

APROVECHAMIENTO INTEGRAL DE LOS MATERIALES LIGNOCELULÓSICOS

A. Alvarez–Castillo^{1*}, R. Salgado–Delgado¹, E. García–Hernández¹, M.M. Domínguez–Domínguez¹, J.M. Granados–Baeza¹, A. Aguirre–Cruz², Roselis Carmona–García³, A. Morales–Cepeda⁴, P. J. Herrera–Franco⁵, A. Licea–Claverie⁶, A.M. Mendoza–Martínez⁴

- 1) Instituto Tecnológico de Zacatepec, División de Estudios de Posgrado e Investigación, Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica y Ciencias Básicas. Calzada Tecnológico No. 27 Zacatepec Morelos, C.P. 62780, nuabli@yahoo.com.mx
- 2) Universidad del Papaloapan. Instituto de Biotecnología. Circuito Central #200, colonia, Parque Industrial, C. P. 68301, Tuxtepec, Oax., México. México.
- 3) Instituto Tecnológico de Tuxtepec. División de estudios de posgrado e Investigación, Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica. Calzada Dr. Víctor Bravo Ahuja S/N, Col. 5 de Mayo 27, C.P. 68360. Tuxtepec, Oax., México.
- 4) Instituto Tecnológico de Ciudad Madero. División de Estudios de Posgrado e Investigación. Juventino Rosas y Jesús Urueta s/n Col. Los Mangos, Cd. Madero, Tamaulipas, México, C. P. 89440
- 5) Instituto Tecnológico de Tijuana, Centro de Graduados e Investigación, A.P. 1166, (22000) Tijuana, Baja California, México
- 6) Centro de Investigación Científica de Yucatá (CICY). Unidad de Materiales, Calle 43 #130, Col. Chuburná de Hidalgo, (97200) Mérida, Yucatán, México

Recibido: Enero 2012; Aceptado: Junio 2012

RESUMEN

Estamos en una época crucial en el desarrollo futuro de la humanidad enmarcada en un contexto integral sobre protección ambiental. Este interés del ser humano se debe a varios factores, entre los que podemos destacar son, las nuevas tendencias en sustentabilidad, a la nueva era de la nanotecnología y a las crisis petroleras de las últimas décadas. Estos factores han generado otra visión en las tendencias para el aprovechamiento de los recursos naturales. De estos recursos naturales los materiales lignocelulósicos juegan un papel muy importante debido a la enorme disponibilidad de este subproducto y a las diferentes fuentes agroindustriales que lo generan. Además, debido al inminente agotamiento de los recursos petrolíferos en el mundo, es necesario encontrar tecnologías novedosas utilizando recursos renovables, por ejemplo, biomasa lignocelulósica. Por lo que la presente comunicación trata, desde la perspectiva del primer autor, las nuevas tendencias en el aprovechamiento integral de los materiales lignocelulósicos, que pueden representar grandes oportunidades de negocio en el futuro cercano. (1) Obtención de fibras de carbón a partir de la lignina, (2) Obtención de whiskeres de celulosa a partir de la celulosa, (3) Obtención de bioetanol utilizando la celulosa y hemicelulosa, y (4) desarrollo de biomateriales. Todos ellos obtenidos a partir de los residuos lignocelulósicos.

Palabras clave: Celulosa, Hemicelulosa, Lignina, bagazo de caña.

ABSTRACT

We are in a crucial stage in developing the future of human race, framed in an integral context of environmental protection. This interest of the human being is due to various factors, among them, the new tendencies in sustainability, the new era of nanotechnologies and the oil crisis in last decades. These factors have generated another vision in the tendencies in making the most of natural resources. From these natural resources, lignocellulose materials play an important role due to their enormous availability of this byproduct and the different agro-industrial sources that generate them. Besides, due to the imminent depletion of oil resources, it is necessary to find novel technologies using renewable resources, i.e. lignocellulose biomass. Accordingly, the present communication, from the perspective of the first author, deals with taking advantages of lignocellulose materials integrally that can represent a great business opportunity in the near future: (1) Obtaining of Carbon Fibers from lignin; (2) Obtaining of cellulose whiskers from cellulose; (3) Obtaining of Bioethanol from cellulose and hemicellulose, and (4) Developing of biomaterials. All of them obtaining from lignocellulose materials

Keywords: Cellulose, Hemicellulose, Lignin, sugar cane bagasse.

1. INTRODUCCIÓN

La lignocelulosa es el principal componente de la pared celular de las plantas, esta biomasa producida por la fotosíntesis es la fuente de carbono renovable más prometedora para solucionar los problemas actuales de energía y materias primas.

Los combustibles fósiles representan arriba del 80% del abastecimiento energético total en el mundo [1]. Pero actualmente, el mundo está en crisis de materias primas, particularmente hablando, el sector energético se desenvuelve en la explotación de recursos no renovables y por lo tanto finitos. Por lo que es necesaria la búsqueda y utilización de nuevas fuentes de recursos y productos químicos, es aquí donde la biomasa y en particular la biomasa lignocelulósica, se revela como una fuente de energía renovable y generación de químicos, muy prometedora, en el mundo [2].

