



Programa de Pós-Graduação em Engenharia
de Recursos Naturais da Amazônia

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ – UFPA

INSTITUTO DE TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS
DA AMAZÔNIA

Evolução estrutural do hidro-carvão e cinética da decomposição da
palha de milho no processamento hidrotérmico com H₂O quente
comprimida

Tiago Teribele

Belém

2023



Programa de Pós-Graduação em Engenharia
de Recursos Naturais da Amazônia

Evolução estrutural do hidro-carvão e cinética da decomposição da palha de milho no processamento hidrotérmico com H₂O quente comprimida

Tiago Teribele

Exame de Defesa da Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, PRODERNA/ITEC, da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários para obtenção do Título de Doutor em Engenharia de Recursos Naturais.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Ing. Nélio Teixeira Machado

COORIENTADOR: Prof. Dr. Marcelo Costa Santos

Belém

2023

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD
Biblioteca do Instituto de Tecnologia / UFPA – Belém-PA**

T318e Teribele, Tiago

Evolução estrutural do hidro-carvão e cinética da decomposição da palha de milho no processamento hidrotérmico com H₂O quente comprimida/ Tiago Teribeli. — 2023.

Orientador: Nélio Teixeira Machado;

Coorientador: Marcelo Costa Santos

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, Belém, 2023.

1. Cinética química 2. Carbonização 3. Resíduos agrícolas 4. Biomassa 5. Milho – resíduos I. Título.

CDD 23. ed. – 660.2994

Elaborado por Maria Ivone Maia da Costa – CRB-2/768

**“EVOLUÇÃO ESTRUTURAL DO HIDRO-CARVÃO E CINÉTICA DA
DECOMPOSIÇÃO DA PALHA DE MILHO NO PROCESSAMENTO
HIDROTÉRMICO COM H₂O QUENTE COMPRIMIDA”**

Tiago Teribebe

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS DA AMAZÔNIA - PRODERNA/ITEC/UFPA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS.

Aprovada por:

Nélio Teixeira Machado

Prof. Dr. -Ing. Nélio Teixeira Machado
(Orientador – FAESA/ITEC/UFPA)

Marcelo Costa Santos

Prof. Dr. Marcelo Costa Santos
(Coorientador – PPGEQ/UFPA)

Douglas Alberto R de Castro

Prof. Dr. Douglas Alberto Rocha de Castro
(Membro Externo à Instituição – CEULM/AM)

Lucas Pinto Bernar

Dr. Lucas Pinto Bernar
(Membro Externo ao Programa – Bolsista DTI-A/CNPq)

Marta Chagas Monteiro

Prof.^a. Dr.^a. Marta Chagas Monteiro
(Membro Externo ao Programa – PPGCF/UFPA)

Prof. Dr. Anderson Mathias Pereira
(Membro Externo à Instituição – UFAM/AM)

Raul Nunes de Carvalho Júnior

Prof. Dr. Raul Nunes de Carvalho Júnior
(Membro Interno – PRODERNA/UFPA)

Belém, PA - Brasil
Abril de 2023

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer a Deus por ter abençoado todos os dias da minha vida, por iluminar meu caminho e me dar forças para seguir em frente. Dedico esta Tese ao meu amado pai, MBA Clenio Sevério Teribele, ex-Diretor de Agronegócios do Banco do Brasil. Seu amor e dedicação pelo Banco do Brasil sempre foi uma inspiração e exemplo em minha vida. À minha querida e amada mãe Ignês Assunta Teribele por todos os princípios transmitidos e pelo amor incondicional oferecido, inspiração e exemplo em minha vida. Ao meu querido e amado irmão Larson Igor Teribele.

À minha querida e amada esposa, Elciene Betânia Sousa Silva Teribele, pela companhia durante nossa caminhada. Por contribuir para a realização deste sonho, não só com incentivos, mas com todo o suporte que precisei. Aos meus queridos e amados filhos Allana Chaves Teribele e Bento Davi Silva Teribele, fontes de amor inesgotável e razão da minha vida.

Agradeço ao Prof. Dr.-Ing. N. T. Machado pela oportunidade de tê-lo como meu orientador. O Sr. é exemplo de simplicidade, compreensão, competência, dedicação e amor pela UFPA. E que eu sempre tenha o privilégio de sua amizade. Agradeço à Prof^a. Dr^a. Marilena Emmi Araújo pelos ensinamentos, competência e dedicação a FEQ/ITEC/UFPA e ao PPGEQ/ITEC/UFPA. Gostaria de agradecer, igualmente, ao meu coorientador Prof. Dr. Marcelo Costa Santos, e também ao meu colega e amigo Marck da Silva pelo incentivo a entrar neste programa de pós-graduação.

Gostaria de agradecer aos Membros da Banca Examinadora Prof. Dr. Raul Nunes de Carvalho Jr., Prof. Dr. Douglas Alberto Rocha de Castro, Prof. Dr. Anderson Mathias Pereira, Prof^a. Dr^a. Marta Chagas Monteiro e Dr. Lucas Pinto Bernar pela disponibilidade e contribuições, ao mesmo tempo em que agradeço à Universidade Federal do Estado do Pará por me dar a oportunidade de cursar o Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia do PRODERNA.

Resumo

EVOLUÇÃO ESTRUTURAL DO HIDRO-CARVÃO E CINÉTICA DA DECOMPOSIÇÃO DA PALHA DE MILHO NO PROCESSAMENTO HIDROTÉRMICO COM H₂O QUENTE COMPRIMIDA

Tiago Teribele

Abril/2023

Orientador: Prof. Dr.-Ing. Nélio Teixeira Machado

Coorientador: Prof. Dr. Marcelo Costa Santos

Área de Concentração: Uso e Transformação de Recursos Naturais.

Neste trabalho, investigou-se de forma sistemática o efeito do tempo de reação e da razão biomassa/H₂O na evolução estrutural do hidro-carvão e na cinética do processamento hidrotérmico da palha de milho com H₂O quente comprimida. Os experimentos foram realizados a 250 °C, taxa de aquecimento de 2,0 °C/min, razão biomassa/H₂O de 1:10, tempos de reação de 60, 120 e 240 minutos, e a 250 °C, tempo de reação de 240 minutos, taxa de aquecimento de 2,0 °C/min, e razão biomassa/H₂O de 1:10, 1:15 e 1:20, usando um reator de tanque agitado em escala piloto de 5 galões. A caracterização dos hidro-carvões foi realizada por análise termogravimétrica, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva de raios X, difração de raios X e análise elementar (C, N, H, S). As propriedades físico-químicas dos hidro-carvões foram analisadas em termos de matéria seca (MS), teor orgânico total (TOC) e cinzas. Os rendimentos das fases sólida e gasosa diminuem linearmente com a diminuição da razão biomassa/H₂O, enquanto o rendimento da fase líquida aumenta de forma linear. Mantendo-se a razão biomassa/H₂O constante, os rendimentos dos produtos de reação das fases sólidas, líquidas e gasosas variaram entre 52,97 e 35,82% (m./m.), 44,84 e

