

## 왕겨 바이오매스에서 셀룰로오스 분리

Audrey Zahra<sup>1</sup>, 임서경<sup>2</sup>, 신수정<sup>2,3†</sup>

접수일(2021년 9월 14일), 수정일(2021년 10월 7일), 채택일(2021년 10월 8일)

### Separation of Cellulose from Rice Hull

Audrey Zahra<sup>1</sup>, Seo-Kyoung Lim<sup>2</sup>, Soo-Jeong Shin<sup>2,3†</sup>

Received September 14, 2021; Received in revised form October 7, 2021; Accepted October 8, 2021

#### ABSTRACT

Rice hull was proposed as an alternative raw material for cellulose production. Rice hull has cellulose (38.6+/-0.1%), xylan (12.8+/-0.1%), lignin (22.7+/-0.7%), extractives (7.9+/-0.4%), and inorganic (13.2+/-0.8%). Inorganic was selectively removed using moderate alkaline extraction, and lignin was degraded via oxidation with chlorine dioxide or hypochlorite. In this study, dilute acid hydrolysis was used to selectively remove hemicellulose, resulting in purer cellulose and better yield. Xylan was selectively removed using sulfuric acid at various acid concentrations (0.25-1 N), reaction time (60-120 min), and temperature (100-120°C) with desilicated and delignified biomass. The reaction conditions for >90% cellulose purity were 120°C and 1.0 N sulfuric acids. Increasing the reaction duration resulted in higher cellulose purity, with the greatest purity being 96.1% at 1.00 N sulfuric acid, 120°C, and 120-min reaction time.

**Keywords:** Rice hull, cellulose, dilute acid hydrolysis, xylan

1 충북대학교 목재종이과학과(Department of Wood & Paper Science, Chungbuk National University, Cheongju, Chungbuk 28644, Republic of Korea), 대학원생

2 네이처코스트텍(주) (Nature Costech Inc, Cheongju 28444, Republic of Korea), 연구원

3 충북대학교 목재종이과학과(Department of Wood & Paper Science, Chungbuk National University, Cheongju, Chungbuk 28644, Republic of Korea), 교수

† 교신저자(Corresponding Author): E-mail: soojshin@cbnu.ac.kr (Address: Department of Wood & Paper Science, Chungbuk National University, Cheongju 28644, Republic of Korea)

## 1. 서론

산업화 이후 지속적인 화석 연료의 사용으로 지구 온난화 현상이 가속되고 있다. 이를 해결하기 위하여 범지구적인 노력들이 시도되고 있다. 지속적인 생산이 가능한 바이오매스 자원의 활용은 탄소 중립을 추구하고 있는 2020년대에서 중요한 사회적 요구이다.<sup>1)</sup> 농업이나 임업에서 발생하는 다양한 유기성 부산물의 적절한 활용은 석유 자원의 사용 절감과 자원의 효율적 이용 농가에 경제적 가치를 갖는 자원의 활용 방안으로 다양한 분야에서 연구 개발이 진행되고 있다.<sup>2)</sup>

한민족은 쌀을 주식으로 삶을 영위해 오고 있다. 벼 재배를 통하여 쌀이라는 주곡과 왕겨와 벧짚 부산물이 생산된다. 벼를 도정하는 과정에서 10~20%의 왕겨가 발생하며 국내 품종의 경우 16~18%의 부산물이 발생하며, 1997년 기준 약 545만 톤이 발생하였고,<sup>3)</sup> 농림축산식품부 통계에 따르면 농작지 감소로 인해 2020년 약 374만 톤이 발생되었다. 왕겨는 축산 농가에서 축분을 흡수하는 수분조절제로 널리 사용되고 있다.<sup>4,5)</sup>

