

Lignin, feedstock or waste? Catalytic lignin depolymerization over carbon-based catalysts

Lignina, ¿residuo o materia prima? Despolimerización catalítica de Lignina sobre catalizadores de base carbonosa

M. García-Rollán*, M.A. Rodríguez-Cano, M.C. Recio-Ruiz, P. Cabrera-Reyes, N. Rivas-Márquez

Universidad de Málaga, Andalucía Tech., Departamento de Ingeniería Química, Campus de Teatinos s/n, 29010 Málaga, España.

* Autor de correspondencia: mgarciarollan@uma.es

Resumen

La lignina ha sido tradicionalmente considerada como un subproducto de la industria de la producción de pasta de papel, en la que es empleada como combustible para su autoabastecimiento energético. Sin embargo, la estructura de la lignina, rica en compuestos aromáticos oxigenados, junto con su origen renovable hace muy atractiva su valorización mediante la obtención de distintos compuestos de alto valor añadido. En este trabajo se muestra cómo, utilizando materiales de carbono como catalizador y modificando las condiciones de reacción, pueden obtenerse a partir de lignina compuestos aromáticos no oxigenados en la despolimerización reductiva o incluso aldehídos aromáticos con alto valor de mercado en la despolimerización oxidativa.

Introducción

El constante aumento de la población y el consiguiente incremento en el consumo y la producción de materias primas ha traído consigo la necesidad de la elaboración de alternativas renovables al empleo de fuentes fósiles, en paralelo al aprovechamiento de los subproductos procedentes de las industrias químicas tradicionales. Por ello, los organismos internacionales han elaborado normativas con las que fomentan la producción de combustibles a partir de biomasa residual, los conocidos como biocombustibles avanzados, tratando así de reducir la emisión de gases de efecto invernadero sin intervenir en gran medida sobre la producción alimenticia global [1,2]. Por otro lado, la demanda de carbono para la obtención de productos químicos industriales se estima en 550 Mt/año actualmente, siendo abastecida en un 88 % a partir de fuentes fósiles. Se calcula que, en 2050, para eliminar la dependencia de estas fuentes, será necesario una producción de 230 Mt/año de carbono de origen biogénico, lo que también sirve de fuerza impulsora para el empleo de estas nuevas fuentes de carbono renovable [3]. Basándose en los principios de la química verde, la economía circular y los objetivos de desarrollo sostenible, se presenta la valorización de la lignina, principal subproducto de la industria de la producción de pasta de celulosa y bio-etanol de segunda generación, como una oportunidad de mejora de los tradicionales procesos químicos de sendas industrias, contribuyendo, además, a la descarbonización de procesos industriales con alta dependencia de las materias primas fósiles. Todo

esto, sumado al alto contenido en carbono y a la riqueza en grupos aromáticos que posee la estructura molecular de este biopolímero, ha derivado en que, desde hace varias décadas, la obtención de materiales y compuestos de alto valor añadido a partir de lignina haya sido ampliamente estudiada dentro de la comunidad científica [4–10].

Objetivo

Este trabajo tiene como objetivo describir las rutas de despolimerización catalítica de lignina más relevantes para la obtención de compuestos de alto valor añadido, resaltando aquellas en las que se empleen catalizadores basados en carbono.

La lignina y su estructura

La lignina es uno de los tres principales constituyentes de la biomasa lignocelulósica junto con la celulosa y la hemicelulosa. En las paredes celulares, la lignina rellena los huecos entre sus homólogos actuando como la resina que mantiene unida la matriz de la biomasa lignocelulósica. La lignina es un biopolímero tridimensional formado por la polimerización oxidativa de tres unidades metoxiladas de fenilpropanoides, conocidos como monolignoles, el alcohol p-hidroxifenílico (H), el alcohol guaiacílico (G) y el alcohol siringílico (S). Para formar la lignina nativa o protolignina, los monolignoles se unen entre sí a través de distintos tipos de enlaces, siendo el más representativo y el de mayor presencia dentro de la estructura de este biopolímero el enlace arilo éter o β -O-4. A pesar del gran desarrollo presentado en diferentes técnicas de caracterización estructurales, no es posible establecer la estructura real de la protolignina debido a su alta complejidad y variabilidad [10]. Tanto es así, que el peso molecular, composición y presencia de lignina varía de planta a planta dentro de la misma especie [9]. Es por ello por lo que se han propuesto distintos esquemas de la estructura molecular de la lignina como modelo, mostrándose en la Figura 1 uno de los más aceptados.

