

EVALUACIÓN DE ALTERNATIVAS PARA EL MEJORAMIENTO DE LOS PRODUCTOS DE PIRÓLISIS

L.I. Gurevich Messina¹, P.R. Bonelli¹ y A.L. Cukierman^{1,2*}

¹Programa de Investigación y Desarrollo de Fuentes Alternativas de Materias Primas y Energía (PINMATE). Departamento de Industrias, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. Pabellón de Industrias. Intendente Güiraldes 2620. Ciudad Universitaria (C1428GBA) Buenos Aires, Argentina.

²Cátedra de Tecnología Farmacéutica II, Departamento de Tecnología Farmacéutica, Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad de Buenos Aires, Junín 956, (C1113AAD), Buenos Aires, Argentina.

E-mail: analea@di.fcen.uba.ar

Resumen. Se estudia el proceso de pirólisis de cáscaras de maní (*Arachis hypogaea*), prístinas y demineralizadas, en un reactor de lecho fijo a una temperatura de 500°C. Se examina también el proceso de copirólisis de este residuo sin tratar con almidón de mandioca, empleando mezclas de iguales proporciones, a la misma temperatura. Además se caracteriza la cinética de los procesos de pirólisis y copirólisis mediante análisis termogravimétrico no isotérmico, desde temperatura ambiente hasta 500°C. Tanto la pirólisis de las cáscaras demineralizadas como la copirólisis conducen a un aumento similar en el rendimiento del bio-oil (42% y 44%, respectivamente) respecto a la pirólisis del material sin tratar (32%), a expensas de una disminución en el rendimiento del bio-char. La pirólisis de la biomasa prístina genera un bio-oil con un mayor contenido de agua (51%) en comparación a los otros procesos estudiados (42% al emplear biomasa demineralizada, y 45% para la mezcla con almidón). En relación a la cinética del proceso, ambas alternativas a la pirólisis de la biomasa prístina conducen a un aumento en la velocidad máxima de descomposición y, en el caso de la pirólisis de la

* A quien debe enviarse toda la correspondencia

biomasa demineralizada, a un corrimiento de esta velocidad hacia temperaturas superiores.

Palabras clave: pirólisis, bio-energía, cáscaras de maní

1. Introducción

Los abundantes subproductos lignocelulósicos generados en el procesamiento y/o la industrialización de productos agroindustriales y alimenticios, genéricamente biomasa, constituyen recursos alternativos renovables potencialmente atractivos para generar bioenergía, especialmente en países cuyas economías están fuertemente sustentadas en actividades vinculadas a la agro-industria (Long et al., 2013). Entre estos subproductos, las cáscaras de maní (*Arachis hypogaea*), residuo que representa más de un 25% en peso del mismo, tienen un potencial energético global estimado en 10^{11} MJ por año (Arromdee y Kuprianov, 2012). La utilización de este residuo agro-industrial con fines energéticos contribuye a minimizar su acumulación y/o disposición en rellenos sanitarios.

Entre los procesos de generación de bioenergía a partir de biomásas lignocelulósicas, la pirólisis consiste en la descomposición térmica de la biomasa en ausencia de oxígeno (Bridgwater, 2012). En la pirólisis se generan tres productos en distinto estado de agregación (sólidos, líquidos y gases). Entre éstos, aquel que tiene mayor interés como combustible es el producto líquido (bio-oil). El bio-oil presenta las ventajas características de los combustibles líquidos, tales como un bajo costo de transporte, una alta densidad energética y la posibilidad de ser utilizado en sistemas de ciclo combinado de generación de electricidad. No obstante, este bio-combustible tiene como principal inconveniente para su uso directo el elevado contenido de agua que reduce su poder calorífico superior (Jacobson et al., 2013). Al respecto, algunos antecedentes indican que la demineralización de las biomásas con soluciones ácidas conduce a la obtención de bio-oils con un menor contenido de agua (Mourant et. al., 2011). Otra alternativa escasamente explorada en esta dirección es el empleo de mezclas de biomasa lignocelulósica con biopolímeros (copirólisis), que además permitiría alcanzar mayores rendimientos de los bio-oils (Kuppens et al., 2010).

