

LOS BIOCOMBUSTIBLES: ANÁLISIS DE LOS CULTIVOS ENERGÉTICOS Y LA BIOMASA LIGNOCELULOSICA

Sucre Cando Pacheco¹, Ricardo Fernández Arguelles², Kerling Cando Garcés³

¹⁻³Universidad de Guayaquil

¹sucre.candop@ug.edu.ec, ²ricardo.fernandeza@ug.edu.ec, ³kerling.candog@ug.edu.ec

Resumen: Esta investigación presenta una alternativa viable y sostenible de los biocombustibles frente a los combustibles fósiles, se analizan las materias primas para su elaboración y la discusión de cultivos energéticos como la caña de azúcar y el maíz destinados a este fin, en lugar de su fundamento primario que es la alimentación de seres humanos; y, como la biomasa que es una fuente permanente y renovable de energía con emisiones de dióxido de carbono (CO₂), que en su balance presenta emisiones casi neutras, junto al metano (CH₄), forman un proceso conocido como el ciclo del carbono, la utilización de los tejidos vegetales de la biomasa lignocelulosa, la más abundante en el planeta, la forma de destruir el entramado de microfibras y aprovechar eficientemente la celulosa, la hemicelulosa y la parte más fuerte que es la lignina, responsable de la estructura y resistencia de las plantas para captar energía solar y los procesos fotosintéticos, los métodos de fermentación de azúcar con la caña y almidón con el maíz, para obtener etanol; y, los métodos de conversión de la biomasa lignocelulosa con la celulosa a glucosa y a compuestos químicos como el etanol, butanol y otros derivados, aplicando las ventajas de los procesos de tratamiento químico como la hidrólisis ácida o alcalina frente a los tratamientos biológicos, que presentan una menor degradación de la lignina y la hemicelulosa, es alentador descubrir que hay variedad de métodos de diferente eficiencia que se pueden utilizar en diferentes materiales vegetativos, dependiendo de los cultivos de cada país en función de su producción, en el caso de Ecuador banano y flores, y de sus desechos orgánicos, cuyos residuos se pueden utilizar en la obtención de biocombustibles y derivados.

Palabras Clave: Celulosa, hemicelulosa, lignina, cultivos energéticos.

I. INTRODUCCION

La crisis energética de los combustibles fósiles, ha provocado que los países productores y los consumidores moderados de petróleo busquen distintas alternativas para producir energía renovable, en este contexto, países como Estados Unidos de Norteamérica y Brasil han marcado la pauta en la producción de biocombustibles, seguido por los países Europeos, Asiáticos y en general por estados que cada vez que suben los precios del petróleo ven diezadas sus economías. Con los riesgos de la explotación de los combustibles fósiles y con la disminución

de estas reservas, el mundo ha puesto su mirada en alternativas renovables que sustituyan este recurso energético [14]. Toda materia prima que contenga hidratos de carbono en forma de azúcares, almidón o celulosa sirve para la producción de etanol, los cultivos energéticos poseen una biomasa exclusiva para transformarse en biocombustibles, así tenemos la materia azucarada y la amilácea; la biomasa lignocelulosa procede de la mayor cantidad de residuos de cultivos de origen vegetal, es un tejido vegetal cuyas células tienen lignificadas o protegidas sus paredes. El principal cultivo energético de biomasa azucarada es la caña de azúcar, utilizada

por Brasil, otros países en menor cuantía utilizan remolacha, sorgo azucarado, mostos y diversas frutas. En cambio el cultivo energético preferentemente utilizado por Los Estados Unidos, es el maíz, para obtener biomasa amilácea, este almidón también se consigue de la fermentación de cebada, malta, trigo, avena, centeno y de tubérculos en general. 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 madera, los rangos más comúnmente encontrados son: Celulosa 38-

50 %; Hemicelulosa: 23-32 % y Lignina: 15-25 % [15]. En general, esta nano-estructura de una microfibrilla nos permite observar su composición celular.