Por otro lado, la producción mundial de la biomasa se estima sea de 146 billones de toneladas métricas que comprende en su mayoría el crecimiento de plantas silvestres[3] y 10 a 50 billones en base seca [4], además en la misma referencia se describe que la biomasa esta en cuarto lugar como fuente de energía y proporciona el 14% de la energía que el mundo necesita.

De los principales componentes de los materiales lignocelulósicos, La celulosa es uno de los biopolímeros más abundantes en la naturaleza y su biosíntesis, química y su estructura aun permanecen activos como campo de investigación [5]. Tal es el caso que en las últimas décadas ha habido un creciente interés por desarrollar proyectos sostenibles basados en la química verde, lo que ha conducido a la generación de materiales celulósicos novedosos [6] y materiales compuestos [7,8] que incluyen materiales celulósicos [9] y whiskeres de celulosa [10], así como también, la generación de energía por medio de la obtención del bioetanol [11], bioaceites [12] o el uso integral del material lignocelulósico [4]. Además, después de la celulosa, la lignina es la segunda fuente renovable más abundante que existe en la naturaleza y es por esta razón que se han desarrollado usos alternativos para aprovechar este subproducto agroindustrial, tal como la generación de fibras de carbón para la industria de los materiales compuestos [13–19].

Finalmente, en la referencia 4 menciona textualmente lo siguiente: “para valorizar de forma integral la biomasa lignocelulósica es la aplicación de tratamientos de hidrólisis que permiten obtener etanol (biocombustible o bioetanol) susceptible de uso como combustible para vehículos de transporte y otros subproductos valorizables como lignina, hemicelulosas y celulosas”.

Por lo que, en la presente comunicación se comentará las tendencias mundiales en el aprovechamiento integral de los recursos lignocelulósicos y los desarrollos realizados dentro del grupo de trabajo del *Instituto Tecnológico de Zacatepec* en el desarrollo de materiales lignocelulósicos.

2. Usos de los componentes de los residuos lignocelulósicos.

2.1. Usos de la Lignina. La lignina puede considerarse una red polimérica tridimensional al azar formada por unidades de fenilpropano unidas entre sí en diferentes posiciones. No se ha podido, por las razones anteriores, definir cual es la estructura exacta de la lignina, pero lo que sí parece evidente, de todas las estructuras propuestas para las ligninas, es el gran contenido de núcleos aromáticos. Después de la celulosa, la lignina es la segunda fuente renovable más abundante que existe en la naturaleza. Este compuesto consiste de una gran variedad de enlaces C–C y C–O, que caracteriza las propiedades biológicas, químicas y físicas de la lignina y sus interacciones moleculares con otros constituyentes celulares, tal como la celulosa y la hemicelulosa [20].

Además, las industrias papeleras en sus molinos queman aproximadamente 85.000 Mg/día de lignina en licor negro para proporcionar la energía para su funcionamiento [21]. Además, ya seca la lignina es vendida a la industria química para ser utilizada como reactivo para productos poliméricos.

Por otro lado, en la degradación controlada de lignina de desechos lignocelulósicos se generan compuestos aromáticos que pueden ser utilizados como materia prima [22]. Por ejemplo, la producción de vanilina, fenilpropanodisustituídos en las posiciones 3y 4 y tri sustituidos en 3,2,5, feniletano y fenilmetano. Pero en la misma referencia se concluye que a esas fechas no se tenía mucho éxito en la extracción de compuestos químicos a partir de lignina de los residuos agroindustriales.

Una de las alternativas que se han propuesto en las últimas décadas para aprovechar la lignina es la generación de carbón o fibras de carbón para la industria de los materiales reforzados. Al respecto, se ha estudiado la grafitización catalítica de lignina proveniente de maderas fina tratada con ácido acético, utilizando acetato de níquel (II), como catalizador, con la finalidad de obtener carbono altamente cristalino [23] con estructura turbostática. Donde, a pesar de la adición del catalizador, su moldeabilidad es una de las buenas propiedades que preserva este tipo de materiales, en donde el tamaño del cristal aumenta con la cantidad del catalizador utilizado. Teniendo esto en cuenta, se han obtenido fibras de carbón y fibras de carbón activado a partir de maderas finas (duras) y maderas blandas.

Otra alternativa de producción de fibras de carbón utilizando lignina es mediante la mezcla con diferentes polímeros [poliolefinas, poliéster, poli(óxido de etileno)(PEO), etc.] para producir primeramente pequeños pellets [24–27], posteriormente, estos fueron hilados en fundido con diámetros de fibra de 10 a 30 micras que consiste de 4–28 filamentos. En donde, se utilizó un extrusor de doble husillo [14] para obtener las fibras y luego fueron estabilizadas, carbonizadas y grafitizadas. Estos autores basaron la justificación de estos estudios en el análisis del reemplazo de partes metálicas en los automotores con materiales compuestos hechos con fibras con precios

reducidos. Es claro que previamente al uso de mezclas de lignina y polímeros sintéticos como precursores para la producción de fibras de carbón, es necesario el estudio de la miscibilidad de los polímeros involucrados en la mezcla, tal es el caso del reporte de miscibilidad de la lignina proveniente de maderas blandas con PEO, en donde resalta el hecho de que ambos componentes son miscibles en todas proporciones [28], además, los mismos autores analizaron la influencia que tiene el peso molecular del PEO en la miscibilidad con lignina [29,30]. Otros estudios de miscibilidad de lignina con PEO, PP, PET y EVA demuestran por análisis térmico que el PEO y PET son solubles con la lignina, mientras que PP y EVA no son solubles [19].

