.49 \pm 0.07$  g/L) durante la oxidación de la fracción lignina a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar. **46**
- Variación de la concentración de ácido láctico ( $C_o = 2.4 \pm 0.2$  g/L) durante la oxidación de la fracción lignina a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar. **47**
- Variación de la concentración de ácido fórmico ( $C_o = 1.0 \pm 0.1$  g/L) durante la oxidación de la fracción lignina a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar. **47**
- Variación de la concentración de ácido acético ( $C_o = 2.38 \pm 0.05$  g/L) durante la oxidación de la fracción lignina a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar. **48**
- Variación de la concentración de ácido propiónico ( $C_o = 2.4 \pm 0.9$  g/L) durante la oxidación de la fracción lignina a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar. **48**
- Efecto de la temperatura en la concentración de ácido oxálico ( $C_o = 34 \pm 8$  g/L) al oxidar la fracción lignina a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo) y 210 °C (triángulo verde). **50**
- Efecto de la temperatura en la concentración de ácido málico ( $C_o = 0.49 \pm 0.07$  g/L) al oxidar la fracción lignina a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo) y 210 °C (triángulo verde). **50**
- Efecto de la temperatura en la concentración de ácido láctico ( $C_o = 2.4 \pm 0.2$  g/L) al oxidar la fracción lignina a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo) y 210 °C (triángulo verde). **51**

- Figura 54.** Efecto de la temperatura en la concentración de ácido fórmico ( $C_o = 1.0 \pm 0.1$  g/L) al oxidar la fracción lignina a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo) y 210 °C (triángulo verde). **51**
- Figura 55.** Efecto de la temperatura en la concentración de ácido acético ( $C_o = 2.38 \pm 0.05$  g/L) al oxidar la fracción lignina a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo) y 210 °C (triángulo verde). **52**
- Figura 56.** Efecto de la temperatura en la concentración de ácido propiónico ( $C_o = 2.4 \pm 0.9$  g/L) al oxidar la fracción lignina a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo) y 210 °C (triángulo verde). **52**
- Figura 57.** Variación de la concentración de ácido oxálico ( $C_o = 34 \pm 8$  g/L) durante la hidrólisis de la fracción lignina a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar. **54**
- Figura 58.** Variación de la concentración de ácido málico ( $C_o = 0.49 \pm 0.07$  g/L) durante la hidrólisis de la fracción lignina a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar. **54**
- Figura 59.** Variación de la concentración de ácido láctico ( $C_o = 2.4 \pm 0.2$  g/L) durante la hidrólisis de la fracción lignina a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar. **55**
- Figura 60.** Variación de la concentración de ácido fórmico ( $C_o = 1.0 \pm 0.1$  g/L) durante la hidrólisis de la fracción lignina a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar. **55**
- Figura 61.** Variación de la concentración de ácido acético ( $C_o = 2.38 \pm 0.05$  g/L) durante la hidrólisis de la fracción lignina a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar. **56**
- Figura 62.** Variación de la concentración de ácido propiónico ( $C_o = 2.4 \pm 0.9$  g/L) durante la hidrólisis de la fracción lignina a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar. **56**

- Figura 63.** Efecto de la temperatura en la concentración de ácido oxálico ( $C_o = 34 \pm 8$  g/L) al hidrolizar la fracción lignina a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo) y 210 °C (triángulo verde). 57
- Figura 64.** Efecto de la temperatura en la concentración de ácido málico ( $C_o = 0.49 \pm 0.07$  g/L) al hidrolizar la fracción lignina a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo) y 210 °C (triángulo verde). 58
- Figura 65.** Efecto de la temperatura en la concentración de ácido láctico ( $C_o = 2.4 \pm 0.2$  g/L) al hidrolizar la fracción lignina a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo) y 210 °C (triángulo verde). 58
- Figura 66.** Efecto de la temperatura en la concentración de ácido fórmico ( $C_o = 1.0 \pm 0.1$  g/L) al hidrolizar la fracción lignina a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo) y 210 °C (triángulo verde). 59
- Figura 67.** Efecto de la temperatura en la concentración de ácido acético ( $C_o = 2.38 \pm 0.05$  g/L) al hidrolizar la fracción lignina a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo) y 210 °C (triángulo verde). 59
- Figura 68.** Efecto de la temperatura en la concentración de ácido propiónico ( $C_o = 2.4 \pm 0.9$  g/L) al hidrolizar la fracción lignina a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo) y 210 °C (triángulo verde). 60
- Figura 69.** Variación de la concentración de ácido oxálico ( $C_o = 50 \pm 20$  g/L) durante la oxidación de la fracción resto a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar. 61
- Figura 70.** Variación de la concentración de ácido málico ( $C_o = 0.61 \pm 0.09$  g/L) durante la oxidación de la fracción resto a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar. 62

- Figura 71.** Variación de la concentración de ácido láctico ( $C_o = 7.1 \pm 0.5$  g/L) durante la oxidación de la fracción resto a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar. **62**
- Figura 72.** Variación de la concentración de ácido fórmico ( $C_o = 1.9 \pm 0.3$  g/L) durante la oxidación de la fracción resto a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar. **63**
- Figura 73.** Variación de la concentración de ácido acético ( $C_o = 6.4 \pm 0.4$  g/L) durante la oxidación de la fracción resto a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar. **63**
- Figura 74.** Variación de la concentración de ácido propiónico ( $C_o = 1.7 \pm 0.4$  g/L) durante la oxidación de la fracción resto a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar. **64**
- Figura 75.** Efecto de la temperatura en la concentración de ácido oxálico ( $C_o = 50 \pm 20$  g/L) al oxidar la fracción resto a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo) y 210 °C (triángulo verde). **65**
- Figura 76.** Efecto de la temperatura en la concentración de ácido málico ( $C_o = 0.61 \pm 0.09$  g/L) al oxidar la fracción resto 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo) y 210 °C (triángulo verde). **65**
- Figura 77.** Efecto de la temperatura en la concentración de ácido láctico ( $C_o = 7.1 \pm 0.5$  g/L) al oxidar la fracción resto a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo) y 210 °C (triángulo verde). **66**
- Figura 78.** Efecto de la temperatura en la concentración de ácido fórmico ( $C_o = 1.9 \pm 0.3$  g/L) al oxidar la fracción resto a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo) y 210 °C (triángulo verde). **66**



- Figura 79.** Efecto de la temperatura en la concentración de ácido acético ( $C_o = 6.4 \pm 0.4$  g/L) al oxidar la fracción resto a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo) y 210 °C (triángulo verde). **67**
- Figura 80.** Efecto de la temperatura en la concentración de ácido propiónico ( $C_o = 1.7 \pm 0.4$  g/L) al oxidar la fracción resto a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo) y 210 °C (triángulo verde). **67**
- Figura 81.** Variación de la concentración de ácido oxálico ( $C_o = 50 \pm 20$  g/L) durante la hidrólisis de la fracción resto a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar. **69**
- Figura 82.** Variación de la concentración de ácido málico ( $C_o = 0.61 \pm 0.09$  g/L) durante la hidrólisis de la fracción resto a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar. **69**
- Figura 83.** Variación de la concentración de ácido láctico ( $C_o = 7.1 \pm 0.5$  g/L) durante la hidrólisis de la fracción resto a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar. **70**
- Figura 84.** Variación de la concentración de ácido fórmico ( $C_o = 1.9 \pm 0.3$  g/L) durante la hidrólisis de la fracción resto a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar. **70**
- Figura 85.** Variación de la concentración de ácido acético ( $C_o = 6.4 \pm 0.4$  g/L) durante la hidrólisis de la fracción resto a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar. **71**
- Figura 86.** Variación de la concentración de ácido propiónico ( $C_o = 1.7 \pm 0.4$  g/L) durante la hidrólisis de la fracción resto a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar. **71**
- Figura 87.** Efecto de la temperatura en la concentración de ácido oxálico ( $C_o = 50 \pm 20$  g/L) al hidrolizar la fracción resto a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo) y 210 °C (triángulo verde). **73**

- Figura 88.** Efecto de la temperatura en la concentración de ácido málico ( $C_o = 0.61 \pm 0.09$  g/L) al hidrolizar la fracción resto a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo) y 210 °C (triángulo verde). 73
- Figura 89.** Efecto de la temperatura en la concentración de ácido láctico ( $C_o = 7.1 \pm 0.5$  g/L) al hidrolizar la fracción resto a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo) y 210 °C (triángulo verde). 74
- Figura 90.** Efecto de la temperatura en la concentración de ácido fórmico ( $C_o = 1.9 \pm 0.3$  g/L) al hidrolizar la fracción resto a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo) y 210 °C (triángulo verde). 74
- Figura 91.** Efecto de la temperatura en la concentración de ácido acético ( $C_o = 6.4 \pm 0.4$  g/L) al hidrolizar la fracción resto a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo) y 210 °C (triángulo verde). 75
- Figura 92.** Efecto de la temperatura en la concentración de ácido propiónico ( $C_o = 1.7 \pm 0.4$  g/L) al hidrolizar la fracción resto a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo) y 210 °C (triángulo verde). 75
- Figura 93.** Variación de la concentración de ácido oxálico ( $C_o = 62.6 \pm 0.8$  g/L) en el licor negro a 70 bar, 190 °C y pH sin ajustar durante la oxidación (círculo rojo) y la hidrólisis (rombo morado). 77
- Figura 94.** Variación de la concentración de ácido málico ( $C_o = 0.6 \pm 0.3$  g/L) en el licor negro a 70 bar, 190 °C y pH sin ajustar durante la oxidación (círculo rojo) y la hidrólisis (rombo morado). 78
- Figura 95.** Variación de la concentración de ácido láctico ( $C_o = 9 \pm 1$  g/L) en el licor negro a 70 bar, 190 °C y pH sin ajustar durante la oxidación (círculo rojo) y la hidrólisis (rombo morado). 78

- Figura 96.** Variación de la concentración de ácido fórmico ( $C_o = 2.3 \pm 0.3$  g/L) en el licor negro a 70 bar, 190 °C y pH sin ajustar durante la oxidación (círculo rojo) y la hidrólisis (rombo morado). **79**
- Figura 97.** Variación de la concentración de ácido acético ( $C_o = 8.2 \pm 0.8$  g/L) en el licor negro a 70 bar, 190 °C y pH sin ajustar durante la oxidación (círculo rojo) y la hidrólisis (rombo morado). **79**
- Figura 98.** Variación de la concentración de ácido propiónico ( $C_o = 4.2 \pm 0.1$  g/L) en el licor negro a 70 bar, 190 °C y pH sin ajustar durante la oxidación (círculo rojo) y la hidrólisis (rombo morado). **80**
- Figura 99.** Variación de la concentración de ácido oxálico a 70 bar, 190 °C y pH sin ajustar durante la oxidación del licor negro ( $C_o = 62.6 \pm 0.8$  g/L, círculo rojo), la fracción lignina ( $C_o = 34 \pm 8$  g/L, rombo morado) y la fracción resto ( $C_o = 50 \pm 20$  g/L, línea naranja). **82**
- Figura 100.** Variación de la concentración de ácido málico a 70 bar, 190 °C y pH sin ajustar durante la oxidación del licor negro ( $C_o = 0.6 \pm 0.3$  g/L, círculo rojo), la fracción lignina ( $C_o = 0.49 \pm 0.07$  g/L, rombo morado) y la fracción resto ( $C_o = 0.61 \pm 0.09$  g/L, línea naranja). **82**
- Figura 101.** Variación de la concentración de ácido láctico a 70 bar, 190 °C y pH sin ajustar durante la oxidación del licor negro ( $C_o = 9 \pm 1$  g/L, círculo rojo), la fracción lignina ( $C_o = 2.4 \pm 0.2$  g/L, rombo morado) y la fracción resto ( $C_o = 7.1 \pm 0.5$  g/L, línea naranja). **83**
- Figura 102.** Variación de la concentración de ácido fórmico a 70 bar, 190 °C y pH sin ajustar durante la oxidación del licor negro ( $C_o = 2.3 \pm 0.3$  g/L, círculo rojo), la fracción lignina ( $C_o = 1.0 \pm 0.1$  g/L, rombo morado) y la fracción resto ( $C_o = 1.9 \pm 0.3$  g/L, línea naranja). **83**
- Figura 103.** Variación de la concentración de ácido acético a 70 bar, 190 °C y pH sin ajustar durante la oxidación del licor negro ( $C_o = 8.2 \pm 0.8$  g/L, círculo rojo), la fracción lignina ( $C_o = 2.38 \pm 0.05$  g/L, rombo morado) y la fracción resto ( $C_o = 6.4 \pm 0.4$  g/L, línea naranja). **84**

<b>Figura 104.</b>	Variación de la concentración de ácido propiónico a 70 bar, 190 °C y pH sin ajustar durante la oxidación del licor negro ( $C_o = 4.2 \pm 0.1$ g/L, círculo rojo), la fracción lignina ( $C_o = 2.4 \pm 0.9$ g/L, rombo morado) y la fracción resto ( $C_o = 1.7 \pm 0.4$ g/L, línea naranja).	<b>84</b>
<b>Figura A.1.</b>	Recta de calibrado para el análisis de DQO.	<b>92</b>
<b>Figura A.2.</b>	Recta de calibrado del ácido oxálico para HPLC.	<b>92</b>
<b>Figura A.3.</b>	Recta de calibrado del ácido málico para HPLC.	<b>93</b>
<b>Figura A.4.</b>	Recta de calibrado del ácido láctico para HPLC.	<b>93</b>
<b>Figura A.5.</b>	Recta de calibrado del ácido fórmico para HPLC.	<b>94</b>
<b>Figura A.6.</b>	Recta de calibrado del ácido acético para HPLC.	<b>94</b>
<b>Figura A.7.</b>	Recta de calibrado del ácido propiónico para HPLC.	<b>95</b>
<b>Figura A.8.</b>	Variación del pH ( $pH_o = 12.8 \pm 0.1$ ) durante la oxidación del licor negro a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar.	<b>96</b>
<b>Figura A.9.</b>	Variación del número de color ( $CNo = 147 \pm 7$ ) durante la oxidación del licor negro a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar.	<b>96</b>
<b>Figura A.10.</b>	Variación de DQO ( $DQO_o = 140 \pm 7$ g O <sub>2</sub> /L) durante la oxidación del licor negro a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar.	<b>97</b>
<b>Figura A.11.</b>	Variación de TOC ( $TOC_o = 59 \pm 1$ g C/L) durante la oxidación del licor negro a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar.	<b>97</b>
<b>Figura A.12.</b>	Efecto de la presión en el pH ( $pH_o = 12.8 \pm 0.1$ ) al oxidar licor negro a 190 °C y pH sin ajustar a 55 bar (cuadrado azul), 70 bar (círculo rojo) y 85 bar (triángulo verde).	<b>98</b>

<b>Figura A.13.</b>	Efecto de la presión en el número de color ( $C_{No} = 147 \pm 7$ ) al oxidar licor negro a 190 °C y pH sin ajustar a 55 bar (cuadrado azul), 70 bar (círculo rojo) y 85 bar (triángulo verde).	<b>98</b>
<b>Figura A.14.</b>	Efecto de la presión en la DQO ( $DQO_o = 140 \pm 7$ g O <sub>2</sub> /L) al oxidar licor negro a 190 °C y pH sin ajustar a 55 bar (cuadrado azul), 70 bar (círculo rojo) y 85 bar (triángulo verde).	<b>99</b>
<b>Figura A.15.</b>	Efecto de la presión en el TOC ( $TOC_o = 59 \pm 1$ g C/L) al oxidar licor negro a 190 °C y pH sin ajustar a 55 bar (cuadrado azul), 70 bar (círculo rojo) y 85 bar (triángulo verde).	<b>99</b>
<b>Figura A.16.</b>	Efecto de la temperatura en el pH ( $pH_o = 12.8 \pm 0.1$ ) al oxidar licor negro a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo), 210 °C (triángulo verde).	<b>100</b>
<b>Figura A.17.</b>	Efecto de la temperatura en el número de color ( $C_{No} = 147 \pm 7$ ) al oxidar licor negro a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo), 210 °C (triángulo verde).	<b>100</b>
<b>Figura A.18.</b>	Efecto de la temperatura en la DQO ( $DQO_o = 140 \pm 7$ g O <sub>2</sub> /L) al oxidar licor negro a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo), 210 °C (triángulo verde).	<b>101</b>
<b>Figura A.19.</b>	Efecto de la temperatura en el TOC ( $TOC_o = 59 \pm 1$ g C/L) al oxidar licor negro a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo), 210 °C (triángulo verde).	<b>101</b>
<b>Figura A.20.</b>	Variación del pH ( $pH_o = 12.8 \pm 0.1$ ) durante la hidrólisis del licor negro a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar.	<b>102</b>
<b>Figura A.21.</b>	Variación del número de color ( $C_{No} = 147 \pm 7$ ) durante la hidrólisis del licor negro a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar.	<b>103</b>
<b>Figura A.22.</b>	Variación de DQO ( $DQO_o = 140 \pm 7$ g O <sub>2</sub> /L) durante la hidrólisis del licor negro a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar.	<b>103</b>
<b>Figura A.23.</b>	Variación de TOC ( $TOC_o = 59 \pm 1$ g C/L) durante la hidrólisis del licor negro a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar.	<b>104</b>

<b>Figura A.24.</b>	Efecto de la temperatura en el pH ( $pH_o = 12.8 \pm 0.1$ ) al hidrolizar licor negro a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo), 210 °C (triángulo verde).	<b>104</b>
<b>Figura A.25.</b>	Efecto de la temperatura en el número de color ( $CNo = 147 \pm 7$ ) al hidrolizar licor negro a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo), 210 °C (triángulo verde).	<b>105</b>
<b>Figura A.26.</b>	Efecto de la temperatura en la DQO ( $DQO_o = 140 \pm 7$ g O <sub>2</sub> /L) al hidrolizar licor negro a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo), 210 °C (triángulo verde).	<b>105</b>
<b>Figura A.27.</b>	Efecto de la temperatura en el TOC ( $TOC_o = 59 \pm 1$ g C/L) al hidrolizar licor negro a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo), 210 °C (triángulo verde).	<b>106</b>
<b>Figura A.28.</b>	Variación del pH ( $pH_o = 12.8 \pm 0.1$ ) durante la oxidación de la fracción lignina a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar.	<b>107</b>
<b>Figura A.29.</b>	Variación del número de color ( $CNo = 64 \pm 10$ ) durante la oxidación de la fracción lignina a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar.	<b>107</b>
<b>Figura A.30.</b>	Variación de DQO ( $DQO_o = 94 \pm 4$ g O <sub>2</sub> /L) durante la oxidación de la fracción lignina a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar.	<b>108</b>
<b>Figura A.31.</b>	Variación de TOC ( $TOC_o = 40 \pm 2$ g C/L) durante la oxidación de la fracción lignina a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar.	<b>108</b>
<b>Figura A.32.</b>	Efecto de la temperatura en el pH ( $pH_o = 12.8 \pm 0.1$ ) al oxidar la fracción lignina a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo), 210 °C (triángulo verde).	<b>109</b>
<b>Figura A.33.</b>	Efecto de la temperatura en el número de color ( $CNo = 64 \pm 10$ ) al oxidar la fracción lignina a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo), 210 °C (triángulo verde).	<b>109</b>
<b>Figura A.34.</b>	Efecto de la temperatura en la DQO ( $DQO_o = 94 \pm 4$ g O <sub>2</sub> /L) al oxidar la fracción lignina a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo), 210 °C (triángulo verde).	<b>110</b>

<b>Figura A.35.</b>	Efecto de la temperatura en el TOC ( $\text{TOCo} = 40 \pm 2 \text{ g C/L}$ ) al oxidar la fracción lignina a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo), 210 °C (triángulo verde).	<b>110</b>
<b>Figura A.36.</b>	Variación del pH ( $\text{pHo} = 12.8 \pm 0.1$ ) durante la hidrólisis de la fracción lignina a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar.	<b>111</b>
<b>Figura A.37.</b>	Variación del número de color ( $\text{CNo} = 64 \pm 10$ ) durante la hidrólisis de la fracción lignina a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar.	<b>112</b>
<b>Figura A.38.</b>	Variación de DQO ( $\text{DQOo} = 94 \pm 4 \text{ g O}_2/\text{L}$ ) durante la hidrólisis de la fracción lignina a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar.	<b>112</b>
<b>Figura A.39.</b>	Variación de TOC ( $\text{TOCo} = 40 \pm 2 \text{ g C/L}$ ) durante la hidrólisis de la fracción lignina a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar.	<b>113</b>
<b>Figura A.40.</b>	Efecto de la temperatura en el pH ( $\text{pHo} = 12.8 \pm 0.1$ ) al hidrolizar la fracción lignina a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo), 210 °C (triángulo verde).	<b>113</b>
<b>Figura A.41.</b>	Efecto de la temperatura en el número de color ( $\text{CNo} = 64 \pm 10$ ) al hidrolizar la fracción lignina a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo), 210 °C (triángulo verde).	<b>114</b>
<b>Figura A.42.</b>	Efecto de la temperatura en la DQO ( $\text{DQOo} = 94 \pm 4 \text{ g O}_2/\text{L}$ ) al hidrolizar la fracción lignina a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo), 210 °C (triángulo verde).	<b>114</b>
<b>Figura A.43.</b>	Efecto de la temperatura en el TOC ( $\text{TOCo} = 40 \pm 2 \text{ g C/L}$ ) al hidrolizar la fracción lignina a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo), 210 °C (triángulo verde).	<b>115</b>
<b>Figura A.44.</b>	Variación del pH ( $\text{pHo} = 12.8 \pm 0.1$ ) durante la oxidación de la fracción resto a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar.	<b>116</b>
<b>Figura A.45.</b>	Variación del número de color ( $\text{CNo} = 37 \pm 6$ ) durante la oxidación de la fracción resto a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar.	<b>116</b>
<b>Figura A.46.</b>	Variación de DQO ( $\text{DQOo} = 12 \pm 3 \text{ g O}_2/\text{L}$ ) durante la oxidación de la fracción resto a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar.	<b>117</b>

<b>Figura A.47.</b>	Variación de TOC ( $\text{TOC}_0 = 18 \pm 1 \text{ g C/L}$ ) durante la oxidación de la fracción resto a $190 \text{ }^\circ\text{C}$ y $70 \text{ bar}$ , pH sin ajustar.	<b>117</b>
<b>Figura A.48.</b>	Efecto de la temperatura en el pH ( $\text{pH}_0 = 12.8 \pm 0.1$ ) al oxidar la fracción resto a $70 \text{ bar}$ y pH sin ajustar a $170 \text{ }^\circ\text{C}$ (cuadrado azul), $190 \text{ }^\circ\text{C}$ (círculo rojo), $210 \text{ }^\circ\text{C}$ (triángulo verde).	<b>118</b>
<b>Figura A.49.</b>	Efecto de la temperatura en el número de color ( $\text{CNo} = 37 \pm 6$ ) al oxidar la fracción resto a $70 \text{ bar}$ y pH sin ajustar a $170 \text{ }^\circ\text{C}$ (cuadrado azul), $190 \text{ }^\circ\text{C}$ (círculo rojo), $210 \text{ }^\circ\text{C}$ (triángulo verde).	<b>118</b>
<b>Figura A.50.</b>	Efecto de la temperatura en la DQO ( $\text{DQO}_0 = 12 \pm 3 \text{ g O}_2/\text{L}$ ) al oxidar la fracción resto a $70 \text{ bar}$ y pH sin ajustar a $170 \text{ }^\circ\text{C}$ (cuadrado azul), $190 \text{ }^\circ\text{C}$ (círculo rojo), $210 \text{ }^\circ\text{C}$ (triángulo verde).	<b>119</b>
<b>Figura A.51.</b>	Efecto de la temperatura en el TOC ( $\text{TOC}_0 = 18 \pm 1 \text{ g C/L}$ ) al oxidar la fracción resto a $70 \text{ bar}$ y pH sin ajustar a $170 \text{ }^\circ\text{C}$ (cuadrado azul), $190 \text{ }^\circ\text{C}$ (círculo rojo), $210 \text{ }^\circ\text{C}$ (triángulo verde).	<b>119</b>
<b>Figura A.52.</b>	Variación del pH ( $\text{pH}_0 = 12.8 \pm 0.1$ ) durante la hidrólisis de la fracción resto a $190 \text{ }^\circ\text{C}$ y $70 \text{ bar}$ , pH sin ajustar.	<b>120</b>
<b>Figura A.53.</b>	Variación del número de color ( $\text{CNo} = 37 \pm 6$ ) durante la hidrólisis de la fracción resto a $190 \text{ }^\circ\text{C}$ y $70 \text{ bar}$ , pH sin ajustar.	<b>121</b>
<b>Figura A.54.</b>	Variación de DQO ( $\text{DQO}_0 = 12 \pm 3 \text{ g O}_2/\text{L}$ ) durante la hidrólisis de la fracción resto a $190 \text{ }^\circ\text{C}$ y $70 \text{ bar}$ , pH sin ajustar.	<b>121</b>
<b>Figura A.55.</b>	Variación de TOC ( $\text{TOC}_0 = 18 \pm 1 \text{ g C/L}$ ) durante la hidrólisis de la fracción resto a $190 \text{ }^\circ\text{C}$ y $70 \text{ bar}$ , pH sin ajustar.	<b>122</b>
<b>Figura A.56.</b>	Efecto de la temperatura en el pH ( $\text{pH}_0 = 12.8 \pm 0.1$ ) al hidrolizar la fracción resto a $70 \text{ bar}$ y pH sin ajustar a $170 \text{ }^\circ\text{C}$ (cuadrado azul), $190 \text{ }^\circ\text{C}$ (círculo rojo), $210 \text{ }^\circ\text{C}$ (triángulo verde).	<b>122</b>
<b>Figura A.57.</b>	Efecto de la temperatura en el número de color ( $\text{CNo} = 37 \pm 6$ ) al hidrolizar la fracción resto a $70 \text{ bar}$ y pH sin ajustar a $170 \text{ }^\circ\text{C}$ (cuadrado azul), $190 \text{ }^\circ\text{C}$ (círculo rojo), $210 \text{ }^\circ\text{C}$ (triángulo verde).	<b>123</b>



- Figura A.58.** Efecto de la temperatura en la DQO ( $DQO_o = 12 \pm 3 \text{ g O}_2/\text{L}$ ) al hidrolizar la fracción resto a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo), 210 °C (triángulo verde). **123**
- Figura A.59.** Efecto de la temperatura en el TOC ( $TOC_o = 18 \pm 1 \text{ g C/L}$ ) al hidrolizar la fracción resto a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo), 210 °C (triángulo verde). **124**
- Figura A.60.** Variación del pH ( $pH_o = 12.8 \pm 0.1$ ) del licor negro a 70 bar, 190 °C y pH sin ajustar durante la oxidación (círculo rojo) y la hidrólisis (rombo morado). **125**
- Figura A.61.** Variación del número de color ( $CNo = 147 \pm 7$ ) del licor negro a 70 bar, 190 °C y pH sin ajustar durante la oxidación (círculo rojo) y la hidrólisis (rombo morado). **125**
- Figura A.62.** Variación de la DQO ( $DQO_o = 140 \pm 7 \text{ g O}_2/\text{L}$ ) del licor negro a 70 bar, 190 °C y pH sin ajustar durante la oxidación (círculo rojo) y la hidrólisis (rombo morado). **126**
- Figura A.63.** Variación del TOC ( $TOC_o = 59 \pm 1 \text{ g C/L}$ ) del licor negro a 70 bar, 190 °C y pH sin ajustar durante la oxidación (círculo rojo) y la hidrólisis (rombo morado). **126**
- Figura A.64.** Variación del pH ( $pH_o = 12.8 \pm 0.1$ ) a 70 bar, 190 °C y pH sin ajustar durante la oxidación del licor negro (círculo rojo), la fracción lignina (rombo morado) y la fracción resto (línea naranja). **127**
- Figura A.65.** Variación del número de color a 70 bar, 190 °C y pH sin ajustar durante la oxidación del licor negro ( $CNo = 147 \pm 7$ , círculo rojo), la fracción lignina ( $CNo = 64 \pm 10$ , rombo morado) y la fracción resto ( $CNo = 37 \pm 6$ , línea naranja). **127**
- Figura A.66.** Variación de la DQO a 70 bar, 190 °C y pH sin ajustar durante la oxidación del licor negro ( $DQO_o = 140 \pm 7 \text{ g O}_2/\text{L}$ , círculo rojo), la fracción lignina ( $DQO_o = 94 \pm 4 \text{ g O}_2/\text{L}$ , rombo morado) y la fracción resto ( $DQO_o = 12 \pm 3 \text{ g O}_2/\text{L}$ , línea naranja). Suma de las fracciones (cuadrado fucsia). **128**

**Figura**  
**A.67.**

Variación del TOC a 70 bar, 190 °C y pH sin ajustar durante la oxidación del licor negro (TOCo =  $59 \pm 1$  g C/L, círculo rojo), la fracción lignina (TOCo =  $40 \pm 2$  g C/L, rombo morado) y la fracción resto (TOCo =  $18 \pm 1$  g C/L, línea naranja). Suma de las fracciones (cuadrado fucsia). **128**

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla I.</b>	Caracterización del licor negro.	<b>14</b>
<b>Tabla II.</b>	Tiempo de retención de los ácidos orgánicos obtenidos.	<b>21</b>
<b>Tabla III.</b>	Caracterización de las fracciones del licor negro.	<b>22</b>
<b>Tabla IV.</b>	Caracterización de los ácidos orgánicos en las materias primas.	<b>22</b>
<b>Tabla V.</b>	Resumen del efecto de la presión en la oxidación del licor negro.	<b>31</b>
<b>Tabla VI.</b>	Resumen del efecto de la temperatura en la oxidación del licor negro.	<b>36</b>
<b>Tabla VII.</b>	Resumen del efecto de la temperatura en la hidrólisis del licor negro.	<b>44</b>
<b>Tabla VIII.</b>	Resumen del efecto de la temperatura en la oxidación de la fracción lignina.	<b>53</b>
<b>Tabla IX.</b>	Resumen del efecto de la temperatura en la hidrólisis de la fracción lignina.	<b>60</b>
<b>Tabla X.</b>	Resumen del efecto de la temperatura en la oxidación de la fracción resto.	<b>68</b>
<b>Tabla XI.</b>	Resumen del efecto de la temperatura en la hidrólisis de la fracción resto.	<b>76</b>
<b>Tabla XII.</b>	Resumen de la comparación entre la oxidación y la hidrólisis del licor negro.	<b>81</b>
<b>Tabla XIII.</b>	Resumen de la comparación de la oxidación entre el licor negro y las fracciones.	<b>85</b>
<b>Tabla XIV.</b>	Resultados de la oxidación parcial húmeda de licor negro Kraft.	<b>86</b>
<b>Tabla XV.</b>	Resultados de la oxidación parcial húmeda de licor negro Kraft.	<b>86</b>
<b>Tabla XVI.</b>	Resultados iniciales y de la oxidación parcial húmeda de licor negro a: 170°C y 210 °C a los 30 min y 210 °C a los 120 min, todos ellos a 70 bar y 150 rpm.	<b>87</b>

# 1. INTRODUCCIÓN

Los residuos lignocelulósicos son una materia prima renovable que se produce en grandes cantidades. Estimaciones anteriores a este trabajo indican que a nivel mundial se obtienen entre 10 y 50 miles de millones de toneladas de materia seca. Por desgracia, solo una pequeña parte puede ser utilizada en la práctica, donde se incluyen el bagazo de caña de azúcar, cáscaras de frutos secos, pajas de cereales, residuos forestales y residuos madereros (Da Silva, 2015). Estos residuos tienen un gran potencial ya que podrían utilizarse para obtener otros productos, aunque las posibles vías químicas aún están en desarrollo y actualmente en su mayoría no son rentables. En este aspecto, uno de los caminos que se está estudiando es el tratamiento de la biomasa con el fin de implantar biorrefinerías para obtener combustibles, energía y productos químicos (Expósito, 2008).

Dentro de los distintos tipos de biorrefinerías, este proyecto se centra en las de insumos lignocelulósicos, basadas en el fraccionamiento de las materias primas ricas en celulosa, hemicelulosa y lignina (Da Silva, 2015). Mediante este método se podrían obtener azúcares a partir de la celulosa y distintos combustibles, productos químicos, polímeros y otros materiales a partir de la lignina y de la hemicelulosa (Expósito, 2008).

Además de utilizar biomasa sólida, también se puede hacer con las aguas residuales industriales ricas en compuestos lignocelulósicos. Estas, al ser líquidas, tienen la ventaja de que se manejan mejor. Además, hace rentable el proceso de tratamiento que se tiene que aplicar obligatoriamente por el hecho de contener gran cantidad de materia orgánica. Por ejemplo, el licor negro obtenido como residuo en las fábricas papeleras que utilizan el proceso Kraft presenta una elevada carga orgánica y contenido energético, por lo que es un interesante recurso. Por ello, puede aprovecharse para obtener otros productos de alto valor añadido y/o llevar a cabo un proceso de cogeneración (Expósito, 2008).

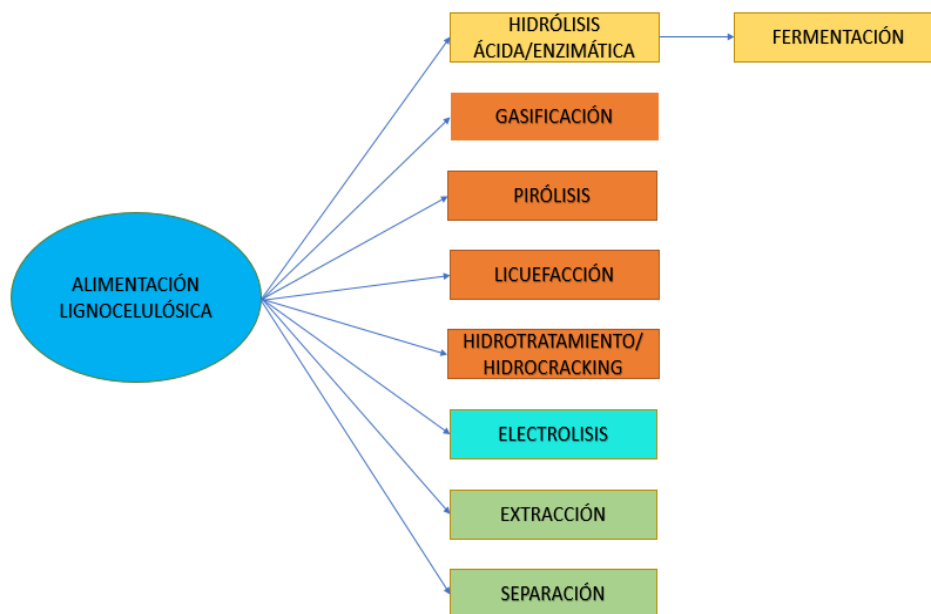
El licor negro se relaciona con la alimentación tanto por las posibles materias primas como por los usos que se le puede dar.

Por un lado, en los últimos años, se ha incrementado el uso de materiales alternativos a las fibras de madera en la industria papelera para reducir el impacto ambiental, como pueden ser pajas de cereales o bagazo de caña de azúcar (Ortiz, 2009). Esto hace que la composición y características del licor negro sean distintas en función de la materia prima empleada y de las condiciones de operación (Sibio, 2017). Aun así,

como los componentes son los mismos que para fuentes maderables, el procedimiento, la recuperación y el tratamiento del efluente son muy parecidos (Ortiz, 2009).

Por otro lado, el licor negro se ha intentado reutilizar de diversas maneras. Aplicado a este sector, una de ellas es como suplemento alimenticio para el ganado por su valor nutricional y contenido en carbohidratos (Ortiz, 2009). Además, por la presencia de lignina junto con fenoles y ácido lignosulfónico, posee propiedades antioxidantes y se puede usar para formular materiales filmogénicos, ya que tiene naturaleza polimérica, biodegradable y baja citotoxicidad. Por ello, podría utilizarse en la fabricación de envases para alimentos (González *et al.*, 2016). También puede ser una fuente de ácidos carboxílicos (Muddassar *et al.*, 2015b).

Como ya se ha mencionado, por ser una sustancia tóxica debido a su pH alcalino, su elevada carga orgánica con una lenta biodegradabilidad y su elevada concentración de sólidos disueltos, este efluente tiene que ser tratado antes de poder ser vertido (Ortiz, 2009). Los métodos convencionales de tratamiento de aguas, tanto biológicos como coagulación y floculación, no sirven para eliminar los tóxicos y el color simultáneamente (Sibio, 2017). Por ello, el proceso más extendido consiste en utilizarlo como biocombustible, quemándolo tras una evaporación parcial. Así, se obtiene energía y se recuperan los químicos de las cenizas, que se reutilizan en el proceso. Un inconveniente es que se eliminan sustancias, como la lignina, que podrían ser aprovechadas y generar productos de alto valor añadido (Ortiz, 2009). Otro problema es que, por su alto contenido en sólidos, la eficacia es menor y se producen incrustaciones en los evaporadores (Sibio, 2017). Por estos motivos, desde hace unos años se están desarrollando nuevos métodos que permitan aprovechar este residuo para generar valor mediante un proceso rentable y más respetuoso con el medio ambiente. Las vías que se están estudiando se muestran a continuación (Fig. 1):



**Fig. 1.** Vías en desarrollo de tratamiento industrial del licor negro (Expósito, 2008).

Estos tratamientos se dividen en cuatro grupos (Expósito, 2008):

- Procesos bioquímicos: consiste en someter la materia lignocelulósica a hidrólisis para obtener azúcares simples que puedan ser fermentados. Es un proceso estudiado para los residuos de la fábrica de papel, pero hay que tener en cuenta que hay que separar la lignina porque no se puede fermentar. Los productos obtenidos poseen valor añadido, como el etanol, enzimas, antibióticos o ácidos, pero los costes de su recuperación son elevados porque se encuentran en baja concentración. Como subproductos se generan dióxido de carbono y compuestos orgánicos volátiles, que son recuperados. Además, se obtienen también aguas residuales y materiales sólidos, que pueden ser también aprovechados.
- Procesos termoquímicos:
  - + Gasificación: se están desarrollando varios procesos con licor negro como materia prima, a partir del cual se obtiene gas de síntesis. Este producto puede utilizarse para producir electricidad o como combustible, teniendo mayor ratio de potencia/calor que la recuperación en caldera convencional por el vapor generado. Además, la utilización del licor polisulfurado resultante puede mejorar el rendimiento del proceso Kraft.
  - + Pirólisis: es una tecnología en desarrollo a escala industrial. Dependiendo de la severidad del proceso se forman distintos

productos. El aceite obtenido se puede usar como combustible o como intermedio para producir productos químicos y materiales de alto valor, aunque actualmente la producción de un combustible de calidad requiere un coste energético y financiero inaceptable. Permite generar también gas de síntesis e hidrógeno. Pero hay varios inconvenientes: resultados de laboratorio no escalables a otras condiciones, gran dependencia de la composición de la alimentación y variación en el comportamiento de las ligninas.

- + Licuefacción: se obtiene un producto líquido con bajo rendimiento, el cual disminuye cuanto mayor contenido en lignina tenga la alimentación y cuanto mayor relación haya de biomasa/agua. Por el contrario, aumenta con el uso de catalizador; además de reducir la cantidad de residuos. Es un proceso que ya está preparado para probarse a escala industrial con los residuos sólidos de la madera, el resto están mucho menos estudiados.
- + Hidrotratamientos: son los más estudiados por ser sostenibles y porque se pueden realizar a temperaturas más bajas. La lignina puede ser recuperada a la vez que se obtienen combustibles y productos químicos.
- Procesos electroquímicos: la electrolisis es viable ya que el licor negro contiene una mezcla de electrolitos. Se consiguen eficacias entre un 84% y un 97% con un potencial de 1.17 V (más eficaz y menor potencial que para el agua). La lignina se separa en el ánodo y no se producen cantidades apreciables de gases distintos al hidrógeno. Pero solo está desarrollada a escala de laboratorio por el gran consumo de electricidad que supone. Podría ser práctico para pequeñas papeleras.
- Procesos fisicoquímicos: son operaciones de extracción y separación de determinados compuestos de interés. La tecnología está completamente desarrollada, aunque no se ha aplicado aún a estos componentes. Con estos procesos se pretende separar los compuestos de la madera, centrándose sobre todo en la hemicelulosa y la lignina. Pero los costes pueden ser elevados y no obtener un suficiente rendimiento, por lo que habría que valorarlo individualmente.

Con este trabajo se pretende estudiar una alternativa para el tratamiento de la corriente residual de licor negro procedente de la papelera de Navia para conseguir reducir su impacto ambiental a la vez que se obtienen otros compuestos con cierto valor añadido. Para ello, se recurrió a la oxidación parcial húmeda con el fin de obtener ácidos orgánicos.

Para determinar las condiciones óptimas de operación se operó a distintas temperaturas y presiones tanto con el licor negro como con sus fracciones por separado (lignina (sólida) y resto (líquida)). Además, se analizó la influencia de la atmósfera, realizando oxidaciones con oxígeno e hidrólisis con nitrógeno.

Con todo ello se quiere desarrollar un proceso ventajoso respecto a lo que se ha venido implantando, tanto en el aspecto económico como operativo; además de buscar su aplicación en la industria alimentaria de manera innovadora.



## 2. CONSIDERACIONES

### 2.1. PROCESO KRAFT

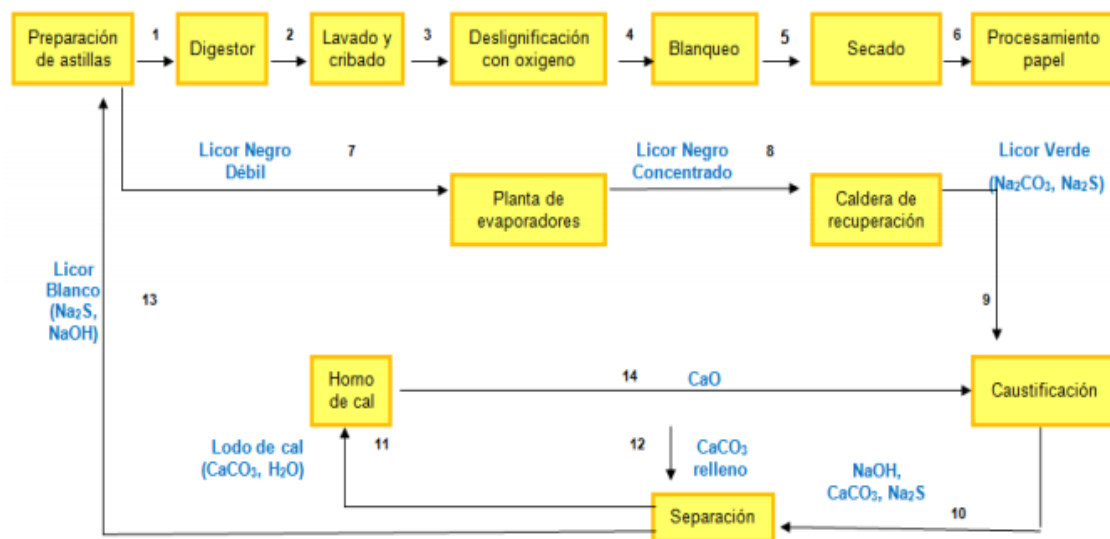
Existen varios procesos para fabricar pasta de papel, pero el más utilizado es el proceso de fabricación de pasta al sulfato o Kraft. Ello es debido a que se obtiene un producto con excelentes propiedades y se puede aplicar a cualquier tipo de madera (*Resumen Ejecutivo...*, 2018).

Este proceso se puede dividir en seis etapas (Piedralba *et al.*, 2014):

1. Preparación de la madera: es independiente del proceso de fabricación implantado. La materia prima, en forma de troncos y astillas, es descortezada, lavada y astillada. Seguidamente, las astillas se clasifican y homogenizan.
2. Fabricación de la pasta: se basa en separar las fibras de celulosa de la lignina mediante una etapa de cocción. Para ello, se utiliza un licor de cocción alcalino formado por hidróxido de sodio y sulfuro de sodio, conocido como licor blanco. Antes de mezclar en el digestor este líquido con las astillas, estas se impregnan de vapor. Tras este proceso, la pasta y el licor resultante, llamado licor negro, se separan en lavadores.
3. Blanqueamiento: se añaden productos químicos, combinados en función del uso al que se destina la pasta, para eliminar el color no deseado que aporta la lignina residual. Estos se eliminan en los lavadores y se recogen las corrientes, bien para reutilizarlas como agua de lavado o bien para tratarlas.
4. Recuperación química: los químicos gastados en las etapas anteriores deben recuperarse para que el proceso sea rentable y se reduzca su impacto ambiental. El licor de cocción se concentra en evaporadores de múltiples efectos y se pulveriza en la caldera. Aquí los compuestos orgánicos se queman y el sulfato de sodio se reduce a sulfuro de sodio. Además, su alto contenido en energía se almacena en forma de vapor para su reutilización. Por otro lado, el producto fundido se disuelve, obteniéndose el licor verde. Este se decanta y se lleva a la zona de caustificación, donde se trata hasta volver a tener licor blanco, el cual se recircula al digestor.
5. Secado de pasta: en caso de no producir en la misma planta el papel, la pasta se seca y se empaca.

6. Fabricación de papel: esta 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. Posteriormente, se lleva a cabo la transformación de la pasta en papel, que es similar en todos los casos. Esta se tamiza, se refina si es necesario y se suspende. A continuación, se prensa y se seca, almacenándose finalmente. Es necesario un drenaje para retirar las aguas blancas obtenidas durante el prensado.

El diagrama de flujo del proceso se muestra a continuación (Fig. 2):



**Fig. 2.** Diagrama de flujo del proceso Kraft (Piedralba *et al.*, 2014).

Este proceso genera problemas medioambientales debido a los vertidos de aguas residuales, las emisiones atmosféricas, el consumo de energía y los residuos. En cuanto a las aguas residuales, contienen sustancias orgánicas, metales, nutrientes y compuestos organoclorados, pudiendo ser tóxicas para los organismos acuáticos y provocar eutrofización. En cuanto a las emisiones, pueden provocar problemas de coloraciones y olores; así como contaminación atmosférica. Por ello, es necesario implementar medidas para reducir estos peligros (*Resumen Ejecutivo...*, 2018).

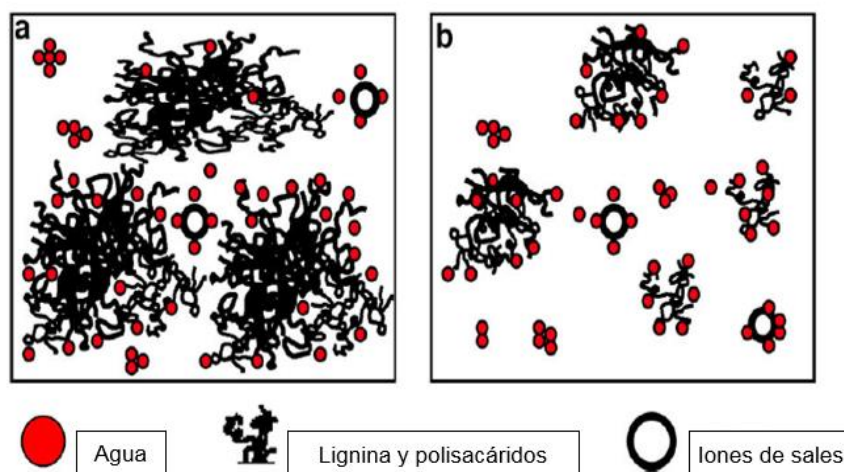
## 2.2. LICOR NEGRO

De manera general, el licor negro es una solución acuosa compleja de materiales tanto orgánicos como inorgánicos. Durante el proceso de cocción, la lignina se fragmenta y los carbohidratos se disuelven y son convertidos a ácidos de bajo peso molecular; en

cambio, la hemicelulosa no se degrada (Cardoso *et al.*, 2009). Estos compuestos junto con otros componentes de la materia prima y con los químicos añadidos conforman esta mezcla de ácidos grasos, resinas, fenoles, terpenos, compuestos de azufre y otros (Garg *et al.*, 2007). De hecho, su color oscuro característico se debe concretamente a su contenido en quinonas, grupos carboxílicos, radicales de hidroperóxido y grupos fenólicos (Ortiz, 2009). Aunque si se diluye, en función del factor, su color varía desde marrón oscuro hasta amarillo pálido pasando por tonos granates (González *et al.*, 2009).

Otras características fisicoquímicas que posee son un pH superior a 11, una carga orgánica (DQO) superior a 70 g/L, siendo lentamente biodegradable, y un porcentaje elevado de sólidos suspendidos (en torno al 15% (Expósito, 2008)) (Ortiz, 2009). Además, tiene tendencia a producir espumas por las propiedades anfifílicas, tensioactivas y estabilizadoras de sistemas dispersos de la lignina (González *et al.*, 2009).

En cuanto a sus propiedades reológicas, estas se ven influenciadas por su contenido en lignina y polisacáridos. Presenta mayor viscosidad para mayores concentraciones de estos compuestos porque así se encuentran estructurados en forma amorfa y voluminosa; en cambio, en poca cantidad se compactan en una estructura molecular esférica (Fig. 3). Aunque esta conformación se ve también afectada por el pH del medio, por lo que afecta al comportamiento del licor (Cardoso *et al.*, 2009).



**Fig. 3.** Estructura esquemática del licor negro: a) estructura voluminosa, b) estructura compacta (Cardoso *et al.*, 2009).

Por todas estas propiedades es tóxico, pero si se vierte se diluye, por lo que el mayor problema para el medio es su contenido orgánico y su pH. Estos elevados valores afectan al equilibrio biológico, proliferando los microorganismos de forma exponencial y disminuyendo el oxígeno disuelto en el agua (Ortiz, 2009).

## **2.3. ALTERNATIVA AL PROCESO DE COMBUSTIÓN**

Como ya se ha comentado, el proceso de recuperación del licor negro implantado en casi todas las fábricas a nivel industrial tiene desventajas que puede hacer que no sea competitivo frente a nuevos métodos.

La elevada presencia de sólidos suspendidos en el licor negro, tanto inertes como no procesados (potasio, calcio, aluminio, cloro, siliconas e iones de hierro) no solo interviene en las propiedades de la solución, sino que dificulta el proceso y afecta a los equipos ya que producen incrustaciones en sus paredes y los corroen (Cardoso *et al.*, 2009). Además, la eficiencia del proceso también se ve mermada por su alto contenido en agua y la pérdida de energía del fundido (Expósito, 2008). Asimismo, la incineración tiene una mala imagen por sus posibles efectos negativos sobre el medio ambiente, como son la expulsión a la atmósfera de partículas y gases o que se produzca una combustión incompleta (Debellefontaine y Foussard, 2000).

