

Evaluación del potencial energético de los productos líquidos de pirólisis de residuos agroforestindustriales del NEA

Tourn, Silvana^a; Saires, Paula^b; Bertero, Melisa^b; Marisa Falco^b; Chamorro, Ester^a

^aCentro de Investigación en Química Orgánica-Biológica QUIMOBIO UTN FRRe - IMIT CONICET-UNNE
French 414, H3500CHJ, Resistencia, Chaco, Argentina

^bInstituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica “José Miguel Parera” (INCAPE) (CONICET-UNL), Ruta
Nacional 168 Km 0 Paraje El Pozo, 3000 Santa Fe, Argentina
e-mail: tournsilvana@gmail.com, tournsilvana@ca.frre.utn.edu.ar

Resumen

La economía industrial de la región NEA se basa en las actividades agropecuarias y forestales. Los residuos derivados de estas actividades son significativos y pueden valorizarse. La pirólisis de estos residuos, es un tratamiento utilizado para la producción de biocombustibles que pueden emplearse en hornos y calderas del sector. En este trabajo se analiza el potencial de cuatro biomásas residuales del NEA (cascarilla de arroz, rastrojo de algodón, aserrín de algarrobo y aserrín de quebracho colorado agotado) como materia prima para el proceso de pirólisis. El rendimiento de los productos líquidos se encontró entre 34%p y 51%p, y el de los sólidos entre 29%p y 40%p; el tar representó entre el 16%p y el 23%p de los productos líquidos. Se caracterizaron los productos líquidos para dilucidar sus usos. La identificación y cuantificación de los componentes se realizó por cromatografía gaseosa (GC-FID y GC-MS). También se hizo análisis elemental, determinación de humedad, pH, densidad y poder calorífico. La composición varió según la biomasa de origen. Debido al alto contenido de agua de los bio-oils (fracción acuosa de los productos líquidos) (entre 77 %p y 88 %p), presentan menor densidad y viscosidad que los tars (fracción oleosa), lo que facilita la atomización en su potencial uso como combustible; sin embargo, no son lo suficientemente estables químicamente, y presentan poderes caloríficos más bajos que los tars y que los combustibles fósiles. En base a esto, es posible afirmar que el tar es el producto de mayor valor y con propiedades energéticas superiores y cercanas a la de los combustibles convencionales.

Abstract

Industrial economy of the NEA region is based on their agricultural and forestry activities. The waste from these activities are significant and can be recovered. The pyrolysis of these wastes is a thermal treatment used to produce biofuels that can replace fossil fuels used in industrial ovens and boilers of the sector. In this work, the potential of four residual biomasses of the NEA (rice hulls, cotton stubble, spent carob sawdust and spent quebracho colorado sawdust) as raw material for the pyrolysis process is analyzed. The yield of liquid products was found to be between 34wt.% and 51wt.%, the solid products between 29 wt.% and 40 wt.%; Tar represented between 13wt.% and 23wt.% of liquid products. Liquid products were characterized to elucidate their uses. The identification and quantification of the components were carried out by gas chromatography (GC-FID and GC-MS). Elemental analysis, determination of moisture content, pH and density of both fractions were also performed. The composition of the pyrolysis liquid products varied according to the source biomass. Due to the high water content of bio-oils (aqueous fraction of liquid products) (between 77%p and 88%p) it indicates lower density and viscosity than tars (oily fraction), which facilitates atomization in its potential use like fuel. However, bio-oils are less chemical stable and present a lower higher heating value (HHV) than tars and fossil fuels. Based on these results, it is possible to affirm that tar is the product with the highest value and with superior energy properties close to those of conventional fuels.

Palabras claves: Residuos lignocelulósicos, pirólisis, biocombustibles, bio-oil, tar.