En otro reporte similar, se ha utilizado lignina *Kraft* procedente de madera fina, mezclada con polímeros reciclables, poli(tereftalato de etileno)[PET] y poli(propileno)[PP] [20]. El análisis de los resultados de esta publicación arroja que las fibras hechas con pura lignina necesitan más tiempo para su obtención, mientras que, las mezclas lignina–polímero sintético pueden termoestabilizarse a mayores velocidades de calentamiento, sin embargo, la incorporación de polímero sintético disminuye el rendimiento en la obtención de la fibra de carbón. Pero el rendimiento con 25 % de polímero sintético arrojó mejores resultados que los que se obtienen al obtener fibras de carbón con brea (*pitch*) de petróleo. Además, la mezcla inmisible lignina–PP conduce a la formación de una morfología superficial porosa, mientras que, la mezcla miscible lignina–PET tiene una superficie lisa. Es importante aclarar que en una fibra de carbón, los poros mermarán sus propiedades mecánicas ya que el área que soportaría la carga se ve disminuida a medida que aumentamos el número de poros. Por eso es importante que para aplicaciones en materiales compuestos [31, 32], sea importante tener una fibra de carbón libre de poros para maximizar sus propiedades reforzantes

Por otro lado, se ha reportado en la literatura el uso de la lignina incluso con fines medicinales [33]. En este reporte se plantea el hecho del uso de un derivado químico de la lignina de bagazo de caña, denominado LIGMED–A, como antidiarreico.

2.2. Usos de la celulosa. Desde la producción tan antigua del papel hasta la fecha, los usos de la celulosa han cambiado sustancialmente y generado tendencias mundiales debido a la escasez actual y futura del petróleo. Actualmente, los usos de los materiales lignocelulósicos aprovechando su alto contenido de celulosa han cubierto básicamente los siguientes aspectos; la generación de biomateriales compuestos [35–41], materiales novedosos en base a celulosa [42–44], la generación de bioetanol [11], y la obtención de *whiskeres* de celulosa [10].

2.2.1. Biomateriales compuestos con fibras de celulosa. Las agroindustrias generan como subproductos materiales en base a celulosa altamente fibrosos (por ejemplo, bagazo de caña, cascarilla de arroz, zacate, etc...) que no son aprovechados completamente. Una de las vertientes actualmente para utilizar estos subproductos es, como fuente de celulosa, tal como tradicionalmente son utilizados, pero una tendencia reciente en las últimas décadas es su uso en biomateriales

compuestos. Las matrices que se han utilizado abarcan termoplásticos [40], termoestables [35,38,40, 41], y cemento [36, 37], principalmente.

Mientras que, se ha abarcado una gama muy variada de fuentes de residuos lignocelulósicos, entre los que podemos mencionar son, plátano [45, 46], henequén [47], sisal [48,49], madera [50, 51], algodón [52, 53], bambú [54], bagazo de caña [36,37,39, 57–59], y cascarilla de arroz [38,40, 41, 60–63], entre otros.

Por otro lado, la parte medular en el desarrollo de este tipo de materiales es mejorar la compatibilidad del material lignocelulósico con las matrices utilizadas, para lo cual, se utiliza una infinidad de métodos de modificación superficial. Estos métodos incluyen tratamientos alcalinos [38–41,63] y ácidos [52, 64] y agentes compatibilizantes (i.e., silanos, anhidridomaléico), etc. [38, 40, 41,50, 51, 60,], así como también, el uso de los materiales lignocelulósicos sin tratamiento [35, 47, 53, 63, 65–67]. Todas estas modificaciones superficiales tienen como objetivo final el de mejorar las propiedades del material compuesto desarrollado. Al respecto se han encontrado mejoras en algunas de las propiedades mecánicas de los materiales. Por ejemplo, el módulo de *Young* aumenta con el contenido de fibras utilizadas, mientras que, la resistencia a la tensión del material compuesto disminuye [35, 38, 40, 47, 53, 64]. La disminución en la resistencia a la tensión puede deberse a que se utilizó las fibras lignocelulósicas sin tratamiento [35, 47, 53], la utilización de fibras cortas sin tomar en cuenta el concepto de longitud crítica (l_c) en el reforzamiento [35, 38, 40] o se utilizaron fibras con tratamiento ácido únicamente [64]. Otra de las propiedades que han sido beneficiadas en las modificaciones superficiales es el esfuerzo de corte interfacial, por ejemplo, se tiene reporte de haberse obtenido una mejora de más del 375% de esta propiedad al hacer tratamientos superficiales a la fibra del bagazo de caña en una matriz de poli(estireno) (PS) [39].

2.2.1. Bioetanol. La producción de etanol a partir de materiales lignocelulósicos (bioetanol) ha sido ampliamente estudiada en las últimas décadas. Al respecto se han utilizado infinidad de fuentes de biomasa, entre las que podemos destacar son madera [68, 69, 70–73], caña de azúcar [74–77], maíz [78–80], trigo [81–84], etc.

