

Capítulo 2 Caracterización de la biomasa lignocelulósica para la producción de biocombustibles

Chapter 2 Characterization of lignocellulosic biomass for biofuel production

BARAY-GUERRERO, María del Rosario*† y MANJARREZ-DOMINGUEZ, Carlos Baudel

Facultad de Ciencias Agrícolas y Forestales, Delicias, Chihuahua, Universidad Autónoma de Chihuahua.

Facultad de Ciencias Agro tecnológicas, Chihuahua, Chihuahua, Universidad Autónoma de Chihuahua

ID 1^{er} Autor: *María del Rosario, Baray-Guerrero* / **ORC ID:** 0000-0002-0289-9000, **CVU CONACYT ID:** 201384

ID 1^{er} Coautor: *Carlos Baudel, Manjarrez-Dominguez* / **ORC ID** 0000-0002-9802-7185, **CVU CONACYT ID:** 101794

DOI: 10.35429/H.2020.8.24.34

R. Baray & C. Manjarrez

rbaray@uach.mx

A. Marroquín, J. Olivares, L. Cruz y A. Bautista. (Coord) Ciencias ambientales, uso de recursos. Handbooks-©ECORFAN-Mexico, Querétaro, 2020.

Resumen

Transformar la biomasa lignocelulósica en compuestos valiosos de energía, es un campo de investigación que se considera de gran importancia en la actualidad debido a los problemas de la crisis energética y la contaminación ambiental, los biocombustibles producidos a partir de diversos materiales lignocelulósicos tales como madera, residuos agrícolas o forestales, residuos agroindustriales, etc. tienen el potencial de ser un sustituto valioso a los combustibles líquidos o gaseosos tanto para el sector del transporte como para la generación de energía. Los residuos agroindustriales representan una fuente de energía renovable, obteniéndose en grandes cantidades como resultado del procesamiento industrial de frutas y verduras, convirtiéndose en una materia prima barata para la conversión a biocombustibles, estos además de reducir las concentraciones de gases contaminantes y de efecto invernadero emitidos a la atmósfera así como reducir los grandes problemas de disposición de los residuos. Los residuos agroindustriales son de carácter orgánico (biomasa lignocelulósica) cuyo objeto de estudio, fue el residuo proveniente del procesamiento de la manzana en la extracción de jugo procedente de Cuauhtémoc, Chihuahua, específicamente la presente investigación tiene como objetivo determinar las técnicas estandarizadas adecuadas para caracterizar la biomasa lignocelulósica de los residuos del procesamiento de la manzana. Los resultados obtenidos de este estudio demuestran que el bajo contenido de cenizas y el alto contenido de materia volátil hacen de la biomasa lignocelulósica (residuo proveniente del procesamiento de la manzana en la extracción de jugo) un candidato con un alto potencial para la producción de biocombustible.

Biomasa lignocelulósica, caracterización, biocombustibles

Abstract

Transforming lignocellulosic biomass into valuable energy compounds is a field of research that is considered of great importance today due to the problems of the energy crisis and environmental pollution, biofuels produced from various lignocellulosic materials such as wood, agricultural or forest residues, agro-industrial residues, etc. They have the potential to be a valuable substitute for liquid or gaseous fuels for both the transportation sector and power generation. Agro-industrial waste represents a renewable energy source, obtained in large quantities as a result of the industrial processing of fruits and vegetables, becoming a cheap raw material for conversion to biofuels, these in addition to reducing the concentrations of pollutant gases and greenhouse gases emitted to the atmosphere as well as reducing major waste disposal problems. The agro-industrial residues are organic (lignocellulosic biomass) whose object of study was the residue from the processing of the apple in the extraction of juice from Cuauhtémoc, Chihuahua. Specifically, this research aims to determine the appropriate standardized techniques to characterize lignocellulosic biomass of apple processing residues. The results obtained from this study demonstrate that the low ash content and the high content of volatile matter make lignocellulosic biomass (residue from apple processing in juice extraction) a candidate with a high potential for biofuel production.