왕겨는 목재를 대체할 수 있는 자원으로 여러 분야에서 사용됐다. 전통적으로 왕겨는 농가에서 연료로 사용되어 왔다.<sup>6)</sup> 왕겨를 고품 연료화하려는 시도는 연소할 경우 실리카 함량이 높아 보일러 내에 문제를 발생시킬 수 있다.<sup>7)</sup> 또한 왕겨를 바이오매스 자원으로 활용하기 위한 방안으로 펠릿으로의 활용하는 방안이 연구되었으나, 낮은 열량, 높은 실리카 함량으로 인한 많은 재 발생으로 인해 어려움이 있다. 때문에 왕겨의 실리카를 분리 정제하여 다양한 산업에서 실리카 원료로 사용도 시도되고 있다.<sup>8,9)</sup>

왕겨도 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌을 주성분으로 목질계 바이오매스 자원이다. 하지만, 실리카 함량이 높아 기존 목질계 바이오매스가 사용되는 공정에서 여러 가지 문제를 일으킨다. 하지만 이를 해결하면 목질계 바이오매스 자원과 경쟁할 수 있는 다른 대안이다.

기존의 셀룰로오스는 펄프 제지 산업과 용해용 펄프 산업에서 주로 사용됐다. 침엽수와 활엽수를 펄프화하여 다양한 지종의 종이를 생산하여 오고 있다. 목재 자원의 부족으로 중국과 인도에서 대나무 펄프가 생산되고 있고,<sup>10)</sup> 중국이나 인도에서는 벧짚을 원료로 화학펄프도 생산되고 있다.<sup>11,12)</sup> 용해용 펄프는 주로 면화 셀룰로오스를 기반으로 생산하였지만<sup>13)</sup> 유칼립투스나 유럽의 너도밤나무를 원료로 생산하는 TENCEL 상품은 원단으로도 사용

되고 있다.<sup>14,15)</sup> 용해용 펄프를 셀룰로오스 유도체 기반 정밀화학 제품의 원료로도 사용되고 있다.<sup>16)</sup>

본 연구에서는 왕겨 내 셀룰로오스를 분리 정제하여 용해용 펄프나 정밀화학의 원료로서의 가능성을 탐색하고자 하였다. 왕겨 내 무기물과 리그닌을 제거하여 다당류 고분자를 만든 후 산 농도, 온도, 반응 시간을 달리하여 셀룰로오스 순도가 높은 산업용 소재 생산을 위한 조건을 탐색하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 재료

본 연구에 사용한 왕겨는 충북 청주시 흥덕구 강내면에 있는 정미소로부터 공급받아 사용하였다. 벼 수확 과정에서 도입된 오염 성분을 제거하기 위하여 공급받은 왕겨를 증류수로 씻은 다음 공기 중에서 건조하여 본 연구에 사용하였다.

### 2.2 무기물 제거 및 리그닌 제거

#### 2.2.1 무기물 제거

왕겨 내 존재하는 무기물을 제거하기 위하여 저온에서 알칼리 추출을 하였다. 왕겨 100.0 g과 0.20 M의 수산화나트륨을 액비 1:20으로 침지 후 80℃에서 1시간을 침지하였다. 침지 처리된 시료를 유리 펄티(P4)를 사용하여 침지액을 제거하고, 흡인여과 방법으로 세척하여 여과액의 pH가 중성이 될 때까지 세척하였다. 세척 후 60℃에서 24시간 건조 후 고형분을 리그닌 제거 공정에 사용하였다.

#### 2.2.2 이산화염소 표백

이산화염소 표백은 DEDE 단계를 거쳐 무기물이 제거된 왕겨의 리그닌을 제거하였다. D단계는 왕겨를 10.0% 농도로 준비하여 7.5%(w/w 건조 기준)의 활성이산화염소가 생성될 수 있도록 아염소산나트륨과 아세트산을 첨가하고, 아세트산을 사용하여 pH 3.5로 조정하였다. 75.0℃ 조건에서 1시간 동안 반응하였다. 반응을 마친 후 흡인여과방법으로 세척하여 다음 단계에 사용하였다. E단계는 D단계에서 사용된 활성 이산화염소량의 절반에 해당하는 무게의 가성소다를 첨가한 후 75.0℃ 항온수조에서 1시간 동안 반응하였다. 반응이 종료된 후 흡인여과방법으로 여과액의 pH가 6~7.5될 때까지 세척하였다.