54,59% (m./m.) e 2,19 e 9,58% (m./m.), respectivamente. O rendimento dos hidro-carvões diminui exponencialmente com o tempo de reação, enquanto os rendimentos das fases líquida e gasosa aumentam exponencialmente com o aumento do tempo de reação. A análise termogravimétrica (TG/DTG) mostrou que o tempo de reação de 60 minutos não foi suficiente para carbonizar a palha de milho, mantendo-se a razão biomassa/H₂O constante. Mantendo-se o tempo de reação constante, a análise termogravimétrica (TG/DTG) mostrou que o aumento da razão H₂O/biomassa piora a carbonização da palha de milho. Mantendo-se a razão biomassa/H₂O constante, as microscopias (MEV) mostraram que a estrutura morfológica original da palha de milho permaneceu praticamente inalterada à 60 minutos, enquanto que, ao manter-se o tempo de reação constante, as microscopias (MEV) demonstram que a microestrutura da planta mantém parte de sua morfologia original, demonstrando que uma diminuição na razão biomassa/H₂O piora a carbonização da palha de milho. A análise de espectroscopia de energia dispersiva de raios X nos hidro-carvões mostrou que o teor de carbono aumenta com o tempo de reação, mantendo-se a razão biomassa/H₂O constante, enquanto que, mantendo-se o tempo de reação constante, o teor de carbono nos hidro-carvões diminui com o aumento da razão H₂O/biomassa. A cinética de degradação da palha de milho foi correlacionada com um modelo exponencial de pseudo-primeira ordem, exibindo um erro quadrático médio (r^2) de 0,996, demonstrando que a cinética de degradação da palha de milho com H₂O quente comprimida, expressa como formação de hidro-carvão, pode ser descrita por um modelo cinético de decaimento exponencial.

Palavras-chave: Palha de milho; Carbonização hidrotérmica; caracterização de hidro-carvão; Cinética da degradação da palha de milho; Evolução estrutural do hidro-carvão.

Abstract

STRUCTURAL EVOLUTION OF HYDROCHAR AND KINETICS OF CORN STOVER DEGRADATION BY HYDROTHERMAL PROCESSING WITH HOT COMPRESSED H₂O

Tiago Teribele

April/2023

Supervisor: Prof. Dr.-Ing. Nélio Teixeira Machado

Co-supervisor: Prof. Dr. Marcelo Costa Santos

Area of concentration: Use and transformation of natural resources.

In this work, the effect of reaction time and biomass-to-H₂O ratio on the structural evolution of hydrochar and kinetic of by hydrothermal processing of corn Stover with hot compressed H₂O, have been systematically investigated. The experiments were carried out at 250 °C, heating rate of 2.0 °C/min, biomass-to-H₂O ratio of 1:10, and reaction times of 60, 120, and 240 minutes, and at 250 °C, 240 minutes, heating rate of 2.0 °C/min, and biomass-to-H₂O water ratio of 1:10, 1:15, and 1:20, using a pilot scale stirred tank reactor of 5 gallon. The characterization of solid phase products performed by thermo-gravimetric analysis, scanning electron microscope, energy dispersive X-ray spectroscopy, X-ray diffraction, and elemental analysis (C, N, H, S). The physical-chemistry properties of solid phase analyzed in terms of dry matter (DM), total organic content (TOC), and ash. The yields of solid and gas phases decrease linearly with decreasing biomass-to-H₂O ratio, while that of liquid phases increases linearly. For constant biomass-to-H₂O ratio, the yields of solid, liquid, and gaseous reaction products varied between 52.97 and 35.82% (wt.), 44.84 and 54.59% (wt.), and 2.19 and 9.58% (wt.), respectively. The yield of solids decreases exponentially by decreasing the reaction time, while

the yields of liquid and gas phases increase exponentially. For constant biomass-to-H₂O ratio, TG/DTG curves shows that reaction time of 60 minutes was not enough to carbonize corn Stover. For constant reaction time, TG/DTG curves shows that increasing the H₂O-to-biomass ratio worse the carbonization of corn Stover. For constant biomass-to-H₂O ratio, the SEM images show the main morphological structure of the corn Stover remains practically unchanged, while for constant reaction time, SEM images show that plant microstructure retains part of its original morphology, demonstrating that a decrease on biomass-to-H₂O ratio worse the carbonization of corn Stover. For constant biomass-to-H₂O ratio, the EDX analysis shows that the carbon content in hydrochar increases with reaction time, while for constant reaction time, the carbon content decreases with increasing biomass-to-H₂O ratio. The kinetic of corn Stover degradation was correlated with a pseudo-first order exponential model, exhibiting a root-mean-square error (r^2) of 0,996, demonstrating that degradation kinetics of corn Stover with hot compressed H₂O, expressed as hydrochar formation, is well described by an exponential decay kinetics.

Keywords: Corn Stover; Hydrothermal carbonization; Hydrochar characterization; Kinetics of major compounds; Structural evolution of hydrochar.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	11
1.1	Motivação	11
1.2	Objetivo	18
1.2.1	Geral	18
1.2.2	Específicos	19
1.3	Estrutura da Tese.....	19
2.	FUNDAMENTOS E ESTADO DA ARTE	20
2.1	Fundamentos	20
2.1.1	Propriedades da H ₂ O líquida comprimida, subcrítica e supercrítica como meio reacional.....	20
2.1.2	Propriedades físicas e de transporte da H ₂ O subcrítica e supercrítica: Densidade, viscosidade e produto iônico da H ₂ O	22
2.1.3	Carbonização hidrotérmica de biomassa	25
2.2	Estado da Arte.....	28
2.2.1	Carbonização hidrotérmica da palha de milho.....	28
2.2.2	Cinética da degradação de biomassa	32
3	MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.1	Diagrama de fluxo do processo.....	38
3.2	Materiais	38
3.3	Aparato experimental e procedimentos	39
3.3.1	Aparato experimental	39

3.3.2	Procedimentos.....	40
3.4	Caracterização físico-química do hidro-carvão	41
3.4.1	Matéria Seca (DM).....	41
3.4.2	Teor de carbono orgânico total (TOC).....	42
3.4.3	Teor de cinzas (Ash).....	42
3.4.4	Análise elementar (C, H, N, S) dos hidro-carvões.....	43
3.5	Caracterização termogravimétrica, morfológica, mineralógica, e textural dos hidro-carvões.....	43
3.5.1	Análise termogravimétrica (TG/DTG).....	43
3.5.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Energia dispersiva de raio-X (EDX).....	44
3.5.3	Difração de raio-X (DRX).....	44
3.5.4	BET.....	45
3.6	Balanços materiais e rendimentos dos produtos de reação da carbonização hidrotérmica dos resíduos de palha de milho.....	45
3.6.1	Cinética da degradação/formação de hidro-carvão na carbonização hidrotérmica dos resíduos da palha de milho.....	46
4	RESULTADOS, DISCUSSÕES E CONCLUSÕES.....	49
	REFERÊNCIAS.....	84
	ANEXO A.....	98

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Morfologia da planta de milho [97].....	12
Figura 2: Diagrama P-T da H ₂ O [104].	21
Figura 3: Densidade, Constante Dielétrica e Produto Iônico (K _w) da H ₂ O à 30 MPa em função da temperatura [99].....	22
Figura 4: Diagrama ρ-T da H ₂ O em várias pressões subcríticas: Líquido e vapor [88].	23
Figura 5: Produto iônico da H ₂ O em função da temperatura para isóbaras [92].	25
Figura 6: Localização das regiões de carbonização hidrotérmica (HTC), liquefação hidrotérmica (HTL), e gaseificação hidrotérmica (HTG) de biomassa no diagrama P-T da H ₂ O [98].	26
Figura 7: Diagrama log P-T da H ₂ O [105].	27
Figura 8: Fluxograma do processamento hidrotérmico de palha de milho com H ₂ O quente comprimido em escala piloto.	38
Figura 9: Reator Parr modelo 4555 em escala piloto.	40