Lignocellulosic biomass, characterization, biofuels

2. Introducción

La biomasa lignocelulósica como fuente renovable no sólo permite sustituir parcialmente los combustibles fósiles, sino también para reducir las concentraciones de gases contaminantes y de efecto invernadero emitidos a la atmósfera. Los residuos agroindustriales representan una fuente de energía renovable y se obtienen en grandes cantidades como resultado del procesamiento industrial de frutas y verduras y son una materia prima barata para la conversión a biocombustibles. Se puede decir que los residuos agroindustriales son materiales en estado sólido o líquido que se generan a partir del consumo directo de productos primarios o de su industrialización, y que ya no son de utilidad para el proceso que los generó, pero que son susceptibles de aprovechamiento o transformación para generar otro producto con valor económico, de interés comercial y/o social.

El problema al que se enfrentan los residuos agroindustriales es que no existe una clara conciencia ambiental para su manejo, además de que falta capacidad tecnológica y recursos económicos para darles un destino final, así como una legislación específica para promover la gestión de este tipo de residuos, que asegure un buen manejo desde su generación hasta su disposición final. Aún en nuestros días, esta problemática prevalece a nivel mundial

Por otra parte el uso de tecnologías de energía renovable, como la eólica, geotérmica, hidroeléctrica, solar, hidrógeno y los obtenidos a partir de biomasa son alternativos a medio y largo plazo para la sustitución de los combustibles fósiles. La transformación de la biomasa residual en compuestos valiosos de energía es un campo de investigación que se considera de gran importancia en la actualidad debido a los problemas de la crisis energética y la contaminación ambiental actuales. También los biocombustibles producidos a partir de diversos materiales lignocelulósicos tales como madera, residuos agrícolas o forestales, tienen el potencial de ser un sustituto valioso (o complementar a los biocarburantes de la gasolina) a los combustibles líquidos o gaseosos para el sector del transporte y otros usos como producción de energía, un ejemplo específico de un desperdicio biomasa lignocelulósica es el residuo generado en el proceso de extracción de jugo de manzana el cual está formada por una mezcla compleja de cáscara, almendra de la semilla, cáliz, tallo y los tejidos blandos, que es representativo del residuo, y esto contiene principalmente celulosa, hemicelulosa, lignina y pectina.

2.1 Problemática

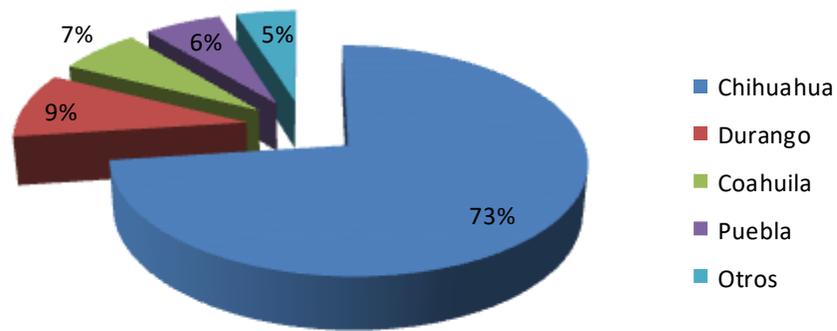
Un dato muy importante que ha proporcionado la Agencia Internacional de Energía (IEA, 2011) es que la demanda de la energía crecerá en más de un 40 % hasta el año 2030, lo que provocara una gran afectación en el abasto, en el costo y en la sustentabilidad ambiental de la generación de energía por lo que actualmente esta problemática ha provocado que uno de los más grandes desafíos que está enfrentando el hombre sea el de encontrar diferentes alternativas de fuentes de energía lo cual ha generado interés en el uso de combustibles no fósiles, renovables y menos contaminantes. La Producción de biocombustibles a través de la biomasa pudiera ser una fuente de energía renovable, abundante y ecológica que podría ayudar a solucionar este problema ya que la biomasa es una energía renovable derivada de la materia orgánica animal y vegetal, compuesta principalmente de Carbono, Hidrogeno, Oxígeno, Nitrógeno y pequeñas cantidades de Azufre. Utilizar la biomasa como fuente de energía, tanto en los aspectos de su producción cuanto de su consumo, va a permitir que ésta siga siendo un combustible ideal para cubrir con los requerimientos de muchos países por mucho tiempo. Existen fuentes nuevas y renovables de energía pero la biomasa es la que se emplea en su mayoría como una alternativa más viable para que dé soluciones económicamente a nivel mundial y fundamentalmente en la de los países en desarrollo. (Xu J, Thomson, 2009).