Todo lo mencionado previamente está relacionado con la lignina en su estado nativo; sin embargo, la lignina que se obtiene como residuo, y cuya valorización es el foco de este trabajo, es la obtenida tras la separación de los componentes principales de la biomasa lignocelulósica, la cual es conocida como lignina técnica. Este tipo de lignina procesada tiene

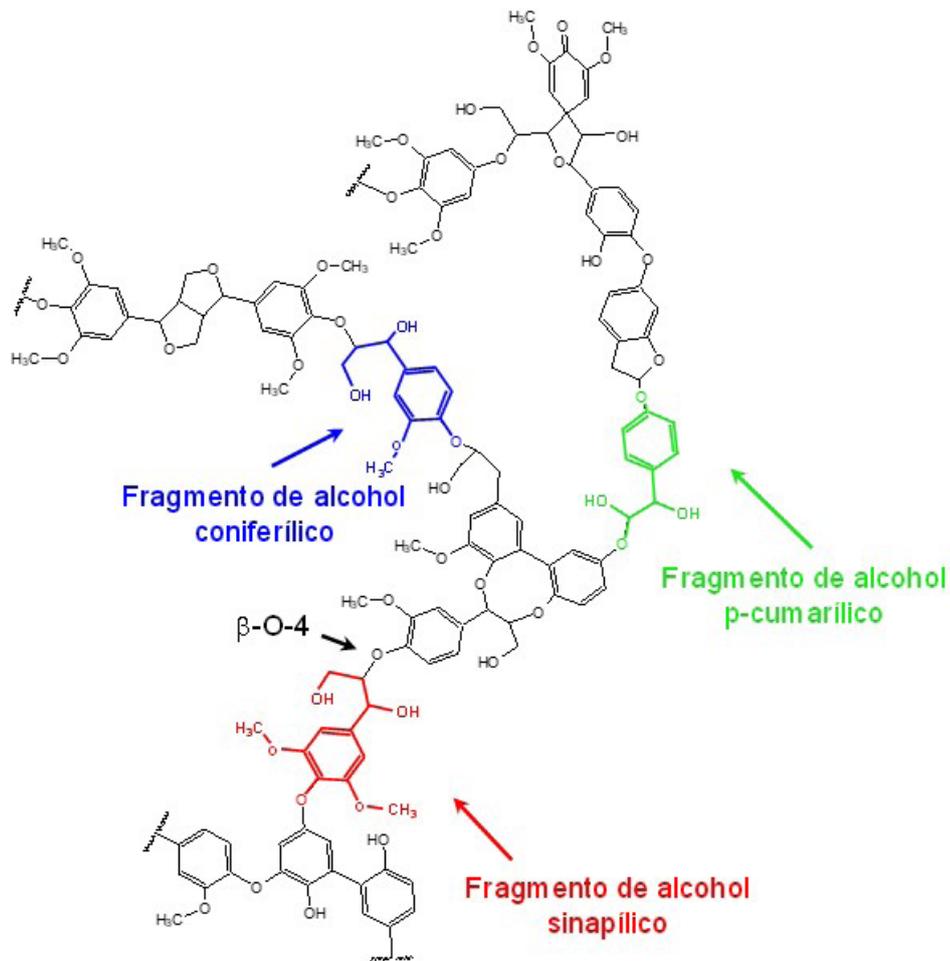


Figura 1. Representación esquemática de la estructura de una lignina nativa, señalando sus principales unidades estructurales. Adaptado de [10].

Figure 1. Schematic representation of the structure of a native lignin, showing its main structural units. Adapted from [10].

unas propiedades fisicoquímicas que diferirán en mayor o menor grado de la lignina nativa dependiendo de cuales sean los métodos por los que haya sido extraída. A continuación, se resume las técnicas empleables para la separación de la lignina del resto de componentes de la biomasa lignocelulósica. de cuales sean los métodos por los que haya sido extraída. A continuación, se resume las técnicas empleables para la separación de la lignina del resto de componentes de la biomasa lignocelulósica.

Procesos de extracción de lignina

Existen múltiples métodos con los que pueden separarse la lignina del resto de los biopolímeros que componen la biomasa lignocelulósica. Se clasifican generalmente en: i) métodos mecánicos, aquellos en los que se produce la disgregación y separación de las fibras del material lignocelulósico valiéndose exclusivamente de la atrición mecánica, sin el empleo de sustancias químicas, más allá de agua o vapor. Entre estos procedimientos destacan el método del molino de piedra, la molienda a presión o el refinado de la pasta mecánica; y ii) los métodos químicos, en los que trata de disolverse alguno de los biopolímeros de la biomasa para aislarlo del resto.

Entre los procesos de aislamiento químico de la lignina destacan, por ser los más empleados, el

proceso Kraft, el proceso del sulfito y los procesos organosolv.

