



Documento de Investigación 05/2018

Programa de «Trabajo de Futuros»

—
«Panorama de tendencias geopolíticas»

-
**Las Biorrefinerías: aplicación a materiales y
residuos lignocelulósicos. Horizonte 2050**

-
*Bio refineries: application to lignocellulosic
materials and waste. Horizon 2050*

Organismo solicitante del estudio:
Instituto Español de Estudios Estratégicos (IEEE)

Centro Superior de Estudios de la Defensa Nacional
(CESEDEN)



Trabajo maquetado, en junio de 2018, por el Instituto Español de Estudios Estratégicos (IEEE).

NOTA: Las ideas y opiniones contenidas en este documento son de responsabilidad del autor, sin que reflejen, necesariamente, el pensamiento del Ministerio de Defensa, del CESEDEN o del IEEE.

Las Biorrefinerías: aplicación a materiales y residuos lignocelulósicos. Horizonte 2050

*Bio refineries: application to lignocellulosic materials and waste.
Horizon 2050*

Profa. Dra. Julia González Álvarez

Grupo de Investigación Lignocelvalorization.

Departamento de Ingeniería Química.

Universidade de Santiago de Compostela

Resumen

En la búsqueda de un crecimiento económico sostenible, las biorrefinerías, en las que se emplean diferentes tipos de biomasa para la producción de combustibles, productos químicos y materiales, han surgido como una potencial alternativa a las refinerías de petróleo. El reto es desarrollar biorrefinerías energéticamente eficientes, en las que se desarrollen productos ambientalmente aceptables a través de procesos con cero residuos, que sustituyan progresivamente a los actualmente producidos a partir del petróleo.

Palabras Clave

Geopolítica, Tendencias, Futuro, Biorrefinerías, Economía Circular, Cambio Climático, España.

Abstract

In the search for sustainable economic growth, bio refineries, where different types of biomass are used for the production of fuels, chemicals and materials, have emerged as a potential alternative to oil refineries. The challenge is to develop energy-efficient bio refineries, in which environmentally acceptable products are created through processes with zero waste, which progressively replace those currently produced from petroleum.

Keywords

Geopolitics, Trends, Future, Bio refineries, Circular Economy, Climate Change, Spain.

Introducción

La conservación de los recursos naturales así como su adecuada gestión están entre las principales acciones a planificar de cara a conseguir un desarrollo sostenible para el siglo XXI. Por otra parte, un crecimiento económico sostenible supone alcanzar una producción industrial basada en recursos sostenibles y seguros reduciendo la dependencia de los recursos fósiles no renovables como el carbón, el petróleo o el gas natural y, con ello, el incremento de los niveles de CO₂ en la atmósfera. Hay tener en cuenta que mientras la producción energética puede estar basada en varias materias primas sostenibles alternativas (viento, sol, agua, biomasa o energía nuclear) la de productos químicos y materiales está basada casi exclusivamente en la biomasa. Por tanto, la consecución de los objetivos marcados dependerá de en qué medida va a ser posible sustituir la producción actual en las refinerías de petróleo basada en materias primas fósiles por la producción de bioenergía, bioproductos y biomateriales derivados de diferentes tipos de biomasa en lo que llamamos las biorrefinerías (Kamm y Kamm, 2004). Como veremos la configuración específica de una biorrefinería vendrá definida por el tipo de biomasa empleada como materia prima así como por las tecnologías de proceso empleadas, los productos intermedios y los productos finales obtenidos.

La biorrefinería: concepto y tipos

Comenzaremos por definir qué se entiende por biomasa. Aunque hay varias definiciones del término biomasa es importante definirla en el contexto de su utilización industrial (Kamm *et al.*, 2006): «El término biomasa industrial designa cualquier materia orgánica disponible de forma renovable o recurrente (excluyendo los bosques primarios), incluidos los árboles y cultivos energéticos destinados a un fin determinado, los residuos agrícolas de alimentos y cultivos, las plantas acuáticas, la madera y los residuos de madera, los residuos animales y otros materiales residuales útiles para propósitos industriales (energía, combustibles, productos químicos y materiales) e incluye también los residuos del procesado de piensos y alimentos».