1 INTRODUÇÃO

1.1 Motivação

A palha de milho é um resíduo agrícola/agroflorestal, geralmente incinerado ou utilizado como cobertura de solo na agricultura, sendo um material lignocelulósico abundante, mas pouco utilizado para geração de renda ou ainda produção de energia [1]. A palha de milho é o resíduo da colheita dos grãos, composto da palha, sabugo e talos, ou seja, todo o resíduo de biomassa deixado no solo após a colheita [100]. O Brasil se destaca como terceiro maior produtor mundial de grãos de milho (115,00 milhões de toneladas), atrás apenas da China (272,55 milhões de toneladas) e dos EUA (383,94 milhões de toneladas) na safra de 2021/2022 [3]. Nesse contexto, ao mesmo tempo em que milhões de toneladas de milho são produzidas, milhões de toneladas de resíduos de palha de milho são gerados [4]. Sendo palha de milho um resíduo agrícola de base lignocelulósica com elevado potencial de aproveitamento/aplicação, após submetido ao processamento hidrotérmico com água quente comprimida [5-6], *é convertido em material carbonáceo com propriedades bioadsorventes* [5, 7].

A palha de milho é um resíduo comumente deixado no solo após a colheita dos grãos, constituído aproximadamente por 25% (m./m.) de uma fração folhosa (folha + casca + bainhas) e 75% (m./m.) de material fibroso e duro (caule + espigas) [2]. A Figura 1 apresenta a morfologia da planta de milho [97]. A quantidade de resíduos de colheita gerados depende da cultura e do local de plantio do milho. Nos EUA, a geração de resíduos é de 1,0 kg para cada 1,0 kg de grão [100]. No Brasil a geração de resíduos em relação aos grãos produzidos é ligeiramente superior, podendo chegar até 60% (m./m.) [101, 102]. Este resíduo lignocelulósico é composto, em média, por 70-80% (m./m.) de celulose e hemicelulose e por 15-25% (m./m.) de lignina [100].

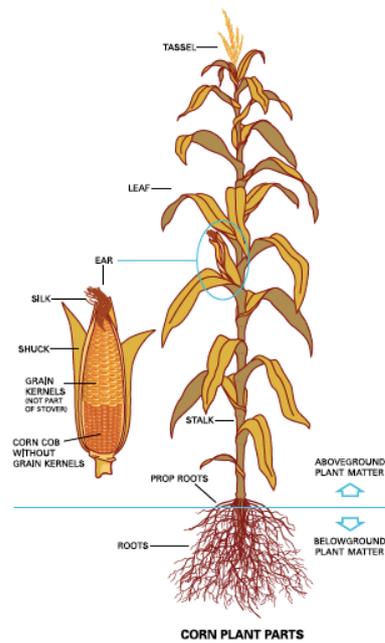


Figura 1: Morfologia da planta de milho [97].

A carbonização hidrotérmica de materiais lignocelulósicos com H₂O quente comprimida no estado subcrítico ou supercrítico é um processo termoquímico de elevado potencial [6-17], em particular para biomassas com alto teor de umidade, tais como resíduos agroflorestais, incluindo a palha de milho [1, 4].

A literatura relata diversos estudos sobre a carbonização hidrotérmica de resíduos de milho [5-6, 11, 14, 16-27], incluindo palha [5-6, 14, 17-19, 21-25], talo de milho [20], silagem de milho [11], palha de milho ativada com surfactante (Tween80, Span80, dodecilbenzenossulfonato de sódio, lignosulfonato de sódio, PEG 400) [26], e palha de milho ativada com KOH [27], em sua grande maioria desenvolvidos em escala de laboratório e/ou bancada, e poucos desenvolvidos em escala piloto, conforme apresentados sinteticamente na Tabela 1.

Tabela 1: Estudos de carbonização hidrotérmica de biomassas em diferentes escalas de produção.

AUTOR	BIOMASSA	ESCALA	PARÂMETROS DE PROCESSO	PRINCIPAIS RESULTADOS
Oliveira <i>et al.</i> [11]	Silagem milho	de Reator de 25 litros	180–220°C, 240 minutos, razão biomassa/H ₂ O de 3:20	O rendimento de sólidos foi de 52,5% (m./m.), e a composição elementar da fase sólida identificou 64,40% (m./m.) de C
Fuertes <i>et al.</i> [16]	Palha milho	de Reator agitado em escala de laboratório	250°C e 240 minutos	O rendimento de hidro-carvão foi 36,0% (m./m.), e a composição elementar do hidro-carvão identificou 67,8% (m./m.) de C. O teor de ácidos carboxílicos, expresso como (HAc), foi 4,2 g/L, e a concentração dos fenóis 34,8 g/L
Mosier <i>et al.</i> [23]	Palha milho	de Reator pistonado em escala de laboratório, volume de 46,9 mL	170, 180, 190 e 200°C, entre 5 e 20 minutos	A dissolução da palha de milho aumenta com o aumento da temperatura e com o tempo de reação, ficando a dissolução entre 20 e 40% (m./m.). Em condições ótimas de processo (190 °C, 20 minutos), rendimento de 62,8%
Machado <i>et al.</i> [5-6]	Palha milho	de Reator de tanque agitado de 18,75 L	175, 200, 225 e 250°C, 240 minutos, razão biomassa/H ₂ O de 1:10	Os rendimentos das fases sólida e líquida variaram entre 57,39 e 35,82% (m./m.), 39,53 e 54,59% (m./m.), respectivamente
Hoekman <i>et al.</i> [14]	Palha milho	de Reator de tanque agitado de 2,0 L	175, 215, 235, 255, 275 e 295°C, 30 minutos, razão biomassa/água de 1:8	Os rendimentos das fases sólida, líquida e gasosa variaram entre 67,03 e 37,98% (m./m.), 22,93 e 41,29% (m./m.), 1,36 e 16,29% (m./m.), respectivamente. A composição elementar da fase sólida identificou 60,90% (m./m.) de C.
Xiao <i>et al.</i> [17]	Palha milho	de Reator de tanque agitado de 1,0 L	250°C, 240 minutos, razão biomassa/água de 1:10	O rendimento do hidro-carvão foi de 35,48% (m./m.), e a composição elementar do hidro-carvão identificou 71,36% (m./m.) de C. O hidro-carvão foi analisado por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS). A CG-EM identificou compostos derivados de lignina-açúcares na fase aquosa, sendo o teor de ácido acético 0,39% (área.), enquanto os de HMF e furfural 2,89% e 5,91% (área.), respectivamente.
Reza [18] e Reza <i>et al.</i> [19]	Palha milho	de Reator de tanque agitado de 100 mL	200, 230 e 260°C, 5 minutos, razão biomassa/H ₂ O de 1:5	Os rendimentos dos hidro-carvões variaram de 41,0 a 81,0% (m./m.), sendo os hidro-carvões caracterizados por ICP, microscopia eletrônica de varredura (MEV), cinzas, fibras e poder calorífico superior (HHV). A análise inorgânica (micronutrientes, metais pesados) dos hidro-carvões mostrou que, a 250 °C, ocorre uma remoção efetiva de metais pesados.
Mohammed <i>et al.</i> [21]	Palha milho	de Reator com controle de temperatura 160 - 190ml	215, 250, 300, 350 e 385°C, 45, 60 e 77 minutos, razão biomassa/H ₂ O de 0,115 e 0,14	Para os experimentos a 215 °C e 250 °C, as composições elementares dos hidro-carvões identificaram 52,39% (m./m.) de C, 56,67% (m./m.) de C, respectivamente. As concentrações de ácido acético na fase aquosa foram iguais a 5900 mg/L e 4200 mg/L. O GC-FID-TCD identificou a presença de CH ₄ , CO ₂ e CO nas amostras de fase gasosa
Kang <i>et al.</i> [20]	Palha milho	de Reator de 100 mL inserido em um micro-ondas multifuncional	122,7, 150, 190, 230 e 257,3°C, 4, 8, 15, 30, 45 e 55 minutos, razão biomassa/H ₂ O de 0,98, 2,0, 3,5, 5,0 /50ml	230°C, 45 minutos e 2,0 g de palha de milho/50 mL H ₂ O apresentou o hidro-carvão composto por 53,44% (m./m.) de C. enquanto que a 190 °C, 30 minutos e 3,5 g de palha de milho/50 mL H ₂ O hidro-carvão composto por 48,92% (m./m.) de C