En este contexto, resulta de interés investigar el proceso de pirólisis de las cáscaras de maní, haciendo énfasis en la optimización de la producción de los bio-oils. Se estudian dos alternativas para el mejoramiento de los bio-oils: la demineralización previa de la biomasa y la copirólisis de las cáscaras de maní con almidón de mandioca. Este biopolímero se seleccionó dado el alto contenido en peso del almidón en el tubérculo y por ser un producto regional (Teixeira et al., 2012). Se examina, además, la composición de los gases de pirólisis y de los sólidos (bio-chars), debido a su importante rol en la sustentabilidad energética del proceso de pirólisis (Wright et al., 2010). Respecto a los bio-chars generados, también se evalúa su potencial uso como remediador de suelos. Por otra parte, dada la importancia de la reactividad de las diferentes biomásas en el diseño confiable de unidades a escala completa, se estudia la cinética de los procesos de pirólisis / copirólisis.

2. Sección Experimental

2.1. Materiales

Se emplearon cáscaras de maní comercial (*Arachis hypogaea*). Las mismas se limpiaron en seco, molieron y tamizaron, reservando las fracciones de diámetro de partícula menor a 500 μm para llevar a cabo las experiencias. La demineralización de las cáscaras se llevó a cabo mediante tratamiento de las mismas con una solución de HCl 10% p/p, en una proporción de 20 ml de solución por cada gramo de cáscaras a tratar, a 80°C durante una hora. Luego, se procedió al lavado del material tratado con agua destilada, hasta alcanzar un pH de alrededor 5.5 en las aguas de lavado.

Para las mezclas con biopolímero se utilizó un almidón de mandioca comercial (Aditivos Bernesa S.A.). Se prepararon mezclas de iguales proporciones en peso (50% p/p) de cáscaras prístinas y biopolímero, asegurando un buen mezclado. Para los ensayos de pirólisis en el reactor de lecho fijo, el almidón se granuló por vía húmeda a fin de obtener un diámetro de partícula de 250-500 μm , igual al diámetro de partícula de las cáscaras.

2.2. Caracterización de los Materiales

Se realizó la caracterización química de las cáscaras prístinas y demineralizadas mediante análisis próximo, siguiendo normas ASTM D375, a fin de determinar el contenido de volátiles, cenizas y carbono fijo. También se llevaron a cabo el análisis elemental empleando un analizador elemental automático Carlo Erba Fisons EA1108 CHNS-O, para la determinación de la composición elemental (%C, %H, %N, %O), y el análisis de los biopolímeros constituyentes (holocelulosa y lignina), según normas TAPPI T 204 om-88 y T 222 om-88. Las determinaciones de composición de las cenizas se realizaron mediante espectrofotometría de absorción atómica con un instrumento Perkin Elmer Analyst 200 empleando las lámparas de cátodo hueco correspondientes para cada elemento.

En el caso del almidón, además de los análisis próximo y elemental, se realizó una determinación del contenido de amilosa y amilopectina, mediante espectrofotometría a una longitud de onda de 620 nm (Hu et al., 2010).

2.3. Ensayos de Pirólisis en Reactor Escala Banco y Caracterización de los Productos de Pirólisis

Para la obtención y la determinación del rendimiento de los productos de pirólisis, se realizaron ensayos de pirólisis, en condiciones pre-establecidas (diámetro de partícula = 250 - 500 μm , $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$, caudal de nitrógeno = 300 ml/min). El equipo empleado consistió en un reactor de lecho fijo calefaccionado externamente por un horno eléctrico con control y programación de temperatura, sistemas de alimentación y control de flujo gaseoso. A la salida del reactor, se utilizó un tren de condensación, usando isopropanol a -10°C como solvente. Los rendimientos de los bio-oils y del bio-char se evaluaron como las relaciones entre las masas totales determinadas experimentalmente y las masas iniciales de muestra libre de humedad, mientras que los correspondientes a los productos gaseosos se estimaron por diferencia. Las fracciones gaseosas obtenidas a distintos tiempos de reacción se analizaron mediante cromatografía gaseosa. Se empleó un equipo Shimadzu GC-8 provisto con un detector de conductividad térmica. Se utilizó una columna empacada concéntrica Alltech CTR I, 6 ft x 1/4 in y argón como gas carrier a una temperatura de $25\text{ }^\circ\text{C}$.

