96

Pirólise térmica e termocatalítica de esterco bovino bruto e acetilado utilizando zeólita beta como catalisador

Ana Claudia Bezerra de Queiróiz¹, Brenda Santos de Sousa¹, Miguel Martins dos Santos Neto1, Tarcisio Martins Santos2, Mirele Santana de Sá2, Anne Gabriella Dias Santos1, Alberto Wisniewski Junior2, Vinicius Patricio Santos Caldeira1.

1Universidade do Estado do Rio Grande do Norte – Faculdade de Ciências Exatas e Naturais – Departamento de Química, Mossoró, Rio grande do Norte – CEP.: 59610-210,

² Universidade Federal de Sergipe – Centro de Ciências Exatas e Tecnologia – Departamento de Química - São Cristóvão, Sergipe – CEP.: 49100-000.

\*anaclaudiabq1992@gmail.

Resumo/Abstract (Helvética, tam. 12)

RESUMO - Este estudo investigou a pirólise térmica e termocatalítica do esterco bovino bruto e acetilado usando zeólita Beta como catalisador, que foi caracterizado quanto à sua estrutura, propriedades texturais e ácidas, mostrando alta cristalinidade, área específica, volume de poros e presença de sítios ácidos. A eficiência da acetilação foi avaliada por espectroscopia infravermelha de transformada de Fourier e análise elementar, revelando alterações na composição e nos grupos funcionais. A pirólise ex-situ foi avaliada por gravimetria e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas. A pirólise térmica do esterco acetilado aumentou o rendimento de furanos e a presença de ésteres e açúcares, em comparação com o esterco bruto. A pirólise catalítica do esterco bruto reduziu a fração líquida, favorecendo hidrocarbonetos e reduzindo compostos oxigenados. A pirólise catalítica do esterco acetilado produziu mais hidrocarbonetos, com área relativa de 65,04%, indicando alta desoxigenação. O pré-tratamento de acetilação aumentou em 39,52% o rendimento de hidrocarbonetos comparado à pirólise não-catalítica do esterco bruto.

*Palavras-chave: biomassa, pirólise, zeólita Beta.*

ABSTRACT - This study investigated the thermal and thermocatalytic pyrolysis of raw and acetylated bovine manure using Beta zeolite as a catalyst, which was characterized in terms of its structure, textural properties, and acidity, demonstrating high crystallinity, specific surface area, pore volume, and the presence of acid sites. The efficiency of acetylation was evaluated through Fourier-transform infrared spectroscopy and elemental analysis, revealing changes in composition and functional groups. Ex-situ pyrolysis was evaluated by gravimetry and gas chromatography coupled with mass spectrometry. The thermal pyrolysis of acetylated manure increased the yield of furans and the presence of esters and sugars compared to raw manure. The catalytic pyrolysis of raw manure reduced the liquid fraction, favoring hydrocarbons, and reducing oxygenated compounds. The catalytic pyrolysis of acetylated manure produced more hydrocarbons, with a relative area of 65.04%, indicating high deoxygenation. The acetylation pretreatment increased hydrocarbon yield by 39.52% compared to non-catalytic pyrolysis of raw manure.

*Keywords: biomass, pyrolysis,Beta zeolite.*

## Introdução

A demanda energética bem como a produção de resíduos sólidos orgânicos advindos da expansão urbana têm ganhado destaque nas pautas das políticas públicas que incentivam cada vez mais a reciclagem desses resíduos e a substituição de matéria prima não renovável por fontes mais sustentáveis (1-4). O esterco bovino é uma alternativa devido a sua neutralidade de CO₂, baixa emissão de poluentes, renovabilidade e por se tratar de uma biomassa lignocelulósica. Segundo o IBGE, em 2021 foi registrado um montante de 224.602.112 cabeças de gado no estado brasileiro gerando, consequentemente, um aumento gradativo na produção de resíduos orgânicos deste setor (5).

A utilização de biomassa lignocelulósica como o esterco bovino para a conversão de energia e de produtos com maior valor agregado são de extrema importância para o desenvolvimento sustentável (6-7). Nessa perspectiva, a pirólise catalítica tem se mostrado como uma rota viável por ser um método de conversão termoquímica que utiliza o auxílio de um catalisador para melhorar seletivamente a qualidade dos produtos gerados. Frente a isso, as zeólitas vêm sendo amplamente estudadas por promover alta seletividade de hidrocarbonetos a partir do bio-óleo (8). Um processo de pré-tratamento da biomassa pode ser realizado antes da pirólise catalítica para facilitar sua degradação (9), sendo o processo de acetilação uma alternativa. Este consiste na formação de ésteres a partir de grupos hidroxila de álcoois e/ou fenóis, reduzindo o caráter recalcitrante e teor de cinzas e promovendo melhorias quanto ao rendimento e a qualidade do bio-óleo produzido (10-11).