INTRODUCCIÓN

El Nordeste Argentino está integrado por las provincias de Formosa, Chaco, Corrientes, Entre Ríos y Misiones. La economía de estas provincias se basa en la actividad primaria, especialmente en frutas, algodón, arroz, maíz, soja, también la horticultura y la explotación forestal. Favorecida por el clima y las características del suelo, la región posee un alto contenido biomásico que da lugar a las actividades agroforestoindustriales. Estas actividades generan grandes cantidades de biomasa residual que pueden aprovecharse para su valorización. Por otra parte, la acumulación de residuos lignocelulósicos en las plantaciones, se presentan como un problema en tiempos de sequía, ya que se convierten en potenciales focos de incendios. Durante el año 2022, los incendios en Corrientes afectaron el 12% del territorio provincial [1]. De esta manera, poder ofrecer una alternativa de utilización de estos residuos, potenciarán la economía y la seguridad regional.

La transformación de la biomasa residual en biocombustible a partir de pirólisis, es uno de los tratamientos térmicos que puede implementarse para este fin [2] – [4]. Existen tres tipos de pirólisis: lenta, convencional y rápida. La pirólisis convencional ha sido la más estudiada en el grupo de trabajo, por ser la de construcción más simple a escala laboratorio [3] y [5]; este proceso presenta un tiempo de residencia de 5 a 30 minutos, una velocidad de calentamiento de 20 a 100 °C por minuto, temperatura de trabajo de 450 °C a 650 °C y los productos principales son, bio-oil y tar (líquidos), bio-char (sólido) y gas pobre.

Con el objetivo de ofrecer una alternativa de valorización de la biomasa residual al sector productivo de la región, en este trabajo se presenta la pirólisis convencional de la cascarilla de arroz, rastrojo de algodón, aserrín de algarrobo y aserrín de quebracho colorado agotado para la obtención de biocombustibles. Estos biocombustibles, pueden ser empleados en los hornos y/o calderas utilizadas en el sector para reducir costos y disminuir la producción de gases de efecto invernadero.

El arroz se cultiva principalmente en la provincia de Corrientes y norte de Entre Ríos. Se registró una expansión de este cultivo en la provincia de Corrientes alcanzando actualmente las 95.000 hectáreas sembradas [6]. En la región chaqueña, el algodón constituye una de las actividades esenciales. El último informe semanal del ministerio de Agricultura, Ganadería y Pesca Argentina (MAGyP) publicó que Chaco cuenta con 204.100 ha sembradas, mientras que Formosa presentó 5.052 ha y Entre Ríos 80 ha [7].

En el Chaco, las especies más empleadas para la industrialización son el quebracho colorado y el algarrobo. El quebracho colorado tiene un alto porcentaje de taninos (uno de los extractos naturales más utilizados en el mundo). Las dos industrias forestales más importantes de la región, generan más de 850 tn/día de quebracho colorado agotado como residuo de la extracción industrial de taninos [8] y [9]. Por su parte el algarrobo es la especie más utilizada para la fabricación de muebles, pisos y techos. Los últimos informes indicaron una producción de aserrín de algarrobo, como residuo de la industria de muebles, de más de 1.500 tn/año [10].

En este trabajo se estudia la pirólisis de las cuatro biomásas residuales mencionadas, analizando los rendimientos a los distintos productos, los cuales fueron caracterizados en cuanto a su composición química y a sus propiedades fisicoquímicas y de combustión.

MATERIALES Y MÉTODOS

Materias primas

Se utilizaron como materia prima, cascarilla de arroz (*Oryza sativa*), rastrojo de algodón (*Gossypium*), aserrín de algarrobo negro (*Prosopis nigra*) y aserrín de quebracho colorado agotado (*Schinopsis balansae* y *Schinopsis lorentzii*).

Todas las materias primas fueron suministradas por industrias regionales y se acondicionaron para su uso. El aserrín de quebracho colorado agotado (QCA), viene de las industrias con un porcentaje de humedad relativa superior al 50%, debido al tratamiento recibido. El aserrín de algarrobo (AA), proveniente de los aserraderos y tiene un porcentaje de humedad relativa entre el 17% y 22%. El rastrojo de algodón (RA), trae hasta un 13% y la cascarilla de arroz (CA), se traslada con una humedad inferior al 10% de las arroceras. El acondicionamiento consistió en el secado de las materias primas que necesitaban, a temperatura ambiente hasta alcanzar una humedad inferior al 10% constante y luego en la molienda y la separación de las partículas con tamaño entre 0,142 mm y 0,841 mm. El material acondicionado, se almacenó en recipiente cerrado y ambiente controlado hasta su utilización.