Por otro lado, una de las limitaciones en la hidrólisis ácida o enzimática de los materiales lignocelulósicos es la presencia de lignina, que constituye una barrera física para la penetración del ácido o las enzimas celulósicas [85]. Por otro lado, la cristalinidad de las moléculas de celulosa dificulta físicamente aún más la acción de las enzimas, requiriéndose una modificación de su estructura lignocelulósica mediante un pretratamiento que permita aumentar los rendimientos de azúcares [86], los cuales, pueden ser posteriormente convertidos en etanol mediante fermentación. Este último proceso y las etapas posteriores de destilación, son bastante conocidas y son de aplicación industrial con azúcares provenientes de la caña de azúcar, la remolacha, así como

también, de otras fuentes indirectas de azúcares, por ejemplo, aserrín de madera [87], almidones de maíz y otros granos [88]. Aún más, el costo de las enzimas es una barrera comercial para la industrialización de este proceso. Pero recientemente, se citó en la literatura que “El costo de las enzimas ya no es la barrera económica dominante en la producción de etanol a partir de biomasa”, menciona *Joel Cherry* en un comunicado de *Novozymes* titulado “La próxima generación de etanol combustible”[89], en ese comunicado se define la “segunda generación” como el proceso de la conversión de lignocelulosa a bioetanol, mejor conocida como biomasa, siendo la “primera generación”, la conversión de cosechas de azúcar y cereales con alto contenido en almidón, p.ej. el maíz.

Se han utilizado un sin número de pretratamientos, entre los que podemos destacar, pretratamiento con ácido [69, 90–92], base [69, 79] y una mezcla de los dos [78], condiciones oxidante (O_2 en húmedo y altas presiones) [93], extracción durante 24 h con etanol al 95% y posteriormente explosión de vapor [87], altas presiones en autoclave [87], etc. Últimamente, se ha tratado de realizar todo el proceso de obtención de bioetanol, en términos biotecnológicos y se ha utilizado como pretratamiento hongos de pudrición blanca que utiliza preferentemente la lignina como fuente de energía [68]. Utilizando este proceso biológico, se han pretratado madera [68], paja de arroz [94], paja de trigo [95], etc. Para tener una idea global de los pretratamientos utilizados, se han escrito varias revisiones [96–98] relacionados con esta etapa clave del aprovechamiento de los materiales lignocelulósicos para la producción de bioetanol.

La subsecuente etapa en la obtención de bioetanol a partir de residuos lignocelulósicos es la hidrólisis de estos residuos pre-tratados. Para esto, existen dos tipos de hidrólisis para convertir la celulosa en azúcares reductores directos, estos son: hidrólisis ácida [99–101] y enzimática [102–106]. Entre los artículos publicados en esta temática se encuentran dos revisiones muy completas relacionados con hidrólisis ácida [99] y enzimática [102]. En la referencia 102 se enlista la existencia de varias ventajas y desventajas que ambas hidrólisis presentan, por ejemplo, se destaca la alta corrosividad en el proceso de hidrólisis ácida por el uso de temperaturas altas y bajos pH's, rendimiento bajo y la formación de sustancias que inhiben el proceso, al compararlo con el enzimático. Mientras que las desventajas del proceso enzimático son, el alto costo del catalizador, existe inhibición del producto y los tiempos de hidrólisis son sustancialmente más grandes.

Finalmente, para que los lectores se introduzcan en esta biotecnología prioritaria pueden consultar varias revisiones en la literatura que analizan la obtención de bioetanol a partir de materiales lignocelulósicos[98, 107–110]

2.2.3. Whiskeres y microfibras de celulosa. Los *nanowhiskers* (CNWs, por sus siglas en inglés) y las microfibras de celulosa representan un gran interés a los científicos y tecnólogos hoy en día, debido a su naturaleza renovable, buenas propiedades mecánicas y una relación longitud

diámetro muy alta, lo que conduce a que presente un área superficial muy grande, en comparación con las fibras tradicionales. El módulo de elasticidad teórico de los CNWs materiales ha sido calculado en 167,5 GPa [111], por lo que se espera que su capacidad de reforzamiento en matrices poliméricas sea excepcional. Los whiskeres de celulosa tienen típicamente longitudes de cien a varios cientos de nanómetros y diámetros de entre 3–20 nm y, junto con las microfibras, son usualmente preparados por hidrólisis de fibras de celulosa. Además, se ha encontrado que en la obtención de los whiskeres de celulosa, las dimensiones y la cristalinidad de estas depende de las condiciones de hidrólisis (temperatura, concentración de ácido y tiempo de hidrólisis, entre otros) y la fuente de celulosa que se haya empleado [112]. Por otro lado, las microfibras de celulosa, conocidas como, *Lyocell* se obtienen mediante hilado en húmedo de una solución de celulosa en *N*-óxido de *N*-metilmorfolina- (NMMO, por sus siglas en inglés) hidratado y fueron investigadas a principios de los 1980's [113]. Es oportuno aclarar que este relativamente nuevo solvente para obtención de microfibras de celulosa comerciales es no tóxico y mucho más amigable al medio ambiente que los que anteriormente eran utilizados en este proceso.

Por otro lado, el uso de celulosa bacteriana [10] y de celulosa proveniente de puercos marinos [114] (urochordata, tunicata, pequeños animales marinos [115] normalmente nos produce whiskeres de celulosa mas largos, mientras que el uso de celulosa de madera nos conduce a *whiskeres* mas cortos [116,117]. Además, los CNW se ha obtenido a partir de diferentes fuentes lignocelulósicos, tal como, celulosa al 100% [112, 118–119] (al proceso se le llama celulosa regenerada), raquis de banano [120], madera [114, 121], pasto [122], caña de azúcar [123], etc.

