

# LIGNINA, ESTRUCTURA Y APLICACIONES: MÉTODOS DE DESPOLIMERIZACIÓN PARA LA OBTENCIÓN DE DERIVADOS AROMÁTICOS DE INTERÉS INDUSTRIAL

## LIGNIN, STRUCTURE AND APPLICATIONS: DEPOLYMERIZATION METHODS FOR OBTAINING AROMATIC DERIVATIVES OF INDUSTRIAL INTEREST

**Marvin Chávez-Sifontes<sup>1</sup>, Marcelo E. Domine<sup>1\*</sup>**

(1) Universidad Politécnica de Valencia, Instituto de Tecnología Química, ITQ (UPV - CSIC),  
Avda. Los Naranjos S/N, 46022 Valencia - España  
\*autor de contacto (e-mail: mdomine@itq.upv.es)

*Recibido: 03/06/2013 - Evaluado: 20/08/2013 - Aceptado: 25/10/2013*

### RESUMEN

En este artículo se presentan datos significativos de las características estructurales de la lignina, los procesos de extracción y aislamiento a partir de la biomasa, y también las características de distintos tipos de ligninas comerciales. La revisión se centra en los diferentes procesos de despolimerización (hidrólisis, hidrogenólisis, hidrodeseoxigenación, pirólisis, entre otros) desarrollados o investigados hasta el presente, analizando los distintos derivados aromáticos que pueden obtenerse en cada caso, así como las reacciones de interés a las que pueden someterse algunos de ellos. Las posibilidades de aplicación de la lignina y sus derivados en nuevos procesos industriales integrados en la bio-refinería del futuro son finalmente evaluados.

### ABSTRACT

In this article significant data related to the structural characteristics of lignin, the extraction and isolation processes from biomass, and also the characteristics of different types of commercial lignins are presented. The review focuses on the different depolymerization processes (hydrolysis, hydrogenolysis, hydrodeoxygenation, pyrolysis, among others) up to now developed and investigated analyzing the different aromatic derivatives obtained in each case, as well as the interesting reactions some of them may undergo. Application possibilities for lignin and its derivatives in new industrial processes integrated into the bio-refinery of the future are finally assessed.

Palabras clave: valorización de biomasa; despolimerización de lignina; biopolímeros; biorefinería  
Keywords: biomass valorization; lignin depolymerization; biopolymers; bio-refinery

## INTRODUCCIÓN

La lignina es uno de los biopolímeros más abundantes en las plantas y junto con la celulosa y la hemicelulosa conforma la pared celular de las mismas en una disposición regulada a nivel nano-estructural, dando como resultado redes de lignina-hidratos de carbono. La composición o distribución de los tres componentes en esas redes varía dependiendo del tipo de planta. En el caso de la composición de la madera, los rangos más comúnmente encontrados son: Celulosa: 38-50%; Hemicelulosa: 23-32% y Lignina: 15-25% (Sustainable Forestry for Bioenergy & Bio-based Products, 2007).

La lignina está presente en todas las plantas vasculares, y al igual que muchos otros componentes de la biomasa, se forma mediante la reacción de fotosíntesis. La lignina está considerada como un recurso renovable asequible y de potencial uso industrial, cuya producción anual se ha estimado en el intervalo de  $5-36 \times 10^8$  toneladas. En la Tabla 1 se presentan los porcentajes con respecto al contenido de lignina de varios tipos de plantas importantes desde el punto de vista comercial (Gellerstedt & Henricksson, 2008).

Tabla 1: Porcentaje de lignina en diferentes tipos de plantas (Adaptada de Gellerstedt & Henricksson, 2008)

Planta		Contenido de lignina (%)
Nombre científico	Nombre común	
<i>Picea abies</i>	Abeto Noruego	28-39
<i>Tsuga canadensis</i>	Abeto Oriental	31
<i>Panicum virgatum</i>	Pasto varilla	33
<i>Pseudotsuga menziesii</i>	Abeto de Douglas	29
<i>Pinus sylvestris</i>	Pino de Escocia	28
<i>Pinus radiata</i>	Pino de Monterey	27
<i>Prunus amygdalus</i>	Almendro	26
<i>Eucalyptus grandis</i>	Eucalipto rosa	25
<i>Eucalyptus globulus</i>	Eucalipto de goma azul	22
<i>Acacia mollissima</i>	Acacia negra	21
<i>Betula verrucosa</i>	Abedul	20
<i>Populus tremula</i>	Álamo europeo	19
<i>Olea europaea</i>	Olivo	19
<i>Gossypium hirsutum</i>	Algodón	16
<i>Saccharum species</i>	Bagazo de caña	14
<i>Oryza species</i>	Paja de arroz	6,1

El botánico suizo A.P. Candolle (1778-1841) utilizó el término "lignina" (derivado del latín *lignum* = madera) por primera vez. Posteriormente en 1865 Schulze y *col.* utilizaron el término para describir la parte disuelta de madera cuando se trata con ácido nítrico. En la década de 1960 con el desarrollo de herramientas de análisis bioquímico y química orgánica, se acumuló mayor cantidad de información de interés con respecto a este biopolímero. Desde entonces, la investigación sobre lignina ha crecido a un ritmo acelerado, llamando así la atención predominantemente de las industrias papeleras.

## Unidades Estructurales de la Lignina

La definición estructural de la lignina nunca ha sido tan clara como la de otros polímeros naturales tales como celulosa y proteínas, debido a la complejidad que afecta su aislamiento, análisis de la composición, y la caracterización estructural. El problema de una definición precisa para la lignina se asocia con la naturaleza de sus múltiples unidades estructurales, las cuales no suelen repetirse de forma regular, dado que la composición y estructura de la lignina varían dependiendo de su origen y el método de extracción o aislamiento utilizado (Lu & John, 2010). En la Figura 1 se presenta una de las estructuras químicas propuestas para la lignina.

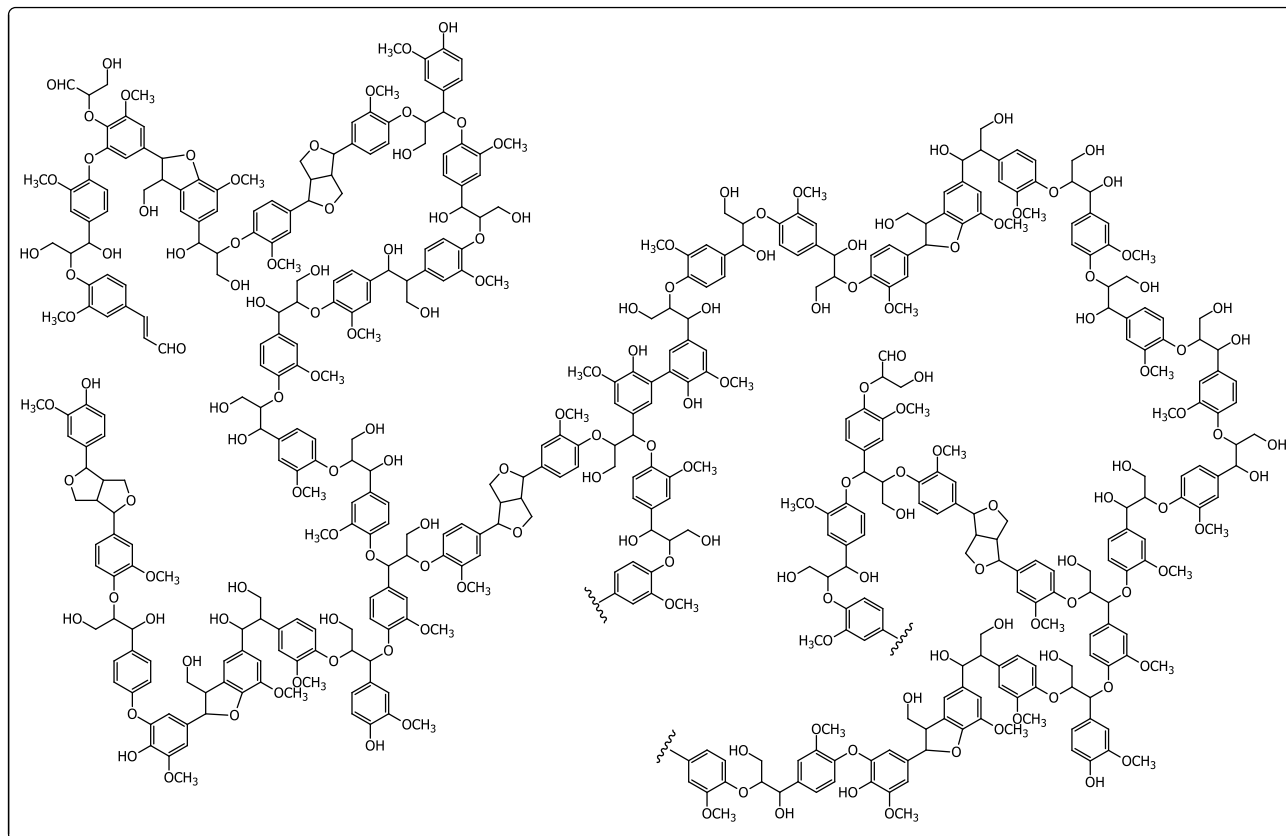


Fig. 1: Modelo estructural de la lignina de madera aserrada

Según la definición estructural de lignina dada por Brauns -que es generalmente la más aceptada- las ligninas tienen las siguientes características: (1) Son polímeros vegetales contruidos a base de unidades de fenilpropanoides; (2) Presentan la mayor parte de los grupos metoxilo contenidos en la madera; (3) Son resistentes a la hidrólisis ácida, fácilmente oxidables, solubles en bisulfito o álcalis caliente, y fácilmente condensables con fenoles o tioles; (4) Cuando se hace reaccionar con nitrobenzeno en una solución alcalina caliente, las ligninas producen principalmente vainillina, siringaldehído y *p*-hidroxibenzaldehído en función del origen de las ligninas; (5) Cuando se colocan a ebullición en una solución etanólica de ácido clorhídrico, las ligninas forman monómeros del tipo "cetonas de Hibbert" (mezcla de cetonas aromáticas resultantes de la ruptura de los principales enlaces éter (β-O-4) entre unidades de lignina) (Lu & John, 2010).

En general, las ligninas son copolímeros que se derivan principalmente de tres unidades fenilpropano-monoméricas (monolignoles) básicas: alcohol *p*-cumárico, alcohol coniferílico y alcohol sinápico, cuyas estructuras se muestran en la Figura 2 (Gellerstedt & Henrinksón, 2008). Los monolignoles son dirigidos

(temporal y espacialmente) a diferentes tipos de regiones de la pared celular, en las que polimerizan formando biopolímeros con propiedades biofísicas características, los cuales en conjunto refuerzan la pared celular. Las ligninas son consideradas mezclas racémicas, como se evidencia por análisis de diversos fragmentos diméricos tales como, ( $\pm$ )-pinoresinoles y ( $\pm$ )-siringoresinoles (Davin & Lewis, 2005).

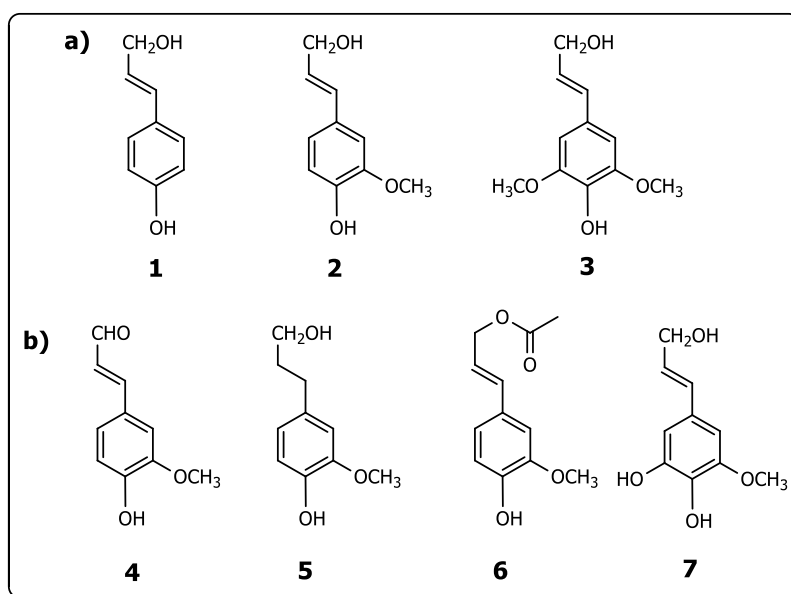


Fig. 2: **a)** tipos de monolignoles más comunes encontrados en los bloques de construcción de la lignina: 1: alcohol *p*-cumarílico, 2: alcohol coniferílico, 3: alcohol sinapílico, **b)** otros tipos de monolignoles (coniferil-derivados): 4: coniferaldehído, 5: alcohol dihidroconiferílico, 6: alcohol coniferil-9-acetato, 7: alcohol 5-hidroxiconiferílico. (Adaptada de Gellerstedt & Henricksson, 2008)

Los tres principales monolignoles (Figura 2a) se forman en el citoplasma a través de la "ruta del shikimato" que produce fenilalanina como intermedio clave. Los monolignoles se generan mediante reacciones de desaminación, hidroxilación, reducción y metilación catalizadas por diversas enzimas. Estos monolignoles reaccionan en la pared celular, a través de reacciones de oxidación catalizadas por peroxidasas (intermedios radicalarios) para formar finalmente polímeros de lignina. La ruta de biosíntesis de la lignina se presenta de manera esquemática en la Figura 3 (Chiang, 2006; Liu *et al.*, 2011).

Los porcentajes de distribución de los principales monolignoles dependen del tipo de planta, tal como se muestra en la Tabla 2 (Gellerstedt & Henricksson, 2008). El monolignol más abundante en las maderas blandas es el alcohol coniferílico, que puede llegar a superar el 95% del total de monolignoles presentes; mientras que en las maderas duras coexisten fundamentalmente los alcoholes coniferílico y sinapílico. En el caso de plantas del tipo herbáceas, puede haber proporciones similares de los tres monolignoles principales.

Estos compuestos del tipo monolignoles son interesantes reactivos de partida para la producción de compuestos aromáticos de alto valor añadido en la industria petroquímica, la cual utiliza comúnmente recursos fósiles como materias primas. Debido a la disminución de las reservas de petróleo, el aprovechamiento de las fuentes alternativas de energía y productos químicos está acaparando la atención de muchos investigadores; en este sentido, la biomasa se presenta como una de las soluciones asequibles para reducir en cierta medida nuestra dependencia del petróleo. El presente artículo tiene como objetivo principal presentar a la lignina desde sus características estructurales, métodos de aislamiento, haciendo hincapié en las potencialidades que presenta este biopolímero para la obtención de distintos compuestos químicos de interés industrial. Para ello, se realiza una pequeña revisión de los principales métodos de despolimerización -actualmente en investigación-

comentando sus ventajas y desventajas, y como éstas pueden influenciar su posterior aprovechamiento. Además, se discuten las perspectivas de utilización de distintos derivados de la lignina en procesos catalíticos (y no catalíticos), considerando su futura implementación en el mercado actual ya sea como nuevos productos o como sustitutos de los productos petroquímicos convencionales.