La biomasa juntamente con la energía solar, representan las únicas fuentes de energía utilizadas por el hombre durante la mayor parte de la historia de la humanidad. La biomasa lignocelulósica, especialmente proveniente de residuos, está compuesta por una gran cantidad de partículas que pueden ser de diferentes formas y tamaños (geométricamente diferentes) y tener características físico-químicas específicas.

México es conocido por su importante producción de frutas como manzana (716,931 de toneladas / 2016), Aproximadamente el 42% en peso de la producción de fruta se usa para obtener jugo, aceites esenciales, miel de cítricos, mermelada, pectina y alimento para ganado (Miranda et al. 2009).

Los residuos agroindustriales, como las cáscaras, semillas y pulpas, representan aproximadamente el 50% de la fruta procesada cruda. Estos residuos de fruta no tienen importancia comercial y se eliminan en gran medida en vertederos municipales (Mamma et al. 2008; Oberoi et al. 2010).

Los principales estados productores de manzana en México en 2018 son: Chihuahua con una participación del 73%, seguido por el estado de Durango con una participación del 9%, Coahuila con una participación del 7% y Puebla aporta el 5% del total nacional otros con el 3% (Gráfico 2.1). En la tabla 1 se puede apreciar en la producción 2014 cantidades por toneladas en cada uno de los estados principales productores de manzana.

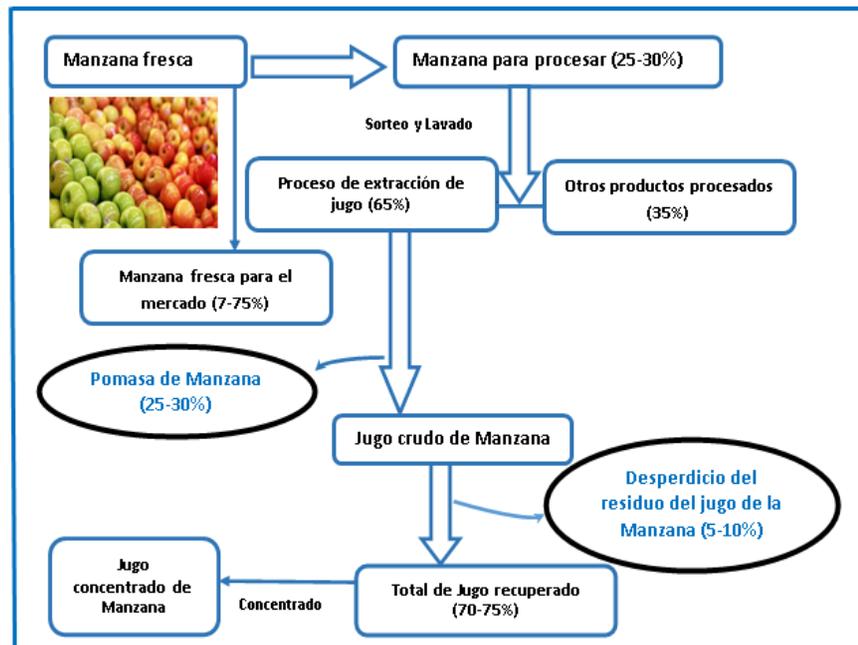
Gráfico 2.1 Porcentaje de producción de manzana por estado 2018**Tabla 2.1** Participación de los estados en la Producción de Manzana en 2018

Estado	Ton.
Chihuahua	661,466
Durango	85,596
Coahuila	59,969
Puebla	55,857
Otros	43,976