Caracterización de materias primas

Los análisis de cenizas, extractivos, carbohidratos y lignina soluble e insoluble en ácido de las materias primas, se llevaron a cabo en el laboratorio del Centro de Investigación en Química Orgánica Biológica (QUIMOBIO) de la UTN- FRRe, siguiendo las normas NREL-LAP estándares descritas en el trabajo anterior

[5]. Los contenidos de humedad y material volátil fueron determinados de acuerdo a las normas ASTM D3173 y D3175, respectivamente. El contenido de carbón fijo fue calculado por diferencia a partir de conocer el contenido de humedad, cenizas y material volátil de las mismas.

La composición elemental fue determinada en un equipo CHN628 Series Elemental Determinator (LECO) en INCAPE; el poder calorífico fue determinado a partir de la fórmula de Dulong [11] y la del aserrín de quebracho colorado agotado en bomba calorimétrica de MAHLER de volumen constante, marca Julius Peters Berlin (JPB), modelo 1719.

Reactor pirolítico

La pirólisis se desarrolló en el reactor de lecho fijo de acero inoxidable del Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE). El diseño y construcción fue publicado previamente [3], cada experimento se cargó el reactor con 5 a 11 g de biomasa, luego se realizó el calentamiento con horno eléctrico desde la temperatura ambiente (25 °C) a 550 °C, durante 26 min, esto es, con una rampa de calentamiento de aproximadamente 20,2 °C/min. Una vez alcanzado los 550 °C, se mantuvo la pirólisis durante 20 min. Para desplazar los vapores de la zona de reacción y evitar reacciones secundarias, se sostuvo un flujo de N₂ de 30 ml/min. Los vapores de reacción se dirigieron a un condensador de agua-hielo donde se separaron los condensables de los incondensables. Parte de los gases incondensables fueron venteados a la atmósfera y otra parte fue acumulada para análisis cromatográfico. Se presenta a continuación un diagrama de cada etapa del proceso.

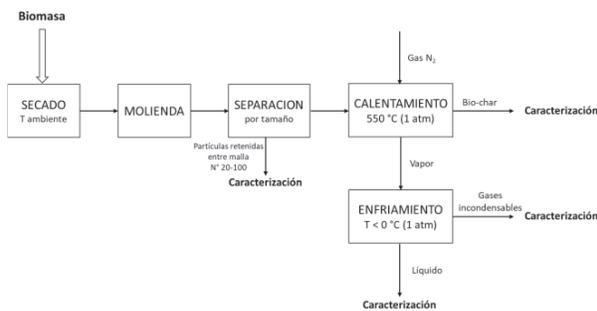


Figura 1: Diagrama de cada etapa del proceso de pirólisis convencional.

Caracterización de productos sólidos y líquidos

La cantidad de char y de líquidos se determinaron por diferencia de peso del colector de cenizas y del condensador, respectivamente, antes y después de cada experimento. La cantidad de gases se determinó por

diferencia. El caudal de gases a la salida fue monitoreado durante el experimento.

El bio-oil y el tar fueron analizado por cromatografía gaseosa en un equipo GC Agilent 6890N con detector de ionización de llama (FID) y columna capilar HP-5 de 30 m de longitud, 0,32 mm de diámetro interno y 0,25 µm de espesor de fase. Para el análisis, el tar fue disuelto en cloruro de metileno. La calibración de las áreas cromatográficas se realizó mediante la determinación de factores de respuesta para cada grupo químico, usando mezclas de estándares y un compuesto de referencia (tetralina). La identificación de los componentes se realizó utilizando patrones y con la ayuda de un GC acoplado a un espectrómetro de masas (Shimadzu GCMS-QP2020).

