



UFGD Universidade Federal
da Grande Dourados

Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia - FACET

NAIARA NUNES FRANCO

**MODIFICAÇÃO ESTRUTURAL E COMPOSICIONAL DE RESÍDUOS
LIGNOCELULÓSICOS AGROINDUSTRIAIS PARA PRODUÇÃO DE
HIDROCARVÕES MICROESFÉRICOS COM APLICAÇÃO CATALÍTICA**

DOURADOS

2026

NAIARA NUNES FRANCO

**MODIFICAÇÃO ESTRUTURAL E COMPOSICIONAL DE RESÍDUOS
LIGNOCELULÓSICOS AGROINDUSTRIAIS PARA PRODUÇÃO DE
HIDROCARVÕES MICROESFÉRICOS COM APLICAÇÃO CATALÍTICA**

Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) apresentado
como parte dos requisitos para obtenção do título de
Licenciado em Química.

Orientador: Prof. Dr. Raphael Rodrigues

DOURADOS

2026

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP).

F825m Franco, Naiara Nunes

MODIFICAÇÃO ESTRUTURAL E COMPOSICIONAL DE RESÍDUOS
LIGNOCELULÓSICOS AGROINDUSTRIAIS PARA PRODUÇÃO DE HIDROCARVÕES
MICROESFÉRICOS COM APLICAÇÃO CATALÍTICA [recurso eletrônico] / Naiara Nunes
Franco. – 2026.

Arquivo em formato pdf.

Orientador: Raphael Rodrigues.

TCC (Graduação em Química)-Universidade Federal da Grande Dourados, 2026.

Disponível no Repositório Institucional da UFGD em:

<https://portal.ufgd.edu.br/setor/biblioteca/repositorio>

1. Casca de arroz. 2. Lignocelulose. 3. Sulfonação. 4. Solketal. 5. Carbonização hidrotérmica. I.
Rodrigues, Raphael. II. Título.

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

©Direitos reservados. Permitido a reprodução parcial desde que citada a fonte.

NAIARA NUNES FRANCO

**MODIFICAÇÃO ESTRUTURAL E COMPOSICIONAL DE RESÍDUOS
LIGNOCELULÓSICOS AGROINDUSTRIAIS PARA PRODUÇÃO DE
HIDROCARVÕES MICROESFÉRICOS COM APLICAÇÃO CATALÍTICA**

Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) apresentado
como parte dos requisitos para obtenção do título de
Licenciado em Química.

Aprovado(a) em 02/07/2026.

Documento assinado digitalmente
 **RAPHAEL RODRIGUES**
Data: 08/07/2026 18:23:45-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Raphael Rodrigues (Orientador)

Documento assinado digitalmente
 **ADRIANA MARQUES DE OLIVEIRA**
Data: 08/07/2026 19:06:54-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Adriana Marques de Oliveira (Membro)

Documento assinado digitalmente
 **THIAGO SEQUINEL**
Data: 09/07/2026 11:58:50-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Thiago Sequinel (Membro)

DOURADOS
2026

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho ao meu pai Roque Franco Ferreira. Seus ensinamentos e sua força foram fundamentais para que eu chegasse até aqui.

Dedico este trabalho à minha mãe, pelo amor incondicional, cuidado e apoio em todos os momentos da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu pai, Roque Franco Ferreira (in memoriam), por todos os esforços e dedicação para que eu chegasse até aqui. Seu exemplo de força e perseverança permanece vivo em minha memória e continua me guiando em cada conquista. Esta realização é uma forma de honrar tudo o que ele representou em minha trajetória.

Agradeço à minha, mãe Anadir Nunes dos Santos, pelo amor incondicional, apoio constante e por todos os esforços dedicados a mim ao longo da vida.

Ao meu irmão, Willian dos Santos Franco por todo o apoio e proteção.

Agradeço ao meu orientador Dr. Raphael Rodrigues pela paciência, dedicação e humildade ao ensinar. Sua orientação foi essencial para o desenvolvimento deste trabalho. Levarei comigo seus ensinamentos e dedicação para além da vida acadêmica.

RESUMO

A crescente busca por práticas sustentáveis tem impulsionado o desenvolvimento de processos alinhados aos princípios da química verde, os quais visam à redução de impactos ambientais associados a processos químicos. Além disso, a transformação química sustentável de resíduos em plataformas versáteis com valor agregado surge com destaque em convergência com práticas voltadas ao desenvolvimento sustentável. Neste contexto, este trabalho teve como objetivo utilizar casca de arroz, um resíduo lignocelulósico agroindustrial, como matéria-prima renovável para a obtenção de hidrocarbônios (HCs) funcionalizados, com o intuito de elucidar o papel dos biopolímeros constituintes dessa matriz no desenvolvimento das características de superfície e morfológico dos HCs, visando sua aplicação como catalisadores ácidos heterogêneos. O protocolo de produção dos HCs baseou-se na promoção de modificações estruturais e composicionais na biomassa lignocelulósica, seguida da submissão desses precursores a um processo de carbonização hidrotérmica assistida por H_2SO_4 . A etapa de modificação estrutural foi conduzida por meio de um tratamento hidrotérmico a 180 °C, em diferentes tempos de residência, originando precursores com diferentes características químicas e físico-químicas. Posteriormente, a etapa de carbonização hidrotérmica assistida por H_2SO_4 (5 mol/L) foi realizada em um sistema fechado sob pressão autógena por 4 h. Os resultados evidenciaram a contribuição significativa do tratamento hidrotérmico de curta duração para a obtenção de HCs com elevada concentração de grupos sulfurados, incluindo os grupos sulfônicos, conferindo potencial aplicação como catalisadores heterogêneos na reação de acetalização do glicerol com acetona para produção seletiva de solketal, um produto de relevante inserção comercial. Além disso, a utilização de biomassa residual aliada a um processo eficiente reforça a contribuição deste estudo para o desenvolvimento sustentável, alinhada com os princípios da química verde.