Por esta razón, los tratamientos hidrotérmicos están cobrando relevancia por ser respetuosos con el medio ambiente y requerir temperaturas de operación más suaves; además de permitir obtener productos de interés industrial y comercial, como son fenoles, resinas, azúcares o ácidos (Expósito, 2008).

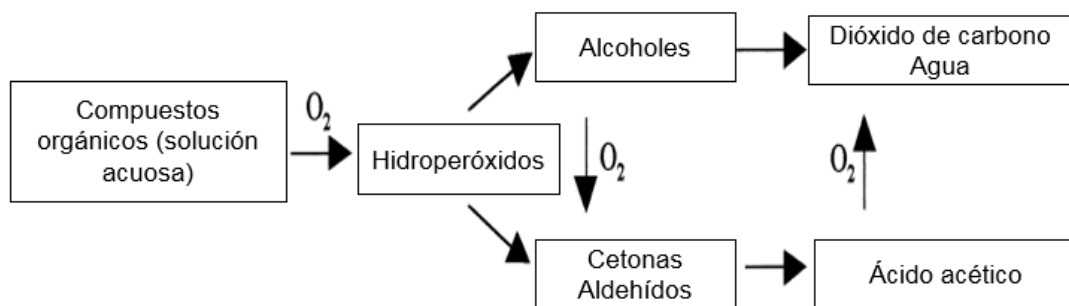
### **2.3.1. Oxidación húmeda**

Dentro de los tratamientos hidrotérmicos, destaca la oxidación húmeda para tratar aguas residuales orgánicas e incluso tóxicas. Esto permite eliminar los contaminantes sin pasarlos a otras formas dañinas, degradando hasta un 90-95% la materia orgánica que contienen. Además, se puede aprovechar la energía liberada por la reacción. Por otro lado, es un proceso cerrado cuyos gases contienen dióxido de carbono, compuestos orgánicos volátiles, monóxido de carbono, oxígeno en exceso y agua. Pero, como se tratan posteriormente antes de ser expulsados a la atmósfera, generan menos impacto en el entorno que los generados por combustión. Normalmente, el coste de operación es inferior a 95 €/m<sup>3</sup>, aunque requiere una inversión inicial de capital elevada (Debellefontaine y Foussard, 2000).

Este proceso consiste en oxidar con oxígeno molecular la fase líquida a altas temperaturas (entre 200 y 325 °C) y presiones (entre 50 y 175 bar). Estas condiciones de

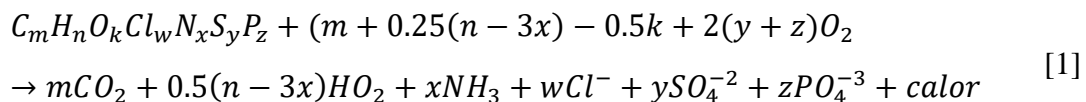
operación mejoran el contacto entre ambas fases: las altas temperaturas favorecen la conversión de la materia orgánica en dióxido de carbono y agua y las altas presiones evitan que la fase líquida cambie de estado de agregación y aumentan la solubilidad del oxígeno (Debellefontaine y Foussard, 2000).

Aunque el mecanismo por el que sucede la oxidación no está completamente entendido, hay uno propuesto que se ha aceptado (Muddassar *et al.*, 2015b). Así, se supone que sucede mediante un mecanismo de reacción en cadena (Fig. 4) donde destaca el papel del ácido acético, el cual es refractario y necesita las condiciones más extremas para convertirse en dióxido de carbono. Además, como la etapa limitante tiene una alta energía de activación (puede sobrepasar los 100 kJ/mol o 200 kJ/mol), cuanto mayor sea la temperatura, más se favorece. Por ello, a menores temperaturas de operación no todo pasa a dióxido de carbono y agua, sino que en la fase líquida se encuentran ácidos orgánicos, sobre todo ácido acético y también propiónico (Debellefontaine y Foussard, 2000).



**Fig. 4.** Simplificación del mecanismo de oxidación húmeda (Debellefontaine y Foussard, 2000).

Pero no solo se produce la oxidación del carbono orgánico, sino también de otros compuestos como son el nitrógeno, el fósforo, el cloro y el azufre (Debellefontaine y Foussard, 2000).



Siendo el calor próximo a 435 kJ por mol de oxígeno reaccionado.

Si se emplean catalizadores, tanto heterogéneos como homogéneos, se ha observado que las condiciones de operación pueden ser menos severas y el mecanismo seguido es similar al no catalizado (Debellefontaine y Foussard, 2000). Pero, aunque mejora el proceso, tiene ciertos inconvenientes. Uno de ellos es que se necesita añadir

una etapa de recuperación efectiva del catalizador. Otro es que puede causar problemas como la lixiviación de metales o la contaminación de la materia prima. Todo ello afecta al proceso aguas abajo (Muddassar *et al.*, 2015b).

A nivel industrial, es un proceso que ya ha sido implantado en distintas partes del mundo con el fin de recuperar los compuestos químicos involucrados en el proceso de fabricación de papel y para el tratamiento de lodos de las aguas residuales (Muddassar *et al.*, 2015b).

### **2.3.2. Oxidación parcial húmeda**

Como alternativa a la oxidación húmeda completa, se propone la oxidación parcial. Este proceso tiene como ventajas una reducción en los valores de las condiciones de operación y del flujo de oxidante; además de permitir la obtención de compuestos con valor añadido. Debido a esto, la operación es más económica y segura y hace que se necesite una inversión de capital menor, porque los materiales no tienen que ser tan resistentes. Por el contrario, está menos estudiada (Muddassar *et al.*, 2015b).

En este proceso, ciertos compuestos se oxidan completamente, pero otros solo parcialmente. Esto permite obtener en la disolución sales y ácidos orgánicos; así como otros productos provenientes de la descomposición de lignina y azúcares. Además, como el pH disminuye, se favorece la precipitación de parte de la lignina disuelta. Posteriormente, la solución resultante puede acidificarse para que las sales orgánicas pasen a los ácidos correspondientes o pueden descomponerse térmicamente para obtener acetona o gas combustible (Muddassar *et al.*, 2015b).

## **2.4. ÁCIDOS ORGÁNICOS**

Como se ha comentado, al oxidar parcialmente el licor negro se consiguen obtener diferentes ácidos orgánicos, que son productos de alto valor añadido y poseen múltiples aplicaciones.

Los ácidos carboxílicos se caracterizan por tener en su estructura uno o dos grupos funcionales carboxilo (-COOH) (Netto, 2011). Son intermedios de reacción o productos finales de los ciclos metabólicos de los organismos y su producción a nivel industrial se lleva a cabo mayoritariamente por métodos biológicos (García *et al.*, 2004). Todo ello les

confiere determinadas propiedades fisicoquímicas: son ácidos débiles en disolución acuosa, con pKa entre 4 y 5, tienen alto punto de ebullición, son sustancias polares, pueden formar puentes de hidrógeno (Netto, 2011), son solubles en disolventes menos polares y a medida que aumenta el número de átomos de carbono su solubilidad en agua disminuye (Cornejo, 2017). En cuanto a su reactividad, la mayor parte de reacciones se deben a la interacción con el grupo hidroxilo (-OH), bien por reemplazo de este grupo por otro o por pérdida del protón ( $H^+$ ) (Cornejo, 2017).

En cuanto a sus sales, son sólidos cristalinos no volátiles formados por aniones y cationes unidos por fuerzas electrostáticas elevadas, que solo pueden separarse con un disolvente muy polar (Cornejo, 2017).

Pero, además de todo lo mencionado anteriormente, estos compuestos tienen poder acidulante y amortiguador del pH, son agentes quelantes de iones metálicos, emulsificantes y afectan a las propiedades organolépticas. Estas propiedades son las que hacen que sean muy utilizados en la industria alimentaria, aunque la elección del ácido utilizado se hace atendiendo sobre todo a la solubilidad en agua. De todas ellas, la característica más explotada es la capacidad de acidificar y controlar el pH. Así, actúan como conservante porque a pH bajos se retarda el crecimiento de los microorganismos e incluso se pueden inactivar las enzimas. Este hecho permite que el tratamiento de esterilización sea menos agresivo. Además, en ciertos procesos se necesitan pH bajos; por ejemplo, en la elaboración de conservas y jaleas para dar la consistencia apropiada a los geles de pectina. También, por estas propiedades ácidas pueden actuar como saborizantes, ensalzando o potenciando el sabor. Otra característica importante es su capacidad quelante ya que los iones metálicos son catalizadores de reacciones que deterioran los alimentos, como decoloración, enranciamiento o pérdida de nutrientes. Además, tiene aplicación concreta en otros procesos; por ejemplo, cuando se trabaja con sangre, estos retrasan su coagulación (García *et al.*, 2004).

Por otro lado, las sales se usan para moderar sabores muy ácidos en las bebidas carbonatadas y regular el amargor en los edulcorantes artificiales. Además, son buenos emulsificantes, usados por ejemplo para la producción de queso fundido. También se usan como tamponadores en gelatinas y jaleas (García *et al.*, 2004).

Otras aplicaciones son: uso en plaguicidas y herbicidas y precursor de monómeros (Cornejo, 2017).

Aparte de esto, también pueden tomarse como suplementos alimenticios. Estos ácidos se producen de manera natural en el organismo y su déficit puede provocar problemas; además de poder ofrecer beneficios sobre la salud. Por ejemplo, el ácido málico es un componente esencial del Ciclo de Krebs, produciendo fatiga si se encuentra en niveles bajos, que tiene también propiedades beneficiosas (*Ácido málico y...*, 2016).

Pero estos compuestos también son utilizados en alimentación animal, concretamente, en cuatro campos (*Ácidos orgánicos en...*, 2015):

- Conservación de piensos: se suelen usar como antibacterianos, antifúngicos y acidificantes del pienso, sobre todo en las primeras edades. Los ácidos más utilizados como conservantes son el fórmico y el propiónico y como acidificantes, el acético, cítrico, láctico y fumárico. Además, también se están incorporando otros ácidos como el benzoico, el butírico, el sórbico y el málico. Entonces, para conseguir las características idóneas, se suele trabajar con mezclas de estos en determinadas proporciones (*Ácidos orgánicos y...*, 2018).
- Lucha contra microorganismos patógenos: además de ralentizar el crecimiento por la bajada de pH, las moléculas ácidas no disociadas pueden atravesar la membrana celular de las bacterias patógenas, como las salmonelas. En el exterior, las moléculas disociadas dañan la estructura proteica de la membrana, afectando a los procesos de transporte y a la presión osmótica. En el interior, la célula intenta regular su pH, debilitándose por el gasto energético. Además, estos inhiben a las enzimas responsables de la multiplicación del ADN, por lo que no se pueden reproducir. Por todo ello, la célula patógena acaba muriendo.
- Higienización del agua de los bebederos: los ácidos se añaden al agua para prevenir la formación de películas biológica.
- Efectos nutricionales: reducen el pH del tracto intestinal, tienen alta digestibilidad, poseen propiedades edulcorantes, reducen la formación de amonio en el estómago y mejoran la actividad de las enzimas exógenas (*Ácidos orgánicos y...*, 2018). También mejoran la digestibilidad de proteínas y fósforo, disminuyen la diarrea, mejoran la calidad de la cama e incrementan la ingesta de pienso.

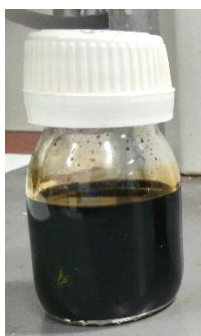


### 3. MATERIALES Y METODOLOGÍA

#### 3.1. MATERIAS PRIMAS

##### 3.1.1. Licor negro

El reactivo utilizado en este proyecto fue licor negro (Fig. 5) proveniente del proceso Kraft de la planta de celulosa de Navia (ENCE Navia), que utiliza como materia prima el eucalipto. Este se ha almacenado en garrafas dentro de la cámara frigorífica hasta el momento de la experimentación, manteniéndose entre 4 °C y 6 °C.



**Fig. 5.** Muestra de licor negro.

Durante el procedimiento experimental se han empleado distintos lotes, por lo que en la tabla I se presentan los valores medios obtenidos en la caracterización de estos:

**Tabla I.** Caracterización del licor negro.

<b>pH</b>	<b>DQO (g O<sub>2</sub>/L)</b>	<b>CN</b>	<b>TOC (g C/L)</b>
12.8 ± 0.1	140 ± 7	147 ± 7	59 ± 1

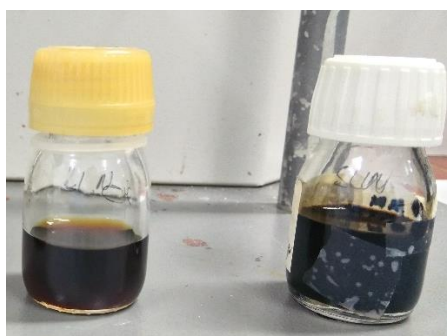
##### 3.1.2. Fracciones lignina y resto

Además de usar el licor negro directamente, también se ha experimentado con las dos fracciones que lo conforman: la lignina y la fracción resto. Para su separación, primero fue necesario bajar el pH a 3 para provocar la precipitación de la lignina, añadiendo una disolución de ácido sulfúrico 2 M lentamente para reducir la formación de espuma. A continuación, se centrifugó (para el caso de volúmenes superiores a 1 L en una centrífuga de la marca KUBOTA High Speed Refrigerated Centrifuge 6500 y para inferiores, en una HEAREUS MULTIFUGE X1 Centrifuge de Thermo Scientific (Fig. 6)) durante 20 min a una velocidad de 10 000 g. Hecho esto, se separó el líquido (fracción

resto) y la parte sólida (lignina) se resuspendió en agua hasta el volumen inicial. Para terminar, se llevaron ambas fracciones hasta el pH inicial (Fig. 7) añadiendo una disolución de hidróxido de sodio 4 M.



**Fig. 6.** Centrífuga de KUBOTA (izquierda) y centrífuga de Thermo Scientific (derecha).



**Fig. 7.** Muestra inicial de la fracción resto (izquierda) y la fracción lignina (derecha).

## 3.2. OXIDACIÓN PARCIAL HÚMEDA

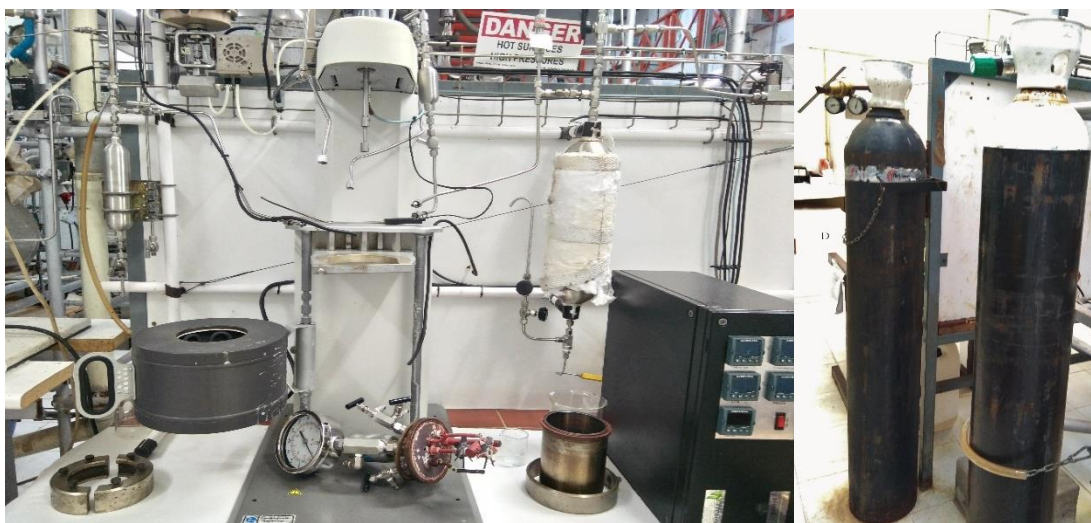
### 3.2.1. Equipo

Los experimentos de oxidación del licor negro y de las dos fracciones se llevaron a cabo en un reactor semicontinuo (Parr T316SS) de 1 L de capacidad, el cual por seguridad se cargó al 70%, y cuyo contenido es mezclado mediante un agitador de turbina de seis palas. También se puede calentar gracias a una manta calefactora. Como sistemas de seguridad posee una válvula de alivio y un disco de ruptura, que evitan que la presión supere los 120 bar. Además, está dotado con un regulador de flujo para la corriente de oxígeno o nitrógeno, un condensador a la salida de la toma de muestra, refrigeración con agua, sondas de temperatura y un manómetro. Esto permite controlar la presión y

temperatura del reactor, la temperatura del humidificador (que se fijó por precaución 5 °C superior a la del reactor), el caudal de gas y la velocidad del agitador.

Además, para realizar los experimentos se disponía de una botella de oxígeno y otra de nitrógeno. Para saturar de humedad dicha corriente gaseosa, antes de entrar al reactor se hizo pasar por un humidificador (también llenado al 70% por motivos de seguridad).

A continuación, se muestra el equipo (Fig. 8):



**Fig. 8.** Equipo para oxidación parcial húmeda (izquierda) y botellas de gas (derecha).

### 3.2.2. Modo de operación

El reactor se alimentó con 700 mL de muestra, se cerró y se unieron adecuadamente las conexiones. Una vez abierta la botella de gas comprimido y el agua de refrigeración, se fijaron las condiciones de operación (para todos los experimentos, 1800 mL/min de gas y 150 rpm de agitación, para poder ser comparable con otros experimentos realizados (Sibio, 2017)).

A partir de ahí, se realizaron experimentos de 210 minutos de duración, tomándose muestras en recipientes de cristal a los 15 min, 30 min, 60 min, 90 min, 120 min, 165 min y 210 min. Se escogió este tiempo de experimentación porque, según otros trabajos, a los 120 min se obtenían generalmente las mayores concentraciones de ácidos (Sibio, 2017). Aproximadamente, la primera hora y media se corresponde con el calentamiento y presurización del reactor hasta las condiciones de operación, momento a partir del cual los parámetros se mantienen constantes.

### 3.3. MÉTODOS DE ANÁLISIS

A continuación, se explican los distintos análisis que se han realizado tanto a las muestras iniciales como a las tomadas a lo largo de la experimentación.

#### 3.3.1. pH

El pH se ha medido con un pH-metro BASIC 20 de CRISON (Fig. 9), calibrado diariamente.



**Fig. 9.** pH-metro BASIC 20 de CRISON.

#### 3.3.2. 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 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 (Fig. 10).



**Fig. 10.** Digestor (izquierda) y espectrofotómetro HACH (derecha).

Para preparar la disolución A, se diluyó una solución de 60 g/L  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  en ácido sulfúrico con ácido sulfúrico 98% hasta 6.6 g/L. Para preparar la disolución B se necesitó una disolución de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{HgSO}_4$  sólido y disolución A. También fue preciso elaborar una recta de calibrado, utilizando como patrón ftalato de potasio, para concentraciones hasta 900 ppm  $\text{O}_2$  (en el apéndice, [Fig. A.1](#)).

### 3.3.3. Número de color (CN)

Para calcular el número de color se obtuvo primeramente el espectro de absorbancia de las muestras en el intervalo de 190 nm a 1100 nm con el espectrofotómetro T80 UV/VIS de PG Instruments Ltd y utilizando una celda de cuarzo (Fig. 11).



**Fig. 11.** Espectrofotómetro T80 UV/VIS.

Posteriormente, con las absorbancias obtenidas a 436 nm, 525 nm y 620 nm se calculó el número de color a través de la ecuación siguiente:

$$CN = \frac{ABS_{436}^2 + ABS_{525}^2 ABS_{620}^2}{ABS_{436} + ABS_{525} + ABS_{620}} \quad [2]$$

### 3.3.4. 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 (Fig. 12). Para realizar los análisis fueron necesarias disoluciones de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> al 25% y de HCl 2 N y agua milliQ.



**Fig. 12.** Analizador TOC-V CSH.

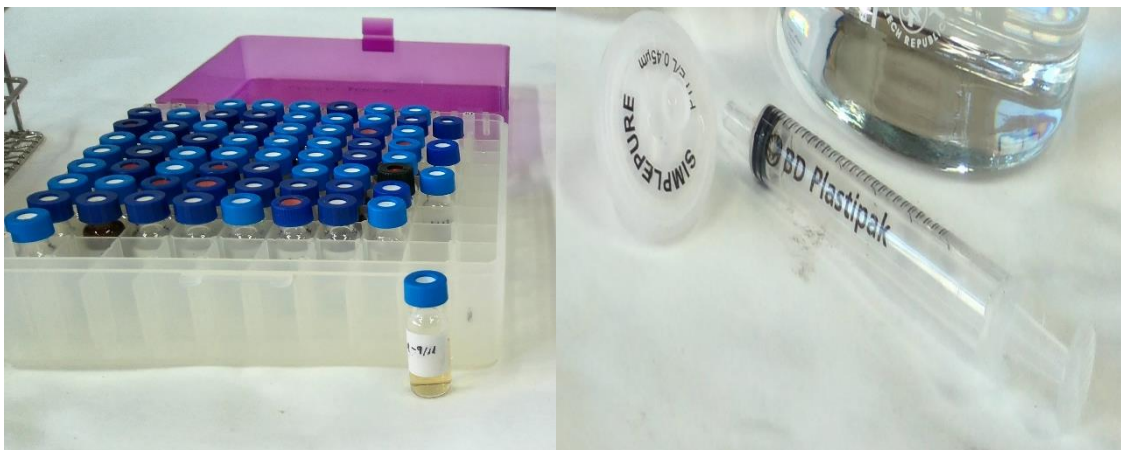
### 3.3.5. Ácidos orgánicos

Las concentraciones de los ácidos orgánicos se calcularon mediante cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC) con el equipo de Agilent Technologies 1200 Series (Fig. 13). La columna utilizada fue ICsep ICE-ION-300 de Transgenomic, la cual permite analizar azúcares y ácidos orgánicos por exclusión iónica.



**Fig. 13.** Módulos del equipo de Agilent Technologies 1200 Series HPLC.

La fase móvil fue una disolución de ácido sulfúrico 0.45 mM (con agua milliQ) a pH=3.2-3.3 filtrada (0.45  $\mu$ m) y sonicada. Las muestras diluidas con agua milliQ también se filtraron y se introdujeron en viales de vidrio (Fig. 14).



**Fig. 14.** Kit de preparación de muestras para HPLC.

Los parámetros fijados fueron: flujo de la fase móvil de 0.3 mL/min, temperatura de la columna de 75 °C y 45 minutos de cromatograma.

Se hicieron calibrados para determinados ácidos orgánicos, los cuales por estudios anteriores se sabía que estaban presentes (Sibio, 2017), para poder identificarlos (con los tiempos de retención, tabla II) y cuantificarlos (con las rectas de calibrado área-concentración, en el apéndice, [Fig. A.2. hasta Fig. A.7.](#)).

**Tabla II.** Tiempo de retención de los ácidos orgánicos obtenidos.

<b>Ácido orgánico</b>	<b>Tiempo de retención (min)</b>
Oxálico	11.5
Málico	20.5
Láctico	27.7
Fórmico	29.1
Acético	34.1
Propiónico	40.1

Hay que tener en cuenta que los patrones son puros, por lo que los tiempos de retención de las muestras, al estar mezclados, pueden variar ligeramente.



## 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES

### 4.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS

El proceso de separación también se ha hecho repetidas veces y con distintos lotes, por lo que los datos que a continuación se incluyen en la tabla III son valores medios de las distintas fracciones:

**Tabla III.** Caracterización de las fracciones del licor negro.

Fracción	DQO (g O <sub>2</sub> /L)	CN	TOC (g C/L)
Lignina	94 ± 4	64 ± 10	40 ± 2
Resto	37 ± 6	12 ± 3	18 ± 1
Suma (Lignina + Resto)	131 ± 10	-----	58 ± 3
Licor negro	140 ± 7	147 ± 7	59 ± 1

Además, también se han analizado los ácidos presentes inicialmente. Por ello, en la tabla IV se exponen los valores medios tanto para las fracciones como para el licor negro.

**Tabla IV.** Caracterización de los ácidos orgánicos en las materias primas.

Fracción	C. Oxálico (g/L)	C. Málico (g/L)	C. Láctico (g/L)	C. Fórmico (g/L)	C. Acético (g/L)	C. Propiónico (g/L)
Lignina	34 ± 8	0.49 ± 0.07	2.4 ± 0.2	1.0 ± 0.1	2.38 ± 0.05	2.4 ± 0.9
Resto	50 ± 20	0.61 ± 0.09	7.1 ± 0.5	1.9 ± 0.3	6.4 ± 0.4	1.7 ± 0.4
Suma (Lignina + Resto)	80 ± 30	1.1 ± 0.2	9.5 ± 0.7	2.9 ± 0.4	8.8 ± 0.5	4 ± 1
Licor negro	62.6 ± 0.8	0.6 ± 0.3	9 ± 1	2.3 ± 0.3	8.2 ± 0.8	4.2 ± 0.1

En el caso del número de color, por la forma de la ecuación, la suma no tiene por qué dar el del licor negro. Para el resto de los parámetros se comprueba que sí se obtiene el total.

## 4.2. OXIDACIÓN DE LICOR NEGRO

La oxidación del licor negro se lleva a cabo en atmósfera oxidante utilizando oxígeno como gas.

### 4.2.1. Condiciones de referencia

Se comenzó llevando a cabo un experimento en las condiciones de referencia seleccionadas, para que sirva como base a la hora de discutir el efecto de las principales variables de operación. Como condiciones de operación de referencia se tomaron 70 bar y 190 °C con pH sin ajustar ( $pH_o = 12.8 \pm 0.1$ ) porque, según lo obtenido en proyectos anteriores a este, se determinaron que eran favorables para la formación de ácidos orgánicos. Además, no se usa catalizador porque no mejora el rendimiento de estos (Sibio, 2017).

Es conveniente indicar que, a partir de ahora, debido al exceso de datos solo se recogerán en la memoria las gráficas correspondientes a los ácidos por ser los productos de interés. El resto (pH, CN, DQO y TOC) se presentarán en el apéndice.

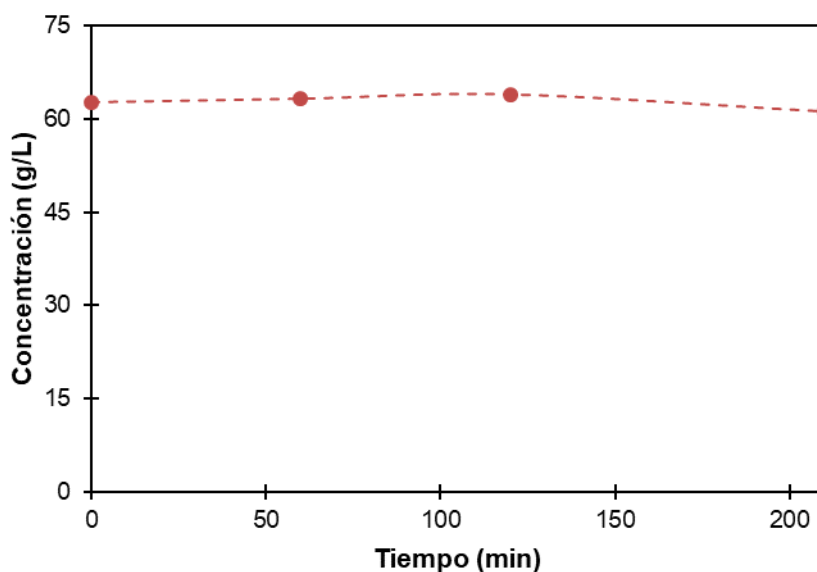
Al analizar las muestras se observó que el pH (en el apéndice, [Fig. A.8.](#)) disminuye a lo largo del tiempo de reacción. Esta bajada de pH se relaciona con el aumento de concentración de intermedios ácidos, sobre todo entre los 30 y 90 min. Esto indica que los compuestos orgánicos y los azúcares se oxidan en ácidos carboxílicos de cadena corta y dióxido de carbono, consumiendo álcalis (Muddassar *et al.*, 2015a). A partir de ahí, el descenso se hace menos severo y, finalmente, alcanza valores en torno a pH=8. Una de las razones es que algunos de estos ácidos, como el ácido acético, resisten más la oxidación (Muddassar, 2016).

En cuanto a la evolución del número de color (en el apéndice, [Fig. A.9.](#)), los resultados demuestran la formación de compuestos intermedios coloreados (quinonas y grupos carboxílicos, entre otros (Ortiz, 2009)), obteniéndose un máximo a los 120 min.

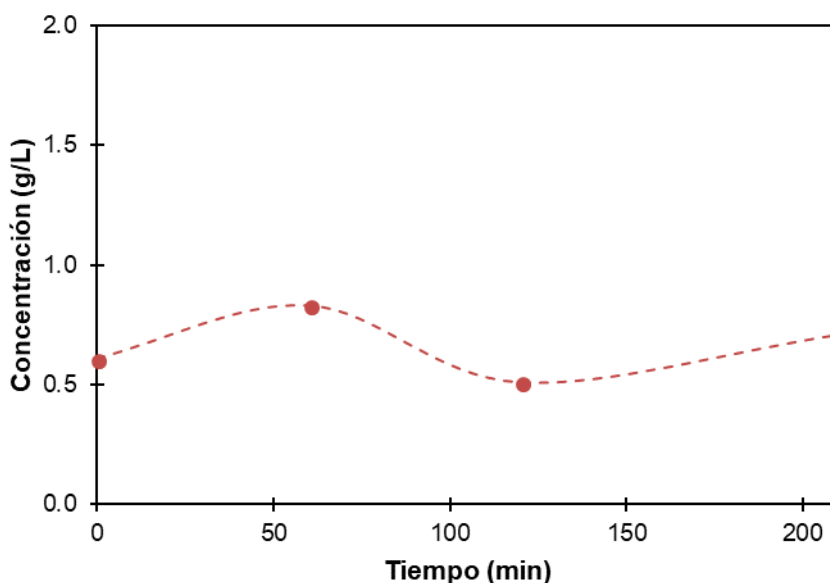
Respecto a la carga orgánica (en el apéndice, [Fig. A.10.](#)) y el carbono orgánico total (en el apéndice, [Fig. A.11.](#)) siguen la misma tendencia. Según transcurre el tiempo de reacción, la materia biodegradable se oxida y esto se traduce en una disminución continua. Además, el carbono orgánico según transcurre la reacción se convierte en

carbono inorgánico, que permanece bien disuelto como bicarbonato o dióxido de carbono o bien se escapa en forma de gas (Muddassar *et al.*, 2015b).

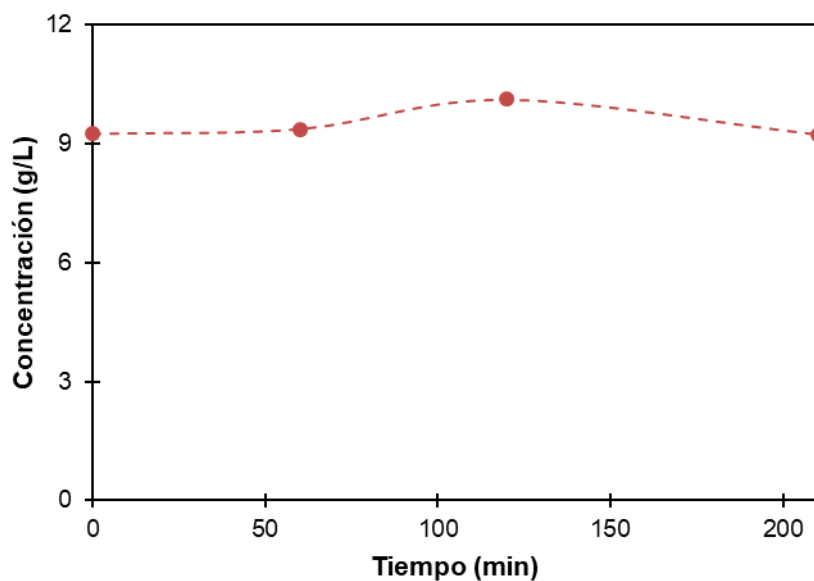
Según los cromatogramas obtenidos por HPLC, se corroboró que los ácidos presentes en las distintas muestras de licor negro son: ácido oxálico (Fig. 15), ácido málico (Fig. 16), ácido láctico (Fig. 17), ácido fórmico (Fig. 18), ácido acético (Fig. 19) y ácido propiónico (Fig. 20), en orden de elución.



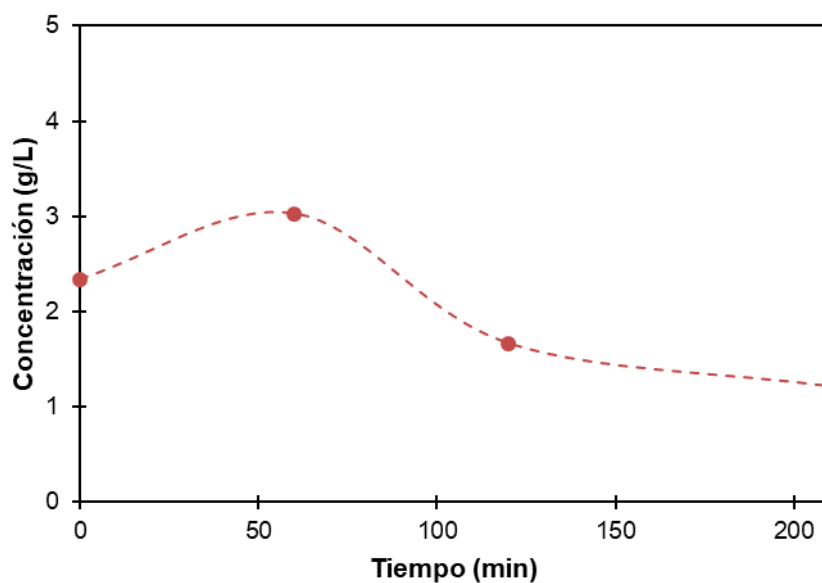
**Fig. 15.** Variación de la concentración de ácido oxálico ( $C_o = 62.6 \pm 0.8$  g/L) durante la oxidación del licor negro a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar.



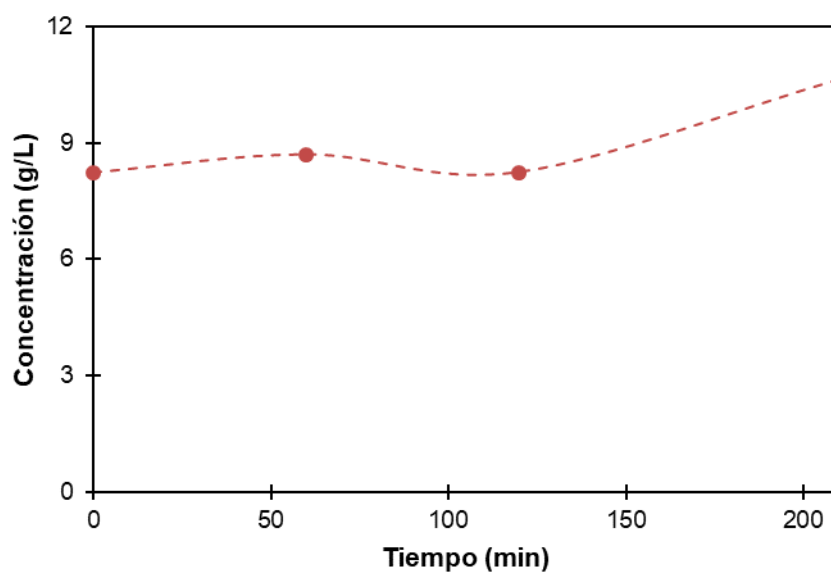
**Fig. 16.** Variación de la concentración de ácido málico ( $C_o = 0.6 \pm 0.3$  g/L) durante la oxidación del licor negro a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar.



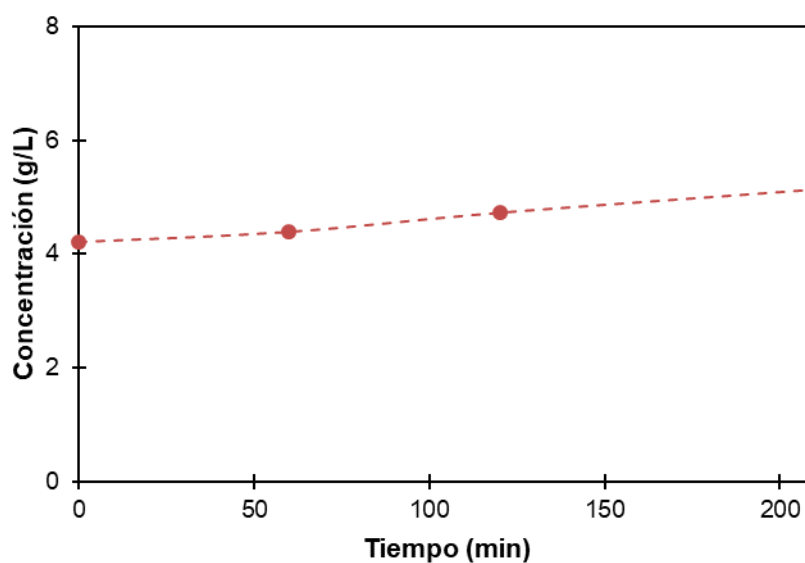
**Fig. 17.** Variación de la concentración de ácido láctico ( $C_0 = 9 \pm 1$  g/L) durante la oxidación del licor negro a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar.



**Fig. 18.** Variación de la concentración de ácido fórmico ( $C_0 = 2.3 \pm 0.3$  g/L) durante la oxidación del licor negro a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar.



**Fig. 19.** Variación de la concentración de ácido acético ( $C_0 = 8.2 \pm 0.8$  g/L) durante la oxidación del licor negro a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar.



**Fig. 20.** Variación de la concentración de ácido propiónico ( $C_0 = 4.2 \pm 0.1$  g/L) durante la oxidación del licor negro a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar.

Se puede observar cómo el ácido oxálico es el que se encuentra en mayor proporción, manteniéndose constante durante la oxidación; en cambio, el que apenas está presente es el ácido málico. De manera general, entre los 60 y 120 min se encuentran los máximos de concentración, lo que se corresponde con la bajada del pH y los valores más altos del número de color. Aunque el ácido acético parece aumentar al final de la reacción y, como excepción, el ácido propiónico presenta una tendencia creciente durante todo el proceso.

#### 4.2.2. Efecto de la presión

Para analizar el efecto de la presión, se mantuvo la temperatura en 190 °C y se experimentó con presiones de 55 bar y 85 bar, las cuales se comparan a continuación con la de referencia (70 bar).

En cuanto al pH (en el apéndice, [Fig. A.12.](#)), este desciende de manera más acusada a presiones elevadas. Por ejemplo, el valor de pH tras 3 h es de aproximadamente 9 y 8 para la oxidación a 55 y 85 bar, respectivamente.

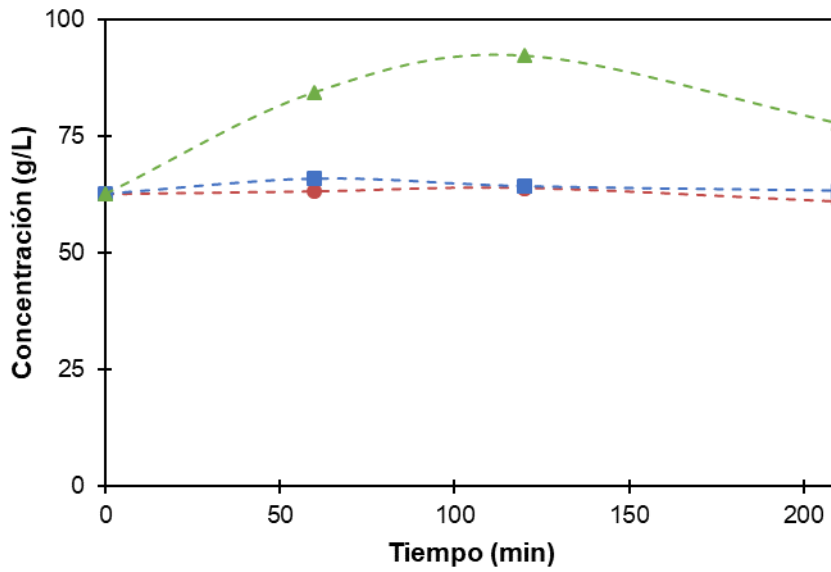
Respecto al número de color (en el apéndice, [Fig. A.13.](#)), los datos parecen indicar que mayores concentraciones de oxígeno disuelto aceleran la velocidad de descomposición de estos compuestos generadores de color frente a la de su formación, lo que se manifiesta en una relación CN/CNo de 0.36 para 85 bar al final del tiempo de experimentación, frente al 0.83 obtenido operando a 70 bar.

Según la evolución de la DQO (en el apéndice, [Fig. A.14.](#)), la presión parece comenzar a afectar solo en la etapa final de reacción para presiones superiores a la de referencia, observándose que la relación final DQO/DQO<sub>0</sub> a 70 bar es 0.53 y a 85 bar, 0.46.

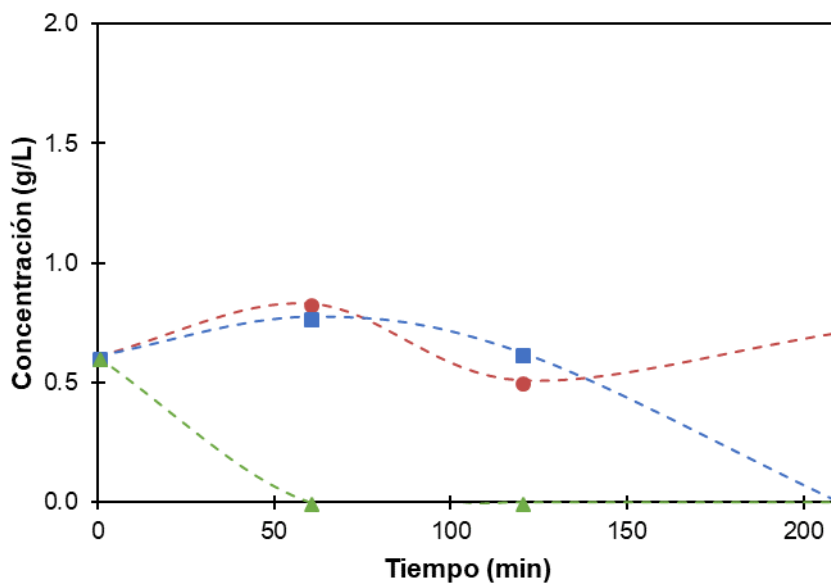
El mismo resultado ocurre si se analiza el carbono orgánico total (en el apéndice, [Fig. A.15.](#)). Para el tiempo final, la relación obtenida es 0.51 y 0.44 respectivamente.

Todo ello concuerda con lo expuesto en otros estudios sobre el mismo tema: a mayor presión parcial de oxígeno, mayor es la reducción de estos parámetros (Mudassar, 2016).

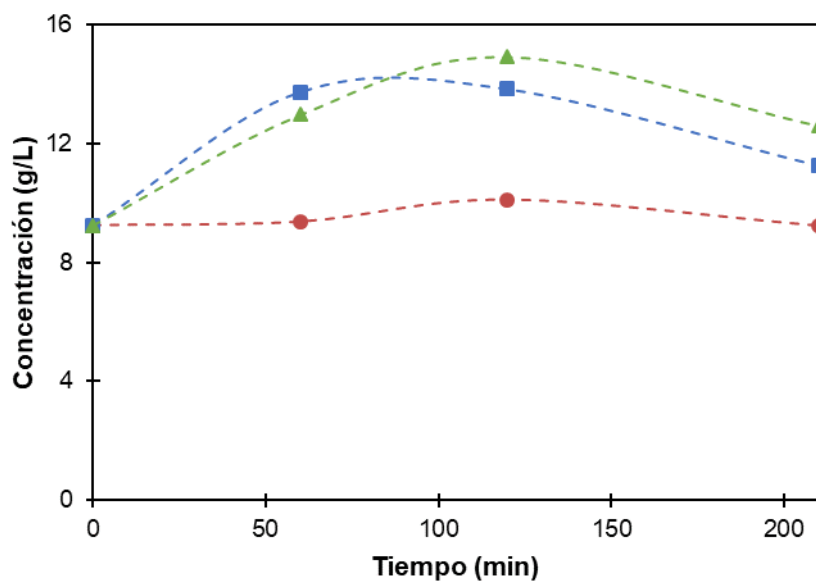
A continuación, se muestra el efecto que ejerce la presión sobre los ácidos (Fig. 21 a Fig. 26).



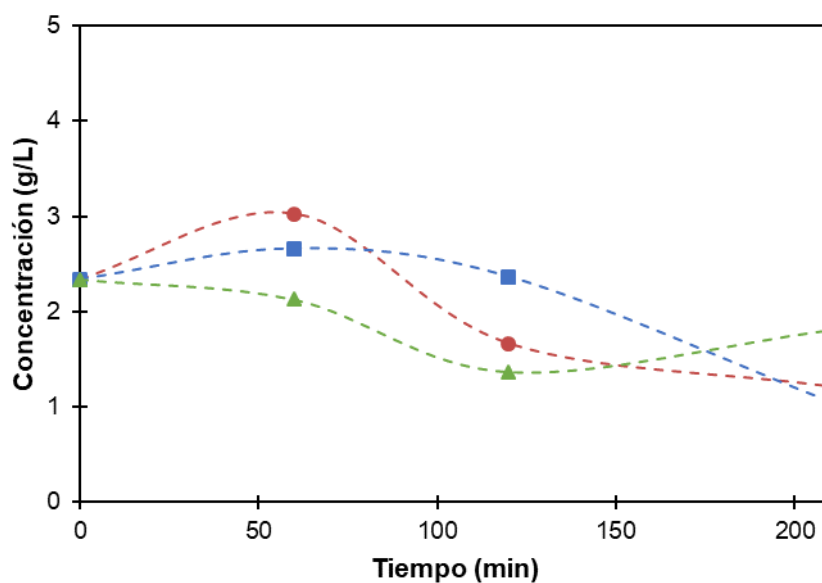
**Fig. 21.** Efecto de la presión en la concentración de ácido oxálico ( $C_o = 62.6 \pm 0.8$  g/L) al oxidar licor negro a 190 °C y pH sin ajustar a 55 bar (cuadrado azul), 70 bar (círculo rojo) y 85 bar (triángulo verde).



**Fig. 22.** Efecto de la presión en la concentración de ácido málico ( $C_o = 0.6 \pm 0.3$  g/L) al oxidar licor negro a 190 °C y pH sin ajustar a 55 bar (cuadrado azul), 70 bar (círculo rojo) y 85 bar (triángulo verde).

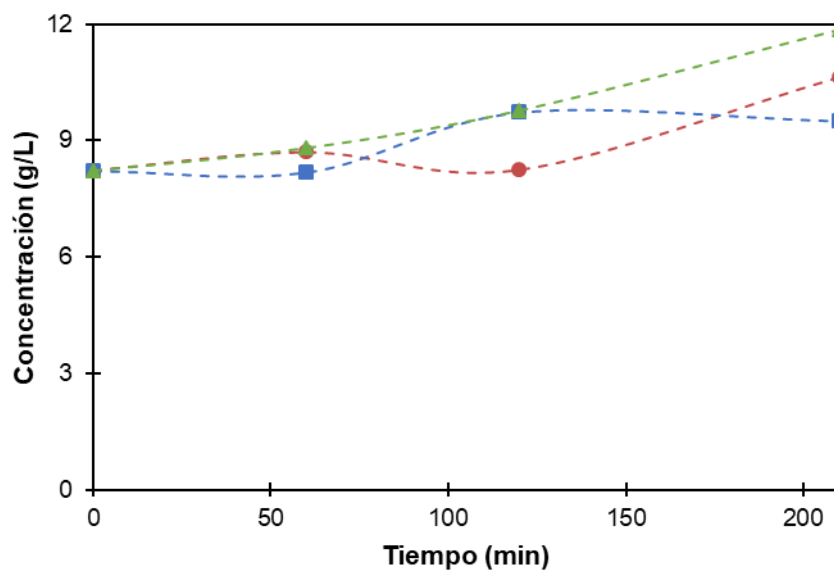


**Fig. 23.** Efecto de la presión en la concentración de ácido láctico ( $C_0 = 9 \pm 1$  g/L) al oxidar licor negro a 190 °C y pH sin ajustar a 55 bar (cuadrado azul), 70 bar (círculo rojo) y 85 bar (triángulo verde).

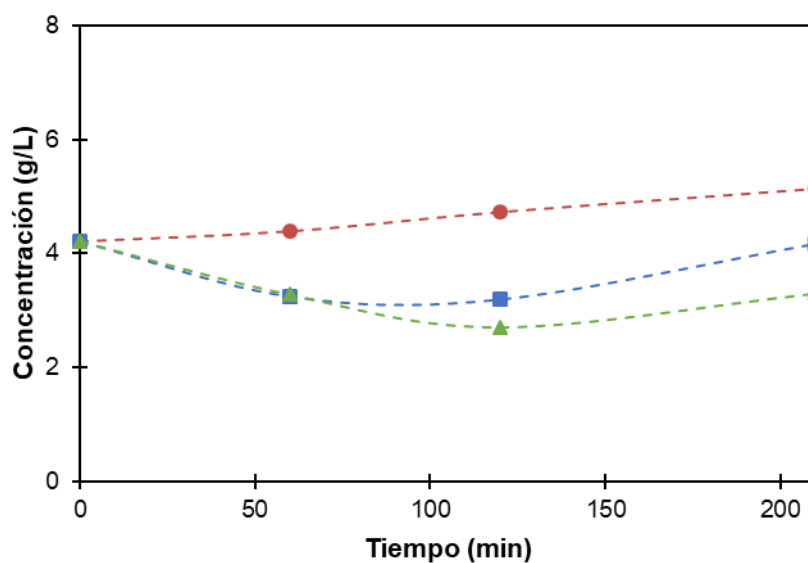


**Fig. 24.** Efecto de la presión en la concentración de ácido fórmico ( $C_0 = 2.3 \pm 0.3$  g/L) al oxidar licor negro a 190 °C y pH sin ajustar a 55 bar (cuadrado azul), 70 bar (círculo rojo) y 85 bar (triángulo verde).