La cantidad de agua en bio-oil y tar se determinó con titulación Karl-Fischer (IRAM 21320). Esta técnica es la recomendada para bio-oils [12], ya que otras técnicas convencionales no pueden aplicarse debido a que los bio-oils contienen compuestos orgánicos de bajo punto de ebullición (menores a 100°C) y solubles en agua. Las densidades se determinaron mediante medición volumen-masa y las composiciones elementales en un equipo CHN628 (LECO) en INCAPE. El poder calorífico superior (PCS) se obtuvo con la fórmula de Dulong [11].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Composición de materias primas

La Tabla 1 presenta la composición de la cascarilla de arroz (CA), el rastrojo de algodón (RA), el aserrín de algarrobo agotado (AA) y el quebracho colorado agotado (QCA).

Debido al acondicionamiento recibido, todas las materias primas presentan un porcentaje de humedad cercano a 10%p.

La concentración de glucanos representa la concentración de celulosa. Se expresa como glucanos ya que se determina a partir de los azúcares monoméricos (glucosa) determinados por HPLC y utilizando el factor de corrección anhidra. La misma aclaración es válida para las hemicelulosas que son representadas por los xilanos, ya que la xilosa es el azúcar monomérico más abundante en hemicelulosas. No se determinaron manosa y galactosa, debido a que el sistema cromatográfico HPLC utilizado no cuantifica estos azúcares [13]. Para el RA se pudo completar parte de la composición de material lignocelulósico.

La composición de carbohidratos estructurales, lignina y cenizas de las biomásas residuales seleccionadas, presentan valores similares a otros

autores [3], [14], [15] y [16]. El contenido de cenizas en la cascarilla de arroz es el más elevado (15%p) y esperable, estudios previos indican la presencia de sílice principalmente en esta biomasa [17] y [18]. La composición elemental permite calcular el poder calorífico superior de las biomásas antes de la pirólisis y estimar el aprovechamiento energético que puede hacerse de estas biomásas cuando son quemadas directamente.

Tabla 1. Composición de las biomásas (%p)

	CA ^a	RA ^b	AA ^c	CQA ^d
Composición proximal ^e				
Humedad	8,59	11,29	10,51	9,42
Sólidos volátiles	55,70	63,43	68,09	65,83
Carbón Fijo	14,56	19,89	20,39	22,80
Composición material lignocelulósico ^f				
Carbohidratos estructurales totales	48,70	56,50	54,00	51,03
Glucanos (celulosa)	34,10	-	39,60	35,87
Xilanos (hemicelulosa)	13,10	-	13,60	15,16
Arabinanos	1,50	-	0,70	-
Lignina total	19,00	26,11	39,40	30,47
Lignina Insoluble en ácido	17,20	-	37,20	30,00
Lignina soluble en ácido	1,80	-	2,20	0,47
Grupos acetilos	1,20	-	2,20	-
Cenizas	15,00	5,96	0,50	3,65
Extractivos	8,20	12,13	4,00	10,60
Otros	7,90	-	2,20	4,25
Composición elemental ^{e/**}				
C	35,87	1,76	44,75	
H	0,29	5,60	6,17	
O	37,74	46,47	47,42	

N	0,29	0,79	0,65	
PCS (MJ kg ⁻¹)	12,48	13,83	15,50	19,24 ^g

^aCascarilla de arroz

^bRastrojo de Algodón

^cAserrín Algarrobo

^dQuebracho colorado agotado

^eDeterminado en INCAPE FIQ-UNL.

^fDeterminados en QUIMOBÍ UTN-FRRe y expresados en porcentaje en base seca

^gDeterminado en Fac. de Ing. UNNE

** (Sólidos volátiles + Carbón fijo)

Rendimiento de los productos líquidos de pirólisis

La Tabla 2 presenta el rendimiento obtenido de la pirólisis de las cuatro biomásas estudiadas. Se encontraron los tres productos principales: líquido de pirólisis con dos fases, sólidos (char) y el producto gaseoso con algunas diferencias de rendimiento debido a la biomasa residual pirolizada. La separación del bio-oil (fracción acuosa) y del tar (fracción oleosa), se hizo por centrifugación a 3200 rpm durante 8 minutos en centrífuga.