3. CONCLUSIONES

El concepto de biorefinerías en la obtención de materias primas basados en biomateriales, es un concepto emergente de este nuevo siglo, donde los materiales lignocelulósicos juegan un papel muy importante ya que estamos en el ocaso de la era del petróleo.

Es claro que las tendencias en el desarrollo de biomateriales están tendiendo hacia el uso de whiskeres y nanofibras de celulosa utilizando disolventes y tecnologías verdes, es decir, amigables con el medio ambiente. Pero, al respecto, se necesitan investigaciones profundas del comportamiento de las nointerfacies fibra–matriz y su mejora, junto con el desarrollo de modelos nano mecánicos para explicar los comportamientos de los materiales reforzados desarrollados. Así como también se necesita el perfeccionamiento de la dispersión de las nano o microfibras de celulosa en las matrices empleadas para lograr obtener materiales reforzados comerciales con características biodegradables.

BIBLIOGRAFÍA

- 1) Demirbas A. *Biodiesel A Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines*, 1ª. edición, Springer–Verlag London Limited, pag. 3, 2008
- 2) Alfaro A, Rivera A, Pérez A, Yáñez R, García JC, López F, *BioresourceTechnology*, **100**, 440 (2009)
- 3) Demirbas A. *Biodiesel A Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines*, 1a. Edición, Springer–Verlag London Limited, pp. 7, 2008
- 4) López F, Alfaro A, Caparrós S, García MM, Pérez A, Garrote G, *Boletín del CIDEU*, **5,7** (2008)
- 5) Klemm D, Schmauder H, Heinze T, *Cellulose Biopolymers*, **6**, 275 (2002)
- 6) Ragauskas A J, et al, *Science*, **311(5760)**, 484 (2006)
- 7) Petersson L, Oksman K, *Composites Science and Technology*, **66(13)**, 2187(2006)
- 8) Kvien I, Oksman K, *Appl. Phys. A*, **87**, 641 (2007)
- 9) Gradwell, S E, et al, *Comptes Rendus Biologies*, **327(9–10)**, 945 (2004)
- 10) Samir, M. A. S. A., Alloin, F., Dufresne, A., *Biomacromolecules*, **6(2)**, 612 (2005)
- 11) Cuervo L, Folch JL, Quiroz RE, *BioTecnología*, **13(3)**, 11(2009)
- 12) López–Miranda J, Soto–Cruz NO, Rutiaga–Quiñones OM, Medrano–Roldán H, Arévalo–Niño K, *Rev. Int. Contam. Ambient.*, **25 (2)**, 95(2009)
- 13) (a) Zhang Qi, Chang Jie, Wang Tiejun, Xu Ying, *Energy Conversion and Management*, **48**, 87 (2007); (b) Mohamad Azri Sukiran, Chow Mee Chinm, Nor Kartini Abu Bakar, *Am. J. Appl. Sci.*, **6 (5)**, 869 (2009)
- 14) Kadla JF, Kubo S, Venditti RA, Gilbert RD, Compere AL, Griffith WL, *Carbon*, **40**, 2913 (2002)
- 15) Griffith WL, Compere AL, Leitten CF Jr., Shaffer JT, *SAMPE International Technology Conference*, **34**, 959 (2002)
- 16) Compere AL, Griffith WL, Leitten CF Jr, Shaffer JT, *SAMPE International Technology Conference*, **33**, 1306 (2001)
- 17) Qin W, Kadla JF, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **50 (22)**, 12548 (2011)
- 18) Kubo S, Venditti RA, *SAMPE Midwest Advanced Materials & Processing Conference*, 24 (2000)
- 19) Kadla J F, Kubo S, *Composites Part A: Applied Science And Manufacturing*, **35(3)**, 395 (2004)
- 20) Kubo S, Kadla J F, *Journal of Polymers and the Environment*, **13(2)**, 97 (2005)
- 21) Ribbons D. W., *Phil. Trans. R. Soc. London*, **A321**, 485 (1987)
- 22) Mimms A, Kocurek M J, Pyatt J A, Wright E E, Kraft Pulping, TAPPI Press, Atlanta, 1993
- 23) Ribbons D W, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **321**, 485 (1987)
- 24) Kubo S, Uraki Y, Sano Y, *J Wood Sci*, **49**, 188 (2003)
- 25) Gellerstedt G, Sjöholm E, Brodin I, *The Open Agriculture Journal*, **3**, 119 (2010)
- 26) Seo DK, Jeun JP, Kim HB, Kang PH, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **28**, 31(2011)
- 27) Kubo S, Yoshida T, Kadla JF, *J Wood Chem. Tech.*, **27**, 257 (2007)
- 28) Compere AL, Griffith WL, Leitten CF, Shaffer JT, *Carbon*, **33**, 1306(2010)
- 29) Kubo S, Kadla J. F, *J. Appl. Polym. Sci.*, **98**, 1437 (2005)
- 30) Kubo S, Kadla JF, *Holzforschung*, **60**, 245 (2006)
- 31) Lin L, Luo M, Tian HT, Li XM, Guo GP “Experimental investigation on porosity of carbon fiber–reinforced composite using ultrasonic attenuation coefficient” en Proceedings de la 117th World Conference on Nondestructive Testing, Oct 2008, Shanghai, China, p. 25–28
- 32) Hull D, Clyne, TW, *An Introduction to Composite Materials*. Cambridge University Press 2nd Ed., 1996
- 33) Cruz R, Dopico D, Figueredo J, Rodríguez M, Martínez G, *Rev. Med. Exp.*, **14(1)**, 67 (1997)
- 34) Klemm D., Schmauder, H., & Heinze, T, *Cellulose. Biopolymers*, **6**, 275(2002)
- 35) García–Zetina F, Martínez E, Alvarez–Castillo A, Castaño VM., *J. Reinforced Plastic and Composite*, **14 (6)**, 641 (1995)
- 36) Alvarez–Castillo A, Castaño VM, Avilés R, López R, Castrejón T, Aguilar U, *CIENCIA*, **46**, 1 (1995)
- 37) López R, Poblano VM, Licea–Claverie A, Avalos M, Alvarez–Castillo A, Castaño VM, *Advanced Composite Materials*, **9 (2)**, 99 (2000)
- 38) Salgado–Delgado R, Vázquez S, García E, López–Castañares R, Alvarez–Castillo A, Martínez E, Castaño VM, *Advanced Composite Letters*, **11(4)**, 167 (2002)
- 39) García–Hernández E, Licea Claverie A, Zizumbo A, Alvarez–Castillo A, Herrera–Franco PJ, *Polymer Composites*, **25(2)**, 134 (2004)
- 40) Salgado–Delgado R, Vazquez SR, Alvarez–Castillo A, Licea–Claverie A, Castaño VM, *Materials Technology*, **20 (1)**, 26 (2005)