### 2.2.3 차아염소산 표백

왕겨를 10.0% 이상의 농도를 유지한 후 나트륨의 유효 염소 농도 3.0%에 달하는 차아염소산 나트륨 용액을 첨가한 후 75.0℃에서 1시간 동안 반응하였다. 반응을 마친 후 증류수를 이용하여 왕겨 현탁액 내의 화학약품을 모두 세척, 여과 후 60℃에서 24시간 건조하였다.

### 2.3 묶은 산 가수분해에 의한 셀룰로오스 순도 향상

셀룰로오스의 순도를 높이기 위하여 황산 농도(0.25, 0.50, 1.00 N), 산 가수분해 온도(100, 110, 120℃), 반응 시간(60, 90, 120분)을 달리하여 각 조건에서 묶은 산 가수분해를 시행하였다. 반응 후 증류수로 3차례 세척한 후 80℃에서 건조하였다.

## 2.4 화학조성 분석

### 2.4.1 추출물 함량 분석

왕겨나 화학 처리된 왕겨내 추출물을 분석하기 위하여 아세톤 추출과 끓는 물 추출을 시행하였다. 아세톤 추출은 시료 5.0 g과 아세톤 50.0 mL를 상온에서 8시간 동안 침지하였다. 8시간 후 여과하여 용매를 증발 시킨 후 잔류하는 추출물의 양을 측정하여 추정하였다.

끓는 물 추출물 함량을 측정하기 위하여 아세톤 추출된 시료를 사용하였다. 시료 3.0 g과 증류수 100.0 mL를 삼각 플라스크에 넣은 후 100℃에서 1시간 동안 고압증기멸균기를 사용하여 추출하였다. 추출 후 여과지를 사용하여 여과 후 잔류하는 왕겨를 80℃에서 12시간 건조 후 질량을 측정하여 추출물의 양을 추정하였다.

### 2.4.2 회분 분석

시료내 존재하는 회분의 함량을 525℃, 5시간 조건에서 열분해 한 후 회분의 함량을 측정하였다.

### 2.4.3 리그닌 함량 분석

시료 0.275 g과 72.0% 황산 4.5 mL를 유리 비커에 넣을 후 20℃에서 2시간 반응시킨 후 증류수 145.0 mL를 첨가하여 희석한 후 삼각 플라스크로 옮겨 120℃에서 한 시간 반응을 시켰다. 12시간 동안 방치하여 침전을 유도한 후 P4 유리 필터를 사용하여 여과하였다. 여과 후 끓는 물을 사용하여 유리 필터를 3차례 세척하여 잔류하는 황산을 제거하였다. 여과 후 유리 필터를 100℃에서 건

조 후 측정하여 산 불용성 리그닌 함량을 추정하였다.

### 2.4.4 탄수화물 조성분석

탄수화물 조성 분석을 위하여 리그닌 함량 분석과 유사한 산 가수분해 공정으로 다당류를 단당류로 분해하였다. NMR 분석을 위하여 물 대신 중수(D<sub>2</sub>O)를 사용하였고, 탄수화물 조성분석 실험에 사용한 시료를 리그닌 함량 분석의 1/10로 실시하였다. 여과된 당화액을 NMR 튜브에 옮겨 담은 후 <sup>1</sup>H-NMR 분석을 시행하였다. 장비는 Bucker 사의 AVANCE NMR spectrometer (500MHz)를 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 왕겨의 화학적 조성분석

화학적 조성분석 중 다당류 조성분석을 위하여 다당류를 단당으로 전환 후 핵자기 공명 분광을 사용하여 분석하였다. 아노머성 수소의 화학 이동 값이 다른 점이 분석의 기준이며 Fig. 1에서와 같이 글루코스와 자일로스의 피크가 분리되어 단당의 정량이 가능하였다. 포도당과 자일로스의 피크를 확인하기 위하여 내부 표준물질로 목질계 바이오매스에 주로 존재하지 않는 람노스(rhamnose)를 첨가하여 피크의 위치 확인을 하였다.