La biomasa, al igual que el petróleo, tiene una composición compleja por lo que su aprovechamiento requiere su separación inicial en una serie de grupos de productos intermedios. El posterior tratamiento y procesado de estos productos intermedios conducirá a toda una gama de productos finales. Esto constituye el principio básico de las biorrefinerías como una extensión del principio de funcionamiento de las refinerías de petróleo (Kamm *et al.*, 2006). Una desventaja de las biorrefinerías frente a las refinerías de petróleo es que se requieren un número relativamente mayor de tecnologías de procesado, algunas de las cuales se encuentran todavía en proceso de desarrollo, en particular, las necesarias para convertir la biomasa de tipo lignocelulósico en carbohidratos y otros productos, lo que exige seguir trabajando en investigación y desarrollo en esta área. Por el contrario, la amplia distribución geográfica, abundancia

y variedad de la biomasa tenderá a reducir los riesgos de disponibilidad en el suministro de materias primas y la volatilidad de precios que caracterizan a la actual economía del petróleo (Dale y Kim, 2006).

El Departamento de Energía de los Estados Unidos (NREL, 2004) ha seleccionado doce moléculas de referencia, que pueden producirse a partir de los azúcares contenidos en la biomasa a través de conversiones biológicas o químicas y que podrían reemplazar a los compuestos intermedios derivados del petróleo en la producción de productos químicos y materiales. Estas moléculas de referencia que pueden representar el futuro de una economía de base biológica son las siguientes: 1,4-diácidos (succínico, fumárico y málico), ácido 2,5-furano dicarboxílico, ácido 3-hidroxiopropiónico, ácido aspártico, ácido glucárico, ácido glutámico, ácido itacónico, ácido levulínico, 3-hidroxi-butirilactona, glicerol, sorbitol y xilitol/arabinitol, a las que se han añadido recientemente los ácidos itacónico y glucárico, 3-hidroxi-butirilactona y 5-hidroxi-metilfurfural (Winstel, 2017).

Las biorrefinerías combinan las tecnologías esenciales para transformar materias primas biológicas en diversos productos intermedios y finales. Se han dado múltiples definiciones del término biorrefinería entre las que cabe destacar la del Laboratorio de Energías Renovables Nacional Americano (NREL): «Una biorrefinería es una instalación que integra procesos y equipos de conversión de biomasa para producir combustibles, energía y productos químicos a partir de biomasa. El concepto de biorrefinería es análogo al de las actuales refinerías de petróleo, que producen múltiples combustibles y productos a partir del petróleo. Las biorrefinerías industriales se han identificado como la ruta más prometedora para la creación de una nueva industria doméstica de base biológica» (Kamm *et al.*, 2006). Kamm y Kamm (2004) han definido tres fases o niveles de desarrollo de las biorrefinerías. El nivel más bajo representado por las biorrefinerías-fase I, que parten de una materia prima de biomasa que se transforma a través de un único proceso para producir un único producto. Un ejemplo de este tipo de biorrefinería, son las plantas de producción de bioetanol a través del proceso de molienda en seco. El siguiente nivel está representado por las biorrefinerías-fase II, que procesan una materia prima para, a través de varios procesos, obtener varios productos principales. Una planta de producción de bioetanol por el proceso de molienda en húmedo sería un ejemplo de este tipo de biorrefinería. Finalmente, el nivel más avanzado con la mayor flexibilidad de operación lo constituyen las biorrefinerías-fase III, que parten de una varias materias primas de biomasa que se transforman a través de varias tecnologías para producir varios productos.

En la actualidad existen varios esquemas de potenciales biorrefinerías industriales a gran escala, que se diferencian fundamentalmente por el tipo de biomasa empleada como materia prima. Cabe destacar la biorrefinería de cultivo completo, que utiliza cereales (centeno, trigo, maíz, etc.) como materia prima, la biorrefinería verde, que utiliza biomasa húmeda natural (alfalfa, trébol, etc.) y la biorrefinería de materiales lignocelulósicos, que procesa biomasa conteniendo celulosa. Entre ellas, la biorrefinería

de materiales lignocelulósicos es la que se perfila con un mayor potencial de éxito, por una parte, porque puede procesar una amplia variedad de materias primas de bajo coste (paja, juncos, madera, desechos de papel, etc.) y, por otra, porque los productos de conversión tienen una buena posición tanto en el mercado de productos petroquímicos tradicionales como en los futuros mercados de bioproductos (Kamm y Kamm, 2004; Fernando *et al.*, 2006; FitzPatrick *et al.*, 2010).