- 41) Salgado–Delgado R, García–Hernandez E, Álvarez–Castillo A, Garza–Montoya B, Castaño VM, *NOUSITZ*, **33**,71 (2006)
- 42) MartínezVazquéz N, Antonio Cruz R del C, Alvarez Castillo A, Mendoza Martinez AM, Morales Cepeda AB, *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, **6(3)**, 337 (2007)
- 43) Castro C, Rivera JL, Alvarez Castillo A, Mendoza Martinez AM, Morales Cepeda AB, *e–Polymers*, **147**, 1 (2008)
- 44) Noorjahan SE, Sekar S, Sastry TP, *Current Science*, **95(7)**, 958 (2008)
- 45) Álvarez C, Montoya U, Gañán P, *Rev. LatinAm. Metal. Mater.*, **S1 (3)**, 1213 (2009)
- 46) Pothan L A, Oommen Z, Thomas S, *Composites Science and Technology*,**63**,283 (2003)
- 47) Balam–Cocom RJ, Duarte–Aranda S, Canché–Escamilla G, *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, **5 (supl 1)**, 39 (2006)
- 48) AlvarezVera B, Bernal C, Vázquez “Comportamiento Mecánico de Compuestos de celulosa modificada/almidón reforzada con fibras sisal cortas” en Proceedings de las Jornadas SAM/CONAMET/SIMPOSIO MATERIA, 926 (2003)
- 49) Sullcahuamán JA., Fuentes Rojas CA., Zavaleta Cortijo JS., Mateo Ramos M., Pastor Revoredo A. V, Castro Mandujano ON “Materiales compuestos de cemento, papel reciclado, quitosano y refuerzo de fibras de sisal químicamente modificadas” en Proceedings del 8º Congreso Iberoamericano de Ingeniería Mecánica, Cusco, 23 al 25 de Octubre de 2007
- 50) Notingher PV, Panaitescu D, Vuluga Z, Iorga M, Paven H, Florea D, *J. Optoelectronics & Advanced Materials*, **8(2)**, 687 (2006)
- 51) Tonoli GHD, Rodrigues Filho UP, SavastanoH Jr., Bras J, Belgacemd MN, Rocco Lahr FA, *Composite, Part A*,**40**,2046 (2009)
- 52) Lee J, Broughton RM, Worley SD, Huang TS, *J. Engineered Fibers & Fabrics*, **2(4)**, 25 (2007)
- 53) Haghghat M,Zadhoush A, Nouri Khorasani S, *J.Appl. Polym. Sci.*,**96**, 2203 (2005)
- 54) Saxena M., SornaGowri V, *PolymerComposites*, **24(6)**, 428 (2003)
- 55) Ismail H, Edyham MR, Whirjosentono B, *Iranian Polymer J.*, **19(6)**, 377 (2003)
- 56) Acharya SK, Mishra P, Mehar SK, DikshitV, *J. Reinforced Plastics & Composites*, **27(16–17)**, 1839 (2008)
- 57) Vázquez A, Domínguez VA, *J. Thermoplastics Composites Materials*, **12**, 477 (1999)
- 58) Acharya SK, Priya Mishra P, *J. Reinforced Plastics & Composites*, **28(24)**, 3027 (2009)
- 59) Youssef HA, Ismail MR, Ali MAM, Zahran AH, *J. Elastomers and Plastics*, **41**, 245 (2009)
- 60) Leal Rosaa SM, Fonseca Santos E, Carlos Ferreira A, Bohrz Nachtigall SM, *MaterialsResearch*, **12(3)**, 333 (2009)
- 61) Han–Seung Y, Hyun–Joong K, Hee–Jun P, Bum–Jae L, Taek–Sung H, *Composite, Structures*, **77(1)**, 45 (2007)
- 62) Panthapulakkal S, Law S, Sain M, *J. Thermoplastic Composite Materials*, **18**, 445 (2005)
- 63) Han–Seung Y, Hyun–Joong K, Jungil S, Hee–Jun P, Bum–Jae L, Taek–Sung H, *Composite Structures*, **63**, 305 (2004)
- 64) Toran–Diaz I, Jain VK, Allais JJ, Baratti J, *Biotechnology Letters*, **7(7)**, 527 (1985)
- 65) Kim HS, YangH S, Kim HJ, Park HJ, *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, **76**, 395 (2004)
- 66) Ciechańska D, *Fibres & Textiles in Eastern Europe*,**4 (48)**, 69 (2004)
- 67) Carmona Cerda R “Rendimiento en la sacarificación enzimática de madera de *eucalyptusglobulus*labill, pretratada con hongos de pudrición blanca con miras a la obtención de bioetanol, III Congreso Iberoamericano de Productos Forestales– IBEROMADERA 2007, 3 al 5 de julio 2007, Buenos Aires, Argentina
- 68) López–Miranda J, Soto–Cruz NO, Rutiaga–Quiñones OM, Medrano–Roldán, Arévalo–Niño HK, *Rev. Int. Contam. Ambient.* **25 (2)**, 95 (2009)
- 69) Fanaei A, Khansari Z, Maskooki A “New method for bioethanol production from waste Wood”, en Proceedings de la 5th International Chemical Engineering Congress and Exhibition, Kish Island, January 2008, p. 2 – 5
- 70) Pimentel D, Patzek TW, *Natural Resources Research*, **14(1)**,65 (2005)
- 71) Zerbe JI, *World Resource Review*, **3(4)**,406 (1991)
- 72) GalbeM, Zacchi G, *ApplMicrobiolBiotechnol*, **59**, 618 (2002)
- 73) Cardona CA, Sánchez OJ, Montoya MI, Quintero JA, *Scientia et Technica*, **XI(28)**, 188 (2005)
- 74) Domínguez–Domínguez MM, Álvarez–Castillo A, Castrejón–Rosales T, Granados–Baeza MJ, Hernández–Campos FJ, Alcalá–Octaviano VH, Tapia–Picazo JC, *Revista Iberoamericana de Polímeros*,