본 연구에 사용한 왕겨와 무기물과 리그닌이 제거된 왕겨의 화학적 조성을 Table 1로 제시하였다. 왕겨는 셀룰로오스, 자이란, 리그닌, 무기물과 추출물을 함유하고 있다. 여기에서 38.6%의 셀룰로오스가 용해용 펄프의 잠재적인 원료 물질이다.

왕겨의 화학적 조성은 품종, 국가, 분석 방법에 따라 다르다. 국내 대전 지역 정미소에 확보한 왕겨의 화학조성 분석은 회분 함량 13%, 산 불용성 리그닌 25%, 추출물 10%로 다당류가 약 52% 존재하는 것으로 보고되었다.<sup>17)</sup> 논산 정미소에서 확보한 왕겨는 홀로 셀룰로오스가 65%, 산 불용성 리그닌 23%, 추출물 10%, 그리고 무기물 14%로 구성되어 있다고 보고되었다.<sup>18)</sup>

칠레산 왕겨의 화학 조성 분석에서 셀룰로오스 30%, 펜토산 28%, 리그닌 18%, 무기물 22%와 추출물 2%를 포함하고 있다.<sup>19)</sup> Banerjee 등은 셀룰로오스 42.2%, 헤미셀룰로오스 18.5%, 리그닌 19.4%와 17.3%의 회분으로 구성되어 있다고 보고하였다.<sup>20)</sup> 터키산 왕겨는 셀룰

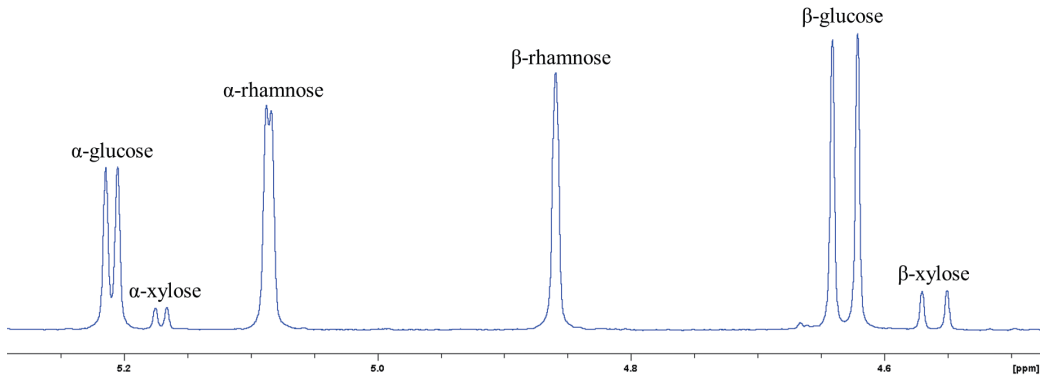


Fig. 1. <sup>1</sup>H-NMR spectrum of monosaccharides from acid hydrolyzed rice hull (Rhamnose added as internal standard).

Table 1. Chemical composition of rice hull biomass and before acid hydrolysis

Samples	Yield (%)	Chemical composition of rice hull (%)					
		Cellulose	Xylan	Lignin	Inorganics	Extractives	
						Acetone	Hot-water
Rice hull	100	38.6±0.1	12.8±0.1	22.7±0.7	13.2±0.8	0.3±0.0	7.6±0.4
Desilicated rice hull	60.5	29.4±0.1	9.4±0.0	10.0±0.3	2.2±0.2	0.2±0.0	5.9±0.1
Desilicated and delignified rice hull	41.5	28.3±0.1	7.9±0.0	0.0±0.0	1.1±0.7	0.2±0.1	2.9±0.2

로오스 37%, 헤미셀룰로오스 31%로 주성분을 이루고 리그닌 23%와 추출물 9%로 구성되어 있다.<sup>21)</sup>

### 3.2 왕겨의 묽은 산 가수분해에 의한 셀룰로오스 순도 향상

회분과 리그닌이 제거된 왕겨를 다른 산 농도, 반응 온도, 반응 시간을 달리하여 용해용 펄프에 적합한 셀룰로오스의 반응 조건과 셀룰로오스 순도가 높은 반응조건을 탐색하였다. 반응 후 잔류 물질을 당 분석하여 셀룰로오