ABSTRACT

The growing demand for sustainable practices has driven the development of processes aligned with the principles of green chemistry, which aim to reduce the environmental impacts associated with chemical processes. In addition, the sustainable chemical conversion of waste into versatile value-added platforms has emerged as a promising strategy in line with sustainable development practices. In this context, the present study aimed to use rice husk, an agro-industrial lignocellulosic residue, as a renewable feedstock for the production of functionalized hydrochars (HCs), in order to elucidate the role of the biopolymers constituting this biomass in the development of the surface and morphological characteristics of the HCs, targeting their application as heterogeneous acid catalysts. The production protocol was based on promoting structural and compositional modifications in the lignocellulosic biomass, followed by the hydrothermal carbonization of these precursors assisted by H_2SO_4 . The structural modification step was carried out through hydrothermal treatment at 180 °C under different residence times, yielding precursors with distinct chemical and physicochemical characteristics. Subsequently, H_2SO_4 -assisted hydrothermal carbonization (5 mol L^{-1}) was performed in a closed system under autogenous pressure for 4 h. The results demonstrated that short-duration hydrothermal treatment significantly contributed to the production of HCs with a high concentration of sulfur-containing functional groups, including sulfonic groups, providing potential application as heterogeneous catalysts in the acetalization reaction of glycerol with acetone for the selective production of solketal, a compound with considerable commercial relevance. Furthermore, the use of residual biomass combined with an efficient processing route highlights the contribution of this study to sustainable development in accordance with the principles of green chemistry.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	10
2 REFERENCIAL TEÓRICO	12
2.1 Biomassa lignocelulósica	12
2.2 Tratamento hidrotérmico.....	12
2.3 Carbonização hidrotérmica assistida por ácido sulfúrico	13
2.4 Teste catalítico	14
3 METODOLOGIA.....	16
3.1 Materiais	16
3.2 Procedimentos experimentais	16
3.2.1 Preparo da biomassa	16
3.2.2 Tratamento hidrotérmico.....	16
3.2.3 Carbonização hidrotérmica assistida por ácido sulfúrico	17
3.2.4 Teste Catalítico	17
3.2.5 Caracterizações	17
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	19
4 CONCLUSÃO.....	26
REFERÊNCIAS	27

1 INTRODUÇÃO

Durante a Revolução Industrial, iniciada no século XVIII, o modelo de desenvolvimento econômico era baseado na lógica de “extrair, produzir e descartar”. Nesse contexto, a produção foi intensificada por meio da utilização excessiva de recursos naturais e da exploração de fontes energéticas não renováveis (Hassan; Williams; Jaiswal, 2018).

Nesse período, ocorreram grandes avanços tecnológicos e industriais, porém sem preocupação com os impactos ambientais decorrentes da produção acelerada, priorizando-se o crescimento econômico a qualquer custo, o que resultou em poluição e acúmulo de resíduos.

Com o passar do tempo, esse modelo de desenvolvimento demonstrou não ser sustentável a longo prazo, principalmente devido ao aumento dos impactos ambientais e ao uso excessivo de recursos não renováveis. Nesse contexto, intensificaram-se as discussões voltadas ao desenvolvimento de tecnologias mais sustentáveis, alinhadas à redução da geração de resíduos e ao uso mais eficiente dos recursos naturais (Arevalo-Gallegos et al., 2017).

Dentre as estratégias alinhadas a esses princípios, destaca-se o aproveitamento de resíduos agroindustriais como matéria-prima para a produção de novos materiais. A biomassa lignocelulósica, como o bagaço e a palha da cana-de-açúcar, o sabugo de milho, os talos do algodão, a palha do trigo, a palha do arroz, a casca do arroz e as lascas de madeira, apresenta ampla disponibilidade e baixo custo.

Suas características físico-químicas, aliadas à composição química heterogênea, tornam essa biomassa uma matéria-prima promissora para a produção de combustíveis, produtos químicos e materiais de interesse industrial (Seidl; Goulart, 2016).

A casca de arroz é um resíduo lignocelulósico gerado em grandes quantidades pela agroindústria em consequência da elevada produção de arroz. O Brasil destaca-se como o maior produtor de arroz da América Latina, apresentando grande disponibilidade de resíduos provenientes dessa cadeia produtiva. Estima-se que, para cada 4 toneladas de arroz colhidas, aproximadamente 1 tonelada de casca de arroz seja gerada (Rambo; Schmidt; Ferreira, 2015).

Desta forma, alinhado aos princípios de utilização de recursos de fontes renováveis, esse trabalho buscou aprimorar estratégias de produção de HCs funcionalizados a partir de casca de arroz com o intuito de combinar viabilidade e eficiência em convergência com os princípios de desenvolvimento sustentável.

A biomassa lignocelulósica é composta por biopolímeros naturais – celulose, hemicelulose e lignina – organizados em uma estrutura rígida com cristalinidade parcial, resultante do caráter semicristalino da celulose. Essa configuração estrutural é sustentada por fortes interações intermoleculares, conferindo elevado grau de recalcitrância à matriz. Além disso, a natureza química desses biopolímeros confere reatividade específica aos monômeros gerados durante o processo de carbonização hidrotérmica (Balotin et al. 2023).

Devido à presença de grupos sulfônicos, esses materiais apresentam potencial aplicação em processos de catálise heterogênea ácida. Dentre essas aplicações, destaca-se a reação de acetalização do glicerol com acetona para a produção de solketal.

O glicerol é obtido como subproduto durante a produção de biodiesel, representando aproximadamente 10% da massa total gerada. Nesse contexto, sua utilização para a produção de compostos de valor agregado tem despertado grande interesse, destacando-se a produção do solketal, considerado um potencial aditivo para combustíveis (Hidalgo-Carrillo et al., 2021).

Diante desse cenário, torna-se fundamental o desenvolvimento de estratégias que valorizem resíduos lignocelulósicos por meio de processos eficientes e sustentáveis. Assim, este trabalho teve como objetivo produzir e caracterizar materiais carbonáceos a partir da casca de arroz, analisando a influência do tratamento hidrotérmico na etapa de funcionalização, visando à obtenção de catalisadores heterogêneos ácidos, com potencial de aplicação em processos industriais. A eficiência dos materiais obtidos foram avaliadas nos processos de produção seletiva do solketal via acetalização do glicerol com acetona.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Biomassa lignocelulósica

A biomassa lignocelulósica destaca-se como uma das fontes renováveis mais abundantes para a produção de biocombustíveis. Sua utilização contribui para a diminuição da dependência de combustíveis fósseis, além de representar uma alternativa relevante na redução dos impactos associados às mudanças climáticas (Caia et al., 2017).

Constituída principalmente por celulose, hemicelulose e lignina, essa matriz vegetal renovável apresenta diversidade estrutural e química capaz de conferir propriedades relevantes para aplicações na produção de biocombustíveis, materiais carbonáceos e produtos de valor agregado (Collard; Blin, 2014). A celulose é responsável pela resistência estrutural da biomassa, enquanto a hemicelulose apresenta estrutura mais amorfa e maior facilidade de degradação. Já a lignina consiste em um polímero aromático complexo e é responsável pela rigidez e resistência química do material (Carrier et al., 2011).

A América Latina apresenta elevado potencial para a produção de biomassa devido a ampla atividade agrícola e a disponibilidade de recursos renováveis. Nesse cenário, o Brasil destaca-se como um dos principais produtores de resíduos lignocelulósicos provenientes da agroindústria. Além de resíduos utilizados, como bagaço e a palha da cana-de açúcar, outras biomassas têm despertado interesse para aplicações em processos sustentáveis, dentre elas a casca de arroz (Rambo; Schmidt; Ferreira, 2015).

Nesse contexto, diferentes estratégias de pré-tratamento têm sido utilizadas para promover alterações estruturais na biomassa lignocelulósica, destacando-se o processo de carbonização hidrotérmica por sua capacidade de modificar a estrutura da biomassa, fixar carbono e introduzir funcionalidades superficiais.