En cuanto a la disponibilidad de biomasa para su procesamiento en biorrefinerías es importante considerar que la biomasa residual constituye una reserva valiosa de materias primas que debe usarse en base a su composición orgánica (Kamm *et al.*, 2006). Europa está produciendo grandes volúmenes de corrientes residuales orgánicas (residuos agrícolas, residuos del procesado de alimento, residuos forestales, residuos orgánicos domésticos, lodos, etc.) algunas de las cuales pueden tener una especial relevancia para su uso en biorrefinerías. La valorización integral de corrientes residuales orgánicas para la producción de productos de química fina, materiales y biocombustibles constituye un nuevo y desafiante reto. Así, ya se han desarrollado algunas rutas de valorización de biorresiduos que incluyen: la valorización integrada de coproductos, residuos y efluentes del procesado de frutas y hortalizas en el marco de la industria alimentaria para la obtención de productos de alto valor como fibras dietéticas, vitaminas y antioxidantes naturales; la producción microbiana de polímeros, tales como los polihidroxialcanoatos, a partir de residuos domésticos y del procesado de alimentos; las biorrefinerías de aguas residuales del procesado de almidón y de la aceituna, en las que pueden producirse diversos productos químicos y biocombustibles (bioetanol, biogás o biohidrógeno); y la biorrefinería de residuos de carácter lignocelulósico obtenidos como subproductos del procesado del maíz y la caña de azúcar para la obtención de almidón y azúcar, y de la madera para tableros, papel, muebles, etc., que pueden ser la fuente a una amplia variedad de productos (Fava *et al.*, 2015).

Estructura de los sistemas agroforestales en España

Los materiales lignocelulósicos están formados por tres componentes químicos primarios o precursores que pueden ser la fuente de una amplia gama de productos químicos: las hemicelulosas, polímeros de azúcares, preferentemente pentosas, la celulosa, un polímero de glucosa, y la lignina, un polímero de tipo fenólico. Cabe destacar la producción de furfural e hidroximetilfurfural a partir de las hemicelulosas y de etanol a partir de la celulosa (Kamm *et al.*, 2006).

El objetivo de la biorrefinería de materiales lignocelulósicos es, por tanto, el fraccionamiento de la biomasa lignocelulósica en sus precursores (celulosa, hemicelulosas y lignina) y el posterior procesado de los mismos para la obtención de diversos productos finales. El fraccionamiento es la etapa clave ya que condiciona en gran medida el rendimiento y eficacia de los posteriores tratamientos de cada una de

las fracciones separadas. Por tanto, es fundamental desarrollar pretratamientos técnica y económicamente viables para la separación efectiva de los tres componentes y, si es posible, que sean aplicables a una amplia variedad de materias primas (García *et al.*, 2014; FitzPatrick *et al.*, 2010).

Se han propuesto una amplia variedad de procesos para el pretratamiento de materiales lignocelulósicos, que incluyen procesos de tipo físico (trituration mecánica, pirólisis, extrusión), físico-químico (explosión por vapor, explosión por CO₂, explosión de fibra por amoníaco), químico (pretratamientos con álcalis, ácidos o líquidos iónicos, ozonólisis, procesos organosolv) o biológico (pretratamientos con hongos) (Sun y Cheng, 2002; Alvira *et al.*, 2010). Uno de los principales objetivos planteados ha sido la producción de etanol a partir de la fracción celulósica, lo que requiere la hidrólisis de la celulosa a azúcares reductores fermentables y su posterior fermentación a etanol. El etanol así producido, llamado etanol de segunda generación, representa una interesante alternativa al actualmente producido de forma comercial a partir de los azúcares extraídos de la caña de azúcar y de diversos cereales (maíz, sorgo, etc.), no sólo por el menor coste de las materias primas sino también por no haber competencia con los cultivos alimentarios, que es a día de hoy la principal limitación del etanol de primera generación.