Entre os catalisadores utilizados na pirólise, as zeólitas se destacam devido à alta estabilidade térmica e hidrotérmica, microporos uniformes, alta seletividade de forma e sua elevada área superficial, bem como também por serem excelentes trocadores iônicos e por possuírem sítios ácidos de Brønsted e Lewis. A zeólita Beta tem demonstrado alta performance em processos de pirólise catalítica, por ser capaz de decompor grandes espécies oxigenadas de maneira eficiente (12-13). Diante disso, este trabalho teve por objetivo realizar a pirólise térmica e termocatalítica do esterco bovino bruto e acetilado utilizando a zeólita Beta como catalisador.

## Experimental

*Síntese da Zeólita Beta.*

O procedimento para obtenção do gel de síntese foi realizado de acordo com o procedimento descrito na literatura (14), com algumas adaptações. A razão molar estequiométrica foi: 1,5 Al2O3: 60 SiO2: 15,5 TEAOH: 1000 H2O, para uma razão molar Si/Al= 20.: Para a síntese foram preparadas duas soluções. Solução A: contendo alumínio metálico,hidróxido de tetraetilamônio a 40% (TEAOH) e água destilada, mantida sob agitação por 3 dias. Solução B: contendo sílica Fumed, hidróxido de tetraetilamônio e água destilada, mantida sob agitação por 2 horas. Após isso, as soluções A e B foram misturadas e mantidas sob agitação durante 24 horas. Após isso o material foi levado para a estufa e mantido durante 168 h a 135 °C. Em seguida, o material foi filtrado, lavado com água destilada e seco a 100 ºC por 12 horas. Por fim, o material foi calcinado a 550 °C por 6 horas em atmosfera de ar.

*Caracterizações físico-químicas da Zeólita Beta.*

O material foi caracterizado por difração de raios–X (DRX), com varredura 2θ de 5 a 50º, passo de 0,01 graus/s e tempo de 1s. Espectroscopia por Fluorescência de Raios X (FRX) utilizando o equipamento EDX-7000 DA 72 Shimadzu, feixe de 10 mm de diâmetro, onde as amostras foram colocadas em um suporte de polipropileno com tempo de duração de 100s. Adsorção e Dessorção de N₂ a 77K, as amostras foram previamente desgaseificadas a 300 °C por 10 h sob vácuo. O método de Brumauer-Emmett-Teller (BET) foi usado para calcular a área específica, usando os critérios de Rouquerol, o volume microporoso e as áreas microporosa e externa foram calculadas pelo método t-plot, assim como o volume total obtido pelo método Gurvich (15). A acidez do catalisador foi determinada por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier por adsorção de piridina (Py-FTIR).

No pré-tratamento de acetilação foram utilizados 18 mL de anidrido acético e 2 gotas de ácido sulfúrico para cada 1 grama de biomassa. A mistura foi mantida sob agitação em sistema de refluxo em um forno microondas a 500 W de potência, aquecida até 110 °C em 10 min, e posteriormente, essa temperatura foi mantida por 5 minutos. Após isso, a mistura foi mantida em ventilação durante 10 minutos e posteriormente lavada à vácuo com água destilada até atingir pH 5-6.

*Pirólise convencional e catalítica ex-situ em microescala.*

Todos os experimentos de pirólise catalítica e não-catalítica foram realizados em um microrreator tandem desenvolvido pelo Grupo de Pesquisa em Petróleo e Energia da Biomassa (PEB), da Universidade Federal de Sergipe (UFS). As reações de pirólise aconteceram em microescala com sistema *ex-situ* utilizando 150 mg de biomassa, 50 mg de catalisador e fluxo de nitrogênio aproximadamente 2 mL.min−1. O esterco bovino bruto (EB) e acetilado (EB-A) foram pirolisados a 500 °C, e a temperatura adotada para avaliação da atividade do catalisador frente à reforma catalítica dos vapores pirolíticos produzidos foi de 400 °C. O produto líquido foi eluído com THF e armazenado para posterior análise por GC-MS

*Caracterização do produto líquido por CG/MS.*

As soluções obtidas foram submetidas à análise por cromatografia gasosa/espectrometria de massas (CG/MS), utilizando um cromatógrafo a gás (CG/MS da Thermo Scientific, Bremen, Germany), modelo TRACE 1310 / espectrômetro de massas modelo TSQ-9000, com o autoamostrador TriPlus RSH sob as condições cromatográficas de análise. As caracterizações foram realizadas a partir do software Thermo Scientific Chromeleon Chromatography Data System (CDS) (versão 7.2.10), e os compostos foram identificados experimentalmente por comparação dos espectros, com os bancos de dados da biblioteca espectral NIST 05, com similaridade ≥ 80,0 %.