Fuente: SIAP 2018

Los residuos de la industria del jugo están incluidos entre las principales fuentes de biomasa. El proceso de manufactura de la industria procesadora del jugo de manzana (figura 2) genera una cantidad excesiva de material de desecho alto en fibra y de baja densidad, conocido como biomasa lignocelulósica residual que es un subproducto que incluye cáscaras, semillas, restos fibrosos de pulpa y jugo agotado pobre en azúcares, generándose a razón de 15-19 kg/100 kg de manzana. En el año 2018 se produjeron 916,864.65 toneladas de Manzana a nivel nacional de las cuales Chihuahua Produce 661,466 (SIAP 2018), el 30% se destinaron a industrialización para jugo, de esos se generan aproximadamente un 25 - 30 % que son aproximadamente unas 43 mil toneladas de pomasa de manzana. La composición de la biomasa lignocelulósica de la manzana es similar a otros materiales ligno celulósicos: celulosa (40-50%), hemicelulosa (20-30%), lignina (20-25%), cenizas (1.5-3%) (H. Yang et al, 2005).

Figura 2.1 Diagrama de flujo del procesamiento de la manzana de la industria del jugo



La materia prima lignocelulósica, como las cáscaras de frutas, se compone principalmente de pectina, celulosa, hemicelulosa y pequeñas cantidades de lignina (Oberoi et al. 2010)

Los residuos agroindustriales son una materia prima potencial para la producción de bioetanol debido a su alto contenido de carbohidratos, que es similar a otras materias primas estudiadas (Boluda-Aguilar et al.2010; Wilkins 2009)

2.2 Objetivo

Determinar las técnicas estandarizadas adecuadas para caracterizar la biomasa lignocelulósica de los residuos derivados del procesamiento de la manzana para la extracción del jugo.

2.3 Experimentación

Se empleó una muestra del residuo derivado del procesamiento de manzana para la extracción de jugo procedente de la empresa la Norteñita, ubicada en el Km. 98.5 s/n en la Carretera Chihuahua a Cuauhtémoc en Colonia Real del Monte en ciudad Cuauhtémoc, Chihuahua.

2.4 Preparación de la muestra

El residuo que se obtuvo de la empresa procesadora de jugos de manzana la Empresa la Norteñita, se pesó en una balanza analítica para obtener su peso húmedo, la muestra se pasó a la mufla a secar durante 10 horas a 70°C y posteriormente se pulverizó y se tamizó para obtener varios tamaños de partícula ($150 > dp > 180 > dp > 250 > dp > 425 \mu\text{m}$) para realizar las diversas metodologías para la experimentación.

2.5 Caracterización fisicoquímica

En la caracterización fisicoquímica de la muestra se realizaron diferentes tipos de análisis como se mencionan a continuación:

2.6 Análisis Elemental

Este análisis se llevó a cabo en un equipo denominado Analizador Elemental Carlo Erba EA 1110 que nos proporcionó el contenido de carbono, nitrógeno, hidrógeno y azufre presente en la muestra. Esta técnica se basa en la oxidación completa de la muestra, que tiene lugar a 1000 °C en oxígeno puro, los productos que resultaron de la combustión fueron separados y analizados de diferente manera y el resultado final fue la cantidad de C, O, H, N y S que contiene la muestra expresada en porcentaje respecto a su peso total.

Las aplicaciones del análisis Elemental son muy diversas. Se puede llevar a cabo el control de calidad de fármacos y otros productos de síntesis (compuestos orgánicos, organometálicos, etc.), se puede analizar suelos (determinación de carbono total y carbono orgánico), material vegetal, combustibles fósiles, plásticos, etc.

2.7 Análisis composicional (lignina, celulosa y hemicelulosa)

En el análisis composicional de la muestra se usaron varias técnicas gravimétricas que se mencionan a continuación:

Los sólidos totales se determinaron por medio de la norma ASTM E 1756-95 que consistió en los siguientes pasos:

- Se puso un crisol a peso constante por 1 hora a 105 °C.
- Se pesó la muestra.
- Se registró el peso del crisol con la muestra.
- Se colocó el crisol con la muestra a 105 °C durante 3 horas.
- Se dejó enfriar en un desecador y se registró la muestra.
- Se metió de nuevo la muestra a la mufla a 105 °C por 1 hora y se pesó de nuevo.
- Se repitió hasta que no vario no más de 0.3 mg.