스와 자이란의 상대적 농도와 순도를 추정하여 이를 Table 2-4로 제시하였다. 자이란이 셀룰로오스보다 산 가수분해 조건에서 민감하기 때문에 선택적으로 자이란을 분리할 수 있다.<sup>22)</sup>

#### 3.2.1 산 농도의 영향

표백 왕겨를 3가지 농도의 황산(0.25, 0.50, 1.00 N)을 사용하여 묽은 산 가수분해 반응을 진행시켰다. Table 2에서와 같이 산 농도가 증가함에 따라 자이란이 더 제거

Table 2. Chemical composition of desilicated-delignified rice hull with different acid concentration

Temperature (°C)	Time (min)	Acid conc. (N)	Yield (%)	Chemical constituents (%)		
				Cellulose	Xylan	Cellulose purity
110	90	0.25	80.77	68.96	11.81	85.38
		0.50	79.39	68.58	10.81	86.38
		1.00	75.55	66.81	8.74	88.43

Acid conc. Acid concentration

Table 3. Chemical composition of desilicated–delignified rice hull with different temperature

Temperature (°C)	Time (min)	Acid conc. (N)	Yield (%)	Chemical constituents (%)		
				Cellulose	Xylan	Cellulose purity
100	90	1.00	77.95	65.61	12.34	84.17
110			75.55	66.81	8.74	88.43
120			69.69	64.84	4.85	93.03

Acid conc. Acid concentration

Table 4. Chemical composition of desilicated–delignified rice hull with different time

Temperature (°C)	Time (min)	Acid conc. (N)	Yield (%)	Chemical constituents (%)		
				Cellulose	Xylan	Cellulose purity
120	60	1.00	81.13	74.89	6.24	92.31
	90		69.69	64.84	4.85	93.03
	120		66.49	63.92	2.57	96.13

Acid conc. Acid concentration

되었다. 하지만 셀룰로오스의 제거 량도 증가하여 수율의 감소를 유발하였다. 묽은 산 가수분해에서 산의 농도를 0에서 2.0%로 증가시키기에 따라 가수분해 액에서 자일로스의 농도가 0.2에서 26.4 g/L로 증가하였는데 이는 산 농도가 증가할수록 산 가수분해에 의한 자이란 분해 정도가 증가하였다.<sup>23)</sup>

자이란의 산 가수분해 반응에서 황산의 농도가 높아지면 가수분해 반응에 의한 자일로스의 분해가 촉진된다.<sup>24)</sup> 오일 팜 부산물의 산 가수분해에서 황산의 농도를 1.5, 2.0, 2.5%로 증가시키기에 따라 초기 자일로스의 생산은 산 농도가 높은 경우 촉진되었다.<sup>25)</sup> 산 촉매로 당과 당 사이의 결합이 분해되며, 이러한 산 가수분해 반응은 셀룰로오스보다 자이란이 더 빠르게 일어난다.

### 3.2.2 반응 시간과 온도의 영향

묽은 산 가수분해에서 반응 온도와 반응 시간이 미치는 영향을 Table 3과 4로 정리하였다. 표백 왕겨를 높은 온도와 긴 시간 동안 산 가수분해하는 경우 수율과 셀룰로오스의 잔량이 감소하였다. 반응 온도를 100°C에서 120°C로 증가시킨 경우, 반응 시간이 늘어남에 따라 자이란의 가수분해가 뚜렷하게 증가하였다. 이것은 온도가 상승함에 따라 황산의 산 촉매 효과가 셀룰로오스 보다 자이란에서 더 잘 발휘되기 때문으로 생각된다.

