

Lignina obtenida de residuos agrícolas como biocombustible de tercera generación

Ricardo Torres Ramos¹, Gisela Montero Alpírez², Mary Triny Beleño Cabarcas³, Lydia Toscano Palomar⁴ y Laura Janet Pérez Pelayo⁵

Resumen

El bioetanol lignocelulósico es uno de los biocarburantes de segunda generación más estudiado en la actualidad. Su producción requiere la eliminación total o parcial de la lignina presente en el material vegetal. Esta lignina puede ser aprovechada para la generación de energía térmica y eléctrica, ayudando a disminuir los costos que implica el abastecimiento energético a partir de biomasa. Lo anterior resulta importante para Baja California, México, dada las grandes cantidades de material lignocelulósico generado en sus cultivos agrícolas. En 2013, se generaron 527,103 t de paja de trigo y 98,004 t de vara de algodón. Para el desarrollo de esta investigación se aisló y cuantificó el contenido de lignina Klason en dichos residuos (ASTM D1106). Después, se determinó el poder calorífico superior (PCS) (ASTM E711) y se realizó el análisis próximo (ASTM E870). Finalmente, se evaluó el potencial energético de ambas ligninas como biocombustible de la región. Como resultados, se encontró que en 2013, se disponían de 92,519 t de lignina de paja de trigo y 18,135 t de lignina de vara de algodón, cuyos PCS fueron 22.99 MJ/kg y 24.99 MJ/kg, respectivamente. El potencial energético fue 2,573 TJ, equivalente a la energía obtenida de 78,951 t de carbón antracita ó 102,953 t de carbón lignito. Según el análisis próximo esta lignina puede ser usada en procesos eficientes de conversión, como gasificación o co-combustión con carbones sub-bituminosos; convirtiéndola en un importante recurso energético de tercera generación para la región.

Palabras clave: bioetanol, paja de trigo, vara de algodón, poder calorífico y análisis próximo.

1 Instituto de Ingeniería - Estudiante de postgrado, Universidad Autónoma de Baja California, México.

2 Instituto de Ingeniería - Docente investigadora, Universidad Autónoma de Baja California, México.

3 Instituto de Ingeniería - Estudiante de postgrado, Universidad Autónoma de Baja California, México.

4 Departameneto de Química - Docente Investigadora, Instituto Tecnológico de Mexicali, México.

5 Instituto de ingeniería - Estudiante de postgrado, Universidad Autónoma de Baja California, México.

Abstract

The lignocellulosic bioethanol is one of the second generation biofuels most studied today. Its production requires partial or total removal of the lignin presents in the plant material. This lignin can be harnessed to generate thermal energy and electricity, helping to reduce the costs of energy supply from biomass. This is important for Baja California, Mexico, given the large amounts of lignocellulosic material generated in their crops. In 2013, it was generated 527,103 t of wheat straw and 98,004 t of cotton stalk. For the development of this research was isolated and quantified the Klason lignin contained in such waste (ASTM D1106). After it was determined the gross calorific value (HHV) (ASTM E711) and was performed the proximate analysis (ASTM E870). Finally, the energy potential of both lignins as biofuel in the region was assessed. As a result, it was found that in 2013, were disposed 92.519 t of wheat straw lignin and 18.135 t lignin cotton stalk, whose HHV were 22.99 MJ / kg and 24.99 MJ / kg, respectively. The energy potential was 2,573 TJ, equivalent to the energy obtained from 78.951 t of anthracite coal or lignite coal 102.953 t. According to the proximate analysis this lignin can be used in efficient conversion processes such as gasification or co-firing with sub-bituminous coals; this makes to lignin an important third generation energy resource for the region.

Keywords: bioethanol, wheat straw, cotton stalk, calorific value and proximate analysis.