*Análise elementar CHN.*

A análise elementar da amostra foi realizada em um CHN628 da LECO e os resultados foram tratados no Software CHN628 versão 1.30. O equipamento operou com Hélio (99,995%) e Oxigênio (99,99%) com a temperatura do forno primário em 950 °C e do Afterburner em 850 °C. O equipamento foi calibrado com um padrão de EDTA (41,0% C, 5.5% H e 9,5% N) usando um range de massa entre 10 e 200 mg. As amostras foram analisadas pesando-se aproximadamente 50 mg em uma folha de estranho.

## Resultados e Discussão

*Caracterização da zeólita Beta.*

Figura 1 exibe o difratograma de raios X, na faixa de 5 a 50° 2θ e as isotermas de adsorção/dessorção de N2 a 77 K da zeólita Beta.



**Figura 1.** a) Difratogramas de raio X, e b) Isotermas de adsorção e dessorção da zeólita Beta.

O difratograma da zeólita Beta demonstra uma linha base retilínea com reflexões majoritárias em 7,7° e 22,42° 2θ, estas reflexões são características da estrutura cristalina do tipo \*BEA (16-17). A isoterma de adsorção exibe elevada adsorção a baixas pressões relativas (p.p0-1<0,2) e leve aumento próximo a saturação. Esse perfil corresponde a isotermas do tipo I(a), característicos de matérias que apresentam microporos estreitos de largura inferior a 1 nm, além disso o volume adsorvido a altas pressões relativas podem estar relacionadas a presença de vazios intercristalinos (18). A Tabela 1 mostra as propriedades texturais da zeólita Beta. Exibindo elevada área específica (SBET), o alto volume total de poros (Vtotal) corrobora com as discussões de que essa zeólita, além dos microporos característicos, apresenta porosidade intercristalina.

**Tabela 1.** Propriedades texturais da zeólita Beta.

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Amostra | SBetaa  (m2/g) | SEXTb  (m2/g) | SMICb  (m2/g) | VMICb  (cm3/g) | VTOTALc  (cm3/g) |
| Beta | 604 | 338 | 220 | 0,13 | 0,38 |

a – Área específica de BET aplicada com critérios de Rouquerol.

b – Método *t*-plot.

c – Método de Gurvich em *p/p°*= 0,98.

A acidez da zeólita Beta foi avaliada por meio da adsorção de piridina (Py) monitorada por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Pode-se observar na Tabela 2 que a zeólita apresenta sítios ácidos de Brønsted e de Lewis. Porém, a quantidade de sítios ácidos de Lewis é maior, provavelmente devido a desidroxilação dos sítios de Brønsted durante a calcinação (550 °C) na obtenção da forma protônica. Como também, está associada ao átomo de alumínio com coordenação octaédrica localizados fora da rede cristalina ou pode ser formado também, por defeitos na estrutura.

**Tabela 2.** Concentração de sítios ácidos de Brønsted e Lewis da zeólita Beta.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Temperatura(ºC) | aSítios ácidos de Brønsted (mmol/g) | bSítios ácidos de Lewis (mmol/g) |
| 150 | 0,187 | 0,235 |
| 250 | 0,153 | 0,137 |
| 350 | 0,099 | 0,108 |
| 450 | 0,049 | 0,094 |

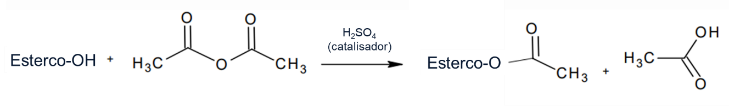
a-Determinado pela integração da banda localizada em 1545 cm-1.

b-Determinado pela integração da banda localizada em 1455 cm-1.