Toufiq Reza <i>et al.</i> [37]	Pinho	Reator de 2 câmaras em escala de laboratório 20mL e 200mL	200, 230 e 260 °C, e tempos de residência entre 15 e 300 segundos	Propuseram e validaram um mecanismo de reação, no qual tanto a hemicelulose quanto a celulose se degradam em reações paralelas de primeira ordem. Para tempos curtos de carbonização hidrotérmica, foram observados efeitos de reação e difusão. A degradação da celulose foi descrita por uma constante de velocidade de primeira ordem
Danso-Boateng <i>et al.</i> [38]	Lodo de esgoto primário e dejetos fecais	Reator de aço inoxidável de 250 mL	140, 170, 190 e 200 °C, tempos de residência entre 30, 50, 60, 90, 120, e 240 minutos	Os resultados experimentais mostram que a decomposição da biomassa foi afetada fortemente pela temperatura, em comparação com o tempo de reação. A temperatura mais alta resultou em maior conversão de sólidos em hidro-carvão. Os dados experimentais se ajustaram bem ao modelo de reação de primeira ordem
Xing <i>et al.</i> [88]	Palha de milho	Reator de aço de 50 mL	170, 200, 230 e 260 °C e tempo de residência de 15 e 30 min	Os resultados demonstraram que as propriedades do combustível sólido (hidro-carvão) produzido a 230 °C por 30 min apresentam um HHV de 20,51 MJ/kg, rendimento da fase sólida de 64,80% e densificação energética de 77,41%. A análise cinética foi feita utilizando-se a equação de Arrhenius, sendo a energia de ativação e o fator pré-exponencial determinados. Além do mais, analisou-se a morfologia do hidro-carvão em função da temperatura (170, 200, 230, e 260 °C) para tempos de reação de 30 minutos, observando-se que o aumento de temperatura favorece a fragmentação da celulose e hemicelulose, assim como o aparecimento de microesferas a partir de 200 °C.
Putra <i>et al.</i> [103]	Resíduo sólido municipal	Reator de aço inox de 1 L	190, 210 e 230 °C por 30 e 60 min com razão matéria-prima/H ₂ O 1:3, 1:5 e 1:10	O poder calorífico superior (HHV) e a análise aproximada foram determinados para o hidro-carvão em função da temperatura, tempo de reação, e razão biomassa/H ₂ O. Os resultados mostraram que o rendimento da fase sólida diminuiu com a temperatura, mantendo-se a razão biomassa/H ₂ O e tempo constante, enquanto a densificação energética do hidro-carvão aumentou com o aumento da temperatura de processo, mantendo-se o tempo e a razão constante. O poder calorífico aumentou com o aumento do tempo de reação, da razão biomassa/H ₂ O, e da temperatura
Reza <i>et al.</i> [33]	Silagem de milho	Reator de bancada de 1 L	200 e 250 °C e tempos de reação de 20, 60, 180 e 300 min	Os diversos tempos de reação e temperaturas estudados foram tabulados. Foram analisados os mecanismos de reação e intermediários presentes na fase aquosa. Foi aplicado o método dos mínimos quadrados para estabelecer modelos de predição de substâncias seletivas.
Arauzo <i>et al.</i> [34]	Resíduo de cevada	Reator de aço inox de 250 mL	180, 200 e 220 °C, tempos de reação de 120 e 240 min, teores de umidade de 80 e 90%	A fase sólida foi caracterizada via análise aproximada, análise elementar e análise termogravimétrica (TG/TA), enquanto a fase aquosa foi caracterizada em termos de TOC, sendo a composição química determinada via HPLC. O poder calorífico superior foi determinado aplicando-se correlações baseadas na composição elementar. O teor de carbono no bio-carvão aumenta com a temperatura, enquanto o teor de oxigênio diminui. O poder calorífico superior do bio-carvão aumenta com o aumento da temperatura. A distribuição de carbono na fase líquida aumenta com a temperatura. A análise de HPLC identificou a presença de ácidos carboxílicos e de furfural na fase líquida. O aumento do teor de umidade nos resíduos de cevada não surtiu efeitos significativos nas propriedades/características dos produtos de reação sólidos e líquidos.

Putra <i>et al.</i> [36]	Serragem de <i>Albizia Chinensis</i>	Reator de 1 L	190, 210 e 230 °C, tempos de 30 e 60 min, e razões biomassa/H ₂ O de 1:3, 1:5 e 1:10	Avaliou-se o efeito das variáveis de processo (temperatura, tempo, e razão biomassa/H ₂ O) no rendimento, densificação energética e poder calorífico superior do bio-carvão. Os resultados mostraram que o rendimento e densificação energética do bio-carvão diminuem com a temperatura, enquanto o poder calorífico superior aumenta. Além do mais, o teor de carbono no bio-carvão aumenta com a temperatura, enquanto o teor de oxigênio diminui. O teor de carbono fixo no bio-carvão aumenta com a temperatura, enquanto os teores de matéria volátil e cinzas diminuem. A composição química da fase gasosa identificou CO ₂ , metano, etano, propano, etileno e propileno. A fase aquosa identificou a presença de açúcares (glicose, sacarose, etc.), aldeídos (furfural, HMF), assim como ácidos carboxílicos (ácido lático, ácido fórmico, e ácido acético).
Pala <i>et al.</i> [60]	Bagaço de uva	Reator de 100 mL	175, 200, 225, 250 e 275 °C, razão biomassa/H ₂ O 1:4, tempos de 10, 30 e 60 min, e torrefação sob atmosfera inerte (N ₂) a 250 e 300 °C	O rendimento do bio-carvão variou entre 47% e 78% (m/m.), diminuindo com o aumento de temperatura, enquanto o rendimento da fase gasosa aumenta. Comparativamente, o rendimento do bio-carvão obtido via torrefação foi maior que o da carbonização hidrotérmica a 250 °C, 30 minutos. Além do mais, o rendimento do bio-carvão diminuiu com o aumento do tempo de reação a 225 °C, mostrando que maiores tempos de reação favorecem a carbonização. A análise elementar dos bio-carvões na carbonização hidrotérmica mostrou que o teor de carbono aumenta com a temperatura, enquanto o teor de oxigênio diminui, ao mesmo tempo em que, o teor de carbono aumenta com o tempo de reação a 225 °C. Os carvões foram caracterizados quanto às propriedades combustíveis, morfológicas e estruturais. A carbonização hidrotérmica produziu carvões com maior densificação energética que a torrefação.
Rather <i>et al.</i> [44]	macrófita <i>Potamogeton lucens</i>	Reator pressurizado de aço inox de 700 mL	240, 260, 280, 300 e 320 °C, tempos de reação de 10, 20, 30 e 40 min, e razão biomassa/H ₂ O de 1:4, 1:6, 1:8 e 1:12, com e sem adição de KOH, Na ₂ CO ₃ , e CH ₃ COOH	Os hidro-carvões produzidos com adição de KOH, Na ₂ CO ₃ e CH ₃ COOH apresentaram poder calorífico superior (HHV) em comparação com os hidro-carvões produzidos sem aditivos químicos (KOH, Na ₂ CO ₃ , CH ₃ COOH) a 300 °C, 30 minutos, razão biomassa/H ₂ O de 1:8. Os teores de carbono e poder calorífico superior (HHV) aumentam com a temperatura, tempo de reação, e razão biomassa/H ₂ O mantendo-se as demais variáveis constantes. Os hidro-carvões produzidos têm potencial para serem usados como combustível alternativo. Aplicou-se regressão linear e não linear para determinar o rendimento dos hidro-carvões, poder calorífico superior, densificação energética e rendimento energético em função das variáveis de processo (temperatura, tempo, e razão biomassa/H ₂ O)