Introducción

Los biocombustibles de segunda y tercera generación constituyen una importante oportunidad en la búsqueda de soluciones energéticas que no afecten el medio ambiente y no pongan en peligro la seguridad alimentaria de los humanos y/o animales. Estos biocombustibles a diferencia de los biocombustibles de primera generación, son producidos a partir de materias primas que no son fuentes alimenticias. Las materias primas más estudiada para producir biocarburantes de segunda generación (bioetanol), son los residuos agrícolas lignocelulósicos: paja de trigo, paja de arroz, bagazo de caña de azúcar, tallo de algodón, tallo de maíz (Wheals, Basso, Alves & Amorim, 1999; Serrano, Marín, Gonzalo & Labidi, 2012). Aunque estos materiales suelen ser abundantes y de bajo costo, las tecnologías empleadas en la producción de bioetanol no son en la actualidad una alternativa energética real, debido a los altos costos que presentan algunas etapas del proceso, entre ellas el pre-tratamiento de la biomasa. Esta etapa constituye un tercio de los costos totales de producción y sigue siendo una de las barreras principales que impiden el éxito comercial del bioetanol (McAloon, Taylor, Yee, Ibsen & Wooley, 2000; Shi, Sharma-Shivappa, Chinn & Howell, 2009).

Una forma de contribuir en la disminución de los costos de producción de bioetanol, es maximizando el uso de todos los componentes de la biomasa lignocelulósica (Huber, Iborra & Corma, 2006; Nakagame, Chandra, Kadla & Saddler, 2011). El pretratamiento en la biomasa busca separar la lignina del resto de componentes estructurales (celulosa y hemicelulosa) (Shi et al. 2009; Binod et al. 2012; Watkins, Nuruddin, Hosur, Tcherbi-Narteh & Jeelani, 2014). Puesto, que la lignina afecta la eficiencia del proceso tanto en la hidrólisis de la celulosa y hemicelulosa, como en la fermentación de azúcares (Chang & Holtzapple, 2000; Dong et al. 2011). Por tanto, la producción de etanol a partir de materiales lignocelulósicos implica la generación de grandes cantidades de lignina como subproducto. Esta lignina posee propiedades energéticas similares a las de combustibles sólidos como el carbón mineral. Sus características fisicoquímicas denotadas por el análisis próximo, análisis elemental, análisis de estabilidad térmica y poder calorífico, pueden ser aprovechadas para la producción de energía térmica y/o eléctrica (Cotana et al. 2014). De esta forma, la lignina se convierte en un biocombustible de tercera generación que promueve el uso integral de los residuos agrícolas y disminuye los costos de operación que implica el abasteciendo energético a partir de biomasa, lo cual mejora la competitividad de esta fuente de energía renovable especialmente en regiones agrícolas (Buranov & Mazza, 2008).

La lignina es un polímero aromático de estructura tridimensional, compleja, ramificada y amorfa. Formada principalmente por tres unidades de fenilpropano:

siringil-propano (3,5-dimetoxi-4-hidroxifenilpropano), guaiacil-propano (4-hidroxi-3-metoxifenilpropano) y 4-hidroxifenilpropano, resultantes de la polimerización enzimática de los alcoholes sinapílico, coniferílico, y p-cumarílico, respectivamente (Higuchi, 1990; Monteil-Rivera, Phuong, Ye, Halasz & Hawari, 2013). Las unidades monoméricas que conforman la lignina (Figura 1) se encuentran unidas generalmente por enlaces carbono-carbono y enlaces tipo éter, en proporciones que varían entre especies vegetales (Berlin & Balakshin, 2014).