Se determinó el contenido de agua en los bio-oils mediante titulación Karl-Fischer y su composición elemental mediante análisis elemental. La caracterización textural de los bio-chars se realizó a partir de la determinación de las isothermas de adsorción de N₂ (-196 °C), empleando un sortómetro automático Micromeritics Gemini 2360. Se aplicó el procedimiento convencional de BET a fin de evaluar el área superficial específica (S_{BET}). El volumen total de poros (V_t) se calculó a partir del volumen de N₂ adsorbido a la máxima presión relativa (p/p₀ = 0.99). El radio medio de poro (R_m) se calculó a partir de: $R_m = 2 V_t / S_{BET}$. Asimismo, se midió el poder calorífico superior de los bio-oils y los bio-chars utilizando una bomba calorimétrica Parr 1341.

2.4. Análisis Termogravimétrico

Las mediciones de la cinética de pirólisis de las cáscaras, sin tratar y demineralizadas, y de las mezclas con almidón se llevaron a cabo mediante análisis termogravimétrico no-isotérmico, desde temperatura ambiente hasta 500 °C. Se empleó un analizador térmico simultáneo TG-DSC/DTA TA Instruments SDT Q600. Las experiencias se llevaron a cabo utilizando masas de muestra de 10 mg, caudal de nitrógeno de 100 ml/min, una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y diámetro de partícula entre 44 y 74 μm a fin de minimizar efectos difusionales intrapartículas.

3. Resultados y Discusión

3.1. Caracterización de los Materiales y Efecto de la Demineralización en la Biomasa

Los resultados de los análisis próximo, elemental y de biopolímeros para las cáscaras de maní sin tratar (ST) y demineralizadas (DM) y para el almidón se presentan en la Tabla 1. La comparación del contenido de cenizas entre las cáscaras demineralizadas y prístinas permite corroborar la efectividad del tratamiento ácido aplicado para la remoción de los minerales.

Tabla 1. Caracterización química de las cáscaras, sin tratar (ST) y demineralizadas (DM), y el almidón.

Muestra	ST	DM	Almidón
<u>Análisis próximo^(a)</u>			
Volátiles (%)	73.6	75.2	92.5
Cenizas (%)	5.9	0.5	0.2
Carbono fijo (%) ^(b)	20.5	24.4	7.3
<u>Análisis elemental^(c)</u>			
C (%)	49.6	54.3	44.4
H (%)	6.5	6.6	6.3
N (%)	1.8	0.7	0.1
O (%) ^(b)	42.1	38.4	49.2
<u>Biopolímeros</u>			
Lignina (%) ^(d)	28.8	41.1	-
Holocelulosa (%) ^{(b)(d)}	71.2	59.9	-
Amilosa (%) ^(c)	-	-	22.9
Amilopectina (%) ^{(b)(c)}	-	-	77.1

^(a) Base seca; ^(b) Estimado por diferencia; ^(c) Base seca y libre de cenizas; ^(d) Base seca y libre de extractivos.

Los resultados del análisis próximo y la composición elemental de las cáscaras sin tratar son similares a otros informados en la bibliografía (Arromdee y Kuprianov, 2012). La demineralización conduce a incrementar el contenido de los materiales volátiles y %C, mientras que el %O disminuye. Esta tendencia concuerda con resultados publicados en la literatura para otros recursos lignocelulósicos (Fahmi et al., 2008). El aumento en el contenido de lignina en las cáscaras demineralizadas se debería principalmente a la hidrólisis ácida de la hemicelulosa (Eom et al., 2011). Esta explicaría también la pérdida de un 33% de masa luego del tratamiento.