A influência dos parâmetros do processo na carbonização hidrotérmica, incluindo a temperatura, tempo de reação e razão biomassa/H₂O, assim como as características da matéria-prima, no rendimento dos produtos da reação (sólidos, líquidos e gasosos) e na composição química foram sistematicamente analisados, aplicando-se métodos estatísticos a uma enorme coleção/base de dados experimentais, por Li *et al.* [28].

Li *et al.* [28] relataram que o parâmetro de resposta mais analisado na carbonização hidrotérmica foi o rendimento de hidro-carvão, enquanto menos atenção foi dada à composição química da fase aquosa [6, 9, 12, 14-15, 24, 29-35], cinética de conversão de hidro-carvão [37-

41], e evolução estrutural de hidro-carvão [43-44, 61-66]. Além disso, as excelentes revisões sobre mecanismo de reação na carbonização hidrotérmica descritas por Funke & Ziegler [8], propriedades do hidro-carvão e aplicações de carbonização hidrotérmica descritas por Román *et al.* [67], aplicações da carbonização hidrotérmica em energia e meio ambiente descritas por Maniscalco *et al.* [68], caracterização estrutural do hidro-carvão na carbonização hidrotérmica descritas por Nizamuddin *et al.* [69], assim como aspectos químicos, processos e aplicações da carbonização hidrotérmica descritas por Libra *et al.* [10], enfatizam o efeito dos parâmetros do processo, incluindo a temperatura, tempo de reação, e razão biomassa/H₂O no rendimento de hidro-carvão, cinética de conversão de hidro-carvão, e evolução estrutural de hidro-carvão [10-11, 67-69], corroborado pela análise estatística realizada por Li *et al.* [28]. *No entanto, até o presente momento, nenhum estudo investigou simultaneamente a evolução estrutural do hidro-carvão e a cinética de conversão do hidro-carvão.*

Machado *et al.* [6] investigaram o efeito da temperatura na carbonização hidrotérmica da palha de milho com água quente comprimida a 175, 200, 225, e 250 °C, 240 minutos, taxa de aquecimento de 2 °C/min, e razão biomassa/H₂O de 1:10, usando um reator de 18,75 L, operando em modo descontínuo, em escala piloto. Os resultados mostraram que o poder calorífico superior do hidro-carvão é máximo a 250 °C, ao mesmo tempo em que não foi detectado a presença de furfural e hidroximetilfurfural, compostos químicos de alta toxicidade, na fase aquosa. Em um estudo posterior, Costa *et al.* [7] investigou o potencial do hidro-carvão obtido via carbonização hidrotérmica da palha de milho com água quente comprimida a 250 °C, 240 minutos, taxa de aquecimento de 2 °C/min, e razão biomassa/H₂O de 1:10, usando um reator de 18,75 L, operando em modo descontínuo, em escala piloto, como bioadsorvente na remoção de ácido acético. O hidro-carvão foi submetido a caracterização morfológica, elementar, e cristalina [7], tendo demonstrado alto poder de adsorção de ácido acético em soluções aquosas. Neste contexto, esta *Tese de Doutorado* complementa os estudos

desenvolvidos por Machado *et al.* [6], e Costa *et al.* [7], através da investigação sistemática dos efeitos do tempo de reação e da razão biomassa/H₂O na *cinética de conversão de hidro-carvão* [37-41], *assim como na cinética de evolução estrutural* [43, 61-60, 64-65].

O efeito do tempo de reação na carbonização hidrotérmica, um parâmetro de processo que afeta não apenas o rendimento do hidro-carvão, mas também suas propriedades morfológicas, cristalinas e texturais, também foi investigado nos últimos anos [20, 24, 34-60]. Apesar de um número considerável de estudos sobre o efeito do tempo de reação na carbonização hidrotérmica, *poucos estudos investigaram a cinética de conversão de hidro-carvão* [37-41], *assim como a cinética de evolução estrutural* [43, 61-60, 64-65].

A influência da razão biomassa/H₂O na carbonização hidrotérmica, uma variável de processo que afeta as propriedades físico-químicas dos produtos da reação, incluindo o rendimento do hidro-carvão, assim como suas propriedades morfológicas, cristalinas e texturais, também foi investigada nos últimos anos [20-21,34,36,40,44-46,48-49,50,52,56-57,61-62]. Apesar do grande número de estudos sobre o efeito da relação biomassa/H₂O na carbonização hidrotérmica, *poucos estudos investigaram os efeitos desse parâmetro de processo nas características do hidro-carvão* [61,65], *particularmente na evolução estrutural* [61,65].

Os efeitos dos parâmetros do processo na evolução estrutural de hidro-carvões, como temperatura [6,14-15,29-30,38,41,63], tempo de reação [20, 24, 34-60], e razão biomassa/H₂O na carbonização hidrotérmica [20-21,34,36,40,44-46,48-49,50,52,56-57,61-62], podem causar mudanças drásticas nas propriedades físico-químicas nos produtos de reação, incluindo o rendimento de hidro-carvão, composição da fase aquosa, composição da fase gasosa e propriedades morfológicas, cristalinas e texturais do hidro-carvão, também tem sido investigado nos últimos anos [6,14-15,20-21 ,29-30,34-63]. *Neste contexto, este estudo visa*

investigar, simultaneamente, a evolução estrutural do hidro-carvão e a cinética de conversão do hidro-carvão.

Nesta *Tese de Doutorado*, o efeito do tempo de reação e da razão biomassa/H₂O na evolução estrutural do hidro-carvão, analisando suas propriedades morfológicas, cristalinas e texturais, assim como a cinética de degradação da palha de milho no processamento hidrotérmico com H₂O quente comprimida, foram sistematicamente investigados a 250 °C, taxa de aquecimento de 2,0 °C/min, razão biomassa/H₂O de 1:10, e tempos de reação de 60, 120 e 240 minutos, e a 250 °C, 240 minutos, taxa de aquecimento de 2,0 °C/min, e razão biomassa/H₂O de 1:10, 1:15 e 1:20, usando um reator de tanque agitado em escala piloto de 5 galões (18,75 L). O ineditismo/novidade desta *Tese de Doutorado* está na forma inovadora de analisar simultaneamente a evolução estrutural do hidro-carvão (análise elementar, microscopia eletrônica de varredura, análise termogravimétrica, espectroscopia de energia dispersiva de raios X, difração de raios X) e a cinética de conversão do hidro-carvão, assim como a modelagem da cinética de conversão de hidro-carvão em função do tempo de reação e da razão de biomassa/H₂O, usando um reator de tanque agitado em escala piloto de 5 galões.