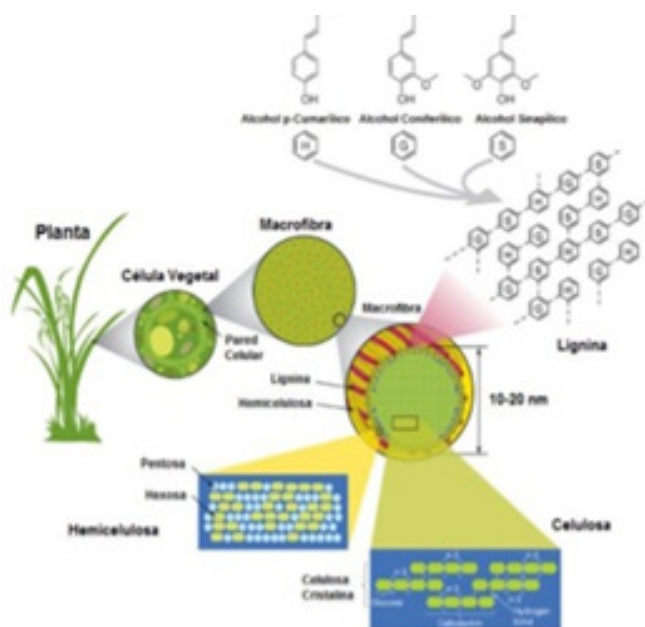


Figura 1: Composición nano estructural de la célula vegetal [25].

La biomasa lignocelulósica es una alternativa para convertir en biocombustible los residuos orgánicos vegetales rurales y urbanos, como maderas, bagazo de caña de azúcar, residuos de fábricas de papel, residuos de paja de trigo, en general residuos agrícolas y de toda materia prima que contenga celulosa y hemicelulosa [11].

En países como Ecuador que exporta banano se pueden utilizar los desechos de este cultivo, lo importante es utilizar subproductos que no tienen valor agregado, o fomentar la siembra de cultivos energéticos en zonas no agrícolas. El problema principal son

los costos de transformación de esta biomasa lignocelulósica en biocombustibles, por lo tanto es necesario revisar los diferentes procesos físicos como la fragmentación mecánica y pirólisis; los tratamientos químicos como la hidrólisis ácida, la alcalina y los organosolventes y los tratamientos biológicos [18]. En el caso de los cultivos energéticos, el problema es de orden social y ético, se estima que más de la sexta parte de la población mundial pasa hambre, el trasladar materia prima agraria básica en la alimentación para la producción de biocombustibles, crea escasez de alimentos, aumento de los costos e incremento de la causa de la pobreza y la desnutrición, sobre todo, en los países en vía de desarrollo [28].

Entre los cultivos bioenergéticos más usados para la producción de etanol la caña de azúcar es

la materia prima más utilizada en países tropicales tales como Brasil e India. En Norte América y Europa el etanol carburante se obtiene del almidón presente en el maíz y los cereales [30]. El proceso de obtención de etanol a partir de caña de azúcar comprende la extracción del jugo de caña (rico en azúcares) y su acondicionamiento para hacerlo más asimilable por las levaduras durante la fermentación. El producto resultante de la fermentación a través de ciertas operaciones debe dar como resultado el etanol para su posterior utilización como aditivo oxigenante. Para el proceso de obtención de etanol a partir de maíz es necesario hidrolizar las cadenas de amilosa y amilopectina presentes en el almidón en azúcares apropiados para la fermentación. La degradación del almidón se lleva a cabo por procesos enzimáticos después de una etapa de gelatinización donde se solubiliza el almidón con el fin de hacerlo más accesible a las amilasas. El jarabe de glucosa resultante es el punto de partida para la fermentación alcohólica donde se obtiene una solución acuosa de etanol que debe ser enviada a la etapa de recuperación de producto, tal como en el caso de la caña de azúcar. Adicionalmente, el uso de combustibles fósiles ha traído como consecuencia una masiva emisión de gases contaminantes, dióxido y monóxido de carbono, los cuales han sido asociados al llamado efecto invernadero [19].

Las mayores emisiones de CO₂, se producen en el sector de generación eléctrica y en el sector del transporte, entre las dos representaron casi los dos tercios de las emisiones mundiales en el año 2012 [26].