Tabla 2. Rendimientos de la pirólisis

	CA	RA	AA	QCA
Rendimientos (%p)				
Bio-oil	29,3	34,7*	24,8	34,6
Tar	15,6		6,1	9,2
Char	39,4	31,1	25,6	31,6
Gases	18,8	34,1	43,5	24,6

*No se logró una separación de las fases bio-oil y tar

El máximo rendimiento de producto líquido se obtuvo con CA, con un 44,9%p y el de menor rendimiento líquido fue el AA con un 31,5%p. El CA presentó también un alto porcentaje de tar (15,6%p) mientras que la fracción de bio-oil resultó mayor para el QCA, con un 34,6%p. El char varió entre un 25%p y 39,5%p, siendo mayor en la CA, que se corresponde con la alta presencia de inorgánicos en la biomasa (ver Tabla 1).

Los rendimientos de los productos de pirólisis son similares a los publicados por otros autores que operaron en condiciones parecidas con materiales lignocelulósicos [15] y [19].

Composición de los bio-oils

El bio-oil presenta componentes solubles en agua y tiene menor densidad que la fracción oleosa, llamada tar. Tiene una coloración marrón y olor a humo. La composición de los cuatro bio-oils se presentan agrupados por tipos químicos en la Tabla 3: ácidos, ésteres, aldehídos, cetonas, éteres, furanos, alcoholes y azúcares, fenoles, hidrocarburos y otros. Se observa una alta proporción ácidos, cetonas, alcoholes y azúcares, y fenoles, entre un 81 y 88 %p, base seca. Los ácidos, cetonas, alcoholes y azúcares son compuestos encontrados en líquidos de pirólisis de celulosa y hemicelulosa. Los fenoles son originados de la pirólisis de lignina [20] y [21].

Tabla 3. Composición del bio-oil (%p, base seca)

	CA	RA	AA	QCA
Ácidos	45,2	42,4	40,3	34,4
Ésteres	1,8	2,4	1,3	1,7
Aldehídos	4,9	3,8	2,4	3,1
Cetonas	23,2	19,7	22,6	24,5
Éteres	0,6	1,1	1,8	1,9
Furanos	7,4	3,9	3,2	3,4
Alcoholes y azúcares	5,2	17,8	18,3	16,8
Fenoles	7,4	7,1	6,8	10,8
Hidrocarburos	0,2	0,2	0,1	0,2
Desconocidos	4,1	5,5	3,3	3,5

Características fisicoquímicas de los líquidos de pirólisis

Debido a que los líquidos de pirólisis pueden utilizarse como combustibles, es importante conocer sus poderes caloríficos superiores (PCS). El PCS de los bio-oils es inferior al de los combustibles fósiles, debido a su contenido de agua, sin embargo, el contenido de agua reduce la viscosidad y ayuda a la atomización y a la combustión [22].

El poder calorífico superior tanto de las materias primas como de los líquidos de pirólisis, varían según

la biomasa. Los antecedentes afirman que, el PCS de diversos bio-oils generalmente es 50% inferior al de los combustibles fósiles. El Fuel-oil es un combustible fósil usualmente empleado en calderas y hornos industriales y el que puede ser sustituido por los bio-oils de residuos lignocelulósicos del sector. El fuel-oil tiene un PCS de 40 MJ/kg, si comparamos con los PCS en base seca de los bio-oils, encontramos que son solo entre un 15% y un 38% inferiores. Esto no ocurre con los PCS de los bio-oils en base húmeda.

El contenido de agua es alto en todos los bio-oils obtenidos, alcanzando el 84,5% el aserrín de algarrobo, esto reduce el poder calorífico y aumenta las propiedades oxidativas al combustible.

El fuel-oil comprado para calderas industriales de la zona presenta una densidad de 0,94 kg/dm³. Los de bio-oils con densidades más cercanas son los obtenidos con RA y del AA.

El pH de todos los bio-oils es bajo, esto confirma la alta presencia de ácidos en su composición.

Tabla 4. Composición elemental y propiedades de los bio-oils.