El **proceso Kraft** es el método de mayor implementación industrial para la producción de pasta de celulosa. La producción europea actual de la lignina derivada de este proceso se estima en un total de 630 kt/año [11]. Al comienzo del proceso, la biomasa convertida en astillas de pequeño tamaño es cocinada a una temperatura comprendida entre los 165 y 175 °C en presencia de NaOH y Na₂S durante un máximo de 2 h, obteniéndose como producto principal una pasta rica en celulosa y como subproducto un líquido, conocido como lejía negra, en el que permanecen tanto la lignina como las especies de sodio empleados para la cocción de la biomasa. La lejía negra es posteriormente sometida a un proceso de combustión donde se recupera el Na₂S y NaOH que volverán a ser empleados como reactivo. Además, el poder calorífico de la lignina contenida en dichas lejías negras permite que, durante la combustión, se genere la suficiente cantidad de energía suficiente para el autoabastecimiento de la industria donde esta es producida. La lignina Kraft se caracteriza por poseer un bajo peso molecular, un alto contenido en S, en forma de grupos tioles y tioésteres, y por la presencia de materia inorgánica (principalmente Na).

El **método del sulfito** fue el primer proceso de

extracción de celulosa que se implementó a nivel industrial. Debido a la alta integración del proceso Kraft, el método del sulfito fue desplazado, siendo reservado actualmente su uso para la obtención de lignina técnica con propiedades adecuadas para ciertos tipos de aplicaciones, tales como el intercambio iónico o como aditivo de asfaltos. El proceso del sulfito se puede llevar a cabo a distintos rangos de pH. En términos generales, en este proceso se cocina la biomasa previamente convertida en astillas de pequeño tamaño en presencia de iones HSO_3^- o SO_3^{2-} , dependiendo del tipo de proceso al sulfito que se esté llevando a cabo. De este método de extracción de lignina se obtiene un biopolímero con alto contenido en S, soluble en agua y con un alto peso molecular.

Dentro de los **métodos organosolv** se agrupan todos aquellos procesos de extracción de lignina en los que se empleen disolventes orgánicos para aislar la lignina. Entre ellos destacan el proceso Alcell®, el FormicoFib®, el Acetosolv®, el Organocell® o el ASAM®, entre otros [12]. Las ligninas técnicas producidas a partir de estos métodos de aislamiento tienen un bajo contenido en heteroátomos y en cenizas.

Como se ha comentado, cada uno de los procesos empleados para la separación de los principales

biopolímeros tiene como producto, aparte de la celulosa, una lignina técnica con unas propiedades físicoquímicas que dependen de las condiciones de dicho procedimiento y del origen de la biomasa lignocelulósica. Las principales modificaciones a las que se ven sometidas las ligninas técnicas tras su proceso de extracción son i) la variación de su peso molecular, el cual se ve reducido en mayor o menor medida en función de la agresividad de las condiciones de extracción, ii) la pérdida de los enlaces C-O, arilo-éter, con el consiguiente incremento en el contenido de enlaces tipo C-C, los cuales producen la condensación de la estructura de la lignina, iii) la posible inserción de impurezas inorgánicas, procedentes de los agentes químicos empleados durante el proceso de extracción o iv) o la introducción de heteroátomos, por ejemplo en forma de especies de S, en la estructura molecular de las ligninas [11]. Debido a que estas modificaciones condicionan en gran medida la aplicabilidad de las ligninas, se están desarrollando nuevos protocolos de aislamiento que tienen el objetivo de mantener su estructura original, para así ampliar el campo de aplicación de las mismas, aunque en la actualidad no tengan uso a nivel industrial [13]. Así, la Figura 2 resume los diferentes métodos de aislamiento de las ligninas.