Los resultados de los análisis de cenizas para el material sin tratar y demineralizado se presentan comparativamente en la Tabla 2. El tratamiento ácido disminuye

considerablemente el contenido de los metales alcalinos y alcalinotérreos en las cenizas, en concordancia con otros trabajos publicados (Shi et al., 2012) y aumenta el contenido de silicio ya que éste prácticamente no es afectado por el medio ácido empleado.

Tabla 2. Composición de las cenizas de las cáscaras sin tratamiento (ST) y demineralizadas (DM).

Contenido (ppm x 10 ³)	Na	K	Ca	Mg	Al	Fe	Si
ST	27	95	245	144	65	35	317
DM	6	19	1	3	76	11	760

3.2. Rendimientos de los Productos de Pirólisis y sus Características

En la Figura 1 se ilustran comparativamente los rendimientos obtenidos para los tres tipos de productos de pirólisis al emplear las cáscaras de maní prístinas y demineralizadas, y las cáscaras mezcladas con el almidón de mandioca (MZ).

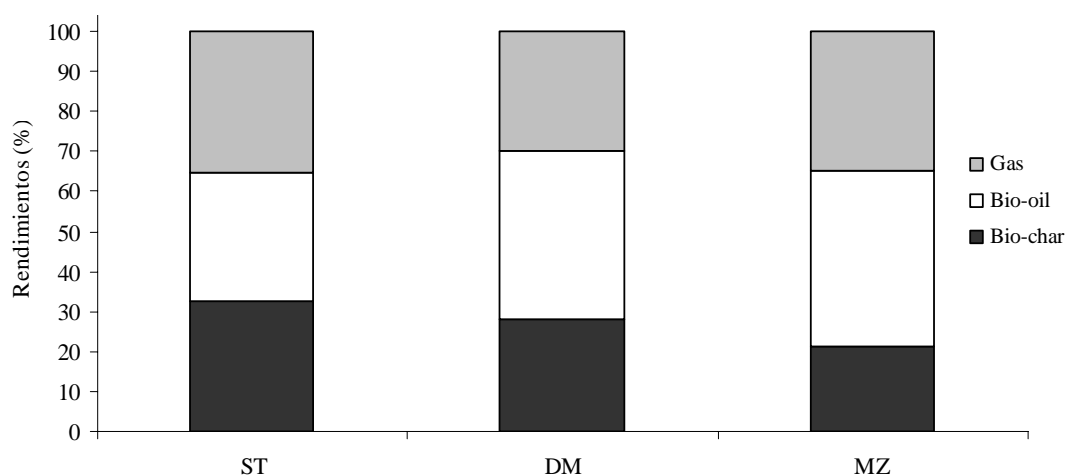


Fig. 1. Rendimientos de los tres tipos de productos generados en la pirólisis de las cáscaras sin tratar (ST) y demineralizadas (DM), y de la copirólisis con almidón (MZ).

Como puede apreciarse, ambas alternativas conducen a incrementar los rendimientos de los bio-oils, a expensas de una disminución en el rendimiento del bio-char. En concordancia con estos resultados, otros autores también informan un aumento en la fracción de productos líquidos al demineralizar materiales lignocelulósicos y

someterlos a pirólisis (Gonzalez et al., 2008; Oudenhoven et al., 2013), o al estudiar la copirólisis de biomasa con algunos biopolímeros (Cornelissen et al., 2009). El rendimiento de los gases prácticamente no se modifica para la copirólisis, mientras que la generación de éstos al emplear la biomasa demineralizada disminuye.

En la Tabla 3 se presenta el contenido de agua, la composición elemental y el poder calorífico superior de la fase orgánica de los bio-oils obtenidos.

Tabla 3. Características de los bio-oils resultantes de la pirólisis de las cáscaras sin tratar (ST) y demineralizadas (DM), y de la copirólisis con almidón (MZ).