	CA	RA	AA	QCA
Contenido de agua (%p)	77,7	83,4	84,5	81,2
pH	3	4	3	3
Densidad (kg/m ³)	1,09	1,07	1,07	1,11
Composición elemental (%p, base seca)				
C	53,5	55,1	68,5	76,6
H	9,1	11,2	9,7	7,3
O	36,2	31,0	20,4	13,7
N	1,2	2,8	1,3	2,5
PCS (MJ kg ⁻¹ , base húmeda)	5,5	4,9	5,2	6,4

Los análisis realizados a los tars reportaron que contienen alrededor de 60 %p de C, entre 28 y 30%p de O, entre 6 y 8%p de H y entre 1,5 y 2,5 %p de N, lo que determinó PCS de entre 25 y 28 MJ/kg.

CONCLUSIONES

En este trabajo se hizo el acondicionamiento y caracterización de cuatro biomásas residuales de alta producción en el NEA.

El análisis de composición proximal, de material lignocelulósico y composición elemental presentaron valores esperables y comparables con otros autores. La CA presenta un porcentaje más elevado de cenizas debido a la presencia de sílice principalmente, este material resulta de interés y de alto valor y puede recuperarse a partir de biorrefinería. Por tanto, debe ser evaluada como una técnica previa de aprovechamiento de esta biomasa.

Se describe el proceso y las condiciones de pirólisis que se mantuvieron constantes para cada biomasa.

El rendimiento de los productos presenta valores esperables, siendo la cascarilla de arroz la biomasa que produce mayor líquido de pirólisis (44,9%p).

El quebracho colorado agotado mostró una mayor proporción de bio-oil (fase acuosa), esto puede deberse a que proviene de una etapa del proceso de extracción de taninos en la industria, donde se lava a contracorriente con agua a 130 °C y 2 atm de presión.

La biomasa con mayor %p de productos sólidos fue la CA y se corresponde con el %p de inorgánicos.

La composición de los bio-oils indican una alta proporción ácidos, cetonas, alcoholes y azúcares, y fenoles. La presencia alta de fenoles en el bio-oil de QCA, indica que puede considerarse como una materia prima potencial para las industrias de procesos químicos, para producir adhesivos o como agente de reemplazo de fenol para resinas fenol-formaldehído.

El contenido de agua de los bio-oils es elevado, esto reduce su poder calorífico, aunque aumenta la fluidez y la atomización en su utilización como combustibles.

La densidad y los pH de las bio-oils se encuentran en el rango de 1,07-1,11 kg/m³ y de 3-4, respectivamente. Las densidades resultaron entre 0,13 kg/m³ a 0,17 kg/m³ superiores al del fuel-oil, indicando otras condiciones de transporte y suministro a las calderas y hornos ya existentes. El pH es bajo, lo que revela la necesidad de tratamientos posteriores de acondicionamiento.

El PCS MJ kg⁻¹, base seca de los bio-oils representan hasta un 85% del PCS del Fuel-oil.

Finalmente se presentan los resultados preliminares de composición elemental de las fases oleosas (tars), de las biomásas residuales bajo estudio, como así también sus PCS.