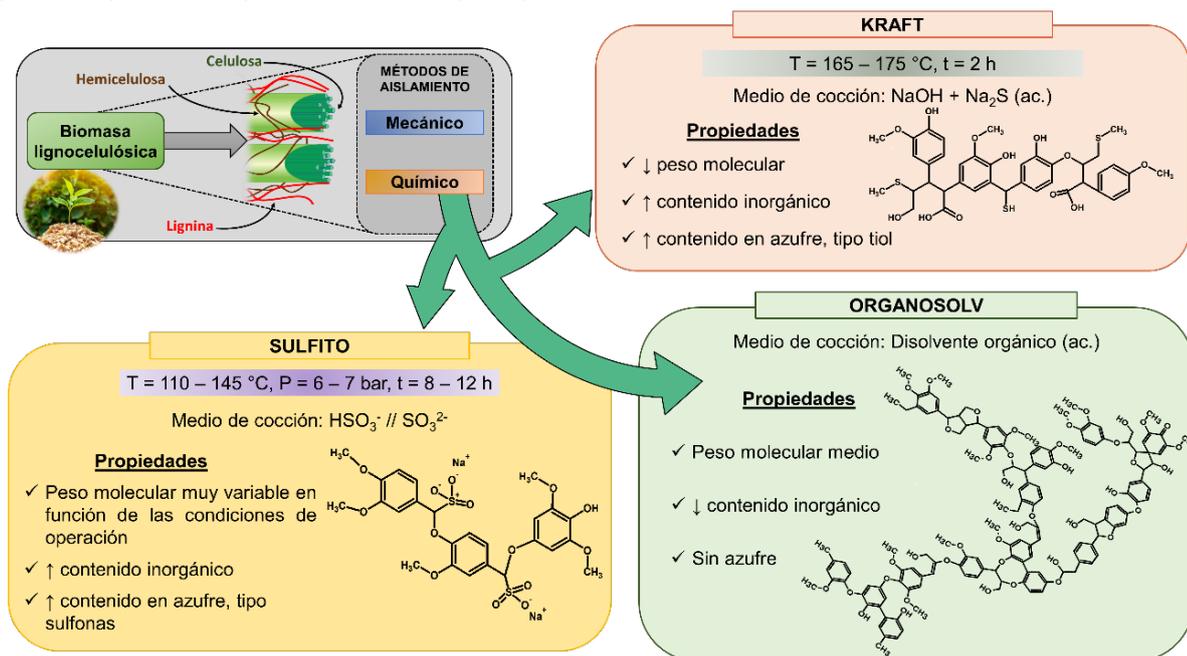


Figura 2. Esquema de los principales métodos de aislamiento de lignina y las propiedades físicoquímicas más importantes de las ligninas técnicas derivadas.

Figure 2. Schematic representation of the main lignin isolation methods and the most important physicochemical properties of the technical lignins.

Las aplicaciones que puede desempeñar una lignina técnica se agrupan en función a cada una de sus tres características principales i) su carácter polimérico; ii) alto contenido en carbono; y iii) alto contenido en compuestos aromáticos. Atendiendo a sus características poliméricas, la lignina se puede utilizar como sustituto renovable en la producción de poliuretanos y resinas fenólicas, como agente de mezcla en asfaltos o como agente dispersante. Por otro lado, en previas publicaciones de este boletín [14] se ha visto cómo su alto contenido en carbono

ha convertido a la lignina en un precursor clave para la elaboración de algunos materiales de carbono susceptibles, como los carbones con estructura jerarquizada, los carbones altamente ordenados, los tamices moleculares de carbono, las fibras de carbono o los carbones activados. Sin embargo, las que han recibido mayor interés en los últimos años son las aplicaciones de la lignina como materia prima renovable para la obtención de compuestos aromáticos.

Los procedimientos investigados en este campo se pueden clasificar en tres grandes grupos, como son i) los procesos biológicos, en los cuales se emplean bacterias y hongos para la obtención de monómeros aromáticos oxigenados [15]; ii) los procesos termoquímicos, entre los que destaca la pirólisis [16,17]; y iii) los procesos de despolimerización catalítica que serán los desarrollados en el subsiguiente apartado.

Despolimerización catalítica de lignina para la producción de compuestos químicos de alto valor añadido

La despolimerización de lignina es un proceso en el que se tiene como objetivo la producción de compuestos de alto valor añadido fraccionando de forma selectiva la estructura reticulada y tridimensional de la lignina. En función de las condiciones a las que ésta se lleve a cabo se pueden obtener compuestos como la vainillina, en la despolimerización oxidativa, o aromáticos no oxigenados y cicloalcanos en la despolimerización reductiva, productos cuyo valor económico e industrial es muy elevado [12]. Esto sumado al bajo coste y la alta disponibilidad del reactivo principal, hace que los procesos de despolimerización catalítica de lignina estén recibiendo gran atención.

En la despolimerización oxidativa, la lignina previamente disuelta en el medio de reacción, generalmente alcalino, se oxida a temperatura suave en presencia un catalizador para obtener monómeros aromáticos oxigenados [10]. A pesar de que el agente oxidante más selectivo hacia vainillina, principal producto de la reacción, sea el nitrobenceno, su alta toxicidad y relativo coste de adquisición han propiciado que el O_2 o el aire, a presiones comprendidas entre los 2.5 y 10 bar, se conviertan en el oxidante más utilizado en este tipo de reacciones. Por otro lado, los catalizadores más empleados son sales u óxidos metálicos de Cu, en disolución o soportados. Para este cometido, es posible emplear catalizadores basados en materiales carbonosos como derivados del grafeno [18]. En este sentido, nuestro grupo de investigación ha analizado la doble valorización de lignina empleando un material de base carbonosa procedente de la activación química con H_3PO_4 de lignina como catalizador de la despolimerización oxidativa de ese mismo residuo biomásico (Figura 3) [19]. En concreto, el P fijado durante la activación química con H_3PO_4 fue aprovechado para anclar grupos nitro semejantes al nitrobenceno tan activo en esta reacción [20]. Estas especies P-N superficiales mostraron actuar como un catalizador redox altamente selectivo hacia vainillina, siempre que la atmósfera de reacción fuera rica en oxígeno.