El porcentaje de lignina se determinó con la norma ASTM D 1106-96 que consistió en los siguientes pasos:

- En un vaso de precipitado se añadió lentamente, mientras se agitaba los 15 ml de H₂SO₄ (72%)
- Se dejó reposar la mezcla durante 2 horas con agitación frecuente, a una temperatura de 18° C.
- Se adiciono 489.3 ml de agua, se puso a hervir a 95 °C durante 4 horas
- Se decantó, se filtró y se pasó la muestra a una caja Petri
- Se metió la caja Petri a la mufla a 105 °C durante 2 horas.

El porcentaje de celulosa se obtuvo de la siguiente manera:

- Se lavó con una solución de 30 ml de agua más 25 ml de NaOH al 17.5%
- Se lavó con 30 ml de agua Destilada
- Se agregó 15 ml de ácido acético al 10% y se dejó reposar 5 min
- Se lavó con 50 ml de agua destilada y se aplicó vacío
- Se Pasó a una caja Petri y se metió una a mufla a 70°C

Para el porcentaje de Hemicelulosa se obtuvo de la siguiente manera

$$\% \text{ de Hemicelulosa} = \% \text{ Lignina} - \% \text{ de Celulosa-sólidos totales} \quad (1)$$

2.8 Análisis proximal (humedad, materia volátil, porcentaje de ceniza y carbón fijo)

En el análisis proximal se realizaron varias pruebas que se mencionan a continuación:

Para la determinación de humedad se calculó con la norma ASTM E 871-82 donde se siguieron los siguientes pasos:

- Se puso a peso constante una caja Petri a una temperatura de 103°C por 30 min
- Se pesó 50 gr de muestra húmeda
- Se registró el peso de caja ya a peso constante después de mufla
- Se registró el peso de la muestra molida
- Se registró el peso de la caja Petri con la muestra
- Se puso a secar en la mufla a 105 °C por 16 horas
- Se dejó enfriar en un desecador y se registró el peso
- Se metió por 2 horas a 103 °C en la mufla

Para la determinación de la materia volátil se procedió por medio de la norma ASTM E 872-82 que consistió en los siguientes pasos:

- Se pesó un crisol
- Se agregó 1 gramo de la muestra
- Se metió a la mufla a 950 °C
- Se dejó enfriar en un desecador
- W_c = peso del crisol y la tapa, g,
- W_i = peso inicial, g, y
- W_f = peso final, g.
- Se calculó el porcentaje de materia volátil en las muestras de análisis de la siguiente manera:
- Materias volátiles en la muestra de análisis, % = $A - B$
- Dónde:
- A = % de pérdida de peso, y
- B = la humedad, %, según se determina usando la norma ASTM E 871-82.

Para la determinación de cenizas se utilizó la norma ASTM E 1755-95 y;

- Se puso un crisol a peso constante en mufla a 575 °C por 2 horas y se registró el peso
- Se pesó la muestra seca de con tamaño partícula 150 μm (0.8223gr)
- Se pesó el crisol con la muestra
- Se colocó en la mufla por 48 horas a temperatura 575 °C
- Se pesó el crisol con la muestra después de la Mufla y se calculó el porcentaje de cenizas

Para la composición de la ceniza se determinó en el laboratorio de Análisis químicos con en el equipo Thermo Jarrel Ash, IRIS/AP DUO en donde se identificó los elementos basados en su longitud de onda emitida y por medio de su intensidad se determinó su proporción presente. El rango de longitudes de onda que el ICP que se puede detectar es de 190 – 800 nm por lo que se pudo identificar los elementos alcalinos y alcalinotérreos, metales de transición y los elementos del grupo III A con excepción del boro

La determinación de la cantidad de producto extraíble de etanol se realizó con la norma ASTM E 1690-95 que consistió en los siguientes pasos:

- Se secó el Soxhlet a 105°C
- Se dejó enfriar en desecador
- Se Pesó el Soxhlet (211.7gr)
- Se Pesó la muestra (3.515 gr)
- Se Pesó la muestra y el Soxhlet
- Se puso en un matraz poner bolitas de vidrio + 160 ml de etanol
- Se montó el Soxhlet y se dejó por 24 horas.
- Se filtró en un embudo Buchner

En la densidad de la pomasa de manzana se siguió la norma ASTM E 873-82. Que consistió en los siguientes pasos:

- Se pesó y se registró el peso de la probeta de 10 ml vacía
- Se pesó la muestra con un tamaño de partícula de 150µm
- Se pesó la probeta más la muestra
- Para su cálculo se utilizó la siguiente formula

El poder calorífico se realizó de acuerdo a la norma ASTM D 2015 que consistió en los siguientes pasos:

- Se pesó un gramo de muestra en el crisol de la bomba adiabática previamente lavado y secado para eliminar residuos y humedad , con la ayuda del pistilo se presionó la muestra hasta lograr una briqueta bien compacta y eliminar la presencia de poros entre la muestra que puedan alojar aire.
- Se cortó un fragmento de alambre de 10 centímetros y se conectó a los electrodos de la bomba; permitiendo que el alambre esté en contacto con el combustible para efectuar la combustión, pero cuidando que no roce las paredes de la cápsula, de lo contrario la ignición no sucede
- Se tapó y se ajustó la tapa de la bomba hasta asegurarse que quede bien cerrada, para luego conectarla al tanque de oxígeno a través de la válvula inyectora, la cual deberá estar inicialmente abierta para permitir que el oxígeno introducido, desplace al aire existente en el interior de la bomba y así realizar una combustión completa
- Una vez removido el aire se cerró la válvula y se inyectó el oxígeno, hasta alcanzar 20 atm.
- Concluido el periodo de inyección, se introdujo la bomba en la camisa adiabática previamente llena con 2000 gramos de agua, los dos electrodos son fueron conectados a una fuente que nos ayudó a hacer la chispa para empezar la combustión

- Se tapó la camisa adiabática y se encendió el termopar registrando la temperatura inicial del agua, para continuar registrando la temperatura cada minuto, hasta que sea estable o el incremento sea constante.
- Se encendió el motor del agitador durante 4 minutos con el fin de alcanzar el equilibrio, y continuar registrando la temperatura cada minuto, al inicio del minuto seis se encendió la chispa presionando el botón de ignición de la fuente, el cual se mantuvo presionando durante 4 segundos sin importar que la luz roja se apagara.
- Se apuntó la temperatura minuto a minuto hasta que esta se estabilizo (cuando 5 o más lecturas sean iguales o el incremento sea constante).
- Se apagó el equipo y se desmonto
- Se debe de abrir la bomba calorimétrica, despresurizándola previamente mediante desde la válvula de inyección.
- Se lavó y seco el equipo una vez concluida la prueba

2.9 Resultados

Como resultado de la caracterización de la biomasa lignocelulósica (residuo proveniente del procesamiento de la manzana en la extracción de jugo) en donde en todas las pruebas de la experimentación se procedieron a colocar entre 20-30 mg. de muestra con tamaño de partícula de 150 μm en el crisol de la termo balanza, se seleccionó la velocidad de calentamiento de 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, se eligió bajo una atmósfera inerte (N_2 a 100 cm^3/min), la muestra se elevó la temperatura hasta 600 $^{\circ}\text{C}$ resultando lo siguiente como se muestra en la siguiente tabla # 2.2 :

Tabla 2.2 Resultados del análisis elemental, análisis composicional, análisis proximal y de Cenizas

Tabla 2.2 Resultados de la caracterización de la pomasa de manzana

Análisis Elemental		
Parámetros	Unidad	Magnitud
C	%	47.980
H	%	6.653
N	%	0.779
O	%	37.44
S	%	N.D
Análisis Composicional		
Celulosa	%	47.49
Hemicelulosa	%	27.77
Lignina	%	22.38
(Otros)	%	2.34
Análisis Proximal		
Humedad	%	8.87
Carbón Fijo	%	6.41
Materia Volátil	%	81.32
Ceniza	%	3.4
Humedad	%	8.87
Composición de Ceniza		
Al	%	0.51
B	%	11.43
Ba	%	37.75
Ca	%	2.01
Cr	%	0.80
Cu	%	8.50