*Caracterização das biomassas.*

Os espectros obtidos por FTIR das biomassas são mostrados na Figura 2. Para ambas as amostras foram identificadas as bandas correspondentes ao O-H (3720-3040 cm-1), N-H (3720-3040, 800 cm-1), -H coordenado (3720-3040 cm-1), C-H (1260, 1375, 1440 e 2930 cm-1), C=O (1745 cm-1) e C=C (1640 cm-1). Além disso, há mudanças na estrutura química visualizadas no espectro de absorção do esterco após o processo de acetilação frente ao esterco bruto. Essas mudanças são relacionadas principalmente a ausência das bandas em torno de 1150, 1100 e 1050 cm-1 correspondentes a C-O de álcoois primários, secundários e terciários, respectivamente. A banda relacionada a presença do C=O em torno de 1745 cm-1 torna-se significativamente mais evidente, enquanto, novas bandas próximas a 1230 e 1040 cm-1, relativos a C-O de ésteres, surgem (10-11). Esses resultados indicam a formação de ésteres a partir de grupos hidroxila de álcoois (19). Isto confirma a eficácia do processo realizado, no qual a reação de acetilação promove a substituição de hidrogênios de grupos O-H por grupos acetil (-COCH3), conforme ilustrado na Figura 3 (11).



**Figura 2**. Espectros de FTIR do esterco bruto e pré-tratado com acetilação.

**Figura 3.** Reação de acetilação do esterco.

Fonte: Adaptado de MOHERBI (2008).

A Tabela 3 apresenta os resultados da análise elementar (CHN), carbono (%C), hidrogênio (%H), nitrogênio (%N) determinados e oxigênio (%O), calculado por diferença para o esterco bruto e acetilado.

**Tabela 3.** Análise elementar do esterco bruto e acetilado.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **Amostra** | **%C** | **%H** | **%N** | **%O** |
| Esterco bruto | 22,359 | 4,158 | 1,745 | 71,738 |
| Esterco acetilado | 28,707 | 4,088 | 1,549 | 65,656 |

Os resultados exibem um aumento percentual em relação ao teor de carbono, enquanto, o teor de hidrogênio, nitrogênio e oxigênio diminuíram. LI e colaboradores (19) relatam que um maior grau de acetilação é relacionado ao aumento significativo no teor de carbono e ligeiras reduções no teor de hidrogênio e oxigênio. Dessa forma, esses resultados corroboram com as discussões de FTIR quando a eficiência do processo de acetilação. Além disso, diferente do relatado na literatura por LI e colaboradores (19) e esperado, tendo em vista a reação de acetilação (11), o teor de oxigênio foi significantemente reduzido (cerca de 6%). Estes resultados sugerem que é possível que outras reações, como a desidratação de álcoois, podem também estar ocorrendo, tendo em vista as condições propícias da ração (elevada acidez e temperatura) (20). Vale salientar que, essa possibilidade, embora não seja a reação alvo, é favorável tendo em vista a potencial melhoria do bio-óleo produzido por meio do esterco, pois o menor teor de oxigênio torna-o mais propensos a gerar produtos de alto valor agregado (19).

*Pirólise das biomassas.*

A Figura 4 exibe os rendimentos gravimétricos das frações sólidas (Biochar), gasosa, líquida e o coque da pirólise do esterco bruto (EB), acetilado (EB-A), e da pirólise catalítica destes com a zeólita Beta, EB/Beta e EB-A/Beta, respectivamente.



**Figura 4**. Rendimentos gravimétricos dos produtos da pirólise.

Os resultados exibem um aumento percentual do biochar formado para EB-A em relação à EB. Isso pode ser atribuído a variação da composição observada por análise elementar. Em relação a pirólise catalítica, em ambos os casos a presença da zeólita Beta elevou o percentual de coque. De acordo com Valizadeh e colaboradores (21) isto pode estar relacionado ao aumento da velocidade de reações secundárias responsáveis pela formação do coque em função da acidez da zeólita. Além disso, é possível observar que na pirólise catalítica do EB-A em relação à EB ocorreu um aumento na fração líquida e a redução do coque formado, indicando que a acetilação, possivelmente tenha ocasionado a geração de vapores com composição distinta.

A Figura 5 exibe a classificação dos principais compostos presentes na fração líquida obtida na pirólise catalítica e não-catalítica.