12(3), 1 (2011)

- 75) Samsuri M, Gozan M, Prasetya B, Nasikin M, *J. Biotechnology Research in Tropical Region*, 2(2), 1 (2009)
- 76) Diasa MOS, Ensinasa AV, Nebrac SA, Maciel Filhoa R, Rossell CEV, Wolf Maciel MR, *Chemical Engineering Research and Design* 8(7)1206 (2009)
- 77) Awolu, Olugbenga O, Ibileke, Ibiyemi O., *African J. Food Science*, 5(3), 148 (2011)
- 78) Yah CS, Sunny IyukeE, Unuabonah EI, Pillay O, Vishanta C, Tessa SM, *J. Biological Sci.*, 10 (2), 103 (2010)
- 79) Kazi FK, Fortman JA, Anex RP, Hsu DD, Aden A, Dutta A, Kothandaraman G, *Fuel*, 89, 520 (2010)
- 80) Han M, Moon SK, Kim Y, Kim Y, Chung B, Choi GW, *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 14, 606 (2009)
- 81) Erdei B, Barta Z, Sipos B, Réczey K, Galbe M, Zacchi G, *Biotechnology for Biofuels*, 3, 16 (2010)
- 82) Kaparaju P, Serrano M, Thomsen AB, Kongjan P, Angelidak I, *Bioresource Technology*, 100, 2562 (2009)
- 83) Lindedam J, Bruun S, Jørgensen S, Felby C, Magid J, Lindedam, *Biotechnology for Biofuels*, 3, 25 (2010)
- 84) Carmona Cerda R “Rendimiento en la sacarificación enzimática de madera de eucalyptus globulus labill, pretratada con hongos de pudrición blanca con miras a la obtención de bioetanol”, en Proceedings del III Congreso Iberoamericano de Productos Forestales– IBEROMADERA 2007, Buenos Aires, Argentina
- 85) Romano S, Gonzalez EY, Laborde M “Combustibles Alternativos”, Red CYTED: Nuevas Tecnologías para la obtención de Biocombustibles. Ediciones Cooperativas. Buenos Aires, Argentina, 2005
- 86) Sveinsdottir M, Rafn S, Baldursson B, Orlygsson J, *Icel. Agric. Sci.*, 22, 45 (2009)
- 87) Oliva JM “Efecto de los productos de degradación Originados en la explosión a vapor de Biomasa de Chopo sobre *Kluyveromyces marxianus*”. Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid. Facultad de Ciencias Biológicas, Departamento de Microbiología III, pp 166, 2003.
- 88) Petiot E, *Biotimes*, 01, 8 (2007)
- 89) Dominguez–Dominguez MM, Granados–Baeza M, Hernández–Campos FJ, Aguirre–Cruz A, Morales–Cepeda A, Alvarez–Castillo A, “Estudio de la influencia de las variables del proceso en el Pretratamiento del bagazo de caña con ácido fosfórico”, en Proceedings del XXXII Encuentro Nacional y 1er Congreso Internacional AMIDIQ, 2011, Riviera Maya, Quintana Roo, p. 1147–1154
- 90) Purwadi R, Brandberg T, Taherzadeh J, *Int. J. Mol. Sci.*, 8, 920 (2007)
- 91) Zhang YHP, Ding SY, JonaMielenz J R, Cui JB, Elander RT, Laser M, Himmel ME, McMillan JR, Lynd LR, *Biotechnology and Bioengineering*, 97(2), 214 (2007)
- 92) Petersson A, Thomsen MH, Hauggaard–Nielsen H, Thomsen AB, *Biomass and Bioenergy*, 31, 812 (2007)
- 93) Taniguchi MH, Suzuki D, Watanabe K, Sakai K, Tanaka HT, *J. bioscience and bioengineering*, 100, 637(2005)
- 94) Hatakka A I, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 18(6), 350 (1983)
- 95) Taherzadeh MJ, Karimi K, *Int. J. Mol. Sci.* 2008, 9, 1621–1651
- 96) Guarnizo Franco A, Martínez Yépes PN, Hoover Sánchez HA, *Scientia et Technica*, XV(42), 284 (2009)
- 97) Sánchez OJ, Cardona CA, *Interiencia*, 30(011), 671 (2005)
- 98) Taherzadeh MJ, Karimi K, *Bioresources*, 2(3), 472 (2007)
- 99) Wahyudi M, Sediawan B, Sulisty H, Hidayat M, *International Journal of Engineering and Applied Sciences*, 6(1), 64 (2010)
- 100) Mohit S, Mishra MS, Chandrashekhar B, Chatterjee T, Singh K, *International J. Biotechnology Applications*, 3(1), 41 (2011)
- 101) Taherzadeh MJ, Karimi K, *Bioresources*, 2(4), 707 (2007)
- 102) Philippidis GP, Smith TK, Wyman CE, *Biotechnology and Bioengineering*, 41, 846 (1993)
- 103) Vintilă T, Vintilă D, Neo S, Tulcan C, Hadaruga N, *Romanian Biotechnological Letter*, 16(1), 106 (2011) Supplement
- 104) Saha BC, Cotta MA, *J Chem. Technol. Biotechnol.*, 82, 913 (2007)
- 105) Sipos B, Réczey J, Somorai Z, Kádár Z, Dienes D, Réczey K, *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 153(1/3), 151 (2009)