Muestra	ST	DM	MZ
Agua (%)	51.3	42.6	45.2
<u>Análisis elemental^(a)</u>			
C (%)	49.3	54.9	53.5
H (%)	8.1	6.9	7.6
N (%)	2.9	3.1	1.7
O (%) ^(b)	39.7	35.1	36.8
HHV (MJ/kg) ^(a)	22.5	23.7	24.1

^(a) Fase orgánica; ^(b) Estimado por diferencia.

Los resultados de la Tabla 3 indican que ambas alternativas investigadas disminuyen el contenido de agua en el bio-oil. Al emplear biomasa demineralizada, la acción catalítica de los minerales en reacciones que generan agua no sería tan importante como en la pirólisis de la biomasa prístina. Además, los cationes divalentes (Ca^{++} y Mg^{++}) podrían estar vinculados en forma de carboxilatos, aumentando el entrecruzamiento. Al tratar con ácido y reemplazar estos iones por H^+ , disminuiría el mismo y se favorecerían así las reacciones que generan azúcares en lugar de aquellas que producen agua (Mourant et. al, 2011). Respecto a la copirólisis, el menor contenido de agua no se debería únicamente a la menor cantidad de ésta generada por la pirólisis del biopolímero sino también a efectos sinérgicos que ocurrirían entre la biomasa y el biopolímero (Cornelissen et al., 2008). El poder calorífico superior de la fase orgánica

de los bio-oils aumenta para ambas alternativas tendientes a su mejoramiento debido al incremento en el porcentaje de C elemental y a la disminución del contenido de O.

En la Tabla 4 se muestran las propiedades texturales de los bio-chars, su composición elemental y poder calorífico.

Tabla 4. Características de los bio-chars resultantes de la pirólisis de las cáscaras sin tratar (ST) y demineralizadas (DM), y de la copirólisis con almidón (MZ).

Muestra	ST	DM	MZ
<u>Características texturales</u>			
S_{BET} (m ² /g)	5	300	17
V_t (cm ³ /g)	0.003	0.16	0.008
R_m (nm)	1.2	1.1	0.9
<u>Análisis elemental^(a)</u>			
C (%)	88.0	86.8	85.7
H (%)	2.3	3.0	3.0
N (%)	3.0	4.0	2.4
O (%) ^(b)	6.7	6.2	8.9
HHV (MJ/kg) ^(a)	32.3	33.0	32.3
Cenizas (%)	19.5	2.1	9.0

^(a) Base seca y libre de cenizas; ^(b) Estimado por diferencia.

Como se puede observar, la reducción del contenido mineral intensifica el desarrollo de poros en el bio-char. El tratamiento con HCl eliminaría los cationes que los bloquean, y su apertura resultaría en un incremento del área BET (Das et al., 2004). El aumento del área en el bio-char resultante de la copirólisis se explicaría por la acción de formación de poros, debida a la expansión del almidón que ocurre antes de su degradación (van Veen et al., 2002). Por otra parte, el tratamiento con ácido de la biomasa favorecería la combustión de los bio-chars resultantes en calderas debido a que al disminuir su contenido de cenizas se reduciría su acción corrosiva.

En la Tabla 5 se detalla la composición de los gases generados en la pirólisis de las cáscaras sin tratar y demineralizadas, y de la mezcla con almidón, donde y_i es la fracción molar de cada gas.

Tabla 5. Composición de los gases resultantes de la pirólisis de cáscaras sin tratar (ST) y demineralizadas (DM), y de la copirólisis con almidón (MZ).

Muestra	ST	DM	MZ
y_{CH_4}	0.009	0.012	0.006
y_{H_2}	0.253	0.046	0.042
y_{CO_2}	0.266	0.264	0.562
y_{CO}	0.472	0.678	0.390
HHV (MJ/kg biomasa)	1.85	1.65	1.22

Los resultados indican una mayor proporción de CO y CO₂ en todos los casos. La generación de CO fue considerablemente mayor al emplear la biomasa demineralizada. El menor contenido de metales alcalinos y alcalinotérreos sería responsable de la ruptura de grupos oxigenados del bio-char para formar CO en ésta (Shi et al., 2012).