1.2 Objetivo

1.2.1 Geral

Baseado na escassez de estudos sistemáticos relatados na literatura sobre a cinética de degradação da biomassa/formação de hidro-carvão na carbonização hidrotérmica [37-41], é objetivo desta Tese de Doutorado investigar sistematicamente a influência do tempo de reação e da razão biomassa/H₂O na evolução estrutural do hidro-carvão e na cinética de degradação da biomassa/formação de hidro-carvão na carbonização hidrotérmica, em modo batelada e escala piloto, objetivando-se melhor compreender o processo de reação química (produção de hidro-carvão e extensão da carbonização), desenvolver um modelo cinético com base nos dados experimentais, bem com obter um produto sólido com características adsorventes.

1.2.2 Específicos

a) Caracterização do hidro-carvão

Realizar a caracterização termogravimétrica, morfológica, mineralógica e textural (TG/DTG, MEV, EDX, e DRX) e elementar (carbono, hidrogênio, enxofre, nitrogênio, cinzas e oxigênio) dos hidro-carvões.

b) Evolução estrutural dos hidro-carvões

Investigar a influência do tempo de reação e da razão biomassa/H₂O na evolução estrutural dos hidro-carvões, ou seja, no grau de carbonização dos hidro-carvões.

c) Cinética da degradação dos resíduos da palha de milho

Investigar a influência do tempo de reação na cinética da degradação dos resíduos da palha de milho/formação dos hidro-carvões através da aplicação de modelos de decaimento exponencial de pseudo-primeira ordem.

1.3 Estrutura da Tese

A estrutura da Tese de Doutorado seguirá uma sequência lógica de ideias, métodos e procedimentos. O desenvolvimento da Tese de Doutorado encontra-se assim delineado: A motivação e os objetivos geral e específicos são descritos na **Introdução**. Os fundamentos da tecnologia de fluidos supercríticos, condições subcríticas e supercríticas de água como meio de reação, assim como os fundamentos de carbonização hidrotérmica de biomassa, o estado da arte da carbonização hidrotérmica da palha de milho e da cinética da degradação de biomassa na carbonização hidrotérmica, são apresentados em **Fundamentos e Estado da Arte**. A metodologia, o aparato e procedimentos experimentais de carbonização hidrotérmica, assim como os métodos de caracterização do hidro-carvão são descritos em **Materiais e Métodos**. O artigo intitulado “Hydrothermal Carbonization of Corn Stover: Structural Evolution of Hydro-Char and Degradation Kinetics”, submetido e aprovado na *energies*, revista Quali Capes A1 é apresentado em **Resultados, Discussões e Conclusões**.

2. FUNDAMENTOS E ESTADO DA ARTE

2.1 Fundamentos

2.1.1 Propriedades da H₂O líquida comprimida, subcrítica e supercrítica como meio reacional

Uma substância pura aquecida acima da temperatura crítica T_C e comprimida acima da pressão crítica P_C é definida como fluido supercrítico [75]. Os fluidos no estado supercríticos podem sofrer variações drásticas nas propriedades termodinâmicas e de transporte alterando-se as condições de estado (temperatura, pressão) [75]. Assim, um fluido supercrítico pode exibir propriedades semelhantes à de líquidos e gases. Os fluidos supercríticos exibem densidade semelhantes à de líquidos, viscosidade semelhantes às dos gases, e difusividades intermediárias às dos gases e líquidos [75]. É essa combinação de poder de solvatação semelhante ao líquido e propriedades de transporte semelhantes aos gases que é explorada em processos com fluidos nos estados subcríticos e supercríticos [75].

Além do ponto crítico ($T_C > 374,096$ °C e $P_C > 22,064$ MPa) na região líquido-vapor, conforme mostra a Figura 2, a água encontra-se no estado supercrítico. No estado supercrítico, as propriedades físicas e termofísicas da H₂O variam drasticamente ao variar-se as condições de estado (temperatura, pressão) [76]. As propriedades físicas e termofísicas da H₂O próximo do ponto crítico são fortemente afetadas pela densidade [76]. Além do mais, as propriedades termodinâmicas e físicas da H₂O no estado supercrítico diferem drasticamente daquelas da água líquida [77]. A H₂O supercrítica é um excelente solvente para moléculas apolares [77]. Além disso, ambas, a viscosidade e a constante dielétrica diminuem substancialmente, enquanto a autodissociação aumenta drasticamente. A H₂O supercrítica é completamente miscível em líquidos orgânicos e oxigênio ao mesmo tempo em que se comporta como um meio reativo capaz de oxidar moléculas [78-79]. O amplo espectro de materiais inorgânicos solúveis em H₂O no estado supercrítico, subcrítico, ou ainda, no estado líquido comprimido a altas temperaturas,

particularmente óxidos presentes em biomassa vegetal lignocelulósica (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_3O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , P_2O_3 , SO_3 , Cl , CO_2) [80], alterando as condições de estado (temperatura, pressão), possibilita aplicar esta propriedade em processos termoquímicos de conversão/transformação, incluindo carbonização hidrotérmica. De fato, de acordo com a literatura [33, 81-83], a água quente comprimida no estado subcrítico dissolve as substâncias solúveis presentes na biomassa e decompõe a celulose/hemicelulose em monômeros de açúcar, através de reações de hidrólise.

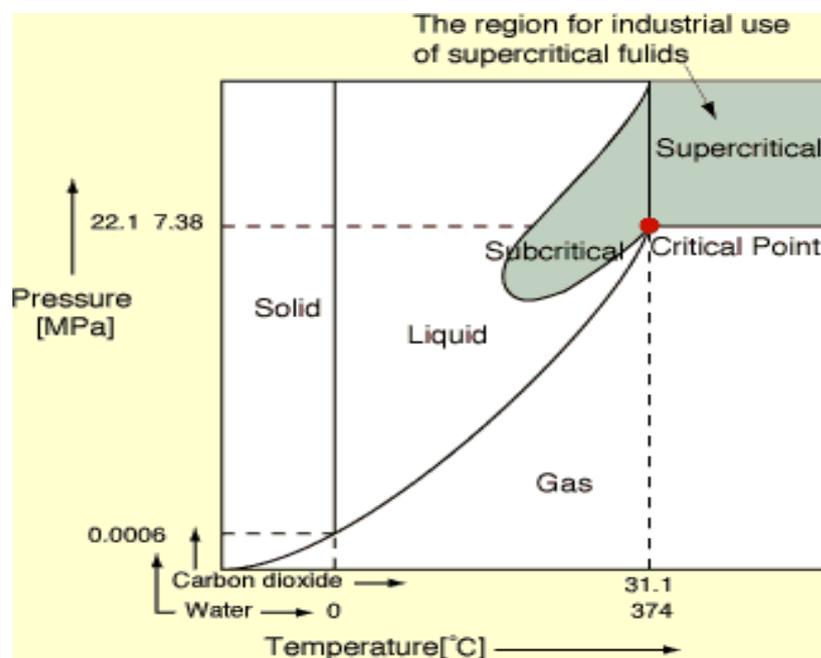


Figura 2: Diagrama P-T da H_2O [104].