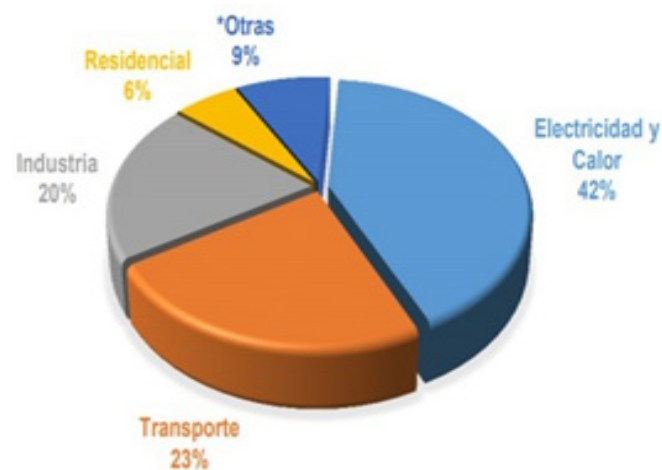


Figura 2: Emisiones mundiales de CO₂ por sectores [26].

II. TRABAJOS RELACIONADOS

La producción de etanol de maíz es una tecnología establecida, pero es una fuente básica de alimentación mundial [14], la búsqueda de una alternativa renovable debe lograrse mediante el uso de materiales lignocelulósicos para producir etanol, debido a ser abundantes y relativamente baratos. Aunque los procesos son costosos en la actualidad, los avances en la biotecnología deben conllevar a una disminución sustancial del costo de conversión de estos materiales a etanol. La posibilidad de producir etanol de biomasa de bajo costo debe ser la clave para que el etanol sea competitivo al compararlo con la gasolina [9].

El uso de biomasa celulósica en la producción de etanol ha sido beneficioso ambientalmente. La aplicación a gran escala de bioetanol como un combustible de transportación puede contribuir sustancialmente a la reducción de la emisión de CO₂ y otras emisiones (SO₂ y NO₂) desde receptores de transporte. El etanol celulósico puede reducir el efecto invernadero [24]. El interés por el uso de materiales lignocelulósicos como materia prima en procesos de transformación por microorganismos es importante desde hace varias décadas. Entre las razones fundamentales se tienen que: La materia lignocelulósica es el producto agroindustrial de mayor abundancia, es una fuente de materia prima renovable, por constituir una parte estructural en el reino vegetal [16]. Los materiales lignocelulósicos son menos costosos que los materiales convencionalmente utilizados para producir etanol [13], con sus tres mayores constituyentes las más importantes a partir de la biomasa lignocelulósica son la celulosa (35 al 50 % del peso seco del material) y la hemicelulosa (15 al 30 % del peso seco del material) [7], la celulosa proporciona la glucosa que se descompone en etanol, butanol, ácidos y disolventes; la hemicelulosa en xilosa, resinas, productos químicos y nylon; y, la lignina como fuente de combustible sólido, adhesivos o inmunoadyuvantes [23].

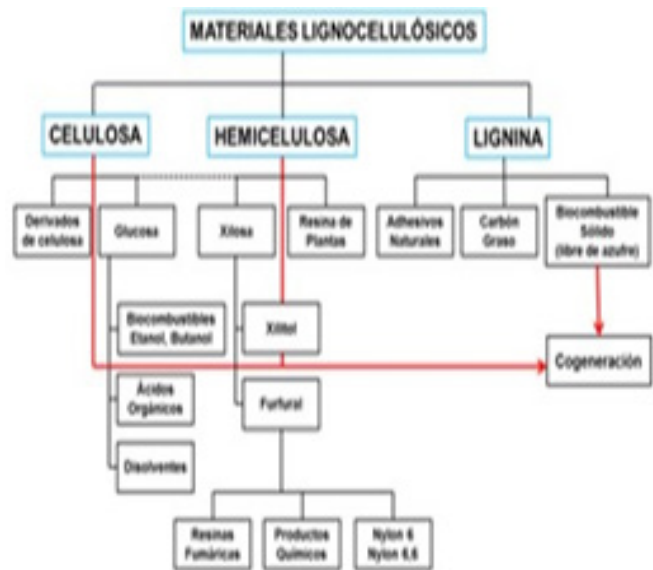


Figura 3: Productos y derivados de los materiales lignocelulósicos [8].