Fe	%	0.35
K	%	7.73
Mg	%	1.54
Mn	%	10.24
Na	%	0.23
Ti	%	17.51
V	%	0.56
Zn	%	0.84
Extraíbles		
En etanol	%	2.89
Propiedades físicas		
Densidad	Kg/m ³	1103
Poder Calorífico	kJ/kg	22420

2.10 Conclusiones

Este estudio evaluó diferentes técnicas de caracterización del residuo proveniente del procesamiento de la manzana en la extracción de jugo, como una materia prima potencial siendo esta una alternativa para la producción de biocombustibles debido a su bajo costo y fácil disponibilidad en el estado de chihuahua principalmente en la región de Cuauhtémoc.

Como puede observarse, el residuo proveniente del procesamiento de la manzana en la extracción de jugo presenta una pequeña cantidad de N para el caso del S ni siquiera se pudo detectar lo cual resulta ventajoso ya que se minimiza los problemas de corrosión asociados a la formación de ácidos y previene la lluvia acida (Sharma RK, 2008) mostrando una mayor cantidad de Carbono un 47.980% seguido del oxígeno con un 37.44%. Por otra parte, su bajo contenido de cenizas y la alta proporción de volátiles, característica de los materiales lignocelulósicos, lo hace atractivo para los procesos de degradación térmica (L. Burhenne et al 2011).

La composición lignocelulósica es típica de materiales biomásicos, aunque cabe destacar su alto contenido en celulosa. En las cenizas los metales mayoritarios son el Bario y el Titanio. Para encontrar el intervalo de temperatura en el cual se presenta la pérdida en peso representativa de la des volatilización, se analizó la muestra bajo una atmósfera inerte (N₂ a 150 cm³/min) y una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

2.11 Referencias

Boluda-Aguilar, M., García-Vidal, L., González-Castañeda, F. P., and López-Gómez, A. (2010). "Mandarin peel wastes pretreatment with steam explosion for bioethanol production," *Bioresour. Technol.* 101(10), 3506–3513.

IEA Agencia internacional de la Energía. Los residuos de industrias agrícolas. 2011.

Haiping Yang a,* , Rong Yan b, Hanping Chen a, Dong Ho Lee b, Chuguang Zheng a Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis 2006

Oberoi, H. S., Vadlani, P. V., Madl, R. L., Saida, L., and Abeykon, J. P. (2010). "Ethanol production from orange peels: Two-stage hydrolysis and fermentation studies using optimized parameters through experimental design," *J. Agric. Food Chem.* 58(6), 3422-3429.

Mamma, D., Kourtoglou, E., and Christakopoulos, P. (2008). "Fungal multienzyme production on industrial by-products of the citrus-processing industry," *Bioresour. Technol.* 99(7), 2373-2383.

Miranda, R., Bustos-Martínez, D., Sosa-Blanco, C., Gutiérrez-Villareal, M. H., and Rodríguez-Canú, M. E. (2009). "Pyrolysis of sweet orange (*Citrus sinensis*) dry peel," *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 86(2), 245-251.

Sharma RK, Wooten JB, Baliga VL, Lin X, Chan GT, Hajaligol MR. Caracterización de los caracteres de la pirólisis de la lignina. *Combustible* de 2008; 83:1469-82

Lu, D., Cao, Q., Li, X., Cao, X., Luo, F. y Shao, W. (2009). Kinetics and equilibrium of Cu(II) adsorption onto chemically modified orange peel cellulose biosorbents. *Hydrometallurgy*, 95(1–2), 145-152.

Xu J., Thomsen MH., Thomsen AB. Enzymatic hydrolysis and ferment ability of corn Stover pretreated by lactic acid and/or acetic acid. *Journal of Biotechnology*. 2009; 139:300-5.

Wilkins, M, R. (2009). "Effect of orange peel oil on ethanol production by *Zymomonas mobilis*," *Biomass and Bioenergy* 33(3), 538-541.