Para el cálculo del poder calorífico superior, se aplicó la Ec. (1) donde G_i es el total de moles producidos por unidad de masa de biomasa,

$$HHV [MJ/kg] = 0.802 G_{CH_4} + 0.286 G_{H_2} + 0.283 G_{CO} \quad (1)$$

3.3. Cinética de los Procesos

La Figura 2 muestra las curvas termogravimétricas determinadas para la pirólisis del material sin tratar y las dos alternativas de mejoramiento estudiadas. En esta figura se representa la fracción másica instantánea (libre de cenizas), $w = m/m_0$, siendo m la masa instantánea y m_0 la masa inicial, en función de la temperatura. Las velocidades de degradación se obtienen a partir de la diferenciación de las curvas de fracción másica en función del tiempo. En la Tabla 6, se presentan algunos parámetros característicos de las curvas termogravimétricas de los procesos estudiados.

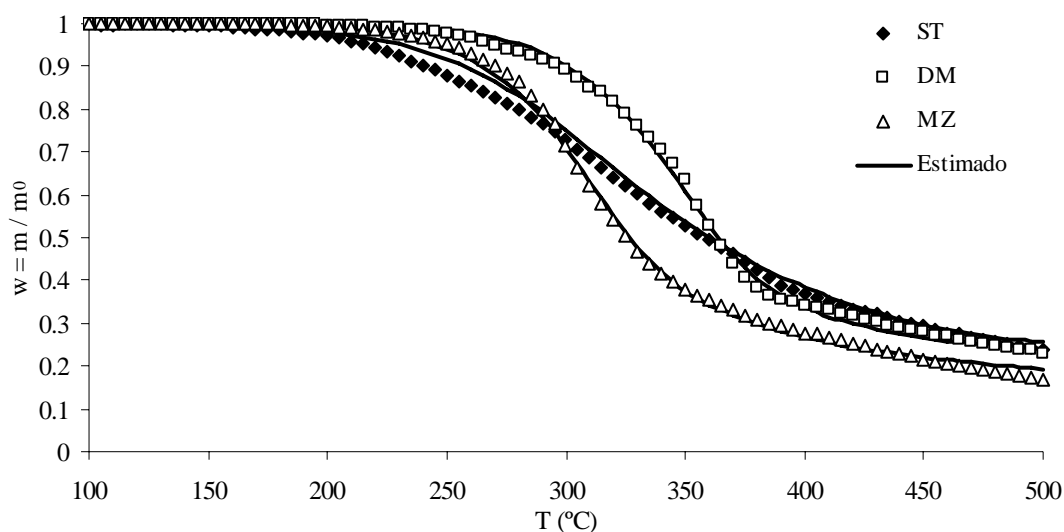


Fig. 2. Curvas termogravimétricas para la pirólisis de las cáscaras sin tratar (ST) y demineralizadas (DM), y de la copirólisis con almidón (MZ). Comparación con las predicciones del modelo aplicado.

Tabla 6. Velocidad máxima de degradación y temperatura a la que ocurre para la pirólisis de las cáscaras sin tratar (ST) y demineralizadas (DM), y para la copirólisis con almidón (MZ).

Muestra	ST	DM	MZ
$T_{\text{pico}}, ^\circ\text{C}$	310	355	310
$(-dw/dt)_{\text{pico}}, \text{min}^{-1}$	0.042	0.080	0.087

Para ambas alternativas de mejoramiento, se alcanzan valores más altos de la máxima velocidad de degradación. Además, en el caso de la pirólisis de la biomasa demineralizada, se produce un corrimiento de la temperatura a la que ocurre la máxima velocidad de degradación a una temperatura más elevada. Este comportamiento coincide con otros estudios sobre pirólisis de biomasa demineralizadas (Gonzalez et al., 2008; Gurevich Messina et al., 2013). En el caso de la copirólisis, la temperatura a la que ocurre la velocidad máxima de degradación no se modifica debido a que la temperatura a la que las cáscaras prístinas y el almidón alcanzan la máxima velocidad de degradación es similar.