Table 4에서 산 가수분해 시간을 60분에서 120분으로 증가시키기에 따라 자이란과 셀룰로오스의 잔류 량도 감소

하였는데 이것은 시간이 지남에 따라 자이란과 셀룰로오스 가수분해가 지속되었기 때문이다. Dubye 등은 폐지에서 바이오에탄올 생산을 위한 당을 생산하기 위해 묽은 산 가수분해 연구에서 120°C, 0.5N 황산을 사용하였을 때, 당화 시간을 1시간에서 2시간으로 증가시키기에 따라 당화 산물인 전체 환원당의 양이 증가한다고 보고하였다.<sup>26)</sup>

### 3.2.3 왕겨에서 순도 높은 셀룰로오스 분리를 위한 최적 반응 조건

Table 2–4의 산 가수분해 조건에서 순도 90% 이상 조건으로 고수율 셀룰로오스 생산을 위해서는 황산 농도 1.00N, 반응온도 120°C에서 60분간 반응시킨 경우 표백 왕겨로부터 81.1%의 셀룰로오스를 회수할 수 있었다. 반응 시간을 90분으로 30분간 연장시키면 셀룰로오스의 순도가 92.3%에서 93.0%로 증가하지만, 수율이 81.1%에서 69.7%로 급격하게 감소하였다.

순도 95% 이상의 셀룰로오스를 얻기 위해서는 황산 농도 1.00N, 반응온도 120°C에서 120분간 반응시킨 경우 셀룰로오스의 순도 96.1%이지만, 수율이 66.5%로 급격하게 감소하였다. 따라서 순도 90% 이상에서 81.1%의 수율이나 순도 95% 이상에서 66.5%의 수율중 사용 목적에 따라 두 가지 공정에서 선택하여 고순도 셀룰로오스 산업의 원료로 왕겨 바이오매스를 사용할 수 있다.

## 4. 결론

왕겨에서 셀룰로오스 분리를 위하여 무기물과 리그닌을 제거한 왕겨에 묽은 산 가수분해를 실시하여 헤미셀룰로오스를 제거하였다. 산 가수분해 처리 조건 중, 산의 농도, 반응 시간, 반응 온도가 증가함에 따라 자이란의 분해 속도가 더 빨라 셀룰로오스의 순도가 높아졌다. 하지만 셀룰로오스의 가수분해도 수반되어 수율 감소가 야기되었다.

셀룰로오스 순도가 90% 이상을 제조하기 위하여 1.00 N의 황산과 120℃에서 반응이 요구되었다. 반응시간이 증가함에 따라 자이란과 셀룰로오스의 가수분해가 촉진되었다. 무기질과 리그닌이 제거된 왕겨 바이오매스를 기준으로, 60분 가수분해에서는 순도 92.3%에서 81.1%의 수율을 달성하였지만 120분 가수분해에서 96.1%의 고순도 셀룰로오스 생산이 가능하였지만 수율이 66.5%로 급격하게 감소하였다.

## 사 사

이 논문은 농림축산식품부의 재원으로 농림식품기술개발기획평가원의 농생명산업기술개발사업의 지원을 받아 수행된 연구임(319109-02).

## Literature cited

- Kim, J. and Choi, J. -E., A study on urban planning strategy for carbon neutral city, *Journal of the Urban Design Institute of Korea Urban Design* 12(2):41-53 (2011).
- Lee, J. and Lee, S., A strategy for agricultural waste to energy, *Policy Research from Gyeonggi Research Institute* 12:1-146 (2016).
- No, S. Y., Effective utilization methods of rice husk, *Journal of Biosystems Engineering* 23(5):507-518 (1998).
- Park, J. -K., Seo, S. -T., Park, S. -C., and Lee, H. -S., A study on developing fly ash as bulking agent for composting swine manure, *J. Korea Society of Environmental Administration* 20(1):65-70 (2014).
- Kim, Y. -S., Lee, H. -S., and Lee, G. -J., Composting and fertilizing characteristics of poultry manure mixture with compressed expansion rice hull as bulking agent, *Journal of the Korea Organic Resources Recycling Association* 28(4):5-13 (2020).
- Park, S. J., Kim, M. H., and Shin, H. M., Chemical compositions and thermal characteristics of rice husk and rice husk ash in Korea, *Journal of Biosystems Engineering* 30(4):235-241 (2005).
- Yang, Z., Duan, L., Li, L., and Anthony, E. J., Movement and combustion characteristics of densified rice hull pellets in a fluidized bed combustor at elevated pressures, *Fuel* 294: 120421 (2021).
- Kalapaty, U., Proctor, A., and Shultz, J., A simple method for production of pure silica from rice hull ash, *Bioresource Technology* 73:257-262 (2000).
- Kamath, S. R. and Proctor, A., Silica gel from rice hull ash: Preparation and characterization, *Cereal Chemistry* 75:484-487 (1998).
- Yue, J., Sun, H., Yuan, J., and Ma, N., Current situation and suggestion for development of pulp bamboo 31(2):76-80 (2011).
- Kaur, D., Bhardwaj, N. K., and Lohchab, R. K., Prospects of rice straw as a raw material for paper making, *Waste Management* 60:127-139 (2017).
- Shao, S., Wu, C., and Chen, K., Refining, dewatering and paper properties of soda-antraquinone(soda/AQ) pulp from rice straw, *BioResources* 12(3):4867-4880 (2017).
- Bjourquist, S., Aronsson, J., Henriksson, G., and Persson, A., 2018. Textile qualities of regenerated cellulose fibers from cotton waste pulp, *Textile Research Journal* 88(21):2485-2492.