**Fig. 25.** Efecto de la presión en la concentración de ácido acético ( $C_0 = 8.2 \pm 0.8$  g/L) al oxidar licor negro a 190 °C y pH sin ajustar a 55 bar (cuadrado azul), 70 bar (círculo rojo) y 85 bar (triángulo verde).



**Fig. 26.** Efecto de la presión en la concentración de ácido propiónico ( $C_0 = 4.2 \pm 0.1$  g/L) al oxidar licor negro a 190 °C y pH sin ajustar a 55 bar (cuadrado azul), 70 bar (círculo rojo) y 85 bar (triángulo verde).

Como se puede observar, la presión produce distintos efectos para cada ácido. Además, algunos de ellos muestran máximos de concentración; mientras que otros tienen una tendencia creciente. Una posible explicación para este efecto se relaciona con la reducción de pH y la consiguiente formación de ácidos de cadena corta. Al principio, se

promueve el aumento de concentración de todos los ácidos, pero según transcurre la oxidación, los de cadena más larga se van descomponiendo en otros de cadena más corta.

Por ello, si se quisiera favorecer la concentración de uno de ellos, habría que elegir las condiciones más favorecedoras para cada caso concreto. Pero, de manera general, la presión de operación que permite obtener una mezcla aceptable de todos ellos es 70 bar. Dicha presión es la mejor para la obtención de ácido málico (con el resto de presiones acaba descomponiéndose) y ácido propiónico (con el resto disminuye), aunque se produce menos ácido oxálico y ácido láctico. Para los ácidos fórmico y acético la presión no tiene apenas influencia.

En la tabla V se recogen los valores iniciales y finales de los parámetros anteriores para resumir el efecto de la presión:

**Tabla V.** Resumen del efecto de la presión en la oxidación del licor negro.

<b>Parámetros</b>	<b>Inicial</b>	<b>190 °C, 55 bar, 210 min</b>	<b>190 °C, 70 bar, 210 min</b>	<b>190 °C, 85 bar, 210 min</b>
pH	12.8	8.4	7.8	7.8
CN	146.9	140.2	122.4	52.33
TOC	58.6	31.1	29.7	26.0
DQO	139.8	78.3	74.3	64.7
Ácidos (% DQOo)	26.8	28.7	29.2	32.5
Ácidos (% DQO)		51.2	54.9	70.31

Entonces, escogida esta presión, a partir de ahora solo se analizará el efecto de la temperatura.

#### **4.2.3. Efecto de la temperatura**

De la misma forma, se experimentó con diferentes temperaturas (170 °C y 210 °C) para compararlas con la de referencia (190 °C), manteniendo la presión a 70 bar y con pH sin ajustar ( $pH_o = 12.8 \pm 0.1$ ).

Los resultados obtenidos para el pH (en el apéndice, [Fig. A.16.](#)) muestran una diferencia al final de la reacción ya que, a la mayor temperatura, se aprecia un aumento

de este debido a una mayor oxidación, quedando los ácidos refractarios. Para este último punto, la diferencia es de casi una unidad de pH.

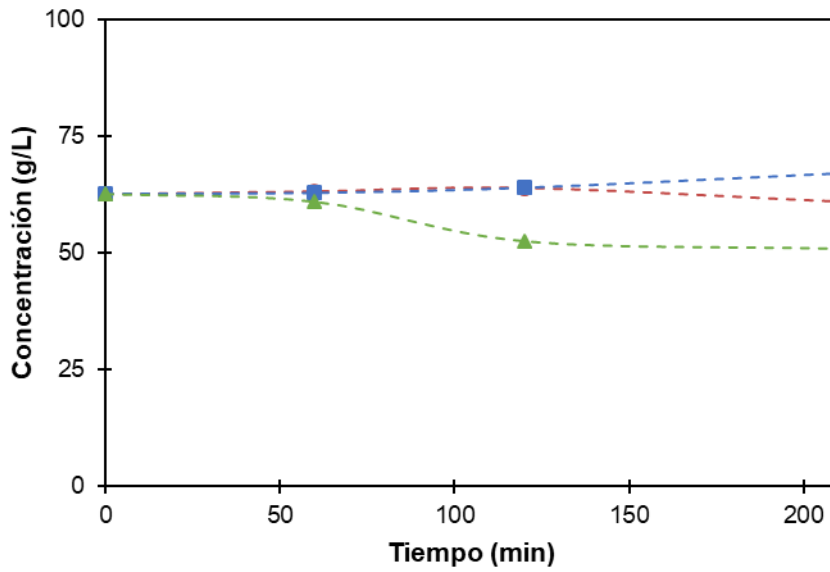
En el número de color (en el apéndice, [Fig. A.17.](#)), se puede apreciar solo un aumento a 190 °C. Para el resto de las temperaturas se mantiene un perfil plano que termina cayendo, sobre todo, a 210 °C. Así, al final de la reacción se obtienen valores de CN/CNo de 0.71, 0.83 y 0.44 a 170 °C, 190 °C y 210 °C respectivamente. Como las reacciones se ven beneficiadas al aumentar la temperatura, esto posiblemente haga que se registre una mayor formación de compuestos coloreados a 190 °C respecto a 170 °C. Pero a 210 °C, podría verse más acelerada la descomposición que la formación. Esto explicaría la tendencia obtenida.

Para la demanda química de oxígeno (en el apéndice, [Fig. A.18.](#)) el efecto que se observa es una acusada reducción a 210 °C. Sin embargo, a 170 °C no se aprecia diferencia. Por ejemplo, para el punto final las relaciones son 0.59, 0.53 y 0.41 a 170 °C, 190 °C y 210 °C, respectivamente.

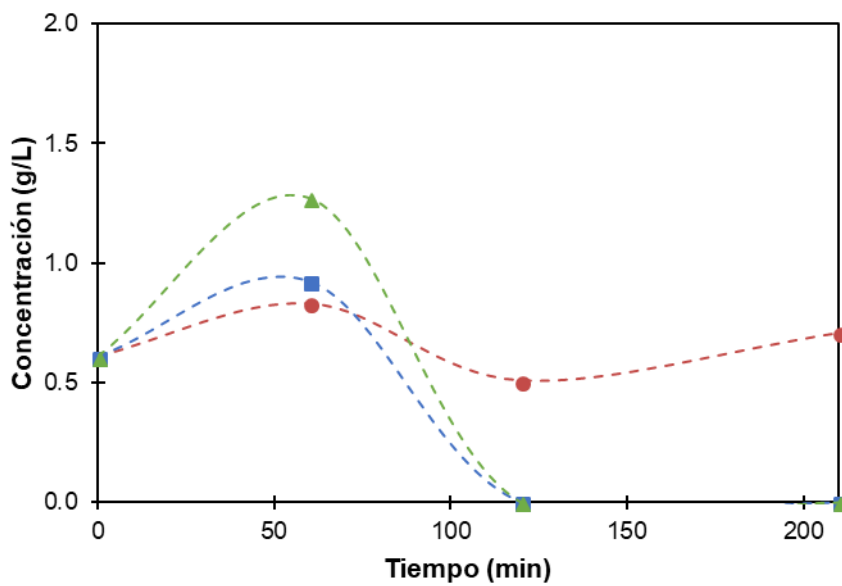
La misma tendencia se observa para el carbono orgánico total (en el apéndice, [Fig. A.19.](#)), aunque en este caso se observa una mayor diferencia entre 170 °C y la referencia. Aquí, las relaciones a 210 min son 0.69, 0.55 y 0.47.

Así, de la misma manera que para el efecto de la presión, también en estudios similares se ha concluido que, a mayor temperatura, mayor reducción (Muddassar, 2016).

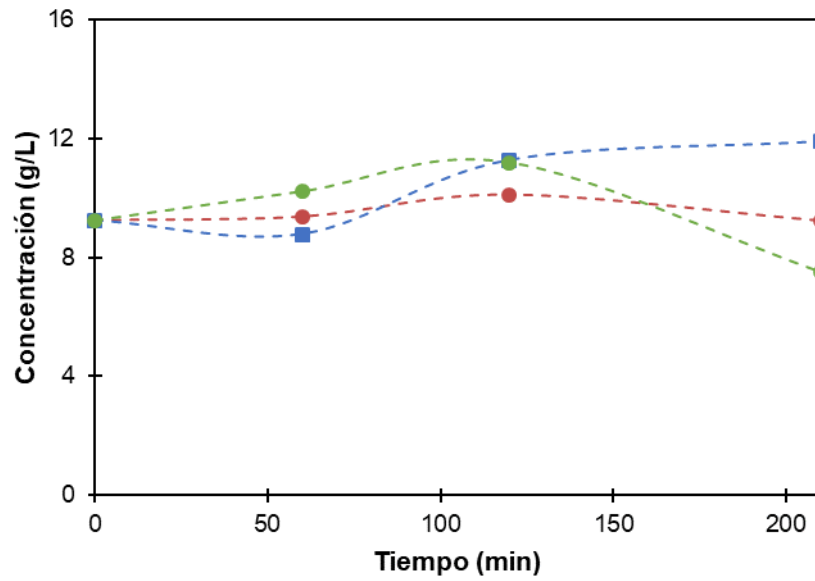
Centrándose ahora en el efecto de la temperatura sobre los distintos ácidos (Fig. 27 a Fig. 32):



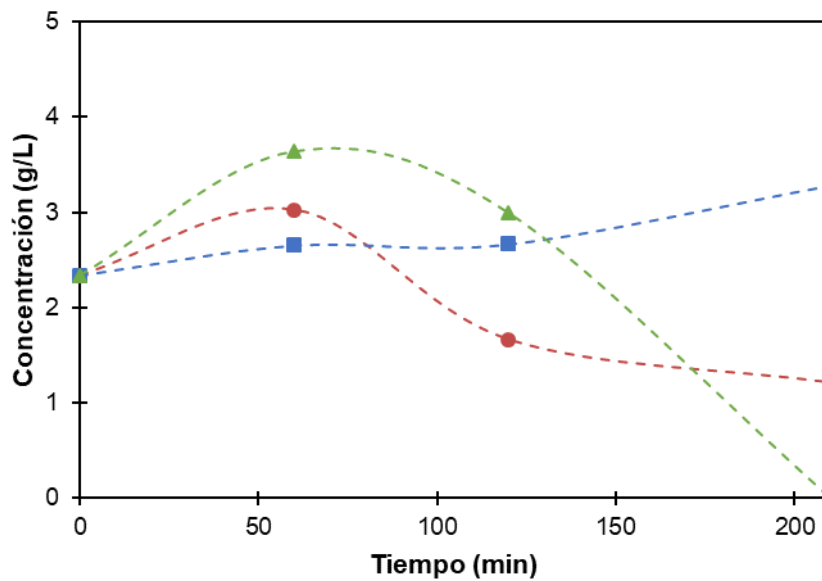
**Fig. 27.** Efecto de la temperatura en la concentración de ácido oxálico ( $C_o = 62.6 \pm 0.8$  g/L) al oxidar licor negro a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo) y 210 °C (triángulo verde).



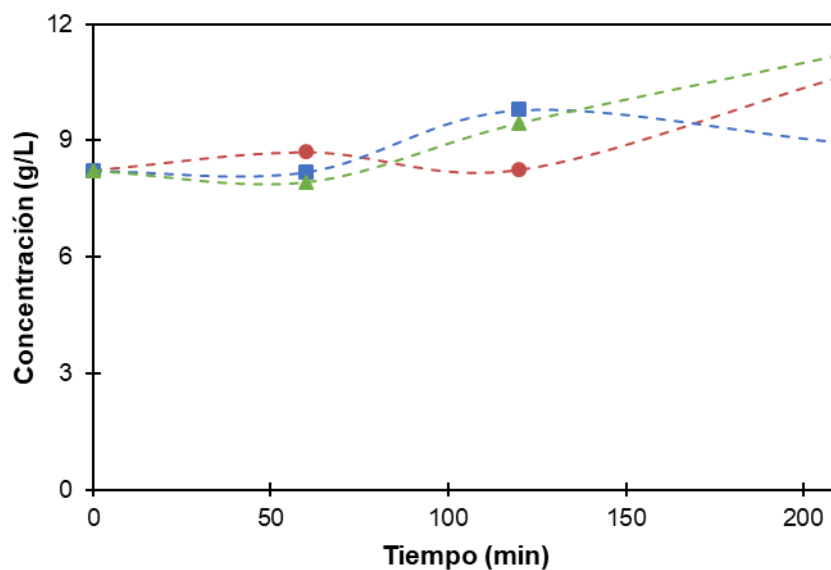
**Fig. 28.** Efecto de la temperatura en la concentración de ácido málico ( $C_o = 0.6 \pm 0.3$  g/L) al oxidar licor negro a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo) y 210 °C (triángulo verde).



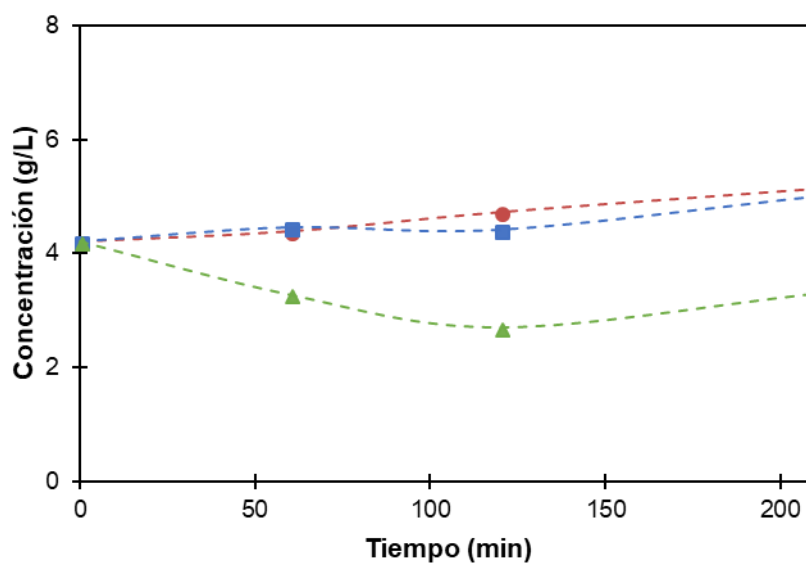
**Fig. 29.** Efecto de la temperatura en la concentración de ácido láctico ( $C_0 = 9 \pm 1$  g/L) al oxidar licor negro a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo) y 210 °C (triángulo verde).



**Fig. 30.** Efecto de la temperatura en la concentración de ácido fórmico ( $C_0 = 2.3 \pm 0.3$  g/L) al oxidar licor negro a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo) y 210 °C (triángulo verde).



**Fig. 31.** Efecto de la temperatura en la concentración de ácido acético ( $C_0 = 8.2 \pm 0.8$  g/L) al oxidar licor negro a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo) y 210 °C (triángulo verde).



**Fig. 32.** Efecto de la temperatura en la concentración de ácido propiónico ( $C_0 = 4.2 \pm 0.1$  g/L) al oxidar licor negro a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo) y 210 °C (triángulo verde).

Algunos de los ácidos siguen comportamientos similares con las distintas temperaturas a lo largo de la reacción; aunque al final sí se pueden apreciar ciertas diferencias. Por otro lado, el ácido málico no se degrada a 190 °C, pero sí lo hace para el resto de temperaturas y el ácido propiónico también se ve más beneficiado a 190 °C que a temperaturas bajas. Como excepción, el ácido fórmico se ve más favorecido a 170 °C.

En este caso, como sucedía con las presiones, en algunos casos se registran máximos, pero otros mantienen una tendencia creciente. Esto deriva en una explicación similar: aumenta la concentración de todos los ácidos, pero los de mayor cadena se degradan hacia otros de menor cadena según transcurre la reacción. Además, una mayor temperatura hace que la descomposición hacia ácidos de cadena corta esté más favorecida.

Por todo lo anterior, atendiendo a la temperatura que más favorece a la producción de ácidos orgánicos en atmósfera oxidante, puede concluirse que esta sería 190 °C.

En la tabla VI se recogen los valores iniciales y finales de los parámetros anteriores para resumir el efecto de la temperatura:

**Tabla VI.** Resumen del efecto de la temperatura en la oxidación del licor negro.

<b>Parámetros</b>	<b>Inicial</b>	<b>170 °C, 70 bar, 210 min</b>	<b>190 °C, 70 bar, 210 min</b>	<b>210 °C, 70 bar, 210 min</b>
pH	12.8	8.0	7.8	8.6
CN	146.9	104.3	122.4	65.4
TOC	58.6	40.7	29.7	27.3
DQO	139.8	82.1	74.3	57.1
Ácidos (% DQOo)	26.8	30.7	29.2	26.9
Ácidos (% DQO)		52.2	54.9	65.8

### **4.3. HIDRÓLISIS DE LICOR NEGRO**

La hidrólisis del licor negro se lleva a cabo utilizando nitrógeno gas.

#### **4.3.1. Condiciones de referencia**

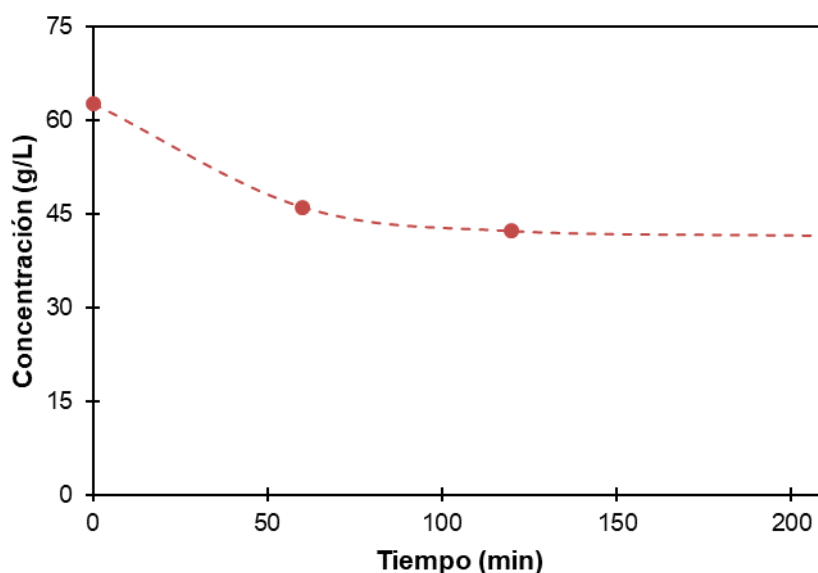
Se tomaron como condiciones de operación de referencia las mismas que para la oxidación, 70 bar y 190 °C con pH sin ajustar ( $pH_o = 12.8 \pm 0.1$ ), pero empleando nitrógeno.

La curva de pH obtenida (en el apéndice, [Fig. A.20.](#)) disminuye hasta los 120 min, momento en el cual parece mantenerse estable en torno a pH=11.

Los resultados del número de color (en el apéndice, [Fig. A.21.](#)) indican que gradualmente se van formando compuestos intermedios coloreados hasta los 165 min, momento a partir del cual el color experimenta un descenso.

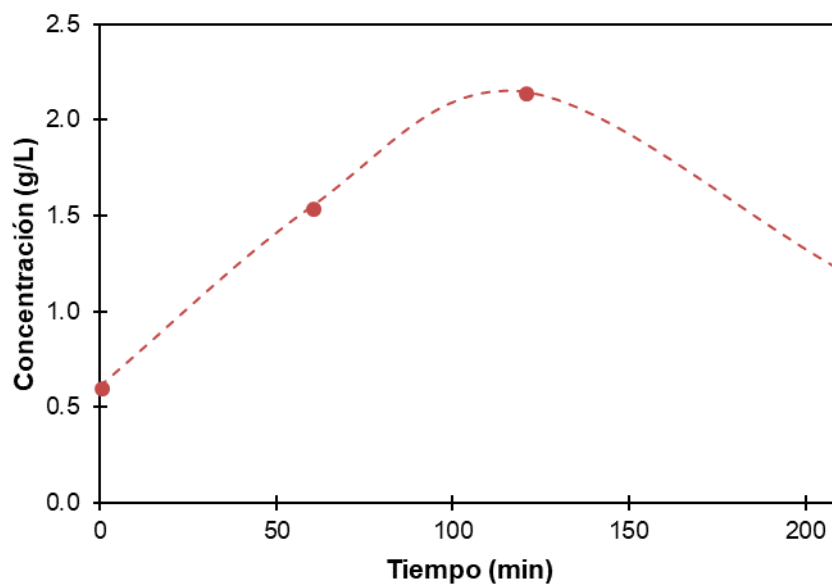
Tanto con la DQO (en el apéndice, [Fig. A.22.](#)) como con el TOC (en el apéndice, [Fig. A.23.](#)), se puede ver cómo no hay apenas degradación de la materia orgánica.

Finalmente, la variación que experimenta la concentración de los distintos ácidos se muestra a continuación (Fig. 33 a Fig. 38).

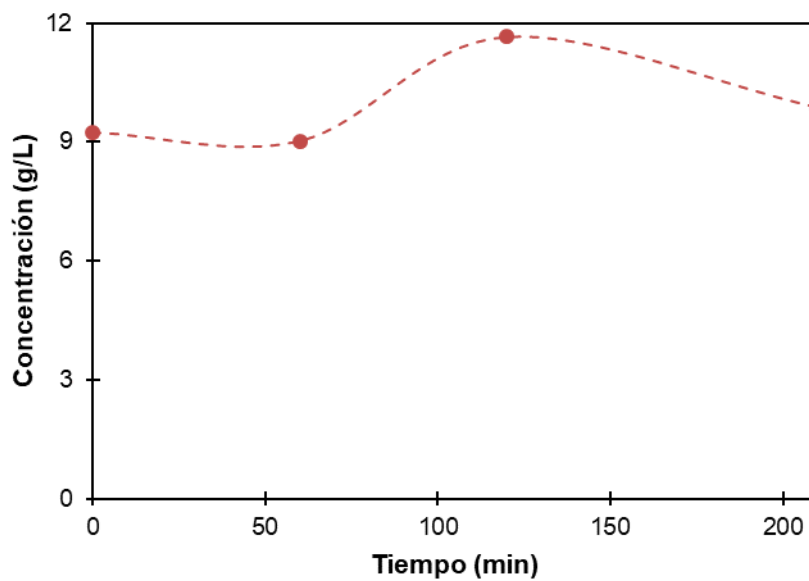


**Fig. 33.** Variación de la concentración de ácido oxálico ( $C_0 = 62.6 \pm 0.8$  g/L) durante la hidrólisis del licor negro a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar.

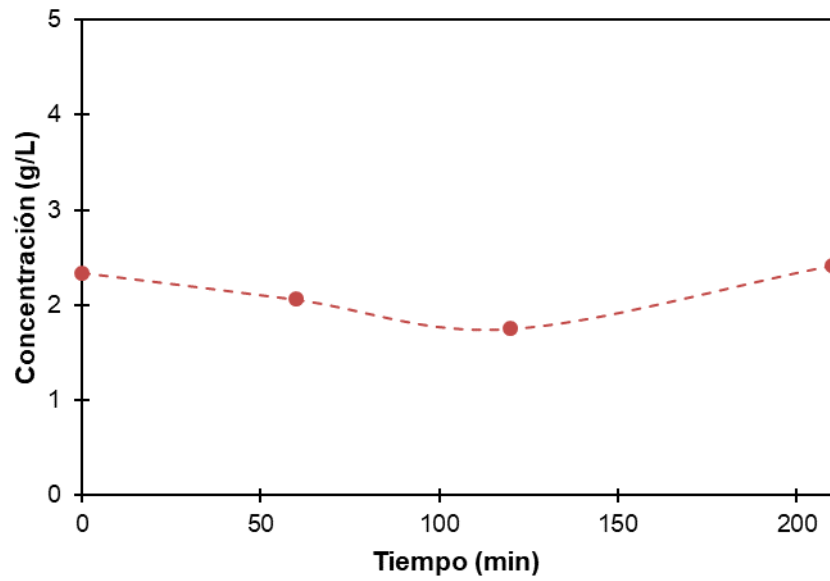




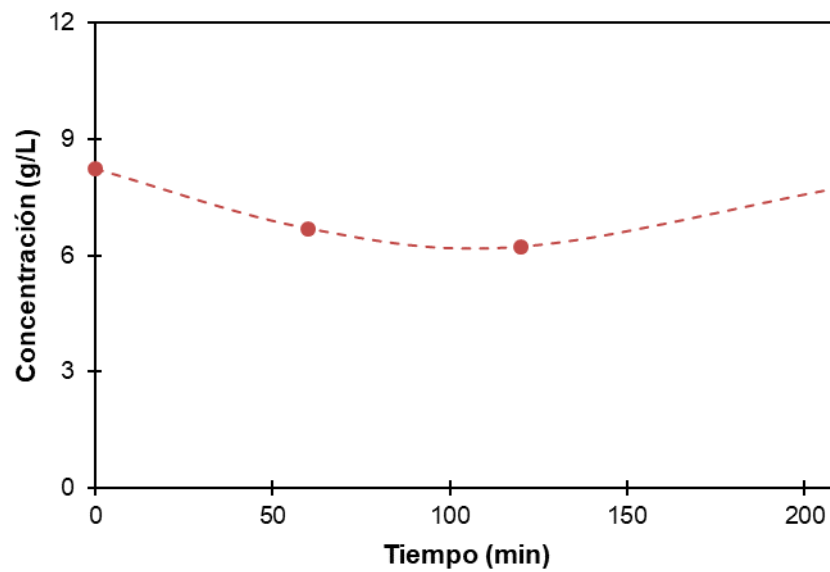
**Fig. 34.** Variación de la concentración de ácido málico ( $C_0 = 0.6 \pm 0.3$  g/L) durante la hidrólisis del licor negro a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar.



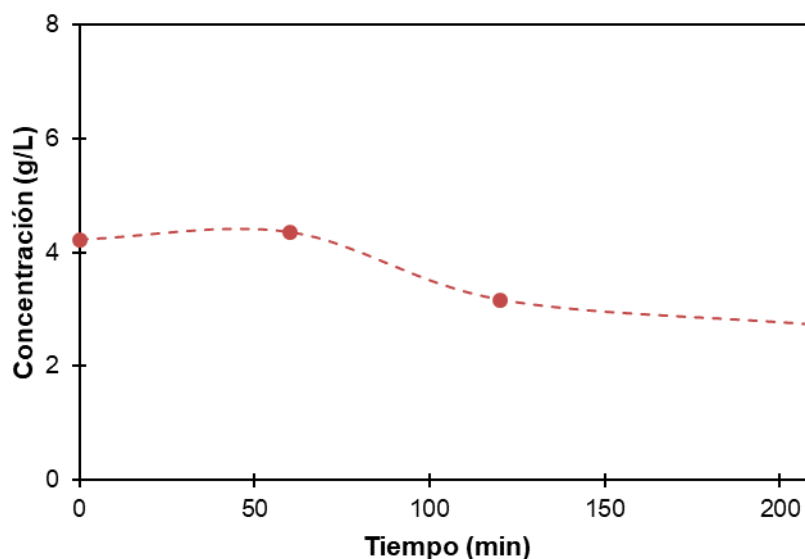
**Fig. 35.** Variación de la concentración de ácido láctico ( $C_0 = 9 \pm 1$  g/L) durante la hidrólisis del licor negro a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar.



**Fig. 36.** Variación de la concentración de ácido fórmico ( $C_0 = 2.3 \pm 0.3$  g/L) durante la hidrólisis del licor negro a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar.



**Fig. 37.** Variación de la concentración de ácido acético ( $C_0 = 8.2 \pm 0.8$  g/L) durante la hidrólisis del licor negro a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar.



**Fig. 38.** Variación de la concentración de ácido propiónico ( $C_0 = 4.2 \pm 0.1$  g/L) durante la hidrólisis del licor negro a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar.

Los rangos de concentraciones de los ácidos se mantienen similares a los obtenidos en la oxidación, no así las tendencias. Por un lado, el ácido oxálico, fórmico y acético experimentan una disminución durante la hidrólisis. Por otro lado, el ácido málico, láctico y propiónico experimentan un máximo entre los 60 y 120 min. Por tanto, esto concuerda con la pequeña acidificación que experimenta el licor durante la reacción.

#### 4.3.2. Efecto de la temperatura

A continuación, se va a proceder de la misma manera que para la oxidación, comparando los resultados obtenidos para 170 °C y 210 °C con la de referencia, siempre a 70 bar y con pH sin ajustar ( $pH_0 = 12.8 \pm 0.1$ ).

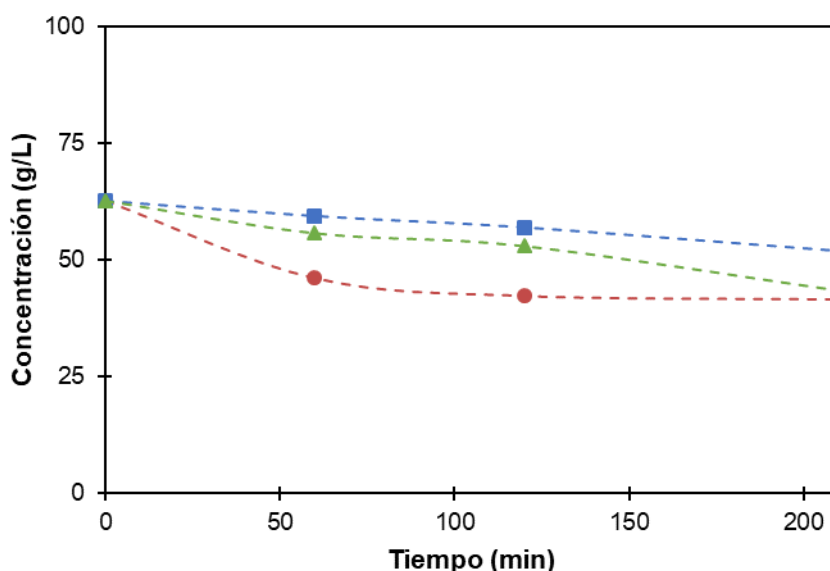
Las curvas de pH obtenidas durante la hidrólisis a las temperaturas estudiadas (en el apéndice, [Fig. A.24.](#)) muestran que a 170 °C apenas desciende a lo largo de todo el tiempo de reacción; mientras que con 210 °C se consiguen los mismos resultados que para el experimento de referencia. Por ejemplo, a los 165 min de hidrólisis hay una separación entre las curvas de una unidad de pH.

Referido al número de color (en el apéndice, [Fig. A.25.](#)), a 170 °C no hay variación durante el transcurso de la reacción. A 210 °C el perfil es casi plano, a excepción del máximo que experimenta en el mismo tiempo que a 190 °C, pero cuyo valor aun así

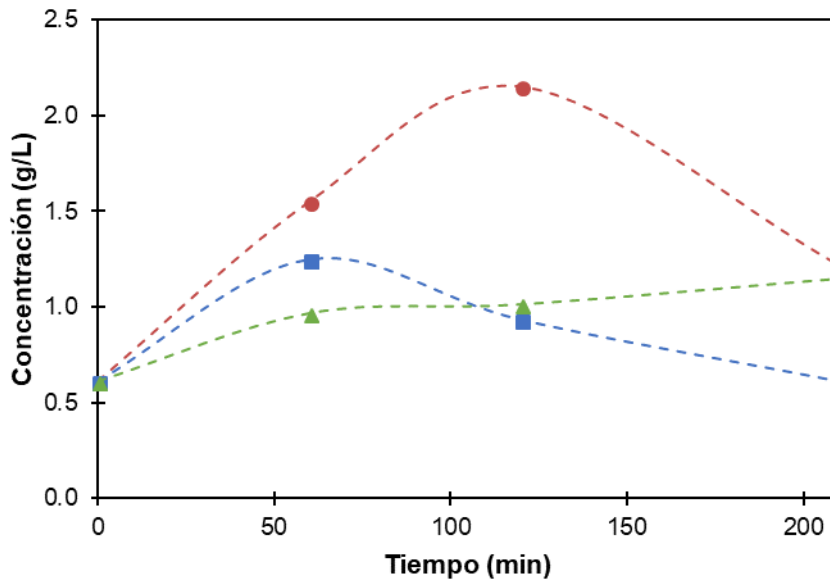
supone muy poca variación respecto al número de color inicial. En este punto, los valores de la relación CN/CNo son 1.19, 1.48 y 1.02 a 170 °C, 190 °C y 210 °C respectivamente.

La carga orgánica (en el apéndice, [Fig. A.26.](#)) se degrada menos a la temperatura inferior y se consiguen valores más bajos a 210 °C. Por ejemplo, al final de la reacción se obtienen las relaciones 0.89, 0.83 y 0.45, respectivamente. La misma tendencia se produce para el carbono orgánico total (en el apéndice, [Fig. A.27.](#)) a 170 °C apenas disminuye a lo largo de la hidrólisis, quedando por encima del de referencia siempre, y a 210 °C al final se obtiene el menor TOC. Las relaciones finales son 0.94, 0.79 y 0.56.

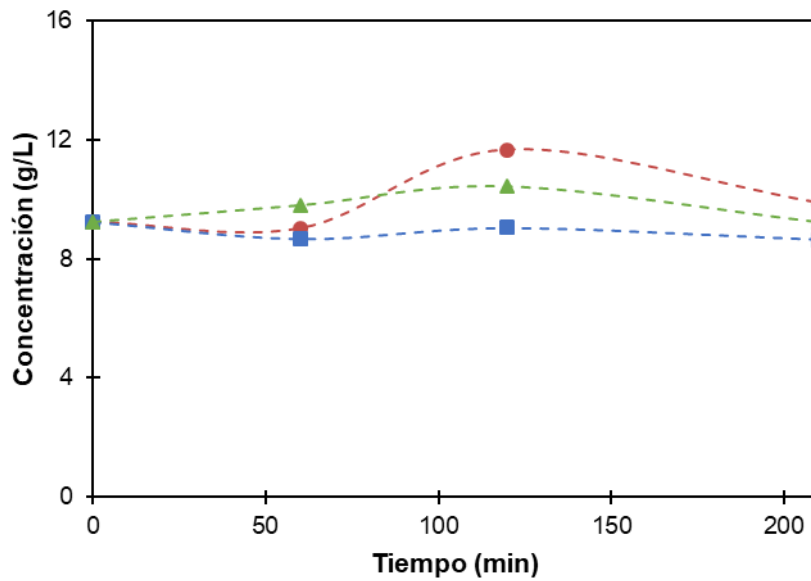
El efecto que tiene la temperatura sobre la concentración de los ácidos se estudia a continuación (Fig. 39 a Fig. 44).



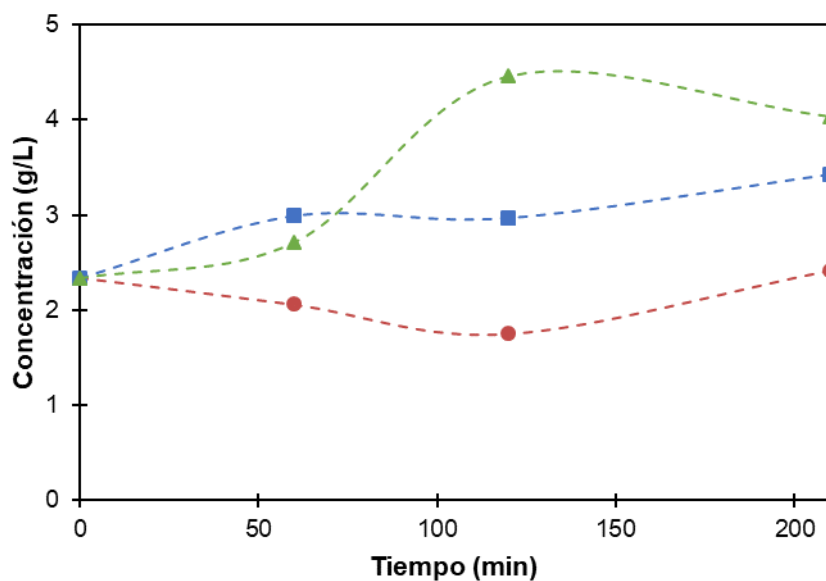
**Fig. 39.** Efecto de la temperatura en la concentración de ácido oxálico ( $C_o = 62.6 \pm 0.8$  g/L) al hidrolizar licor negro a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo) y 210 °C (triángulo verde).



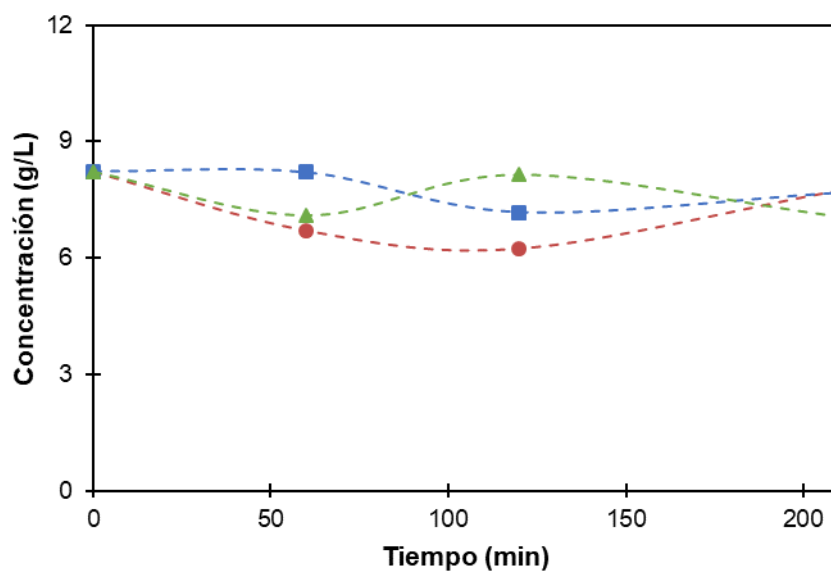
**Fig. 40.** Efecto de la temperatura en la concentración de ácido málico ( $C_0 = 0.6 \pm 0.3$  g/L) al hidrolizar licor negro a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo) y 210 °C (triángulo verde).



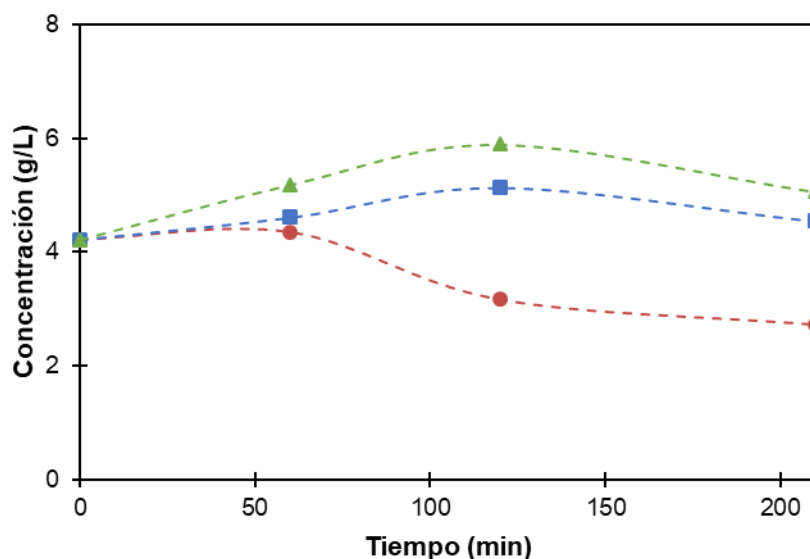
**Fig. 41.** Efecto de la temperatura en la concentración de ácido láctico ( $C_0 = 9 \pm 1$  g/L) al hidrolizar licor negro a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo) y 210 °C (triángulo verde).



**Fig. 42.** Efecto de la temperatura en la concentración de ácido fórmico ( $C_o = 2.3 \pm 0.3$  g/L) al hidrolizar licor negro a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo) y 210 °C (triángulo verde).



**Fig. 43.** Efecto de la temperatura en la concentración de ácido acético ( $C_o = 8.2 \pm 0.8$  g/L) al hidrolizar licor negro a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo) y 210 °C (triángulo verde).



**Fig. 44.** Efecto de la temperatura en la concentración de ácido propiónico ( $C_0 = 4.2 \pm 0.1$  g/L) al hidrolizar licor negro a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo) y 210 °C (triángulo verde).

Se observa que ningún ácido se descompone a lo largo de la reacción; por ello, para favorecer la mezcla de ácidos hay que analizar solo cómo varían las concentraciones. A la temperatura de referencia, 190 °C, para la mayoría de los ácidos se obtienen los valores más bajos. Por ello, si se comparan las otras dos temperaturas entre sí, la opción que parece más acertada es 210 °C porque para ningún ácido resulta ser la peor opción, además de ser la mejor para la formación de los ácidos fórmico y propiónico.

En la tabla VII se recogen los valores iniciales y finales de los parámetros anteriores para resumir el efecto de la temperatura:

**Tabla VII.** Resumen del efecto de la temperatura en la hidrólisis del licor negro.

Parámetros	Inicial	170 °C, 70 bar, 210 min	190 °C, 70 bar, 210 min	210 °C, 70 bar, 210 min
pH	12.8	11.6	10.8	10.8
CN	146.9	174.2	218.1	150.4
TOC	58.6	54.9	46.4	32.6
DQO	139.8	124.1	116.2	63.1
Ácidos (% DQO <sub>0</sub> )	26.8	25.1	22.9	25.0
Ácidos (% DQO)		28.3	27.6	55.5

## 4.4. OXIDACIÓN DE LA FRACCIÓN LIGNINA

Una vez estudiado el comportamiento del licor, se procede a analizar el de las fracciones por separado, comenzando por la oxidación de la fracción lignina.

### 4.4.1. Condiciones de referencia

Como en los apartados anteriores, las condiciones de operación de referencia son 70 bar y 190 °C con pH sin ajustar ( $\text{pH}_0 = 12.8 \pm 0.1$ ), atmósfera oxidante y empleando la fracción lignina previamente separada y resuspendida a su volumen inicial.

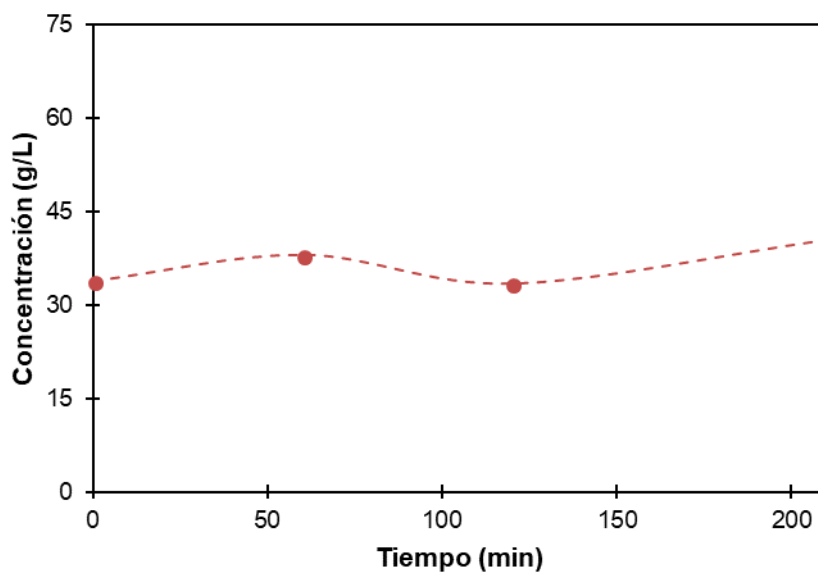
Al analizar el pH (en el apéndice, [Fig. A.28.](#)), este disminuye los primeros 90 min, tiempo durante el cual se producen los intermedios ácidos. A partir de ese momento, se produce una alcalinización. Esto podría deberse a que la formación de ácidos de cadena corta se estabiliza, quedando como compuestos altamente resistentes a la oxidación. Al tener menor concentración de ácidos y compuestos orgánicos inicialmente que el licor negro, se requiere menos tiempo para alcanzar este punto. Finalmente, alcanza valores en torno a  $\text{pH}=9$ .

En cuanto a la evolución del número de color (en el apéndice, [Fig. A.29.](#)), los resultados demuestran la formación de compuestos intermedios coloreados al comienzo, obteniéndose un máximo a los 30 min. A partir de ahí, se produce un descenso continuado hasta los 120 min, momento en el que se alcanza un valor (0.17) que se mantiene aproximadamente constante hasta el final de la reacción.

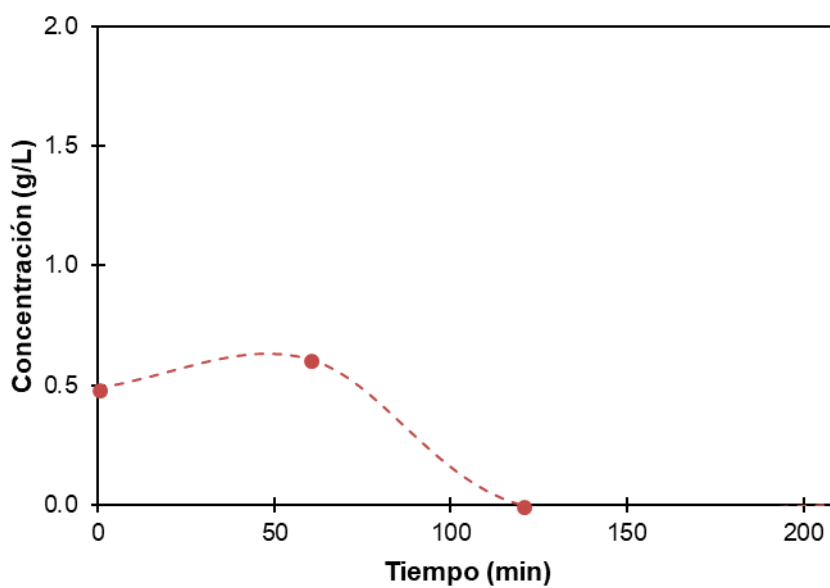
Tanto la carga orgánica (en el apéndice, [Fig. A.30.](#)) como el carbono orgánico total (en el apéndice, [Fig. A.31.](#)) siguen una tendencia descendente pronunciada, produciéndose una gran oxidación.

A continuación, se muestra la evolución de los ácidos presentes en la fracción lignina (Fig. 45 a Fig. 50).

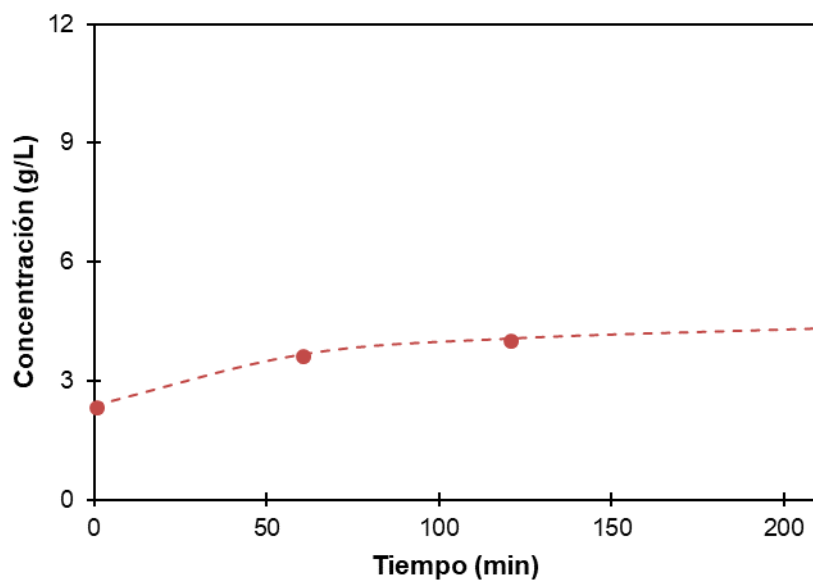




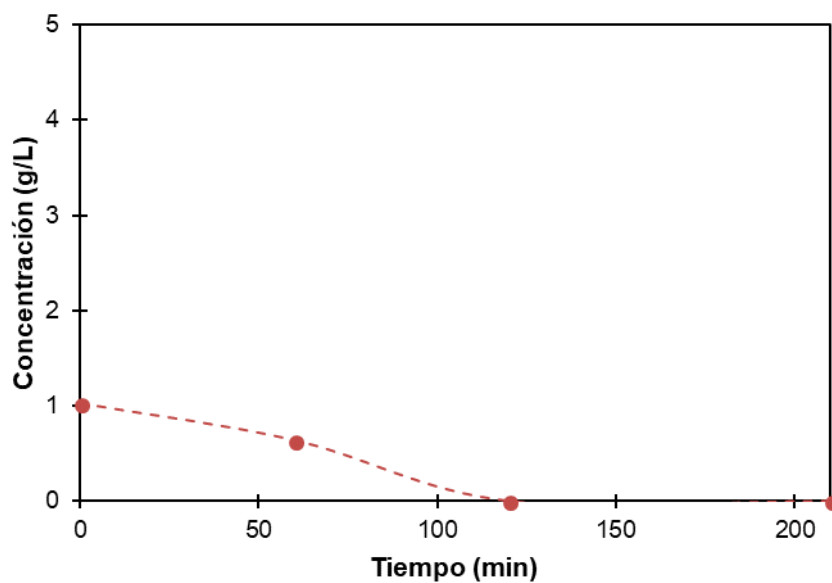
**Fig. 45.** Variación de la concentración de ácido oxálico ( $C_o = 34 \pm 8$  g/L) durante la oxidación de la fracción lignina a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar.



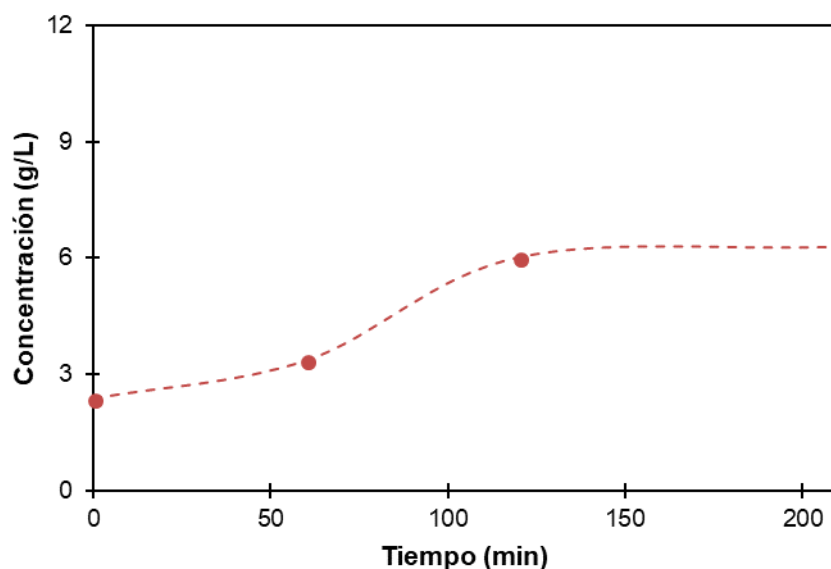
**Fig. 46.** Variación de la concentración de ácido málico ( $C_o = 0.49 \pm 0.07$  g/L) durante la oxidación de la fracción lignina a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar.