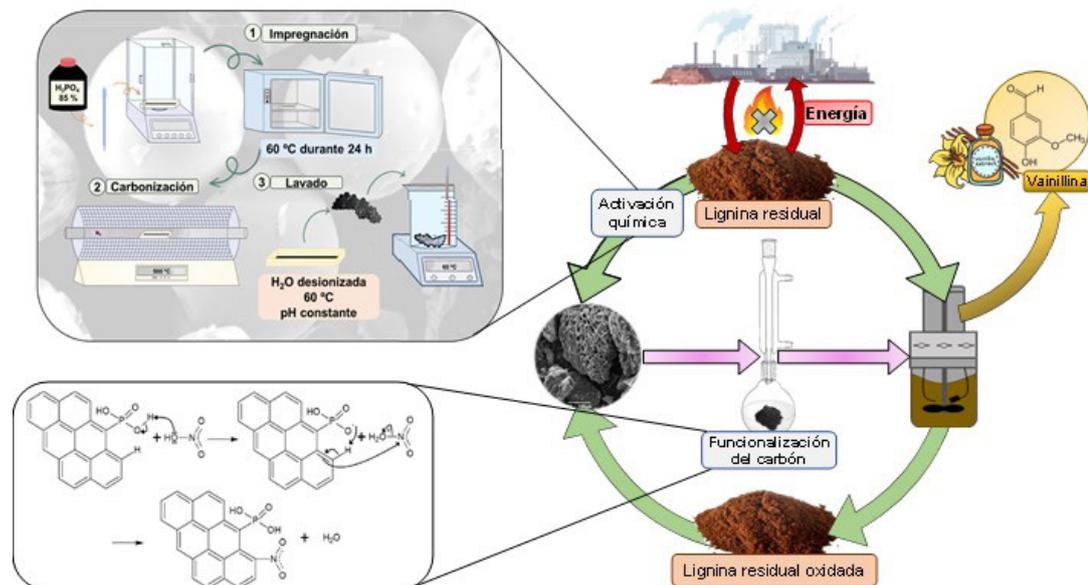


Figura 3. Representación esquemática de la doble valorización de lignina a través de su despolimerización oxidativa sobre catalizadores de base carbonosa producidos a través de su activación química con H_3PO_4 [19].

Figure 3. Schematic representation of the integral lignin valorization by its oxidative depolymerization on carbon based activated carbon from lignin chemical activation with H_3PO_4 [19].

Por otro lado, como un caso especial de la despolimerización oxidativa se encuentra la despolimerización electrooxidativa, a la que se le ha prestado gran atención por obtener como producto principal una mezcla de compuestos similar al producido en la despolimerización oxidativa, pero en condiciones de operación suaves: temperatura ambiente y presión atmosférica. En su caso, la lejía alcalina de lignina o la lignina técnica disuelta en medio alcalino se introduce en una celda electrolítica, donde es despolimerizada hacia monómeros

aromáticos, los cuales son subsecuentemente oxidados. El proceso de electrooxidación puede llevarse a cabo a través de varios mecanismos: i) electrooxidación directa, en la que la lignina y las fracciones de la misma son electrooxidadas en la superficie del electrocatalizador, ii) la electrooxidación indirecta, en la que un agente mediador es el encargado de oxidar el reactivo principal y la iii) electrooxidación mixta (eléctrico-química), donde la oxidación puede ser producida tanto en el ánodo del sistema, como en la disolución, por el efecto de las

especies reactivas de oxígeno (ROS por sus siglas en inglés), producidas tanto en el cátodo como en el ánodo [21,22]. Los electrodos más utilizados para la oxidación directa están basados en metales de transición como níquel [23] y cobalto, metales nobles (principalmente, paladio o rutenio) [24], o electrodos de plomo/óxido de plomo [25]. Para la generación de especies oxidantes en el cátodo, es habitual utilizar electrodos de carbono de elevada superficie, como los fieltros de carbono, que reducen el oxígeno de forma selectiva a peróxido de hidrógeno [26].

Las fibras de carbono pueden ser empleadas de forma muy satisfactoria como electrocatalizadores en este tipo de proceso químico, como se expuso en la I Jornadas de Jóvenes Investigadores del Grupo Español del Carbón [27], donde se mostraba

el uso de unas fibras de carbono preparadas por el electrohilado de una disolución de lignina organosolv cargada con Ni (Figura 4). Dichas fibras cargadas con un 10 % en peso de Ni fueron empleadas como electrodo catódico en la electrooxidación directa de lignina Kraft empleando como ánodo unas fibras de carbono sin metal. En atmósfera inerte y a un voltaje de trabajo de 0.6 V vs SHE, éstas mostraron ser poco activas para la producción de los monómeros de interés, respecto a los resultados obtenidos. Con el aumento del voltaje de trabajo y bajo atmósfera oxidante, el comienzo de la producción de especies reactivas de oxígeno en el cátodo y de H_2O_2 en el ánodo, incrementó la capacidad de despolimerización de lignina del sistema, produciendo un considerable crecimiento en la producción de monómeros aromáticos oxigenados.