2.2 Tratamento hidrotérmico

O tratamento hidrotérmico é um processo aplicado na conversão da biomassa em materiais e produtos de valor agregado de maneira sustentável. Nesse processo utiliza-se água sob altas temperatura e pressão para promover modificações em diferentes tipos de biomassa, especialmente em materiais lignocelulósicos (Zhang et al., 2023).

Estudos sobre tratamento hidrotérmico demonstram o potencial desse processo na modificação de biomassas lignocelulósicas, como a casca de arroz. Ishida et al. (2025) aplicaram um pré-tratamento hidrotérmico visando a separação de componentes como

celulose, hemicelulose, lignina e sílica, observando alterações estruturais na biomassa que favorecem etapas posteriores de processamento. No estudo, a casca de arroz foi submetida ao tratamento em meio aquoso sob pressão autógena e aquecimento próximo de 200 ° C. Os autores verificaram que os parâmetros como temperatura e tempo reacional influenciam diretamente as modificações estruturais promovidas na biomassa, principalmente na remoção da hemicelulose.

Assim, o tratamento hidrotérmico pode contribuir para alterações estruturais na biomassa capazes de influenciar diretamente na eficiência da funcionalização dos hidrocarbões produzidos.

2.3 Carbonização hidrotérmica assistida por ácido sulfúrico

Os hidrocarbões obtidos na etapa de carbonização hidrotérmica podem ser submetidos a processos de funcionalização química, como a funcionalização com ácido sulfúrico, responsável pela introdução de grupos ácidos na estrutura carbonácea.

A carbonização hidrotérmica apresenta vantagens como a utilização de temperaturas relativamente moderadas e a possibilidade de aplicação em diferentes tipos de biomassa lignocelulósica. Durante esse processo, a biomassa é convertida em materiais carbonáceos denominados hidrocarbões, os quais apresentam propriedades físico-químicas diferentes da biomassa, como menores razões Oxigênio/Carbono e Hidrogênio/Carbono e maior teor de carbono (Güleç et al., 2021).

Durante a carbonização hidrotérmica ocorrem diferentes transformações químicas nos componentes da biomassa, incluindo reações de desidratação, descarboxilação, polimerização e aromatização. Essas modificações contribuem para as alterações estruturais (Mäkelä; Benavente; Fullana, 2015).

A presença desses grupos funcionais favorece a aplicação dos materiais em processos catalíticos, como catalisadores heterogêneos ácidos. Em processos químicos, esses catalisadores são utilizados para acelerar as reações químicas e melhorar a eficiência dos processos, contribuindo para a redução dos custos de produção.

Nesse sentido, Ozsel, Ozturk e Nisa (2019) investigaram a produção de catalisadores sólidos ácidos a partir de resíduos lignocelulósicos, utilizando a palha de trigo como matéria-prima, com o objetivo de valorização dos resíduos agroindustriais. A biomassa foi submetida à carbonização em temperaturas entre 300° C e 500° C, permitindo a formação de um material carbonáceo adequado para a etapa de sulfonação. Em seguida, o material foi tratado com ácido sulfúrico concentrado, promovendo a incorporação de grupos ácidos na estrutura.

Mota et al, 2021 avaliaram o potencial catalítico de um hidrocarvão obtido a partir de biomassa sulfatada (carrageenan) submetida à carbonização hidrotérmica a 180 °C por 24 h. Os sólidos sintetizados foram posteriormente investigados na produção seletiva de solketal via reação de acetalização do glicerol com acetona. Os autores demonstraram que a introdução *in situ* de grupos sulfônicos foi eficiente tanto para intensificar as propriedades ácidas dos hidrocarvões quanto para otimizar o desempenho catalítico no processo de acetalização do glicerol.

Ravi e Biradar (2022) produziram hidrocarvões sulfonados a partir de bagaço de cana-de-açúcar empregando H_2SO_4 5 mol L^{-1} em um processo conduzido a 210 °C por 12 h. Os autores observaram que a elevada temperatura do processo favoreceu a introdução de grupos sulfurados na superfície do hidrocarvão, incluindo grupos sulfônicos, os quais apresentaram elevada eficiência na produção de acetais cíclicos derivados do glicerol. O processo *one-pot* em temperaturas mais elevadas induz simultaneamente as reações típicas da carbonização hidrotérmica e a funcionalização superficial das espécies carbonáceas formadas, garantindo ao material obtido elevada versatilidade operacional, inclusive em processos de catálise ácida, conforme demonstrado pelos autores.

A funcionalização por sulfonação representa uma etapa importante para a obtenção de materiais carbonáceos com elevada acidez e potencial catalítico. Dessa forma, avaliação da atividade catalítica torna-se essencial para verificar a eficiência desses materiais.

2.4 Teste catalítico

O aumento da produção de biodiesel tem intensificado a geração de glicerol como subproduto, incentivando o desenvolvimento de processos capazes de convertê-lo em compostos de maior valor agregado (Saikia et al. 2022). Nesse contexto, destaca-se a acetalização do glicerol com acetona para obtenção de solketal.

O solketal formado pela reação entre glicerol e acetona apresenta diversas aplicações industriais, como por exemplo utilizado como aditivo para combustíveis, pois o solketal pode melhorar as qualidades dos biocombustíveis (Saikia et al. 2022).

A eficiência dessa reação está relacionada às características do catalisador utilizado, tornando a acetalização do glicerol com acetona como uma importante etapa para investigação de sua atividade catalítica.

No trabalho de Pinheiro et al. (2026), foram sintetizada uma série de carvões porosos sulfonados e/ou fosforados contendo características ácidas eficazes para a produção seletiva de solketal por meio da reação de acetalização do glicerol com acetona. Os autores observaram que a elevada concentração de sítios ácidos, aliada ao caráter hidrofóbico superficial, desempenha papel fundamental no elevado desempenho catalítico dos sólidos. Tal combinação está associada tanto ao mecanismo envolvido no processo, iniciado pela quimissorção da carbonila da acetona em sítios ácidos de Brønsted do catalisador, seguida pelo ataque nucleofílico da hidroxila do glicerol adsorvida em sítios vicinais, conforme o mecanismo típico descrito por Langmuir–Hinshelwood – quanto à eficiente remoção das moléculas de água da superfície do catalisador, fator essencial para minimizar as reações reversas de hidrólise do produto. Com isso, os autores evidenciaram que a acetalização do glicerol pode ser empregada como método-modelo para investigar a atividade catalítica de diferentes materiais.

No trabalho de Gonçalves et al. (2016), foram investigados os catalisadores ácidos à base de carbono obtidos a partir dos resíduos do biodiesel na reação de acetalização do glicerol com acetona. Os autores utilizaram o glicerol, acetona e 1,4-dioxano em um sistema contendo 3% do catalisador em relação à massa do glicerol. Essa reação foi mantida sob agitação durante 4 horas, sendo avaliados a temperatura, quantidade de catalisador e razão molar de glicerol e acetona. Dessa forma, foi possível avaliar o desempenho catalítico do material.