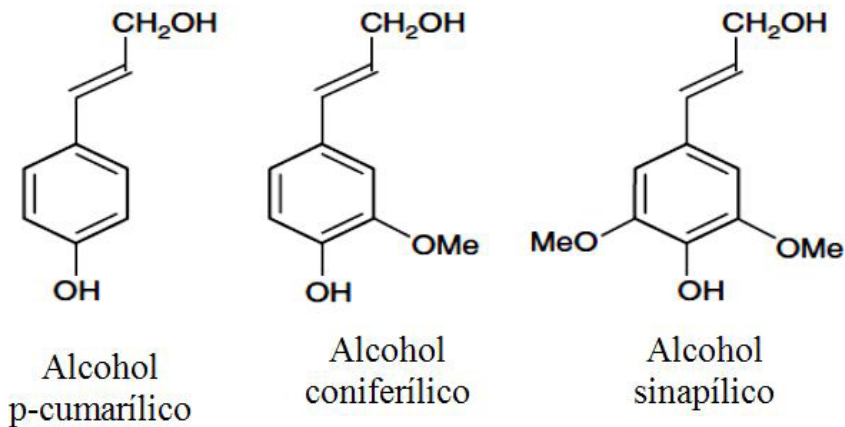
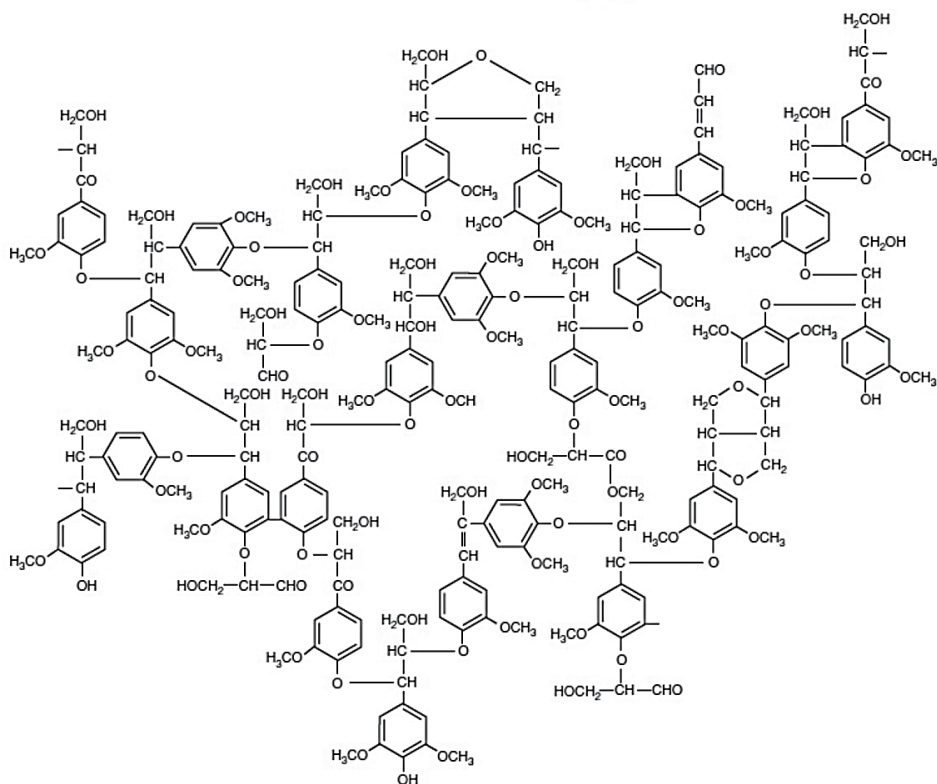


Figura 1. Unidades monoméricas de la lignina (Brinchi, Cotana, Fortunati & Kenny, 2013).

Una estructura aproximada de la lignina de paja de trigo se muestra en la Figura 2. No es posible dar una estructura exacta debido a que la composición química de la lignina se ve fuertemente afectada por el proceso de aislamiento empleado. Diferentes métodos que implican procesos mecánicos y/o químicos, han sido propuestos como mecanismo para el aislamiento de lignina en materia vegetal. Dichos métodos se pueden distribuir en dos grandes grupos. 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 requieren la disolución de la lignina, dejando como residuos insolubles a la celulosa y la hemicelulosa, seguido de la recuperación de lignina a partir de la fase líquida. En la Tabla 1, se enlistan algunos métodos para la extracción de lignina (Sifontes & Domine, 2013; Obst & Kirk, 1988).