Figura 4. Representación esquemática de la valorización integral de lignina mediante la producción de vainillina por electrooxidación de lignina y producción de electrocatalizadores de fibras de carbono producidos por electrohilado de lignina llevada a cabo en [27].

Figure 4. Schematic representation of the integral valorization of lignin through the production of vanillin by electrooxidation of lignin and production of carbon fiber electrocatalysts produced by electrospinning of lignin carried out in [27].

Por su parte, la despolimerización reductiva, la cual tiene como principales productos de reacción monómeros aromáticos y cicloalcanos no oxigenados, opera en atmósfera de hidrógeno y bajo condiciones de reacción mucho más severas que la despolimerización oxidativa. Para producir la despolimerización de la lignina y la desoxigenación de los productos derivados de la misma, se requieren altas presiones parciales de H_2 , generalmente superiores a los 100 bar y altas temperaturas de reacción, superiores a los 350 °C [28]. Los catalizadores más utilizados en este tipo de reacción pertenecen a tres grandes bloques: i) los sulfuros de metales de transición, en los que se requiere un aporte extra de azufre para evitar la desactivación del catalizador; ii) metales preciosos soportados, que operan en ausencia total de azufre para evitar su desactivación; iii) carburos, nitruros y fosfuros de metales de transición, los cuales actúan

esencialmente como los sulfuros pero sin la necesidad del aporte de S al medio de reacción. El empleo de cada tipo de catalizador permite obtener de forma mayoritaria un conjunto de productos de distinta composición. La reacción de despolimerización reductiva de lignina sobre catalizadores basados en metales nobles facilita la producción de cicloalcanos por la tendencia de este tipo de catalizadores a hidrogenar las insaturaciones del anillo aromático [29]. Por su parte, los catalizadores basados en sulfuros o fosfuros metálicos, en condiciones de alta presión de hidrógeno (100 bar) y temperatura (al menos 400 °C), permiten la proliferación de reacciones de hidroxigenación incrementando así la selectividad hacia compuestos aromáticos no oxigenados, tales como BTX [30]. Los soportes más empleados para estos catalizadores son la $\gamma-Al_2O_3$, las zeolitas o los carbones activados. Estos últimos han sido ampliamente estudiados como soporte de

metales nobles, Ru o Pt [31,32] y de metales de transición, Ni, Cu, Co o Mo [33–35], debido a que presentan reducidos costes de producción, elevadas superficies específicas donde dispersar la fase activa, gran desarrollo de la porosidad y facilidad para modificar su química superficial.

En lo expuesto anteriormente, se destaca como los materiales de carbono son aptos como soporte para las diferentes reacciones de despolimerización

catalítica de lignina para obtener compuestos químicos de valor añadido, con la ventaja adicional de poder ser sintetizados de forma sostenible a partir de residuos biomásicos, incluyendo la misma lignina. Así, se conseguiría la doble valorización de este residuo, convirtiéndolo en uno de los principales ejes sobre los que diseñar una posible biorrefinería lignocelulósica, como se representa en el esquema de la Figura 4.



Figura 5. Representación esquemática de la valorización integral de lignina mediante su despolimerización catalítica sobre catalizadores producidos de base carbonosa producidas a partir de su activación.

Figure 5. Schematic representation of lignin valorization process through catalytic lignin depolymerization over carbon-based catalysts from its activation.

Conclusiones

La necesidad de nuevas fuentes renovables de carbono suscita un creciente interés en el estudio de la transformación de lignina en compuestos de alto valor añadido, con el objetivo de aprovechar de forma integral y eficiente una corriente residual de la industria química y de reducir considerablemente el consumo de materiales y compuestos procedentes de fuentes fósiles. En este trabajo se han presentado diferentes rutas para la producción de monómeros aromáticos de alto valor añadido a partir de lignina, tales como su despolimerización oxidativa sobre carbones activados, su electrooxidación sobre fibras de carbono para la producción de vainillina o la despolimerización reductiva de este residuo sobre carbones activados para la producción de compuestos aromáticos no oxigenados. Considerando que la lignina puede ser el precursor de los mencionados materiales de carbono, la doble valorización y el aprovechamiento integral de este residuo de la industria del papel puede ser alcanzado siguiendo alguna de las rutas catalíticas descritas en este trabajo.

Referencias

[1] European Commission, On the promotion of the use of energy from renewable sources (recast), 2016.

[2] European Commission, A new Circular Economy Action Plan For a cleaner and more competitive Europe, 2020. <https://www.un.org/sustainabledevelopment/sustainable-consumption-production>.