A fin de representar las curvas termogravimétricas, se aplicó un modelo cinético de primer orden. Este modelo asume que los cambios químicos y físicos que tienen lugar

en el sólido a medida que ocurre la pirólisis causan la desactivación de éste (Balci et al., 1993) y asume que la velocidad de reacción está dada por la siguiente ecuación:

$$-\frac{dw}{dt} = k_{ap}(w - w_{\infty}) \quad (2)$$

siendo w_{∞} la fracción másica residual y k_{ap} la constante de velocidad aparente. Los cambios en el sólido con la evolución del proceso se tienen en cuenta considerando un incremento de la energía de activación con la temperatura y la conversión del sólido. La constante de velocidad aparente k_{ap} se describe de acuerdo a:

$$k_{ap} = k_{0i} \exp\left[-\frac{E_{ai}(1 + \delta T z^{\gamma})}{RT}\right] \quad (3)$$

donde k_{0i} y E_{ai} son el factor preexponencial y la energía de activación iniciales, respectivamente, δ y γ , parámetros característicos de la ecuación, R , la constante universal de los gases y z , la conversión normalizada según la Ec. (4)

$$z = \frac{1 - w}{1 - w_{\infty}} \quad (4)$$

Las predicciones de este modelo para la pirólisis de las cáscaras prístinas y demineralizadas, y para la copirólisis se muestran en línea continua en la Figura 2. Los parámetros estimados del modelo así como el desvío estándar de la regresión (s) se informan en la Tabla 7.

Tabla 7. Parámetros característicos del modelo estimados para la pirólisis de cáscaras sin tratar (ST) y demineralizadas (DM), y de la copirólisis con almidón (MZ).

Muestra	ST	DM	MZ
k_{oi} (min ⁻¹)	1.0 x 10 ⁴	5.3 x 10 ⁶	1.0 x 10 ⁶
E_{ai} (kJ mol ⁻¹)	55	88	78
δ (K ⁻¹)	0.0003	0.0003	0.0005
γ	2	6	5
s (%)	1.0	0.9	1.1

Los resultados de la Tabla 7 muestran que el valor de la energía de activación inicial para la degradación se incrementa para ambas estrategias de mejoramiento. Los mayores valores de γ estimados para la cinética de la pirólisis de la biomasa demineralizada y de la copirólisis sugieren una mayor desactivación del sólido con el transcurso de los procesos.

4. Conclusiones

Se examinaron la pirólisis de cáscaras de maní demineralizadas y la copirólisis de la biomasa prístina con almidón como estrategias tendientes a mejorar la producción y calidad del bio-oil. Ambas alternativas conducen a un mayor rendimiento en bio-oil y a reducir su contenido de agua. El bio-char generado en la pirólisis de cáscaras de maní demineralizadas posee la mayor área BET (300 m²/g), indicando su potencial uso como remediador de suelo o adsorbente de baja calidad y, además, su menor contenido de cenizas mejoraría el uso directo como combustible. No obstante, en relación a la copirólisis, el proceso de pirólisis de las cáscaras demineralizadas tiene como desventaja que el tratamiento ácido previo de la biomasa produce una pérdida de ésta y, por consiguiente, la eficiencia global del proceso es menor.

Reconocimientos

Los autores agradecen el apoyo económico del CONICET (PIP 0183) y la Universidad de Buenos Aires (UBACYT 20020100100785 y 20020120100291).