Gráfico, Gráfico de barras

Descrição gerada automaticamente

**Figura 5**. Compostos identificados na fração líquida.

A pirólise do EB exibiu a formação principalmente de fenólicos, hidrocarbonetos e furanos. Já para o EB-A verifica-se a redução do percentual de fenólicos e hidrocarbonetos aumento na produção de furanos e elevado percentual de Ésteres e açucares. Essas diferenças são explicadas pela reação de acetilação, que produz ésteres pela introdução de um grupo acetila, substituindo o hidrogênio de um grupo hidroxila (-OH) por um grupo acetila (-COCH3) (9, 22). Além disso, ela pode promover uma maior acessibilidade à lignina. Assim, a produção de derivados de açúcares, furanos e a diminuição dos compostos fenólicos pode ser atribuído aos compostos derivados da lignina (23, 24).

A pirólise catalítica da biomassa exibiu aumento no teor de hidrocarbonetos e redução no teor de todas as espécies contendo oxigênio. A pirólise catalítica EB/Beta elevou o rendimento de hidrocarbonetos em 19,14% em relação a pirólise com EB. Já a pirólise catalítica EB-A/Beta exibiu uma elevação ainda maior 51,93% em relação a pirólise EB-A. Além disso, comparando as pirólises catalíticas EB/Beta e EB-A/Beta, verifica-se que o rendimento de hidrocarbonetos aumentou de 44,66% para 65,04%.

Esses resultados demonstram que, tanto a presença do catalisador zeólita Beta quanto o processo de acetilação beneficiaram a obtenção de uma fração líquida com maior teor de hidrocarbonetos e redução de oxigenados. Esses resultados são atribuídos a acidez da zeólitas Beta, que promoveu a desoxigenação dos compostos, principalmente furanos, ésteres e derivados de açucares, e formação de hidrocarbonetos (23). A formação desses últimos mostrou-se favorecidas pelo pré-tratamento de acetilação. Assim, a combinação de elevada produção desses componentes em virtude da acetilação e sua conversão nos sítios catalíticos ácidos da zeólita Beta resultaram no aumento do rendimento de hidrocarbonetos de 39,52%.

## Conclusões

A Zeólita Beta obtida exibiu a estrutura do tipo \*BEA, elevada área específica, alto volume total de poros, e possível porosidade intercristalina somada aos microporos característicos. Além disso, demonstrou a presença de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis, estando estes em maior quantidade. O pré-tratamento de acetilação foi eficiente e alterou o teor de carbono e oxigênio em aproximadamente 6%. A variação na composição sugere ainda que outras reações podem ter ocorrido. A acetilação favoreceu o aumento da produção de furanos e elevado percentual de ésteres e açucares frente ao esterco bruto. A pirólise catalítica da biomassa exibiu aumento no teor de hidrocarbonetos e redução no teor de todas as espécies contendo oxigênio. A pirólise catalítica combinada com a acetilação favoreceu ainda mais o rendimento de hidrocarbonetos, chegando a 65,04% demonstrando que, os vapores gerados a partir do esterco acetilado são mais facilmente desoxigenados pela zeólita Beta e convertidos em hidrocarbonetos. Assim, a combinação do pré-tratamento de acetilação e a pirólise catalítica usando a zeólita Beta elevaram o rendimento de hidrocarbonetos em 39,52% frente a pirólise não-catalítica do esterco bruto.

## Agradecimentos

## Os autores agradecem o apoio financeiro e estrutural fornecido pelo laboratório de Catálise, Meio Ambiente e Materiais (LACAM/UERN), Instituto Madrileño de Estudios Avanzados em Energía (IMDEA – Energia), Grupo de Pesquisa em Petróleo e Energia da Biomassa (PEB/UFS), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) processo n°316044/2021-0.