No trabalho de Vivian et al. (2021), a acetalização do glicerol com acetona foi realizada utilizando o catalisador em uma mistura contendo glicerol e acetona. A reação foi realizada sob agitação à 50 ° C durante um tempo determinado. Os autores realizaram também testes de lixiviação e reciclagem, nos quais avaliaram a separação, recuperação e reutilização do catalisador em diferentes condições experimentais.

Dessa forma, os estudos apresentados demonstram que a acetalização do glicerol com acetona constitui uma reação importante para avaliar a atividade catalítica de diferentes materiais, bem como a influência das propriedades do catalisador e das condições experimentais.

3 METODOLOGIA

3.1 Materiais

Os materiais utilizados neste trabalho foram casca de arroz, ácido sulfúrico H_2SO_4 5 mol L^{-1} , glicerol, acetona, 1,4-dioxano e metanol. Para o preparo e processamento da biomassa, foram utilizados equipamento de trituração, peneira granulométrica de 100 mesh, forno mufla e reator de aço inoxidável contendo câmara interna revestida de teflon.

3.2 Procedimentos experimentais

3.2.1 Preparo da biomassa

A biomassa utilizada neste trabalho foi submetida a uma etapa inicial de preparo visando à padronização do material para a aplicação nos procedimentos experimentais. A casca de arroz foi triturada e peneirada em uma peneira granulométrica de 120 mesh, obtendo-se 16 g de biomassa com granulometria uniforme para os procedimentos iniciais. Posteriormente esse material foi armazenado em um recipiente fechado.

3.2.2 Tratamento hidrotérmico

O tratamento hidrotérmico foi realizado utilizando uma chapa com aquecimento contendo um banho térmico de glicerol, sob temperatura de 180 °C.

Inicialmente, a biomassa previamente preparada foi dividida em quatro amostras contendo 4 g cada, sendo uma mantida sem o tratamento hidrotérmico e as demais submetidas a tempos de reação com 20, 40 e 80 minutos.

Para cada experimento, 4 g de biomassa foram adicionados a um reator de aço inoxidável contendo câmara interna revestida de teflon, juntamente com 36 mL de água destilada. Essa mistura foi homogeneizada e o reator submetido ao banho de glicerol previamente aquecido, permanecendo em sistema fechado sob pressão autógena. Após os tempos reacionais, os materiais foram resfriados à temperatura ambiente e filtrados a vácuo utilizando funil de Büchner, Kitassato e papel filtro. Em seguida, os materiais obtidos foram secos em estufa à 100 °C por 12 h e armazenados para as etapas subsequentes.

3.2.3 Carbonização hidrotérmica assistida por ácido sulfúrico

Após a etapa de tratamento hidrotérmico, as amostras obtidas, bem como a biomassa *in natura*, foram submetidas à carbonização hidrotérmica assistida por ácido sulfúrico. Após a realização de testes preliminares com diferentes concentrações de H_2SO_4 , os experimentos foram conduzidos utilizando uma solução de H_2SO_4 na concentração de 5 mol L^{-1} . O processo foi realizado em reator de aço inoxidável contendo câmara interna revestida de teflon. Para cada experimento, foram utilizados 3 g de substrato e 30 mL de solução de ácido sulfúrico, mantendo-se constante a proporção entre massa de biomassa e volume de solução. Em seguida, o sistema fechado foi submetido ao aquecimento em um forno mufla, termicamente estabilizado em temperatura de 220°C por 2 h, permitindo que a reação ocorresse sob pressão autógena. Após o tempo reacional, os materiais obtidos foram filtrados e lavados sob agitação e aquecimento até que a solução de lavagem atingisse pH próximo da água. Posteriormente os materiais foram secos em estufa a 100°C por 12 h e armazenados para as etapas seguintes.

3.2.4 Teste Catalítico

A atividade catalítica dos hidrocarvões funcionalizados foi avaliada na reação de acetalização do glicerol com acetona. O teste catalítico foi realizado em frasco de vidro utilizado como sistema reacional. Os reagentes utilizados foram 0,040 g de catalisador, 0,923 g (0,01 mol) de glicerol; 0,1434 g de 1,4-dioxano (Padrão Interno) e 2,232 g (0,04 mol) de acetona. A reação foi conduzida sob agitação constante em banho térmico de glicerol previamente aquecido a uma temperatura de 50°C . Alíquotas foram retiradas periodicamente do meio reacional e analisadas em um cromatógrafo a gás Varian 450 equipado com detector de ionização em chama.

3.2.5 Caracterizações

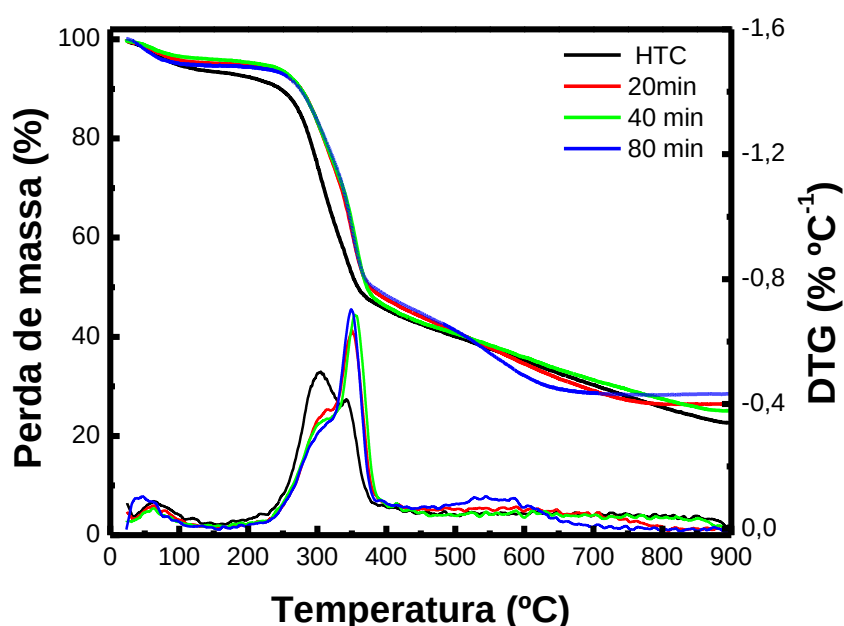
Os materiais obtidos após as etapas de tratamento hidrotérmico e carbonização hidrotérmica assistida por ácido sulfúrico foram caracterizados visando avaliar suas propriedades químicas, térmicas, morfológicas e elementares. As análises de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas com o objetivo de identificar os principais grupos funcionais presentes nos hidrocarvões obtidos, utilizando um espectrômetro INVENIO-R (Bruker Optics GmbH & Co. KG). As amostras foram analisadas no modo de refletância total atenuada (ATR), na região espectral de 600 a 3700 cm^{-1} .