[3] F. Kähler, O. Porc, M. Carus, RCI Carbon Flows Report: Compilation of supply and demand of fossil and renewable carbon on a global and European level, 2023.

[4] J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, J.J. Rodríguez, Activated Carbons from CO₂ Partial Gasification of Eucalyptus Kraft Lignin, *Energy and Fuels* 7 (1993) 133–138. <https://doi.org/10.1021/ef00037a021>.

[5] J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, J.J. Rodríguez, Preparation and characterization of activated carbons from Eucalyptus Kraft Lignin, *Carbon* 31 (1993) 87–95. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(93\)90160-C](https://doi.org/10.1016/0008-6223(93)90160-C).

[6] Y. Uraki, S. Kubo, H. Kurakami, Y. Sano, Activated carbon fibers from acetic acid lignin, *Holzforschung* 51 (1997) 188–192. <https://doi.org/10.1515/HFSG.1997.51.2.188/MACHINEREADABLECITATION/RIS>.

[7] Y. Uraki, R. Taniwatashi, S. Kubo, Y. Sano, Activated carbon sheet prepared from softwood acetic acid lignin, *Journal of Wood Science* 46 (2000) 52–58. <https://doi.org/10.1007/BF00779553/METRICS>.

[8] J. Hayashi, A. Kazehaya, K. Muroyama, A.P. Watkinson, Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation, *Carbon* 38 (2000) 1873–1878. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00027-0](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00027-0).

[9] Z. Fang, R.L. Smith, Production of Biofuels and Chemicals from Lignin, 2016. <http://www.springer.com/series/11687>.