Tabla 1. Métodos para el aislamiento de lignina.

Nombre	Metodología
Lignina de madera molida (MWL)	Extracción acuosa con dioxano de la madera finamente molida
Lignina enzimática de madera molida (MWEL)	Residuo que queda después de la hidrólisis de los carbohidratos de la madera finamente molida
Lignina enzimática celulasa (CEL)	Fracción soluble resultante de la MWEL
Lignina nativa de Braun	Extracto etanólico de madera residual (tamaño de partículas tipo aserrín)
Ligninas tipo Kraft y tipo sulfito	Disolución química de lignina a elevadas temperaturas y presiones
Lignina tipo soda	Disolución en medio alcalino de fibras no madereras tales como, paja, bagazo de caña, etc.
Lignina Klason	Insoluble, residuos condensados después de la hidrólisis de polisacáridos con ácido sulfúrico

**Figura 2.** Estructura de la lignina de paja de trigo (Brinchi et al. 2013).

Baja California, es uno de los estados más importantes de México, en cuanto a la generación de material lignocelulósico derivado de residuos agrícolas. Las extensas áreas destinadas a cultivos de trigo y algodón proporcionan al estado un gran potencial para el desarrollo de las energías renovables, como la producción de bioetanol lignocelulósico. En 2013 se cultivaron 90,180 ha de trigo y 22,173 ha de algodón (SIAP, 2014), dando lugar a la generación de aproximadamente 527,103 t de paja de trigo y 98,004 t de vara de algodón, considerando un índice de generación de residuo 7.2 t/ha y 4.42 t/ha para cultivos de trigo y algodón, respectivamente (INIFAP, 2008; Gemtos & Tsiricoglou, 1999). Teniendo en cuenta que la lignina es después de la celulosa, el segundo polímero más abundante en la biomasa vegetal, las grandes cantidades de residuo agrícola-vegetal generado en el estado de Baja California se traducen finalmente en grandes cantidades de lignina disponible y que actualmente es subutilizada.

El objetivo de esta investigación fue aislar y cuantificar el contenido de lignina Klason en paja de trigo del género *Triticum aestivum* L y en vara de algodón del género *Gossypium hirsutum* L, cultivada en el estado de Baja California, mediante la metodología propuesta en la norma ASTM D1106. Además, se realizó una serie de análisis fisicoquímicos al material aislado, para determinar sus propiedades como biocombustibles, entre ellos se determinó el poder calorífico superior (PCS), de acuerdo a la norma ASTM E711 y se realizó el análisis próximo, que abarca la determinación del contenido de materia volátil (MV), carbono fijo (CF) y cenizas (Cen), según los procedimientos establecidos en la norma ASTM E870. Finalmente, se evaluó el potencial energético de la lignina como biocombustible de la región.

Metodología

La determinación del contenido de lignina requiere que el material vegetal se encuentre libre de humedad y libre de extraíbles totales (extraíbles en solvente orgánico y agua caliente). A continuación se describen los análisis realizados según el orden en que se llevaron a cabo. Todas las determinaciones se realizaron por triplicado.

a. Preparación de la muestra

Se recolectaron 200 g de muestra (paja de trigo y vara de algodón) en un campo agrícola del estado de Baja California. Ambas muestras fueron molidas finamente en un molino de cuchillas GRINDOMIX GM 300 de la marca Retsch, y tamizadas en un tamiz N° 35.

b. Humedad

Se agregó 1 g de muestra en un crisol de porcelana previamente seco y de peso conocido. El crisol se llevó al horno durante 8 h a 105°C. El porcentaje de humedad se determinó por la pérdida de peso en la muestra, de acuerdo con la norma ASTM E871.