cm⁻¹, com 256 varreduras acumuladas e resolução espectral de 4 cm⁻¹. A Análise Termogravimétrica (TGA) foi realizada para avaliar o comportamento térmico dos materiais, utilizando um analisador termogravimétrico Netzsch STA449 F3 Jupiter, sob fluxo constante de N₂ de 50 mL min⁻¹ e taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, em uma faixa de temperatura da temperatura ambiente até 900 °C. A morfologia superficial e a composição elementar dos hidrocarvões foram investigadas por Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada à Espectroscopia por Dispersão de Energia (MEV-EDS), utilizando um microscópio JEOL JSM-6610, permitindo a observação das características morfológicas e da distribuição dos elementos presentes nos materiais.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Com a realização dos experimentos, foi avaliada a influência da modificação estrutural e composicional do precursor na introdução de grupos ácidos por meio da carbonização hidrotérmica assistida por H_2SO_4 . Os resultados demonstraram que um tratamento hidrotérmico brando e de curta duração é eficiente para promover o enriquecimento relativo da biomassa lignocelulósica em celulose e lignina, facilitando a introdução de grupos ácidos ativos para o processo catalítico investigado.

Figura 1 – Análise termogravimétrica da biomassa pura e tratada.



Fonte: Dados obtidos por análise termogravimétrica (TGA).

A Figura 1 apresenta a análise termogravimétrica (TGA) da biomassa pura (CAP) e tratada hidrotérmicamente com o intuito de promover modificações estruturais e composicionais no precursor. As curvas de TGA permitem avaliar o comportamento de degradação térmica dos principais constituintes estruturais do precursor – hemicelulose, celulose e lignina. Observou-se que inicialmente, uma perda de massa em temperaturas inferiores a 130 °C, associada à eliminação de moléculas de água adsorvidas e de pequenas espécies voláteis presentes na amostra.

Na faixa de temperatura entre 302 e 313 °C, verifica-se um processo de degradação da hemicelulose, mais pronunciado na HTC, o qual é um componente estrutural menos estável da biomassa. Em seguida, verifica-se um processo de degradação em torno de 350

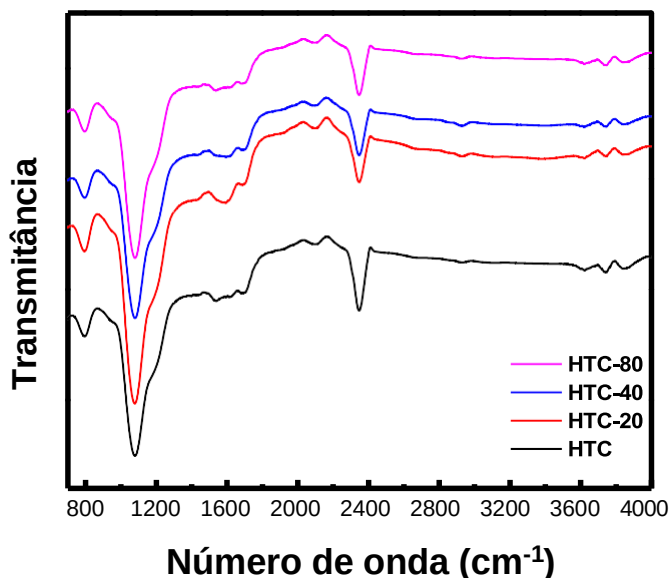
°C, que está associado à decomposição da celulose, que apresenta maior organização estrutural e estabilidade térmica em comparação à hemicelulose. Esse comportamento está de acordo com os resultados obtidos por Carrier et al. (2011), os quais indicaram que a máxima perda da massa de materiais lignocelulósicos ocorrem entre 300 e 350 °C, faixa na qual ocorre a degradação dos componentes estruturais da biomassa. A intensidade dos respectivos sinais aparentes na curva DTG confirmam a mudança composicional dos precursores após o tratamento hidrotérmico.

A lignina apresenta decomposição em uma ampla faixa de temperatura, entre 200 e 600 °C, em função da diversidade de estruturas aromáticas e ligações presentes em sua macromolécula, o que resulta em um processo de degradação gradual e contínuo. Acima de aproximadamente 370 °C, verifica-se uma redução na taxa de perda de massa, relacionada à presença das frações mais estáveis termicamente, como a lignina e estruturas carbonáceas geradas durante o tratamento, que apresentam maior resistência à decomposição térmica.

A elevada fração residual observada em temperaturas mais altas demonstra a presença de estruturas carbonáceas mais condensadas e termicamente estáveis, que estão associadas ao enriquecimento aromático promovido durante o processo de carbonização hidrotérmica, além da contribuição de cinzas minerais presentes na biomassa. Carrier et al. (2011) relatam que mais de 70% da matéria volátil é liberada entre 120 e 550 °C, reforçando a intensa perda de massa observada nessa faixa de temperatura.

Observa-se ainda que o aumento do tempo de tratamento hidrotérmico para 80 minutos promove alterações significativas na estrutura da biomassa, evidenciadas pela diminuição da hemicelulose e pelo aumento da fração residual após a decomposição térmica. Esses resultados sugerem alterações estruturais associadas à remoção parcial da hemicelulose e à formação de estruturas carbonáceas compostas por redes aromáticas condensadas e termicamente estáveis, características de materiais submetidos a tratamento hidrotérmico.

Figura 2- Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) das amostras submetidas a diferentes tempos de tratamento hidrotérmico.