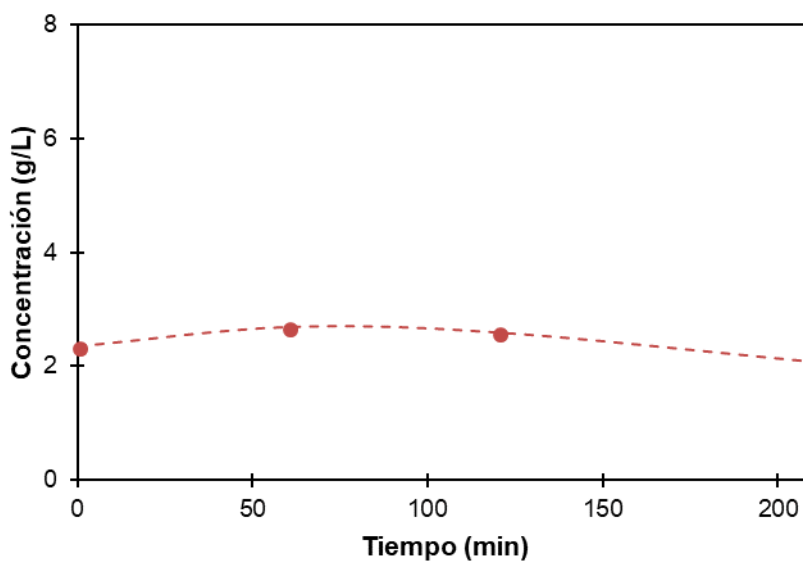
**Fig. 47.** Variación de la concentración de ácido láctico ( $C_0 = 2.4 \pm 0.2$  g/L) durante la oxidación de la fracción lignina a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar.



**Fig. 48.** Variación de la concentración de ácido fórmico ( $C_0 = 1.0 \pm 0.1$  g/L) durante la oxidación de la fracción lignina a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar.



**Fig. 49.** Variación de la concentración de ácido acético ( $C_0 = 2.38 \pm 0.05$  g/L) durante la oxidación de la fracción lignina a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar.



**Fig. 50.** Variación de la concentración de ácido propiónico ( $C_0 = 2.4 \pm 0.9$  g/L) durante la oxidación de la fracción lignina a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar.

A excepción de los ácidos málico y fórmico, que se descomponen a los 120 min, el resto se comportan de manera similar. O bien se mantienen aproximadamente constantes o bien experimentan un ligero aumento hasta los 120 min, momento a partir del cual las concentraciones se estabilizan. Esto coincide con el máximo de color al inicio, y la estabilización de color y alcalinización al final de la reacción.

#### 4.4.2. Efecto de la temperatura

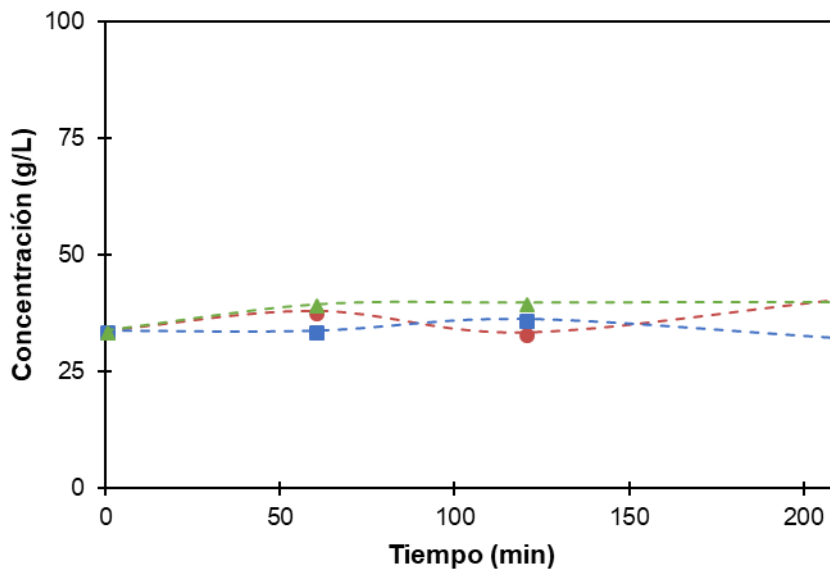
De la misma forma, se experimentó con diferentes temperaturas (170 °C y 210 °C) para compararlas con la de referencia (190 °C), manteniendo la presión a 70 bar y con pH sin ajustar ( $\text{pH}_0 = 12.8 \pm 0.1$ ) durante la oxidación de la fracción lignina.

Los resultados obtenidos para el pH (en el apéndice, [Fig. A.32.](#)) muestran que, a mayor temperatura, mayor descomposición de los intermedios ácidos. A 170 °C el pH desciende casi hasta el final de la reacción, alcanzando los valores más bajos, en torno a  $\text{pH}=6$ . En cambio, tanto a 190 °C (referencia) como a 210 °C, durante la segunda mitad el pH comienza a ascender. Además, a 190 °C se consiguen valores más bajos que a 210 °C (7.33 y 8.75, respectivamente), aunque al final alcanzan un valor similar (8.87 y 8.83).

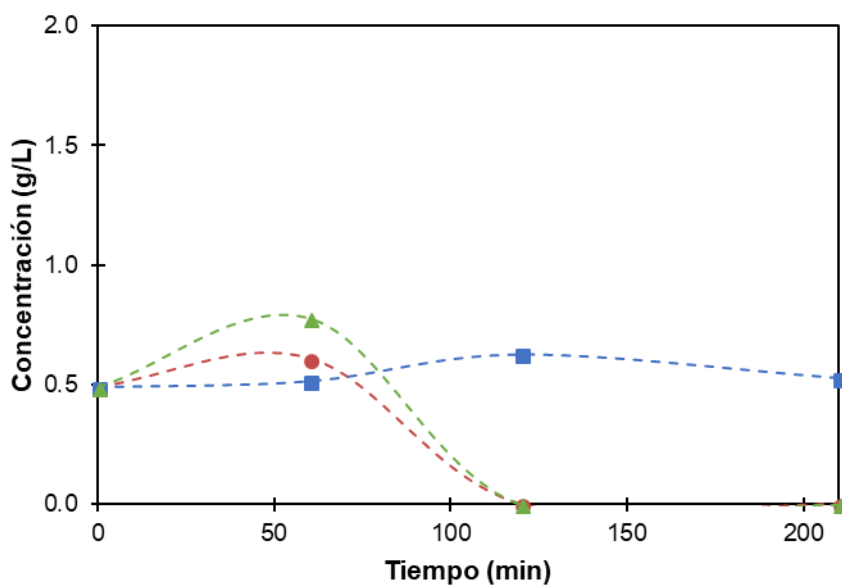
Para el número de color (en el apéndice, [Fig. A.33.](#)) sucede lo mismo ya que, a mayor temperatura, menor relación CN/CNo se obtiene, lo que indica menor formación de compuestos coloreados. Al final, tanto a 190 °C como a 210 °C se llega a un valor mínimo similar (0.08 y 0.10, respectivamente); en cambio, a 170 °C se obtiene un valor notablemente superior (0.45).

Para la demanda química de oxígeno (en el apéndice, [Fig. A.34.](#)) se observa un acusado descenso. Pero, aunque el valor final de la relación DQO/DQO<sub>0</sub> sea muy similar (0.33, 0.28 y 0.30), durante toda la reacción la mayor oxidación se produce a 190 °C. Lo mismo se demuestra con el carbono orgánico total (en el apéndice, [Fig. A.35.](#)).

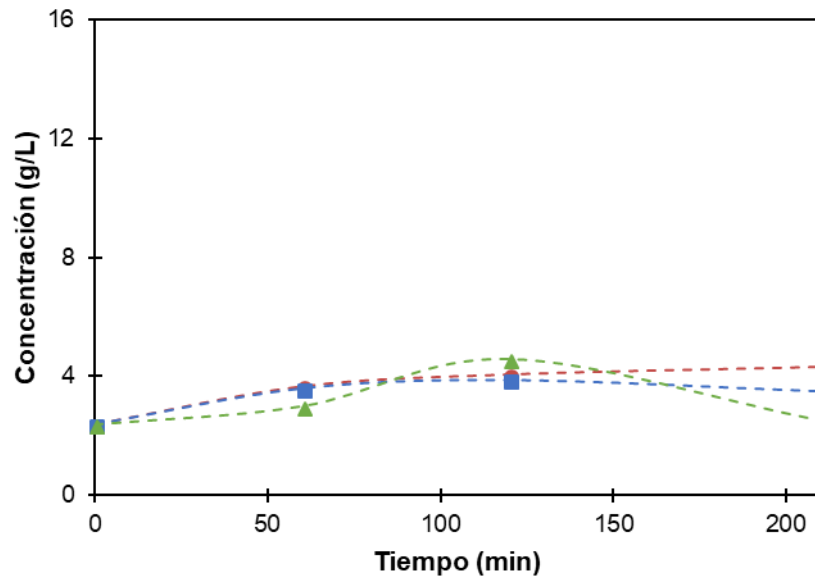
Estudiando ahora el efecto que tienen las diferentes temperaturas sobre los ácidos (Fig. 51 a Fig. 56):



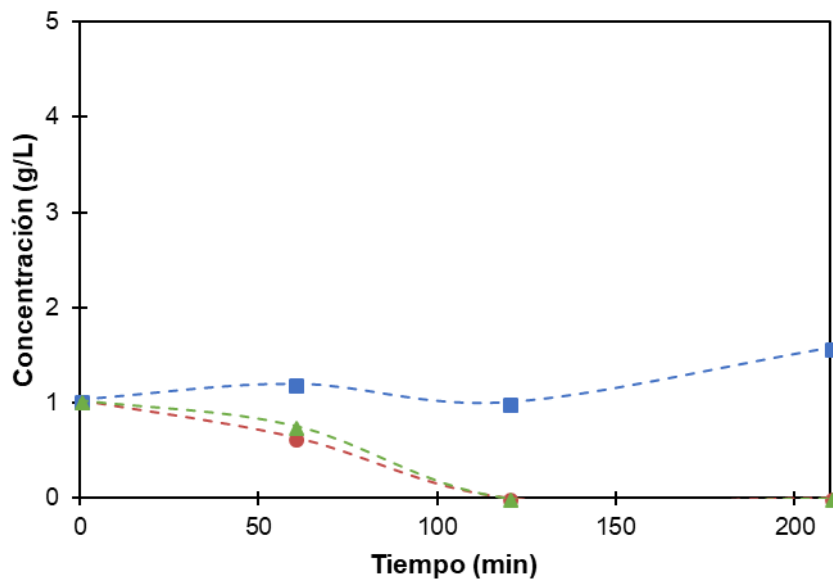
**Fig. 51.** Efecto de la temperatura en la concentración de ácido oxálico ( $C_o = 34 \pm 8$  g/L) al oxidar la fracción lignina a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo) y 210 °C (triángulo verde).



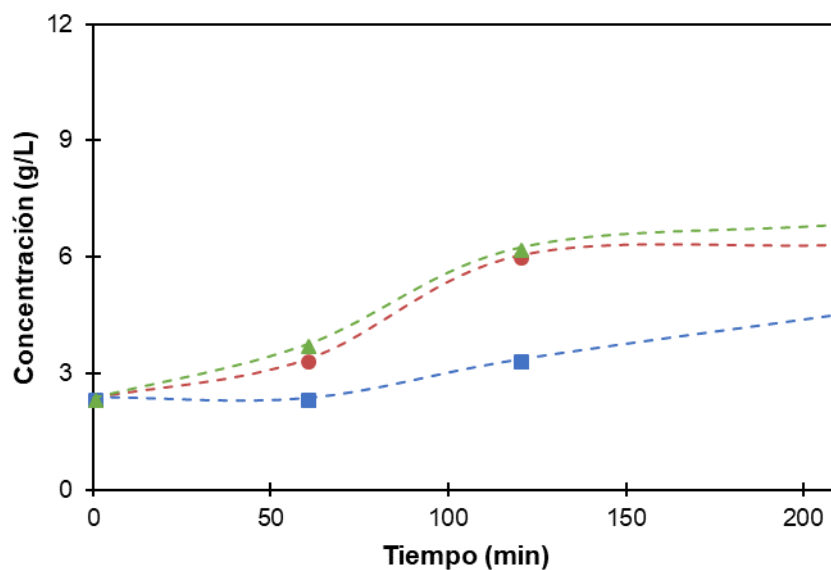
**Fig. 52.** Efecto de la temperatura en la concentración de ácido málico ( $C_o = 0.49 \pm 0.07$  g/L) al oxidar la fracción lignina a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo) y 210 °C (triángulo verde).



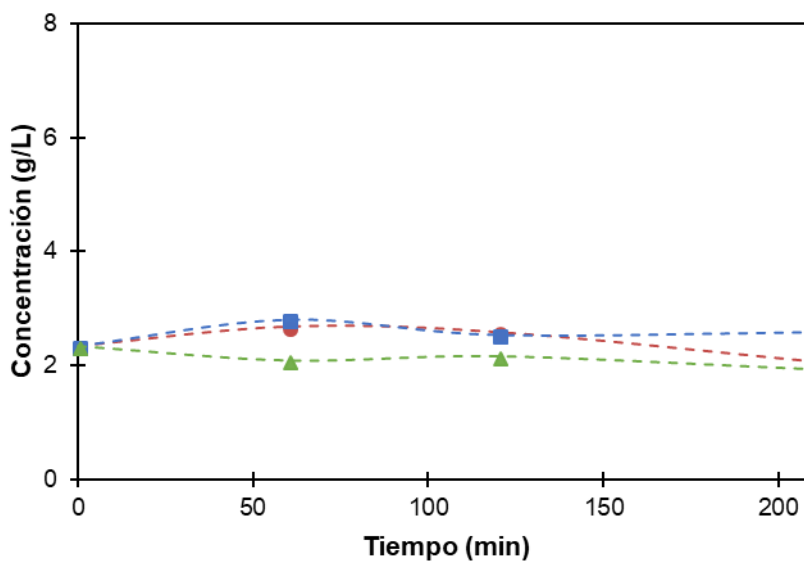
**Fig. 53.** Efecto de la temperatura en la concentración de ácido láctico ( $C_0 = 2.4 \pm 0.2$  g/L) al oxidar la fracción lignina a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo) y 210 °C (triángulo verde).



**Fig. 54.** Efecto de la temperatura en la concentración de ácido fórmico ( $C_0 = 1.0 \pm 0.1$  g/L) al oxidar la fracción lignina a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo) y 210 °C (triángulo verde).



**Fig. 55.** Efecto de la temperatura en la concentración de ácido acético ( $C_o = 2.38 \pm 0.05$  g/L) al oxidar la fracción lignina a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo) y 210 °C (triángulo verde).



**Fig. 56.** Efecto de la temperatura en la concentración de ácido propiónico ( $C_o = 2.4 \pm 0.9$  g/L) al oxidar la fracción lignina a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo) y 210 °C (triángulo verde).

Se puede concluir que la temperatura que más favorece la formación de ácidos es 170 °C. Ello se justifica porque los ácidos que se descomponen a partir de 190 °C, no hacen a 170 °C y, para el resto, la temperatura no tiene casi influencia. Además, se comprueba que se ajusta con la continuada acidificación de la fracción lignina durante la

oxidación. Como excepción, el único ácido que se ve ligeramente desfavorecido operando a esta temperatura es el ácido acético.

En la tabla VIII se recogen los valores iniciales y finales de los parámetros anteriores para resumir el efecto de la temperatura:

**Tabla VIII.** Resumen del efecto de la temperatura en la oxidación de la fracción lignina.

Parámetros	Inicial	170 °C, 70 bar, 210 min	190 °C, 70 bar, 210 min	210 °C, 70 bar, 210 min
pH	12.8	5.9	8.9	8.8
CN	64.4	28.7	5.34	6.5
TOC	39.5	9.6	10.4	13.2
DQO	93.6	30.6	26.2	28.0
Ácidos (% DQOo)	16.4	20.4	23.2	21.4
Ácidos (% DQO)		62.4	82.7	71.4

## 4.5. HIDRÓLISIS DE LA FRACCIÓN LIGNINA

A continuación, se va a analizar la hidrólisis de la fracción lignina.

### 4.5.1. Condiciones de referencia

Como en todos los apartados, las condiciones de operación de referencia son 70 bar y 190 °C con pH sin ajustar ( $pH_o = 12.8 \pm 0.1$ ) y nitrógeno, empleando la fracción lignina previamente separada y resuspendida a su volumen inicial.

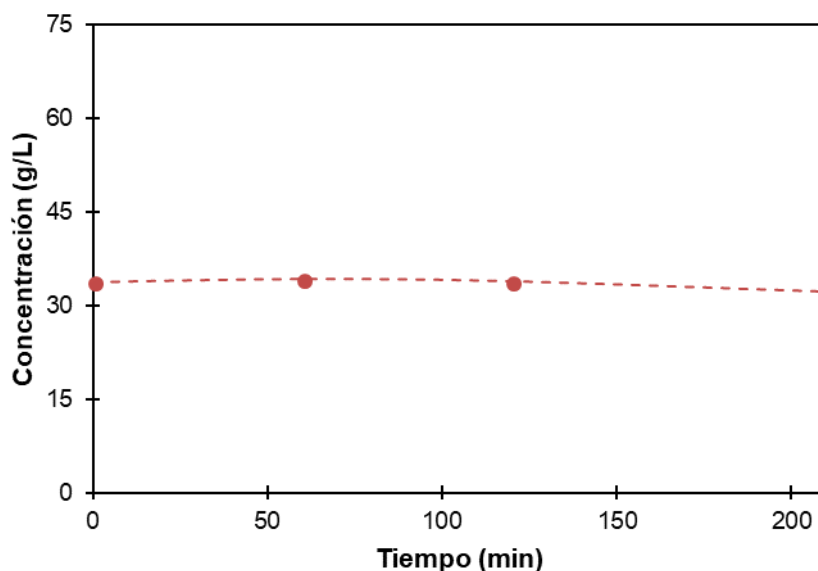
La curva de pH obtenida (en el apéndice, [Fig. A.36.](#)) se mantiene constante durante toda la reacción, siendo el pH de 12.35 tras los 210 min. Esto indica que no se produce acidificación.

El número de color (en el apéndice, [Fig. A.37.](#)) se duplica casi al comienzo, produciéndose ahí intermedios coloreados, y se mantiene en torno a esos valores durante los 210 min.

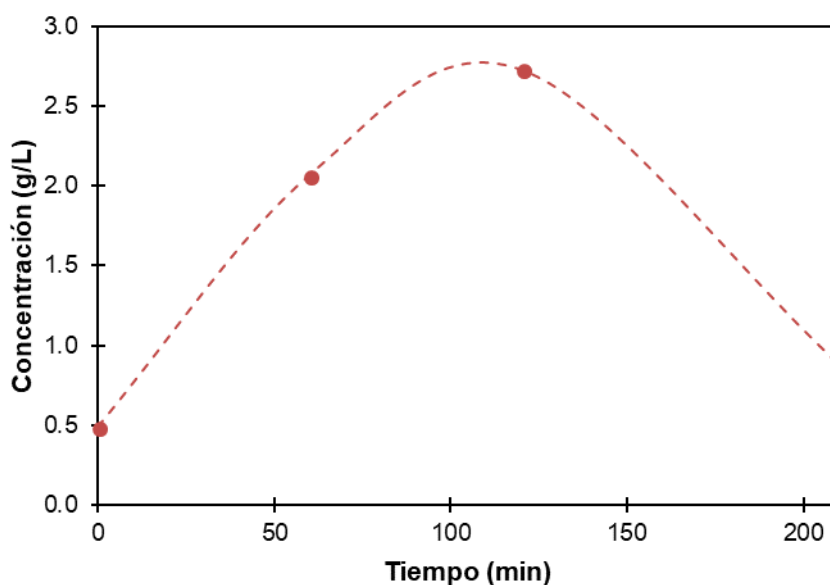


Tanto la DQO (en el apéndice, [Fig. A.38.](#)) como el TOC (en el apéndice, [Fig. A.39.](#)), muestran que apenas se produce degradación de la materia orgánica.

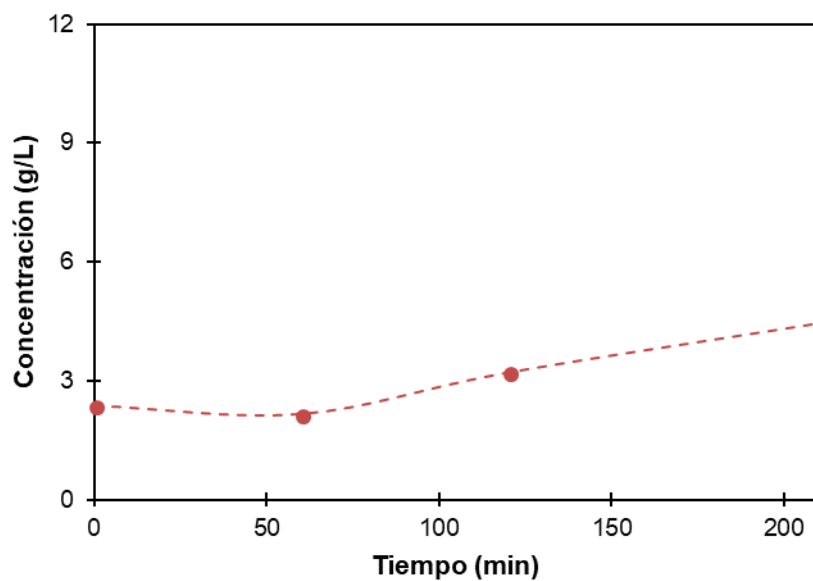
Finalmente, las variaciones que experimentan los ácidos se muestran a continuación (Fig. 57 a Fig. 62).



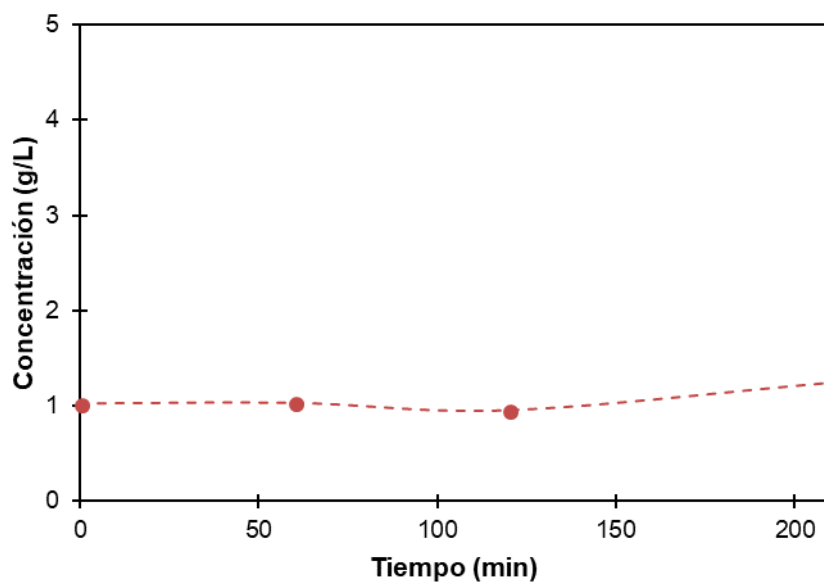
**Fig. 57.** Variación de la concentración de ácido oxálico ( $C_o = 34 \pm 8$  g/L) durante la hidrólisis de la fracción lignina a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar.



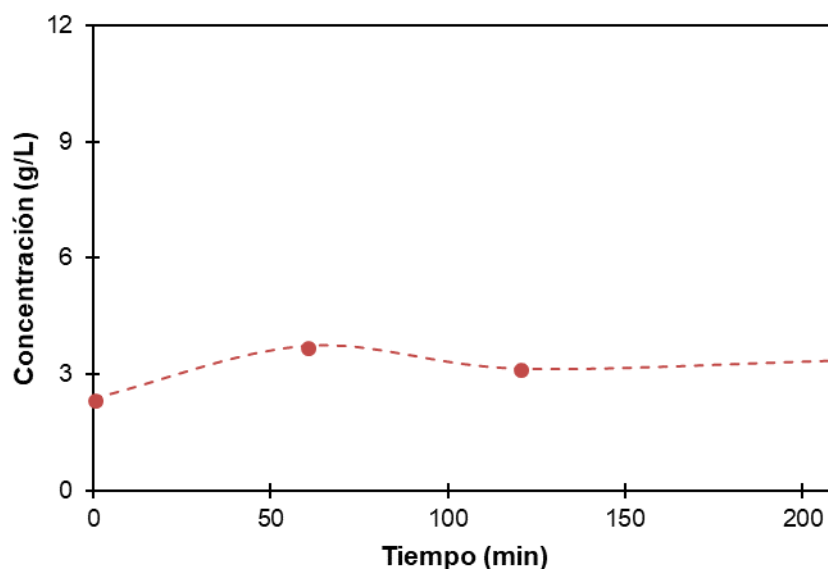
**Fig. 58.** Variación de la concentración de ácido málico ( $C_o = 0.49 \pm 0.07$  g/L) durante la hidrólisis de la fracción lignina a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar.



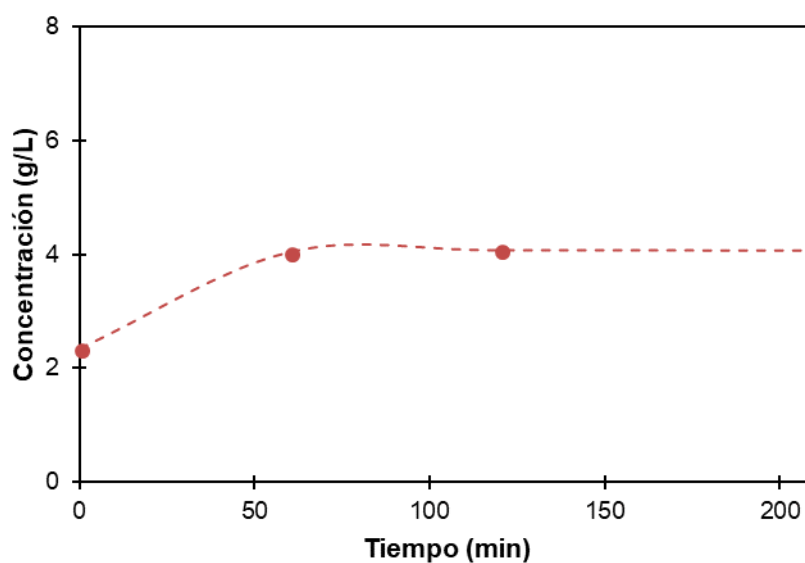
**Fig. 59.** Variación de la concentración de ácido láctico ( $C_0 = 2.4 \pm 0.2$  g/L) durante la hidrólisis de la fracción lignina a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar.



**Fig. 60.** Variación de la concentración de ácido fórmico ( $C_0 = 1.0 \pm 0.1$  g/L) durante la hidrólisis de la fracción lignina a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar.



**Fig. 61.** Variación de la concentración de ácido acético ( $C_0 = 2.38 \pm 0.05$  g/L) durante la hidrólisis de la fracción lignina a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar.



**Fig. 62.** Variación de la concentración de ácido propiónico ( $C_0 = 2.4 \pm 0.9$  g/L) durante la hidrólisis de la fracción lignina a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar.

La hidrólisis provoca en la mayoría de los ácidos máximos o aumentos de concentración a partir de los 60 min; a excepción del ácido oxálico y del ácido fórmico, que se mantienen constantes durante todo el tiempo. Sobre todo, se favorece la formación del ácido málico durante la primera mitad.

#### 4.5.2. Efecto de la temperatura

Siguiendo el esquema de análisis, se van a comparar los resultados obtenidos para 170 °C y 210 °C con la de referencia a 70 bar y con pH sin ajustar ( $pH_o = 12.8 \pm 0.1$ ).

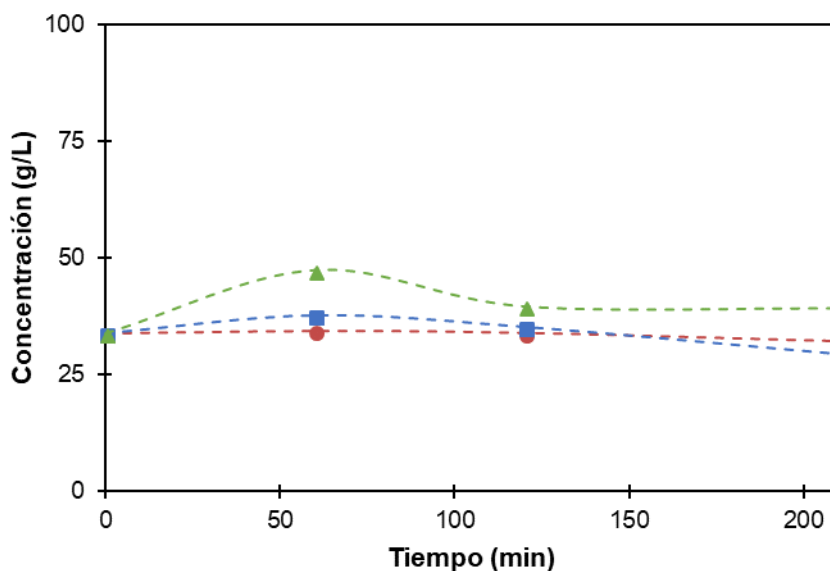
Las curvas de pH obtenidas (en el apéndice, [Fig. A.40.](#)) durante la hidrólisis muestran que la temperatura no tiene efecto.

En cuanto al número de color (en el apéndice, [Fig. A.41.](#)), tanto a 170 °C como a 210 °C, el perfil se mantiene casi plano; en contraste con lo que ocurre a la temperatura de referencia. En concreto, las relaciones finales son 0.98, 2.13 y 1.20, respectivamente.

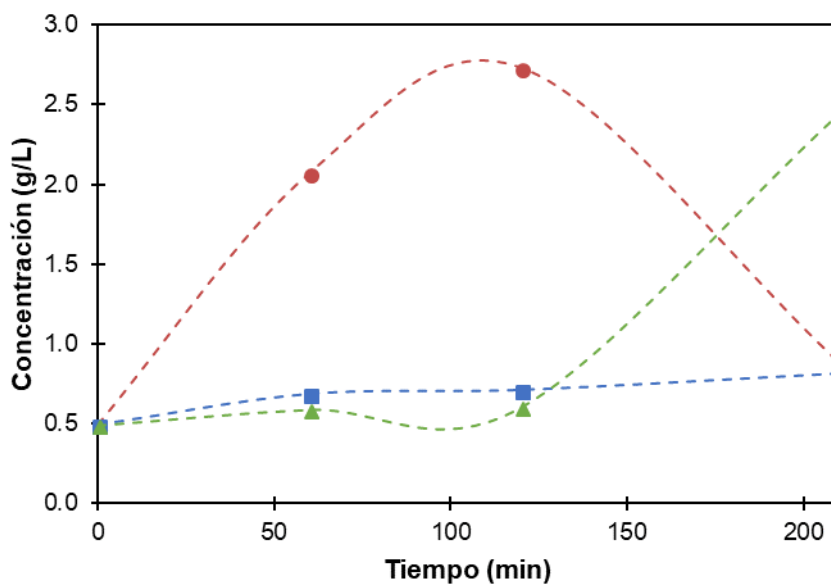
La carga orgánica (en el apéndice, [Fig. A.42.](#)) se degrada ligeramente menos a la temperatura de referencia y se consiguen valores más bajos a 210 °C. Por ejemplo, al final de la reacción se obtienen las relaciones 0.82, 0.87 y 0.68, respectivamente.

Sin embargo, al carbono orgánico total (en el apéndice, [Fig. A.43.](#)) parece no afectarle la temperatura.

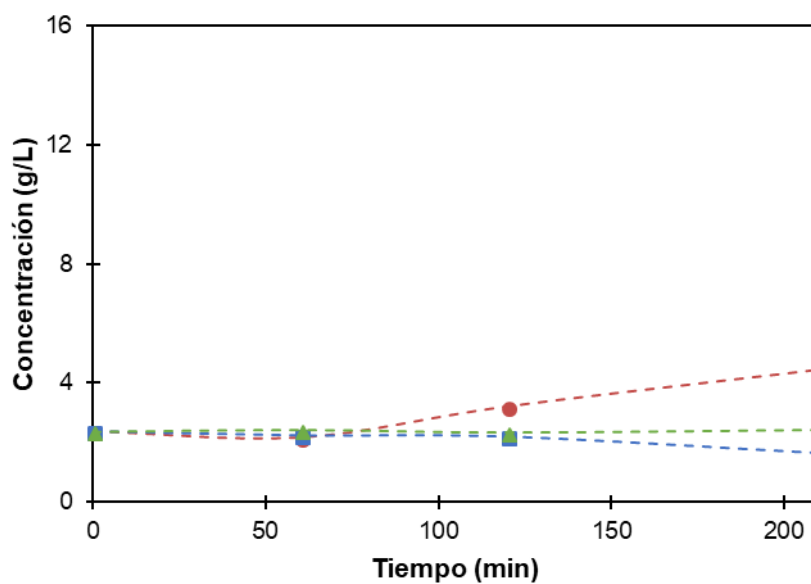
El efecto que tiene la temperatura sobre la concentración de los ácidos se estudia a continuación (Fig. 63 a Fig. 68).



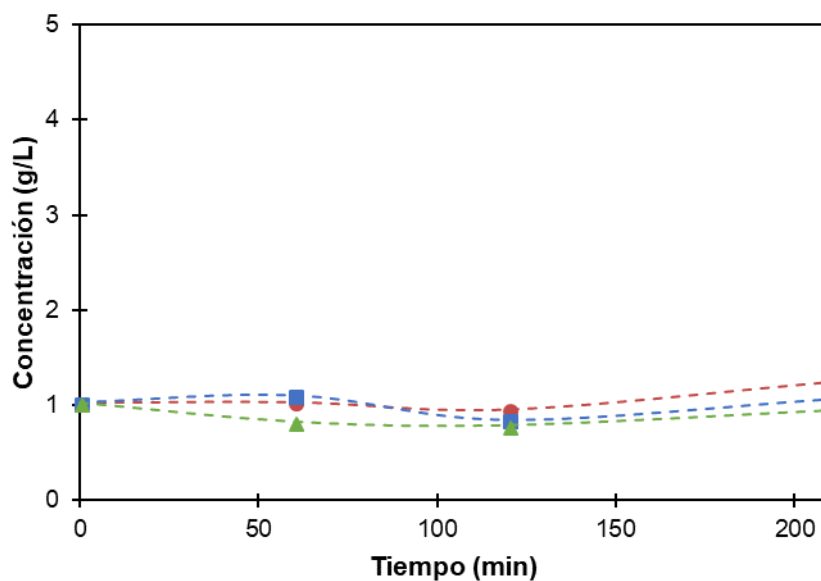
**Fig. 63.** Efecto de la temperatura en la concentración de ácido oxálico ( $C_o = 34 \pm 8$  g/L) al hidrolizar la fracción lignina a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo) y 210 °C (triángulo verde).



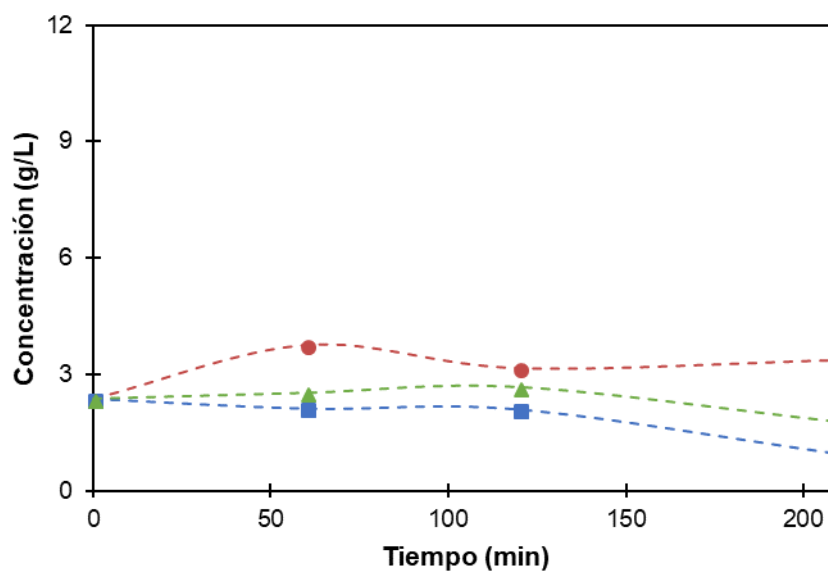
**Fig. 64.** Efecto de la temperatura en la concentración de ácido málico ( $C_0 = 0.49 \pm 0.07$  g/L) al hidrolizar la fracción lignina a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo) y 210 °C (triángulo verde).



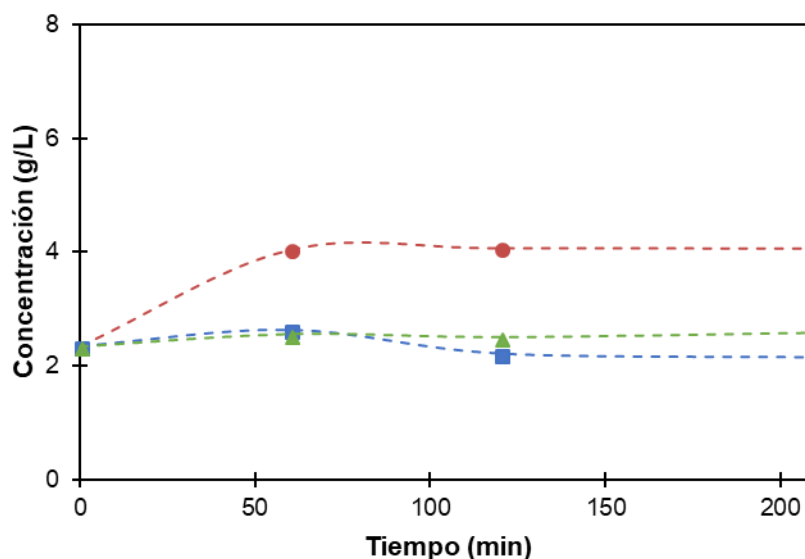
**Fig. 65.** Efecto de la temperatura en la concentración de ácido láctico ( $C_0 = 2.4 \pm 0.2$  g/L) al hidrolizar la fracción lignina a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo) y 210 °C (triángulo verde).



**Fig. 66.** Efecto de la temperatura en la concentración de ácido fórmico ( $C_0 = 1.0 \pm 0.1$  g/L) al hidrolizar la fracción lignina a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo) y 210 °C (triángulo verde).



**Fig. 67.** Efecto de la temperatura en la concentración de ácido acético ( $C_0 = 2.38 \pm 0.05$  g/L) al hidrolizar la fracción lignina a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo) y 210 °C (triángulo verde).



**Fig. 68.** Efecto de la temperatura en la concentración de ácido propiónico ( $C_0 = 2.4 \pm 0.9$  g/L) al hidrolizar la fracción lignina a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo) y 210 °C (triángulo verde).

A excepción del ácido oxálico, que parece estar ligeramente más favorecido a 210 °C, la temperatura con la que mayores concentraciones se alcanzan es la de referencia, 190 °C.

En la tabla IX se recogen los valores iniciales y finales de los parámetros anteriores para resumir el efecto de la temperatura:

**Tabla IX.** Resumen del efecto de la temperatura en la hidrólisis de la fracción lignina.

Parámetros	Inicial	170 °C, 70 bar, 210 min	190 °C, 70 bar, 210 min	210 °C, 70 bar, 210 min
pH	12.8	12.0	12.4	12.1
CN	64.4	63.0	137.2	77.0
TOC	39.5	33.2	29.1	33.7
DQO	93.6	76.8	81.6	63.2
Ácidos (% DQOo)	16.4	13.0	22.7	18.6
Ácidos (% DQO)		15.9	26.1	27.5

## 4.6. OXIDACIÓN DE LA FRACCIÓN RESTO

Por último, se va a estudiar la fracción resto, comenzando por la oxidación.

### 4.6.1. Condiciones de referencia

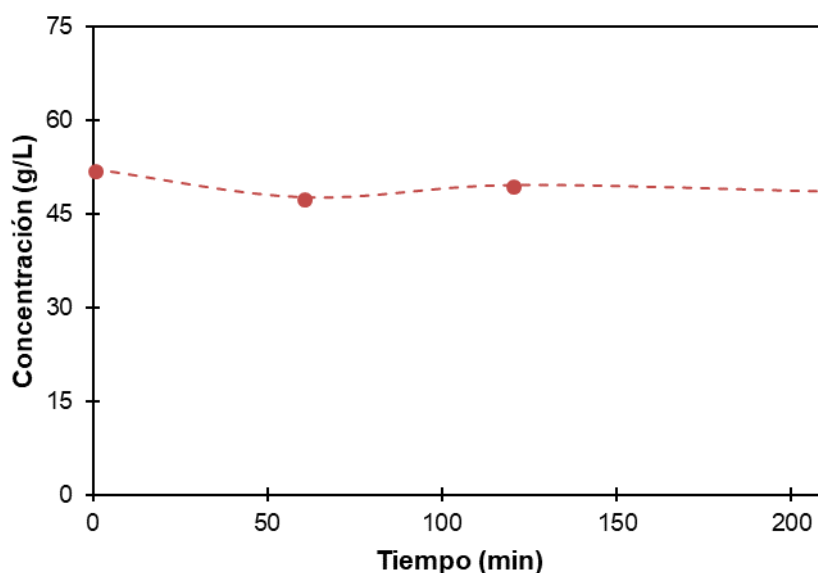
Como en los apartados anteriores, las condiciones de operación fijadas como referencia son 70 bar y 190 °C con pH sin ajustar ( $\text{pH}_0 = 12.8 \pm 0.1$ ), atmósfera oxidante y empleando la fracción resto previamente separada y llevada al volumen inicial.

El pH (en el apéndice, [Fig. A.44.](#)) muestra una acidificación hasta los 90 min, alcalinizándose ligeramente durante el resto de tiempo de reacción como ocurría con la fracción lignina. Los valores finales están en torno a  $\text{pH}=9$ .

En cuanto al número de color (en el apéndice, [Fig. A.45.](#)), disminuye hasta los 90 min, momento a partir del cual se mantiene casi constante hasta el final (0.08). Por ello, no habría formación, sino degradación de los compuestos coloreados.

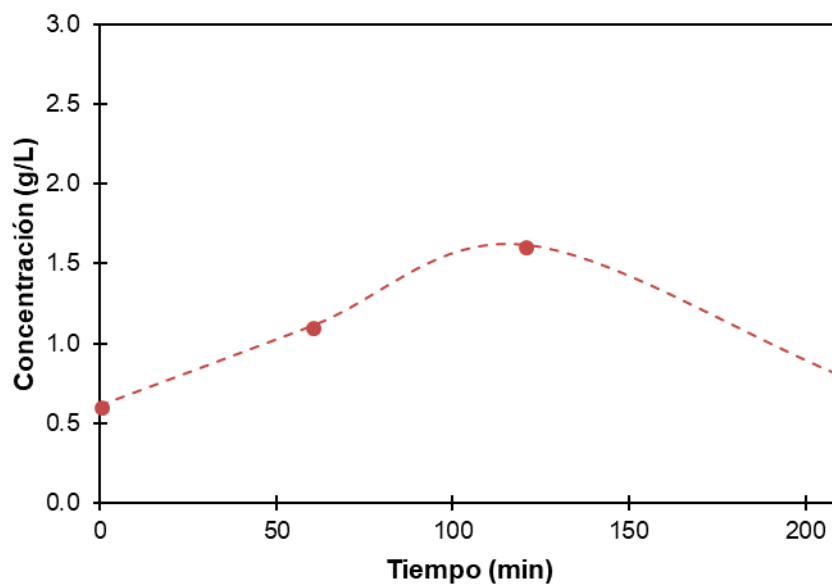
Respecto a la carga orgánica (en el apéndice, [Fig. A.46.](#)) y al carbono orgánico total (en el apéndice, [Fig. A.47.](#)), siguen una tendencia descendente, más atenuada al final.

El efecto que tiene la temperatura sobre los ácidos se muestra a continuación (Fig. 69 a Fig. 74).

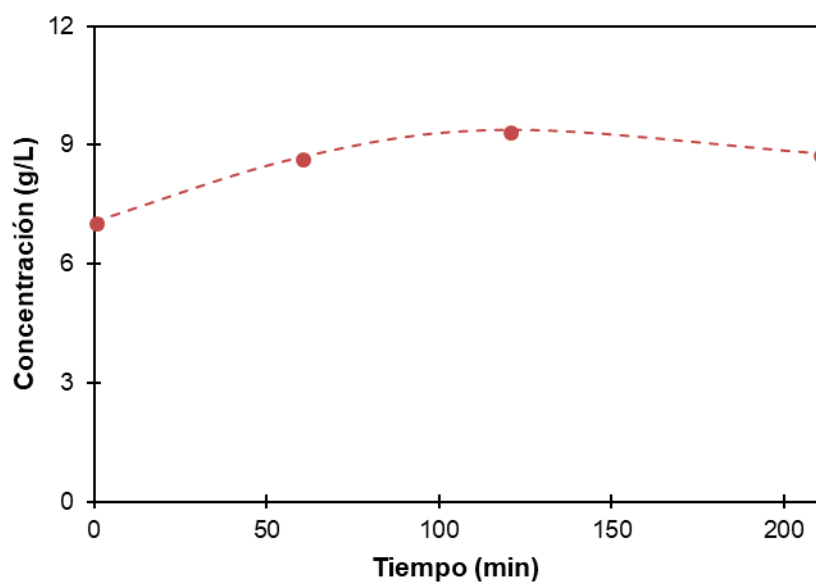


**Fig. 69.** Variación de la concentración de ácido oxálico ( $C_0 = 50 \pm 20$  g/L) durante la oxidación de la fracción resto a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar.

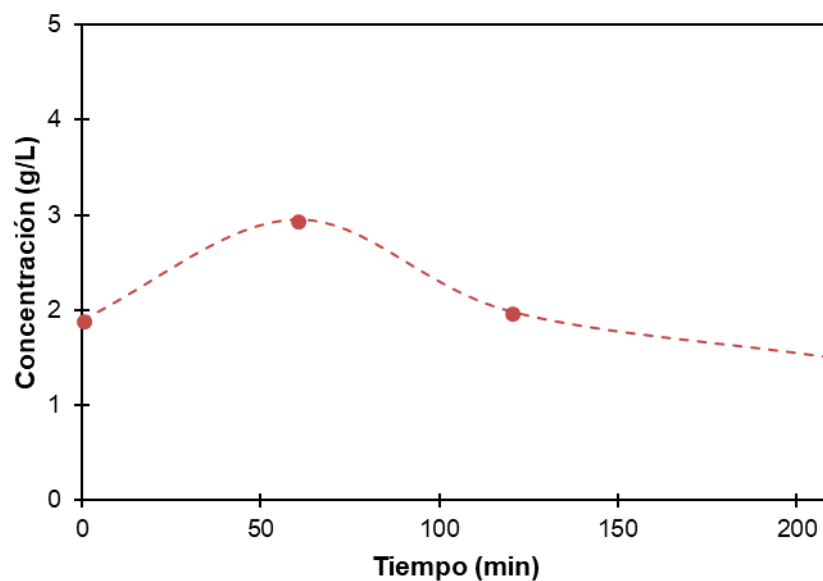




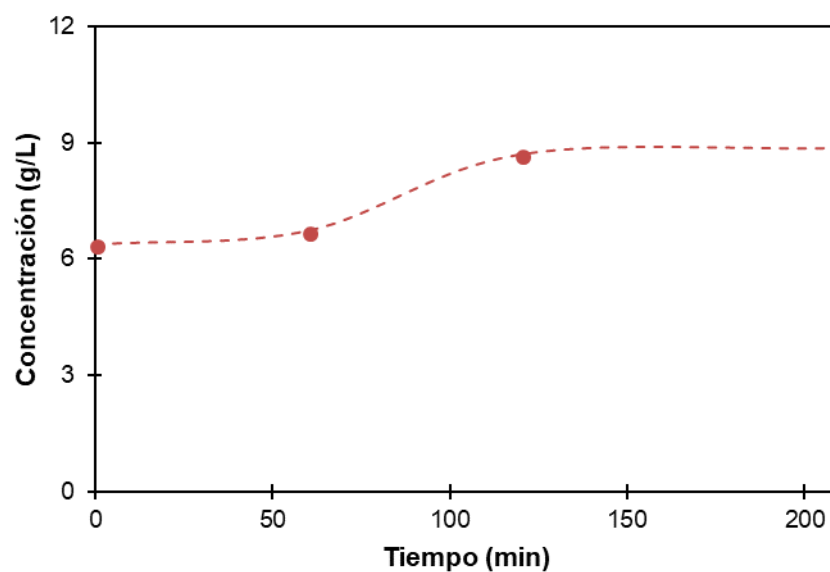
**Fig. 70.** Variación de la concentración de ácido málico ( $C_0 = 0.61 \pm 0.09$  g/L) durante la oxidación de la fracción resto a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar.



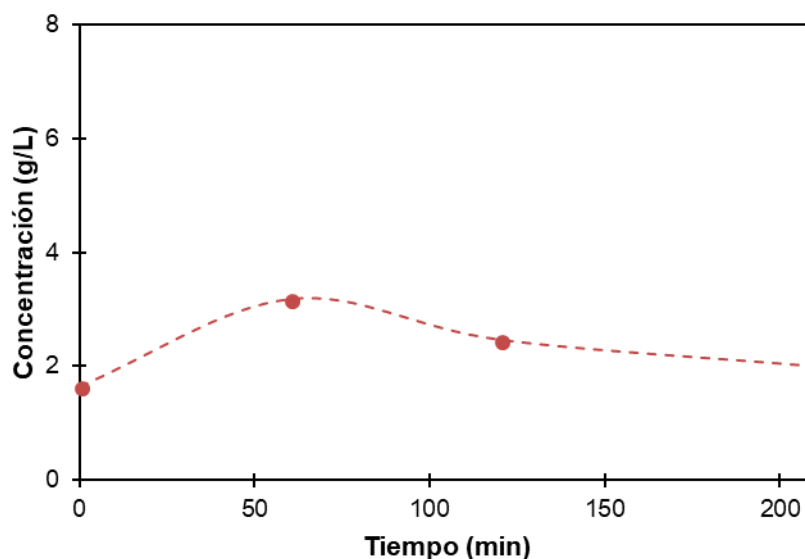
**Fig. 71.** Variación de la concentración de ácido láctico ( $C_0 = 7.1 \pm 0.5$  g/L) durante la oxidación de la fracción resto a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar.