La separación de la lignina y las hemicelulosas, la reducción de la cristalinidad de la celulosa así como el aumento de la porosidad de los materiales serán los objetivos a conseguir con el pretratamiento con el fin de favorecer la hidrólisis de la celulosa (Sun y Cheng, 2002). El éxito del pretratamiento depende en gran medida de las condiciones aplicadas pero también de modo significativo de la composición de la materia prima y de su resistencia al tratamiento. Así, la biomasa leñosa (por ej. cultivos forestales, podas de árboles frutales, etc.) además de diferentes propiedades físicas (mayor fortaleza estructural, mayor densidad, etc.) presenta un mayor contenido en lignina que la no leñosa (paja, hierba, etc.) lo que la hace más resistente a la digestión enzimática y microbiana (García *et al.*, 2014).

En los últimos años, el interés por no utilizar materias primas en conflicto con el suministro de alimentos unido a la necesidad de preservación de los bosques han convertido en objetivo estratégico el uso materiales lignocelulósicos alternativos para la fabricación de combustibles y productos químicos. Entre ellos, cabe destacar los cultivos energéticos, tanto de tipo leñoso (*Paulownia*, sauce, álamo) como no leñoso (*Miscanthus*, *Pennisetum*), los residuos agrícolas, también de tipo leñoso y no leñoso, tales como ramas y podas de árboles frutales, tallos de diferentes cultivos, residuos de la fabricación de aceite de oliva, vino, procesado de nueces, etc., y los residuos forestales procedentes del mantenimiento de los bosques así como del procesado de productos de madera en la industria forestal (García *et al.*, 2014). En este contexto, es necesario tener en cuenta que la viabilidad y sostenibilidad de la biorrefinería va a estar condicionada en parte por la disponibilidad de las materias primas. Teniendo en cuenta que muchas de las previamente indicadas son residuos agrícolas o industriales estacionales va a

ser fundamental estudiar aspectos relativos a la recolección, homogeneización y estabilización de los materiales con el fin de aumentar su tiempo de vida, así como flexibilizar el funcionamiento de las biorrefinerías en cuanto a variedad de materiales y procesos de tratamiento.

La biorrefinería forestal integrada

La producción de pasta de celulosa a partir de diferentes tipos de biomasa vegetal se lleva a cabo a partir del diversos procesos entre los cuales uno de los más significativos, particularmente a nivel de España, es el proceso kraft. En el proceso kraft solamente del 42-44% de la biomasa se transforma en pasta de celulosa mientras que el resto (principalmente lignina y hemicelulosas), se disuelve en el licor negro que se quema con el fin de recuperar los reactivos no consumidos y producir energía para el proceso. En particular, las hemicelulosas tienen un poder calorífico considerablemente menor que el de la lignina por lo que su empleo como combustible representa un uso antieconómico de una potencial materia prima. Las dos fracciones, lignina y hemicelulosas, podrían ser mejor aprovechadas transformándolas en productos de mercado tales como biocombustibles, gas de síntesis o productos químicos. Así, la transformación de las plantas de producción de pasta de celulosa en lo que se denominan biorrefinerías forestales integradas, a través de la implementación en las mismas de unidades de biorrefinería, representa una excelente oportunidad para producir, además de pasta de celulosa otros co-productos y con ello aumentar los ingresos y la rentabilidad de la planta (Huang *et al.*, 2008; Huang *et al.*, 2010; Moshkelani *et al.*, 2013).

Se han propuesto diversas opciones de unidades de biorrefinería para ser integradas en el proceso kraft tales como la pre-extracción de productos químicos con valor añadido (hemicelulosas y antioxidantes), la recuperación de la lignina presente en el licor negro y la gasificación de los residuos de madera generados en el proceso de producción para producir gas de síntesis, que puede ser empleado como fuente de combustibles, productos químicos y energía (Huang *et al.*, 2008; Marinova *et al.*, 2009; Moshkelani *et al.*, 2013).

Las hemicelulosas, que representan entre 20-35% de la composición de la madera, pueden ser extraídas antes de la fabricación de la pasta y transformadas en polímeros, combustibles o productos químicos. La atención se ha centrado preferentemente en la producción de dos productos: el etanol como biocombustible, un producto que se produce en grandes volúmenes pero de bajo beneficio y el furfural, materia prima intermedia para la síntesis de otros productos, que se produce en pequeños volúmenes pero con un alto beneficio (Moshkelani *et al.*, 2013). La extracción de hemicelulosas también podría combinarse con la extracción de compuestos de carácter antioxidante fenólicos o polifenólicos, que podrían emplearse como aditivos alimentarios de bajo coste (Huang *et al.*, 2008).