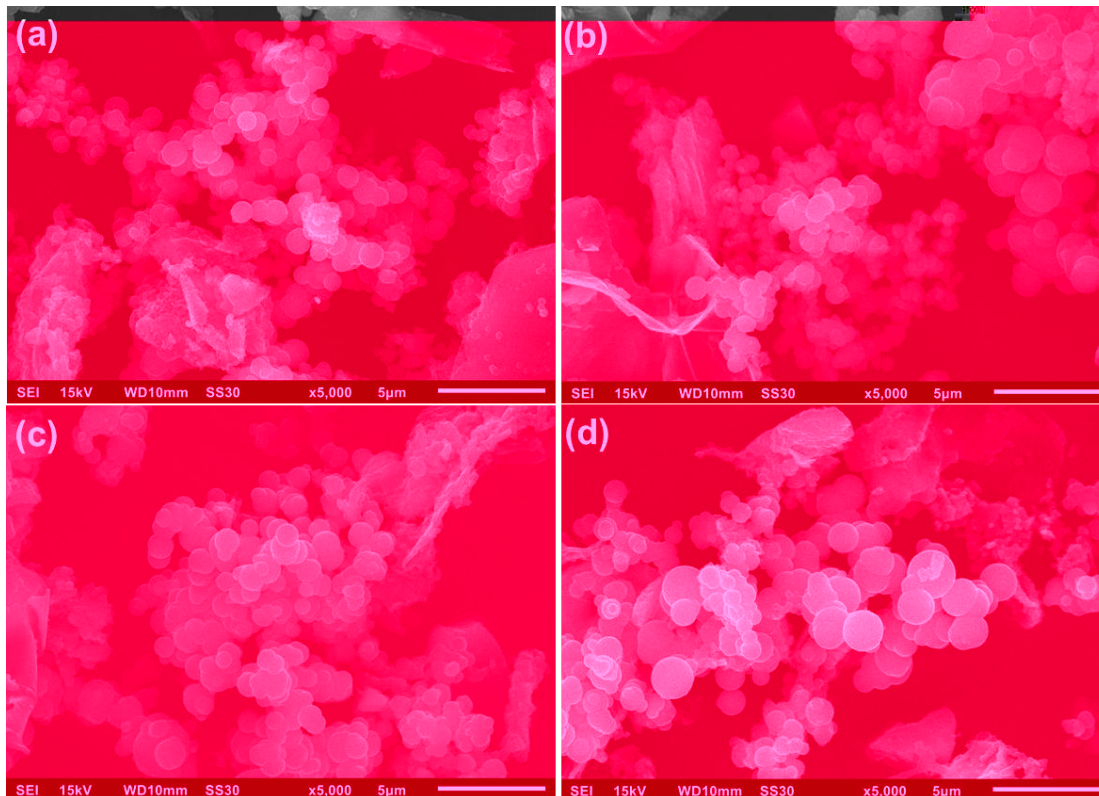


Fonte: Dados obtidos por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

Os sinais observados entre 1020 e 1250 cm^{-1} são associados aos grupos sulfônicos ($-\text{SO}_3\text{H}$) introduzidos durante a etapa de sulfonação. De acordo com Konwar et al. (2019), bandas nessa região são características da presença de grupos sulfônicos em materiais carbonáceos sulfonados. Entretanto, devido à composição da casca de arroz, bandas referentes às ligações Si-O também foram identificadas nessa região, indicando a ocorrência de sobreposição. As bandas observadas em aproximadamente 1550 e 1700 cm^{-1} são associadas aos grupos C=C presentes em estruturas aromáticas e aos grupos C=O de funções contendo carbonila, respectivamente. A banda localizada em aproximadamente 2350 cm^{-1} é atribuída ao dióxido de carbono (CO_2) presente no ambiente (Pinheiro et al., 2026).

Na região de aproximadamente 3500 cm^{-1} , observa-se uma banda larga atribuída aos grupos funcionais contendo hidroxilas (O-H) e à água adsorvida na superfície do material. Já o sinal detectado em aproximadamente 790 cm^{-1} pode estar relacionado às ligações C-H, às vibrações de Si-O ou às deformações fora do plano de estruturas aromáticas (Pinheiro et al. 2026, Mateo et al., 2020).

Figura 3 – Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da casca de arroz: (a) sem tratamento; (b), (c) e (d) 20, 40 e 80 min, respectivamente.



Fonte: Dados obtidos por MEV.

A Figura 3 apresenta a análise morfológica obtida por MEV, na qual é possível observar a formação de microesferas durante o processo de carbonização hidrotérmica. Esse comportamento está relacionado ao mecanismo de formação de estruturas aromáticas condensadas típicas dos hidrocarbônios. De modo geral, os biopolímeros são convertidos em moléculas menores em decorrência de reações de despolimerização. Essas espécies intermediárias sofrem uma série de transformações químicas subsequentes, incluindo condensação, polimerização e aromatização, que levam à formação de estruturas carbonáceas ricas em domínios aromáticos. À medida que a concentração desses produtos aumenta, ocorre a nucleação de partículas carbonáceas, seguida pelo crescimento das partículas por deposição de novos produtos de reação e por processos de agregação. Como resultado, formam-se estruturas esféricas características dos hidrocarbônios, constituídas por domínios aromáticos condensados e grupos funcionais distribuídos em sua superfície (Hu et al., 2010). Além da morfologia, também foi determinada a composição elementar dos hidrocarbônios obtidos, conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição elementar das amostras determinada por Espectroscopia por Dispersão de energia de raios X (EDS).

AMOSTRAS	C	O	S	Si
HTC	75,5 ± 1,17	16,1 ± 1,31	3,6 ± 0,45	4,8 ± 0,31
HTC-20	73,0 ± 1,02	15,5 ± 0,77	5,7 ± 0,49	5,8 ± 0,79
HTC-40	79,7 ± 0,41	13,9 ± 0,71	2,3 ± 0,17	4,1 ± 0,16
HTC-80	77,1 ± 2,11	14,8 ± 1,25	2,4 ± 0,20	5,8 ± 0,86

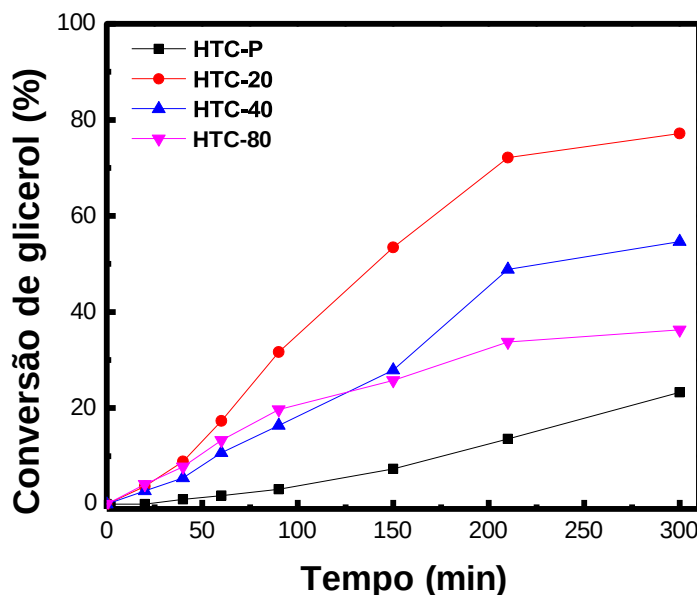
Fonte: Dados obtidos por EDS.

Os resultados de composição elementar obtidos por Espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS), apresentados na Tabela 1, cujos valores são expressos como média ± desvio padrão.

Os resultados obtidos demonstraram que o tempo de tratamento hidrotérmico influenciou a composição superficial dos materiais, promovendo alterações nos teores de carbono, oxigênio, enxofre e silício, o que pode estar relacionado às modificações estruturais observadas. Nota-se uma maior incorporação de grupos contendo enxofre no material tratado por 20 min, sugerindo que esse tempo de reação é suficiente para promover as modificações estruturais e composicionais desejadas, ao mesmo tempo em que preserva parcialmente a estrutura química dos biopolímeros. Por outro lado, tempos mais longos de tratamento hidrotérmico resultam em uma menor incorporação desses grupos, o que pode estar associado à formação mais intensa de estruturas hidrocarbonizadas e aromáticas condensadas durante o processo. Tais estruturas tendem a apresentar maior estabilidade química e menor suscetibilidade à incorporação de enxofre nas condições experimentais empregadas.