**Fig. 72.** Variación de la concentración de ácido fórmico ( $C_0 = 1.9 \pm 0.3$  g/L) durante la oxidación de la fracción resto a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar.



**Fig. 73.** Variación de la concentración de ácido acético ( $C_0 = 6.4 \pm 0.4$  g/L) durante la oxidación de la fracción resto a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar.



**Fig. 74.** Variación de la concentración de ácido propiónico ( $C_0 = 1.7 \pm 0.4$  g/L) durante la oxidación de la fracción resto a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar.

A excepción del ácido oxálico, el cual sigue una tendencia similar a los casos estudiados anteriormente, el resto experimentan máximos de concentración entre los 60 min y 120 min. Esto explica que el pH comience a aumentar ligeramente a partir de ese momento.

#### 4.6.2. Efecto de la temperatura

Así mismo, se estudió el efecto de la temperatura (170 °C, 190 °C y 210 °C), manteniendo la presión a 70 bar y con pH sin ajustar.

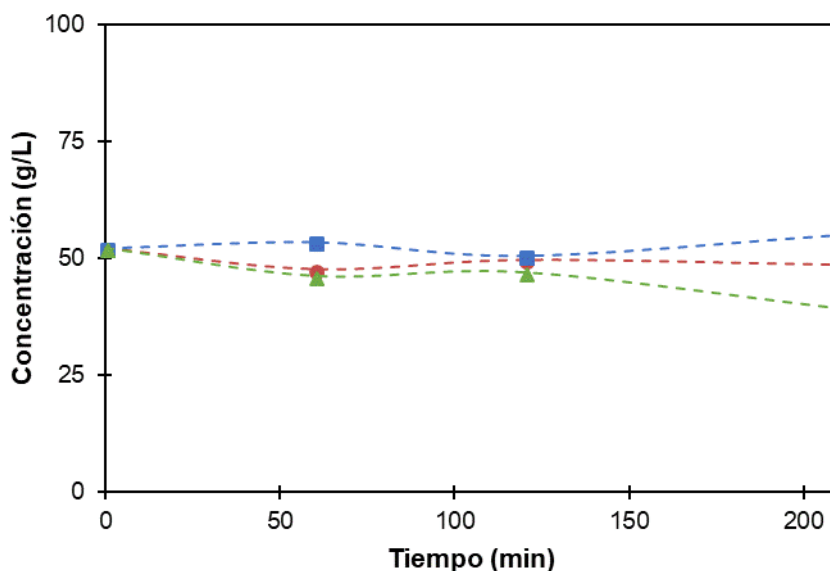
Los resultados obtenidos para el pH (en el apéndice, [Fig. A.48.](#)) muestran la misma tendencia que para la referencia, influyendo apenas la temperatura en la formación de intermedios ácidos.

En el número de color (en el apéndice, [Fig. A.49.](#)), se puede apreciar que tanto a 170 °C como a 210 °C se produce un ligero aumento inicial, aunque termina descendiendo como la referencia. Pero a 170 °C se consiguen mayores valores para la relación CN/CNo que para las otras temperaturas (0.23, 0.08 y 0.10, respectivamente).

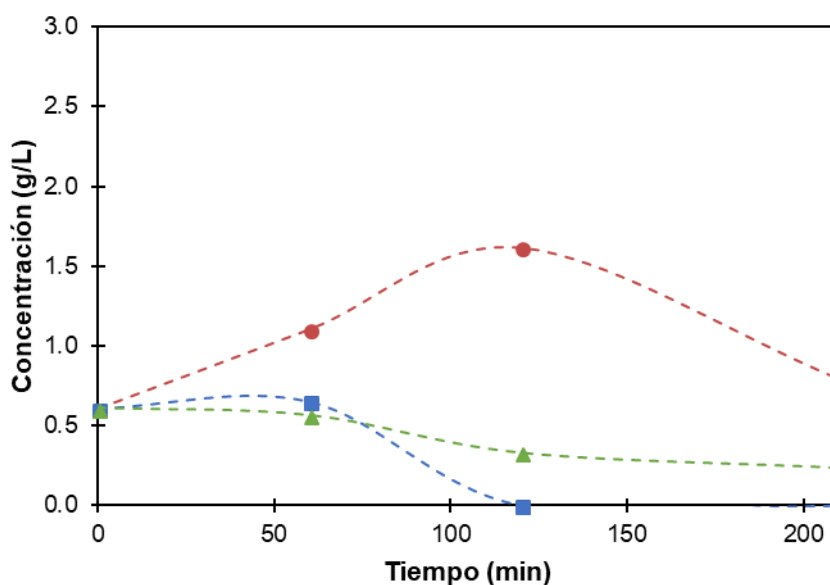
Para la demanda química de oxígeno (en el apéndice, [Fig. A.50.](#)), el efecto que se observa es una mayor oxidación con el aumento de la temperatura. Al final, las relaciones DQO/DQOo que se obtienen son 0.65, 0.40 y 0.26, respectivamente. Sin embargo, para

el carbono orgánico total (en el apéndice, [Fig. A.51.](#)) la temperatura no tiene apenas efecto.

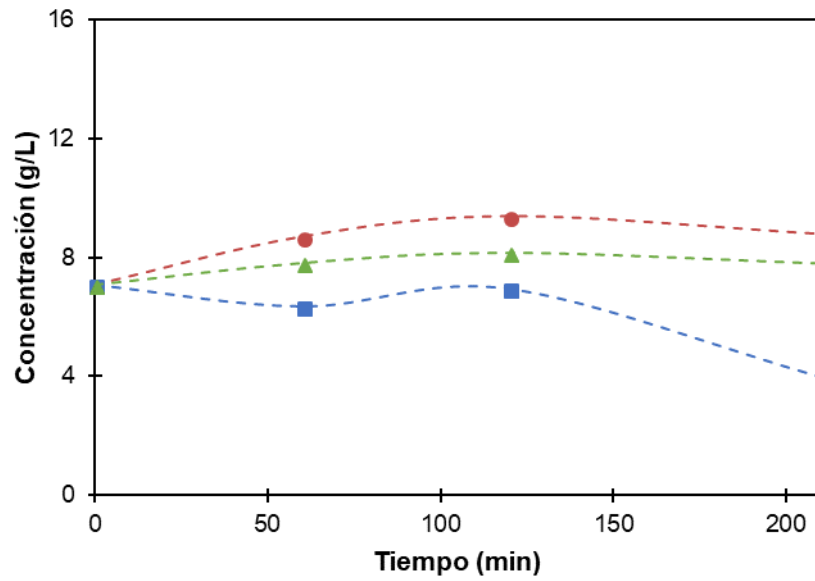
Estudiando ahora el efecto que tienen las diferentes temperaturas sobre los ácidos (Fig. 75 a Fig. 80):



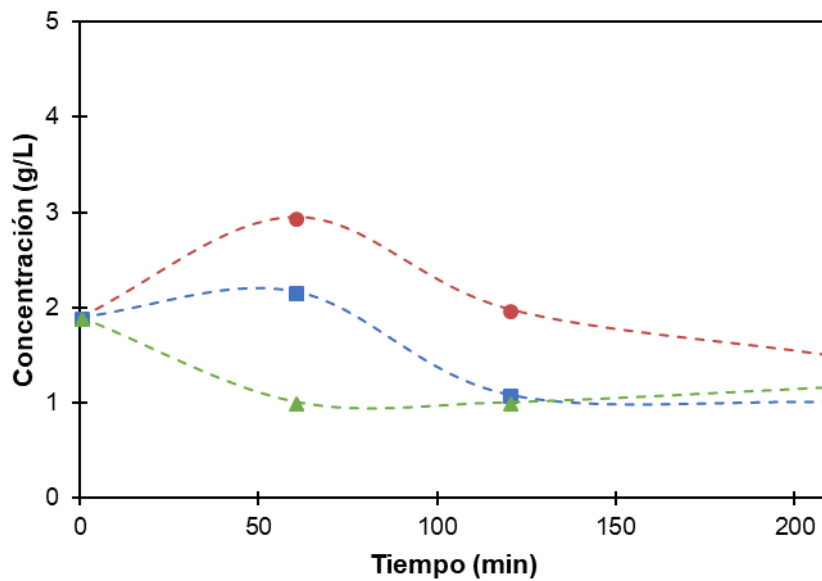
**Fig. 75.** Efecto de la temperatura en la concentración de ácido oxálico ( $C_o = 50 \pm 20$  g/L) al oxidar la fracción resto a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo) y 210 °C (triángulo verde).



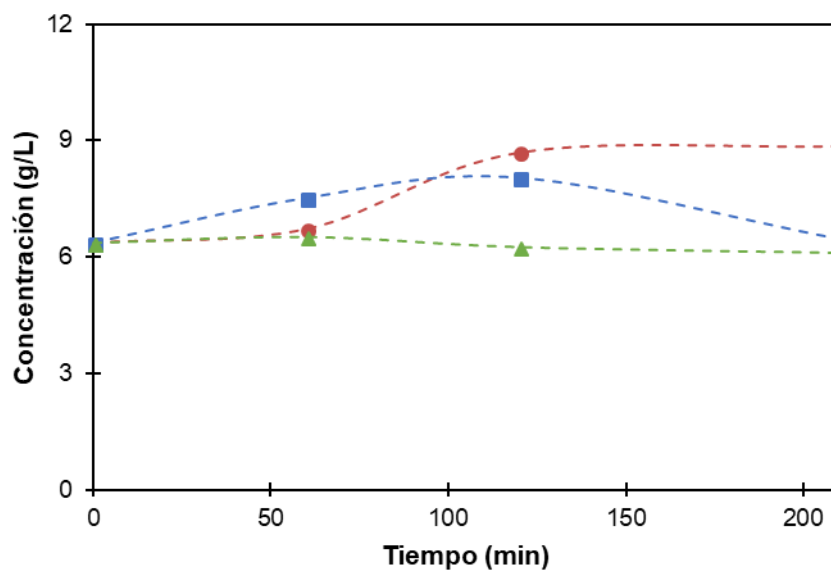
**Fig. 76.** Efecto de la temperatura en la concentración de ácido málico ( $C_o = 0.61 \pm 0.09$  g/L) al oxidar la fracción resto 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo) y 210 °C (triángulo verde).



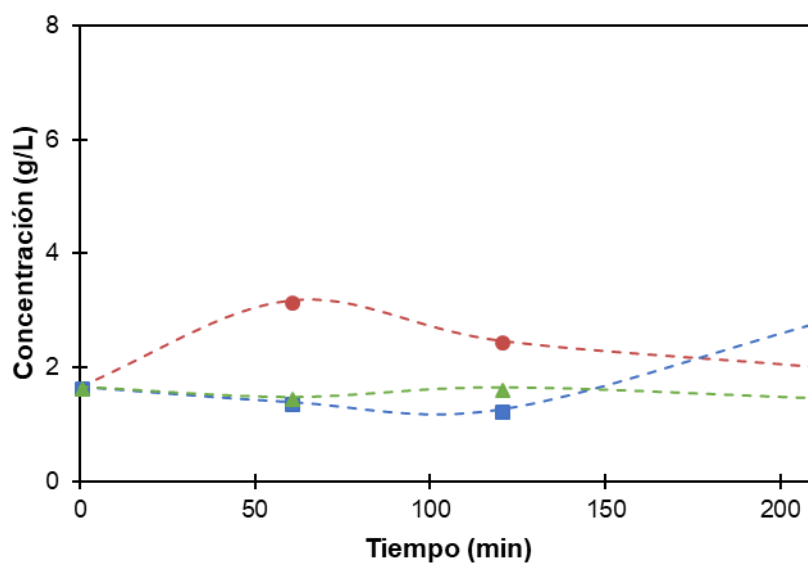
**Fig. 77.** Efecto de la temperatura en la concentración de ácido láctico ( $C_0 = 7.1 \pm 0.5$  g/L) al oxidar la fracción resto a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo) y 210 °C (triángulo verde).



**Fig. 78.** Efecto de la temperatura en la concentración de ácido fórmico ( $C_0 = 1.9 \pm 0.3$  g/L) al oxidar la fracción resto a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo) y 210 °C (triángulo verde).



**Fig. 79.** Efecto de la temperatura en la concentración de ácido acético ( $C_0 = 6.4 \pm 0.4$  g/L) al oxidar la fracción resto a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo) y 210 °C (triángulo verde).



**Fig. 80.** Efecto de la temperatura en la concentración de ácido propiónico ( $C_0 = 1.7 \pm 0.4$  g/L) al oxidar la fracción resto a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo) y 210 °C (triángulo verde).

Se puede observar cómo a 190 °C se obtienen mayores concentraciones, a excepción del ácido oxálico, que se ve ligeramente favorecido a 170 °C. Como se ha indicado para el licor negro, temperaturas bajas pueden disminuir la formación; en cambio, temperaturas altas favorecen la descomposición.

En la tabla X se recogen los valores iniciales y finales de los parámetros anteriores para resumir el efecto de la temperatura:

**Tabla X.** Resumen del efecto de la temperatura en la oxidación de la fracción resto.

Parámetros	Inicial	170 °C, 70 bar, 210 min	190 °C, 70 bar, 210 min	210 °C, 70 bar, 210 min
pH	12.8	8.6	9.4	8.8
CN	11.8	2.7	1.0	1.2
TOC	17.6	11.0	11.3	9.4
DQO	37.4	24.5	15.1	9.8
Ácidos (% DQOo)	72.8	68.1	84.5	65.7
Ácidos (% DQO)		100.0	100.0	100.0

## 4.7. HIDRÓLISIS DE LA FRACCIÓN RESTO

Finalmente, se va a analizar la hidrólisis de la fracción resto.

### 4.7.1. Condiciones de referencia

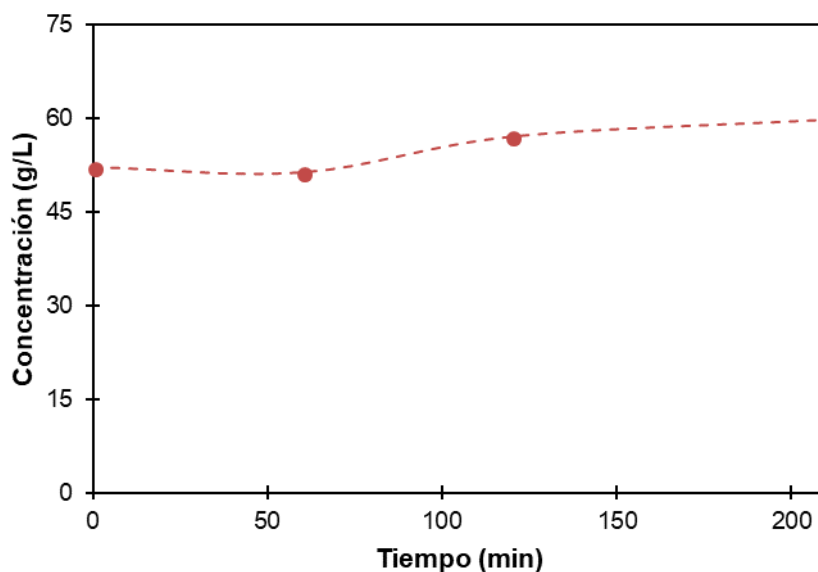
Como en los apartados anteriores, las condiciones de operación de referencia son 70 bar y 190 °C con pH sin ajustar ( $pH_o = 12.8 \pm 0.1$ ) y nitrógeno, empleando la fracción resto previamente separada y llevada al volumen inicial.

La curva de pH obtenida (en el apéndice, [Fig. A.52.](#)) es constante durante los 210 min que dura la reacción; por lo que no hay acidificación.

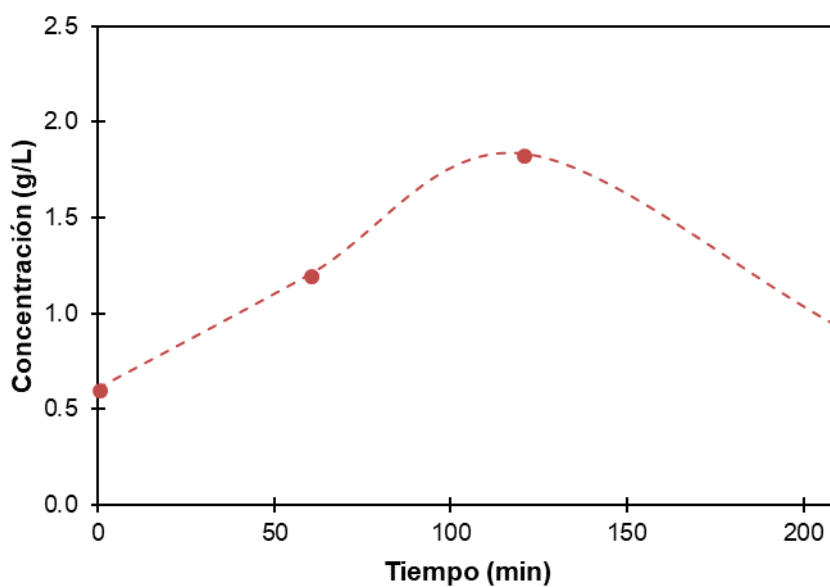
El número de color (en el apéndice, [Fig. A.53.](#)) se mantiene también aproximadamente constante hasta los 120 min, momento en el que disminuye hasta un valor en torno a la mitad del inicial.

Tanto con la carga orgánica (en el apéndice, [Fig. A.54.](#)) como con el TOC (en el apéndice, [Fig. A.55.](#)), se puede ver cómo no hay apenas degradación de la materia orgánica.

Finalmente, la variación que experimentan los distintos ácidos se muestra a continuación (Fig. 81 a Fig. 86).

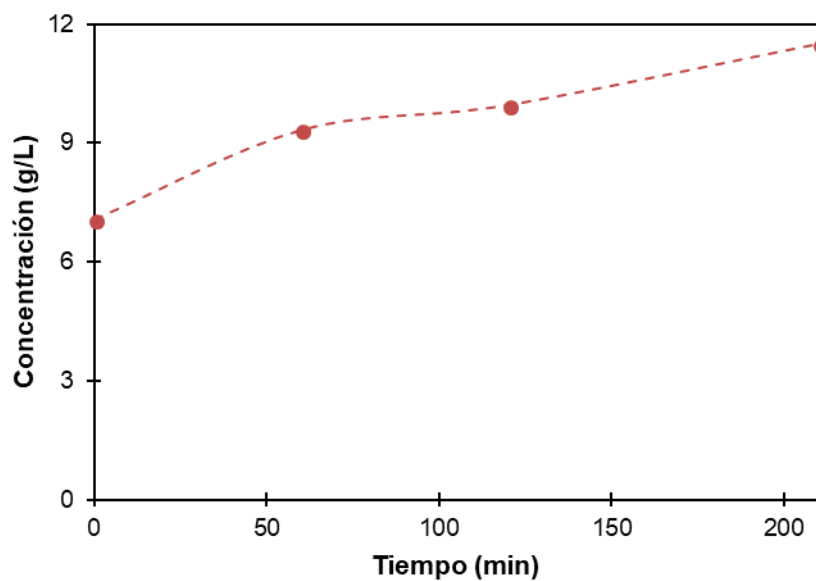


**Fig. 81.** Variación de la concentración de ácido oxálico ( $C_o = 50 \pm 20$  g/L) durante la hidrólisis de la fracción resto a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar.

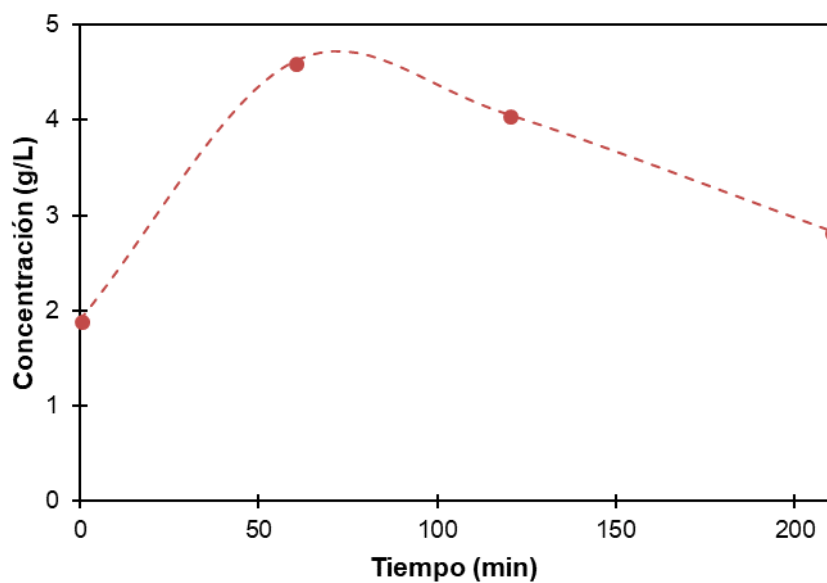


**Fig. 82.** Variación de la concentración de ácido málico ( $C_o = 0.61 \pm 0.09$  g/L) durante la hidrólisis de la fracción resto a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar.

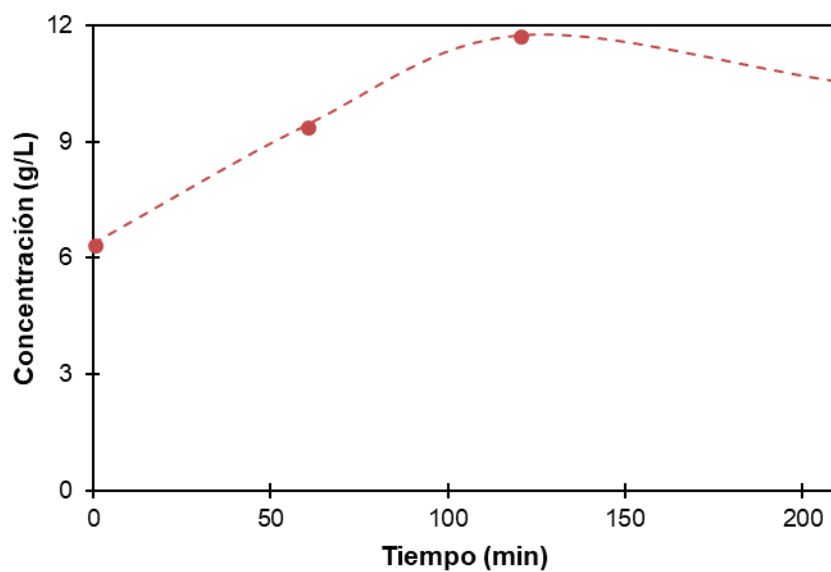




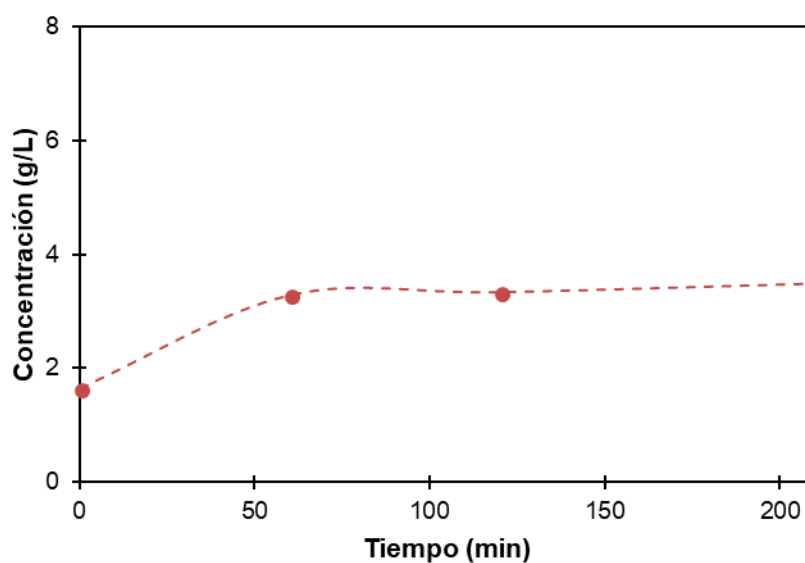
**Fig. 83.** Variación de la concentración de ácido láctico ( $C_0 = 7.1 \pm 0.5$  g/L) durante la hidrólisis de la fracción resto a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar.



**Fig. 84.** Variación de la concentración de ácido fórmico ( $C_0 = 1.9 \pm 0.3$  g/L) durante la hidrólisis de la fracción resto a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar.



**Fig. 85.** Variación de la concentración de ácido acético ( $C_0 = 6.4 \pm 0.4$  g/L) durante la hidrólisis de la fracción resto a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar.



**Fig. 86.** Variación de la concentración de ácido propiónico ( $C_0 = 1.7 \pm 0.4$  g/L) durante la hidrólisis de la fracción resto a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar.

Todos los ácidos experimentan un aumento entre los 60 min y 120 min, aunque el ácido láctico continúa aumentando pasado este tiempo. Esto coincide con el ligero aumento de color al comienzo de la hidrólisis.

#### 4.7.2. Efecto de la temperatura

Siguiendo el esquema de análisis, se van a comparar los resultados obtenidos para 170 °C y 210 °C con los correspondientes al de referencia (70 bar y con pH sin ajustar ( $pH_o = 12.8 \pm 0.1$ )).

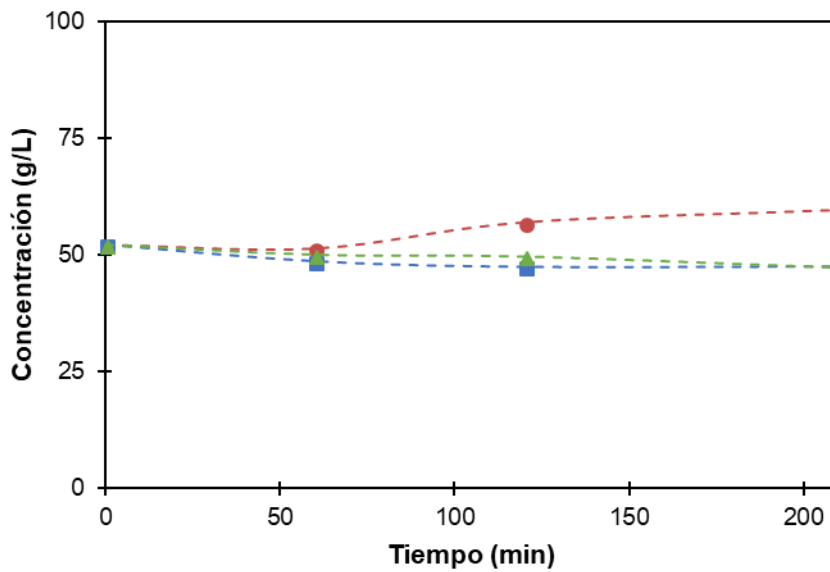
Las curvas de pH obtenidas durante la hidrólisis a las temperaturas estudiadas (en el apéndice, [Fig. A.56.](#)) muestran que la temperatura no tiene casi influencia, habiendo una ligera acidificación a 170 °C.

Referido al número de color (en el apéndice, [Fig. A.57.](#)), durante la segunda mitad del tiempo de reacción a 170 °C hay un ligero aumento. En cambio, a 210 °C hay un ligero descenso. Esto se ve reflejado en las relaciones obtenidas al final de la reacción: 1.32, 0.95 y 0.78, respectivamente.

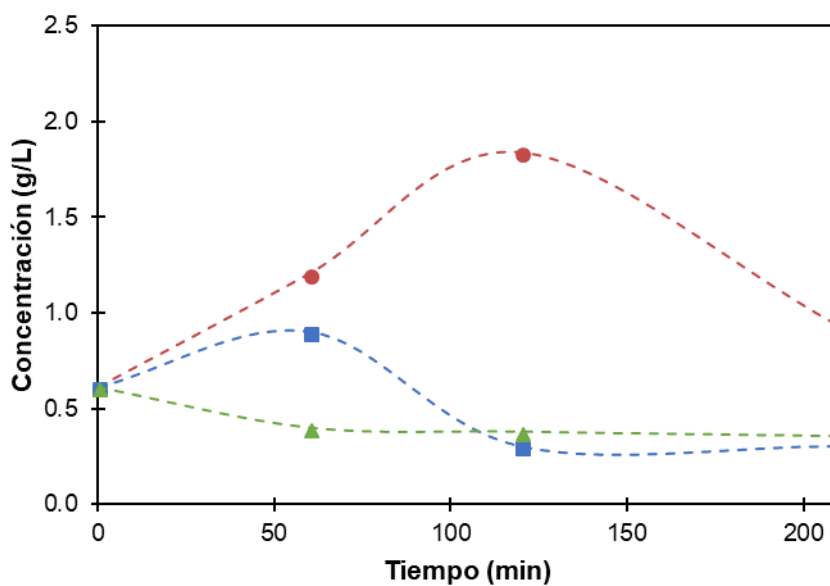
La carga orgánica (en el apéndice, [Fig. A.58.](#)) apenas se degrada, aunque adquiere valores ligeramente inferiores a mayores temperaturas. Por ejemplo, la relación DQO/DQO<sub>o</sub> adquiere al final valores de 1.00, 0.90 y 0.76, respectivamente.

Sin embargo, el carbono orgánico total (en el apéndice, [Fig. A.59.](#)) parece no verse afectado por la temperatura, ya que al final los valores para la relación TOC/TOC<sub>o</sub> son muy similares (0.85, 0.91 y 0.83, respectivamente).

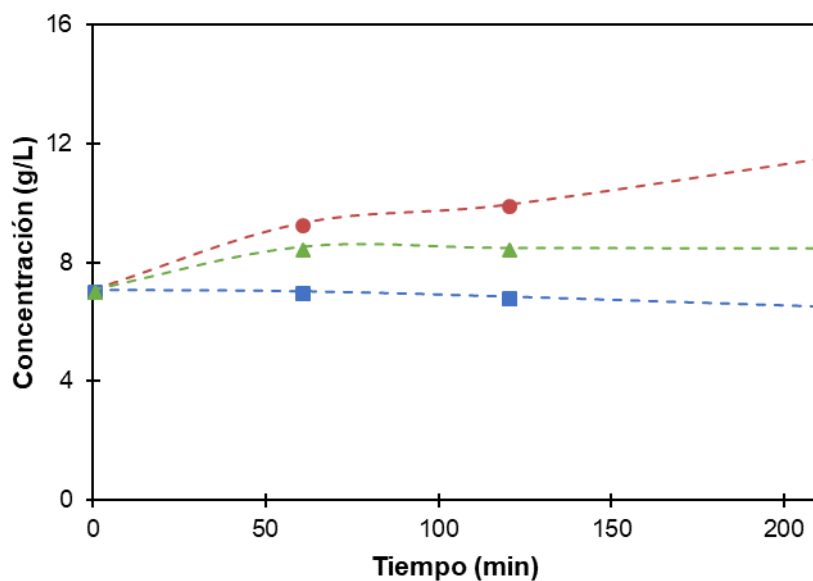
El efecto que tiene la temperatura sobre los ácidos se estudia a continuación (Fig. 87 a Fig. 92).



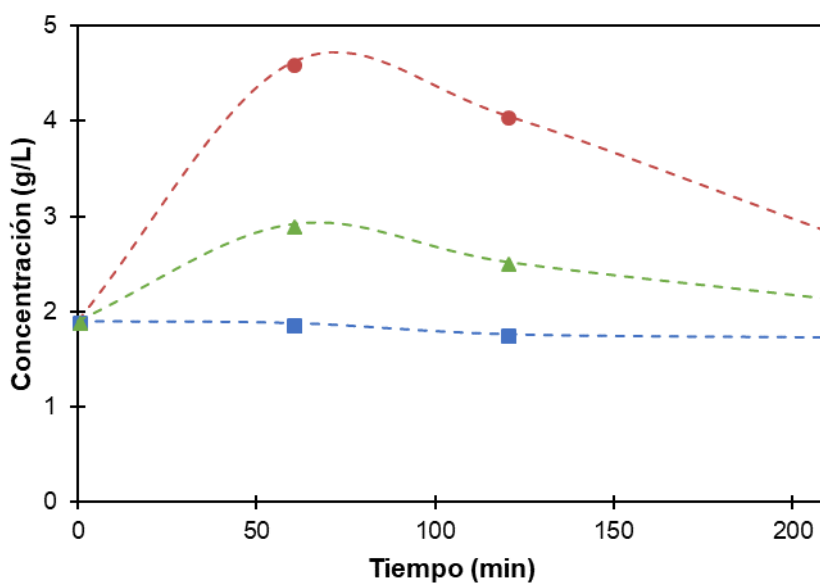
**Fig. 87.** Efecto de la temperatura en la concentración de ácido oxálico ( $C_o = 50 \pm 20$  g/L) al hidrolizar la fracción resto a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo) y 210 °C (triángulo verde).



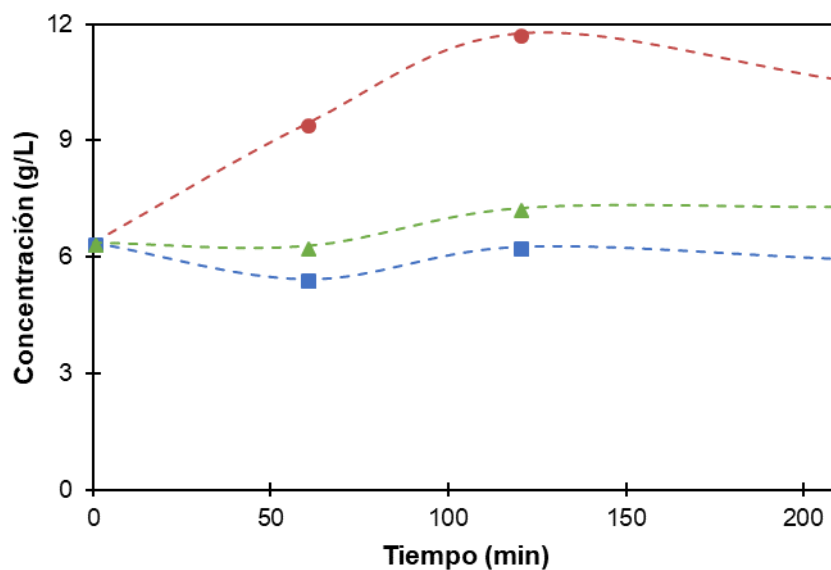
**Fig. 88.** Efecto de la temperatura en la concentración de ácido málico ( $C_o = 0.61 \pm 0.09$  g/L) al hidrolizar la fracción resto a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo) y 210 °C (triángulo verde).



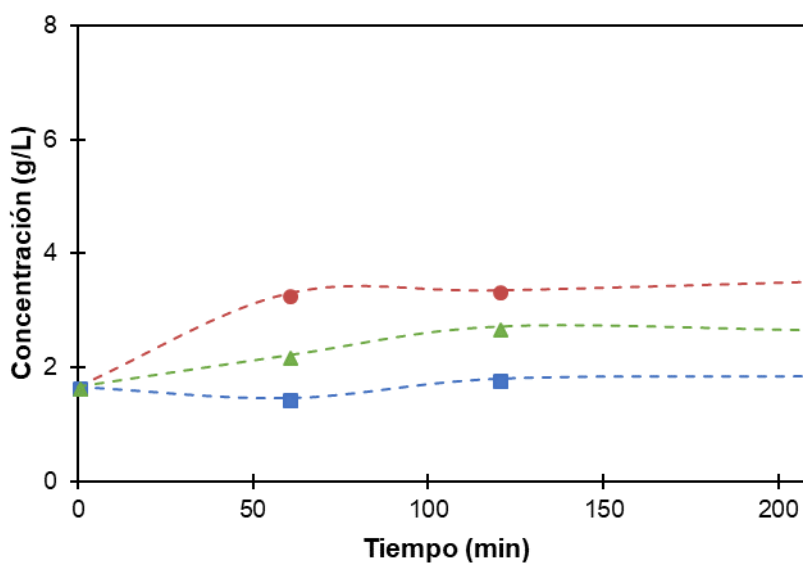
**Fig. 89.** Efecto de la temperatura en la concentración de ácido láctico ( $C_0 = 7.1 \pm 0.5$  g/L) al hidrolizar la fracción resto a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo) y 210 °C (triángulo verde).



**Fig. 90.** Efecto de la temperatura en la concentración de ácido fórmico ( $C_0 = 1.9 \pm 0.3$  g/L) al hidrolizar la fracción resto a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo) y 210 °C (triángulo verde).



**Fig. 91.** Efecto de la temperatura en la concentración de ácido acético ( $C_o = 6.4 \pm 0.4$  g/L) al hidrolizar la fracción resto a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo) y 210 °C (triángulo verde).



**Fig. 92.** Efecto de la temperatura en la concentración de ácido propiónico ( $C_o = 1.7 \pm 0.4$  g/L) al hidrolizar la fracción resto a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo) y 210 °C (triángulo verde).

Se observa que todos los ácidos se ven claramente favorecidos al operar a 190 °C, sucediendo lo mismo que ocurría con la oxidación.

En la tabla XI se recogen los valores iniciales y finales de los parámetros anteriores para resumir el efecto de la temperatura:

**Tabla XI.** Resumen del efecto de la temperatura en la hidrólisis de la fracción resto.

<b>Parámetros</b>	<b>Inicial</b>	<b>170 °C, 70 bar, 210 min</b>	<b>190 °C, 70 bar, 210 min</b>	<b>210 °C, 70 bar, 210 min</b>
pH	12.8	11.9	12.8	12.4
CN	11.8	15.6	11.2	9.2
TOC	17.6	15.0	16.0	14.6
DQO	37.4	37.4	33.7	28.5
Ácidos (% DQOo)	72.8	67.9	100.0	80.8
Ácidos (% DQO)		67.9	100.0	100.0

## 4.8. COMPARACIONES

Ahora, después de haber analizado por individual cada caso, se van a comparar los resultados. Primero, se va a confrontar la oxidación y la hidrólisis del licor negro, con el fin de escoger el tratamiento más adecuado. Posteriormente, se cotejarán los resultados obtenidos para el licor y las distintas fracciones, para estudiar si es mejor realizar o no una separación previa.

Para poder hacer una correcta comparación, se van a utilizar las mismas condiciones de operación, aunque no sean las más favorables para cada caso concreto. Por ello, se usarán los resultados obtenidos para las condiciones de referencia: 70 bar, 190 °C y pH sin ajustar ( $pH_o = 12.8 \pm 0.1$ ).

Finalmente, se contrastarán los resultados obtenidos con los que aparecen en otros estudios de la bibliografía.

### 4.8.1. Oxidación e hidrólisis

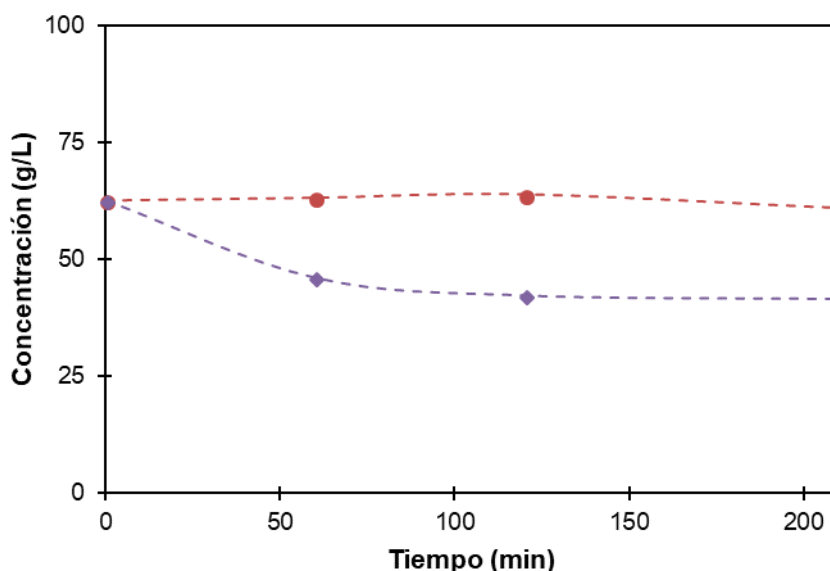
Comenzando por la variación de pH (en el apéndice, [Fig. A.60.](#)), se puede observar como la acidificación es mayor en la oxidación. Durante esta, el pH baja 5 unidades; en cambio, tan solo 2 durante la hidrólisis. Esto probablemente se debe a una mayor formación de ácidos orgánicos durante la oxidación.

Atendiendo al número de color (en el apéndice, [Fig. A.61.](#)), se obtiene mayor coloración con la hidrólisis, que experimenta un máximo a los 165 min. Sin embargo, con la oxidación la formación de compuestos intermedios coloreados se detiene a los 120 min, momento a partir del cual comienzan a descomponerse y se aprecia una diferencia significativa entre ambos procesos. Esta caída sugiere que la descomposición de los compuestos coloreados se ve más favorecida por los mecanismos de oxidación.

Respecto a la carga orgánica (en el apéndice, [Fig. A.62.](#)), sufre una degradación continuada durante la oxidación, disminuyendo al final un 50%. En cambio, durante la hidrólisis permanece casi constante, desapareciendo solo el 7%. Por tanto, el empleo de una atmósfera oxidante favorece la mineralización de la carga orgánica, como era previsible.

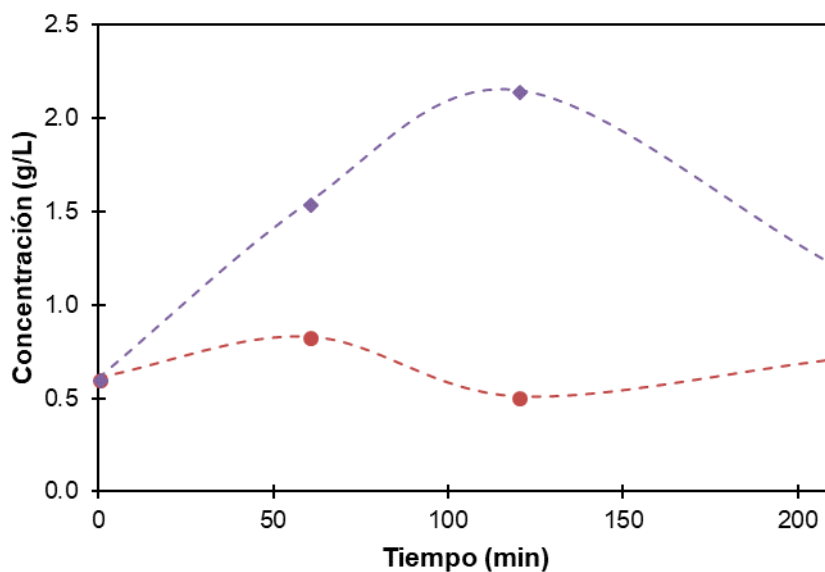
Lo mismo ocurre con el carbono orgánico total (en el apéndice, [Fig. A.63.](#)), aunque en la hidrólisis sí que se degrada más, en concreto, el 25%, lo que puede atribuirse a una reacción de descarboxilación durante la hidrólisis.

Finalmente, las diferencias que se observan para los distintos ácidos se muestran a continuación (Fig. 93 a Fig. 98).

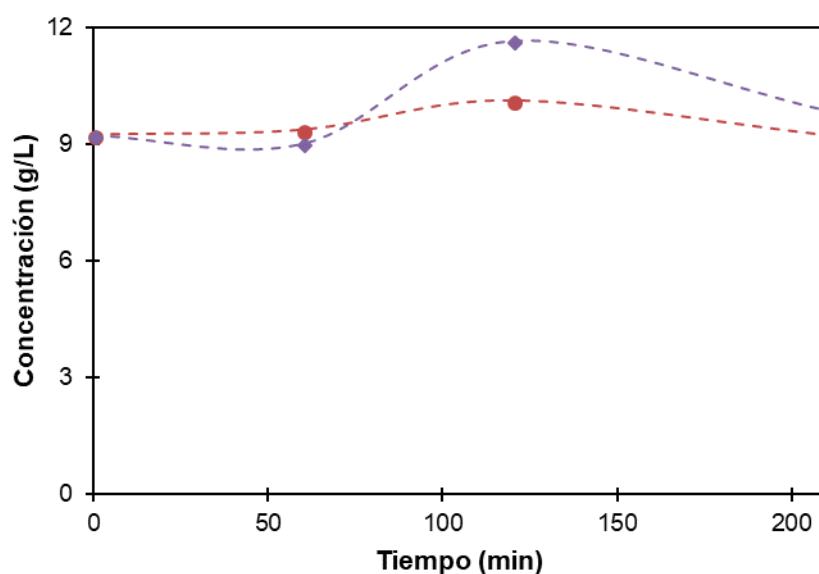


**Fig. 93.** Variación de la concentración de ácido oxálico ( $C_o = 62.6 \pm 0.8$  g/L) en el licor negro a 70 bar, 190 °C y pH sin ajustar durante la oxidación (círculo rojo) y la hidrólisis (rombo morado).

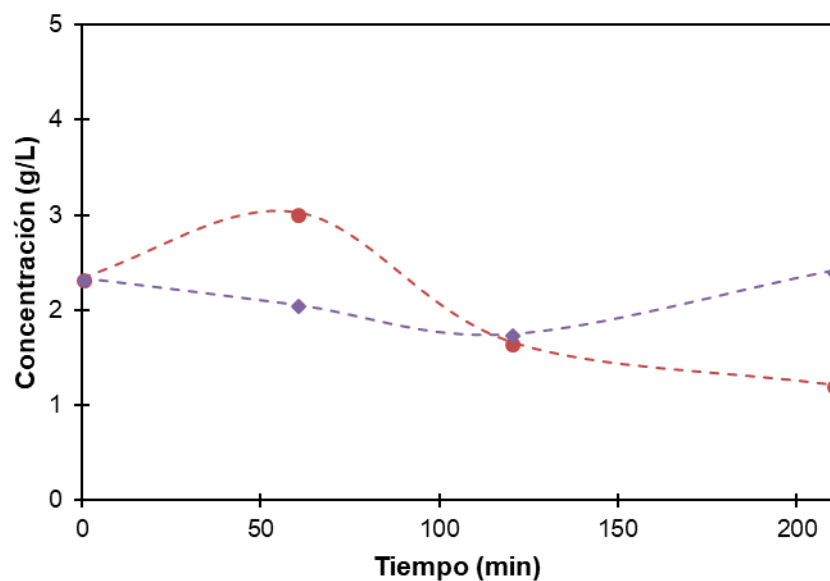




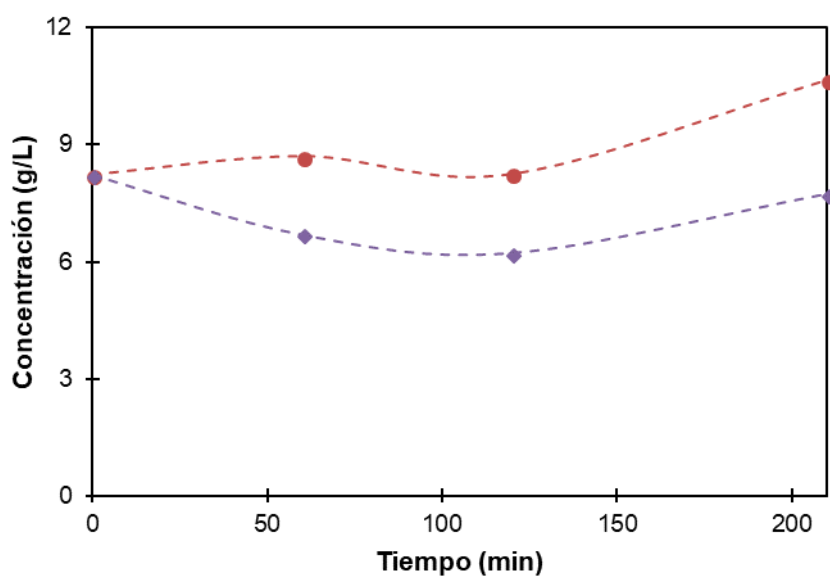
**Fig. 94.** Variación de la concentración de ácido málico ( $C_0 = 0.6 \pm 0.3$  g/L) en el licor negro a 70 bar, 190 °C y pH sin ajustar durante la oxidación (círculo rojo) y la hidrólisis (rombo morado).



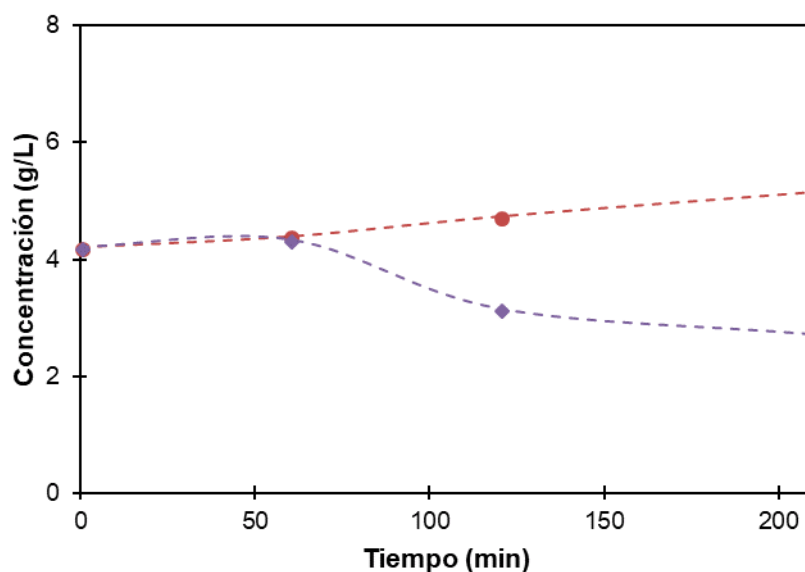
**Fig. 95.** Variación de la concentración de ácido láctico ( $C_0 = 9 \pm 1$  g/L) en el licor negro a 70 bar, 190 °C y pH sin ajustar durante la oxidación (círculo rojo) y la hidrólisis (rombo morado).



**Fig. 96.** Variación de la concentración de ácido fórmico ( $C_0 = 2.3 \pm 0.3$  g/L) en el licor negro a 70 bar, 190 °C y pH sin ajustar durante la oxidación (círculo rojo) y la hidrólisis (rombo morado).