Entre los materiales lignocelulósicos más utilizados o estudiados para la obtención de etanol se hallan los residuales agrícolas y forestales. Entre los residuos agrícolas, se encuentran los de la industria azucarera, siendo el bagazo de la caña de azúcar, el material más utilizado y estudiado debido a que es un residuo abundante, renovable y de bajo costo. La paja de caña de azúcar está en fase de estudios previos para determinar su factibilidad [10]. En la industria del maíz molido se reportan estudios con la fibra de maíz que representa una fuente renovable que está disponible en cantidades significativas y debe servir potencialmente como una materia prima para la producción de alcohol grado combustible [6].

II.1. Fragmentación Mecánica

La mayor parte de la biomasa lignocelulósica requiere de un tratamiento mecánico previo para reducir el tamaño. Existen varios métodos de fraccionamiento de la biomasa, se considera más eficaz la molienda que utiliza el molino de bolas; la irradiación (se pueden utilizar rayos gamma, haz de electrones, radiaciones de microondas, etc) y la extrusión. Todos ellos mejoran los resultados obtenidos en la hidrólisis no solo por la reducción del tamaño de partícula sino porque se mejoran las características de transferencia de masa. En estos procesos, la energía requerida es mayor que el contenido energético teórico disponible en la biomasa. Estos métodos son caros y es probable que no se utilicen a gran escala [18].

II.II.Pirólisis

La pirólisis se lleva a cabo en ausencia de aire y a temperaturas superiores a los 300 °C [17], durante el calentamiento de la biomasa se forman gases, líquido y residuos calcinados en diferentes proporciones dependiendo del sistema de pirólisis que se utilice. La hemicelulosa se descompone entre 250 y 400°C, la celulosa requiere temperaturas un poco más altas entre 310-430°C y la lignina se descompone entre 300-530°C. A temperaturas aún más altas, se produce una ruptura de los enlaces C-C y CH, dando lugar a C₂-4 oxigenados y productos de

gasificación como: CO, CO₂, H₂ y CH₄. [5].

II.III.Tratamientos Químicos

Los tratamientos químicos que más se utilizan son: la ozonólisis; hidrólisis ácida; hidrólisis alcalina y procesos con disolventes orgánicos.

II.III.I.Ozonólisis

Es un tratamiento químico con ozono que reduce el contenido de lignina en los materiales lignocelulósicos. La degradación se limita principalmente a la lignina. La hemicelulosa queda afectada ligeramente pero la celulosa no le afecta. Estos procesos se llevan a cabo a temperatura y presión ambiente, este proceso es muy caro [27].

II.III.II.Hidrólisis Ácida

Es bien sabido que la hidrólisis ácida de biomasa lignocelulósica puede resultar una mejora en la obtención de azúcares fermentables. Ácidos tales como H₃PO₄, H₂SO₄ y HCl se han utilizado para el tratamiento de materiales lignocelulósicos. Las condiciones de concentración y temperatura son variables [22]. De este proceso, se obtiene una fracción líquida, rica en azúcares fermentables y una fracción sólida compuesta principalmente de celulosa y lignina. El tratamiento ácido, es eficiente en la disolución de la hemicelulosa, en especial el xilano. Sin embargo, este método, no resulta efectivo para la eliminación de la lignina. Aunque son poderosos agentes para hidrólisis de la celulosa, estos ácidos concentrados son tóxicos, corrosivos y peligrosos, y por lo tanto requieren de procesos resistentes a la corrosión, lo que provoca un encarecimiento de costes [17].

II.III.III.Hidrólisis Alcalina

El tratamiento alcalino es capaz de separar tan-

la hemicelulosa como la lignina, sin tener grandes efectos sobre los demás componentes [65]. Los reactivos más utilizados son NaOH, NH₃, CaO y Ca(OH)₂, y a diferencia de los tratamientos ácidos, no necesitan temperaturas tan altas, aunque si por lo general, necesitan tiempos más prolongados

de reacción, además no degradan tanto los azúcares [1]. El uso de un álcali provoca la degradación del éster y cadenas laterales alterando la estructura de la lignina. De esta manera se provoca una pérdida de la cristalinidad de la celulosa y solvatación parcial de la hemicelulosa [4]. Sin embargo, este tratamiento tiene como desventaja, que algunas bases se convierten a sus sales no pudiendo recuperarlas y algunas de estas sales pueden quedar incorporadas en la biomasa en el proceso del tratamiento [2].