c. Extraíbles totales

La determinación del porcentaje de extraíbles en solvente orgánico se llevó a cabo según la metodología de la TAPPI T264. Mientras el porcentaje de extraíbles en agua caliente se realizó de acuerdo a la TAPPI 207. La suma de ambos porcentajes se reporta como extraíbles totales.

d. Porcentaje de lignina

En un vaso de precipitado de 50 mL se pesó 1 g de muestra seca y libre de extraíbles en cetona y agua caliente. Luego, se agregaron 15 mL de H₂SO₄ al 72%, a 13°C de temperatura y se agitó vigorosamente durante 1 minuto. Enseguida, se dejó reposar durante 2 h, con agitación frecuente a una temperatura de 19°C. La mezcla resultante se trasvasó a un matraz Erlenmeyer de 1 L, y se diluyó la concentración del ácido a 3% adicionando 560 mL de agua destilada. La mezcla se llevó a ebullición durante 4 h con un condensador de reflujo. Trascorrido el período indicado, la mezcla en el Erlenmeyer se dejó enfriar hasta que el material insoluble decantó. Posteriormente, se filtró al vacío utilizando papel filtro N° 3, el cual fue secado previamente a 105°C. El precipitado se lavó con 500 mL de agua caliente hasta quedar libre de ácido. El papel filtro y su contenido se secaron en un horno durante 4 h a 105°C. Después, se retiró el papel filtro del horno y se dejó enfriar dentro de un desecador por tres horas. Tras alcanzar peso constante, se pesó el papel filtro y se determinó el contenido de lignina, según la Ecuación 1, de la metodología ASTM D1106.

Donde, A = peso del
 B = peso del
 C = peso de la muestra libre de extractos secada al horno (g).

$$\% \text{ Lignina} = \frac{A - B}{C} \times 100 \quad \text{Ecuación 1}$$

el filtro (g).

e. Poder calorífico superior

El experimento se llevó a cabo en una bomba calorimétrica marca IKA C2000, de acuerdo a la metodología propuesta en la ASTM 711. Se empleó el método isoperibólico y la cubeta de agua del calorímetro se trabajó a una temperatura de 25°C.

f. Análisis próximo de la lignina

Las diferentes determinaciones que abarca el análisis próximo se realizaron de acuerdo a las metodologías propuestas en la norma ASTM E870: el contenido de MV, según ASTM E872; el contenido de Cen, según ASTM E830 y el contenido de CF se calculó por diferencia.

g. Potencial energético de 2013

Para calcular el potencial energético del año 2013, primero se restó el porcentaje de humedad y extraíbles totales a los kg de paja de trigo y vara de algodón generada en el ciclo agrícola de 2013, el resultado se multiplicó por el correspondiente porcentaje de lignina y se obtuvo como resultado la cantidad de lignina disponible en 2013. El potencial energético fue calculado multiplicando la lignina disponible por el PCS expresado en MJ/kg.

Análisis y discusión de resultados

Se encontró que la paja de trigo analizada contenía 8.88% de humedad y 25.91% de material extraíble, este residuo presentó como parte de sus componentes estructurales 20.81% de lignina. Restando el porcentaje de humedad y extraíbles totales, a las toneladas de residuo generado en 2013, se calcula que alrededor de 92,519 t de lignina estaban potencialmente disponibles. El poder calorífico superior de esta lignina fue 22.91 MJ/kg. Por tanto, el potencial energético derivado de la lignina de paja de trigo fue igual a 2,120 TJ, este potencial es equivalente a la energía que se obtendrían de 65,045 t de carbón antracita o 84,819 t de carbón lignito. Los resultados experimentales se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Lignina en paja de trigo y sus características fisicoquímicas, en base seca y libre de extraíbles.