**Fig. 97.** Variación de la concentración de ácido acético ( $C_0 = 8.2 \pm 0.8$  g/L) en el licor negro a 70 bar, 190 °C y pH sin ajustar durante la oxidación (círculo rojo) y la hidrólisis (rombo morado).



**Fig. 98.** Variación de la concentración de ácido propiónico ( $C_0 = 4.2 \pm 0.1$  g/L) en el licor negro a 70 bar, 190 °C y pH sin ajustar durante la oxidación (círculo rojo) y la hidrólisis (rombo morado).

Se observa que varios ácidos sufren cierta descomposición con la hidrólisis (por ejemplo, ácido oxálico), aunque otros experimentan aumentos mayores que con la oxidación (por ejemplo, ácido málico). Esto hace que el pH no descienda tanto como durante la oxidación.

Algunos de los ácidos se ven más favorecidos por la hidrólisis; en cambio, otros por la oxidación. Sin embargo, estas diferencias de concentración (aproximadamente, de 2-3 g/L) son pequeñas a excepción del ácido oxálico, donde hay una diferencia de en torno a 20 g/L, a favor de la oxidación.

Teniendo en cuenta la tendencia descrita por los ácidos, así como la degradación de la materia orgánica y la neutralización del residuo, se puede concluir que es preferible realizar la oxidación.

En la tabla XII se recogen los valores iniciales y finales de los parámetros anteriores para resumir la comparación entre la oxidación y la hidrólisis:

**Tabla XII.** Resumen de la comparación entre la oxidación y la hidrólisis del licor negro.

<b>Parámetros</b>	<b>Inicial</b>	<b>Oxidación: 190 °C, 70 bar, 210 min</b>	<b>Hidrólisis: 190 °C, 70 bar, 210 min</b>
pH	12.8	7.8	10.8
CN	146.9	122.4	218.1
TOC	58.6	29.7	46.4
DQO	139.8	74.3	116.2
Ácidos (% DQO <sub>o</sub> )	26.8	29.2	22.9
Ácidos (% DQO)		54.9	27.6

#### 4.8.2. Separación de las fracciones

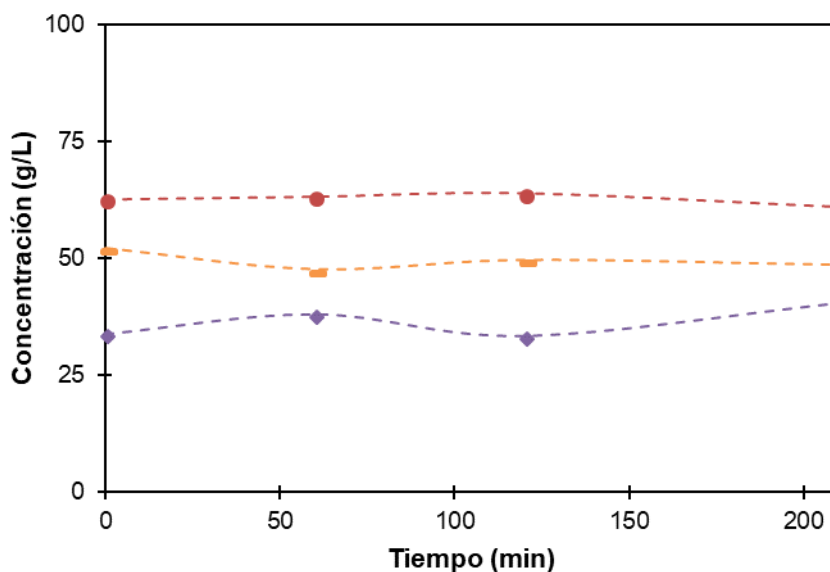
Como en el apartado anterior se ha escogido la oxidación como mejor opción, se va a analizar el efecto de la separación solo para este tratamiento en las condiciones de operación de referencia.

En cuanto al pH (en el apéndice, [Fig. A.64.](#)), ambas fracciones se acidifican hasta los 90 min y luego comienzan a alcalinizarse, en contraste con la acidificación constante que sufre el licor. Como se ha explicado anteriormente, esto puede deberse a que las fracciones tienen menor concentración de ácidos y compuestos orgánicos que el licor, requiriendo menos tiempo para alcanzar la estabilización de formación de ácidos de cadena corta.

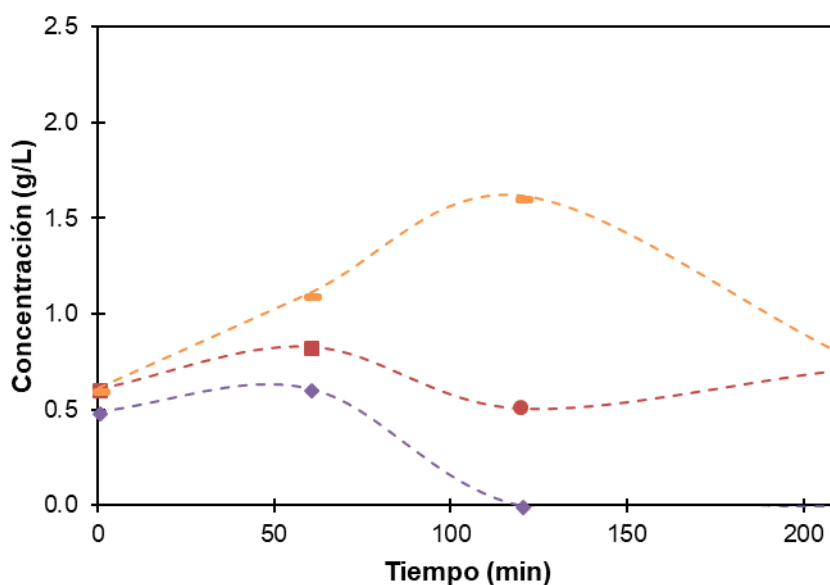
Respecto al número de color (en el apéndice, [Fig. A.65.](#)), la fracción lignina experimenta un aumento inicial, pero luego ambas fracciones terminan con un valor casi nulo. Sin embargo, esto no le ocurre al licor, que experimenta un máximo a 120 min y termina en un valor similar al inicial.

La carga orgánica (en el apéndice, [Fig. A.66.](#)) inicial se reparte en las siguientes proporciones: 66% en la fracción lignina y 34% en la fracción resto. Tras la oxidación, se consigue mayor degradación por separado que partiendo del licor negro, ya que la suma de la DQO de las fracciones siempre queda por debajo. Una tendencia muy similar ocurre con el carbono orgánico total (en el apéndice, [Fig. A.67.](#)).

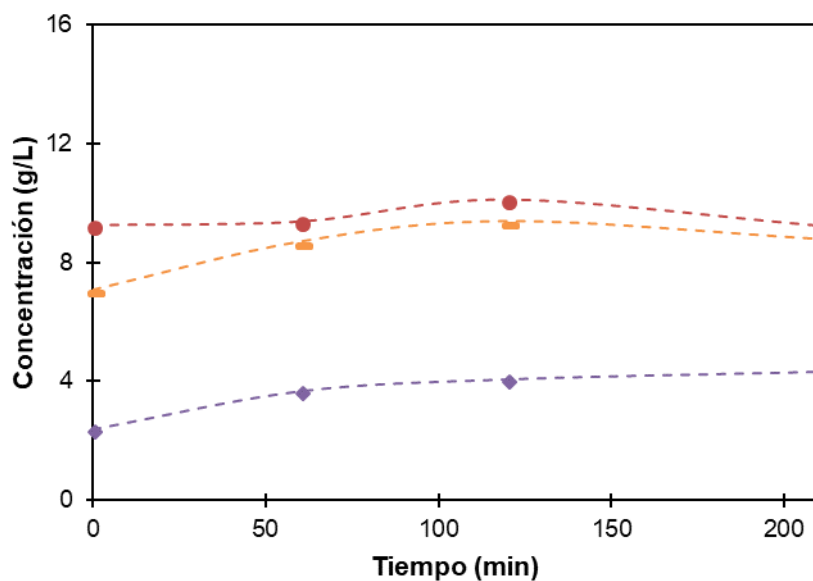
A continuación, se analiza lo que ocurre con los ácidos al efectuar la separación (Fig. 99 a Fig. 104).



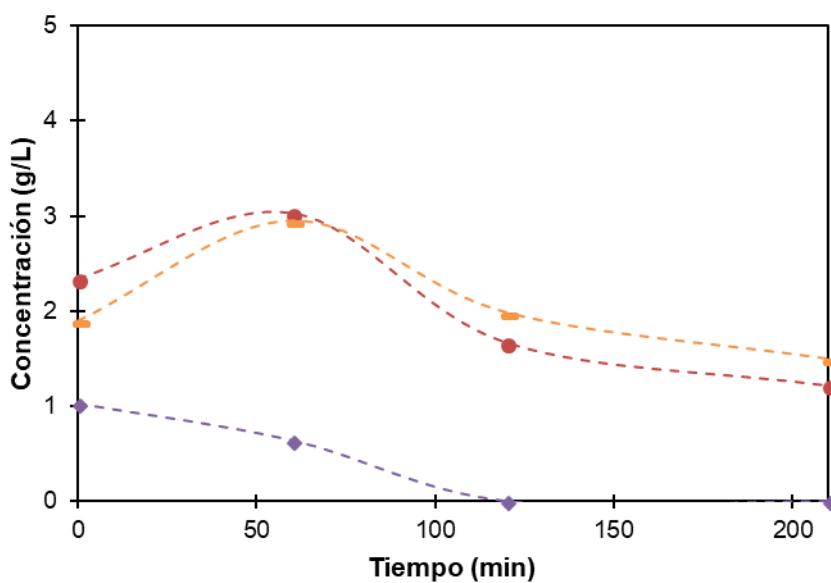
**Fig. 99.** Variación de la concentración de ácido oxálico a 70 bar, 190 °C y pH sin ajustar durante la oxidación del licor negro ( $C_o = 62.6 \pm 0.8$  g/L, círculo rojo), la fracción lignina ( $C_o = 34 \pm 8$  g/L, rombo morado) y la fracción resto ( $C_o = 50 \pm 20$  g/L, línea naranja).



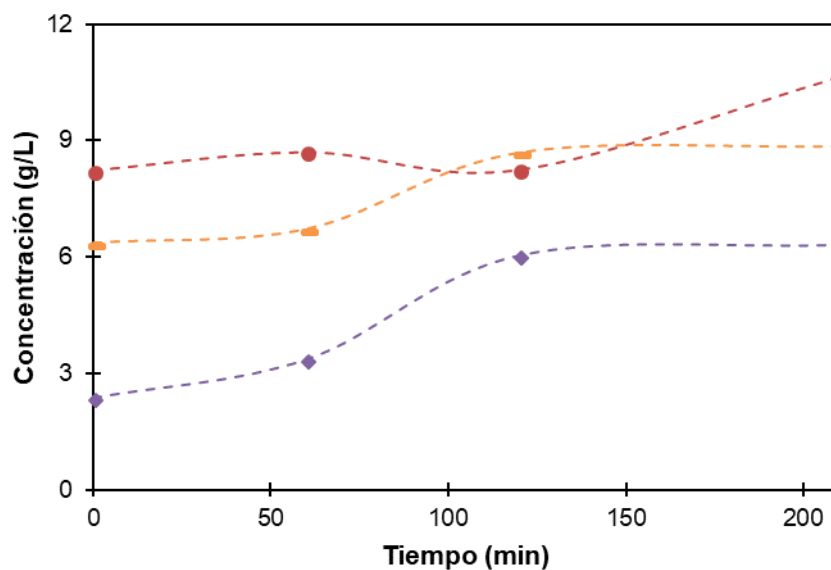
**Fig. 100.** Variación de la concentración de ácido málico a 70 bar, 190 °C y pH sin ajustar durante la oxidación del licor negro ( $C_o = 0.6 \pm 0.3$  g/L, círculo rojo), la fracción lignina ( $C_o = 0.49 \pm 0.07$  g/L, rombo morado) y la fracción resto ( $C_o = 0.61 \pm 0.09$  g/L, línea naranja).



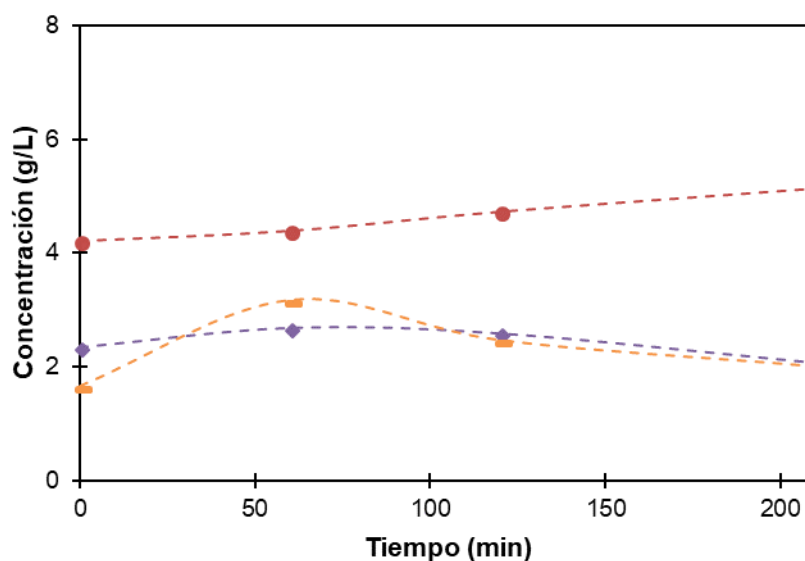
**Fig. 101.** Variación de la concentración de ácido láctico a 70 bar, 190 °C y pH sin ajustar durante la oxidación del licor negro ( $C_o = 9 \pm 1$  g/L, círculo rojo), la fracción lignina ( $C_o = 2.4 \pm 0.2$  g/L, rombo morado) y la fracción resto ( $C_o = 7.1 \pm 0.5$  g/L, línea naranja).



**Fig. 102.** Variación de la concentración de ácido fórmico a 70 bar, 190 °C y pH sin ajustar durante la oxidación del licor negro ( $C_o = 2.3 \pm 0.3$  g/L, círculo rojo), la fracción lignina ( $C_o = 1.0 \pm 0.1$  g/L, rombo morado) y la fracción resto ( $C_o = 1.9 \pm 0.3$  g/L, línea naranja).



**Fig. 103.** Variación de la concentración de ácido acético a 70 bar, 190 °C y pH sin ajustar durante la oxidación del licor negro ( $C_o = 8.2 \pm 0.8$  g/L, círculo rojo), la fracción lignina ( $C_o = 2.38 \pm 0.05$  g/L, rombo morado) y la fracción resto ( $C_o = 6.4 \pm 0.4$  g/L, línea naranja).



**Fig. 104.** Variación de la concentración de ácido propiónico a 70 bar, 190 °C y pH sin ajustar durante la oxidación del licor negro ( $C_o = 4.2 \pm 0.1$  g/L, círculo rojo), la fracción lignina ( $C_o = 2.4 \pm 0.9$  g/L, rombo morado) y la fracción resto ( $C_o = 1.7 \pm 0.4$  g/L, línea naranja).

La fracción lignina se queda siempre por debajo e, incluso, los ácidos málico y fórmico se llegan a degradar. Sin embargo, la fracción resto, que tras la separación se queda con mayor proporción de ácidos, alcanza valores muy similares a los obtenidos con

el licor sin fraccionar. Por ello, parece razonable realizar una separación previa a la oxidación. Con esto, se conseguiría una suma total de ácidos mayor que si se oxidara solo el licor negro. Otra opción sería utilizar solo la fracción resto para obtener ácidos y, la otra, para obtener lignina (otro producto de alto valor añadido que tiene muchas aplicaciones).

En la tabla XIII se recogen los valores iniciales y finales de los parámetros anteriores para resumir la comparación de la oxidación entre el licor negro y las fracciones.

**Tabla XIII.** Resumen de la comparación de la oxidación entre el licor negro y las fracciones.

<b>Parámetros</b>	<b>Licor negro: 190 °C, 70 bar, 210 min</b>	<b>Lignina: 190 °C, 70 bar, 210 min</b>	<b>Resto: 190 °C, 70 bar, 210 min</b>
pH	7.8	8.9	9.4
CN	122.4	5.34	1.0
TOC	29.7	10.4	11.3
DQO	74.3	26.2	15.1
Ácidos (% DQOo)	29.2	23.2	84.5
Ácidos (% DQO)	54.9	82.7	100.0

En resumen, se favorece la formación de ácidos oxidando, con oxígeno puro, a 70 bar y 170 °C la fracción lignina y 190 °C la fracción resto.

#### **4.8.3. Otros estudios**

A continuación, además de los estudios que se han ido introduciendo junto con los resultados, se van a exponer otros similares.

Las conclusiones que han derivado de los resultados mostrados en la tabla XIV indican que la oxidación parcial húmeda sin catalizador tiene mayor rendimiento de formación de ácidos carboxílicos, reduce la cantidad de lignina y disminuye el pH. Todo ello favorece la separación de los ácidos para su uso posterior (Muddassar *et al.*, 2015a).



**Tabla XIV.** Resultados de la oxidación parcial húmeda de licor negro Kraft (Muddassar *et al.*, 2015a).

<b>Parámetros</b>	<b>Alimentación</b>	<b>170 °C, 30 min, P<sub>O2</sub> = 0.5 MPa</b>	<b>230 °C, 30 min, P<sub>O2</sub> = 0.5 MPa</b>
pH	12.75	9.57	8.25
C. Sólidos (w%)	10.81	9.78	9.77
C. Fórmico (g/100 g sólidos disueltos)	9.41	11.33	11.82
C. Acético (g/100 g sólidos disueltos)	3.34	3.62	4.01
C. Láctico (g/100 g sólidos disueltos)	1.85	2.06	2.63
C. Lignina (g/L)	45.22	48.79	41.02

El segundo estudio expuesto (tabla XV) analiza también, especialmente, ácidos de cadena corta (ácido fórmico, ácido acético, ácido láctico...) por su importancia industrial y su significativa formación durante la oxidación parcial húmeda, aunque algunos de ellos disminuyan ligeramente tras el tratamiento (Muddassar *et al.*, 2015b).

**Tabla XV.** Resultados de la oxidación parcial húmeda de licor negro Kraft (Muddassar *et al.*, 2015b).

<b>Parámetros</b>	<b>Alimentación</b>	<b>270 °C, 120 min, 800 rpm, P<sub>O2</sub> = 0.5 MPa</b>
Masa total (g)	100	92.66
DQO (g)	17.67	12.08
TOC (g)	7.8	4.87
Ácido oxálico (g)	0.22	0.41
Ácido fórmico (g)	0.72	0.69
Ácido málico (g)	0.04	0.03
Ácido acético (g)	0.65	1.22
Ácido láctico (g)	0.35	0.44

A continuación, en la tabla XVI se exponen los resultados obtenidos en este trabajo para compararlos con los estudios anteriores.

**Tabla XVI.** Resultados iniciales y de la oxidación parcial húmeda de licor negro a: 170°C y 210 °C a los 30 min y 210 °C a los 120 min, todos ellos a 70 bar y 150 rpm.

<b>Parámetros</b>	<b>Inicial</b>	<b>170 °C, 70 bar, 30 min, 150 rpm</b>	<b>210 °C, 70 bar, 30 min, 150 rpm</b>	<b>210 °C, 70 bar, 120 min, 150 rpm</b>
pH	12.8	12.5	12.2	8.4
TOC	58.6	59.3	53.5	36.3
DQO	139.8	120.8	124.6	77.7
C. oxálico (g/L)	62.6	62.6	63.3	64.0
C. málico (g/L)	0.6	0.8	0.9	0.0
C. láctico (g/L)	9.3	8.9	9.7	11.2
C. fórmico (g/L)	2.3	2.6	3.0	3.0
C. acético (g/L)	8.2	8.2	8.1	9.5

Si se comparan con los resultados de este proyecto, aunque no se trabaje en las mismas condiciones concretamente, se obtienen conclusiones similares. Casi todos los ácidos experimentan un aumento, a excepción del ácido málico tras 120 min de reacción. También se obtuvo una disminución de pH, mayor a condiciones más severas y más tiempo de reacción, aunque no tan pronunciada.

Sin embargo, hay que tener en cuenta que en este trabajo a los 30 min aún no se han alcanzado las condiciones de operación prefijadas; en cambio, en el primer estudio (Muddassar *et al.*, 2015a) se hace un precalentamiento para que a los 5 min de reacción ya esté estable.

## 5. CONCLUSIONES

El objetivo de este trabajo era estudiar un tratamiento alternativo medioambientalmente sostenible del licor negro con el cual, además, se consiguiera generar productos de alto valor añadido aplicables en alimentación. Por ello, se concluye que la oxidación parcial húmeda (con oxígeno puro, 70 bar y 170 °C-190 °C dependiendo de la alimentación) previa separación de las fracciones, sería lo más adecuado para favorecer la formación de ácidos y reducir el potencial contaminante.

Por un lado, la oxidación disminuye en torno a un 50% la carga orgánica, neutraliza la basicidad del fluido y, además, aumenta la concentración de ácidos orgánicos. Por otro lado, la separación hace que se reduzca más rápido la carga orgánica y que se promueva la formación de intermedios ácidos, ya que se han obtenido concentraciones semejantes al oxidar el licor negro y la fracción resto. Por ello, si se tienen en cuenta ambas fracciones, se obtiene una suma mayor de ácidos.

Otra opción posible, que deriva de la separación, es utilizar la fracción resto para obtener ácidos carboxílicos y la otra para obtener lignina, otro producto que tiene múltiples aplicaciones y genera también alto valor añadido.

Las condiciones de operación más favorables para llevar a cabo la oxidación son:

- Licor negro: 70 bar y 190 °C.
- Fracción lignina: 70 bar y 170 °C.
- Fracción resto: 70 bar a 190 °C.

Además, este trabajo abre nuevas líneas de investigación ya que todavía queda estudiar un método de separación y purificación posterior de los ácidos; así como incluirlos en aplicaciones concretas y cómo tratar el residuo restante. Tras esto, quedaría por hacer una evaluación económica de todo el proyecto en conjunto.

Respecto a la hidrólisis, se ha concluido que no resulta adecuada para reutilizar este residuo directamente en las condiciones estudiadas. Sin embargo, puede ser una etapa de pretratamiento de una fermentación posterior, lo que podría dar lugar a otra línea de investigación.

## **6. NOMENCLATURA**

C.: concentración.

Co: concentración inicial.

CN: número de color.

CNo: número de color inicial.

DQO: demanda química de oxígeno.

DQOo: demanda química de oxígeno inicial.

HPLC: cromatografía líquida de alta eficacia.

pHo: pH inicial.

PO<sub>2</sub>: presión parcial de oxígeno.

TOC: carbono orgánico total.

TOCo: carbono orgánico total inicial.

w%: porcentaje en masa.

## 7. BIBLIOGRAFÍA

### 7.1. BIBLIOGRAFÍA ESCRITA

- CARDOSO, M., DOMINGOS DE OLIVERA, É. y M.L. PASSOS, 2009. Chemical composition and physical properties of black liquors and their effects on liquor recovery operation in Brazilian pulp mills. *Fuel*, **88**, 756-763.
- DA SILVA, V., 2015. Tesis doctoral: *Aprovechamiento de residuos lignocelulósicos para la producción de biocombustibles y bioproductos*. Departamento de Ingeniería Agrícola y Forestal. Escuela técnica superior de Ingenierías Agrarias. Universidad de Valladolid.
- DEBELLEFONTAINE, H. y J.N. FOUSSARD, 2000. Wet air oxidation for the treatment of industrial wastes. Chemical aspects, reactor design and industrial applications in Europe. *Waste Management*, **20**, 15-25.
- EXPÓSITO, M.M., 2008. Proyecto fin de carrera: *Análisis de alternativas tecnológicas e ingeniería conceptual de una refinería lignocelulósica*. Escuela Superior de Ingenieros de Sevilla.
- GARCÍA, M., RAMÍREZ, R. y A. LÓPEZ-MUNGUÍA, 2004. *Biotecnología alimentaria*. Primera edición. México: Editorial Limusa, S.A., pp. 553-576.
- GARG, A., MISHRA, I.M. y S. CHAND, 2007. Catalytic wet oxidation of the pretreated synthetic pulp and paper mill effluent under moderate conditions. *Chemosphere*, **66**, 1799-1805.
- GONZÁLEZ, A., BARRIOS, F., RODRÍGUEZ, A. y J.L. SALAGER, 2009. Espumabilidad y estabilidad de la espuma generada por el licor negro tratado con el reactivo de fenton. *Revista Ciencia e Ingeniería*, **30**(1), 41-46.
- GONZÁLEZ, A.M., CELIS, M.T., FERNÁNDEZ, A., LUCENA, H. y A. RODRÍGUEZ-MALAVAR, 2016. Capacidad antioxidante y contenido de fenoles en muestras de lignina obtenidas por precipitación en medio ácido a partir de licor negro. *Revista politécnica*, **38**(1), 1-6.
- MUDDASSAR, H.R., 2016. Disertación doctoral 267/2016: *Proof of concept of black liquor valorisation by partial wet oxidation*. Aalto University, Finlandia.
- MUDDASSAR, H.R., MELIN, K., KOKKONEN, D., RIERA, G.V., GOLAM, S. y J. KOSKINEN, 2015a. Green chemicals from pulp production black liquor by partial wet oxidation. *Waste Management & Research*, **33**(11), 1015-1021.
- MUDDASSAR, H.R., MELIN, K., KUPPA, S., KOSKINEN, J., HURME, M., KOKKONEN, D. y J. KALLAS, 2015b. Novel treatment method for black liquor and biomass hydrolysate with partial wet oxidation. *Cellulose Chemistry and Technology*, **49**(3-4), 347-360.
- ORTIZ, A.L., 2009. Proyecto de Grado: *Tratamiento por acidificación controlada del licor negro derivado del bagazo de caña para la recuperación de lignina y reducción de la demanda química de oxígeno (DQO)*. Facultad de Ciencias Ambientales, Maestría en Ecotecnología. Universidad Tecnológica de Pereira.
- PIEDRALBA, L., BLANCO, E. y E. ÁLVAREZ, 2014. Trabajo fin de Máster: *Análisis y perspectivas de la industria papelera en el contexto energético actual*. Departamento de Energía. Universidad de Oviedo.

- SIBIO, D., 2017. *Wet oxidation as alternative method for the treatment of Kraft black liquor*. Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente, Universidad de Oviedo.

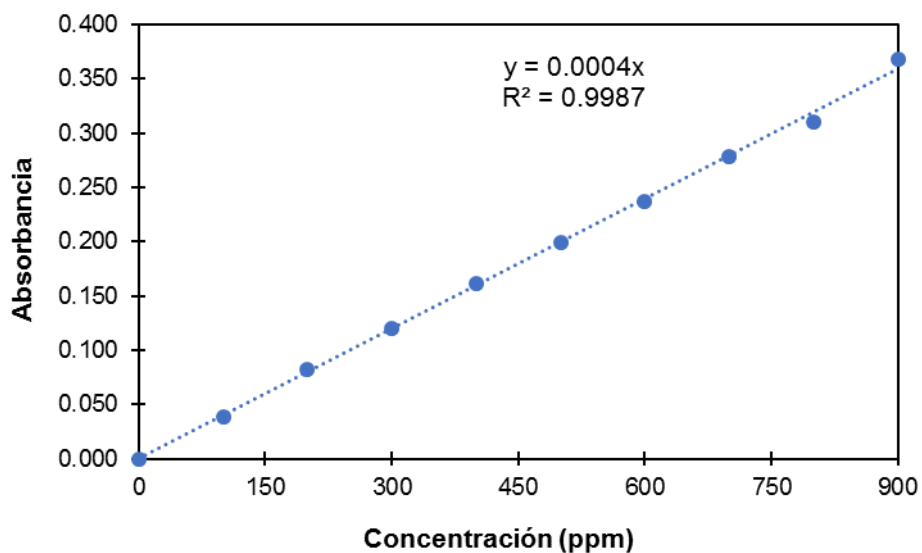
## 7.2. BIBLIOGRAFÍA WEB

- *Ácido málico y sus propiedades*, 2016. HSNblog, Nutrición, Salud y Deporte [consulta: 13/02/2018]. Disponible en: <https://www.hsnstore.com/blog/acido-malico-y-sus-propiedades/>.
- *Ácidos orgánicos en la alimentación animal*, 2015. nutriNews [consulta: 20/02/2018]. Disponible en: <https://nutricionanimal.info/acidos-organicos-en-la-alimentacion-animal/>.
- *Ácidos orgánicos y alcoholes*, 2018. Fundación Española para el Desarrollo de la Nutrición Animal [consulta: 20/02/2018]. Disponible en: [http://www.fundacionfedna.org/ingredientes\\_para\\_piensos/%C3%A1cidos-org%C3%A1nicos-y-alcoholes](http://www.fundacionfedna.org/ingredientes_para_piensos/%C3%A1cidos-org%C3%A1nicos-y-alcoholes).
- CORNEJO, P.M.L., 2017. Los ácidos carboxílicos. *Con-Ciencia, Boletín científico de la escuela preparatoria*, 4(8). Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo [consulta: 13/02/2018]. Disponible en: <https://www.uaeh.edu.mx/scige/boletin/prepa3/n8/index.html>.
- NETTO, R.C.M., 2011. Ácidos orgánicos presentes en la vida cotidiana. *Énfasis Alimentación* [consulta: 13/02/2018]. Disponible en: <http://www.alimentacion.enfasis.com/articulos/19261-acidos-organicos-presentes-la-vida-cotidiana>.

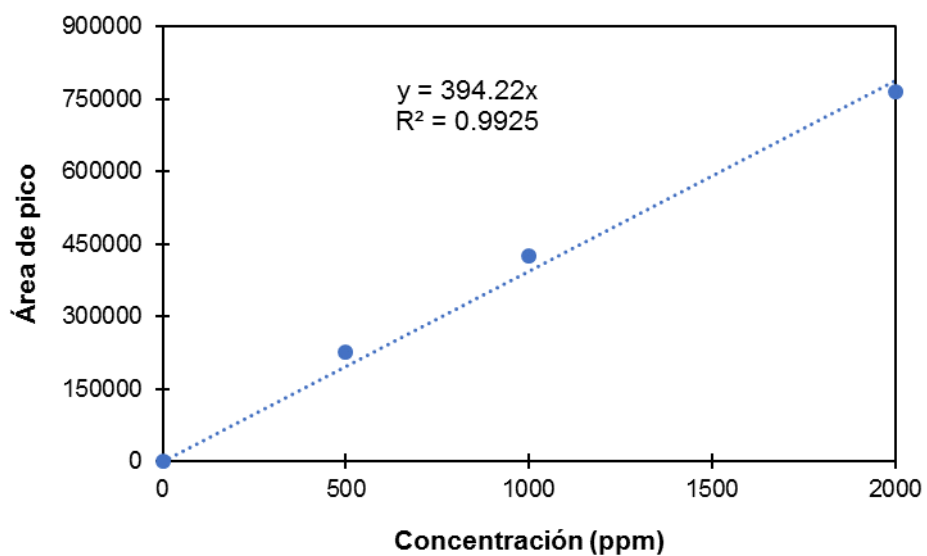
## 8. APÉNDICE

### 8.1. RECTAS DE CALIBRADO

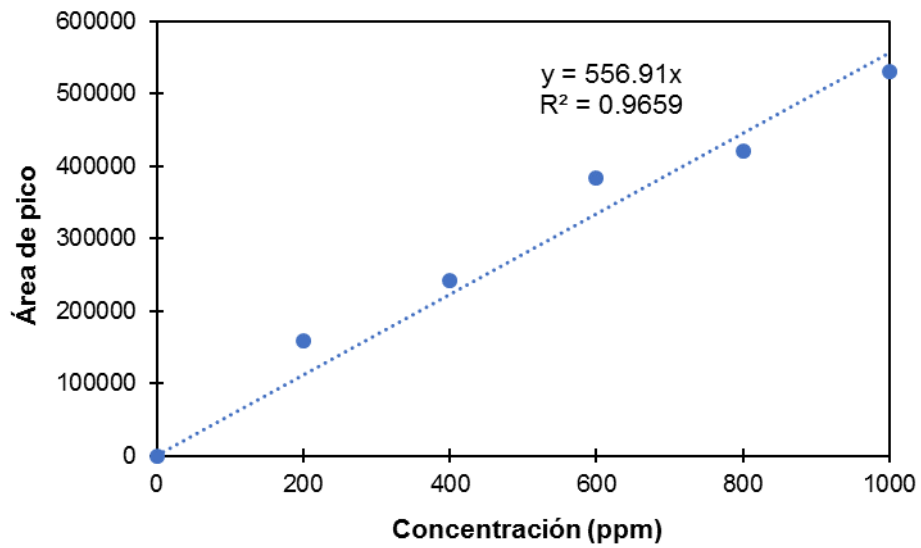
A continuación, se exponen las rectas de calibrado utilizadas en el análisis de las muestras.



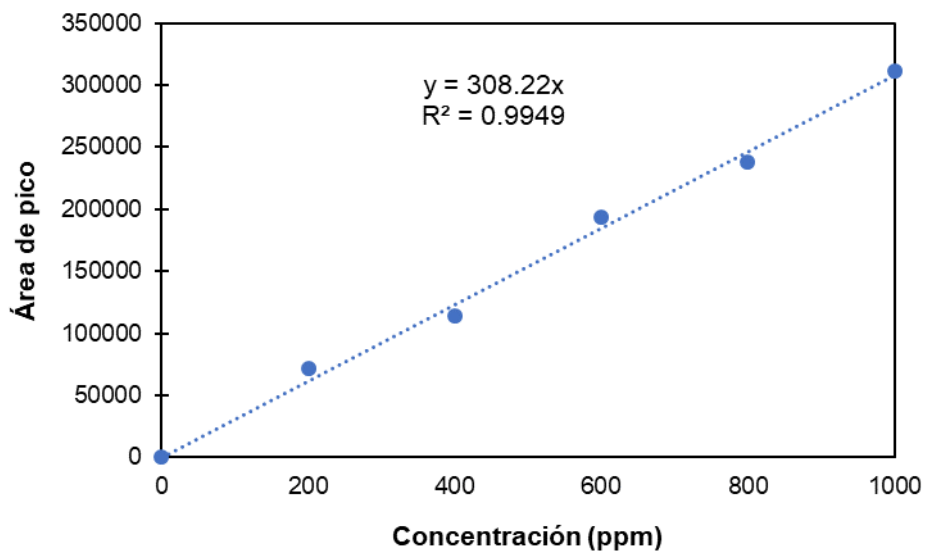
**Fig. A.1.** Recta de calibrado para el análisis de DQO.



**Fig. A.2.** Recta de calibrado del ácido oxálico para HPLC.

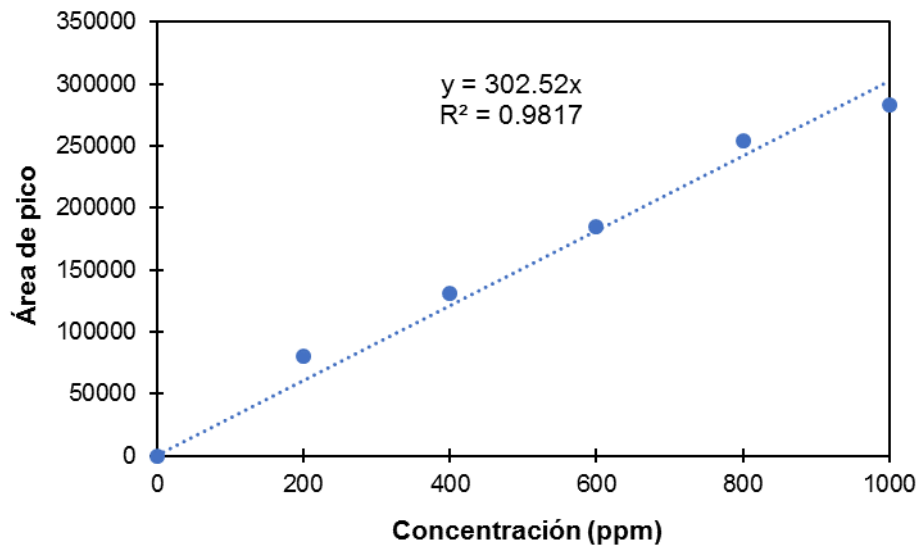


**Fig. A.3.** Recta de calibrado del ácido málico para HPLC.

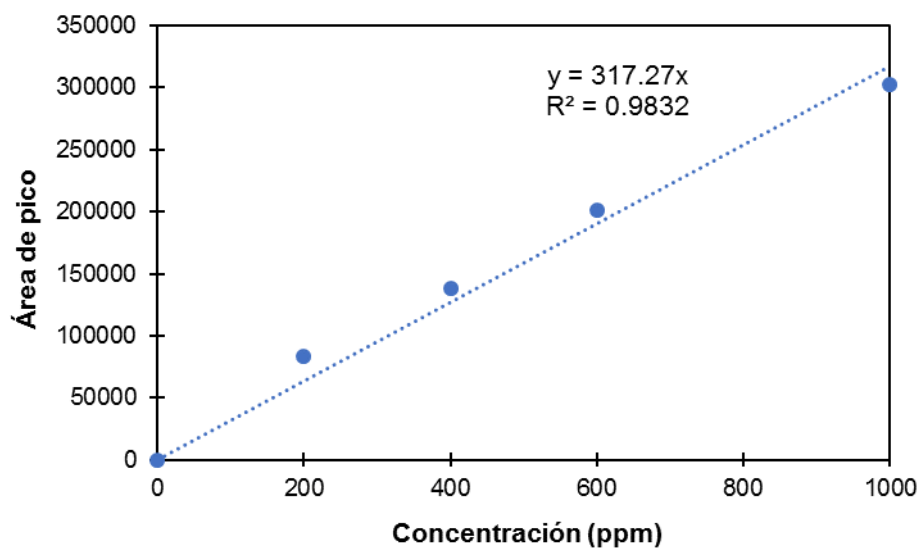


**Fig. A.4.** Recta de calibrado del ácido láctico para HPLC.

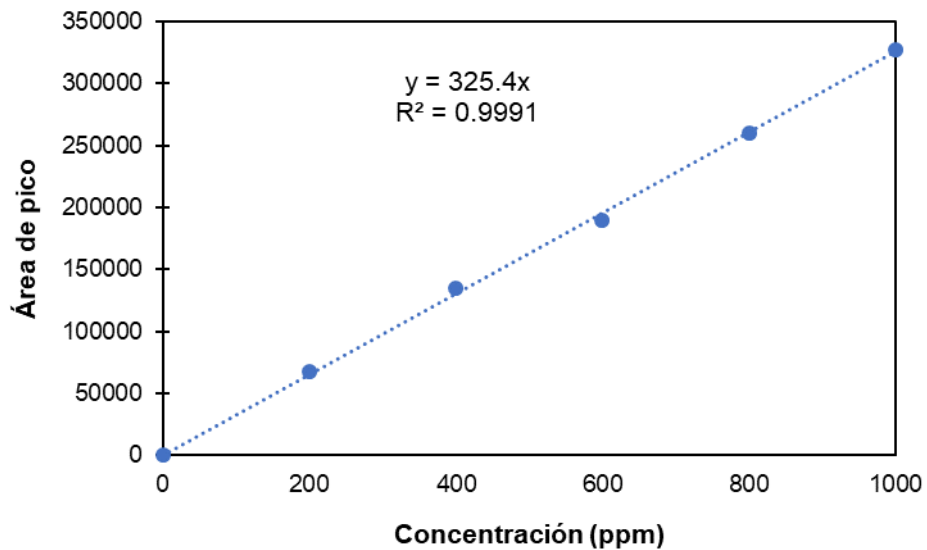




**Fig. A.5.** Recta de calibrado del ácido fórmico para HPLC.



**Fig. A.6.** Recta de calibrado del ácido acético para HPLC.



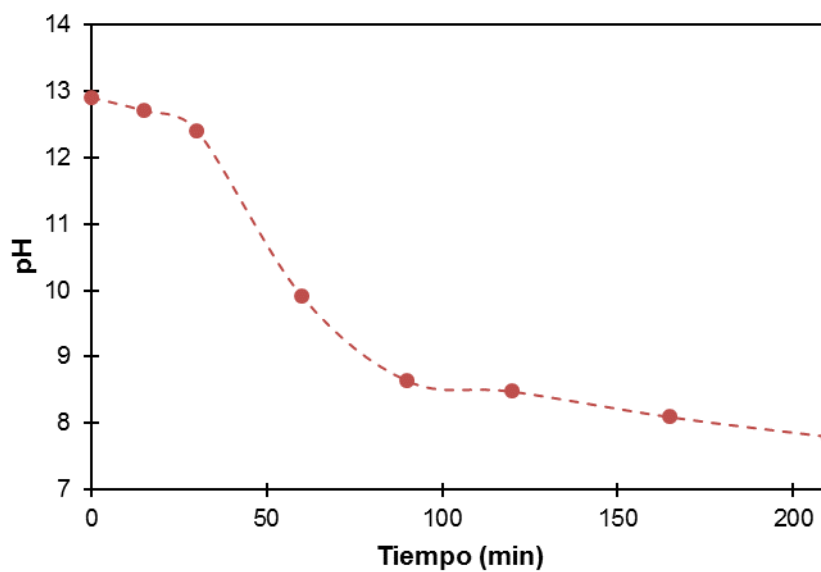
**Fig. A.7.** Recta de calibrado del ácido propiónico para HPLC.

## 8.2. OXIDACIÓN DEL LICOR NEGRO

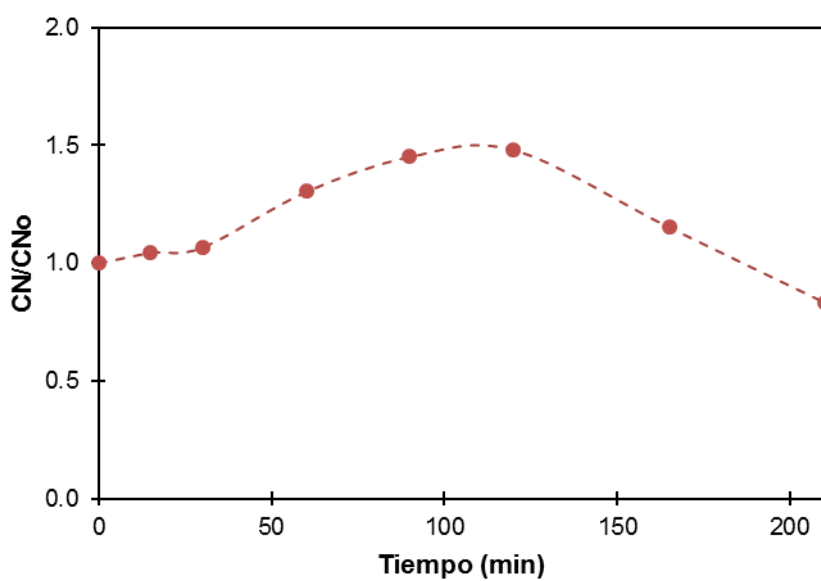
A continuación, se exponen las gráficas correspondientes al pH, CN, DQO y TOC resultantes para la oxidación del licor negro.

### 8.2.1. Condiciones de referencia

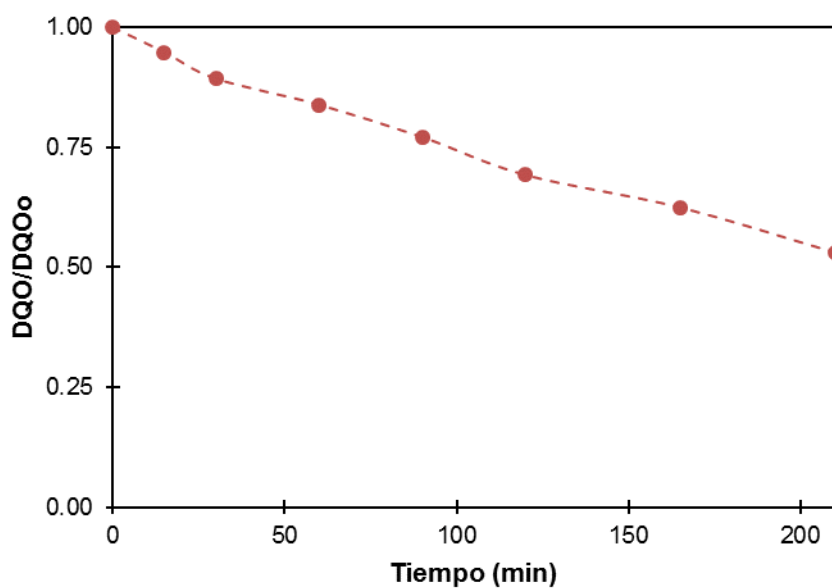
En este apartado se muestran los resultados para la oxidación del licor negro a las condiciones de referencia: 70 bar, 190 °C y sin ajuste de pH.



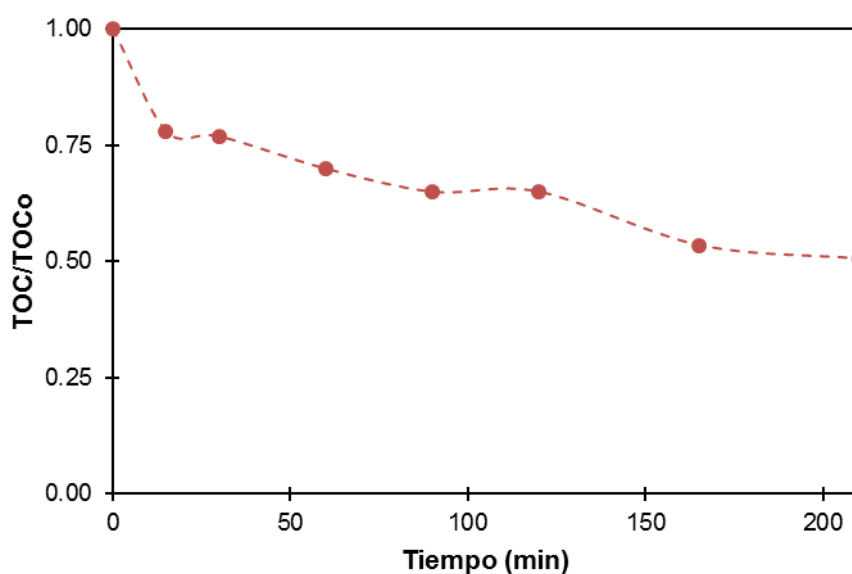
**Fig. A.8.** Variación del pH ( $pH_o = 12.8 \pm 0.1$ ) durante la oxidación del licor negro a  $190\text{ }^\circ\text{C}$  y 70 bar, pH sin ajustar.



**Fig. A.9.** Variación del número de color ( $CNo = 147 \pm 7$ ) durante la oxidación del licor negro a  $190\text{ }^\circ\text{C}$  y 70 bar, pH sin ajustar.



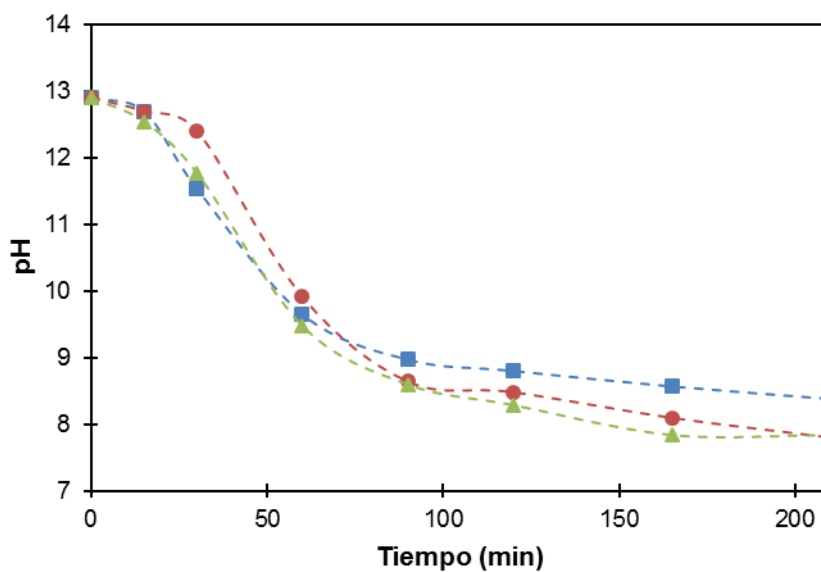
**Fig. A.10.** Variación de DQO ( $DQO_o = 140 \pm 7 \text{ g O}_2/\text{L}$ ) durante la oxidación del licor negro a  $190 \text{ }^\circ\text{C}$  y 70 bar, pH sin ajustar.



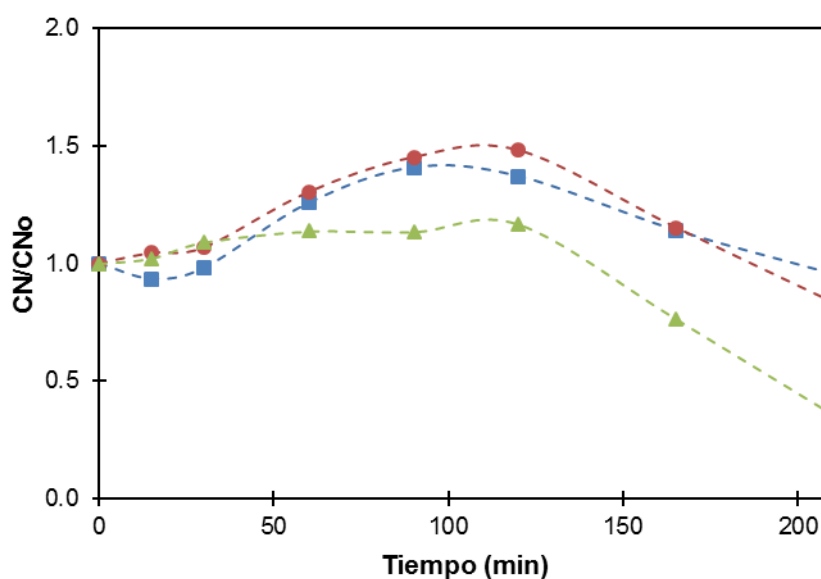
**Fig. A.11.** Variación de TOC ( $TOC_o = 59 \pm 1 \text{ g C/L}$ ) durante la oxidación del licor negro a  $190 \text{ }^\circ\text{C}$  y 70 bar, pH sin ajustar.