REFERENCIAS

- [1] Saucedo G., Perucca R. y Kurtz D. Grupo de Recursos Naturales de la Estación Experimental Agropecuaria. (2022). Evolución de las áreas quemadas en Corrientes según coberturas vegetales. INTA.
- [2] Mohan, D., Pittman Jr, C. U., & Steele, P. H. (2006). Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *Energy & fuels*, 20(3):848-889.
- [3] Bertero, M. (2012). Procesamiento catalítico de bio-oils para su uso como fuente energética y de materias primas. Tesis doctoral. Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (FIQ-UNL-CONICET). Santa Fe.
- [4] Kan, T., Strezov, V., & Evans, T. J. (2016). Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57, 1126-1140.
- [5] Tourn, Silvana C.; Dagnino, Eliana P.; Sequeira, Alfredo F.; Morales, Walter G. y Chamorro, Ester R. (2022). Evaluación del potencial energético del bio-oil y el bio-char de biomasa residual de las industrias forestales del NEA. *Contaminación Atmosférica e Hídrica en Argentina, Tomo VI*, 478-488.
- [6] Larrañaga, G. (2014). Curso de Introducción a las Ciencias Agrarias y Forestales, una primera aproximación a la realidad. Series: Libros de Cátedra.
- [7] Ministerio de Agricultura, Ganadería y Pesca Argentina (2022). *Estimaciones Agrícolas*. (220707). Informe semanal.
- [8] UNITAN (2020). Welcome MORE THAN A CENTURY. Retrieved October 7, 2020, from <http://www.unitan.net/>
- [9] SILVATEAM (2020). Indunor. Retrieved October 7, 2020, from <https://www.silvateam.com/es/quienes-somos/la-empresa/indunor.html>
- [10] Dagnino, E. P., Chamorro, E. R., Romano, S. D., Felissia, F. E., & Area, M. C. (2013). Optimization of the Pretreatment of Prosopis nigra Sawdust for the Production of Fermentable Sugars. *BioResources*, 8(1), 499-514.
- [11] S. A. Channiwala, P. P. Parikh; Fuel 81.8 (2002) 1051-1063.
- [12] Oasmaa, A., & Peacocke, C. (2001). A guide to physical property characterisation of biomass-derived fast pyrolysis liquids. Espoo: Technical Research Centre of Finland.
- [13] Dagnino, E. P., Felissia, F. E., Chamorro, E., & Area, M. C. (2018). Studies on lignin extraction from rice husk by a soda-ethanol treatment: Kinetics, separation, and characterization of products. *Chemical Engineering Research and Design*, 129, 209-216.

- [14] Gupta, R., Sharma, K. K., & Kuhad, R. C. (2009). Separate hydrolysis and fermentation (SHF) of *Prosopis juliflora*, a woody substrate, for the production of cellulosic ethanol by *Saccharomyces cerevisiae* and *Pichia stipitis*-NCIM 3498. *Bioresource Technology*, *100*(3), 1214-1220.
- [15] Hoang, A. T., Ong, H. C., Fattah, I. R., Chong, C. T., Cheng, C. K., Sakthivel, R., & Ok, Y. S. (2021). Progress on the lignocellulosic biomass pyrolysis for biofuel production toward environmental sustainability. *Fuel Processing Technology*, *223*, 106997.
- [16] Ke, L., Wu, Q., Zhou, N., Xiong, J., Yang, Q., Zhang, L., & Wang, Y. (2022). Lignocellulosic biomass pyrolysis for aromatic hydrocarbons production: Pre and in-process enhancement methods. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *165*, 112607.
- [17] Dagnino, E. P., Chamorro, E. R., Romano, S. D., Felissia, F. E., & Area, M. C. (2013). Optimization of the acid pretreatment of rice hulls to obtain fermentable sugars for bioethanol production. *Industrial Crops and Products*, *42*, 363-368.
- [18] Liou, T. H., & Yang, C. C. (2011). Synthesis and surface characteristics of nanosilica produced from alkali-extracted rice husk ash. *Materials science and engineering: B*, *176*(7), 521-529.
- [19] Soni, B., & Karmee, S. K. (2020). Towards a continuous pilot scale pyrolysis based biorefinery for production of biooil and biochar from sawdust. *Fuel*, *271*, 117570.
- [20] Garcia-Pérez, M., Chaala, A., Pakdel, H., Kretschmer, D., & Roy, C. (2007). Vacuum pyrolysis of softwood and hardwood biomass: comparison between product yields and bio-oil properties. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *78*(1), 104-116.
- [21] Yogalakshmi, K. N., Sivashanmugam, P., Kavitha, S., Kannah, Y., Varjani, S., AdishKumar, S., & Kumar, G. (2022). Lignocellulosic biomass-based pyrolysis: A comprehensive review. *Chemosphere*, *286*, 131824.
- [22] Zhang, Q., Chang, J., Wang, T., & Xu, Y. (2007). Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. *Energy conversion and management*, *48*(1), 87-92.