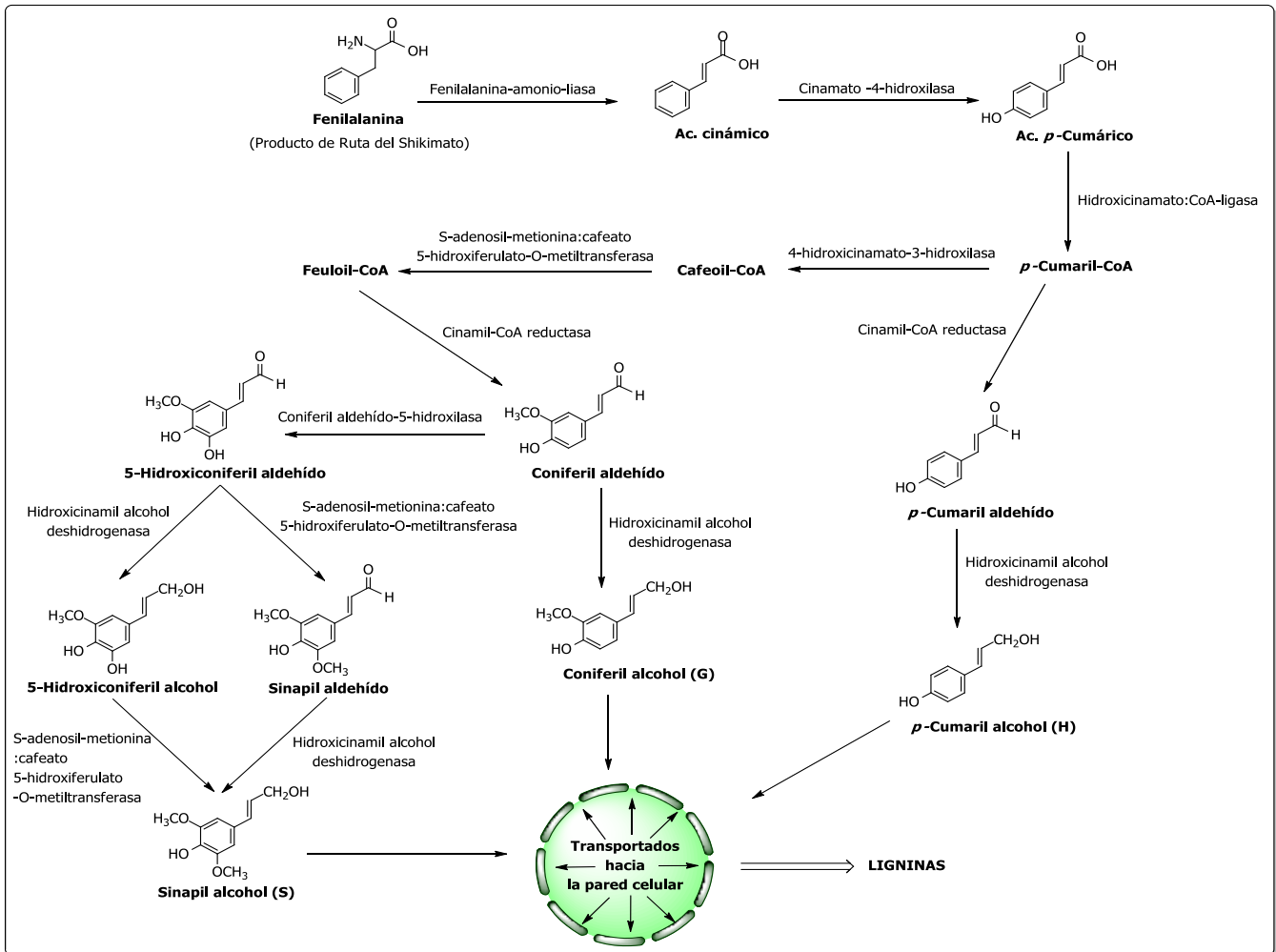


Fig. 3: Ruta de biosíntesis de lignina (Adaptada de Gellerstedt & Henriksson, 2008)

Tabla 2: Porcentaje de los diferentes monolignoles presentes en la lignina para varios tipos de plantas (Adaptada de Gellerstedt & Henriksson, 2008)

Tipo de planta		Porcentajes		
		Alc. <i>p</i> -cumárico	Alc. coniferílico	Alc. sinapílico
Gimnospermas	Coníferas (maderas suaves)	<5	>95	0
Angiospermas	Eucotiledoneas (maderas duras)	0-8	25-50	45-75
	Monocotiledoneas (hierbas)	5-35	35-80	20-55

## MÉTODOS DE EXTRACCIÓN Y AISLAMIENTO DE LIGNINA

La lignina puede ser aislada del material lignocelulósico mediante una variedad de métodos que implican diferentes procesos mecánicos y/o químicos. Estos métodos se pueden agrupar en dos vías principales. El primer grupo incluye métodos en los que se libera la celulosa y hemicelulosa mediante solubilización, dejando la lignina como residuo insoluble; mientras que el segundo grupo incluye métodos que implican la disolución de la lignina, dejando como residuos insolubles la celulosa y la hemicelulosa, seguido de la recuperación de lignina a partir de la fase líquida.

Debido a la naturaleza heterogénea de las materias primas (madera y pulpa), no hay ningún método disponible actualmente para el aislamiento cuantitativo de lignina natural o residual, sin el riesgo de modificarla estructuralmente durante el proceso. Sin embargo, la información obtenida sobre la reactividad química y la estructura de la lignina aislada es valiosa (Bauer *et al.*, 2012). En la Tabla 3 se presentan algunos de los principales métodos comúnmente empleados para aislar lignina residual.

Tabla 3: Diferentes tipos de métodos para el aislamiento de lignina (Adaptada de Obst & Kirk, 1988)

Preparación	Metodología	Observaciones
Lignina de madera molida (MWL)	Extracción acuosa con dioxano de la madera finamente molida	Se obtiene alrededor del 20% de rendimiento a partir de la lignina original
Lignina enzimática de madera molida (MWEL)	Residuo que queda después de la hidrólisis de los carbohidratos de la madera finamente molida	Rendimiento del 95%, pero contiene 10-12% de carbohidratos, no es completamente soluble en los solventes comunes
Lignina enzimática celulosa (CEL)	Fracción soluble resultante de la MWEL	Similares a la MWL
Lignina nativa de Braun	Extracto etanólico de madera residual (tamaño de partículas tipo aserrín)	Rendimientos y peso molecular más bajos que los obtenidos por MWL
Ligninas tipo kraft y tipo sulfito	Disolución química de lignina a elevadas temperaturas y presiones	No es representativo de la lignina original, importante subproducto en la producción de papel
Lignina tipo soda	Disolución en medio alcalino de fibras no madereras tales como, paja, bagazo de caña, etc.	Ligninas de bajo peso molecular, insolubles en agua y con bajos niveles de contaminantes (por ej. azúcares y azufre)
Lignina Klason	Insoluble, residuos condensados después de la hidrólisis de polisacáridos con ácido sulfúrico	No es representativo de la lignina original

El tipo de proceso de fabricación de la pasta de celulosa empleada por la industria papelera determina el tipo de lignina industrialmente disponible, o al menos las más asequibles en la actualidad. Hay tres tipos de ligninas que corresponden a los tres procesos químicos mayoritarios para la fabricación de pasta de celulosa, a saber: del tipo sulfito, kraft y soda; los cuales se describen a continuación (Lora, 2008; Vishtal & Kraslawski, 2001).

### Lignina Tipo Sulfito

La lignina sulfito es producida por el proceso sulfito para fabricación de pasta de celulosa y éste fue históricamente el tipo de lignina industrial más abundante disponible comercialmente. Se desarrolló inicialmente

basado en el uso de bisulfito de calcio, un producto químico barato para la fabricación de pasta. La falta de una tecnología adecuada para la recuperación de este producto químico del licor generado, propició el desarrollo de otros usos para estos licores, como por ejemplo la producción de lignosulfonatos de calcio.

La tecnología de fabricación de pasta tipo sulfito ha evolucionado hasta incorporar el uso de otros sulfitos y bisulfitos, tales como sulfitos de magnesio, de amonio y de sodio. Así, los lignosulfonatos resultantes han encontrado también aplicaciones, en algunos casos especialmente adaptados para un tipo de catión específico.

Con el tiempo, el proceso de fabricación de pasta por sulfito comenzó a perder terreno frente a su competidor, el método kraft, proceso que es más versátil al producir pastas más sólidas y además, permite una mejor recuperación de productos (residuos sólidos). La producción de pasta por sulfito se ha reducido de casi 20 millones de toneladas en el 1980 a unos 7 millones de toneladas en la actualidad. Las expectativas actuales apuntan a un continuo descenso en la producción de pasta por este proceso. A pesar de esta tendencia, la producción de lignina tipo sulfito ha logrado mantenerse relativamente estable, atendiendo a una demanda mundial, donde la reciente disminución en el consumo de Europa Occidental, América del Norte y Japón se ha visto compensada por aumentos en la demanda por parte de China, India y otras partes del mundo.

En el proceso de obtención de pasta por sulfito, la madera se coloca a digestión a 140-170 °C con una solución acuosa de sulfito o bisulfito de sodio, amonio, magnesio y calcio; el pH de la solución depende del tipo, solubilidad y características de disociación de la sal utilizada. Durante el proceso de digestión tienen lugar varios procesos químicos, incluyendo la ruptura de los enlaces entre la lignina y los carbohidratos, ruptura de los enlaces C-O que interconectan las unidades de lignina y la sulfonación de las cadenas alifáticas de la lignina. Durante el proceso entre 4-8% por ciento de azufre es incorporado a las moléculas de lignina, la mayor parte en forma de grupos sulfonato.

Este proceso no es selectivo para la remoción de lignina, el licor resultante contiene hemicelulosa y carbohidratos; por lo que para obtener lignina con mayor grado de pureza debe someterse a posteriores procesos de separación (fermentación alcohólica de los azúcares con posterior destilación, precipitación, degradación química de los azúcares, etc.).

El contenido de azufre reportado en la literatura oscila entre 4-8% por ciento, la mayor parte en forma de sulfonato, aunque se encuentra en otras formas (sulfito y sulfato). En general, el grado de sulfonación de la lignina industrial es de 0,17-0,65 grupos sulfonato por unidad de fenilpropano, o alrededor de 0,9-3,3 grupos sulfonato por 1.000 g de lignina (Lignotech Borregaard).

El rango de valores reportados para las masas moleculares de los lignosulfonatos es amplio, y oscila entre 1.000 y 150.000 uma. El uso de correlaciones espectroscópicas sugiere que los lignosulfonatos son sistemas nano-dimensionales con dos dominios, que presentan tamaños de partículas de 10 nm (macromolécula individual) y 100-200 nm (macromoléculas asociadas). Estudios por Calorimetría Diferencial de Barrido (por sus siglas en inglés: DSC) han determinado que los lignosulfonatos no presentan temperatura de transición vítrea, y muestran dos picos (320 °C y 450 °C) correspondientes a temperaturas de descomposición de carbohidratos presentes y de la lignina, respectivamente.

#### Lignina Tipo Kraft

Aunque el proceso Kraft para la fabricación de pulpa de celulosa es uno de los más predominantes en el mercado (85% de la producción mundial), la recuperación de lignina tipo kraft para usos químicos no se practica ampliamente en este momento. Las plantas de pulpa de celulosa Kraft se han convertido en instalaciones de alta ingeniería con un sistema integrado para la recuperación de los productos presentes en la pasta química y de la energía, basado en la combustión del licor de fabricación de pasta (licor negro). Este sistema de recuperación es esencial para la economía y el rendimiento de la planta de pasta por el proceso Kraft, esto les permite

concentrarse en su negocio de papel básico. Por lo tanto, la cantidad recuperada de lignina por kraft en relación con la cantidad recuperada de lignina por sulfito, para uso de productos químicos es más bien pequeña. Esta situación podría cambiar en el futuro, debido a las constantes mejoras de eficiencia en las plantas modernas que pueden llegar a generar un exceso de energía en relación a sus necesidades.

En el proceso kraft, la materia prima se somete a una digestión con una mezcla de hidróxido de sodio y sulfuro de sodio aproximadamente a 170 °C. Durante la digestión varias reacciones tienen lugar, incluyendo la ruptura de enlaces entre lignina y los carbohidratos, la despolimerización de la lignina, su reacción con iones hidrosulfuro y su recondensación. La despolimerización de lignina mediante el proceso kraft se produce principalmente a través de la ruptura de los enlaces  $\alpha$ - y  $\beta$ -aril éter (C-O), primeramente en las unidades fenólicas y en una fase posterior sobre las unidades no fenólicas. Estas reacciones generan fragmentos con grupos fenólicos solubles en el medio alcalino predominante durante la digestión.

La solubilidad de la lignina kraft en agua disminuye con el descenso del pH, este principio es utilizado para la separación de la lignina del licor negro. Al reducir el pH también se reduce el grado de ionización de las moléculas favoreciendo la auto-agregación. Dado que otros componentes del licor negro (Por ej. componentes inorgánicos, azúcares y sus productos de degradación) son solubles en agua en un amplio intervalo de pH, la reducción del pH permite la precipitación de la lignina y su recuperación con un contenido relativamente bajo en carbohidratos.

Las ligninas kraft industriales no modificadas se caracterizan por un grado relativamente alto de pureza (dada su insolubilidad en agua es posible separarla de componentes tales como, azúcares). Análisis recientes muestran que la fracción de lignina insoluble en ácido es del aproximadamente 90% y la soluble del 3%, y el contenido de azúcar menor del 2,3% por ciento (correspondiente a fracciones de carbohidratos de elevado peso molecular). El contenido en azufre de este tipo de lignina es del 1,5-3,0%, el cual corresponde a azufre inorgánico y azufre elemental.

El peso molecular de la lignina kraft se encuentra entre 2.500 y 39.000 uma, con un contenido de grupos hidroxilos de 1,2 a 1,27 grupos por unidades de C9 de los cuales el 60% son de naturaleza fenólica; este tipo de lignina no presenta grupos aldehído dado que son muy lábiles en las condiciones de reacción. Las ligninas kraft de tipo industrial presentan temperaturas de transición vítrea alrededor de 140 °C, mientras que estudios a altas temperaturas muestran la presencia de múltiples picos a 452 °C con dos hombros a 432 °C y 482 °C. Esta es una gran diferencia con respecto a los lignosulfonatos que no presentan temperatura de transición vítrea y, además, poseen una baja temperatura de descomposición debido a su elevado contenido en carbohidratos.

#### Lignina Tipo Soda

La fabricación de pasta por el proceso soda fue industrializada en 1853; se ha utilizado tradicionalmente para fibras no madereras tales como paja, bagazo de caña de azúcar, etc. Tales materias primas han desempeñado un papel dominante como fuente de pulpa hasta hace aproximadamente un siglo y aún lo siguen siendo para algunos países en desarrollo (notablemente China, India y países de América del Sur). Las pastas de celulosa fabricadas mediante el proceso tipo soda se emplean principalmente para hacer papel de diferentes clases; además, se obtienen pastas de celulosa especiales para fabricar embalajes.

Las instalaciones para este proceso son de pequeña capacidad, debido al volumen de las materias primas, además no trabajan óptimamente durante todo el año. La tecnología desarrollada para instalaciones que producen pulpa a partir de madera, como el procesamiento del licor negro (fuente energética) o la recuperación de pasta química no son ajustables a estas instalaciones pequeñas.

La recuperación de la lignina es una de las alternativas propuestas para manejar los licores negros provenientes de este proceso; esto reduce un 50% la demanda química de oxígeno y genera a la planta ingresos a partir del



aprovechamiento de un efluente. En los últimos años, se instalaron dos plantas para la recuperación de lignina tipo soda en Francia y en la India.

En el proceso de fabricación de pasta tipo soda la materia prima fibrosa se digiere con una solución acuosa de hidróxido de sodio. Dado que estas fibras tienen una estructura relativamente accesible y más bajo contenido de lignina, la temperatura para la fabricación de pasta puede ser 160 °C o menor. Hay muchas similitudes entre la fabricación de pasta tipo soda y la pasta tipo kraft, especialmente reacciones tales como la ruptura de enlaces entre la lignina y los carbohidratos, la despolimerización de la lignina y su recondensación.

A diferencia del proceso kraft, en la fabricación de pasta tipo soda el licor negro no contiene nucleófilos fuertes (tales como sulfuro o hidrosulfuro) que podrían bloquear la condensación de los intermedios de fragmentación. Por lo tanto, la condensación de la lignina puede ser más frecuente en este proceso que en el proceso kraft.