Referencias

- Arromdee, P., Kuprianov, V. (2012). Combustion of peanut shells in a cone-shaped bubbling fluidized-bed combustor using alumina as the bed material. *Applied Energy*, 97, 470–482
- Balci, S., Dogu, T., Yücel, H. (1993). Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials. *Industrial & Engineering Chemical Research*, 32, 2573-2579.
- Bridgwater, A.V. (2012). Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy*, 38, 68–94.
- Cornelissen, T., Yperman, J., Reggers, A., Schreurs, S., Carleer, R. (2008). Flash co-pyrolysis of biomass with polylactic acid. Part 1: Influence on bio-oil yield and heating value. *Fuel*, 87, 1031-1041.
- Cornelissen, T., Jans, M., Stals, M., Kuppens, T., Thewys, T., Janssens, G.K., Pastjin, H., Yperman, J., Reggers, G., Schreurs, S., Carleer, R. (2009). Flash co-pyrolysis of biomass: The influence of biopolymers. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85, 87-97.
- Das, P., Ganesh, A., Wangikar, P. (2004). Influence of pretreatment for deashing of sugarcane bagasse on pyrolysis products. *Biomass and Bioenergy*, 27, 445-457.
- Eom, I-Y, Kim, K-H., Kim, J-Y., Lee, S-M., Yeo, H-M., Choi, I-G., Choi, J-W. (2011). Characterization of primary thermal degradation features of lignocellulosic biomass after removal of inorganic metals by diverse solvents. *Bioresource Technology*, 102, 3437-3444.
- Fahmi, R., Bridgwater, A.V., Donnison, I., Yates, N., Jones, J.M. (2008). The effect of lignin and inorganic species in biomass pyrolysis oil yields, quality and stability. *Fuel*, 87, 1230-1240.
- Gonzalez, J.D., Kim, M.R., Buonomo, E.L., Bonelli, P.R., Cukierman, A.L. (2008). Pyrolysis of biomass from sustainable energy plantations: effect of mineral matter reduction on kinetics and charcoal pore structure. *Energy Sources. Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 30, 809-817.
- Gurevich Messina, L.I., Bonelli, P.R., Cukierman, A.L. (2013). Effect of mineral matter removal on pyrolysis of wood sawdust from an invasive species. *Energy Sources Part A - Recovery Utilization and Environmental Effects*, en prensa.
- Hu, G., Burton, C., Yang, C. (2010). Efficient measurement of amylose content in cereal grains. *Journal of Cereal Science*, 51, 35-40.
- Jacobson, K., Maheria, K.C., Dalai, K.D. (2013). Bio-oil valorization: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 23, 91-106.
- Kuppens, T., Cornelissen, T., Carleer, R., Yperman, J., Scheurs, S., Jans, M., Thewys, T. (2010). Economic assesment of flash co-pyrolysis of short rotation coppice and biopolymer waste streams. *Journal of Environmental Management*, 91, 2736-2747.
- Long, H., Li, X., Wang, H., Jia, J. (2013). Biomass resources and their bioenergy potential estimation: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 26, 344-352.
- Mourant, D., Wang, Z., He, M., Wang, X.S., Garcia-Perez, M., Ling, K., Li, C-Z. (2011). Mallee wood fast pyrolysis: Effects of alkali and alkaline earth metallic species on the yield and composition of bio-oil. *Fuel*, 90, 2915-2922.
- Oudenhoven, S.R.G., Westerhof, R.J.M., Aldenkamp, N., Brilman, D.W.F., Kersten, S.R.A. (2013). Demineralization of wood using wood-derived acid: Towards a selective pyrolysis process for fuel and chemicals production. *Fuel*, 130, 112-118.
- Shi, L., Yu, S., Wang, F-C., Wang, J. (2012). Pyrolytic characteristics of rice straw and its constituents catalyzed by internal alkali and alkali earth metals. *Fuel*, 96, 586-594.

- Teixeira, E de M., Curvelo, A.A.S., Corrêa, A.C., Marconcini, J.M., Glenn, G.M., Mattoso, L.H.C. (2012). Properties of thermoplastic starch from cassava bagasse and cassava starch and their blends with poly (lactic acid). *Industrial Crops and Products*, 37, 61-68.
- van Veen, B., van der Voort Maarschalk, K., Bolhuis, G.K., Visser, M.R., Zuurman, K., Frijlink, H.W. (2002). Pore formation in tablets compressed from binary mixtures as a result of deformation and relaxation of particles. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 15, 171-177.
- Wright, M. M., Daugaard, D.E., Satrio, J.A., Brown, R.C. (2010). Techno-economic analysis of biomass fast pyrolysis to transportation fuels. *Fuel*, 89, S2-S10.