II.III.IV.Organosolv

Los métodos de tratamiento “organosolv” están diseñados para fraccionar la madera en sus principales componentes. La lignina y hemicelulosa se despolimerizan y se recuperan como sólidos secos, mientras que la fracción fibrosa de la celulosa se convierte en una disolución acuosa concentrada de glucosa que se obtiene por medio de la hidrólisis enzimática [29].

II.III.V.Tratamientos Biológicos

En este tipo de tratamientos se utilizan diferentes tipos de hongos y bacterias para reducir la cristalinidad de la biomasa lignocelulósica y facilitar los procesos de conversión a productos finales para los biocombustibles. El tratamiento de la biomasa con microorganismos se muestra como una técnica prometedora, ya que cuenta con varias ventajas: no necesita de reactivos químicos que comprometan el medio ambiente, bajo costo energético, y en general sus mecanismos así como sus condiciones de trabajo son amigables al medio ambiente. Los microorganismos más utilizados son los hongos, que según su mecanismo de degradación de la biomasa lenñosa se pueden identificar como, hongos de pudrición blanca, parda o blanda. Los dos últimos tienen comprobada acción en la celulosa; sin embargo, solo los hongos de pudrición blanca tienen capacidad de degradar la lignina [17].

III.PROPUUESTA

De acuerdo a los trabajos que se han revisado, es conveniente realizar diferentes tipos de experimentaciones, debido que de acuerdo a la

ubicación geográfica cada país, sobre todo de Latinoamérica tiene diferentes residuos orgánicos como excedentes de sus exportaciones agrícolas, es necesario poner énfasis en los costos de producción y en su rendimiento, se propone la hidrólisis ácida de biomasa lignocelulosa y la hidrólisis ácida de la biomasa en líquidos iónicos.

III.I.Hidrólisis ácida de biomasa lignocelulosa

La biomasa lignocelulosa, que viene de la parte estructural de las plantas, pueden ser hidrolizada para producir componentes químicos que a su vez pueden ser utilizados como fuentes renovables de carbono para producir biocombustibles y compuestos químicos. Se ha estimado que la biomasa lignocelulosa está compuesta principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina. La ruptura de estos da lugar a la formación de compuestos químicos que pueden ser utilizados para la producción de biocombustibles y compuestos químicos. La celulosa es un polímero de glucosa que puede ser despolimerizado a través de hidrólisis en monómeros, estos se pueden utilizar en una biorrefinería de azúcares para producir combustibles con alta densidad de energía y productos químicos [3]. El enfoque conceptual para despolimerizar celulosa en monómeros de azúcar es similar a la seguida durante décadas en las refinerías de petróleo convencionales para producir combustibles y productos químicos. Por lo tanto, se cree que, en el futuro, diferentes plataformas de biorrefinería (termoquímica, líquidos y/o bioquímica) puede suministrar biocombustibles renovables y productos bioquímicos para sustituir, al menos en parte, a los obtenidos a partir de recursos fósiles. El desarrollo de los biocombustibles de segunda y tercera generación solo será posible mediante el uso eficiente de la biomasa lignocelulosa y las microalgas para la producción de biocombustibles a gran escala, estas fuentes de biomasa no compiten de forma directa con la producción de alimentos como es el caso de algunos biocombustibles de primera generación hecho de maíz, caña de azúcar y soya [20]. La manera más simple para hidrolizar químicamente la celulosa en glucosa

es mediante la utilización de un catalizador ácido. La hidrólisis de la celulosa catalizada químicamente ha visto varios períodos de renacimiento y de vez en cuando se ha combinado con etapas de fermentación biocatalíticas para convertir

azúcares en compuestos químicos secundarios [not set up for use with LaTeXSee the input package documentation for explanation. Your command was ignored.Type I command; return; to replace it with another command,or return; to continue without it.ki2011synthesis?],una ventaja de este proceso sobre la hidrólisis enzimática es su alto velocidad de hidrólisis. Sin embargo, dependiendo de las condiciones de reacción, la glucosa se pueden transformar en otras moléculas más pequeñas, disminuyendo así el rendimiento [12]. Además, algunos productos de degradación de la glucosa, actúan como los inhibidores frente a transformaciones biológicas de los azúcares obtenidos, como puede ser una etapa de fermentación para obtener etanol.