Como en el caso de la recuperación de lignina tipo kraft, la recuperación de la lignina tipo soda se basa en la precipitación con ácido y el ajuste de otras variables del proceso. En un proceso utilizado industrialmente para recuperar ligninas tipo soda de licores negros provenientes de residuos no maderables, el pH es reducido con un ácido mineral hasta formar una suspensión de lignina, la que posteriormente es filtrada, lavada y secada; hasta producir lignina en polvo con una elevada pureza y un porcentaje de humedad menor al 5%.

Las ligninas tipo soda son significativamente diferentes de los lignosulfonatos, son de bajo peso molecular, insolubles en agua, y obtenidas con bajos niveles de contaminantes (Por ej. azúcares). Este tipo de ligninas presentan más similitudes con las ligninas tipo kraft (Por ej. en el peso molecular y en la hidrofobicidad) que con los lignosulfonatos. Entre las ligninas disponibles comercialmente, las ligninas tipo soda son las únicas libres de azufre, y por lo tanto pueden ser consideradas las más próximas a las naturales.

El contenido de azúcares que se ha reportado está entre 2-3% (predominantemente pentosas, aunque suele depender del origen de la materia prima) y presentan un contenido de nitrógeno del 0,8-1,6, lo cual es relativamente alto comparado con las ligninas obtenidas de madera. Las ligninas tipo soda muestran contenidos de grupos hidroxilos en el rango de 4,4-5,0 mmol g<sup>-1</sup>; mientras que, la distribución de pesos moleculares está en el rango de 6.900 a 8.500 (determinado a partir de cromatografía de exclusión molecular). Este tipo de ligninas presentan temperaturas de transición vítrea entre 158-185 °C. La ausencia de azufre les da ventaja sobre las ligninas tipo kraft para aplicaciones en las que se necesitan flujos térmicos y las emisiones de compuestos sulfurosos volátiles son indeseables.

Además de las ligninas industriales antes descritas disponibles actualmente, se están desarrollando procesos novedosos para la producción de ligninas, con potencial aplicación futura en las operaciones de una biorefinería (Por ej. producción de etanol a partir de la biomasa lignocelulósica). Entre ellas destacan la lignina tipo Organosolv, obtenida a partir del licor generado en el proceso de obtención de pulpa de madera mediante disolventes orgánicos (pulpa de tipo Organosolv). En este caso, la lignina es precipitada en medio acuoso luego de haber evaporado los disolventes orgánicos que comúnmente suelen ser alcoholes de bajo peso molecular (metanol o etanol). El proceso de deslignificación con disolventes orgánicos puede catalizarse en medio básico o ácido, aunque puede también llevarse a cabo en ausencia de catalizadores, pero requiere de temperaturas más elevadas. El mecanismo de deslignificación en medio básico procede vía ruptura de los enlaces éter tipo  $\beta$ -O-4, mientras que el proceso en medio ácido procede por la ruptura de los enlaces éter tipo  $\alpha$ -O-4. Las ligninas de tipo Organosolv contienen cantidades de hemicelulosa entre 0,9-4,3%, bajas cantidades de polisacáridos (azúcares) 4,5-5,3% y sus pesos moleculares están en el rango de 3.960-4.340 g mol<sup>-1</sup> (Lu & John, 2010).

En la Tabla 4 se resumen las principales características de los distintos tipos de ligninas disponibles comercialmente.

El procesamiento tradicional de madera está dirigido a la extracción de celulosa a partir de estos materiales. En este proceso otros componentes estructurales de la materia prima vegetal (la lignina y hemicelulosa), están sujetos a la degradación, limitando así, una posibilidad de su aplicación práctica.

Tabla 4: Características de los distintos tipos de ligninas comerciales (Adaptada de Vishtal & Kraslawski, 2011)

Tipo de Lignina Parámetros	Lignina Sulfito	Lignina Kraft	Lignina Soda	Lignina Organosolv
Cenizas (%)	4,0 – 8,0	0,5 – 3,0	0,7 – 2,3	1,7
Humedad (%)	5,8	3,0 – 6,0	2,5 – 5,0	7,5
Carbohidratos (%)	–	1,0 – 2,3	1,5 – 3,0	1,0 – 3,0
Soluble en ácido (%)	–	1,0 – 4,9	1,0 – 11	1,9
Nitrógeno (%)	0,02	0,05	0,2 – 1,0	0,0 – 0,3
Azufre (%)	3,5 – 8,0	1,0 – 3,0	0,0	0,0
Masa molecular	1.000 – 50.000 (hasta 150.000)	1.500 – 5.000 (hasta 25.000)	1.000 – 3.000 (hasta 15.000)	500 – 5.000
Método de Separación	Ultrafiltración	Precipitación (cambio de pH) y ultrafiltración	Precipitación (cambio de pH) y ultrafiltración	Extracción con disolventes orgánicos

Recientemente, ha crecido el interés por la modificación química de materias primas vegetales complejas, resultando en la obtención de una amplia gama de productos y materiales valiosos. Con el fin de mejorar las propiedades de desempeño de la madera se realizan modificaciones de su superficie. Otra forma de modificar las materias primas vegetales es transformarlas en compuestos poliméricos con propiedades específicas, usando métodos químicos sin separación preliminar de los materiales que conforman la estructura original (lignina, celulosa y hemicelulosa).

La modificación química de materias primas vegetales implica el tratamiento de los materiales con reactivos químicos los cuales interactúan con los grupos funcionales de los principales componentes de la biomasa formando nuevos enlaces covalentes. Por lo general, las reacciones se dan sobre los grupos hidroxilo de los componentes estructurales de las materias primas vegetales. Los procesos más estudiados son reacciones de acilación destinadas a la obtención de ésteres y reacciones que resultan en la formación de éteres (reacción de carboximetilación) (Bazarnova *et al.*, 2012).

### LA LIGNINA: FUENTE DE MATERIAS PRIMAS RENOVABLES

La lignina, es una abundante fuente de materias primas renovables, siendo las futuras aplicaciones y sus perspectivas bastante promisorias. La industria papelera produce enormes cantidades de lignina cada año. Alrededor del 98% de este material se quema directamente en las mismas fábricas en una etapa de recuperación de energía. Sólo el 2%, aproximadamente  $1.000000 \text{ ta}^{-1}$  de lignina (provenientes del proceso sulfito) y menos de  $100.000 \text{ ta}^{-1}$  de lignina (provenientes del proceso Kraft) se explotan comercialmente. Sin embargo, durante los próximos años este será un campo prometedor para la obtención de productos con alto valor añadido (Mohamad *et al.*, 2012). En la Figura 4 se presenta un resumen de las transformaciones a las cuales puede ser sometida la lignina, con el objetivo de producir compuestos de mayor valor agregado.

La lignina puede tener aplicaciones directas, como las presentadas por los ligno-sulfonatos, compuestos no peligrosos que poseen aplicaciones como dispersantes de pesticidas, emulsificantes y secuestradores de metales pesados. Además la lignina (sin ningún proceso de modificación química) puede ser utilizada como copolímero

para incorporarse en resinas tipo fenol-formaldehído, polímeros tipo poliolefinas-lignina, poliésteres-lignina, poliuretanos-lignina, etc. Así también, la lignina puede modificarse químicamente (fenolización, demetilación, etc.) y formar parte en formulaciones para mejorar las propiedades de desempeño de resinas o adhesivos (García & Dobado, 2010; Lora & Glasser, 2002; Gandini & Naceur, 2008).

La hidrólisis y la oxidación de la lignina a altas presiones y temperaturas producen compuestos de bajo peso molecular, estos compuestos representan una variedad de productos químicos de alto valor añadido; siendo los más importantes un grupo de compuestos fenólicos, entre los que destacan: vainillina, cresoles, catecoles, guayacol, etc. (Holladay *et al.*, 2007).

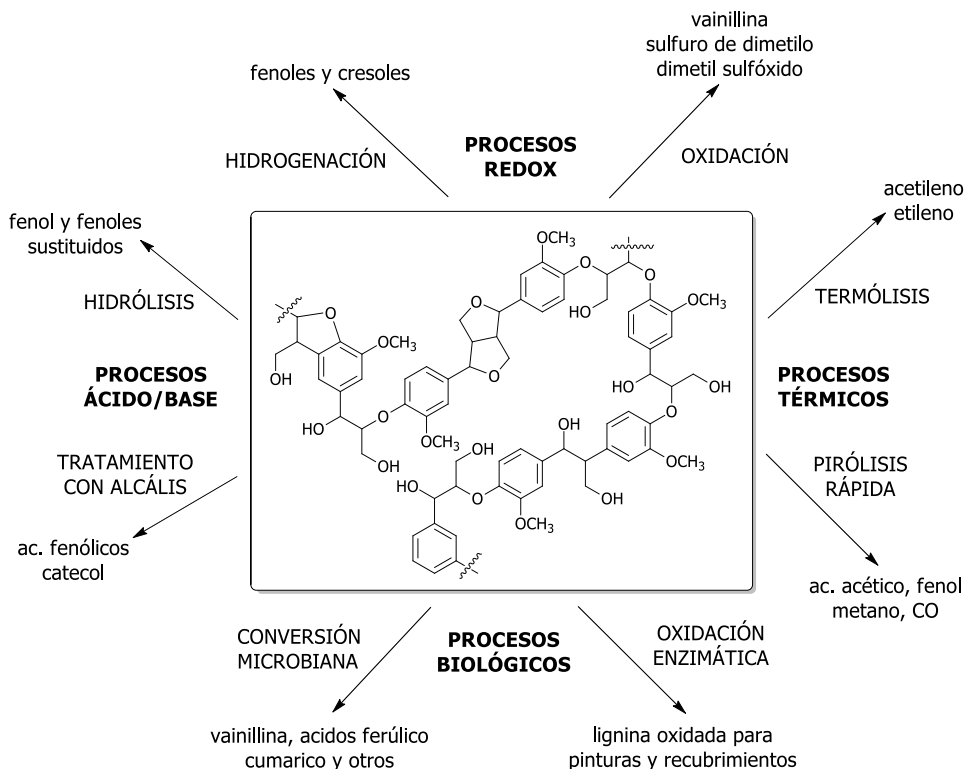


Fig. 4: Esquema representativo de diferentes procesos de transformación de la lignina (Adaptada de Holladay *et al.*, 2007).

Otra posible aplicación de la lignina es como un precursor para la producción de carbón activado. De hecho, como la lignina tiene un alto contenido de carbono y una estructura molecular similar al carbón bituminoso podría ser un precursor ideal. Carrot y *col.* presentan una revisión donde examinan la química y propiedades texturales de carbones activados producidos a partir de lignina. Estos autores reportan que en condiciones apropiadas de activación es posible obtener materiales con áreas superficiales y volúmenes de poro aproximados a  $2.000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  y  $1 \text{ gcm}^{-3}$ , respectivamente; estos materiales tienen una capacidad para la adsorción en fase acuosa de contaminantes metálicos comparable a la de carbones activados comerciales (Suhas & Ribeiro, 2007).

Es necesario remarcar, sin embargo, que a pesar de las notables perspectivas para la producción de nuevos materiales, materias primas y productos químicos a partir de la lignina, las metodologías que se emplean poseen múltiples limitaciones técnicas; por lo que será necesario desarrollar nuevos procesos alternativos (Por ej. procesos catalíticos, enzimáticos, o que utilicen nuevos medios reactivos como disolventes en condiciones supercríticas, líquidos iónicos, entre otros) que operen con una elevada eficiencia y sean competitivos desde el punto de vista industrial.

## OBTENCIÓN DE MOLÉCULAS PLATAFORMA A PARTIR DE LA LIGNINA

La lignina también representa una fuente renovable y potencialmente valiosa para la obtención de compuestos químicos fundamentalmente de tipo aromáticos. Por lo tanto, hay un interés en los métodos químicos y biológicos de degradación de lignina que podrían aprovecharse tanto para la descomposición de la lignocelulosa y producir biocombustibles, como para generar productos químicos aromáticos; y por lo tanto, formar la base de una "bio-refinería".

Los enlaces éter (C-O) y alquílicos (C-C) presentes en la lignina no son susceptibles de ataques hidrolíticos, y por lo tanto, la lignina es altamente resistente a la degradación. La inserción de filamentos de celulosa en la lignina proporciona una barrera física a la degradación para la lignocelulosa, esto representa un obstáculo para la producción de biocombustibles de segunda generación. Los métodos actuales para la producción de bioetanol a partir de celulosa, utilizan una etapa de pre-tratamiento físico altamente demandante de energía, tal como la explosión de vapor, para liberar la celulosa y su posterior conversión a monómeros de glucosa.

Como se puede ver en la Figura 5, los enlaces tipo éter son los más importantes ya que conectan los diferentes monómeros en la estructura de la lignina y además desempeñan un papel fundamental en el mecanismo de ruptura pirolítica. Los enlaces éter más comunes encontrados en la lignina son del tipo  $\alpha$ -O-4,  $\beta$ -O-4 y  $\alpha$ -hidroxi- $\beta$ -O-4. En base a los tipos de enlaces citados anteriormente muchos investigadores han sintetizado diferentes compuestos diméricos y los han utilizado como compuestos modelo para estudiar diversas reacciones de degradación de la lignina (García & Dobado, 2010).

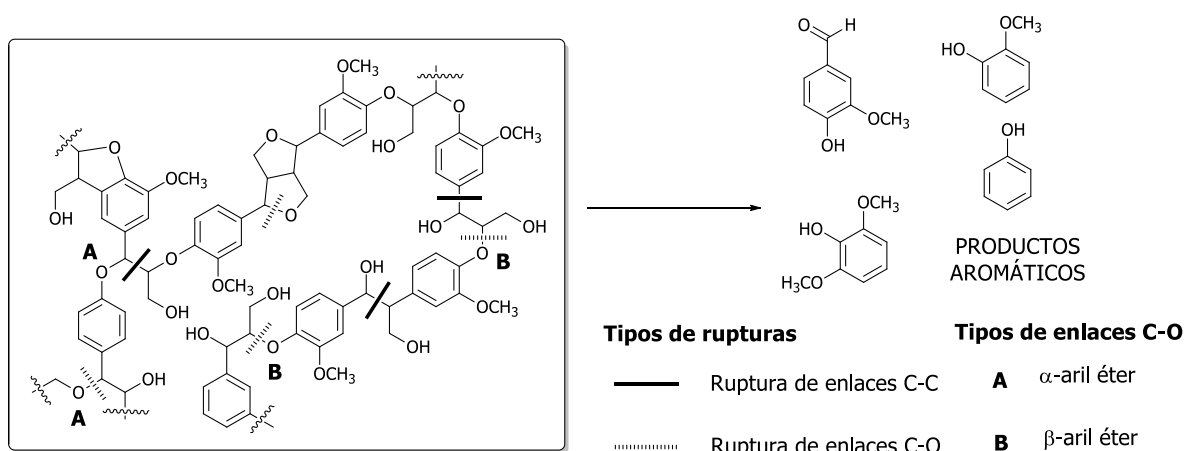


Fig. 5: Principales rupturas de enlaces en la lignina durante su despolimerización y conversión en monómeros de tipo aromático (Adaptada de Binder *et al.*, 2009)

Para aprovechar de forma exitosa esta fuente renovable de compuestos químicos, existe la necesidad de entender las rutas bioquímicas utilizadas para la descomposición de la lignina. Debido a esto, muchos investigadores han centrado su atención a los procesos biológicos (rutas de degradación) que utilizan enzimas como catalizadores para despolimerizar la lignina y así obtener monómeros aromáticos con diversas aplicaciones industriales.