A Figura 2 ilustra o diagrama P-T da H_2O pura, assim como as regiões sub e supercríticas onde a carbonização hidrotérmica (HTC), a liquefação hidrotérmica (HTL), e a gaseificação hidrotérmica (HTG) da biomassa são realizadas.

Os processos de carbonização hidrotérmica (HTC) e liquefação hidrotérmica (HTL) de biomassa ocorrem na região subcrítica abaixo da pressão crítica, quando a H_2O se encontrar no estado líquido, enquanto o processo de gaseificação hidrotérmica (HTG) da biomassa ocorre na região supercrítica, quando a H_2O se encontrar na região supercrítica.

2.1.2 Propriedades físicas e de transporte da H₂O subcrítica e supercrítica: Densidade, viscosidade e produto iônico da H₂O

A H₂O em seu estado supercrítico e/ou subcrítico, ou mesmo na forma de H₂O quente líquida comprimida, é considerada um solvente verde e um meio de reação utilizado em muitas aplicações, incluindo síntese de materiais, bioenergia, conversão termoquímica de biomassa ou tratamento de resíduos [78-79, 85]. A H₂O supercrítica é um excelente solvente para moléculas apolares, devido à sua baixa permissividade relativa e fraca ligação de hidrogênio [77]. As propriedades físicas, químicas e de transporte da água próximas ao ponto crítico são fortemente afetadas pela densidade [86]. As propriedades físico-químicas da água apresentam mudanças drásticas próximas ao ponto crítico, principalmente a densidade e o produto iônico [76, 87], conforme mostrado na Figura 3.

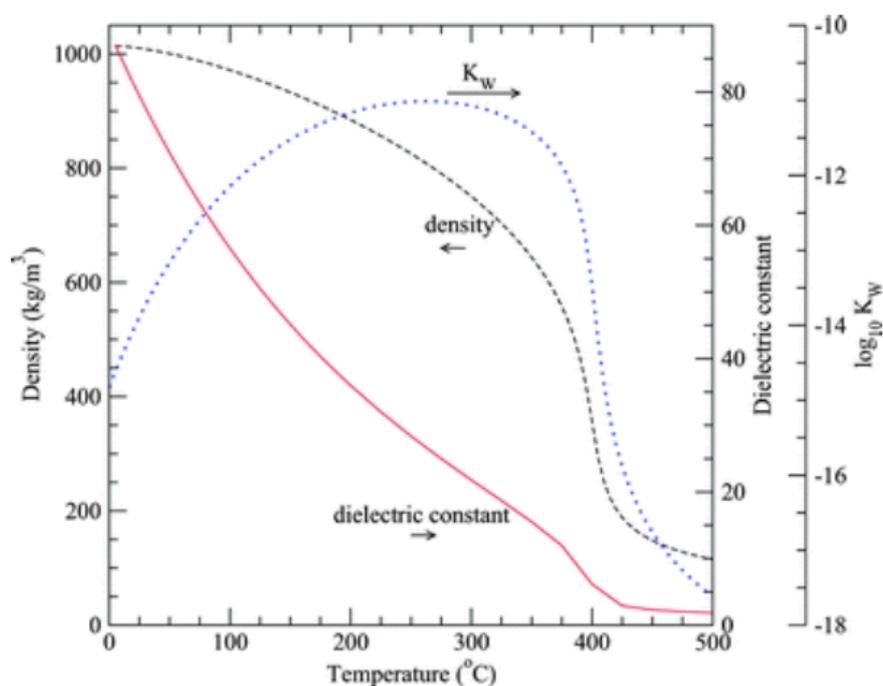


Figura 3: Densidade, Constante Dielétrica e Produto Iônico (K_w) da H₂O à 30 MPa em função da temperatura [99].

Observa-se na Figura 3 uma queda drástica nas propriedades físico-químicas, incluindo a densidade e o produto iônico, para a isóbara 30 MPa à 374 °C [87, 99]. Além disso, perto do

ponto crítico da água, ambos a viscosidade e a constante dielétrica diminuem, enquanto a autodissociação aumenta substancialmente [78-79].

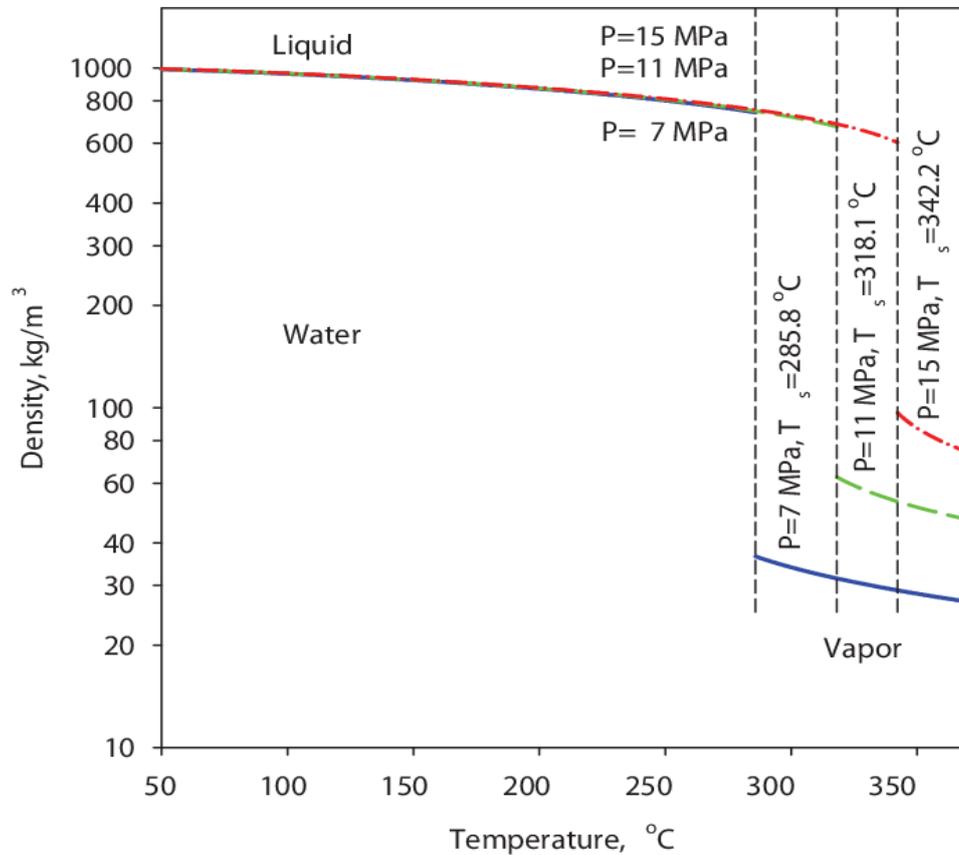


Figura 4: Diagrama ρ -T da H₂O em várias pressões subcríticas: Líquido e vapor [88].

O gráfico da Figura 4 ilustra as variações de densidade em diferentes pressões para a H₂O nos estados líquidos e vapor [88]. Em pressões subcríticas pode-se observar uma descontinuidade da densidade na linha de saturação conforme descrito na Figura 4, ou seja, um valor para líquido e outro para o vapor [88]. A densidade da H₂O líquida aumenta com o aumento da pressão e diminui com o aumento da temperatura [88]. A densidade de H₂O diminui dos valores de líquido compressível (~ 750 kg/m³) para valores de gás denso (~ 150 kg/m³) para a isóbara 15 Mpa e 342,2 °C, conforme mostra a Figura 4. Nesse contexto, processos termoquímicos de transformação de biomassa utilizando-se H₂O líquida comprimida ou H₂O^(V) densa resultam em economia de energia e separações eficientes [88].