Os hidrocarvões obtidos foram avaliados como catalisadores heterogêneos no processo de produção seletiva de solketal via acetalização do glicerol com acetona, conforme apresentado na Figura 4.

Figura 4 - Atividade catalítica dos materiais obtidos após diferentes tempos de tratamento hidrotérmico.

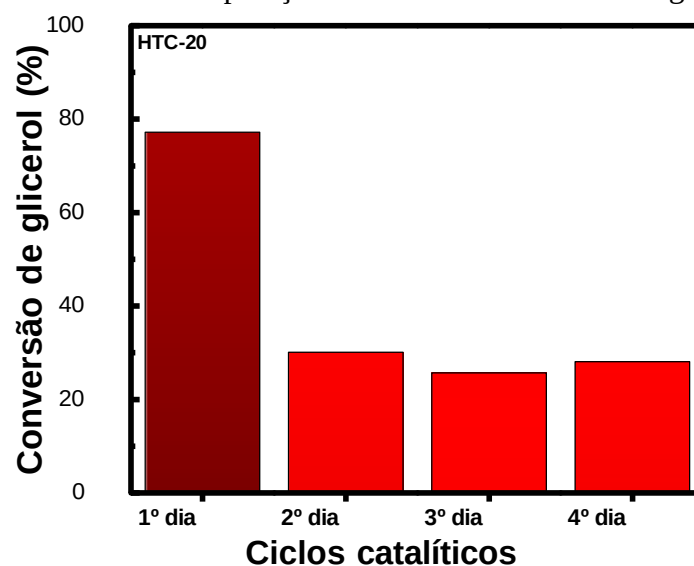


Fonte: Dados obtidos na conversão catalítica do glicerol.

A reação de acetalização do glicerol com acetona, catalisada por sólidos ácidos, inicia-se com a adsorção da molécula de acetona nos sítios ácidos do catalisador, promovendo a ativação do grupo carbonila e favorecendo o ataque nucleofílico do glicerol (Pinheiro et al. 2026). Dessa forma, tanto a densidade quanto a força dos sítios ácidos desempenham papel fundamental no desempenho catalítico. Na série avaliada neste trabalho, observa-se maior atividade catalítica para o catalisador que apresentou maior teor de enxofre na área de superfície, sugerindo uma maior concentração de grupos sulfurados ácidos, possivelmente grupos sulfônicos, reconhecidos por sua elevada acidez e efetividade em reações de acetalização. De fato, a conversão de glicerol foi mais elevada para o material HTC-20. Esse comportamento pode estar relacionado à maior incorporação de grupos contendo enxofre durante a etapa de carbonização hidrotérmica, resultando em uma maior densidade de sítios ácidos ativos. De acordo com Gonçalves et al. (2016), a presença de grupos sulfônicos na superfície dos catalisadores carbonáceos está diretamente associada ao aumento da conversão do glicerol, sendo esses grupos responsáveis pela elevada atividade catalítica nos materiais.

A avaliação da recuperação dos materiais foi realizada por meio da lavagem dos catalisadores com metanol, seguida de secagem e posterior reutilização em ciclos catalíticos sucessivos. Os resultados são apresentados da Figura 5.

Figura 5 – Teste de recuperação catalítica na conversão do glicerol.



Fonte: Dados obtidos no teste de recuperação catalítica.

Considerando a etapa de reutilização, a redução da atividade catalítica pode estar associada ao bloqueio dos sítios ativos devido à quimissorção de reagentes ou produtos remanescentes da reação, os quais não são completamente removidos durante o procedimento de recuperação do catalisador. Além disso, a lixiviação das espécies ativas pode ser favorecida pela formação e liberação de moléculas de água ao longo do processo reacional, contribuindo para a perda gradual da atividade catalítica (Gonçalves et al., 2016).

4 CONCLUSÃO

Com a realização desse trabalho, concluiu-se que a casca de arroz se mostrou um precursor promissor para a obtenção de materiais carbonáceos funcionais por meio do tratamento hidrotérmico e a carbonização hidrotérmica assistida por ácido sulfúrico. Essas etapas de processamento aplicadas, foram determinantes para promover a modificação estrutural e química na biomassa, resultando em um material com propriedades diferentes da matéria-prima original.

Os resultados indicaram que as condições de tratamento influenciam diretamente na organização estrutural e na composição do material, que refletem na formação de estruturas carbonáceas funcionalizadas. A inserção dos grupos sulfônicos foi essencial para o desempenho catalítico observado na reação de acetalização do glicerol.

Dessa forma, conclui-se que o controle das condições de preparo são fundamentais para a obtenção de materiais com as propriedades adequadas, sendo o tratamento hidrotérmico parte essencial, onde promoveu modificações estruturais significativas na biomassa, influenciando na morfologia e na organização do material, entre essas alterações se destaca a formação de microesferas, associadas ao processo.

Além disso, o uso de resíduos agroindustriais como a casca de arroz reforça o potencial de rotas sustentáveis para a produção de catalisadores sólidos, contribuindo para a valorização da biomassa e para o desenvolvimento de processos eficientes.

REFERÊNCIAS

AREVALO-GALLEGOS, A.; AHMAD, Z.; ASGHER, M.; PARRA-SALDIVAR, R.; IQBAL, H. M. N. Lignocellulose: a sustainable material to produce value-added products with a zero waste approach – a review. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 99, p. 308-318, 2017. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2017.02.097.

BALOTIN, G.; ALMEIDA, J. de; SILVA, R. S.; CARVALHO, W. A.; CARVALHO, C. T.; RODRIGUES, R. Upgrading catalytic efficiency of activated carbons by tailoring lignocellulosic biomass waste for sustainable conversion of glycerol to solketal. *Molecular Catalysis*, v. 538, p. 112976, 2023. DOI: 10.1016/j.mcat.2023.112976.

CAIA, J. et al. Review of physicochemical properties and analytical characterization of lignocellulosic biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 76, p. 309–322, 2017. DOI: 10.1016/j.rser.2017.03.072.

CARRIER, M.; LOPPINET-SERANI, A.; DENUX, D.; LASNIER, J.-M.; HAM-PICHAVANT, F.; CANSELL, F.; AYMONIER, C. Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass. *Biomass and Bioenergy*, v. 35, n. 1, p. 298–307, 2011. DOI: 10.1016/j.biombioe.2010.08.067.