Se han investigado un elevado número de métodos de pretratamiento para la extracción de las hemicelulosas de la madera que incluyen, pretratamientos con ácido diluido, extracción con agua caliente, extracción alcalina, extracción basada en la explosión por vapor, pretratamientos con vapor con adición de catalizadores, extracción con disolventes como el etanol, etc. Sin embargo, hay que tener en cuenta que el pretratamiento seleccionado puede suponer una barrera para el éxito de la biorrefinería forestal integrada. El reto es conseguir una extracción significativa de hemicelulosas sin afectar negativamente al rendimiento y calidad de la pasta de celulosa obtenida (Marinova *et al.*, 2009). En este sentido, Huang *et al.* (2010) han propuesto la extracción alcalina con NaOH como un pretratamiento efectivo y compatible con el proceso kraft para la extracción de las hemicelulosas, manteniendo la calidad de la pasta de celulosa en los niveles deseados. Por otra parte, Mao *et al.* (2008) han implementado un proceso de extracción de hemicelulosas «casi neutro» en una planta kraft con el objetivo de producir etanol y ácido acético. La extracción de hemicelulosas se realiza con licor verde, compuesto principalmente por Na_2CO_3 y Na_2S , y se consigue mantener el rendimiento y resistencia de la pasta kraft obtenida. No obstante, los cambios producidos en el balance de energía del proceso hacen que el éxito de la biorrefinería integrada pase por su optimización energética (Marinova *et al.*, 2009).

La madera contiene entre un 19 y un 35% de lignina dependiendo de la especie. Sin embargo, sólo se aprovecha aproximadamente el 2% de los 50 millones de t/año de ligninas producidas en la industria de la pasta de celulosa y papel, aproximadamente 1.000.000 de t/año de lignosulfonatos procedentes de la fabricación de pasta al sulfito y menos de 100.000 t/año de lignina kraft. La lignina, por su estructura química, puede transformarse en diversos productos químicos aromáticos y materiales. Sin embargo, en la actualidad, se utiliza mayoritariamente para la producción de energía para la propia planta o, la que se comercializa, se destina bien a productos de bajo valor (por ej. los lignosulfonatos principalmente en aplicaciones de dispersión y unión) o a segmentos de mercado muy limitados (por ej. dispersantes de alta calidad a partir de lignina kraft modificada) (Gosselink *et al.*, 2004). Por tanto, es imprescindible trabajar en investigación y desarrollo para aumentar el uso de la lignina y, en particular, en aplicaciones de alto valor añadido de interés en el mercado.

La mayor parte de los estudios sobre biorrefinerías integradas han ido encaminados a la producción de etanol o de gas de síntesis. Pero un aspecto clave de una biorrefinería integrada es su capacidad para ser autosuficiente energéticamente y minimizar su impacto mediomambiental. En este sentido se ha introducido el concepto de biorrefinería forestal integrada verde que integraría varias unidades de biorrefinería con el fin de eliminar totalmente el uso combustibles fósiles, y reducir al mínimo la demanda de energía y agua de proceso, así como los efluentes y las emisiones de gases de efecto invernadero. Un ejemplo de este tipo de biorrefinería sería la integración de una planta de producción de pasta de celulosa con una biorrefinería para la fabricación de un producto con valor añadido, una planta de gasificación de madera para la producción

de gas de síntesis y una planta de poligeneración para satisfacer los requerimientos de energía adicionales. Rafione *et al.* (2014) han propuesto una metodología para desarrollar una biorrefinería forestal integrada verde, viable técnica y económicamente, a partir de una planta de producción de pasta de celulosa existente, que sería el reto a conseguir en el futuro para las actuales plantas.