Entre las principales enzimas involucradas o que han sido estudiadas en los procesos degradativos de la lignina destacan, las lignina peroxidasas (LiP) y manganeso peroxidasas (MnP), las cuales utilizan peróxido de hidrógeno como co-factor para catalizar reacciones de oxidación del anillo aromático hasta cationes radicales o radicales fenóxido. Las enzimas LiP también pueden actuar en presencia de un mediador como el alcohol veratrílico. En el caso de la enzima MnP, el Mn(II) es oxidado a Mn(III) y este es quelado con un ácido orgánico que actúa como mediador para facilitar el proceso de oxidación de los fenoles; mientras que otras reacciones de oxidación también

pueden ocurrir en presencia de compuestos adicionales como tioles o lípidos insaturados. Los anillos aromáticos también pueden ser oxidados a radicales fenóxido por enzimas que utilizan oxígeno (O<sub>2</sub>) como co-factor, por ejemplo las Lacasas (Lacc), las cuales también facilitan otras reacciones en presencia de mediadores como el hidroxibenzotiazol, entre otros (Hatakka, 2004). Destacan también las reacciones de oxidación de alcoholes aromáticos para producir aldehídos, en las cuales se genera de manera simultánea peróxido de hidrógeno durante el proceso. Estas reacciones son catalizadas por enzimas aril-alcohol-oxidasas (AAO) en combinación con alcoholes aromáticos (por ej. alcohol anisílico o alcohol veratrílico) que actúan como co-factores (Hatakka, 2004).

La degradación microbiana de la lignina es un tema de gran relevancia ya que permitiría utilizar directamente plantas lignocelulósicas para la producción de biocombustibles y productos químicos renovables. A pesar de extensas investigaciones sobre la degradación fúngica de la lignina, las rutas catabólicas para su degradación son aún incompletas, dada la compleja mezcla de componentes que se encuentran presentes en la lignina y su resistencia a la descomposición. Se han publicado trabajos que indican que la degradación bacteriana de lignina puede ser más importante de lo que se pensaba. Además hay informes de que la lignina puede ser degradada por hongos (hongos de pudrición blanca y hongos de pudrición marrón) y bacterias (Gram-positivas y Gram-negativas); estos trabajos discuten las rutas metabólicas para la degradación de lignina hasta pequeñas moléculas fenólicas (Higuhi, 2004; Bugg *et al.*, 2011a; Bugg *et al.*, 2011b).

Como alternativa a los procesos biológicos también se ha prestado atención al desarrollo de procesos químicos para la despolimerización de la lignina. La degradación térmica que produce "lignina pirolítica" acapara mucho interés. Así, la fase orgánica obtenida a partir de la pirólisis de la madera o de otros recursos de la biomasa se compone de un alquitrán marrón que contiene compuestos de alto peso molecular derivados de la lignina, mientras que la fracción soluble en agua, que representa el 60-70% en peso del aceite, contiene sustancias de peso molecular inferior. La investigación se ha centrado en obtener información sobre el rango de temperatura, la cinética y el mecanismo de degradación térmica, así como sobre el tipo de productos de degradación generados en el proceso (Brebú & Vasile, 2010).

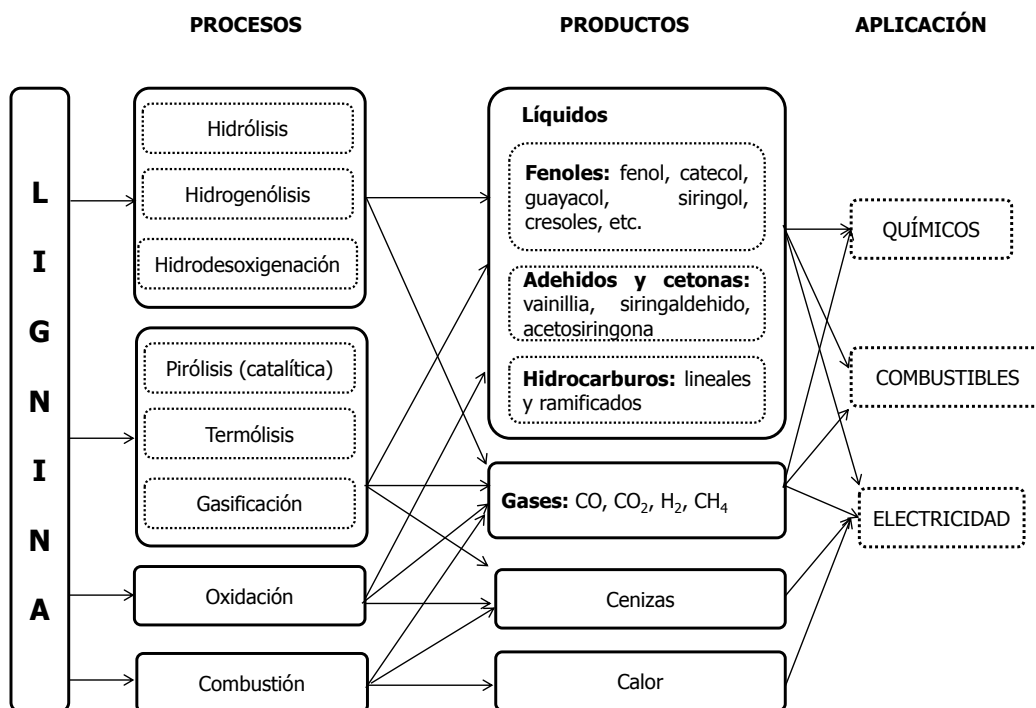


Fig. 6: Esquema de procesos termoquímicos para transformación de la lignina y sus productos potenciales.

En la Figura 6 se presenta una clasificación esquemática de distintos procesos térmicos y termoquímicos a los cuales puede someterse la lignina, así como también los productos potenciales que pueden obtenerse en cada caso.

### Despolimerización por Hidrólisis

Muchos investigadores han prestado atención a este método para la despolimerización de lignina, mediante el cual se intentan romper por hidrólisis (y en presencia de un catalizador ácido y/o básico en la mayoría de los casos) los principales enlaces C-O presentes en la lignina. Sazanov y *col.* han estudiado ampliamente diversos parámetros que influyen en el proceso de hidrólisis de lignina, entre ellos: las transformaciones termoquímicas de la lignina, determinando la estabilidad térmica de los diferentes enlaces que presenta la lignina (intramoleculares e intermoleculares); la solubilidad de la lignina en el sistema de reacción como otro factor que influye en el rendimiento de este proceso, por lo que han sido estudiados diversos parámetros reológicos para diferentes mezclas de lignina determinando los efectos en la solubilidad; y finalmente se ha realizado un estudio sobre los cambios morfológicos experimentados por la lignina durante el proceso de hidrólisis (Sazanov *et al.*, 2012; Sazanov *et al.*, 2011; Spirina *et al.*, 2012).

Una de las metodologías más utilizadas para la hidrólisis y despolimerización de lignina es el tratamiento en presencia de bases y catalizadores básicos. Como resultado de este proceso de despolimerización catalizada por bases, se obtiene una mezcla compleja de compuestos (variedad de pesos moleculares), que requiere ser separada de manera eficiente para que el proceso de despolimerización sea mejor aprovechado. En este sentido, se reporta un estudio detallado con procedimientos para separar los principales monómeros generados durante este proceso, mediante la combinación de técnicas como, extracción líquido-líquido, destilación, cromatografía y cristalización (Vigneault *et al.*, 2007).

La hidrólisis térmica de lignina en presencia de catalizadores básicos homogéneos -siendo el más común, hidróxido de sodio- se ha reportado en diversas condiciones de reacción, determinándose que la formación de monómeros es directamente proporcional a la concentración del catalizador y que los mejores rendimientos se obtienen a monómeros tipo sirringol. Además, en estos sistemas se determinó que el ácido bórico -añadido en pequeñas cantidades- actúa como agente de protección mediante la formación de ésteres con grupos hidroxilo fenólicos reduciendo de este modo la oligomerización, siendo una variable para controlar el rendimiento del proceso y que permite alcanzar conversiones del 85% de lignina (Nenkova *et al.*, 2008; Roberts *et al.*, 2011). Labidi y *col.* evaluaron la actividad de diferentes catalizadores básicos homogéneos (NaOH, KOH, LiOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y Ca(OH)<sub>2</sub>) en la reacción de hidrólisis de lignina; los mejores rendimientos se obtuvieron con el hidróxido de sodio (20% en peso de fase orgánica), mientras que todos los catalizadores reportaron mayor selectividad hacia catecoles. Además, las reacciones de re-polimerización fueron un factor predominante en este proceso, lo que puede constatararse mediante los porcentajes de lignina residual que en algunos casos pueden llegar hasta el 45% (Toledano *et al.*, 2012a).

Así mismo, lignina obtenida a partir de madera de coníferas y cáñamo ha sido despolimerizada mediante catálisis básica en presencia de NaOH (5% en peso). Los experimentos realizados a partir de ambas materias primas produjeron dos fracciones identificables, una fracción líquida (60% en peso) conteniendo monómeros y oligómeros, y otra fracción sólida (30% en peso) mayoritariamente cenizas. En total fueron caracterizados 26 compuestos de aquellos contenidos en la fracción líquida, de los cuales 17 resultaron comunes para ambos tipos de lignina (Lavoie *et al.*, 2011).

La despolimerización mediante catálisis básica ha sido también llevada a cabo en un reactor de flujo continuo por Lavoie y *col.* demostrando que el hidróxido de sodio (al 5% en peso) es un buen catalizador para este proceso. Trabajando a tres diferentes temperaturas (270 °C, 290 °C y 315 °C) determinaron que el rendimiento máximo a monómeros (19,1% en peso) se obtuvo a 315 °C, y de entre ellos, el producto más abundante fue el pirocatecol con una selectividad del 25,8%. Además, a todas las velocidades espaciales estudiadas, el aumento de la temperatura incrementó la fracción de gases producidos (Beauchet *et al.*, 2012).

Por otro lado, Labidi y *col.* informaron la revalorización de los residuos de la poda de olivares mediante la extracción de lignina por un proceso Organosolv; posteriormente, las fracciones de esta lignina fueron sometidas a un proceso de despolimerización básica catalizada por hidróxido de sodio (4% en peso) durante 30 minutos. Los resultados mostraron rendimientos de 23,0% en peso para la fracción líquida, 7,5% en peso de coque y un 44% en peso de lignina residual. De todos los monómeros obtenidos, catecol y guayacol resultaron ser los productos mayoritarios (Toledano *et al.*, 2012b).

Aunque la mayoría de autores ha estudiado este tipo de despolimerización vía hidrólisis básica mediante el uso de catalizadores homogéneos, recientemente se ha descrito el uso de catalizadores heterogéneos para este proceso; entre ellos, nanopartículas de  $\text{Ni}^{(0)}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{NiMgAlO})_x$  y nanoláminas de  $\text{NiO}(111)$ . En este estudio se determinó que el disolvente juega un papel importante, comportándose el metanol como el mejor disolvente cuando el proceso se activó por ultrasonido; mientras que para el calentamiento térmico convencional el líquido iónico [BMIM]OAc resultó el mejor. Los mejores resultados muestran rendimientos aproximados del 45% para una fracción líquida con pesos moleculares entre 100-500 (monómeros y dímeros); demostrándose que los rendimientos para el proceso activado por ultrasonido fueron menores que cuando el proceso se activó térmicamente de la manera convencional (Finch *et al.*, 2012).

Otro tipo de catalizadores heterogéneos aplicados a este proceso son los carbonatos. En este caso, la biomasa obtenida a partir de madera ha sido tratada por licuefacción en medio básico en presencia de catalizadores de tipo carbonato, tales como  $\text{RbCO}_3$  y  $\text{CsCO}_3$ , con rendimientos a la fracción líquida del 25,2% y 22,0% en peso, respectivamente. Los productos mayoritarios resultaron ser 2-metoxifenol y 1,2-bencenodiol (o catecol) (Karagöz *et al.*, 2004).

Por supuesto, la despolimerización de la lignina también puede llevarse a cabo en ausencia de catalizadores del tipo básico. En este sentido, recientemente se ha reportado un método para la producción de compuestos fenólicos de alto valor añadido a partir de biomasa de tipo lignocelulósica, mediante la combinación de un proceso que implica una etapa de extracción y luego despolimerización hidrotérmica sin catalizadores en condiciones suaves de reacción. La etapa de extracción de lignina se realizó con etanol como disolvente (65% en vol.), obteniendo una lignina con un 78% de pureza. La reacción de despolimerización posterior se llevó a cabo a 250 °C durante 1,5 horas, obteniéndose rendimientos a productos líquidos superiores al 65% (Ye *et al.*, 2012).

Fang y *col.* han estudiado la despolimerización de lignina en presencia de agua a elevadas temperaturas y agua en condiciones supercríticas, encontrando que la adición de fenol favorecía la homogenización del sistema de reacción, así como también la despolimerización de la lignina, ya que inhibe la re-polimerización de los fragmentos fenólicos formados. Este método necesita trabajar en condiciones de elevadas presiones (94-994 MPa) y temperaturas (400-600 °C) (Fang *et al.*, 2008).

En este mismo sentido, Forchheim y *col.* han estudiado un proceso en dos etapas para la conversión de lignina en derivados fenólicos, la primera etapa es un tratamiento hidrotérmico en presencia de agua a temperatura elevada (mayor a 400 °C) y tiempos cortos de reacción, la segunda etapa implica una hidredesoxigenación en presencia del catalizador de Níquel RANEY en un reactor de lecho fijo a 250 °C. Los autores determinaron una muy buena selectividad para la formación de catecoles en la primera etapa, mientras que en la segunda etapa la formación de fenol fue predominante; viéndose favorecidos los rendimientos obtenidos en ambas etapas con el aumento de la temperatura (Forchheim *et al.*, 2012).

#### Despolimerización por Hidrogenólisis/Hidrogenación

El proceso de despolimerización de lignina por hidrogenólisis/hidrogenación consiste en someter a la lignina a una reacción de reducción (a presiones y temperaturas de moderadas a elevadas) en presencia de  $\text{H}_2$  en un medio reactivo que contiene generalmente agua y también algún catalizador con propiedades hidrogenantes. En estas condiciones, los enlaces estructurales de la lignina sufren rupturas por hidrogenólisis, siendo este proceso

comúnmente acelerado mediante la adición de catalizadores ácidos en el sistema. El proceso puede llevarse a cabo en una o dos etapas, obteniéndose como productos compuestos aromáticos y también hidrocarburos altamente hidrogenados.

Yan y *col.* han descrito un proceso en dos etapas (hidrogenólisis/hidrogenación) para la conversión de lignina en hidrocarburos y metanol. El primer paso implica la transformación en medio acuoso u orgánico (disolvente: dioxano) usando catalizadores de Pt/C o Rh/C a 474 K y 4 MPa de H<sub>2</sub>. Los mejores resultados fueron obtenidos utilizando H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (1% en agua) en dioxano (50%) y Pt/C como catalizador, con rendimientos del 46% y 12% para monómeros y dímeros respectivamente. En la segunda etapa, los productos obtenidos anteriormente fueron convertidos en alcanos y metanol con rendimientos casi cuantitativos, utilizando H<sub>2</sub> y un catalizador de Pd/C. Finalmente los rendimientos obtenidos a alcanos (hidrocarburos C8-C17) y metanol fueron del 90% y 95% molar, respectivamente (Yan *et al.*, 2008). El hidrógeno necesario para este proceso puede generarse *in situ* mediante promotores (o dadores) como, ácido fórmico o metanol, variante que ha llamado la atención de algunos investigadores (Yu & Savage, 1998; Macala *et al.*, 2009).

En este sentido, se ha reportado un proceso de despolimerización de lignina en un sistema cerrado en presencia de ácido fórmico y un alcohol, resultando en la conversión completa de la estructura macromolecular en una mezcla compleja (no viscosa) de compuestos de bajo peso molecular. La mayor parte de estos productos son hidrocarburos alifáticos y un número sustancial de compuestos aromáticos. Estos resultados son indicativos que el ácido fórmico es un buen generador de hidrógeno *in situ* (Gellerstedt *et al.*, 2008). De manera similar, se ha descrito un proceso en el que se utiliza ácido fórmico como dador de hidrógeno en condiciones supercríticas para una mezcla de disolventes dióxido de carbono/acetona/agua (a 370 °C, 100 bares durante 3,5 horas). Este proceso ha sido aplicado a lignina del tipo Organosolv obtenida de dos tipos diferentes de materia prima, determinando como productos mayoritarios de este tratamiento siringol y ácido sirínico. En este caso, el rendimiento obtenido a la fracción líquida resultó del 20,3% en peso, mientras que las cenizas representaron el 51,5 % en peso del total convertido (Gosselink *et al.*, 2012).