## Referências

1. A. Kaur; R. Bharti; R. Sharma, Municipal solid waste as a source of energy, Materials Today: Proceedings 2021, in press.
2. S. Saxena; C. Rajendran; V. Sanjeevi; P. Shahabudeen, Optimization of solid waste management in a metropolitan city, Materials Today: Proceedings 2021, 46, 8231-8238.
3. H. Alabduljabbar; O. Benjeddou; C. Soussi; M. A. Khadimallah; R. Alyousef, Effects of incorporating wood sawdust on the firing program and the physical and mechanical properties of fired clay bricks, Journal of Building Engineering 2021, 35, 102106.
4. W. Ruofei; et al, Catalytic upgrading of cow manure pyrolysis vapors over zeolite/carbon composites prepared from coal gasification fine slag: High quality bio-oil obtaining and mechanism investigation, Fuel 2023, 339, 126941.
5. Rebanho de Bovinos (Bois e Vacas), 2021. Disponível em: https://www.ibge.gov.br/explica/producao-agropecuaria/bovinos/br
6. L. Yang; Y. Feng; M. Cao; J. Yao, Two-step preparation of hierarchical porous carbon from KOH-activated wood sawdust for supercapacitor, Materials Chemistry and Physics 2019, 238, 121956.
7. S. Wang; Z. Li; Z. Qin; M. Dong; J. Li; W. Fan; J. Wang, Catalytic roles of the acid sites in different pore channels of H-ZSM-5 zeolite for methanol-to-olefins conversion, Chinese Journal of Catalysis 2021, 42(7), 1126-1136.
8. S. Zhang; J. Wang; S. Zhu; X. Liu; Y. Xiong; H. Zhang, Effects of MgCl2 and Mg (NO3) 2 loading on catalytic pyrolysis of sawdust for bio-oil and MgO-impregnated biochar production. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 2020, 152, 104962.
9. J. A. C. Durange; et al, Valorization of sugar cane bagasse and jatropha curcas cake: Production of a biocrude by acetylation reaction under microwave radiation, Energy & Fuels **2015**, 29(2), 917-921.
10. D. L. Pavia; G. M. Lampman; G. S. Kriz; J. R. Vyvyan, *Introduction to spectroscopy*, Cengage learning, 2014.
11. B. Mohebby, Application of ATR infrared spectroscopy in wood acetylation, Journal of Agricultural Science and Technology **2008**, 10(3), 253-259.
12. W. B. Widayatno; G. Guan; J. Rizkiana; J. Yang; X. Hao; A. Tsutsumi; A. Abudula, Upgrading of bio-oil from biomass pyrolysis over Cu-modified β-zeolite catalyst with high selectivity and stability, Applied Catalysis B: Environmental **2016**, 186, 166-172.
13. X. Shen; W. Mao; Y. Ma; H. Peng; D. Xu; P. Wu; L. Han; S. Che, Mesoporous MFI zeolite with a 2D square structure directed by surfactants with an azobenzene tail group, Chemistry–A European Journal **2018**, 24(34), 8615-8623
14. M. A. Camblor; A. Corma; A. Mifsud; J. Pérez-Pariente; S. Valencia, Synthesis of nanocrystalline zeolite Beta in the absence of alkali metal cations, Stud. Surf. Sci. Catal. **1997,** 105, 341-348.
15. R. B. Lima; M. M. S. Neto; D. S. Oliveira; A. G. D. Santos; L. D. Souza; V. P. S. Caldeira, *Advanced Powder Technology*.**2021**, 32, 515-523.
16. FRAMEWORK Type \*BEA., 1 jul. 2007. Disponível em: https://asia.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=BEA.
17. V. P. S. Caldeira; et al, Properties of hierarchical Beta zeolites prepared from protozeolitic nanounits for the catalytic cracking of high density polyethylene, Applied Catalysis A: General **2017**, 531, 187-196.
18. M. Thommes; et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), Pure and applied chemistry **2015**, 87(9-10), 1051-1069.
19. T. Li; Y. Yin; S. Wu; H. Ma; F. Zhang, Effect of pre-acetylation of hydroxyl functional groups by choline chloride/acetic anhydride on subsequent lignin pyrolysis, Bioresource Technology **2020**, 317, 124034.
20. B. A. Hathaway, Organic Chemistry, Fifth Edition (Solomons, TW Graham), J. Chem. Educ. **1992**, 69(9), 251.
21. S. Valizadeh; S. Pyo; Y. Kim; H. Hakimian; Y. Park, Production of aromatics fuel additives from catalytic pyrolysis of cow manure over HZSM-5, HBeta, and HY zeolites, Chemical Engineering Journal **2022**, 450, 137971.
22. K. Peredo; H. Reyes; D. Escobar; J. Vega-Lara; A. Berg; M. Pereira, Acetylation of bleached Kraft pulp: Effect of xylan content on properties of acetylated compounds, Carbohydrate Polymers **2015**, 117, 1014-1020.
23. H. Lu; V. Yadav; M. Bilal; H. M. N. Iqbal, Bioprospecting microbial hosts to valorize lignocellulose biomass–Environmental perspectives and value-added bioproducts, Chemosphere **2022**, 288, 132574.
24. D. O. Usino; P. Ylitervo; A. Moreno; M. H. Sipponen; T. Richards, Primary interactions of biomass components during fast pyrolysis, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis **2021**, 159, 105297.