Conclusiones. Horizonte 2050

En la búsqueda de un crecimiento económico sostenible, las biorrefinerías han surgido como una potencial alternativa a las refinerías de petróleo en las que se emplean diferentes tipos de biomasa para la producción de combustibles, productos químicos y materiales. Teniendo como objetivo el cambio hacia una economía circular que persigue luchar contra el cambio climático a través del uso eficiente de los recursos, se promueve la explotación de materias primas que no entren en competencia con los cultivos alimentarios, especialmente residuos agrícolas, forestales o industriales, preferentemente de carácter lignocelulósico. El reto es desarrollar biorrefinerías energéticamente eficientes, en las que se produzcan productos ambientalmente aceptables a través de procesos con cero residuos, que sustituyan progresivamente a los actualmente producidos a partir del petróleo. Este reto se extiende a las actuales plantas de producción de pasta de celulosa a través de su conversión en biorrefinerías forestales integradas. La consecución de estos retos supone trabajar en investigación y desarrollo en diferentes áreas que incluyen, la identificación de posibles recursos de biomasa, su caracterización y establecimiento de sus potenciales usos, la mejora en la gestión de estos recursos en cuanto a recolección, estabilización y distribución, la optimización de los procesos en cuanto a las tecnologías empleadas así como en términos de consumos de energía, agua y aprovechamiento de la materia prima y el desarrollo de nuevos productos.

En cuanto a objetivos marcados a nivel de la Unión Europea relativos a la sustitución de materias primas no renovables por biomasa, sí que se han establecido retos en las áreas de energía y combustibles para el transporte pero no en cuanto a la fabricación de productos químicos. Así, la Directiva 2009/28/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 23 de abril de 2009 estableció que: «Cada Estado miembro velará por que la cuota de energía procedente de fuentes renovables en todos los tipos de transporte en 2020 sea como mínimo equivalente al 10% de su consumo final de energía en el transporte». Posteriormente, la Comisión Europea (2012) publicó la siguiente modificación promoviendo la fabricación de biocombustibles de segunda generación: «Se circunscribirá al 5% el uso de biocombustibles fabricados a partir de cultivos alimentarios con el fin de alcanzar el objetivo de 10% de energía renovable fijado por la Directiva sobre las energías renovables. Con ello se pretende fomentar el desarrollo de biocombustibles alternativos, conocidos como biocombustibles de segunda generación, a partir de materia prima no alimentaria, como desechos o paja,

que emitan muchos menos gases de efecto invernadero que los combustibles fósiles y no interfieran directamente en la producción mundial de alimentos». Por último, señalar que la Comisión Europea ha establecido una hoja de ruta hacia una economía baja en carbono en la que se marca como objetivo que en 2050 la Unión Europea deberá haber reducido sus emisiones de gases de efecto invernadero un 80% en relación con los niveles de 1990 exclusivamente a través de reducciones internas y, para conseguirlo, tendrá que lograr una reducción del 40% en 2030 y del 60% en 2040. Esto supondrá tomar medidas en todos los sectores principalmente responsables de las emisiones en Europa que incluyen producción de electricidad, industria, transporte, edificios, construcción y agricultura (Comisión Europea, 2018).

Bibliografía

- Alvira, P., Tomás-Pejó, E., Ballesteros, M. y Negro, M.J. (2010). Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A review. *Bioresource Technology*, 101, 4851–4861.
- DIRECTIVA 2009/28/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 23 de abril de 2009. Boletín Oficial de la Unión Europea, L140, de 5 de Junio de 2009, pp. 16 a 61.
- Comisión Europea. (2018). Una economía baja en carbono para 2050. Recuperado de https://ec.europa.eu/clima/policies/strategies/2050_es. (31 de enero de 2018).
- Comisión Europea. (2012). Nueva propuesta de la Comisión para reducir los efectos de la producción de biocombustibles en el clima. Recuperado de http://europa.eu/rapid/press-release_IP-12-1112_es.htm. (31 de enero de 2018).
- Dale, B.E. y Kim, S. (2006). Biomass refining global impact-The biobased economy of the 21th century. En B. Kamm, P.R. Gruber y M. Kamm (Eds.), *Biorefineries-Industrial Processes and Products. Status Quo and Future Directions*. Vol. 1 (pp. 41-66). Weinheim, Germany: Wiley-VCH.
- Fava, F., Totaro, G., Diels, L., Reis, M., Duarte, J., Beserra Carioca, O., Poggi-Varaldo, H.M. y Sommer Ferreira, B. (2015). Biowaste and biorefinery in Europe: opportunities and research & development needs. *New Biotechnology*, 32, 100-108.
- Fernando, S., Adhikari, S., Chandrapal, C. y Murali, N. (2006). Biorefineries: Current Status, Challenges, and Future Direction. *Energy & Fuels*, 20, 1727-1737.
- FitzPatrick, M., Champagne, P., Cunningham, M.F. y Whitney, R.A. (2010). A biorefinery processing perspective: Treatment of lignocellulosic materials for the production of value-added products. *Bioresource Technology*, 101, 8915–8922.