Otro dador de hidrógeno comúnmente utilizado es el metanol en condiciones supercríticas. Así, utilizando como catalizador una hidrotalcita dopada con cobre (Cu-PMO), se obtuvo como producto una mezcla compleja de compuestos monoméricos compuesta principalmente por ciclohexil-derivados (86%) (Barta *et al.*, 2010).

También se ha descrito un proceso en dos etapas para la conversión de lignina en gasolina de alta calidad, en el cual una primera etapa consiste en someter a la lignina a un proceso de despolimerización catalizada en medio básico usando como disolvente alcohol en medio supercrítico a 320 °C y 120 atm. En la segunda etapa, los productos de despolimerización de la lignina son sometidos a un proceso de hidrogenación para producir hidrocarburos nafténicos y parafínicos. Los catalizadores utilizados son sulfuros de NiMo o CoMo. Alternativamente, los productos de despolimerización pueden ser convertidos en alquil-aril éteres si se alimentan en un reactor de hidrocrqueo selectivo que utiliza como catalizador un sólido superácido (Pt/SO<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub> o Pt/WO<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>) a 340-375 °C. De la misma forma, los fenoles pueden someterse a una reacción de eterificación *in situ* utilizando catalizadores mixtos de zirconio (WO<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub> o SO<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>) en presencia de metanol a 225-275 °C (Shabtai & Zmierczak, 1999; Shabtai & Zmierczak, 2001).

#### Despolimerización por Hidrodesoxigenación

Este proceso está muy relacionado con el anteriormente descrito, en el sentido de que es un método de despolimerización que utiliza H<sub>2</sub> en medio acuoso u orgánico y, por lo general, un catalizador de hidrogenación (a presiones y temperaturas de moderadas a elevadas) para llevar a cabo una reacción de hidrodesoxigenación sobre los compuestos de tipo fenólicos y obtener predominantemente compuestos aromáticos desoxigenados, hidrocarburos hidrogenados y agua. El mecanismo de reacción por el cual tiene lugar este proceso en compuestos fenólicos y derivados ha sido ampliamente estudiado por diferentes grupos de investigación en los últimos años. En este sentido, Holmeid y *col.* reportan la reactividad de cuatro compuestos modelo o tipo



(representativos de los compuestos fenólicos y aromáticos presentes en la lignina) usando elevadas presiones y temperaturas, el protocolo de despolimerización implica una reacción de hidroxigenación durante la conversión termoquímica mediante solvólisis con ácido fórmico como dador de hidrógeno *in situ* (Holmeid *et al.*, 2012). La reacción anterior ha sido estudiada utilizando un catalizador comercial de sulfuro de  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , en un autoclave a 300 °C, 50 bares de presión y dodecano como disolvente. Luego de 4 horas de reacción se alcanza una conversión del 100% para el dímero utilizado como compuesto modelo, obteniéndose como productos principales de la reacción, fenol, fenoles metilados y guayacol (Jongerijs *et al.*, 2012).

La lignina se puede también convertir en combustibles para el transporte por hidroxigenación utilizando catalizadores de NiMo y CoMo soportado sobre alúmina o zeolitas a 250-450 °C. Así, los C=C y los anillos aromáticos son hidrogenados, mientras los enlaces C-O son desoxigenados en las mismas condiciones; los productos mayoritarios de este proceso incluyen, fenoles, ciclohexanos, benzeno, naftaleno y fenantreno, con rendimientos a la fracción líquida del 61% con respecto a la lignina alimentada (Oasmaa & Johansson, 1993).

Recientemente, Kubička *et al.* han publicado la hidroxigenación de lignina, en presencia de catalizadores comerciales de  $\text{NiMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , a 320-380 °C y 4-7 MPa de presión de  $\text{H}_2$ . Estudiaron parámetros como temperatura y presión de hidrógeno, encontrando que la formación de productos no deseados (productos de condensación) puede suprimirse al aumentar los valores de estos parámetros. Además, evaluaron el método de activación del catalizador (obtención de la forma sulfurada), mostrando los resultados obtenidos que el catalizador es más activo si la sulfuración se realiza en una etapa previa al proceso catalítico y no *in situ* (Horáček *et al.*, 2012).

De la misma manera que en la hidrogenólisis, la hidroxigenación puede realizarse empleando promotores o dadores de hidrógeno *in situ*. Así, se ha reportado la conversión termoquímica de la lignina en un sistema que utiliza alcohol/ácido fórmico como disolvente, generando como producto una mezcla compleja de hidrocarburos alifáticos y fenoles alquilados, dependiendo de la proporción de cada grupo de compuestos de las condiciones de reacción. El proceso puede denominarse solvólisis o licuefacción y trabaja en condiciones de alta presión y temperaturas de 350-400 °C (Kleinert *et al.*, 2009). Esta reacción también ha sido estudiada con diversos compuestos modelo (*m*-cresol y guayacol); para el primero se ha utilizado platino sobre soportes como  $\gamma$ -alúmina y sílice como catalizadores, mientras que para el segundo compuesto modelo se han utilizado catalizadores de hierro sobre sílice y de rodio en un soporte mixto de sílice-alúmina (Foster *et al.*, 2012; Olcese *et al.*, 2012; Lee *et al.*, 2012).

Varios investigadores han también ensayado esta reacción de hidroxigenación utilizando varios compuestos modelo y un sistema de dos catalizadores (un metal soportado y un ácido tipo Brønsted), uno que realiza la etapa de deshidratación y el otro realiza la etapa de hidrogenación. En este caso, los metales soportados generalmente suelen ser Pd/C, Ni RANEY y nanopartículas de Rh o Ru; y como ácidos se encuentran desde resinas soportadas sobre sílice (Nafion/ $\text{SiO}_2$ ), zeolitas (H-Beta, H-Y y H-ZSM-5) hasta líquidos iónicos sulfonados (Zhao & Lercher, 2012; Zao *et al.*, 2010; Yan *et al.*, 2010).

El proceso de hidroxigenación está considerado como uno de los más importantes y técnicamente más asequibles para el aprovechamiento de la lignina. Recientemente, Lei *et al.* han presentado una revisión en la cual estudian los diferentes catalizadores tradicionales utilizados para este proceso, además del mecanismo propuesto en base a los diferentes compuestos modelo estudiados, así como también una revisión sobre el modelo cinético; finalmente hacen un análisis de los factores técnicos en los que hay que avanzar para que este proceso pueda implantarse con la infraestructura disponible en las refinerías actuales (Bu *et al.*, 2012).

#### Despolimerización catalizada por ácidos

En este apartado, se agrupan diversos procedimientos de despolimerización de la lignina que coinciden en el uso de catalizadores ácidos en el sistema reactivo. Entre estos se incluyen procesos térmicos como la pirólisis catalítica (con catalizadores sólidos ácidos y/o ácido/base), procesos hidrotermales (con agua y catalizadores

sólidos ácidos y/o redox) y procesos termoquímicos (con catalizadores ácidos en sistemas homogéneos o líquidos iónicos), entre otros. Algunos ejemplos de los anteriores procedimientos se describen a continuación.

La pirólisis de lignina alcalina catalizada por zeolitas protónicas con diferente tamaño de poro (H-BETA, H-ZSM-5 y H-USY), fue estudiada por van Bokhoven y *col.* quienes determinaron que estos catalizadores con sitios ácidos mayoritariamente de tipo Brønsted juegan un papel dual al participar en la despolimerización de la lignina, pero también en la estabilización de los monómeros para evitar que vuelvan a polimerizar (evitar la re-polimerización). Los mejores resultados se obtuvieron con la zeolita H-USY con un 75% en peso de la fracción líquida conteniendo un 40% de hidrocarburos aromáticos, entre los cuales destacan tolueno, xilenos y alcoxi-fenoles (Ma *et al.*, 2012). Utilizando zeolita H-ZSM-5 como catalizador ácido, Thring y *col.* investigaron la conversión catalítica de un tipo de lignina en un amplio rango de temperaturas (500 - 600 °C), obteniendo altos rendimientos a la fracción líquida (43% en peso, constituida mayoritariamente por tolueno, benceno y xileno) y entre 15-50% de rendimiento a coque y cenizas. A temperaturas elevadas aumenta la producción de gases, mientras que los rendimientos a la fracción líquida, coque y cenizas, disminuyen con el aumento de la temperatura (Thring *et al.*, 2000).

Recientemente, se ha reportado un nuevo proceso de despolimerización y aislamiento de fenoles a partir de lignina. Este proceso se lleva a cabo en agua e implica una combinación de ácido fórmico como fuente dadora de hidrógeno, un catalizador de paladio y una resina como ácido (tipo Brønsted) sólido reciclable (Nafion SAC-13), a una temperatura de 300 °C y 2 horas de tiempo de reacción. La despolimerización de la lignina produjo principalmente una mezcla de fenoles, mayoritariamente guayacol, pirocatecol y resorcinol, cuyos porcentajes obtenidos dependieron del tipo de lignina estudiada (Liguori & Barth, 2011).

Lignina de tipo Organosolv (Alcell) ha sido despolimerizada en un reactor tipo batch utilizando catalizadores ácidos tipo Lewis ( $\text{NiCl}_2$  y  $\text{FeCl}_3$ ), estudiando el efecto de diferentes factores, entre ellos: temperatura, catalizador y tiempo de reacción en la conversión de lignina a productos (líquido, gas y sólido). Bajo las condiciones de trabajo ambos catalizadores favorecieron reacciones de condensación, ya que fueron obtenidas bajas cantidades de compuestos monoméricos 30% y 26%, para el catalizador de Ni y Fe, respectivamente (Hepditch & Thring, 2000).

Trabajos recientes han demostrado que los líquidos iónicos son excelentes disolventes para el procesamiento de la biomasa de madera y lignina. Por ejemplo proporcionan un medio adecuado para la reacción de desalquilación de eugenol y de 4-etilguayacol (compuestos modelo), y también pueden utilizarse para la despolimerización de un tipo de lignina comercial catalizada por catalizadores ácidos. En este sentido, los catalizadores tipo Lewis ensayados (cloruro de hierro, de cobalto, de níquel, trifluorometanosulfonato de lantano, de escandio, etc.) resultaron inactivos para esta reacción, mientras que los catalizadores tipo Brønsted, tales como (heteropoliácidos, zeolitas protónicas, resinas de intercambio iónico, etc.) mostraron actividades moderadas (rendimiento del 11,6%) para la obtención de guayacol a partir de eugenol. Sin embargo, tanto el 4-etilguayacol y la lignina comercial no mostraron conversión en presencia de ninguno de los dos tipos de catalizadores ácidos estudiados (de Brønsted y de Lewis) (Binder *et al.*, 2009).

### Despolimerización Oxidativa

Las posibles estrategias para valorización de la lignina se centran en dos direcciones principales, la funcionalización directa y selectiva de la lignina polimérica o su despolimerización mediante diversos procedimientos. Así, además de los procesos de despolimerización discutidos en los párrafos anteriores, también encontramos en literatura reportes de despolimerización oxidativa para obtener compuestos monoméricos poli-funcionales. Esta alternativa consiste en tratar a la lignina a presiones y temperaturas moderadas en presencia de un agente oxidante, preferentemente  $\text{O}_2$  o aire, y un catalizador de oxidación. Esta última estrategia ha sido ampliamente estudiada por el grupo de Crestini (Crestini *et al.*, 2010).

Un nuevo catalizador potencialmente útil para este propósito es el metiltrioxorenio (VII) ( $\text{MeReO}_3$ , MTO). El MTO en combinación con  $\text{H}_2\text{O}_2$  se ha convertido en los últimos años en un sistema catalítico importante para una gran

variedad de transformaciones sintéticas, tales como la oxidación de olefinas, alquinos, compuestos de azufre, fosfinas, el reordenamiento de Bayer-Villiger y la inserción de oxígeno en enlaces C-H. Estos investigadores han ensayado su uso, tanto en fase homogénea, como inmovilizado en matrices poliméricas de poli(4-vinilpiridina o poliestireno, en la degradación oxidativa de diferentes compuestos modelo representativos de la lignina y de tres tipos de ligninas comerciales; reportándolo como un potencial candidato para el desarrollo de procesos alternativos (ambientalmente sostenibles) para la deslignificación total libre de cloro (Crestini *et al.*, 2005; Crestini *et al.*, 2006).

Otro tipo de complejos que han sido descritos como una alternativa para la oxidación de la lignina, son las metalo-ftalocianinas y metalo-porfirinas, utilizadas en presencia de peróxido de hidrógeno como agente oxidante. Los autores reportan que este método es más seguro y limpio por que puede competir con los métodos clásicos de deslignificación, los cuales utilizan clorito de sodio seguido por una extracción alcalina (Barbat *et al.*, 2010). El pH del medio parece jugar un papel importante en el proceso de deslignificación por oxidación, como reportan Ruuttunen y *col.* quienes han ensayado diferentes polioxometalatos como catalizadores para esta reacción, encontrando que la reactividad relativa de estas especies con los grupos fenólicos presentes en la lignina tiende a incrementar con la disminución del pH y con la fortaleza iónica del medio (concentración del metal alcalino) (Ruuttunen & Vuorinen, 2005).

Diferentes aldehídos (vainillina, siringaldehído, *p*-hidroxibenzaldehído) han sido obtenidos por oxidación de lignina en medio básico y utilizando como catalizadores perovskitas. Las perovskitas que presentaron mejores rendimientos a los aldehídos mencionados son:  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  y  $\text{LaSr}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_3$  (Wang & Long, 2011). Una perovskita tipo óxido  $\text{LaCoO}_3$  ha sido reportada como catalizador en la oxidación básica de lignina (120 °C, 20 bares de  $\text{O}_2$  y 3 horas reacción), obteniendo aldehídos en el siguiente orden de selectividad siringaldehído > vainillina > *p*-hidroxibenzaldehído. Además, los autores presentan un análisis del mecanismo de reacción propuesto para este proceso oxidativo, el cual involucra la reacción de las moléculas de lignina con moléculas de oxígeno adsorbidas sobre las especies de cobalto. Este catalizador mostró reusabilidad durante cinco veces sin mostrar disminución significativa en su actividad (Lu Lin *et al.*, 2009).

La vainillina es uno de los aldehídos aromáticos más importantes a nivel industrial y puede ser obtenido por oxidación de la lignina; varios investigadores han centrado sus estudios en la obtención de este aldehído, trabajando sobre los modelos cinéticos y los mecanismos de oxidación (Fargues *et al.*, 1996; Tarabanko *et al.*, 2004). Rodrigues y *col.* han realizado ensayos para la producción de vainillina por oxidación de lignina en diferentes tipos de reactores, entre ellos reactores de lecho fijo utilizando intercambiadores iónicos, reactores continuos de columnas empaquetadas y reactores discontinuos en suspensión. En cada uno de sus estudios presentan en detalle los modelos matemáticos propuestos para cada proceso, concluyendo que la producción de la vainillina a partir de la lignina en reactores a pequeña escala es "a priori" posible (Zabkova *et al.*, 2007; Araújo *et al.*, 2009; Araújo *et al.*, 2010).

Teniendo en cuenta todo lo antes mencionado, queda remarcada la importancia de la lignina como fuente de moléculas aromáticas de interés industrial. Además, la elección del tipo de tratamiento para procesar la lignina depende de las aplicaciones finales que se deseen, tal como se encuentra reflejado en los artículos de revisión que han sido recientemente publicados (Pandey & Kim, 2011; Zakzeski *et al.*, 2010).

En el Anexo 1, se presentan a manera de resumen los diferentes procesos de despolimerización de la lignina aquí tratados y clasificados por tipos de tratamiento, detallándose entre otros datos: condiciones de reacción, catalizadores, tipo de sustrato, etc.