### 8.2.2. Efecto de la presión

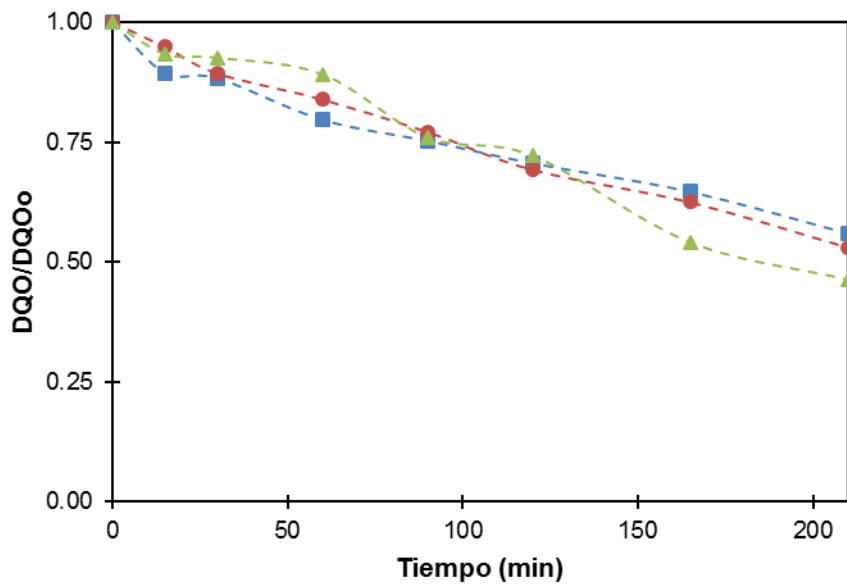
En este apartado se compara en la oxidación del licor negro el efecto de la presión cuando toma valores de 55 bar, 70 bar y 85 bar, manteniendo la temperatura constante a  $190 \text{ }^\circ\text{C}$  y sin ajustar el pH.



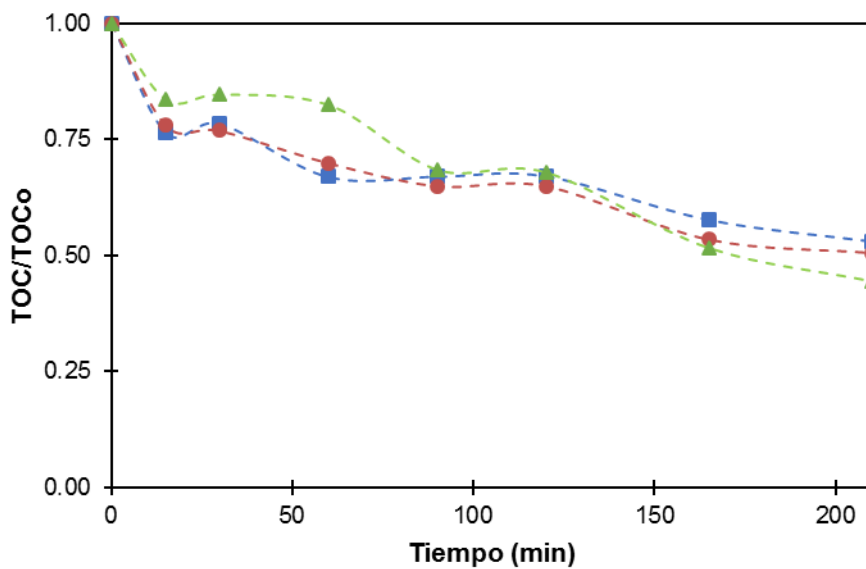
**Fig. A.12.** Efecto de la presión en el pH ( $pH_o = 12.8 \pm 0.1$ ) al oxidar licor negro a  $190\text{ }^\circ\text{C}$  y pH sin ajustar a 55 bar (cuadrado azul), 70 bar (círculo rojo) y 85 bar (triángulo verde).



**Fig. A.13.** Efecto de la presión en el número de color ( $CNo = 147 \pm 7$ ) al oxidar licor negro a  $190\text{ }^\circ\text{C}$  y pH sin ajustar a 55 bar (cuadrado azul), 70 bar (círculo rojo) y 85 bar (triángulo verde).



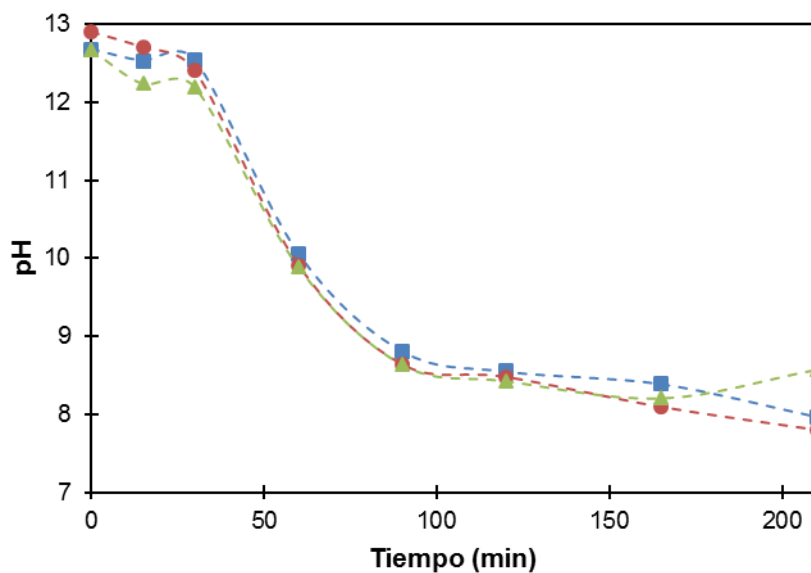
**Fig. A.14.** Efecto de la presión en la DQO ( $DQO_o = 140 \pm 7 \text{ g O}_2/\text{L}$ ) al oxidar licor negro a  $190 \text{ }^\circ\text{C}$  y pH sin ajustar a 55 bar (cuadrado azul), 70 bar (círculo rojo) y 85 bar (triángulo verde).



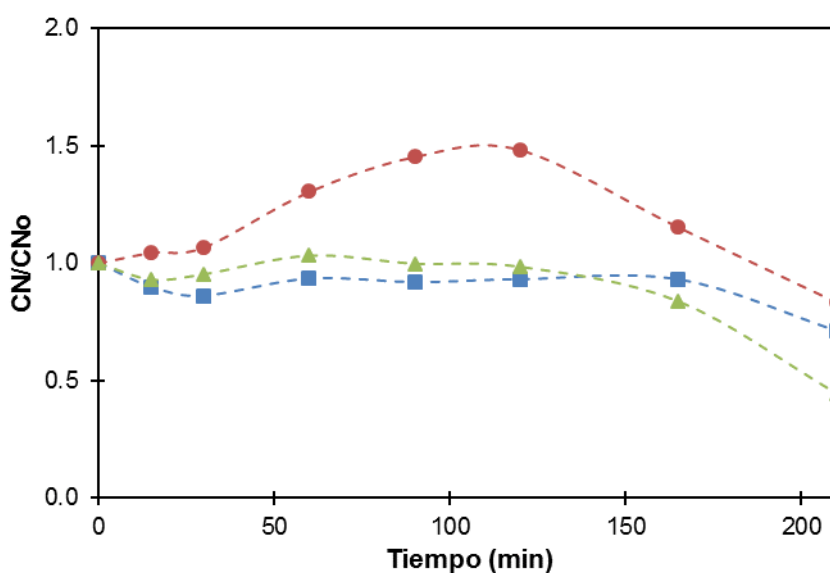
**Fig. A.15.** Efecto de la presión en el TOC ( $TOC_o = 59 \pm 1 \text{ g C/L}$ ) al oxidar licor negro a  $190 \text{ }^\circ\text{C}$  y pH sin ajustar a 55 bar (cuadrado azul), 70 bar (círculo rojo) y 85 bar (triángulo verde).

### 8.2.3. Efecto de la temperatura

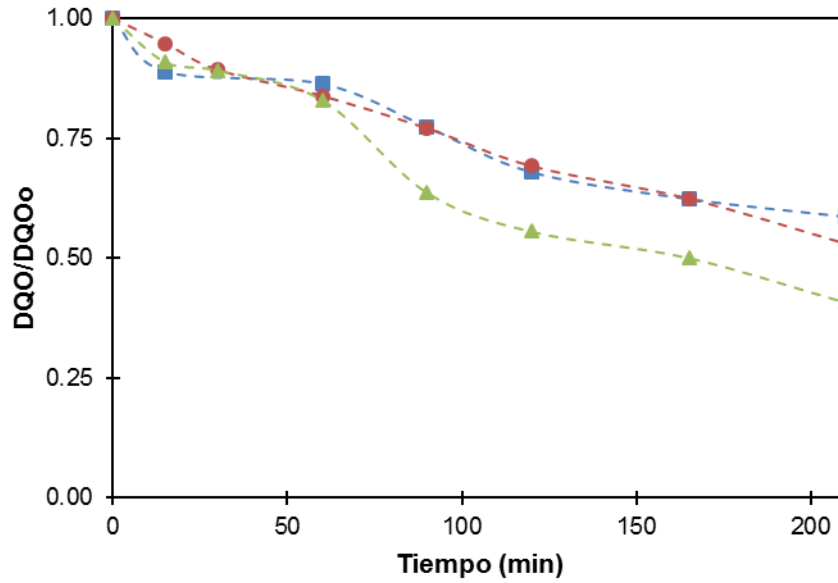
En este apartado se compara en la oxidación del licor negro el efecto de la temperatura cuando toma valores de 170 °C, 190 °C y 210 °C, manteniendo la presión constante a 70 bar y sin ajustar el pH.



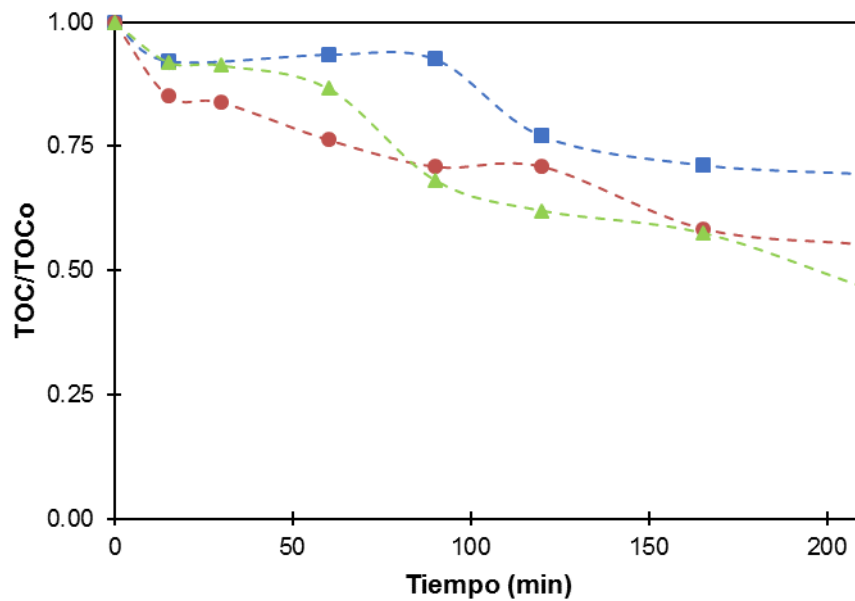
**Fig. A.16.** Efecto de la temperatura en el pH ( $pH_o = 12.8 \pm 0.1$ ) al oxidar licor negro a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo), 210 °C (triángulo verde).



**Fig. A.17.** Efecto de la temperatura en el número de color ( $CNo = 147 \pm 7$ ) al oxidar licor negro a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo), 210 °C (triángulo verde).



**Fig. A.18.** Efecto de la temperatura en la DQO ( $DQO_0 = 140 \pm 7$  g  $O_2/L$ ) al oxidar licor negro a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo), 210 °C (triángulo verde).



**Fig. A.19.** Efecto de la temperatura en el TOC ( $TOC_0 = 59 \pm 1$  g C/L) al oxidar licor negro a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo), 210 °C (triángulo verde).

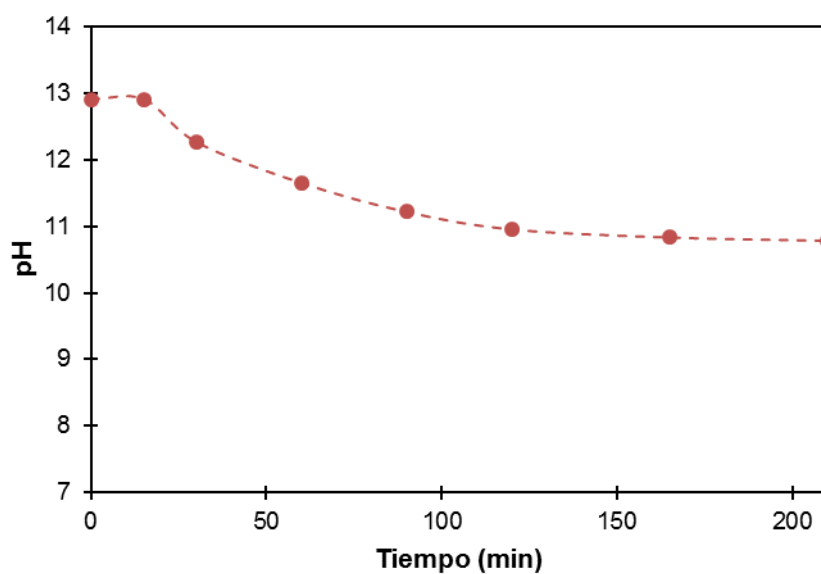


### 8.3. HIDRÓLISIS DEL LICOR NEGRO

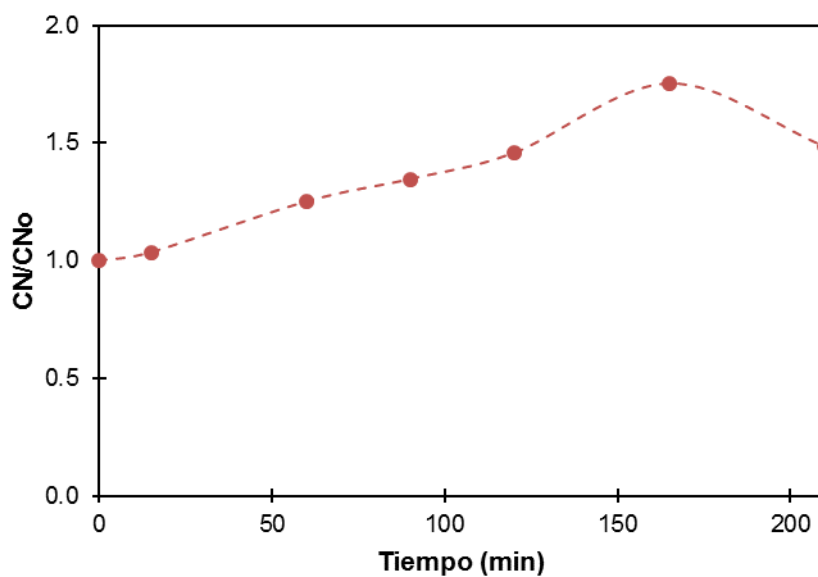
A continuación, se exponen las gráficas correspondientes al pH, CN, DQO y TOC resultantes para la hidrólisis del licor negro.

#### 8.3.1. Condiciones de referencia

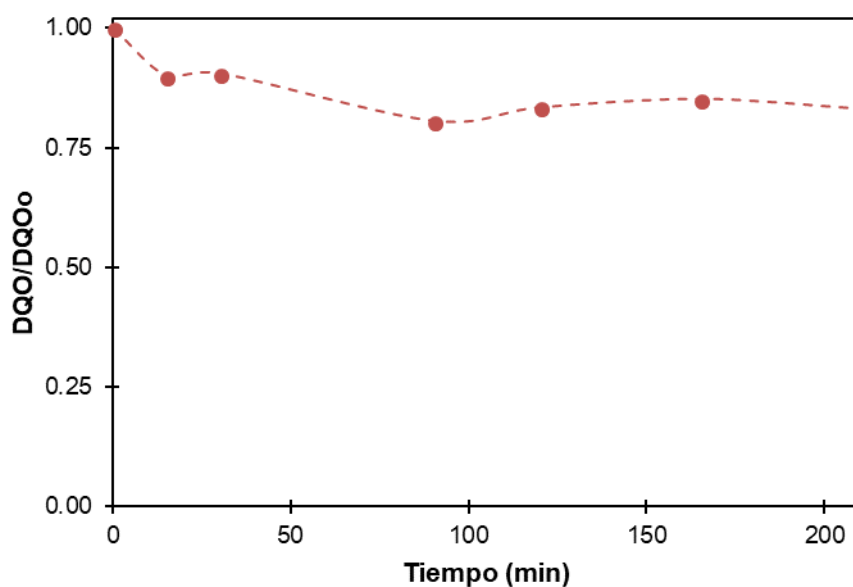
En este apartado se muestran los resultados para la hidrólisis del licor negro a las condiciones de referencia: 70 bar, 190 °C y sin ajuste de pH.



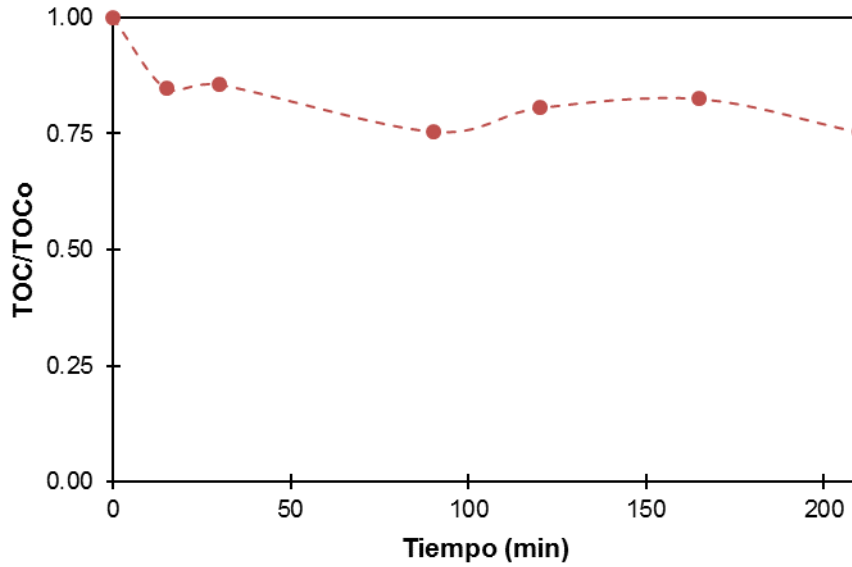
**Fig. A.20.** Variación del pH ( $pH_0 = 12.8 \pm 0.1$ ) durante la hidrólisis del licor negro a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar.



**Fig. A.21.** Variación del número de color ( $CNo = 147 \pm 7$ ) durante la hidrólisis del licor negro a  $190\text{ }^{\circ}\text{C}$  y 70 bar, pH sin ajustar.



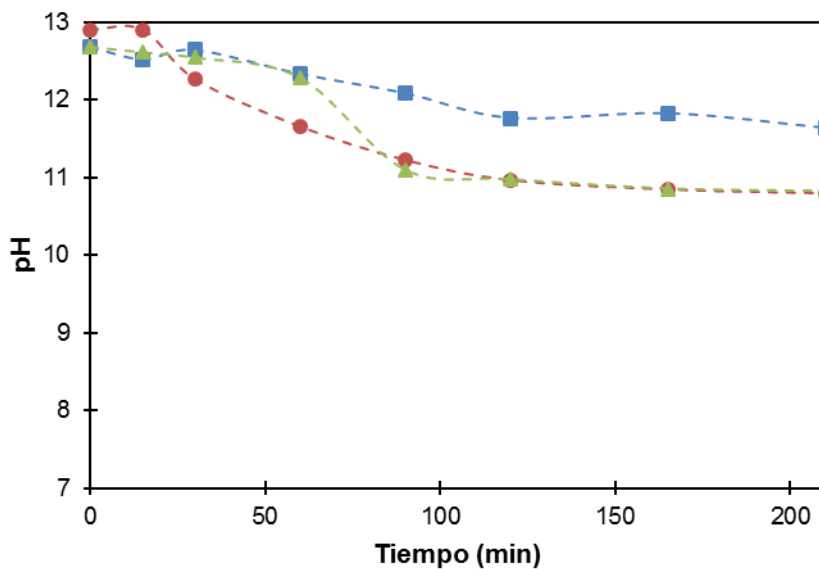
**Fig. A.22.** Variación de DQO ( $DQOo = 140 \pm 7\text{ g O}_2/\text{L}$ ) durante la hidrólisis del licor negro a  $190\text{ }^{\circ}\text{C}$  y 70 bar, pH sin ajustar.



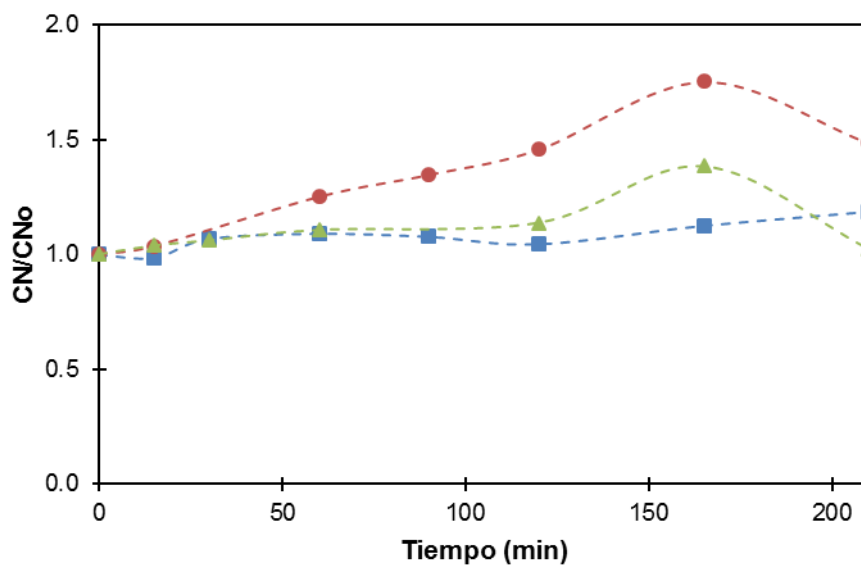
**Fig. A.23.** Variación de TOC ( $\text{TOCo} = 59 \pm 1 \text{ g C/L}$ ) durante la hidrólisis del licor negro a  $190 \text{ }^\circ\text{C}$  y 70 bar, pH sin ajustar.

### 8.3.2. Efecto de la temperatura

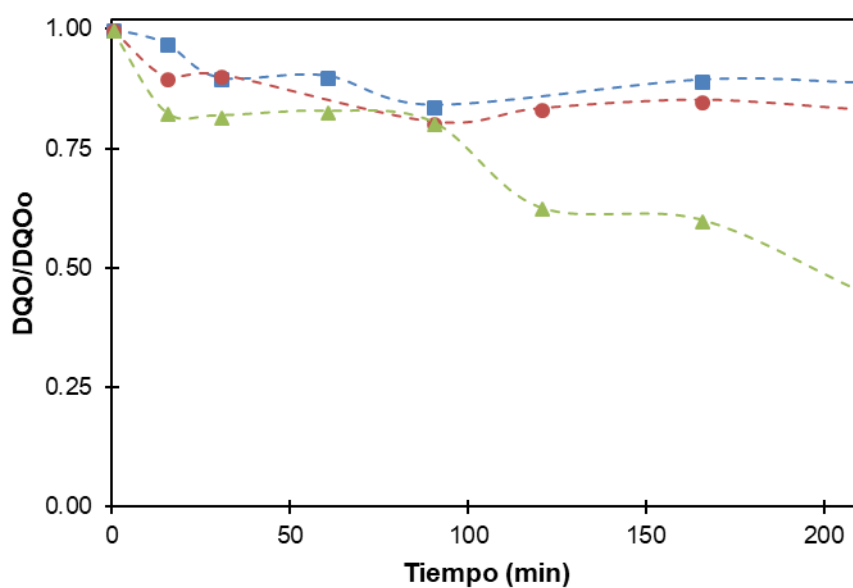
En este apartado se compara en la hidrólisis del licor negro el efecto de la temperatura cuando toma valores de  $170 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $190 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $210 \text{ }^\circ\text{C}$ , manteniendo la presión constante a 70 bar y sin ajustar el pH.



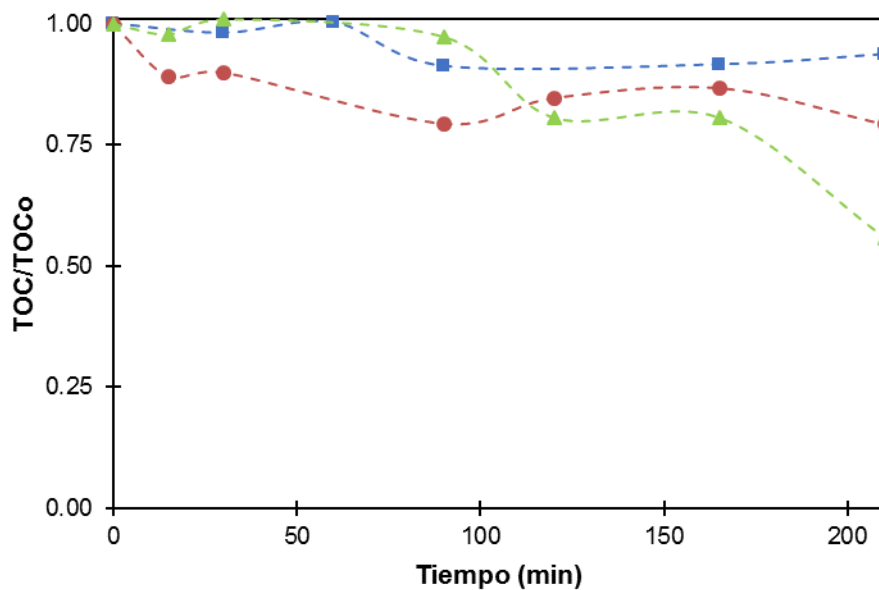
**Fig. A.24.** Efecto de la temperatura en el pH ( $\text{pHo} = 12.8 \pm 0.1$ ) al hidrolizar licor negro a 70 bar y pH sin ajustar a  $170 \text{ }^\circ\text{C}$  (cuadrado azul),  $190 \text{ }^\circ\text{C}$  (círculo rojo),  $210 \text{ }^\circ\text{C}$  (triángulo verde).



**Fig. A.25.** Efecto de la temperatura en el número de color ( $CNo = 147 \pm 7$ ) al hidrolizar licor negro a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo), 210 °C (triángulo verde).



**Fig. A.26.** Efecto de la temperatura en la DQO ( $DQOo = 140 \pm 7$  g  $O_2/L$ ) al hidrolizar licor negro a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo), 210 °C (triángulo verde).



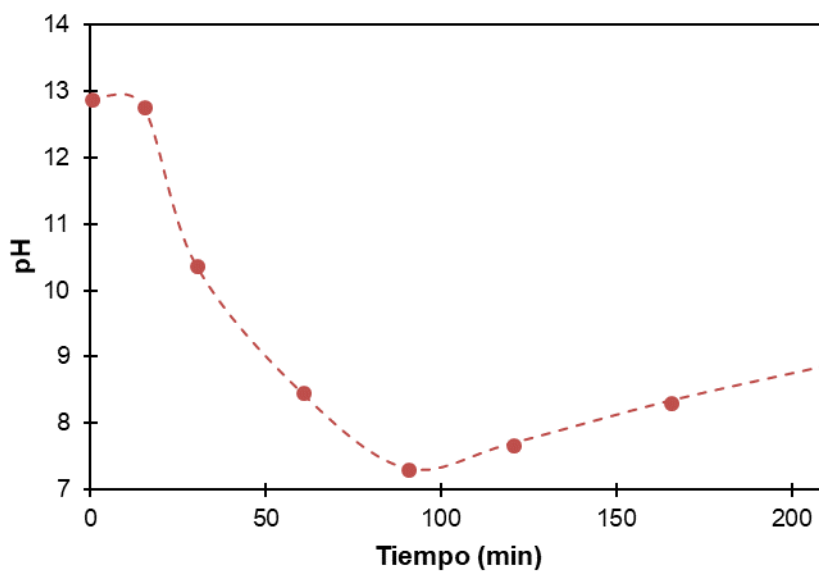
**Fig. A.27.** Efecto de la temperatura en el TOC ( $\text{TOCo} = 59 \pm 1 \text{ g C/L}$ ) al hidrolizar licor negro a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo), 210 °C (triángulo verde).

## 8.4. OXIDACIÓN DE LA FRACCIÓN LIGNINA

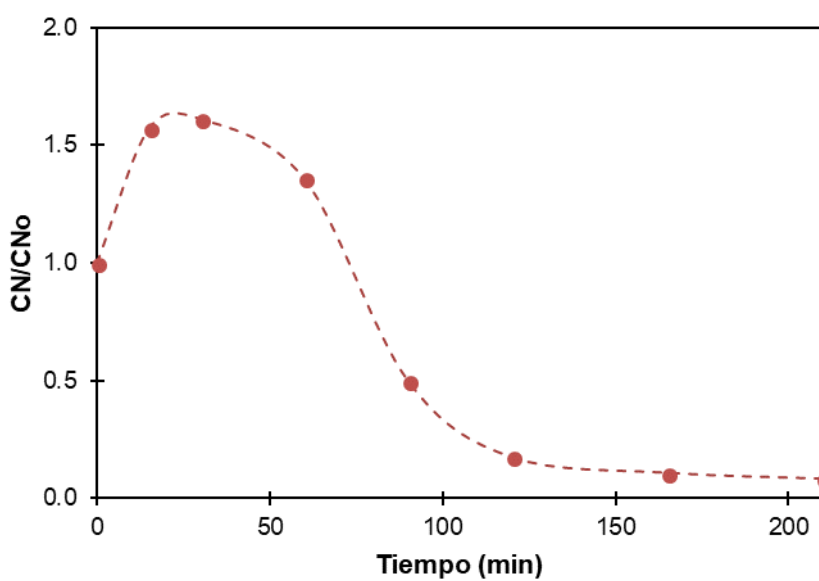
A continuación, se exponen las gráficas correspondientes al pH, CN, DQO y TOC resultantes para la oxidación de la fracción lignina.

### 8.4.1. Condiciones de referencia

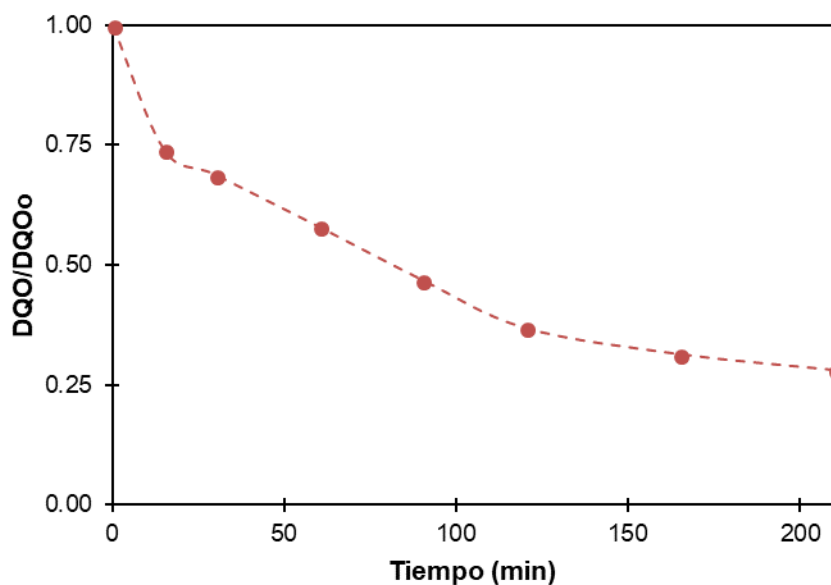
En este apartado se muestran los resultados para la oxidación de la fracción lignina a las condiciones de referencia: 70 bar, 190 °C y sin ajuste de pH.



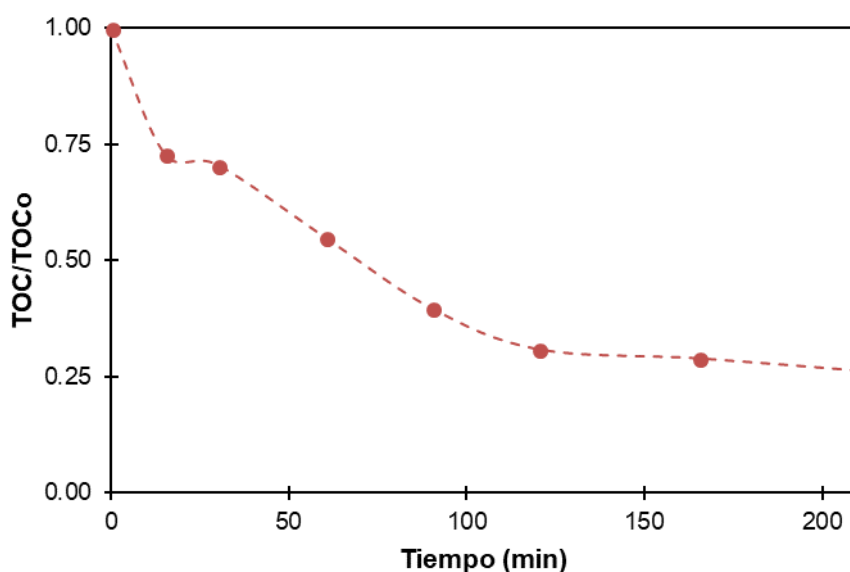
**Fig. A.28.** Variación del pH ( $pH_0 = 12.8 \pm 0.1$ ) durante la oxidación de la fracción lignina a  $190\text{ }^\circ\text{C}$  y 70 bar, pH sin ajustar.



**Fig. A.29.** Variación del número de color ( $CNo = 64 \pm 10$ ) durante la oxidación de la fracción lignina a  $190\text{ }^\circ\text{C}$  y 70 bar, pH sin ajustar.



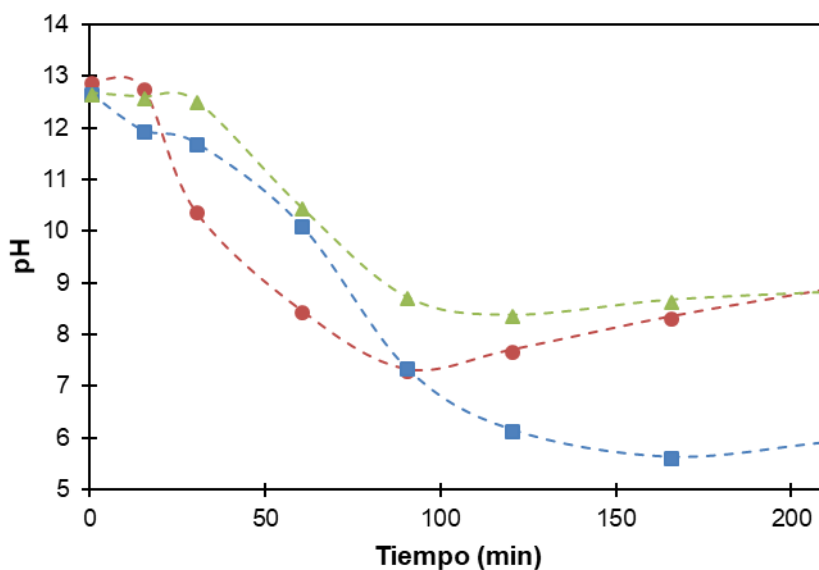
**Fig. A.30.** Variación de DQO ( $DQO_0 = 94 \pm 4 \text{ g O}_2/\text{L}$ ) durante la oxidación de la fracción lignina a  $190 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $70 \text{ bar}$ , pH sin ajustar.



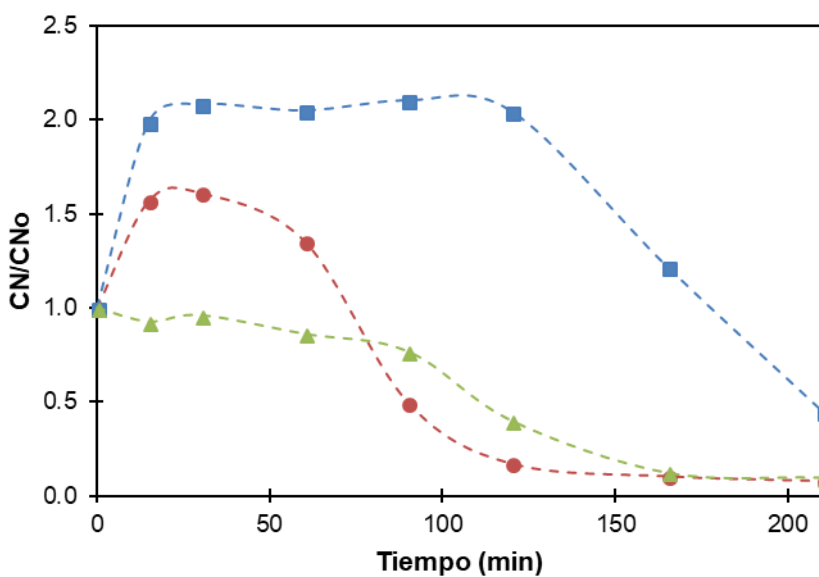
**Fig. A.31.** Variación de TOC ( $TOC_0 = 40 \pm 2 \text{ g C/L}$ ) durante la oxidación de la fracción lignina a  $190 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $70 \text{ bar}$ , pH sin ajustar.

#### 8.4.2. Efecto de la temperatura

En este apartado se compara el efecto de la temperatura ( $170 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $190 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $210 \text{ }^\circ\text{C}$ ) en la oxidación de la fracción lignina, manteniendo la presión constante a  $70 \text{ bar}$  y sin ajuste de pH.

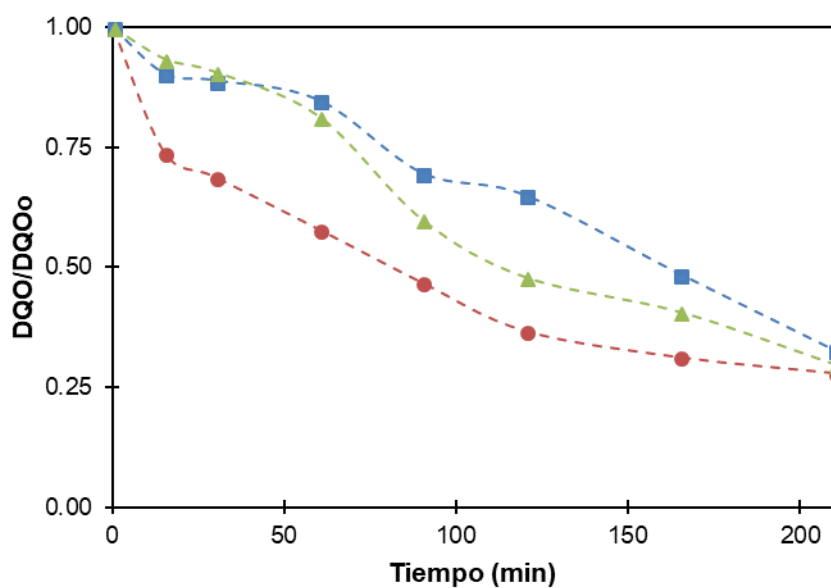


**Fig. A.32.** Efecto de la temperatura en el pH ( $pH_0 = 12.8 \pm 0.1$ ) al oxidar la fracción lignina a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo), 210 °C (triángulo verde).

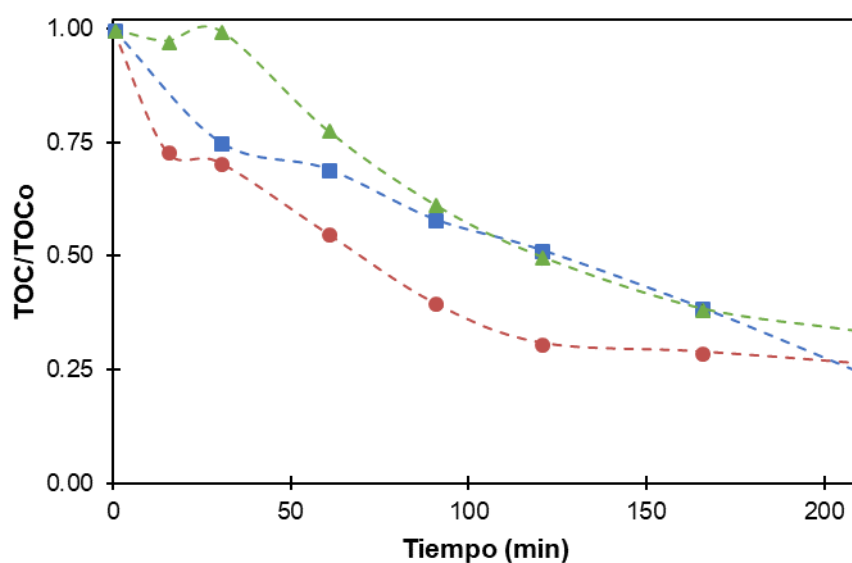


**Fig. A.33.** Efecto de la temperatura en el número de color ( $CNo = 64 \pm 10$ ) al oxidar la fracción lignina a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo), 210 °C (triángulo verde).





**Fig. A.34.** Efecto de la temperatura en la DQO ( $DQO_0 = 94 \pm 4 \text{ g O}_2/\text{L}$ ) al oxidar la fracción lignina a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo), 210 °C (triángulo verde).



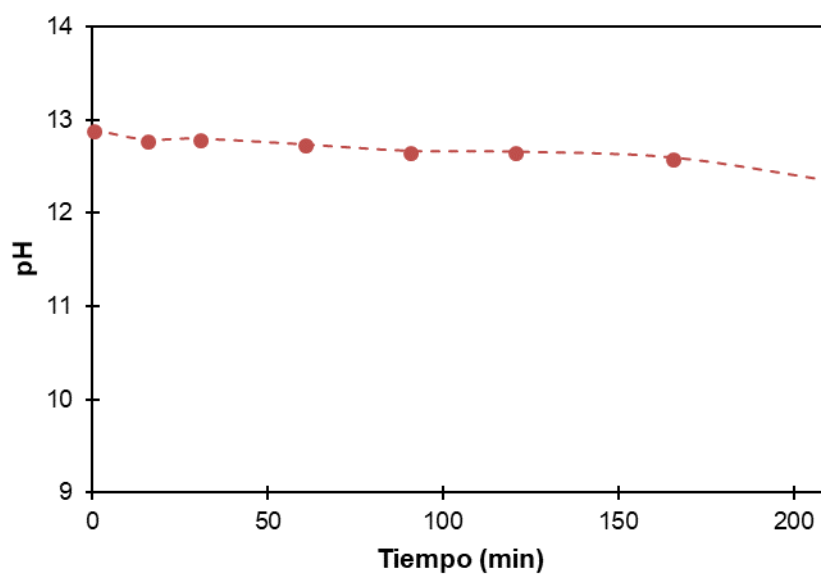
**Fig. A.35.** Efecto de la temperatura en el TOC ( $TOC_0 = 40 \pm 2 \text{ g C/L}$ ) al oxidar la fracción lignina a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo), 210 °C (triángulo verde).

## 8.5. HIDRÓLISIS DE LA FRACCIÓN LIGNINA

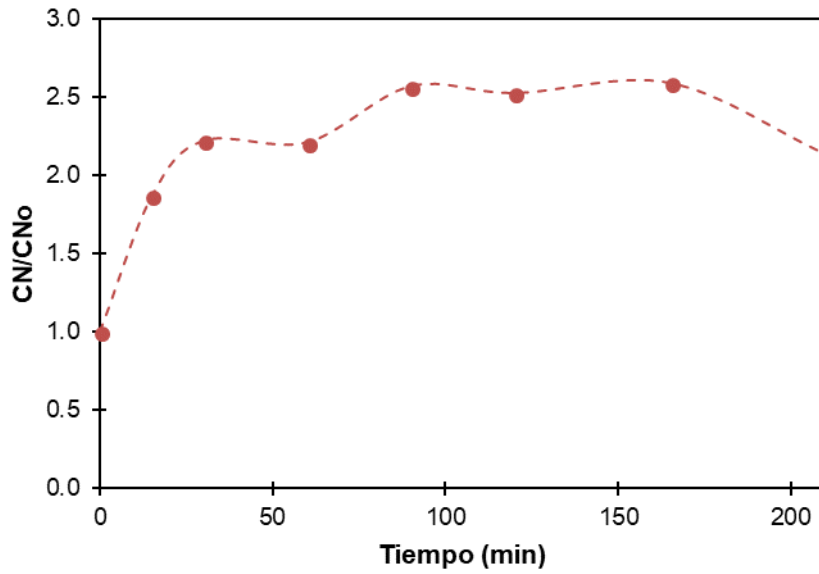
A continuación, se exponen las gráficas correspondientes al pH, CN, DQO y TOC resultantes para la hidrólisis de la fracción lignina.

### 8.5.1. Condiciones de referencia

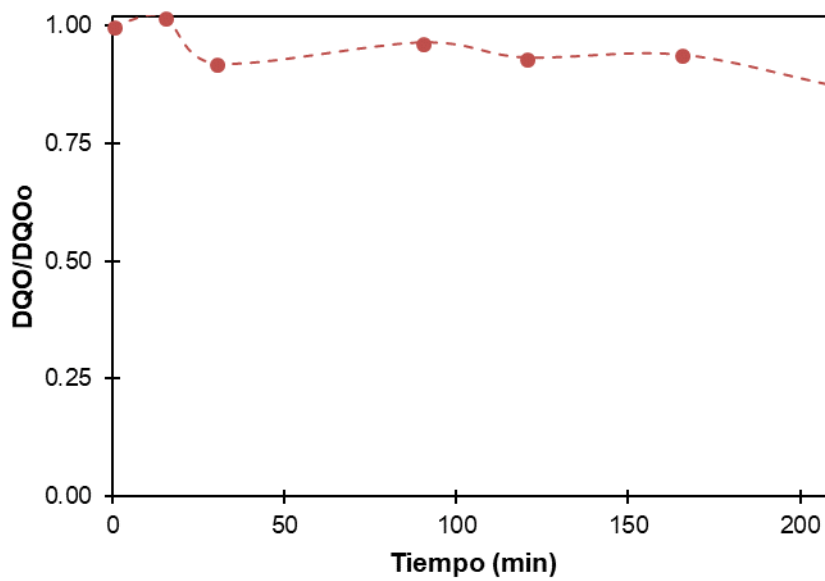
En este apartado se muestran los resultados para la hidrólisis de la fracción lignina a las condiciones de referencia: 70 bar, 190 °C y sin ajuste de pH.



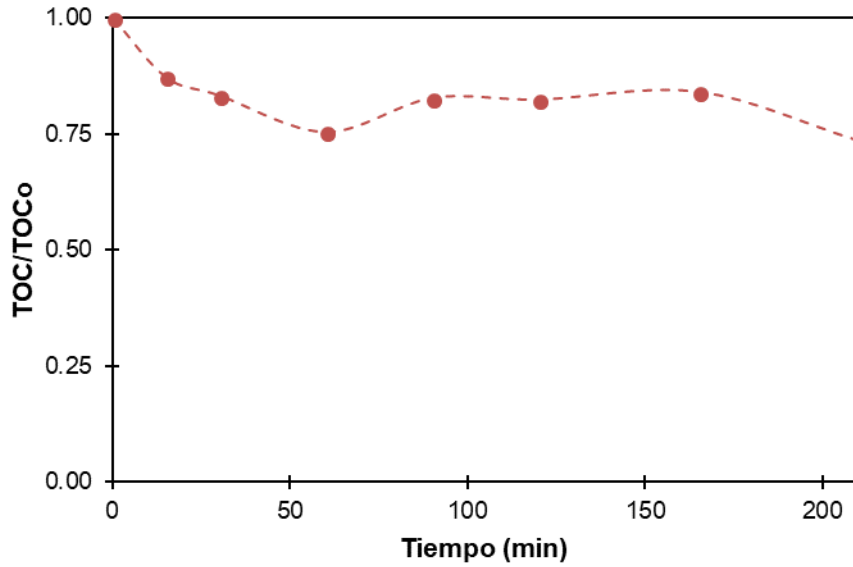
**Fig. A.36.** Variación del pH ( $pH_0 = 12.8 \pm 0.1$ ) durante la hidrólisis de la fracción lignina a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar.



**Fig. A.37.** Variación del número de color ( $CNo = 64 \pm 10$ ) durante la hidrólisis de la fracción lignina a  $190\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $70\text{ bar}$ , pH sin ajustar.



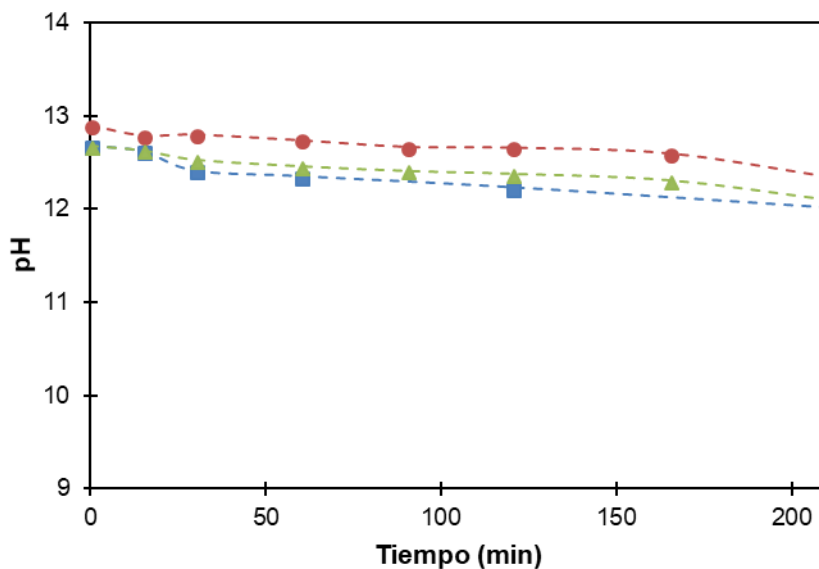
**Fig. A.38.** Variación de DQO ( $DQOo = 94 \pm 4\text{ g O}_2/\text{L}$ ) durante la hidrólisis de la fracción lignina a  $190\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $70\text{ bar}$ , pH sin ajustar.