- 106) Zaldivar J, Nielsen J, Olsson L, *ApplMicrobiolBiotechnol*, **56**, 17 (2001)
- 107) Tomas–Pejo E, Oliva JM, Ballesteros M, *J. Scientific and Industrial Research*, **67**, 874 (2008)
- 108) Kumar S, Surendra Singh P, Mishra IM, Adhikari DK, *Chem. Eng. Technol.*, **32(4)**, 517 (2009)
- 109) Sun Y, Cheng J, *Bioresource Technology*, **83**,1 (2002)
- 110) Tashiro K, Kobayashi M, *Polymer*, **32**, 1516 (1991)
- 111) ZhangJ, ElderTJ, PuY, RagauskasAJ, *Carbohydrate Polymers*, **69**, 607 (2007)
- 112) Borbély E, *Acta PolytechnicaHungarica*, **5(3)**, 11 (2008)
- 113) Habibi Y, Chanzy H, Vignon MR, *Cellulose*, **13(6)**, 679 (2006)
- 114) Enciclopedia Británica en línea, <http://Www.Britannica.Com/Ebchecked/Topic/609172/Tunicate>, Consultado el 28 de Junio de 2011
- 115) Beck–Candanedo S, Roman M, Gray DG, *Biomacromolecules*, **6(2)**, 1048 (2005)
- 116) Bondeson D, Mathew A, Oksman K, *Cellulose*, **13**, 171 (2006)
- 117) Wang S, Cheng Q, Rials TG, Lee SH “*Cellulose microfibril/nanofibril and its nanocomposites*”, en Proceedings del 8th Pacific Rim Bio–Based Composites Symposium, 20–23 November, 2006, Kuala Lumpur, pag. 301–308
- 118) LönnbergH, Fogelström L, Berglund MASA SL, Malmström E, Hult A, *European Polymer J.*, **44**, 2991 (2008)
- 119) Koh J, Kim I S, Kim SS, Shim WS, Kim JP, Kwak SY, Chun SW, Kwon YK, *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 3481 (2004)
- 120) Restrepo Osorio AM, Zuluaga Gallego R, Castro Herazo C, Velez J, Correa Hincapie N, Ganan Rojo P, I, *Scientia Et Technica*, **No 36**, 689 (2007)
- 121) Karaaslan MA, Tshabalalab MA, Yelleb DJ, Buschle–Diller G, *Carbohydrate Polymers*, **86**,192 (2011)
- 122) Kumar Pandey J, Lee J W, Chu WS, Kim CS, and Ahn SH, Lee CS, *Macromolecular Research*, **16(5)**, 396 (2008)
- 123) Uddin AH, Yamamoto A, Gotoh Y, Nagura M, Iwata M, *Textile Res. J.*, **80(17)**, 1846, 20