Muestra	En paja de trigo			En lignina aislada			
	Humedad	Extraíbles	Lignina	MV	CF	Cen	PCS
	(% w/w)			(% w/w)			(MJ/kg)
1	8.6721	25.5593	20.5575	69.8032	27.0972	2.1074	22.8924
2	8.9582	25.9891	20.9717	69.0136	27.0594	2.2538	22.8752
3	8.8813	26.2096	20.9015	68.6391	28.4713	2.5109	22.9908
Promedio	8.8372	25.9193	20.8102	69.1519	27.5426	2.2907	22.9194
D.S.	0.1480	0.3694	0.2216	0.5942	0.8044	0.2042	0.0623

Los porcentaje de humedad y extraíbles totales en vara de algodón fueron 6.28% y 11.57%, respectivamente. El porcentaje de lignina encontrado en este residuo fue 22.33%, este valor es mayor al porcentaje en paja de trigo, al igual que el poder calorífico superior a 24.99 MJ/kg. En 2013, la cantidad de lignina generada en el estado de Baja California, provenientes de cultivos de algodón, fue 18,135 t. lo cual proporciona un potencial energético igual a 453 TJ. Dicho potencial se puede comparar con la cantidad de energía que se obtendrían de 13,906 t de carbón antracita o 18,134 t de carbón lignito. En la Tabla 3, se muestran los resultados experimentales.

Tabla 3. Lignina en vara de algodón y sus características fisicoquímicas, en base seca y libre de extraíbles.

Muestra	En vara del algodón			En lignina aislada			
	Humedad	Extraíbles	Lignina	MV	CF	Cen	PCS
	(% w/w)			(% w/w)			(MJ/kg)
1	6.2842	11.5735	22.0221	70.2057	29.1072	0.7074	25.1642
2	6.2696	11.4587	22.3258	70.6088	29.594	0.7538	24.8709
3	6.2916	11.7033	22.6443	69.9412	29.8413	0.8901	24.9611
Promedio	6.28	11.57	22.3307	70.2519	29.5141	0.7837	24.9987
D.S.	0.0112	0.3357	0.3110	0.3361	0.3735	0.0949	0.1502

Los valores obtenidos del porcentaje de materia volátil, cenizas, carbono fijo y PCS en ambas ligninas, están acorde con los valores reportados en la literatura (Blunk, Jenkins & Kadam, 2000; Horst, Behainne, de Andrade Júnior & Kovalski, 2014). En cuanto a los resultados del análisis próximo; el alto contenido de volátiles encontrados en la lignina, revela importantes propiedades térmicas. Este material presenta alta reactividad, su ignición se puede realizar a bajas temperaturas, requiere menos tiempo de permanencia en el hogar, lo cual producen un incremento en la eficiencia del proceso de combustión (Nogués, García-Galindo & Rezeau, 2010).

Cuantificar el contenido de cenizas en un material combustible es importante, puesto que las cenizas disminuyen el poder calorífico y la eficiencia de la combustión. Las ligninas aisladas de los dos materiales, presentaron bajos contenido de cenizas, comparadas con la biomasa fuente. Esto supone la ocurrencia de pocos problemas asociados a las emisiones de polvo, dificultades en el mantenimiento, formación de escoria e incrustaciones en los intercambiadores de calor. Así mismo los bajos contenidos de ceniza facilitan los procesos de molienda y transporte (Suramaythangkoor & Gheewala, 2010).

El carbono fijo hace referencia a la porción del material que se quema lentamente sin formar llama, su valor se relaciona con el tiempo que tarda la oxidación completa

del material. Esto resulta de vital importancia para determinar la velocidad de alimentación al hogar de la caldera. El hecho que la lignina de vara de algodón contenga un mayor porcentaje de carbono fijo comparado con la lignina de paja de trigo, implica una diferencia entre sus poderes calóricos, siendo superior en la lignina de vara de algodón (Nogués et al. 2010).