COLLARD, F. X.; BLIN, J. A review on pyrolysis of biomass constituents: mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 38, p. 594–608, 2014. DOI:10.1016/j.rser.2014.06.013

GONÇALVES, M.; RODRIGUES, R.; GALHARDO, T. S.; CARVALHO, W. A. Highly selective acetalization of glycerol with acetone to solketal over acidic carbon-based catalysts from biodiesel waste. *Fuel*, v. 181, p. 46–54, 2016. DOI:10.1016/j.fuel.2016.04.083.

GÜLEÇ, F.; RIESCO, L. M. G.; WILLIAMS, O.; KOSTAS, E. T.; SAMSON, A.; LESTER, E. Hydrothermal conversion of different lignocellulosic biomass feedstocks – Effect of the process conditions on hydrochar structures. *Fuel*, v. 302, p. 121166, 2021. DOI: 10.1016/j.fuel.2021.121166.

HIDALGO-CARRILLO, J.; ESTÉVEZ-TOLEDANO, R. C.; LÓPEZ-TENLLADO, F. J.; BAUTISTA, F. M.; URBANO, F. J.; MARINAS, A. Fourth generation synthesis of solketal by glycerol acetalization with acetone: A solar-light photocatalytic approach. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 125, p. 297–303, 2021. DOI: 10.1016/j.jtice.2021.06.035.

HASSAN, S. S.; WILLIAMS, G. A.; JAISWAL, A. K. Emerging technologies for the pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, v. 262, p. 310-318, 2018. DOI: 10.1016/j.biortech.2018.03.078.

HU, B.; WANG, K.; WU, L.; YU, S.-H.; ANTONIETTI, M.; TITIRICI, M.-M. Engineering carbon materials from the hydrothermal carbonization process of biomass. *Advanced Materials*, v. 22, n. 7, p. 813–828, 2010. DOI: 10.1002/adma.200902812

ISIKGOR, Furkan H.; BECER, C. Remzi. Biomass lignocellulose: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers. *Polymer Chemistry*, v. 6, n. 25, p. 4497–4559, 2015. DOI: 10.1039/c5py00263j.

KONWAR, L. J.; MÄKI-ARVELA, P.; MIKKOLA, J.-P. *SO₃H*-containing functional carbon materials: synthesis, structure, and acid catalysis. *Chemical Reviews*, v. 119, n. 22, p. 11576–11630, 2019. DOI:10.1021/acs.chemrev.9b00199.

LYNAM, J. G.; REZA, M. T.; YAN, W.; VÁSQUEZ, V. R.; CORONELLA, C. J. Hydrothermal carbonization of various lignocellulosic biomass. *Biomass Conversion and Biorefinery*, v. 5, p. 173–181, 2015. DOI: 10.1007/s13399-014-0137-3.

MÄKELÄ, M.; BENAVENTE, V.; FULLANA, A. Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass: Effect of process conditions on hydrochar properties. *Applied Energy*, v. 155, p. 576–584, 2015. DOI: 10.1016/j.apenergy.2015.06.022.

MATEO, W.; LEI, H.; VILLOTA, E.; et al. One-step synthesis of biomass-derived sulfonated carbon catalyst by direct carbonization-sulfonation for organosolv delignification. *Bioresource Technology*, 2020. DOI: 10.1016/j.biortech.2020.124194.

MOTA, C. J. A.; DODSON, J. R.; PINTO, B. P.; FERNANDES, D. R. Sustainable acid catalyst from the hydrothermal carbonization of carrageenan: use in glycerol conversion to solketal. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2021. DOI:10.1007/s13399-021-02029-0.

OZSEL, B. K.; OZTURK, D.; NISA, B. One-pot hydrothermal conversion of different residues to value-added chemicals using new acidic carbonaceous catalyst. *Bioresource Technology*, v. 289, p. 121627, 2019. DOI: 10.1016/j.biortech.2019.121627.

PINHEIRO, Paulo H. L.; SILVA, Robson M. da; CARVALHO, Claudio T.; TRINDADE, Magno A. G.; CARVALHO, Wagner A.; XAVIER, Gabriela T. M.; RODRIGUES, Raphael. Multifunctional glycerol-derived porous carbons bearing C–P(O)- and/or C–S-bonded functionalities: Nanoarchitectonics and application potential through a novel H₃PO₄-driven route. *Biomass and Bioenergy*, v. 205, p. 108545, fev. 2026. DOI: 10.1016/j.biombioe.2025.108545

VIVIAN, Alvise; SOUMOY, Loraine; FUSARO, Luca; LOUETTE, Pierre; FELTEN, Alexandre; FIORILLI, Sonia; DEBECKER, Damien P.; APRILE, Carmela. A alta atividade do Ga-SiO₂ mesoporoso na atualização do glicerol para solketal explicadas por caracterização aprofundada. *Journal of Catalysis*, v. 401, p. 34-45, 2021. DOI: 10.1016/j.jcat.2021.05.017.

RAMBO, M. K. D.; SCHMIDT, F. L.; FERREIRA, M. M. C. Analysis of the lignocellulosic components of biomass residues for biorefinery opportunities. *Talanta*, v. 144, p. 696–703, 2015. DOI: 10.1016/j.talanta.2015.06.045.

RAVI, K.; BIRADAR, A. V. Highly active and scalable SO₃H functionalized carbon catalyst synthesized from bagasse for transformation of bio-based platform chemicals into fuel precursors and its in-depth characterization studies. *Fuel*, v. 321, p. 124008, 2022. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.124008.

SAIKIA, Kankana; RAJKUMARI, Kalyani; MOYON, N. Shaemningwar; BASUMATARY, Sanjay; HALDER, Gopinath; RASHID, Umer; ROKHUM, Samuel Lalthazuala. Sulphonated biomass-based catalyst for solketal synthesis by acetalization of glycerol – A byproduct of biodiesel

production. *Fuel Processing Technology*, v. 238, 2022, p. 107482. DOI: 10.1016/j.fuproc.2022.107482.

SCAPINI, T.; DOS SANTOS, M. S. N.; BONATTO, C.; WANCURA, J. H. C.; MULINARI, J.; CAMARGO, A. F.; KLANOVICZ, N.; ZABOT, G. L.; TRÊS, M. V.; FONGARO, G.; TREICHEL, H. Hydrothermal pretreatment of lignocellulosic biomass for hemicellulose recovery. *Bioresource Technology*, v. 342, p. 126033, 2021. DOI: 10.1016/j.biortech.2021.126033.

SEIDL, Peter R.; GOULART, Adriana K. Processos de pré-tratamento para a conversão de biomassa lignocelulósica em biocombustíveis e bioprodutos. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, v. 2, p. 58–63, 2016. DOI: 10.1016/j.cogsc.2016.09.003.

ZHANG, B.; BISWAL, B. K.; ZHANG, J.; BALASUBRAMANIAN, R. Hydrothermal treatment of biomass feedstocks for sustainable production of chemicals, fuels, and materials: progress and perspectives. *Chemical Reviews*, v. 123, n. 11, p. 7193–7294, 2023. DOI: 10.1021/acs.chemrev.2c00673.