## REACCIONES DE DERIVADOS DE LIGNINA

En la actualidad, la lignina se aprovecha de manera directa en la formulación de algunos adhesivos de tipo polimérico, principalmente en las resinas fenol-formaldehído (PF) y urea-formaldehído (UF). Además, el uso de lignina para formular nuevos adhesivos preparados con mezclas de adhesivos como la lignina hidroximetilada,

resina fenol-formaldehído y el difenilmetano diisocianato polimérico (pMDI) es también de gran interés industrial. Sin embargo, estas aplicaciones no son factibles si no se mejora la calidad tanto de la lignina utilizada (materia prima), como de los productos obtenidos. Las investigaciones actuales se enfrentan a varios problemas, por un lado, la baja pureza, la heterogeneidad, el olor y el color de los productos obtenidos y por otro lado, la ausencia de métodos analíticos fiables para su caracterización. Gandini y *col.* presentan una revisión sobre las diferentes aplicaciones de lignina en la química de los polímeros, entre ellas su uso directo, así como también su uso como aditivo o material para la obtención o mejora de las propiedades de productos poliméricos variados (Gandini & Naceur, 2008).

Por otro lado, la transformación de compuestos derivados de la lignina atrae actualmente la atención de los investigadores, ya que éstos sirven como compuestos plataforma ("platform chemicals") o reactivos de partida para la síntesis de productos químicos con diversas aplicaciones (fármacos, colorantes, conservantes, polímeros, etc.). Los compuestos aromáticos polihidroxilados (catecoles, quinonas, alquilaril éteres, etc.) son una de las clases más importantes de compuestos empleados como intermedios o compuestos finales en farmacología, en síntesis orgánica, y también en la industria electrónica. En este sentido, se ha establecido un nuevo método para la síntesis de compuestos del tipo bi-fenólicos, que ofrece varias ventajas, incluyendo buenos rendimientos, fácil purificación, condiciones suaves de reacción y tiempos de reacción cortos (1-2 horas). El método de síntesis implica una reacción de alquilación entre fenoles y *bis*(hidroximetil)fenoles, catalizada por un sólido ácido tipo Brønsted o tipo Lewis (Khalafi-Nezhad *et al.*, 2011).

También se ha descrito la alquilación de Friedel-Crafts de fenoles con diversos alcoholes, entre ellos el alcohol cinámico, estudiándose la actividad de distintos catalizadores homogéneos (por ej. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y heterogéneos, éstos últimos basados en silico-aluminatos micro-porosos (zeolitas H-Y y HY-M) y mesoporosos (MCM-41). Los mejores rendimientos fueron obtenidos con el catalizador mesoporoso, ya que debido a su morfología los reactivos encuentran menos problemas o restricciones difusionales. Garcia y *col.* han estudiado en detalle los intermedios de reacción formados al adsorberse alcohol cinámico sobre zeolitas (HZSM-5 y H-MOR), confirmando que la alquilación procede vía formación de carbocationes (Armengol *et al.*, 1995; Adam *et al.*, 2000).

Los cresoles y sus derivados (cresoles sustituidos) son una familia de compuestos muy utilizados en la industria, los cuales pueden obtenerse mediante la alquilación de fenol (y fenoles sustituidos) con metanol en fase gas, en presencia de diferentes catalizadores sólidos, tales como: heteropoliácidos soportados sobre sílice, zeolitas (H-ZSM-5, H-BEA y H-Y), zeolitas intercambiadas con metales (Y-Zn<sup>+2</sup>) y materiales mesoporosos (Al-MCM-41); encontrándose que la actividad catalítica, selectividad y estabilidad frente a esta reacción depende de la estructura de los poros, y fundamentalmente de la naturaleza, densidad y fortaleza de los sitios ácidos (Sad *et al.*, 2008; Sad *et al.*, 2010; González *et al.*, 2011).

La síntesis de guayacol a partir de la *O*-metilación de catecol con metanol ha sido descrita utilizando como catalizador zirconia sulfatada, obteniéndose conversiones del 80% y una selectividad a guayacol del 83%, para el catalizador que contenía un 5% en peso de grupos SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> a 200 °C y 1 bar de presión. Para este proceso se propone un mecanismo de reacción basado en la existencia de sitios ácidos y básicos (catalizador bifuncional), los sitios ácidos activan las moléculas de metanol mientras que los sitios básicos forman un ión fenolato mediante la activación del enlace H-O en el catecol (Vishwanthan *et al.*, 2008).

Como se ha mencionado anteriormente, la vainillina (4-hidroxi-3-metoxi-benzaldehído) es uno de los derivados de la lignina obtenidos en mayor proporción mediante distintos procesos de despolimerización, como por ejemplo la despolimerización oxidativa, junto con el guayacol y otros guayacil-derivados. Este compuesto aromático es utilizado ampliamente en la industria alimenticia como saborizante, y también en la industria de los aromas, con producciones anuales superiores a los 260 millones de toneladas. Por ello muchos grupos de investigación han orientado esfuerzos al desarrollo de procesos eficientes para su síntesis. La vainillina puede obtenerse con buenos resultados (73,5% y 97,5% de conversión y selectividad, respectivamente) mediante un proceso de oxidación selectiva de Oppenauer a partir de hidroximetil-guayacol y formaldehído acuoso como agente oxidante, catalizada

por un sólido ácido con centros mayoritariamente de tipo Lewis (zeolita Sn-Beta). A su vez, el paso previo de síntesis del hidroximetil-guayacol mediante hidroxialquilación del guayacol con formaldehído acuoso también puede ser llevado en condiciones similares en presencia de materiales zeolíticos como catalizadores. En definitiva, toda la familia de guayacil derivados puede utilizarse para la obtención de la vainillina, siendo esta una estrategia viable técnica y económicamente para la valorización de este tipo de ligno-derivados (Roland *et al.*, 2002).

Los líquidos iónicos funcionalizados (Por ej. con grupos sulfónicos) se perfilan como catalizadores prometedores para la alquilación de fenol (y fenoles sustituidos) con alcohol *tert*-butílico, mostrando resultados comparables con algunos de los catalizadores heterogéneos utilizados (Por ej. zeolitas protónicas, ácidos soportados sobre sólidos mesoporosos, etc.), con una conversión de fenol de 84,5% y una selectividad al producto 2,4-di-*tert*-butilfenol de 57,6% trabajando a 70 °C. Mediante el estudio del modelo cinético y con base en la ecuación de Arrhenius se determinaron los valores de entalpía y entropía de activación en 8,13 y 56,16 kcalmol<sup>-1</sup>, respectivamente (Elavarasan *et al.*, 2011). Esta misma reacción ha sido ensayada con catecol, obteniéndose conversiones más bajas que las reportadas para el fenol (32,8%), mientras que la selectividad al producto 4-*tert*-butilcatecol no varía significativamente con respecto al de la reacción anterior (61,4%) (Nie *et al.*, 2010).

Otra reacción interesante es la epoxidación asimétrica de alcoholes o aldehídos aromáticos  $\alpha,\beta$ -insaturados, como por ejemplo el alcohol cinámico, para la obtención de compuestos de interés farmacológico. Para esta reacción es conocido el uso de diversos tipos de complejos quirales de titanio con ligandos tipo lactato, los resultados obtenidos en términos de actividad y enantioselectividad muestran un bajo control de la enantioselectividad mediante estos complejos, probablemente debido a su comportamiento dinámico (Pérez *et al.*, 2012; Pérez *et al.*, 2006). Han y *col.* han estudiado esta misma reacción utilizando un complejo caseína-metal (siendo el metal Fe, Ni, Co, Mn, etc.) soportados sobre sílice; los mejores rendimientos al epóxido fueron obtenidos con el catalizador de cobalto (70,6%) trabajando a 70 °C en atmósfera de O<sub>2</sub> durante 6 horas de reacción (Zhang *et al.*, 2002). Así mismo, se han preparado complejos tipo triazina-titanio inmovilizados mediante enlaces covalentes en un sólido mesoporoso (MCM-41) y se ha estudiado su actividad catalítica en la epoxidación de alcohol cinámico; los resultados son comparables con los reportados por el catalizador de caseína-Co antes mencionado, pero en este caso utilizando tiempos de reacción más largos (Ballesteros *et al.*, 2009).

## CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

A lo largo de esta revisión se han descrito y analizado las posibilidades que ofrece la lignina para ser utilizada como materia prima o recurso renovable para la producción de productos químicos y biocombustibles tanto desde el punto de vista estructural como de la facilidad de su obtención y aislamiento de la biomasa vegetal, y su asequibilidad a nivel industrial. En este sentido, se puede concluir que existen una gran variedad de plantas distribuidas en diversas zonas del planeta que poseen lignina en una proporción más que aceptable, y que pueden entonces ser aprovechadas para su producción. Mucha de esa biomasa vegetal que posee lignina en abundancia es un residuo de la industria de la madera y de la agricultura, como por ejemplo serrín de madera, paja de arroz, entre otros. Además, y a pesar de los inconvenientes técnicos que acarrea su aislamiento, es posible realizarlo de manera efectiva incluso a gran escala. De hecho, la industria del papel produce grandes cantidades de lignina cada año. El tipo de proceso utilizado para la fabricación de la pasta de papel determina el tipo de lignina disponible. En general, existen tres tipos diferentes de lignina que provienen de los tres procesos químicos mayoritariamente utilizados para la producción de pasta de papel, y que son: lignina tipo sulfito, kraft y soda. A éstos puede añadirse un cuarto tipo que es la lignina tipo Organosolv, especialmente desarrollada en los últimos años. Como se ha visto en este artículo, cada uno de estos tipos de lignina posee sus propiedades específicas de resistencia a la temperatura y a los tratamientos ácidos, y distintos contenidos de cenizas, azúcares y azufre, con sus ventajas y desventajas a la hora de utilizarlas como materia prima para nuevos productos. Actualmente, cerca del 98% de esos materiales son quemados en las mismas factorías para producir energía. Así, sólo 1 millón de toneladas anuales de lignina de tipo sulfito y menos de 100.000 toneladas de lignina tipo kraft son comercialmente explotadas para dar lugar a nuevos productos. De modo que, en principio, existe lignina ya aislada y disponible para su uso industrial, que podría ser mejor aprovechada para producir los

correspondientes derivados aromáticos como productos químicos de alto valor añadido, o tras los correspondientes tratamientos de hidrogenación e hidroxigenación de sus derivados llegar a la obtención de componentes, aditivos y fracciones de biocombustibles.

La causa por la cual los diferentes tipos de lignina asequibles industrialmente no son utilizados de manera general como materiales de partida para la manufactura de otros productos radica en la dificultad de su tratamiento y las limitaciones técnicas a las que se enfrenta la industria para poner en marcha los procesos adecuados. En este sentido, en esta revisión se han descrito distintos procesos de despolimerización de la lignina estudiados y en vías de desarrollo para la obtención de compuestos de interés. Cada uno posee sus ventajas competitivas, como por ejemplo el uso de catalizadores sólidos reciclables y recuperables, y también sus desventajas a nivel de aplicabilidad. De entre ellos destacan, por sus posibilidades de aplicación a gran escala la hidrólisis básica, la despolimerización oxidativa, la pirólisis catalítica, la hidrogenólisis/hidrogenación y la hidroxigenación. Mientras que los dos primeros son más adecuados para la obtención de compuestos aromáticos específicos (vainillina, guayacol y derivados), los tres restantes apuntan a la producción directa de mezclas de compuestos que puedan ser mezclados (o utilizados) en combustibles de automoción.

Teniendo en cuenta la necesidad de la sociedad actual por disminuir su dependencia de los combustibles fósiles, y de reducir en la medida de lo posible las emisiones de gases contaminantes que provocan el efecto invernadero, la producción de biocombustibles a partir de la biomasa es una alternativa elegante y viable, aunque sus efectos son sólo paliativos y la solución al problema es sólo parcial y no definitiva. En este sentido, los biocombustibles de 1ª generación derivados de biomasa rica en azúcares (bioetanol) y aceites vegetales (biodiesel), ya arraigados en el mercado de los carburantes, sólo proporcionan una mínima reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero, provocando además, y de manera indirecta, un aumento en los precios de productos de la alimentación derivados de aquellos cultivos utilizados para su producción. Los biocombustibles de 2ª generación, derivados del hidro-tratamiento de los líquidos de pirólisis ("bio-oils") y del proceso de Fischer-Tropsch a partir de bio-gas de síntesis ( $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$  de la biomasa), tienen la capacidad de reducir las emisiones de gases contaminantes en un 65% aproximadamente. Estos biocombustibles ampliarán los usos de los recursos renovables con todas las ventajas que ello ofrece a la sociedad. Sin embargo, la competitividad económica de ambas generaciones de biocombustibles y sus respectivos procesos industriales dependen de manera absoluta del precio del petróleo y de que éste se mantenga por encima de ciertos niveles. Contrariamente a lo esperado hace unos años para esta década, el precio del petróleo no ha subido como se preveía, lo que disminuye la competitividad de los biocombustibles y hace peligrar su futuro mercado.

Sin embargo, el mercado de los productos químicos y sobre todo aquellos de alto valor añadido (especialidades y productos de química fina), no ofrece esas complicaciones para los productos derivados de la biomasa, y particularmente de la biomasa de tipo ligno-celulósica, sino todo lo contrario. Además, utilizando tratamientos apropiados se pueden preservar las funcionalidades que poseen las bio-moléculas, obteniéndose compuestos de gran interés industrial a bajo coste económico, energético y químico.

La lignina es actualmente una fuente renovable y valiosa de una gran variedad de compuestos aromáticos e hidrocarburos en general que pueden ser aprovechados de diversas maneras en la industria química. Así, aunque existen ciertas aplicaciones directas de la lignina para la producción de ligno-sulfonatos, carbones, resinas poliméricas y como aditivos en adhesivos, el uso de los compuestos aromáticos que poseen debería ser mucho mayor, siendo este un campo muy promisorio a nivel industrial y que seguramente crecerá aceleradamente en los próximos años. Una de las fuerzas impulsoras de este crecimiento será sin duda el estudio y desarrollo de nuevos procesos químicos, catalíticos y biológicos de despolimerización de la lignina, con el objetivo de mejorar y optimizar la degradación selectiva de la lignina para producir de manera eficiente y competitiva los compuestos químicos deseados.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación del Ministerio de Ciencia e Innovación (MICINN) y el Consejo Superior de Investigaciones Científicas de España (CSIC) [Proy. PIE – Ref. 2009801063]. M. Chávez-Sifontes agradece a la Agencia Española de Cooperación Internacional y Desarrollo (AECID) por la financiación de su beca de maestría.

## REFERENCIAS

1. Adam, W., Casades, I., Formés, V., García, H. & Weichold, O. (2000). UV-Vis and IR spectral characterization of persistent carbenium ions, generated upon incorporation of cinnamyl alcohols in the acid zeolites HZSM-5 and HMor. *Journal of Organic Chemistry*, *65*, 3947-3951.
2. Araújo, J.D., Grande, C.A. & Rodrigues, A.E. (2009). Structured packed bubble column reactor for continuous production of vanillin from Kraft lignin oxidation. *Catalysis Today*, *147S*, S330-S335.
3. Araújo, J.D., Grande, C.A., & Rodrigues, A.E. (2010). Vanillin production from lignin oxidation in a batch reactor. *Chemical Engineering Research and Design*, *88*, 1024-1032.
4. Armengol, E., Cano, M.L., Corma, A., García, H. & Navarro, M. T. (1995). Mesoporous aluminosilicate MCM-41 as a convenient acid catalyst for Friedel-Crafts alkylation of a bulky aromatic compound with cinnamyl alcohol. *Journal of Chemical Society, Chemical Communications*, *5*, 519-520.
5. Ballesteros, R., Fajardo, M., Sierra, I. & del Hierro, I. (2009). Synthesis of titanium-triazine based MCM-41 hybrid materials as catalyst for the asymmetric epoxidation of cinnamyl alcohol. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, *310*, 83-92.
6. Barbat, A., Gloaguen, V., Sol, V. & Krausz, P. (2010). Aqueous extraction of glucuronoxylans from chestnut wood: New strategy for lignin oxidation using phthalocyanine or porphyrin/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system. *Bioresource Technology*, *101*, 6538-6544.
7. Barta, K., Matson, T.D., Fettig, M.L., Scott, S.L., Iretskii, A.V. & Ford, P.C. (2010). Catalytic disassembly of an organosolv lignin via hydrogen transfer from supercritical methanol. *Green Chemistry*, *12*, 1640-1647.
8. Bauer, S., Sorek, H., Mitchell, V.D., Ibáñez, A.B. & Wemmer, D.E. (2012). Characterization of Miscanthus giganteus lignin isolated by ethanol Organosolv process under reflux condition. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *60*, 8203-8212.
9. Bazarnova, N.G., Markin, V.I., Katrakov, I.B., Kolosov, P.V., Kalyuta, E.V. & Cheprasova, M.Y. (2012). Methods of obtaining lignin-carbohydrate compounds from chemically modified plant raw materials. *Russian Journal of General Chemistry*, *82*, 947-954.
10. Beauchet, R., Monteil-Rivera, F. & Lavoie, J. M. (2012). Conversion of lignin to aromatic-based chemicals (L-chems) and biofuels (L-fuels). *Bioresource Technology*, *121*, 328-334.
11. Binder, J.B., Gray, M.J., White, J.F., Conrad Zhang, Z. & Holladay, J.E. (2009). Reactions of lignin model compounds in ionic liquids. *Biomass and Bioenergy*, *33*, 1122-1130.
12. Brebu, M. & Vasile, C. (2010). Thermal degradation of lignin-A review. *Cellulose Chemistry and Technology*, *44*, 353-363.
13. Bu, Q., Lei, H., Zacher, A.H., Wang, L., Ren, S., Liang, J., *et al.* (2012). A review of catalytic hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols from biomass pyrolysis. *Bioresource Technology*, *124*, 470-477.