III.II.La hidrólisis ácida de la biomasa en líquidos iónicos

La disolución de la celulosa o la biomasa lignocelulosa en líquidos iónicos facilita de una forma extraordinaria la hidrólisis de los biopolímeros (celulosa y hemicelulosa) debido a la eliminación de las barreras de protección. Sin embargo, cuando se trabaja con biomasa lignocelulosa, uno de los obstáculos más importantes es la necesidad de separar la lignina, que está presente como una cubierta protectora en las células de las plantas y hace que la celulosa y la hemicelulosa sean resistentes a la hidrólisis enzimática. Esta es una de las razones por las que se suelen llevar a cabo procedimientos de tratamiento previos a la hidrólisis ácida, como la disolución en líquidos iónicos, para romper el marco estructural de las plantas y despolimerizar la biomasa lignocelulosa [21].

IV. CONCLUSIONES

*La transformación de residuos de biomasa lignocelulosa a biocombustible como el etanol es una alternativa sostenible y sustentable.

*Los métodos de transformación y conversión físicos, químicos y biológicos de biomasa a biocombustibles son viables y accesibles sin importar la ubicación geográfica.

*El descubrimiento de nuevas tecnologías permiten una mayor eficiencia en los procesos de producción de biocombustibles a menor costo.

*Las variedades de caña de azúcar y maíz, por ser las que más se utilizan para la obtención del etanol, deben ser sembradas y cosechadas en suelos no agrarios, bajo ciertos incentivos tributarios.

*Los subproductos o desechos de los cultivos

de exportación deben servir de biomasa lignocelulósica aplicando incentivos gubernamentales para emprendedores biotecnológicos.

*Se debe profundizar en la investigación biológica en conjunto con la bioquímica de la hidrólisis ácida, alcalina y en líquidos iónicos.