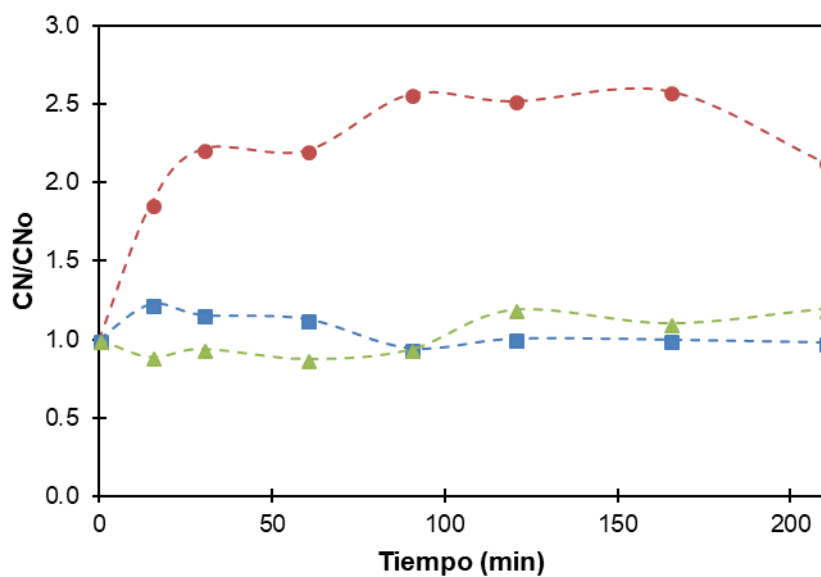
**Fig. A.39.** Variación de TOC ( $\text{TOCo} = 40 \pm 2 \text{ g C/L}$ ) durante la hidrólisis de la fracción lignina a  $190 \text{ }^\circ\text{C}$  y 70 bar, pH sin ajustar.

### 8.5.2. Efecto de la temperatura

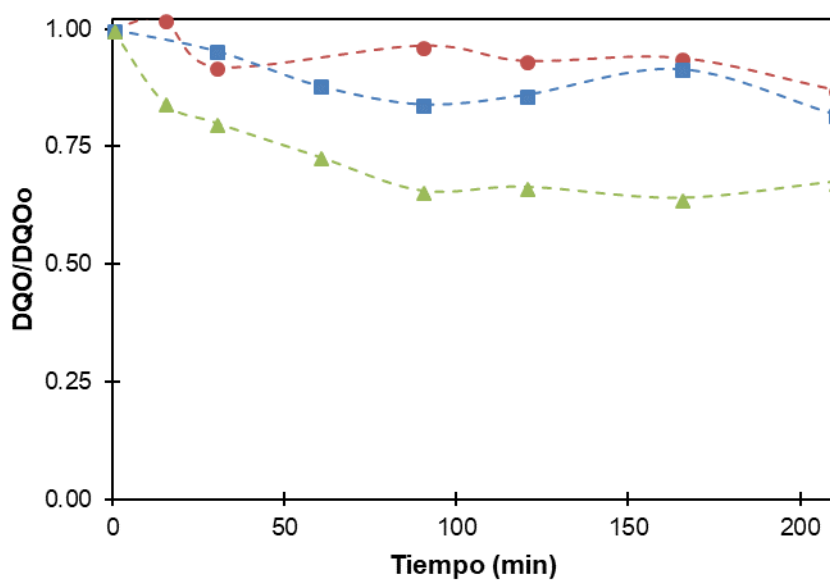
En este apartado se compara el efecto de la temperatura ( $170 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $190 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $210 \text{ }^\circ\text{C}$ ) en la hidrólisis de la fracción lignina, manteniendo la presión constante a 70 bar y sin ajuste de pH.



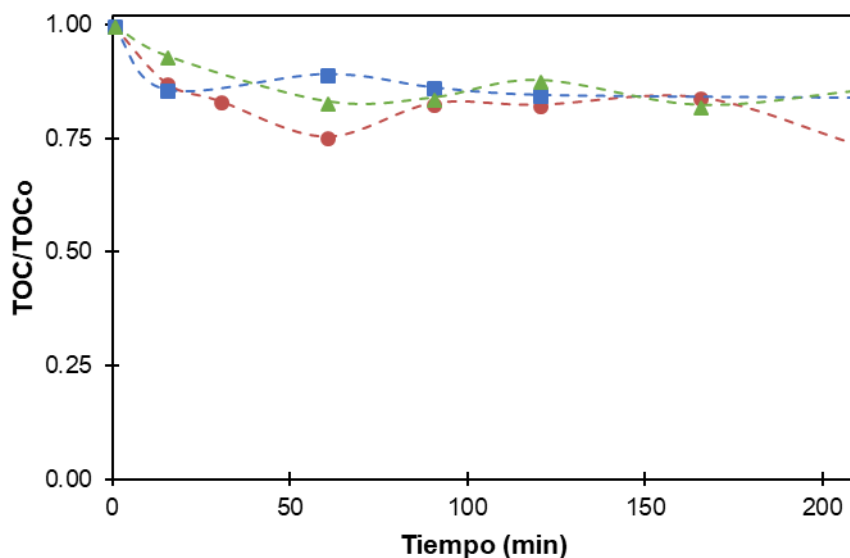
**Fig. A.40.** Efecto de la temperatura en el pH ( $\text{pHo} = 12.8 \pm 0.1$ ) al hidrolizar la fracción lignina a 70 bar y pH sin ajustar a  $170 \text{ }^\circ\text{C}$  (cuadrado azul),  $190 \text{ }^\circ\text{C}$  (círculo rojo),  $210 \text{ }^\circ\text{C}$  (triángulo verde).



**Fig. A.41.** Efecto de la temperatura en el número de color ( $CNo = 64 \pm 10$ ) al hidrolizar la fracción lignina a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo), 210 °C (triángulo verde).



**Fig. A.42.** Efecto de la temperatura en la DQO ( $DQO_o = 94 \pm 4 \text{ g O}_2/\text{L}$ ) al hidrolizar la fracción lignina a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo), 210 °C (triángulo verde).



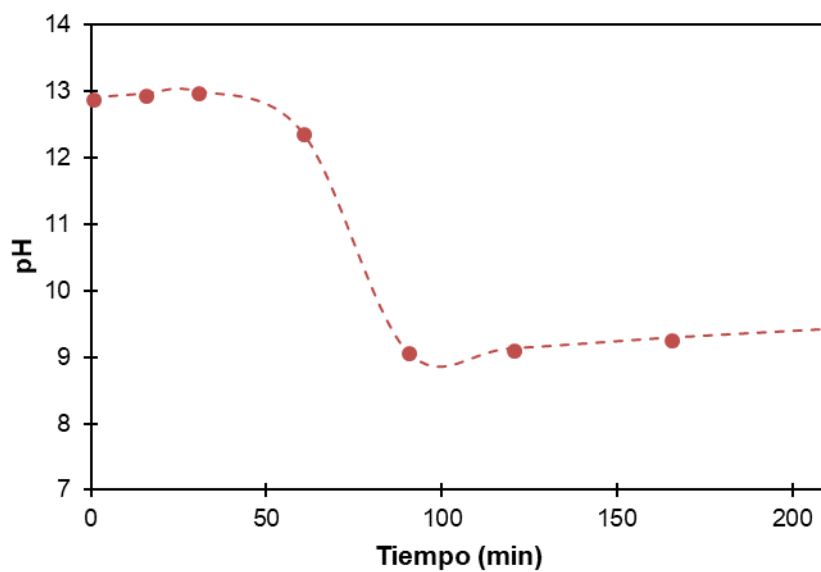
**Fig. A.43.** Efecto de la temperatura en el TOC ( $TOCo = 40 \pm 2$  g C/L) al hidrolizar la fracción lignina a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo), 210 °C (triángulo verde).

## 8.6. OXIDACIÓN DE LA FRACCIÓN RESTO

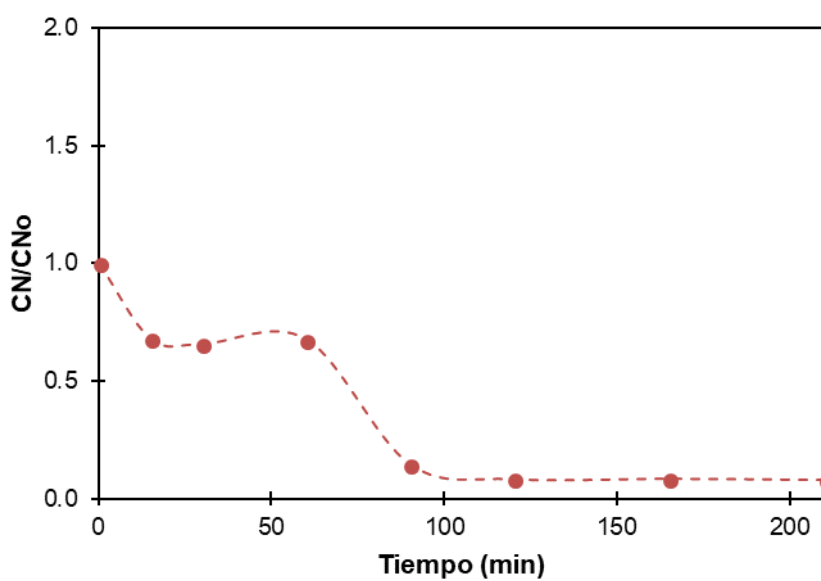
A continuación, se exponen las gráficas correspondientes al pH, CN, DQO y TOC resultantes para la oxidación de la fracción resto.

### 8.6.1. Condiciones de referencia

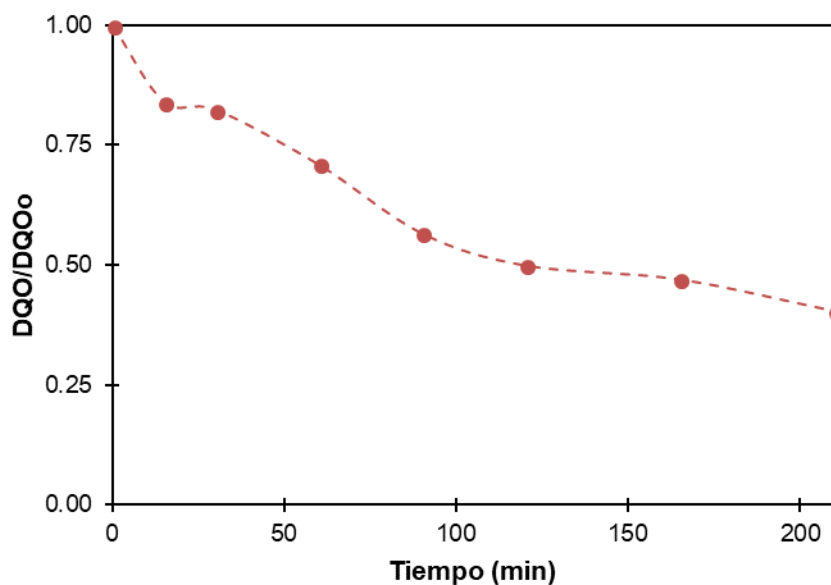
En este apartado se muestran los resultados para la oxidación de la fracción resto a las condiciones de referencia: 70 bar, 190 °C y sin ajuste de pH.



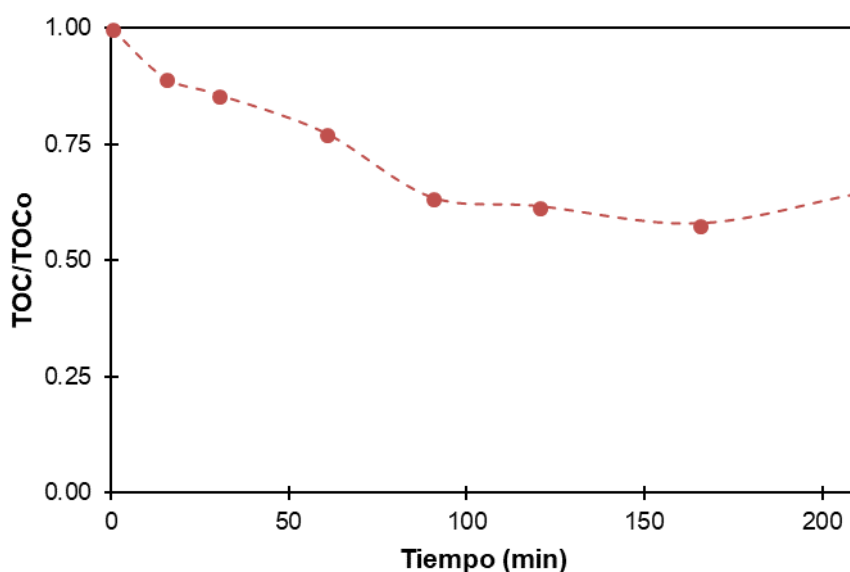
**Fig. A.44.** Variación del pH ( $pH_o = 12.8 \pm 0.1$ ) durante la oxidación de la fracción resto a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar.



**Fig. A.45.** Variación del número de color ( $CNo = 37 \pm 6$ ) durante la oxidación de la fracción resto a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar.



**Fig. A.46.** Variación de DQO ( $DQO_0 = 12 \pm 3 \text{ g O}_2/\text{L}$ ) durante la oxidación de la fracción resto a  $190 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $70 \text{ bar}$ , pH sin ajustar.

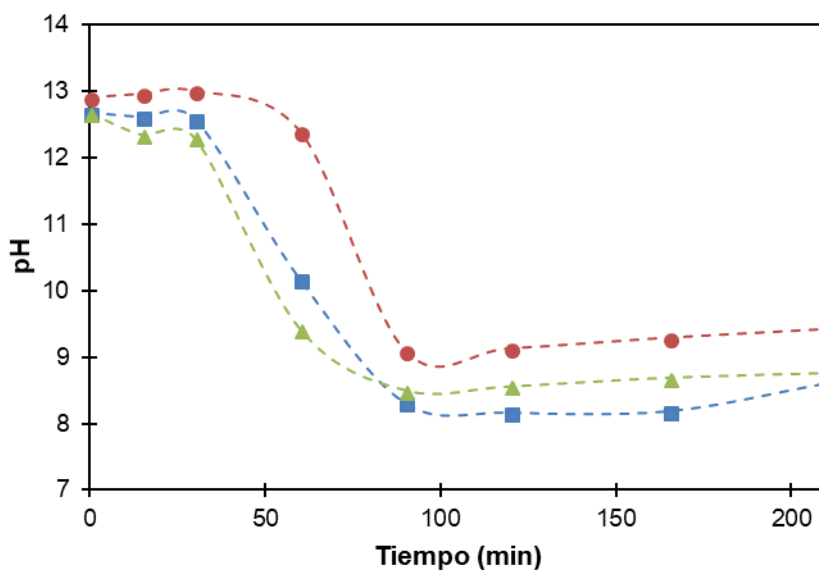


**Fig. A.47.** Variación de TOC ( $TOC_0 = 18 \pm 1 \text{ g C/L}$ ) durante la oxidación de la fracción resto a  $190 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $70 \text{ bar}$ , pH sin ajustar.

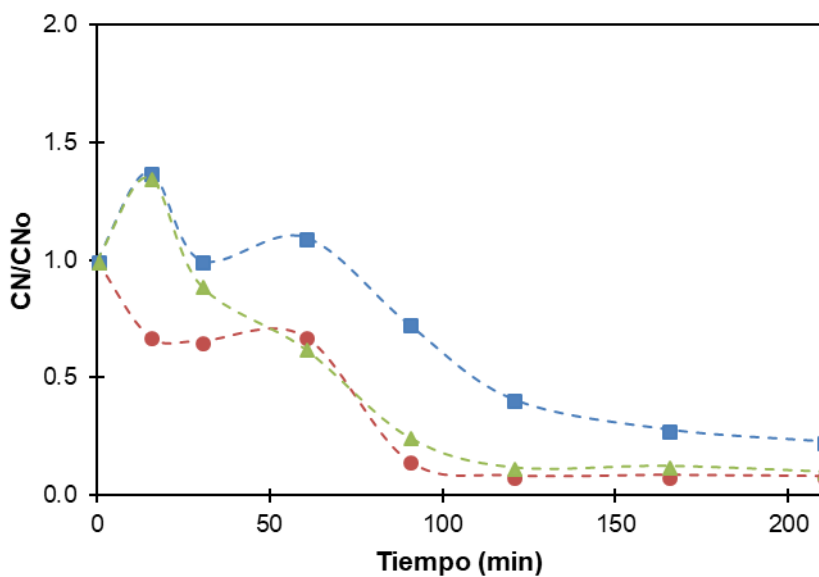
### 8.6.2. Efecto de la temperatura

En este apartado se compara el efecto de la temperatura ( $170 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $190 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $210 \text{ }^\circ\text{C}$ ) en la oxidación de la fracción resto, manteniendo la presión constante a  $70 \text{ bar}$  y sin ajuste de pH.

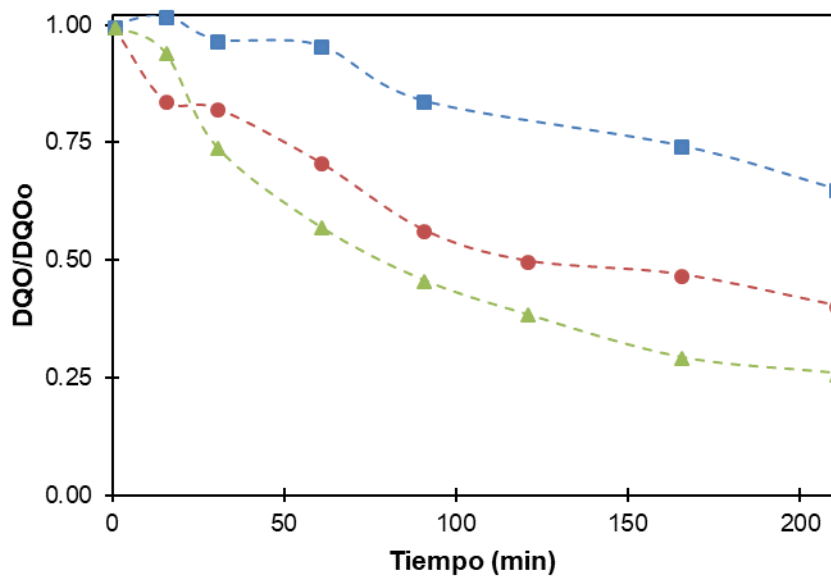




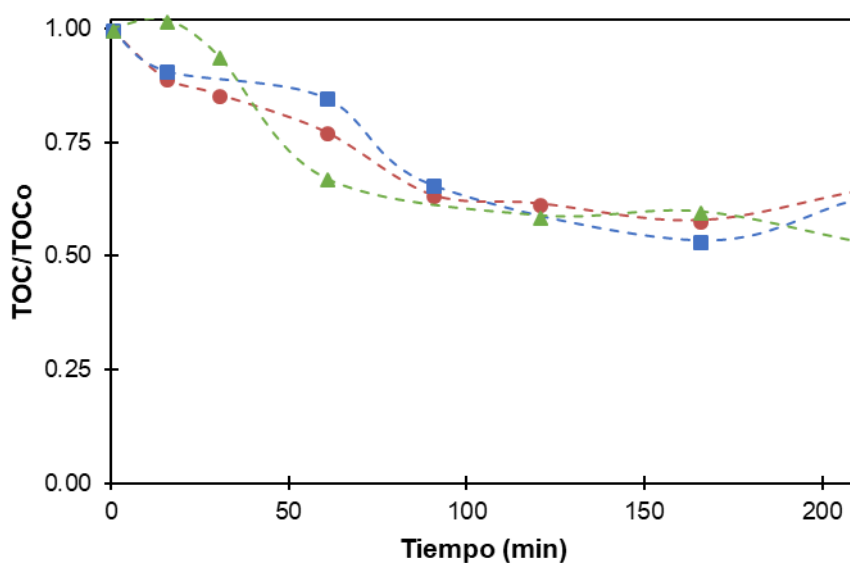
**Fig. A.48.** Efecto de la temperatura en el pH ( $pH_o = 12.8 \pm 0.1$ ) al oxidar la fracción resto a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo), 210 °C (triángulo verde).



**Fig. A.49.** Efecto de la temperatura en el número de color ( $CNo = 37 \pm 6$ ) al oxidar la fracción resto a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo), 210 °C (triángulo verde).



**Fig. A.50.** Efecto de la temperatura en la DQO ( $DQO_0 = 12 \pm 3 \text{ g O}_2/\text{L}$ ) al oxidar la fracción resto a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo), 210 °C (triángulo verde).



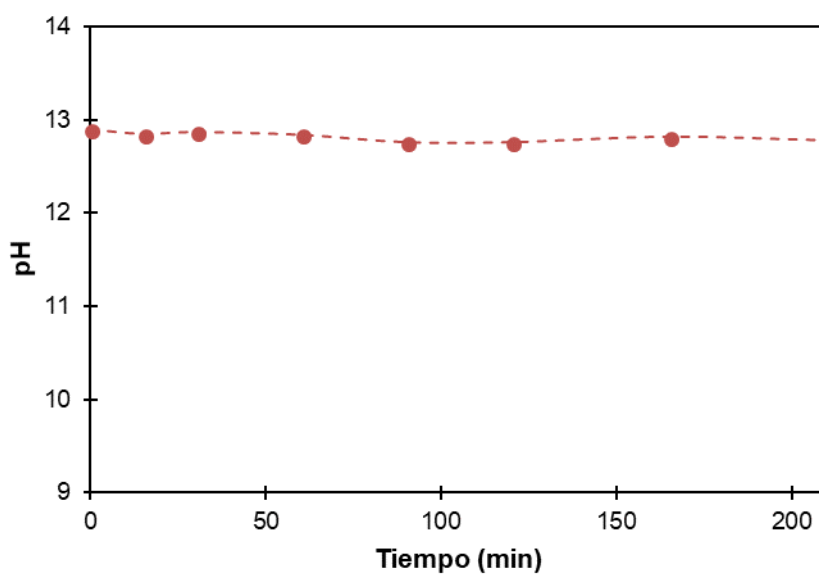
**Fig. A.51.** Efecto de la temperatura en el TOC ( $TOC_0 = 18 \pm 1 \text{ g C/L}$ ) al oxidar la fracción resto a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo), 210 °C (triángulo verde).

## 8.7. HIDRÓLISIS DE LA FRACCIÓN RESTO

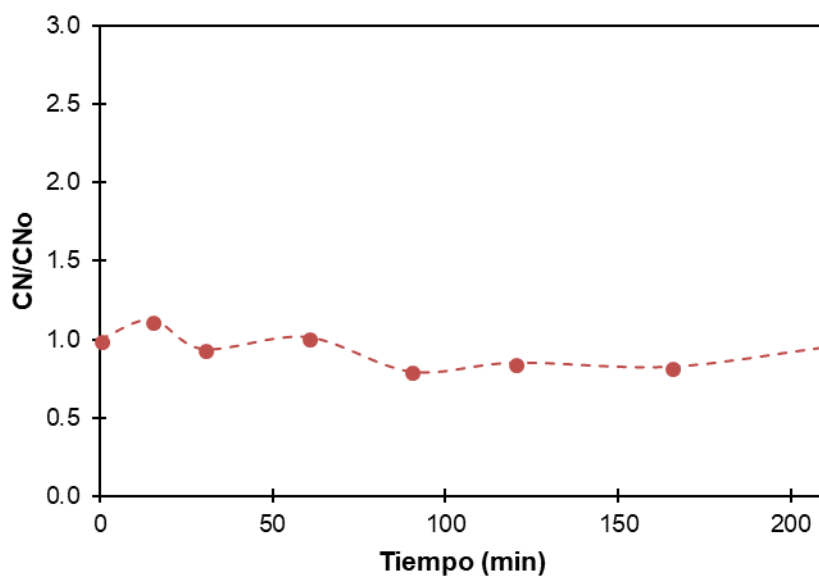
A continuación, se exponen las gráficas correspondientes al pH, CN, DQO y TOC resultantes para la hidrólisis de la fracción resto.

### 8.7.1. Condiciones de referencia

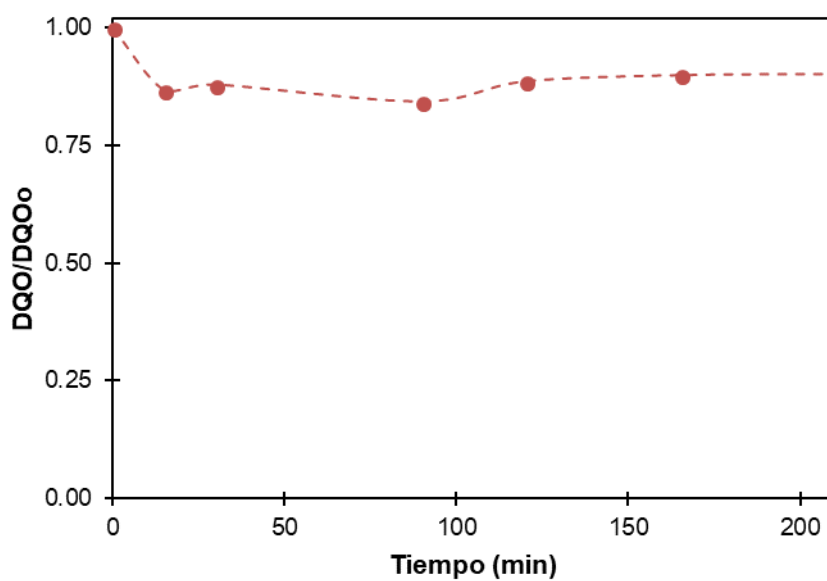
En este apartado se muestran los resultados para la hidrólisis de la fracción resto a las condiciones de referencia: 70 bar, 190 °C y sin ajuste de pH.



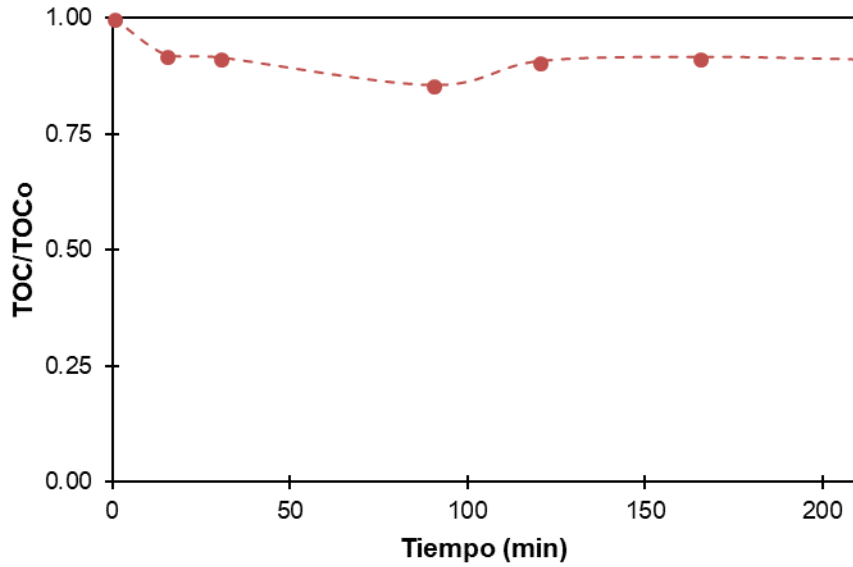
**Fig. A.52.** Variación del pH ( $pH_o = 12.8 \pm 0.1$ ) durante la hidrólisis de la fracción resto a 190 °C y 70 bar, pH sin ajustar.



**Fig. A.53.** Variación del número de color ( $CNo = 37 \pm 6$ ) durante la hidrólisis de la fracción resto a  $190\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $70\text{ bar}$ , pH sin ajustar.



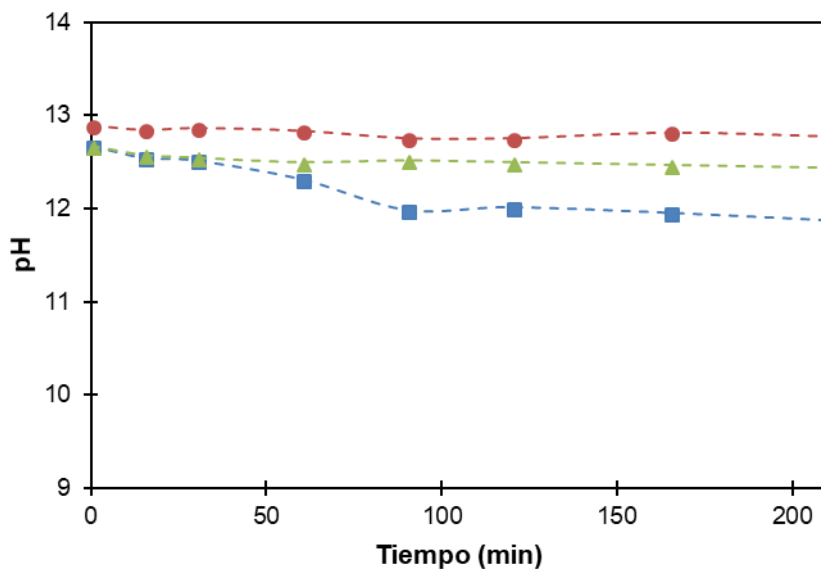
**Fig. A.54.** Variación de DQO ( $DQOo = 12 \pm 3\text{ g O}_2/\text{L}$ ) durante la hidrólisis de la fracción resto a  $190\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $70\text{ bar}$ , pH sin ajustar.



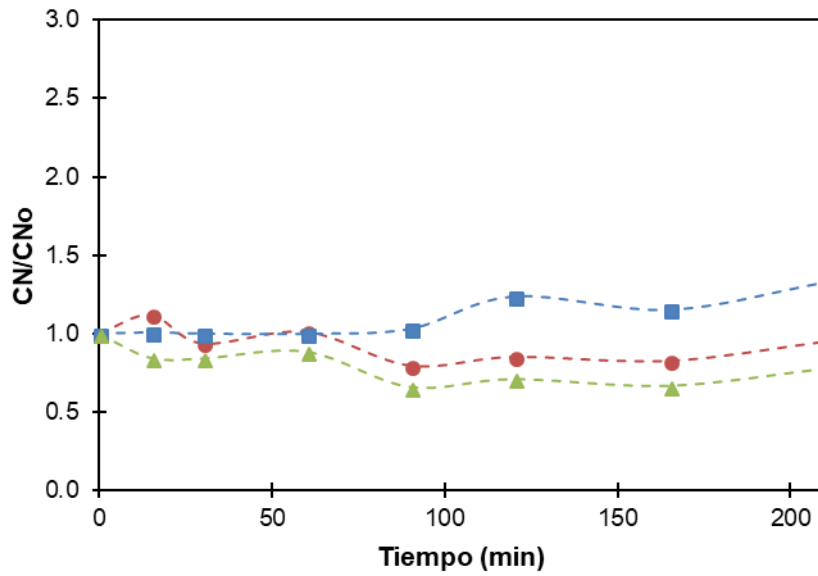
**Fig. A.55.** Variación de TOC ( $\text{TOCo} = 18 \pm 1 \text{ g C/L}$ ) durante la hidrólisis de la fracción resto a  $190 \text{ }^\circ\text{C}$  y 70 bar, pH sin ajustar.

### 8.7.2. Efecto de la temperatura

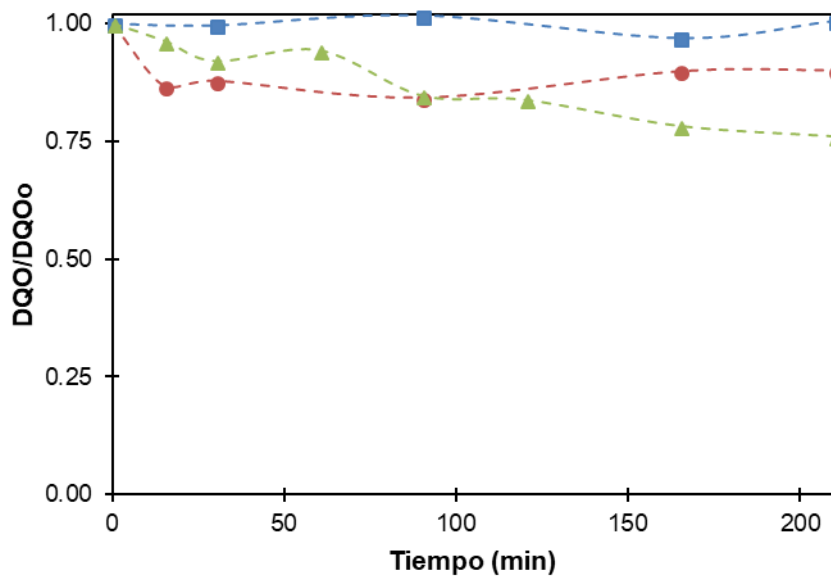
En este apartado se compara el efecto de la temperatura ( $170 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $190 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $210 \text{ }^\circ\text{C}$ ) en la hidrólisis de la fracción resto, manteniendo la presión constante a 70 bar y sin ajuste de pH.



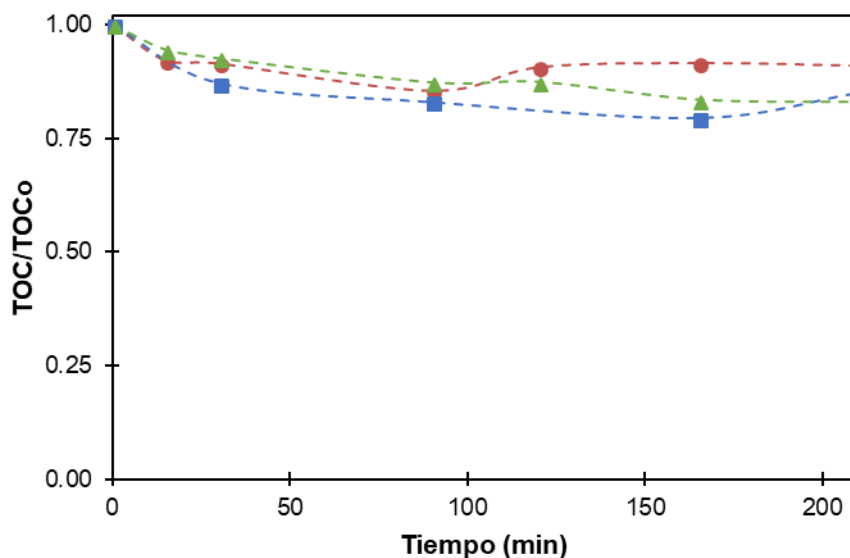
**Fig. A.56.** Efecto de la temperatura en el pH ( $\text{pHo} = 12.8 \pm 0.1$ ) al hidrolizar la fracción resto a 70 bar y pH sin ajustar a  $170 \text{ }^\circ\text{C}$  (cuadrado azul),  $190 \text{ }^\circ\text{C}$  (círculo rojo),  $210 \text{ }^\circ\text{C}$  (triángulo verde).



**Fig. A.57.** Efecto de la temperatura en el número de color ( $CNo = 37 \pm 6$ ) al hidrolizar la fracción resto a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo), 210 °C (triángulo verde).



**Fig. A.58.** Efecto de la temperatura en la DQO ( $DQO_o = 12 \pm 3 \text{ g O}_2/\text{L}$ ) al hidrolizar la fracción resto a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo), 210 °C (triángulo verde).



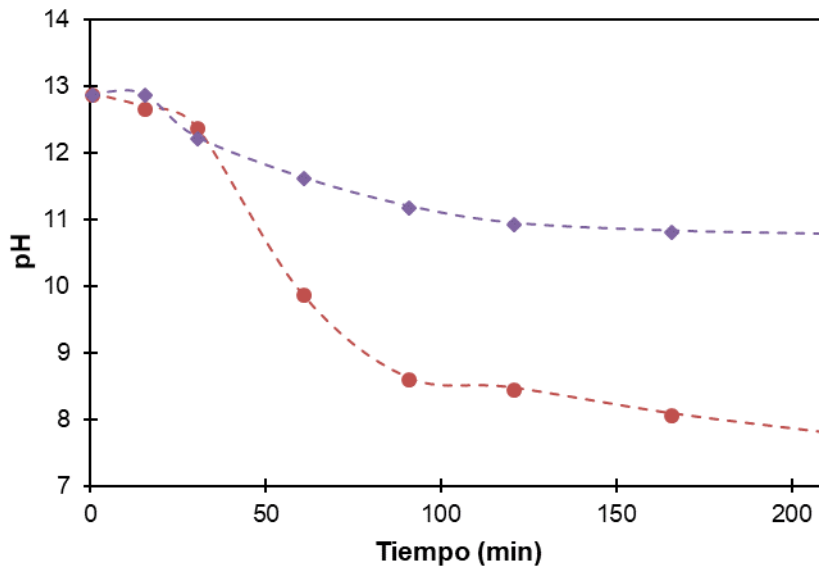
**Fig. A.59.** Efecto de la temperatura en el TOC ( $\text{TOCo} = 18 \pm 1 \text{ g C/L}$ ) al hidrolizar la fracción resto a 70 bar y pH sin ajustar a 170 °C (cuadrado azul), 190 °C (círculo rojo), 210 °C (triángulo verde).

## 8.8. COMPARACIONES

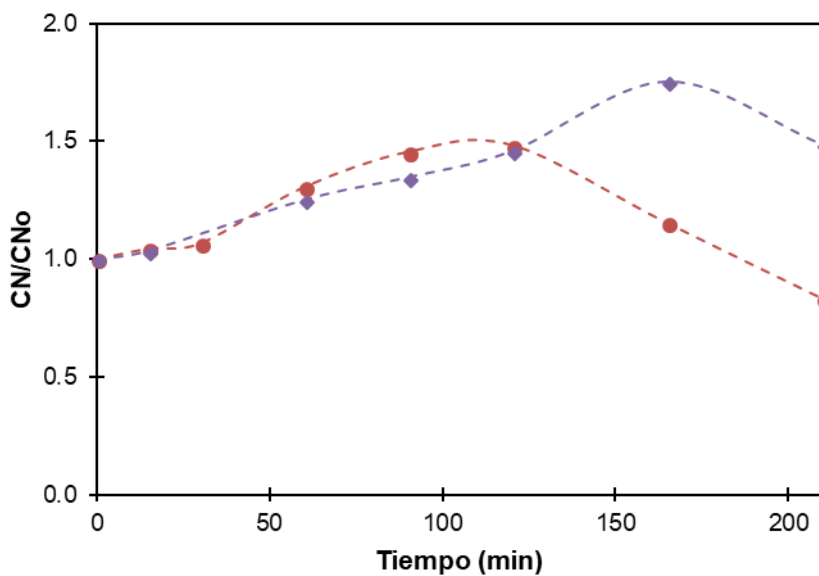
A continuación, se exponen las gráficas correspondientes al pH, CN, DQO y TOC resultantes para las comparaciones.

### 8.8.1. Oxidación e hidrólisis

En este apartado se muestran los resultados para la comparación de la oxidación y la hidrólisis del licor negro a las condiciones de referencia: 70 bar, 190 °C y sin ajuste de pH.

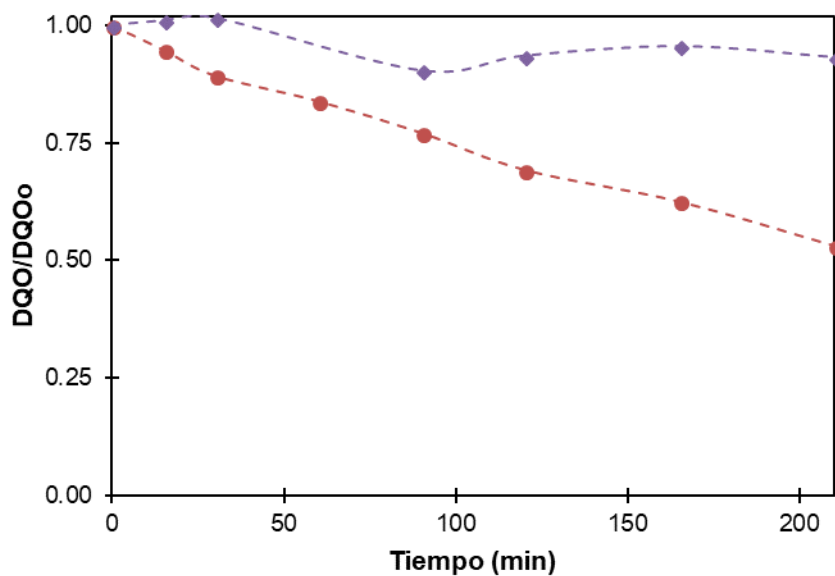


**Fig. A.60.** Variación del pH ( $pH_o = 12.8 \pm 0.1$ ) del licor negro a 70 bar, 190 °C y pH sin ajustar durante la oxidación (círculo rojo) y la hidrólisis (rombo morado).

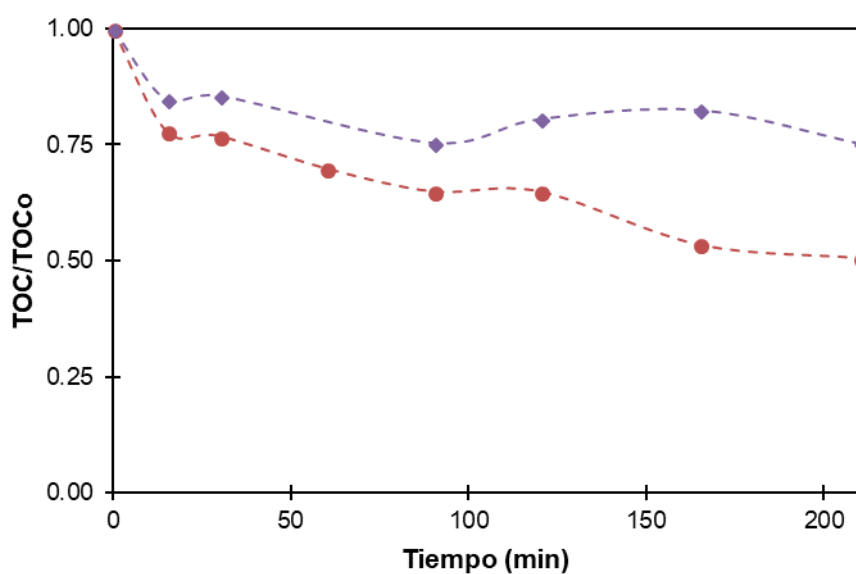


**Fig. A.61.** Variación del número de color ( $CNo = 147 \pm 7$ ) del licor negro a 70 bar, 190 °C y pH sin ajustar durante la oxidación (círculo rojo) y la hidrólisis (rombo morado).





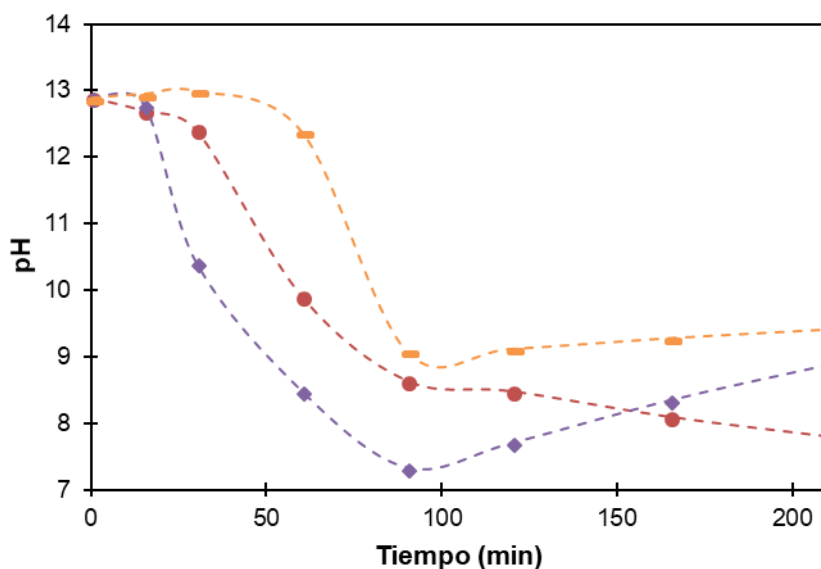
**Fig. A.62.** Variación de la DQO ( $DQO_o = 140 \pm 7 \text{ g O}_2/\text{L}$ ) del licor negro a 70 bar, 190 °C y pH sin ajustar durante la oxidación (círculo rojo) y la hidrólisis (rombo morado).



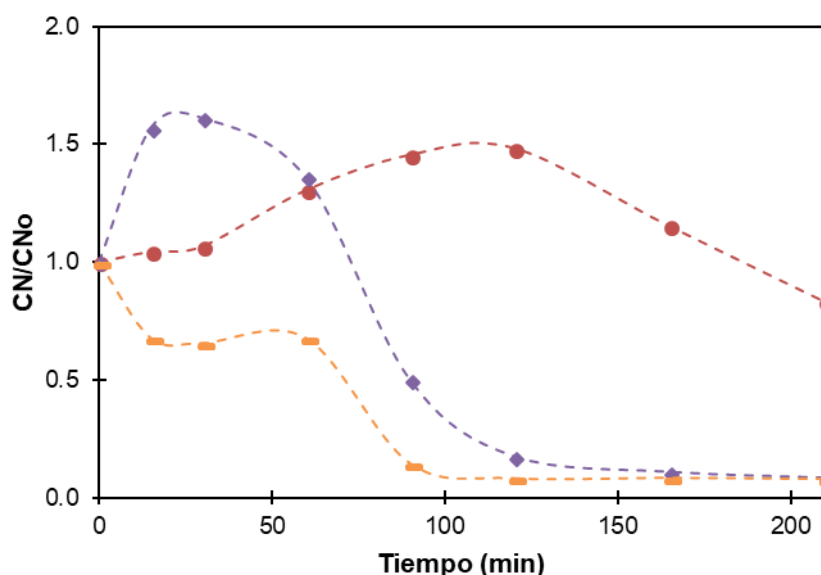
**Fig. A.63.** Variación del TOC ( $TOC_o = 59 \pm 1 \text{ g C/L}$ ) del licor negro a 70 bar, 190 °C y pH sin ajustar durante la oxidación (círculo rojo) y la hidrólisis (rombo morado).

### 8.8.2. Separación de las fracciones

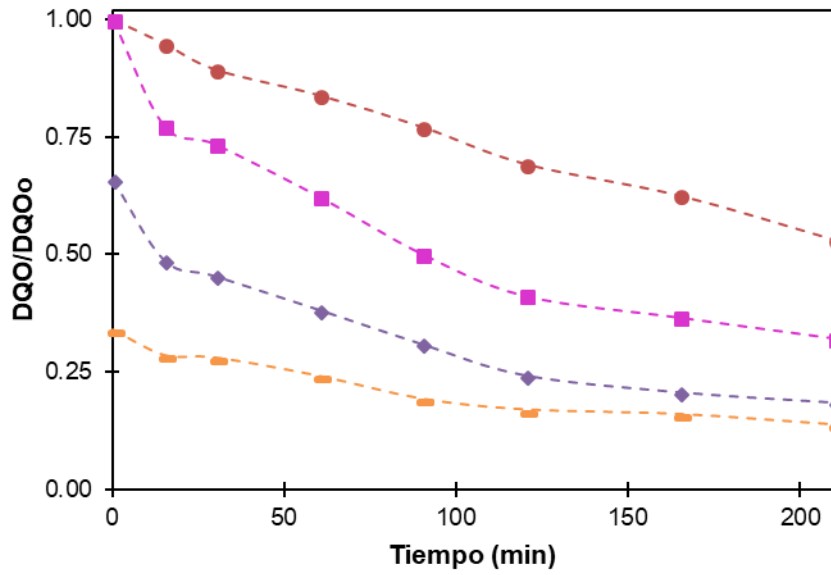
En este apartado se muestran los resultados para la comparación de la oxidación del licor negro y de las fracciones a las condiciones de referencia: 70 bar, 190 °C y sin ajuste de pH.



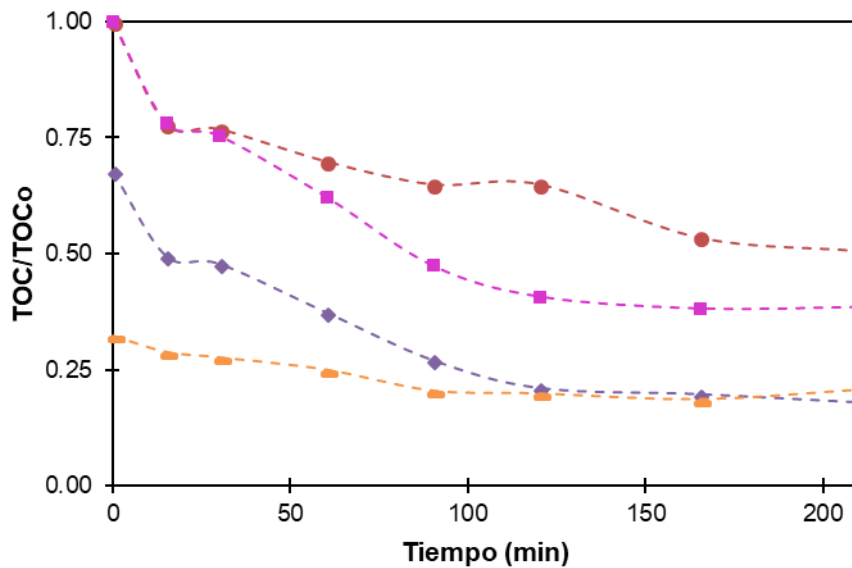
**Fig. A.64.** Variación del pH ( $pH_o = 12.8 \pm 0.1$ ) a 70 bar, 190 °C y pH sin ajustar durante la oxidación del licor negro (círculo rojo), la fracción lignina (rombo morado) y la fracción resto (línea naranja).



**Fig. A.65.** Variación del número de color a 70 bar, 190 °C y pH sin ajustar durante la oxidación del licor negro ( $CNo = 147 \pm 7$ , círculo rojo), la fracción lignina ( $CNo = 64 \pm 10$ , rombo morado) y la fracción resto ( $CNo = 37 \pm 6$ , línea naranja).



**Fig. A.66.** Variación de la DQO a 70 bar, 190 °C y pH sin ajustar durante la oxidación del licor negro ( $DQO_o = 140 \pm 7$  g  $O_2/L$ , círculo rojo), la fracción lignina ( $DQO_o = 94 \pm 4$  g  $O_2/L$ , rombo morado) y la fracción resto ( $DQO_o = 12 \pm 3$  g  $O_2/L$ , línea naranja). Suma de las fracciones (cuadrado fucsia).



**Fig. A.67.** Variación del TOC a 70 bar, 190 °C y pH sin ajustar durante la oxidación del licor negro ( $TOC_o = 59 \pm 1$  g  $C/L$ , círculo rojo), la fracción lignina ( $TOC_o = 40 \pm 2$  g  $C/L$ , rombo morado) y la fracción resto ( $TOC_o = 18 \pm 1$  g  $C/L$ , línea naranja). Suma de las fracciones (cuadrado fucsia).