- [10] J. Zakzeski, P.C.A. Bruijninx, A.L. Jongerius, B.M. Weckhuysen, The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals, *Chem Rev* 110 (2010) 3552–3599. https://doi.org/10.1021/CR900354U/ASSET/CR900354U.FP.PNG_V03.
- [11] S. Mastrolitti, E. Borsella, A. Giuliano, M. Petrone, I. De Bari, R. Gosselink, G. van Erven, E. Annevelink, K. Triantafyllidis, H. Stichnothe, H. Lange, G. Bell, Sustainable lignin valorization Technical lignin, processes and market development, 2021.
- [12] S. Gillet, M. Aguedo, L. Petitjean, A.R.C. Morais, A.M. Da Costa Lopes, R.M. Łukasik, P.T. Anastas, Lignin transformations for high value applications: towards targeted modifications using green chemistry, *Green Chem* 19 (2017) 4200–4233. <https://doi.org/10.1039/C7GC01479A>.
- [13] D.S. Zijlstra, C.W. Lahive, C.A. Analbers, M.B. Figueirêdo, Z. Wang, C.S. Lancefield, P.J. Deuss, Mild Organosolv Lignin Extraction with Alcohols: The Importance of Benzylic Alkoxylation, *ACS Sustain Chem Eng* 8 (2020) 5119–5131. https://doi.org/10.1021/ACSSUSCHEMENG.9B07222/ASSET/IMAGES/LARGE/SC9B07222_0004.JPEG.
- [14] T. Cordero, J. Rodríguez-Mirasol, Materiales de carbono a partir de lignina Carbon materials from lignin, *Bol. Grupo Español Carbón*. (2017) 17–19.
- [15] M.U. Khan, B.K. Ahring, Lignin degradation under anaerobic digestion: Influence of lignin modifications -A review, *Biomass Bioenergy* 128 (2019) 105325. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMBIOE.2019.105325>.
- [16] C. Amen-Chen, H. Pakdel, C. Roy, Production of monomeric phenols by thermochemical conversion of biomass: a review, *Bioresour Technol* 79 (2001) 277–299. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(00\)00180-2](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00180-2).
- [17] M.P. Pandey, C.S. Kim, Lignin Depolymerization and Conversion: A Review of Thermochemical Methods, *Chem Eng Technol* 34 (2011) 29–41. <https://doi.org/10.1002/CEAT.201000270>.
- [18] J. Zeng, Z. Tong, H. Bao, N. Chen, F. Wang, Y. Wang, D. Xiao, Controllable depolymerization of lignin using carbocatalyst graphene oxide under mild conditions, *Fuel* 267 (2020) 117100. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2020.117100>.
- [19] M. García-Rollán, N. Rivas-Márquez, R. Ruíz-Rosas, J.M. Rosas, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, Bio-based vanillin production by oxidative depolymerization of Kraft lignin on a nitrogen and phosphorus functionalized activated carbon catalyst, *Fuel* in press (2023).
- [20] J.J. Ternero-Hidalgo, J.M. Rosas, J. Palomo, M.J. Valero-Romero, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, Functionalization of activated carbons by HNO₃ treatment: Influence of phosphorus surface groups, *Carbon* 101 (2016) 409–419. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.02.015>.
- [21] M. Garedew, F. Lin, B. Song, T.M. DeWinter, J.E. Jackson, C.M. Saffron, C.H. Lam, P.T. Anastas, Greener Routes to Biomass Waste Valorization: Lignin Transformation Through Electrocatalysis for Renewable Chemicals and Fuels Production, *ChemSusChem* 13 (2020) 4214–4237. <https://doi.org/10.1002/CSSC.202000987>.
- [22] X. Du, H. Zhang, K.P. Sullivan, P. Gogoi, Y. Deng, Electrochemical Lignin Conversion, *ChemSusChem* 13 (2020) 4318–4343. <https://doi.org/10.1002/CSSC.202001187>.
- [23] B. Mahdavi, A. Lafrance, A. Martel, J. Lessard, H. Ménard, L. Brossard, Electrocatalytic hydrogenolysis of lignin model dimers at Raney nickel electrodes, *J Appl Electrochem* 27 (1997) 605–611. <https://doi.org/10.1023/A:1018463131891>.
- [24] A. Cyr, F. Chiltz, P. Jeanson, A. Martel, L. Brossard, J. Lessard, H. Ménard, Electrocatalytic hydrogenation of lignin models at Raney nickel and palladium-based electrodes, *Can J Chem* 78 (2000) 307–315. <https://doi.org/10.1139/V00-009>.
- [25] P. Cai, H. Fan, S. Cao, J. Qi, S. Zhang, G. Li, Electrochemical conversion of corn stover lignin to biomass-based chemicals between Cu/Ni–Mo–Co cathode and Pb/PbO₂ anode in alkali solution, *Electrochim Acta* 264 (2018) 128–139. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2018.01.111>.
- [26] S. Cotillas, J. Llanos, M.A. Rodrigo, P. Cañizares, Use of carbon felt cathodes for the electrochemical reclamation of urban treated wastewaters, *Appl Catal B* 162 (2015) 252–259. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2014.07.004>.
- [27] M. García-Rollán, M. Toscano-de los Riscos, R. Ruiz-Rosas, J. M. Rosas, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, Preparación de fibras de carbono por electrohilado de lignina, para su uso como electrodo en la reacción de electrooxidación de lignina, in: *I Jornada Jóvenes Investigadores Del GEC Baeza 2022*, 2022.
- [28] M.B. Figueirêdo, Z. Jotic, P.J. Deuss, R.H. Venderbosch, H.J. Heeres, Hydrotreatment of pyrolytic lignins to aromatics and phenolics using heterogeneous catalysts, *Fuel Process Technol* 189 (2019) 28–38. <https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2019.02.020>.
- [29] C.R. Lee, J.S. Yoon, Y.W. Suh, J.W. Choi, J.M. Ha, D.J. Suh, Y.K. Park, Catalytic roles of metals and supports on hydrodeoxygenation of lignin monomer guaiacol, *Catal Commun* 17 (2012) 54–58. <https://doi.org/10.1016/J.CATCOM.2011.10.011>.
- [30] A.L. Jongerius, R.W. Gosselink, J. Dijkstra, J.H. Bitter, P.C.A. Bruijninx, B.M. Weckhuysen, Carbon Nanofiber Supported Transition-Metal Carbide Catalysts for the Hydrodeoxygenation of Guaiacol, *ChemCatChem* 5 (2013) 2964–2972. <https://doi.org/10.1002/CCTC.201300280>.
- [31] D. Panke, G. Bechthold, T.E. Müller, Solvent Effect in Catalytic Lignin Hydrogenolysis, *Catalysts* 12 (2022). <https://doi.org/10.3390/catal12060664>.
- [32] S. Arjan Kloekhorst, H. Jan Heeres, C. Sci, A. Kloekhorst, Catalytic hydrotreatment of Alcell lignin fractions using a Ru/C catalyst, *Catal Sci Technol* 6 (2016) 7053–7067. <https://doi.org/10.1039/C6CY00523C>.
- [33] L. Zhang, J. Feng, B. Cai, H. Zhu, Y. Zhu, H. Pan, Efficient Ni-Cu/AC Bimetal Catalyst for Hydrogenolysis of Lignin to Produce High-Value-Added Chemicals, *ChemistrySelect* 5 (2020) 10090–10097. <https://doi.org/10.1002/SLCT.202002069>.
- [34] B. Biswas, A. Kumar, R. Kaur, B.B. Krishna, T. Bhaskar, Catalytic hydrothermal liquefaction of alkali lignin over activated bio-char supported bimetallic catalyst, *Bioresour Technol* 337 (2021) 125439. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2021.125439>.
- [35] J. Osorio Velasco, I. Van Der Linden, P.J. Deuss, H.J. Heeres, Efficient depolymerization of lignins to alkylphenols using phosphided NiMo catalysts, *Catal Sci Technol* 11 (2021) 5158–5170. <https://doi.org/10.1039/D1CY00588J>.