14. Bugg, D.H.T., Ahmad, M., Hardiman, E.M. & Rahmanpour, R. (2011a). Pathways for degradation of lignin in bacteria and fungi. *Natural Products Report*, 28 (12), 1883-1896.
15. Bugg, D.H.T., Ahmad, M., Hardiman, E.M. & Singh, R. (2011b). The emerging role for bacteria in lignin degradation and bio-product formation. *Current Opinion in Biotechnology*, 22 (3), 394-400.
16. Chiang, V.L. (2006). Monolignol biosynthesis and genetic engineering of lignin in trees, a review. *Environmental Chemistry Letters*, 4 (3), 143-146.
17. Crestini, C., Crucianelli, M., Orlandi, M. & Saladino, R. (2010). Oxidative strategies in lignin chemistry: A new environmental friendly approach for the functionalisation of lignin and lignocellulosic fibers. *Catalysis Today*, 156, 8-22.
18. Crestini, C., Chiara Caponi, M., Argyropoulos, D.S. & Saladino, R. (2006). Immobilized methyltrioxo rhenium (MTO)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> systems for the oxidation of lignin and lignin model compounds. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 14, 5292-5302.
19. Crestini, C., Pro, P., Neri, V. & Saladino, R. (2005). Methyltrioxorhenium: a new catalyst for the activation of hydrogen peroxide to the oxidation of lignin and lignin model compounds. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 13, 2569-2578.
20. Davin, B.L. & Lewis, G.N. (2005). Lignin primary structures as dirigents sites. *Current Opinion in Biotechnology*, 16 (4), 407-415.
21. de Wild, P., Van der Laan, R., Kloekhorst, A. & Heeres, E. (2009). Lignin valorisation for chemicals and (transportation) fuels via (catalytic) pyrolysis and hydrodeoxygenation. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 28, 461-469.
22. Elavarasan, P., Kondamudi, K. & Upadhyayula, S. (2011). Kinetics of phenol alkylation with tert-butyl alcohol using sulfonic acid functional ionic liquids catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 166, 340-347.
23. Fang, Z., Sato, T., Smith Jr., R.L., Inomata, H., Arai, K. & Kozinski, J.A. (2008). Reaction chemistry and phase behavior of lignin in high-temperature and supercritical water. *Bioresource Technology*, 99, 3424-3430.
24. Fargues, C., Mathias, Á. & Rodrigues, A. (1996). Kinetics of vanillin production from Kraft lignin oxidation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35, 28-36.
25. Finch, K.B., Richards, R.M., Richel, A., Medvedovici, A., Gheorghe, N.G., Verziu, M., *et al.* (2012). Catalytic hydroprocessing of lignin under thermal and ultrasound conditions. *Catalysis Today*, 196, 3-10.
26. Forchheim, D., Hornung, U., Kempe, P., Kruse, A. & Steinbach, D. (2012). Influence of RANEY nickel on the formation of intermediates in the degradation of lignin. *International Journal of Chemical Engineering*, Article ID:589749, 1-8.
27. Foster, A.J., Do, P.T. & Lobo, R. F. (2012). The synergy of the support acid function and the metal function in the catalytic hydrodeoxygenation of m-cresol. *Topics in Catalysis*, 55, 118-128.
28. Gandini, A. & Naceur Belgacem, M. (2008). Lignins as components of macromolecular materials. En M. Naceur Belgacem & A. Gandini (Edits.). *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources* (págs. 243-270). Amsterdam: Elsevier B.V.



29. García Calvo-Flores, F. & Dobado, J.A. (2010). Lignin as renewable raw material. *Chemistry & Sustainability Energy & Materials*, 3, 1227-1235.
30. Gellerstedt, G. & Henriksson, G. (2008). Lignins: Major sources, structure and properties. En M. Naceur Belgacem, & A. Gandini (Edits.), *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources* (págs. 201-224). Amsterdam: Elsevier B.V.
31. Gellerstedt, G., Li, J., Eide, I., Kleinert, M. & Barth, T. (2008). Chemical structures present in biofuel obtained from lignin. *Energy & Fuels*, 22, 4240-4244.
32. González Peña, L.F., Sad, M.E., Padró, C.L. & Apesteguía, C.R. (2011). Study of the alkylation of phenol with methanol on Zn(H)-exchanged NaY zeolites. *Catalysis Letters*, 141, 939-947.
33. Gosselink, R.J., Teunissen, W., van Dam, J.E., de Jong, E., Gellerstedt, G., Scott, E.L., *et al.* (2012). Lignin depolymerisation in supercritical carbon dioxide/acetone/water fluid for the production of aromatic chemicals. *Bioresource Technology*, 106, 173-177.
34. Hatakka, A. (2004). Biodegradation of lignin. En M. Hofrichter, & A. Steinbüchel (Edits.), *Biopolymers-Lignin, Humic Substances and Coal* (Vol. 1, págs. 129-145). Wiley-VCH.
35. Hepditch, M.M. & Thring, R. (2000). Degradation of solvolysis lignin using Lewis acid catalysts. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 78, 226-231.
36. Higuhi, T. (2004). Microbial degradation of lignin: Role of lignin peroxidase, manganese peroxidase and laccase. *Proceedings of Japan Academy, Ser. B. Physical and Biological Sciences*, 80, 204-214.
37. Holladay, J.E., Bozell, J.J., White, J.F. & Johnson, D.J. (2007). *Top Value-Added Chemicals from Biomass-Volumen II: Results of screening for potential candidates from biorefinery lignin*. United States of America: U.S. Department of Energy.
38. Holmeid, B., Kleinert, M. & Barth, T. (2012). Reactivity and reaction pathways in thermochemical treatment of selected lignin-like model compounds under hydrogen rich conditions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 98, 37-44.
39. Horáček, J., Homola, F., Kubičková, I. & Kubička, D. (2012). Lignin to liquids over sulfide catalysts. *Catalysis Today*, 179, 191-198.
40. Jongorius, A.L., Jastrzebski, R., Bruijninx, P.C. & Weckhuysen, B.M. (2012). CoMo sulfide-catalysed hydrodeoxygenation of lignin model compounds: An extended reaction network for the conversion of monomeric and dimeric substrates. *Journal of Catalysis*, 285, 315-323.
41. Karagöz, S., Bhaskar, T., Muto, A. & Sakata, Y. (2004). Effect of Rb and Cs carbonates for production of phenols from liquefaction of wood biomass. *Fuel*, 83, 2293-2299.
42. Khalafi-Nezhad, A., Parhami, A., Bargebid, R., Molazade, S., Zare, A. & Foroughi, H. (2011). Silica sulfuric acid as mild and efficient catalyst for the preparation of poly-hydroxyl aromatic compounds under mild and heterogeneous conditions. *Molecular Diversity*, 81, 373-381.
43. Kleinert, M., Gasson, J.R. & Barth, T. (2009). Optimizing solvolysis conditions for integrated depolymerisation and hydrodeoxygenation of lignin to produce liquid biofuel. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85, 108-117.

44. Lavoie, J.-M., Baré, W. & Bilodeau, M. (2011). Depolymerization of steam-treated lignin for production of green chemicals. *Bioresource Technology*, *102*, 4917-4920.
45. Lee, C.R., Yoon, J.S., Suh, Y.-W., Choi, J.-W., Ha, J.-M., Suh, D.J., *et al.* (2012). Catalytic roles of metals and supports on hydrodeoxygenation of lignin monomer guaiacol. *Catalysis Communications*, *17*, 54-58.
46. Liguori, L. & Barth, T. (2011). Palladium-Nafion SAC 13 catalyses depolymerisation of lignin to phenols in formic acid and water. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *92*, 477-484.
47. Liu, C.-J., Miao, Y.-C. & Zhang, K.-W. (2011). Sequestration and transport of lignin monomeric precursors. *Molecules*, *16*, 710-727.
48. Lora, J. (2008). Industrial commercial lingins: Sources, properties and applications. En M. Naceur Belgacem, & A. Gandini (Edits.), *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources* (First ed., págs. 225-241). Amsterdam: Elsevier B.V.
49. Lora, J.H. & Glasser, W.G. (2002). Recent industrial applications of lignin: A sustainable alternative to nonrenewable materials. *Journal of Polymers and Environment*, *10*, 39-48.
50. Lu, F. & John, R. (2010). Lignin. In S. Run-Cang, *Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biochemicals and Biofuels* (First ed., pp. 169-207). Amsterdam: Elsevier B.V.
51. Lu Lin, H.D., Sun, Y., Pang, C., Zhuang, J., Ouyang, P., Li, J., *et al.* (2009). Activity and stability of perovskite-type oxide LaCoO<sub>3</sub> catalyst in lignin catalytic wet oxidation to aromatic aldehydes process. *Energy & Fuels*, *23*, 19-24.
52. Ma, Z., Troussard, E. & van Bokhoven, J.A. (2012). Controlling the selectivity to chemicals from lignin via catalytic fast pyrolysis. *Applied Catalysis A: General*, *423-424*, 130-136.
53. Macala, G.S., Matson, T.D., Johnson, C.L., Lewis, R.S., Iretskii, A.V. & Ford, P.C. (2009). Hydrogen transfer from supercritical methanol over a solid base catalyst: A model for lignin depolymerization. *Chemistry & Sustainability Energy & Materials*, *2*, 215-217.
54. Meier, D., Ante, R. & Faix, O. (1992). Catalytic hydrolysis of lignin: Influence of reaction conditions on the formation and composition of liquid products. *Bioresource Technology*, *40*, 171-177.
55. Miller, J.E., Evans, L., Littlewolf, A. & Trudell, D. E. (1999). Batch microreactor studies of lignin and lignin model compound depolymerization by bases in alcohol solvents. *Fuel*, *78*, 1363-1366.
56. Mohamad Ibrahim, M.N., Sripransathi, R.B., Shamsudeen, S., Adam, F. & Bhawani, S. (2012). A concise review of the natural existance synthesis, properties and applications of syringaldehyde. *BioResources*, *7*, 1-23.
57. Nenkova, S., Vasileva, T. & Stanulov, K. (2008). Production of phenol compounds by alkaline treatment of technical hydrolysis lignin and wood biomass. *Chemistry of Natural Compounds*, *44*, 182-185.
58. Nie, X., Liu, X., Gao, L., Liu, M., Song, C. & Guo, X. (2010). SO<sub>3</sub>H-functionalized ionic liquid catalyzed alkylation of catechol with tert-butyl alcohol. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *49*, 8157-8163.
59. Oasmaa, A. & Johansson, A. (1993). Catalytic hydrotreating of lignin with water-soluble molybdenum catalyst. *Energy & Fuels*, *7*, 426-429.

60. Obst, J. & Kirk, K. (1988). Isolation of lignin. En W. Willis A., & K. Scott T. (Edits.), *Methods in enzymology* (Vol. 161, págs. 3-12). San Diego CA: Academic Press, Inc.
61. Olcese, R.N., Bettahar, M., Petitjean, D., Malaman, B., Giovanella, F. & Dufour, A. (2012). Gas-phase hydrodeoxygenation of guaiacol over Fe/SiO<sub>2</sub> catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 115-116, 63-73.
62. Pérez, Y., del Hierro, I. & Fajardo, M. (2012). Synthesis of titanium alkoxide complexes with alkyl lactate ligands. Asymmetric epoxidation of cinnamyl alcohol. *Journal of Organometallic Chemistry*, 717, 172-179.
63. Pérez, Y., Morante-Zarzero, S., del Hierro, I., Sierra, I., Fajardo, M. & Otero, A. (2006). Asymmetric epoxidation of cinnamyl alcohol with optically active titanium complexes. *Chirality*, 18, 44-48.
64. Pandey, M.P. & Kim, C.S. (2011). Lignin depolymerization and conversion: A review of thermochemical methods. *Chemical Engineering & Technology*, 34 (1), 29-41.
65. Roberts, V.M., Stein, V., Reiner, T., Lemonidou, A., Li, X., & Lercher, J.A. (2011). Towards quantitative catalytic lignin depolymerization. *Chemistry - A European Journal*, 17, 5939-5948.
66. Roland, J., Corma, A. & Domine, M. (2002). Patente nº FR 2835251-A1. Francia.
67. Ruuttunem, K. & Vuorinen, T. (2005). Developing catalytic oxygen delignification for Kraft pulp: Kinetic study of lignin oxidation with polyoxometalate anions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44, 4284-4291.
68. Sad, M.E., Padró, C.L. & Apesteguía, C.R. (2010). Study of the phenol methylation mechanism on zeolites HBEA, HZSM-5 and HMCM-22. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 327, 63-72.
69. Sad, M.E., Padró, C.L. & Apesteguía, C.R. (2008). Synthesis of cresols by alkylation of phenol with methanol on solid acids. *Catalysis Today*, 133-135, 720-728.
70. Sales, F.G., Maranhao, L.C., Lima Filho, N.M. & Abreu, C.A. (2007). Experimental evaluation and continuous catalytic process for fine aldehyde. *Chemical Engineering Science*, 62, 5386-5391.
71. Sazanov, Y.N., Popova, E.N., Summerskii, I.V., Mokeev, M.V., Kulikova, E.M., Litvinova, L.S., *et al.* (2012). Thermochemical transformations of hydrolysis lignin. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 83 (9), 1607-1614.
72. Sazanov, Y.N., Krutov, S.M., Gribanov, A.V., Spirina, T.N., Kulikova, E.M., Fedorova, G.N., *et al.* (2011). Problems of solubility of hydrolysis lignin. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 84 (7), 1238-1245.
73. Shabtai, J.S. & Zmierczak, W.W. (2001). Patente nº US 6,172,272 B1. United States of America.
74. Shabtai, J.S. & Zmierczak, W.W. (1999). Patente nº US 5,959,167 A. United States of America.
75. Spirina, T.N., Saprykina, N.N., Andreeva, O.A., Kulikova, E.M., Sazanov, Y.N., Krutov, S.M., *et al.* (2012). Morphology of modified hydrolysis lignin. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 85 (5), 794-798.
76. Suhas Carrott, P.J.M., & Ribeiro Carrott, M.M.L. (2007). Lignin-from natural adsorbent to activated carbon: A review. *Bioresource Technology*, 98, 2301-2312.
77. Sustainable Forestry for Bioenergy & Bio-based Products (2007). Obtenido de <http://learn.forestbioenergy.net/>, fecha de acceso: Mayo, 2013
78. Tarabanko, V.E., Petukhov, D.V. & Selyutin, G. E. (2004). New mechanism for the catalytic oxidation of lignin to vanillin. *Kinetics and Catalysis*, 45, 569-577.