14. Schild, G. and Sixta, H., Sulfur-free dissolving pulps and their applications for viscose and lyocell, *Cellulose* 18:1113–1128 (2011).
15. Fuchs, H., Hager, C., Firgo, H., Lamien-Meda, A., Zitterl, K., and Franz, C., Identification of plant compounds in Lenzing fibers, *Lenzinger Berichte* 87:117–123 (2009).
16. Van de Vyver, S., Geboers, J., Jacobs, P. A., and Sels, B. F., Recent advances in the catalytic conversion of cellulose, *ChemCatChem* 3:82–94 (2011).
17. Sung, Y. J., Shin, S. -J., and Oh, M. -T., Chemical composition of rice hull and morphological properties of rice hull fibers, *Journal of Korea TAPPI* 41(3):22–28 (2009).
18. Lee, Y. J. and Sung, Y. J., Preparations purified cellulose from rice hull, *K TAPPI* 44(3):79–82 (2012).
19. Mansilla, H. D., Baeza, J., Urzua, S., Maturana, G., Villasenor, J., and Duran, N., Acid-catalyzed hydrolysis of rice hull: evaluation of furfural production, *Bioresource Technology* 66:189–193 (1998).
20. Mishra, P., Chakraverty, A., and Banerjee, H. D., Studies on physical and thermal properties of rice husk related to its industrial application, *Journal of Material Sciences* 21:2129–2132 (1986).
21. Germec, M., Kartal, F. K., Bilgic, M., Ilgin, M., Ilhan, E., Guldali, H., Isci A., and Turhan, I., Ethanol production from rice hull using *Pichia stipitis* and optimization of acid pretreatment and detoxification process, *Biotechnol. Progress* 32:872–882 (2016).
22. Carrasco, F. and Roy, C., Kinetic study of dilute-acid prehydrolysis of xylan-containing biomass, *Wood Sci. Technol.* 26:189–208 (1992).
23. Jiang, L., Wu, N., Zheng, A., Zha, Z., He, F., and Li, H., The integration of dilute acid hydrolysis of xylan and fast pyrolysis of glucan to obtain fermentable sugars, *Biotechnology for Biofuels* 9:196 (2014).
24. Na, B. -I. and Lee, J. -W., Study on the hydrolysis kinetics of xylan on different acid catalysts, *Korean Chem. Eng. Res.* 52(2):226–232 (2014).
25. Zhang, D., Ong, Y. L., Li, Z., and Wu, J. C., Optimization of two-step acid-catalyzed hydrolysis of oil palm empty fruit bunch for high sugar concentration in hydrolysate, *International Journal of Chemical Engineering* (2014).
26. Dubey, A. K., Gupta, P. K., Garg, N., and Naithani, S., Bioethanol production from waste paper acid pretreated hydrolysate with xylose fermenting *Pichi stipites*, *Carbohydr. Polym.* 88:825–829 (2012).