V. REFERENCIAS

- [1] Alvira, P., Toma's-Pejo', E., Ballesteros, M., and Negro, M. Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: a review. *Bioresource technology* 101, 13 (2010), 4851–4861.
- [2] Balat, M. Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: a review. *Energy conversion and management* 52, 2 (2011), 858–875.
- [3] Brandt, A., Grävsvik, J., Hallett, J. P., and Welton, T. Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids. *Green chemistry* 15, 3 (2013), 550–583.
- [4] Brodeur, G., Yau, E., Badal, K., Collier, J., Ramachandran, K., and Ramakrishnan, S. Chemical and physicochemical pretreatment of lignocellulosic biomass: a review. *Enzyme research 2011* (2011).
- [5] Bulushev, D. A., and Ross, J. R. Catalysis for conversion of biomass to fuels via pyrolysis and gasification: a review. *Catalysis Today* 171, 1 (2011), 1–13.
- [6] Bura, R., Mansfield, S. D., Saddler, J. N., and Bothast, R. J. SO₂-catalyzed steam explosion of corn fiber for ethanol production. In *Biotechnology for Fuels and Chemicals*. Springer, 2002, pp. 59–72.
- [7] Davis, G. Costs and benefits of a biomass-to-ethanol production industry in California.
- [8] de la Rosa, S. M. Hidrólisis ácida de celulosa y biomasa lignocelulósica asistida con líquidos iónicos.
- [9] DiPardo, J. Outlook for biomass ethanol production and demand. Available online at: <http://www.ethanol-gec.org/information/briefing/6.pdf>. (Accessed July 2007) (2000).
- [10] Ferretti, L., Moriya, R., and Gonçalves, A. Use of new alcohol-production residue: ethanol/water pulping of sugarcane straw. In *5o Simposio Internacional de Produção de Alcoholes y Levaduras*, Campos de Jordao, Sao Paulo, Brasil (2005).
- [11] Fregoso-Madueno, J. N., Goche-Teñles, J. R., Rutiaga-Quinones, J. G., González-Laredo, R. F., Bocanegra-Salazar, M., and Chávez-Simental, J. A. Usos alternativos de los desechos de la industria del aserrío. *Revista Chapingo serie ciencias forestales y del ambiente* 23, 2 (2017), 243–260.
- [12] Geboers, J. A., VandeVyver, S., Ooms, R., de Beeck, B. O., Jacobs, P. A., and Sels, B. F. Chemocatalytic conversion of cellulose: opportunities, advances and pitfalls. *Catalysis Science & Technology* 1, 5 (2011), 714–726.
- [13] Gong, C., Cao, N., Du, J., and Tsao, G. Ethanol production from renewable resources. In *Recent progress in bioconversion of lignocellulosics*. Springer, 1999, pp. 207–241.
- [14] Gray, K. A., et al. Cellulosic ethanol-state of the technology. *International Sugar Journal* 109, 1299 (2007), 145–151.
- [15] Hubbard, W., Biles, L., Mayfield, C., and Ashton, S. Sustainable forestry for bioenergy and bio-based products: trainers curriculum notebook. southern forest research partnership. Inc., Athens, Georgia (2007).
- [16] Jiménez Arenas, B., et al. Evaluación de estrategias combinadas para la producción sostenible de biocombustibles líquidos.
- [17] Kumar, P., Barrett, D. M., Delwiche, M. J., and Stroeve, P. Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production. *Industrial & engineering chemistry research* 48, 8 (2009), 3713–3729.
- [18] Menon, V., and Rao, M. Trends in bioconversion of lignocellulose: biofuels, platform chemicals & biorefinery concept. *Progress in Energy and Combustion Science* 38, 4 (2012), 522–550.
- [19] Mercer, J. H. West antarctic ice sheet and CO₂ greenhouse effect: a threat of disaster. *Nature* 271, 5643 (1978), 321.
- [20] Morales-de la Rosa, S., and Campos-Martin, J. Catalytic processes and catalyst development in biorefining. In *Advances in Biorefineries*. Elsevier, 2014, pp. 152–198.
- [21] Morales-de la Rosa, S., Campos-Martin, J. M., and Fierro, J. L. High glucose yields from the hydrolysis of cellulose dissolved in ionic liquids. *Chemical Engineering Journal* 181 (2012), 538–541.
- [22] Morales-de la Rosa, S., Campos-Martin, J. M., and Fierro, J. L. Optimization of the process of chemical hydrolysis of cellulose to glucose. *Cellulose* 21, 4 (2014), 2397–2407.
- [23] Ramírez Triana, C. A., et al. Production of biofuels for transport in Colombia: An assessment through sustainability tools.
- [24] Reith, J., Den Uil, H., Van Veen, H., De Laat, W., Niessen, J., De Jong, E., Elbersen, H., Weusthuis,

- R., Van Dijken, J., and van Raamsdonk, L. Co-production of bio-ethanol, electricity and heat from biomass residues. In Proceedings of the 12th European Conference on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, 17- 21 June 2002, Amsterdam, The Netherlands. (2002), pp. 1118–1123.
- [25]Rubin, E. M. Genomics of cellulosic biofuels. *Nature* 454, 7206 (2008), 841.
- [26]Statistics, I. Co2 emissions from fuelcombustion-highlights. IEA,Paris <http://www.iea.org/co2highlights/co2highlights.pdf>. Cited July (2011).
- [27]Sun, Y., and Cheng, J. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresource technology* 83, 1 (2002), 1–11.
- [28]Tio Saralegui, C. El reto energético y su impacto sobre el sector agrario. *Papeles de Economía Española*, 117 (2008), 258–269.
- [29]Viell, J., Harwardt, A., Seiler, J., and Marquardt, W. Is biomass fractionation by organosolv-like processes economically viable? a conceptual design study. *Bioresource technology* 150 (2013), 89–97.
- [30]Wheals, A. E., Basso, L. C., Alves, D. M., and Amorim, H. V. Fuel ethanol after 25 years. *Trends in biotechnology* 17, 12 (1999), 482–487.