- García, A., González Ariols, M. y Labidi, J. (2014). Evaluation of different lignocellulosic raw materials as potential alternative feedstocks in biorefinery processes. *Industrial Crops and Products*, 53, 102-110.
- Gosselink, R.J.A., de Jong, E., Guran, B. y Abächerli, A. (2004). Co-ordination network for lignin-standardisation, production and applications adapted to market requirements (EUROLIGNIN). *Industrial Crops and Products*, 20, 121-129.
- Huang, H.J., Ramaswamy, S., Wafa, W., Tschirner, U. y Ramarao, B.V (2008). A review of separation technologies in current and future biorefineries. *Separation and Purification Technology*, 62, 1-21.
- Huang, H.J., Ramaswamy, S., Wafa, W., Al-Dajani, W.W. y Tschirner, U. (2010). Process modeling and analysis of pulp mill-based integrated biorefinery with hemicellulose pre-extraction for ethanol production: A comparative study. *Bioresource Technology*, 101, 624-631.
- Kamm, B. y Kamm, M. (2004). Principles of biorefineries. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 64, 137-145.
- Kamm, B., Kamm, M., Gruber, P.R. y Kromus S. (2006). Biorefinery systems-An overview. En B. Kamm, P.R. Gruber y M. Kamm (Eds.), *Biorefineries-Industrial Processes and Products. Status Quo and Future Directions. Vol. 1* (pp. 3-40). Weinheim, Germany: Wiley-VCH.
- Mao, H., Genco, J.M., Yoon, S.-H., van Heiningen, A. y Pendse, H. (2008). Technical economic evaluation of a hardwood biorefinery using the «near-neutral» hemicellulosepre-extraction process. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 2, 177-185.
- Marinova, M., Mateos-Espejel, E., Jemaa, N. y Paris, J. (2009). Addressing the increased energy demand of a Kraft mill biorefinery: The hemicellulose extraction case. *Chemical Engineering Research and Design*, 87, 1269-1275.
- Moshkelani, M., Marinova, M. y Jean Paris, M.P. (2013). The forest biorefinery and its implementation in the pulp and paper industry: Energy overview. *Applied Thermal Engineering*, 50, 1427-1436.
- NREL (2004) Top Value Added Chemicals from Biomass. Volume I—Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas. Recuperado de <https://www.nrel.gov/docs/fy04osti/35523.pdf>. (22 de enero de 2018).
- Rafione, T., Marinova, M., Montastruc, L. y Paris, J. (2014) The Green Integrated Forest Biorefinery: An innovative concept for the pulp and paper mills. *Applied Thermal Engineering*, 73, 74-81.

Sun, Y. y Cheng, J. (2002) Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresource Technology*, 83, 1–11.

Winstel, L. (2017). Top Value Added Chemicals: The Biobased Economy 12 Years. Green Chemistry: The Nexus Blog. Recuperado de <https://communities.acs.org/community/science/sustainability/green-chemistry-nexus-blog/blog/2017/03/16/top-value-added-chemicals-the-biobased-economy-12-years-later>. (22 de enero de 2018).

ieee.es
Instituto Español de Estudios Estratégicos

The logo for the Instituto Español de Estudios Estratégicos (IEEE) is displayed within a rounded rectangular border. It features the text 'ieee.es' in a bold, lowercase sans-serif font, where 'ieee' is black and '.es' is blue. Below this, the full name 'Instituto Español de Estudios Estratégicos' is written in a smaller, black, uppercase sans-serif font.

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

The logo of the Universidad de Santiago de Compostela (USC) is a blue square. The letters 'USC' are in large white font. To the right, the university's name is written in smaller white uppercase letters: 'UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA'.

 **CESEG**
CENTRO DE ESTUDOS DE SEGURIDADE

The logo for the Centro de Estudios de Seguridad (CESEG) is contained within a rectangular border. It features the coat of arms of the University of Santiago de Compostela on the left, which includes a cross, a lion, and stars. To the right, the acronym 'CESEG' is in large blue font, with 'CENTRO DE ESTUDOS DE SEGURIDADE' in smaller blue font below it.