Debido a las características fisicoquímicas de ambas ligninas, denotadas principalmente por los resultados del análisis próximo y alto PCS, son semejantes a las características fisicoquímicas en los carbones sub-bituminosos, de acuerdo a la norma ASTM D388. Por tanto, es posible la conversión energética de la lignina residual generada en el estado de Baja California a través de sistemas de conversión más eficiente, tales como gasificación o co-combustión con dichos carbones (Suramaythangkoor & Gheewala, 2010). La lignina puede ser peletizada y densificada, para hacer más fácil y económico su transporte aunado a que su disposición final sea en lugares alejados de los campos agrícolas.

Conclusión

Las grandes cantidades de lignina generada en cultivos agrícolas en el estado de Baja California, representan una carga de alimentación energética significativa y es actualmente subutilizada. La suma de la lignina disponible a partir de paja de trigo y vara de algodón suman un total de 110,655 t de lignina, cuyo potencial energético asciende a 2,573 TJ.

Dada la periodicidad en la que se generan los residuos agrícolas, y su alto poder calorífico, la lignina se convierte en un importante recurso energético de tercera generación, para el estado de Baja California. Dicho energético puede ser fácilmente transportado y convertido en energía en sistemas de conversión más eficientes como: la gasificación o co-combustión con carbones sub-bituminosos.

A partir de un mismo residuo lignocelulósico es posible obtener varios productos, lo cual disminuye los costos de operación y adquisición del material, en una planta de producción energética. De esta forma se agrega valor a los residuos agrícolas y promueve el desarrollo económico del sector rural.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad Autónoma de Baja California, al CONACYT y al Instituto de Ingeniería de la UABC, por su apoyo en la realización del presente trabajo.

Referencias

- Berlin, A., & Balakshin, M. (2014). –industrial lignins: analysis, properties, and applications. In V. K. Gupta, M. G. Tuohy, C. P. Kubicek, & J. F. Saddler (Eds.), *Bioenergy Research: Advances and Applications* (pp. 315-336). Elsevier Amsterdam. DOI: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444595614000188>
- Binod, P., Kuttiraja, M., Archana, M., Janu, K. U., Sindhu, R., Sukumaran, R. K., & Pandey, A. (2012). High temperature pretreatment and hydrolysis of cotton stalk for producing sugars for bioethanol production. *Fuel*, 92(1), 340-345. DOI: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236111004558>
- Blunk, S. L., Jenkins, B. M., & Kadam, K. L. (2000). Combustion properties of lignin residue from lignocellulose fermentation. *National Renewable Energy Laboratory*. DOI: http://home.mtholyoke.edu/courses/tmillett/course/geog_304B/4644.pdf
- Brinchi, L., Cotana, F., Fortunati, E., & Kenny, J. M. (2013). Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: technology and applications. *Carbohydrate Polymers*, 94(1), 154-169. DOI: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861713000490>
- Buranov, A. U., & Mazza, G. (2008). Lignin in straw of herbaceous crops. *Industrial crops and products*, 28(3), 237-259. DOI: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669008000630>
- Chang, V. S., & Holtzapple, M. T. (2000). Fundamental factors affecting biomass enzymatic reactivity. In *Twenty-First Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals* (pp. 5-37). Humana Press. DOI: http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4612-1392-5_1
- Cotana, F., Cavalaglio, G., Nicolini, A., Gelosia, M., Coccia, V., Petrozzi, A., & Brinchi, L. (2014). Lignin as co-product of second generation bioethanol production from ligno-cellulosic biomass. *Energy Procedia*, 45, 52-60. DOI: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876610214000083>
- Dong, X., Dong, M., Lu, Y., Turley, A., Jin, T., & Wu, C. (2011). Antimicrobial and antioxidant activities of lignin from residue of corn stover to ethanol production. *Industrial Crops and Products*, 34(3), 1629-1634. DOI: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669011001968>
- Gemtos, T. A., & Tsiricoglou, T. (1999). Harvesting of cotton residue for energy production. *Biomass and Bioenergy*, 16(1), 51-59. DOI: <http://www>

sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953498000658

- Higuchi, T. (1990). Lignin biochemistry: biosynthesis and biodegradation. *Wood Science and Technology*, 24(1), 23-63. DOI: <http://link.springer.com/article/10.1007/BF00225306>
- Horst, D. J., Behainne, J. J. R., de Andrade Júnior, P. P., & Kovaleski, J. L. (2014). An experimental comparison of lignin yield from the Klason and Willstatter extraction methods. *Energy for Sustainable Development*, 23, 78-84. DOI: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0973082614000775>
- Huber, G. W., Iborra, S., & Corma, A. (2006). Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering. *Chemical reviews*, 106(9), 4044-4098. DOI: <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/cr068360d>
- INIFAP. Instituto Nacional de Investigaciones Forestales, Agrícolas y Pecuarias. Estudio estadístico-documental sobre variedades, grupos y calidad de trigo del Valle de Mexicali, 2008. DOI: http://www.oeidrus-bc.gob.mx/oeidrus_bca/biblioteca/Estudios/Agricolas/variedadesTrigo.pdf
- McAloon, A., Taylor, F., Yee, W., Ibsen, K., & Wooley, R. (2000). Determining the cost of producing ethanol from corn starch and lignocellulosic feedstocks. *National Renewable Energy Laboratory Report*. DOI: <http://www.nrel.gov/docs/fy01osti/28893.pdf>
- Monteil-Rivera, F., Phuong, M., Ye, M., Halasz, A., & Hawari, J. (2013). Isolation and characterization of herbaceous lignins for applications in biomaterials. *Industrial Crops and Products*, 41, 356-364. DOI: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669012002518>
- Nakagame, S., Chandra, R. P., Kadla, J. F., & Saddler, J. N. (2011). Enhancing the enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomass by increasing the carboxylic acid content of the associated lignin. *Biotechnology and bioengineering*, 108(3), 538-548. DOI: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/bit.22981/full>
- Nogués, F. S., García-Galindo, D., & Rezeau, A. (2010). *Energía de la Biomasa (volumen I)*. Universidad de Zaragoza.
- Obst, J. R., & Kirk, T. K. (1988). Isolation of lignin. *Methods Enzymol*, 161(3). DOI: http://www.fpl.fs.fed.us/products/publications/specific_publication.php?posting_id=18916
- Serrano, L., Marín, F., Gonzalo, A., & Labidi, J. (2012). Integral use of pepper stems. *Industrial Crops and Products*, 40, 110-115. DOI: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669012001446>

- Shi, J., Sharma-Shivappa, R. R., Chinn, M., & Howell, N. (2009). Effect of microbial pretreatment on enzymatic hydrolysis and fermentation of cotton stalks for ethanol production. *Biomass and bioenergy*, 33(1), 88-96. DOI: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953408001049>
- SIAP. Cierre de la producción agrícola por estado. Servicio de Información Alimentaria y Pesquera. Retrieved from: <http://www.siap.gob.mx>. 20/12/2014
- Sifontes, M. C., & Domine, M. E. (2013). Lignina, estructura y aplicaciones: métodos de despolimerización para la obtención de derivados aromáticos de interés industrial. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 4(4), 15-46. DOI: <http://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=4710101>
- Suramaythangkoor, T., & Gheewala, S. H. (2010). Potential alternatives of heat and power technology application using rice straw in Thailand. *Applied Energy*, 87(1), 128-133. DOI: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261909002566>
- Watkins, D., Nuruddin, M., Hosur, M., Tcherbi-Narteh, A., & Jeelani, S. (2014). Extraction and characterization of lignin from different biomass resources. *Journal of Materials Research and Technology*, 4(1), 26-32. DOI: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2238785414000982>
- Wheals, A. E., Basso, L. C., Alves, D. M., & Amorim, H. V. (1999). Fuel ethanol after 25 years. *Trends in biotechnology*, 17(12), 482-487. DOI: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016779999013840>