79. Thring, R.W., Katikaneni, S.P. & Bakhshi, N.N. (2000). The production of gasoline range hydrocarbons from Alcell lignin using HZSM-5 catalyst. *Fuel Processing Technology*, 62, 17-30.
80. Toledano, A., Serrano, L. & Labidi, J. (2012a). Organosolv lignin depolymerization with different base catalysis. *Journal of Chemistry Technology and Biotechnology*, 87, 1593-1599.
81. Toledano, A., Serrano, L. & Labidi, J. (2012b). Process for olive tree pruning lignin revalorisation. *Chemical Engineering Journal*, 193-194, 396-403.
82. Vigneault, A., Johnson, D.K. & Chornet, E. (2007). Base-catalyzed depolymerization of lignin: Separation of monomers. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 85, 906-916.
83. Villar, J.C., Caperos, A. & García-Ochoa, F. (2001). Oxidation of hardwood kraft-lignin to phenolic derivatives with oxygen as oxidant. *Wood Science and Technology*, 35, 245-255.
84. Vishtal, A. & Kraslawski, A. (2011). Challenges in industrial applications of technical lignins. *BioResources*, 6, 3547-3568.
85. Vishwanathan, V., Balakrishna, G., Rajesh, B., Jayasri, V., Sikhwivhilu, L.M. & Coville, N.J. (2008). Alkylation of catechol with methanol to give guaiacol over sulphate-modified zirconia solid acid catalysts: The influence of structural modification of zirconia on catalytic performance. *Catalysis Communications*, 9, 2422-2427.
86. Voitl, T. & Rudolf von Rohr, P. (2010). Demonstration of a process for the conversion of Kraft lignin into vanillin and methyl vanillate by acidic oxidation in aqueous methanol. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49, 520-525.
87. Wang, B.W. & Long, Z. (2011). Preparation of aromatic aldehydes from lignin oxidation with a perovskite-type catalyst. *Applied Mechanics and Materials*, 80-81, 350-354.
88. Watanabe, M., Inomata, H., Osada, M., Sato, T., Adschiri, T. & Arai, K. (2003). Catalytic effects of NaOH and ZrO<sub>2</sub> for partial oxidative gasification of n-hexadecane and lignin in supercritical water. *Fuels*, 82, 545-552.
89. Xiang, Q. & Lee, Y.Y. (2001). Production of oxychemicals from precipitated hardwood lignin. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 91-93, 71-81.
90. Yan, N., Yuan, Y., Dykeman, R., Yuan, K. & Dyson, P. J. (2010). Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols into alkanes using nanoparticle catalysts combined with Brønsted acidic ionic liquids. *Angewandte Chemie International Edition*, 49, 5549-5553.
91. Yan, N., Zhao, C., Dyson, P.J., Wang, C., Liu, L.-T. & Kou, Y. (2008). Selective degradation of wood lignin over noble-metal catalysis in a two-step process. *Chemistry & Sustainability Energy & Materials*, 1, 626-629.
92. Ye, Y., Zhang, Y., Fan, J. & Chang, J. (2012). Novel method for production of phenolics by combining lignin extraction with lignin depolymerization in aqueous ethanol. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 51, 103-110.
93. Yu, J. & Savage, P.E. (1998). Decomposition of formic acid under hydrothermal conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37, 2-10.
94. Zabkova, M., Borges da Silva, E.A. & Rodrigues, A.E. (2007). Recovery of vanillin from Kraft lignin oxidation by ion-exchange with neutralization. *Separation and Purification Technology*, 55, 56-68.

95. Zakzeski, J., Buijninx, P.C., Jongerius, A.L. & Weckhuysen, B.M. (2010). The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals. *Chemicals Review*, 10, 3552-3599.
96. Zhang, X., Han, B., Hua, Y.-N., Huang, M.-Y. & Jiang, Y.-Y. (2002). Asymmetric epoxidation of cinnamyl alcohol catalyzed by silica-supported casein-Co complex. *Polymers for Advanced Technologies*, 13, 216-219.
97. Zhao, C. & Lercher, J.A. (2012). Selective hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolic monomers and dimers to cycloalkanes on P/C and HZSM-5 catalysts. *Heterogeneous & Homogeneous & Bio- & Nano- Catalysis*, 4, 64-68.
98. Zhao, C., Kou, Y., Lemonidou, A.A., Li, X. & Lercher, J.A. (2010). Hydrodeoxygenation of bio-derived phenols to hydrocarbons using RANEY Ni and Nafion/SiO<sub>2</sub> catalysts. *Chemical Communications*, 46, 412-414.

**ANEXO 1**

**TABLA A1: DIFERENTES PROCESOS DE DESPOLIMERIZACIÓN DE LIGNINA**

Referencia	Catalizador (% en peso)	Tipo de Proceso	Condiciones de reacción	Materia Prima	Rendimiento (% en peso)	
					Líquidos	Otros
(Nenkova <i>et al.</i> , 2008)	NaOH (5%)	Despolimerización por hidrólisis básica	180 °C, 6 h	Diferentes ligninas técnicas	21,80% fracción de bajo peso molecular	73,07% fracción de alto peso molecular
(Roberts <i>et al.</i> , 2011)	NaOH (2%)	Despolimerización por hidrólisis básica	240-340 °C, 250-315 bares, 20-60 min	Lignina tipo Organosolv	11,5% de fracción oleosa	80,2% de lignina no convertida
(Toledano <i>et al.</i> , 2012a)	Diferentes bases: NaOH, KOH, LiOH, K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , etc.	Despolimerización por hidrólisis básica	300 °C, 90 MPa, 40 min	Lignina tipo Organosolv	5-20% de fracción oleosa	≥ 45% de lignina residual
(Lavoie <i>et al.</i> , 2011)	NaOH (5%)	Despolimerización por hidrólisis básica	300-330 °C, 1300-1900 psi, 45 min	Lignina producida por tratamiento con vapor de residuos agrícolas	Monómeros (10%)	Dímeros y trímeros (60%), cenizas (30%)
(Beauchet <i>et al.</i> , 2012)	NaOH (5%)	Despolimerización por hidrólisis básica	270-315 °C, 130 bares, LHSV: 1,4-4,0 h <sup>-1</sup>	Lignina comercial tipo Kraft	Mayoritariamente monómeros aromáticos (19,1%)	Oligómeros y lignina residual (70,0%)
(Toledano <i>et al.</i> , 2012b)	NaOH (4%)	Despolimerización por hidrólisis básica	310 °C, 105 bares, 30 min	Lignina tipo Organosolv	15,7-19,5% de monómeros y oligómeros	9,0% coque y 46% de lignina residual
(Crestini <i>et al.</i> , 2005)	Metiltrioxorenio	Despolimerización oxidativa	HOAc como solvente, temperatura ambiente, 24 h, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> como oxidante primario	Diferentes tipos de ligninas técnicas	No cuantificado	No cuantificado
(Wang & Long, 2011)	Perovskitas	Despolimerización oxidativa en medio básico	140° C, 0,5 MPa de O <sub>2</sub>	Lignina tipo alcalina	Aldehídos aromáticos (11,71-22,89%)	No cuantificado
(Villar <i>et al.</i> , 2001)	Sales de Cu (II), Co (II), Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Despolimerización por oxidación en medio básico	150 °C, 10-15 atm de O <sub>2</sub> , 120 min	Lignina tipo Kraft	4-14% de aldehídos fenólicos	No cuantificado
(Xiang & Lee, 2001)	Sales de Cu (II) y Fe (III)	Despolimerización por oxidación en medio básico	160-180 °C, 200 psi de O <sub>2</sub> , 10 min	Lignina soluble en ácido de astillas de álamo	Aldehídos y cetonas aromáticas: 11,2-17,74%, ácidos: 25,5-66,5%	No reportado
(Watanabe <i>et al.</i> , 2003)	NaOH o ZrO <sub>2</sub>	Despolimerización por oxidación en medio básico	400 °C, 30 MPa O <sub>2</sub> , 15-60 min, en agua supercrítica	Lignina tipo Organosolv	Fracción soluble en agua: 15-17% molar	Fracción gaseosa (CO+CO <sub>2</sub> ): 35-55% molar
(Sales <i>et al.</i> , 2007)	Pd/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Despolimerización por oxidación en medio básico	100-140 °C, 2-10 bares de O <sub>2</sub> , 2 h	Lignina tipo Soda de bagazo de caña	Aldehídos totales: 3,5-6,0%	No cuantificado

(Voitl & Rudolf von Rohr, 2010)	Polioxometalato $H_3PMo_{12}O_{40}$	Despolimerización por oxidación en medio ácido	170 °C, 10 bares de $O_2$ , 20 min, como solvente metanol/agua 80% peso	Lignina tipo Kraft (Indulin AT)	Fracción monomérica 7% peso y fracción oligomérica 60% peso	No cuantificado
(Yan <i>et al.</i> , 2008)	Diferentes metales sobre carbón: Ru, Pt, Pd y Rh en medio ácido	Despolimerización por hidrogenólisis-hidrogenación	Hidrogenólisis: 200 °C, 4 MPa $H_2$ , 4 h. Hidrogenación: 250 °C, 4 MPa $H_2$ , 2 h.	Lignina de madera de abedul (19% en peso lignina Klason)	Monómeros: 4,6-46,4%. Dímeros: 7,6-12,6%	No cuantificado
(Oasmaa & Johansson, 1993)	Heptamolibdato amónico. Mezcla de sulfuro de NiMo- $Cr_2O_3$	Despolimerización por hidrotatamiento	430 °C, 7-10 MPa $H_2$ , tiempo de residencia 60min	Lignina tipo Kraft de madera de pino	Productos de bajo peso molecular 61% en peso con respecto a la lignina	No cuantificado
(Horáček <i>et al.</i> , 2012)	Forma sulfura de NiMoP/ $\gamma$ - $Al_2O_3$	Despolimerización por hidrotatamiento	320-380 °C, 4-7 MPa $H_2$ , 4 h	Lignina de hidrólisis enzimática y lignosulfonatos	Fase orgánica $\geq 15\%$	Residuos sólidos (47%) y productos gaseosos (35%)
(Binder <i>et al.</i> , 2009)	$H_2SO_4$ , HOTs y Nafion SAC 13	Despolimerización por hidrogenólisis ácida	180 °C, 6,9 MPa $H_2$ , 2 h, líquidos iónicos como solventes	Lignina tipo Organosolv	No cuantificado	No cuantificado
(Forchheim <i>et al.</i> , 2012)	Niquel RANEY	Despolimerización por hidredesoxigenación	300-400 °C, 1 MPa $H_2$ , 30-1200 min	Lignina tipo SEKAB	Monómeros de tipo fenólicos; 3,7-24,9 mg/g <sub>Lignina</sub>	Gases: 264,1 mg/g <sub>Lignina</sub> y residuo sólido: 107,7-361,3 mg/g <sub>Lignina</sub>
(Kleinert <i>et al.</i> , 2009)	Sin catalizador	Despolimerización por solvólisis-hidredesoxigenación	380 °C, 15 h, etanol como co-solvente, ácido fórmico como donador de hidrógeno	Lignina de hidrólisis enzimática	No cuantificado	Fracción sólida y gaseosa: 2-15%
(Fang <i>et al.</i> , 2008)	Fenol	Despolimerización por hidrólisis y por pirólisis	400-600 °C, 93 MPa, 60 min	Lignina tipo Organosolv	No cuantificado	No cuantificado
(Ma <i>et al.</i> , 2012)	Zeolitas H-ZSM5; H-USY	Despolimerización por pirólisis rápida	650 °C, 20 s, 80% peso de catalizador	Lignina alcalina (TCI Europe)	Hidrocarburos aromáticos (74,9%)	Fase sólida y fase gaseosa: 13,7% y 11,4%, respectivamente
(Thring <i>et al.</i> , 2000)	Zeolitas H-ZSM5	Despolimerización por pirólisis	500-600 °C, presión atmosférica, WSHV: 2,5-7,5 $h^{-1}$	Lignina Alcell®	Hidrocarburos aromáticos 11-43% peso	Fase sólida y fase gaseosa: 11-68% peso y 15-50% peso, respectivamente
(Liguori & Barth, 2011)	Pd/Nafion SAC-13	Despolimerización por pirólisis	300 °C, 2 h, ácido fórmico como fuente de hidrógeno	Varios tipos de lignina	12,9-17,6% de fenoles líquidos	No cuantificado
(Gellerstedt & Henriksson, 2008)	Sin catalizador	Despolimerización por pirólisis-solvólisis	380 °C, 2-54 h, etanol como co-solvente y ácido fórmico como donador de hidrógeno	Diferentes tipos de ligninas técnicas	No cuantificado	No cuantificado

(Meier <i>et al.</i> , 1992)	Pd/C y NiMo/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Despolimerización por hidro-pirólisis	380 °C, 3-12 MPa H <sub>2</sub>	Lignina tipo Organosolv	65-80% de fracción oleosa	No cuantificado
(de Wild <i>et al.</i> , 2009)	Ru/C	Despolimerización por pirólisis catalítica e hidrogenación	Pirólisis: 400-500 °C, presión atmosférica. Hidrotratamiento: 360 °C, 100 bares de H <sub>2</sub> , 60 min	Lignina tipo Organosolv y tipo Soda	Fracción oleosa (37-42%)	17-20% de fracción gaseosa, residuo sólido (cenizas) (30-35%)
(Miller <i>et al.</i> , 1999)	Diferentes bases: KOH, NaOH, LiOH, CsOH	Despolimerización por hidrólisis básica en medio supercrítico	290 °C, 60 min, metanol o etanol como solventes	Lignina tipo Kraft y Organosolv	No cuantificado	Residuo insoluble (7-35%)
(Shabtai & Zmierczak, 1999)	1 <sup>era</sup> etapa: diferentes bases NaOH o KOH 2 <sup>da</sup> etapa: CoMo, NiMo/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Despolimerización por hidrólisis básica-hidrogenación en condiciones supercríticas	1 <sup>era</sup> etapa: 320 °C, 120 atm, 15 min; 2 <sup>da</sup> etapa: 360 °C, 1800 psig H <sub>2</sub> , 2 h	Lignina tipo Kraft (Indulin AT)	≥80% de productos después de las dos etapas	1,5% de productos gaseosos
(Shabtai & Zmierczak, 2001)	1 <sup>era</sup> etapa: diferentes bases NaOH; CsOH y MgO-Na <sub>2</sub> O 2 <sup>da</sup> etapa: Pt/SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /ZrO <sub>2</sub>	Despolimerización por hidrólisis básica-hidrocraqueo	1 <sup>era</sup> etapa: 270 °C, 15 min; 2 <sup>da</sup> etapa: 350 °C, 1500 psig H <sub>2</sub> , 2 h	Lignina tipo Kraft (Indulin AT)	≤30% peso de productos después de las dos etapas	No cuantificado
(Finch <i>et al.</i> , 2012)	Tres diferentes catalizadores conteniendo níquel como especie activa	Despolimerización catalítica bajo activación térmica o ultrasónica	Activación térmica: 180 °C, 10 atm H <sub>2</sub> , 24 h	Lignina aislada mediante tratamiento ácidos o básicos	No cuantificado	Conversión de lignina (70,0%), compuestos de bajo peso molecular (50,0%)
(Karagöz <i>et al.</i> , 2004)	RbCO <sub>3</sub> y CsCO <sub>3</sub> en solución 1 M	Despolimerización por licuefacción hidrotermal	280 °C, 15min	Serrín de pino	Fracción oleosa: 22,0-25,2%	Fase gas: 14,0-15,7% y residuo: 12,0-16,2%
(Ye <i>et al.</i> , 2012)	Sin catalizador	Despolimerización hidrotermal	250 °C, 2 MPa H <sub>2</sub> , 90 min, solvente etanol/agua 65% volumen	Lignina tipo Organosolv	65,5% de aceite	17% de lignina residual