A ionização da H₂O é representada pelas reações de equilíbrio dadas pelas equações (1) e (2), ou seja, na água, 02 (duas) moléculas de H₂O reagem, em condições de estado favoráveis (T, P), produzindo um íon hidroxônio (H₃O⁺) e um íon hidroxila (OH⁻), conforme equações (1), (2), e (3) [89-90].



O produto iônico da H₂O água K_w (K_w = 10⁻¹⁴ mol² L⁻², a 25 °C) é determinado a partir dos números de partículas *N_i* de todos os aglomerados iônicos *i*, conforme equação (4).

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = \frac{\sum_i n_i(\text{H}_3\text{O}^+)n_i(\text{OH}^-)N_i^2}{V^2} \quad (4)$$

Onde *n_i*(H₃O⁺) é o número de ions hidroxônio (H₃O⁺), e *n_i*(OH⁻) é o número de íons hidroxila (OH⁻), e *V*² o volume molar [89].

O produto iônico da H₂O expressa a capacidade da água de se auto-solvatar, ou seja, de catalisar sua dissociação espontânea em um íon hidroxônio (H₃O⁺) e um íon hidroxila (OH⁻) [90]. O aumento em K_w aumenta drasticamente a capacidade catalítica da H₂O líquida em fenômenos de dissociação iônica [89], tornando possível realizar as reações catalisadas ácido/base com H₂O supercrítica, subcrítica, ou ainda H₂O quente comprimida [78-79].

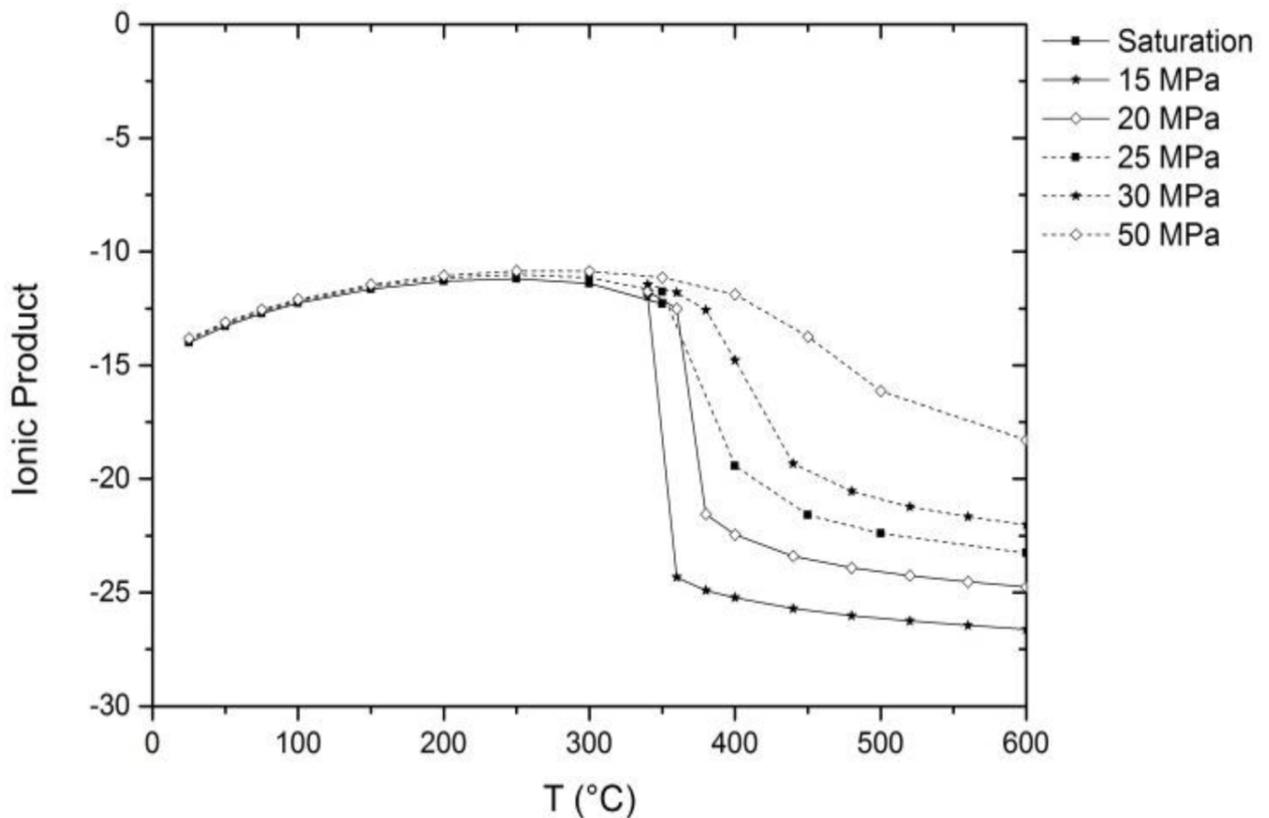


Figura 5: Produto iônico da H₂O em função da temperatura para isóbaras [92].

A H₂O subcrítica possui duas características únicas: 1) Apresenta elevado produto iônico, 2) Possui uma baixa constante dielétrica [91-92]. O produto iônico de H₂O aumenta com a temperatura, atingindo seu valor mais alto de 10^{-11} entre 250 °C e 300 °C, conforme ilustrado nas Figuras 3 e 5. Nesse contexto, quando o produto iônico da H₂O é elevado, a água atua como um catalisador ácido ou básico [78-79, 91-92].

2.1.3 Carbonização hidrotérmica de biomassa

O processo de transformação hidrotérmica de biomassa usando água quente comprimida no estado subcrítico como meio de reação é denominado carbonização hidrotérmica quando o principal produto da reação é uma fase sólida rica em carbono (HTC), liquefação hidrotérmica quando o principal produto de reação for líquido (HTL), e gaseificação hidrotérmica quando apenas produtos gasosos são formados (HTG) [71, 98]. À medida que a temperatura da água quente comprimida aumenta até 300 °C, o produto iônico da água (K_w) aumenta em três ordens

de grandeza ($K_w(298\text{ K}) = 10^{-14}\text{ mol}^2\text{ L}^{-2}$ / $K_w(573\text{ K}) = 10^{-11}\text{ mol}^2\text{ L}^{-2} = 10^3$) [71, 99], conforme ilustrado anteriormente nas Figuras 3 e 5, catalisando assim reações químicas como hidrólise e possibilitando a degradação de compostos orgânicos presentes na biomassa vegetal sem auxílio de um catalisador [72].

As condições do estado da água subcrítica (T, P), principalmente a temperatura, determinam as características composicionais e a proporção dos produtos da reação (gases, fase aquosa e sólida) [71, 73-74, 98]. A Figura 6 mostra a classificação do processamento hidrotérmico de biomassa nas regiões do digrama P-T da água [98]. O efeito da temperatura do processo na caracterização morfológica, mineralógica e textural de bioadsorventes produzidos por carbonização hidrotérmica de palha de milho com H₂O quente comprimida é descrito sinteticamente na literatura [5-6, 11, 16, 23].

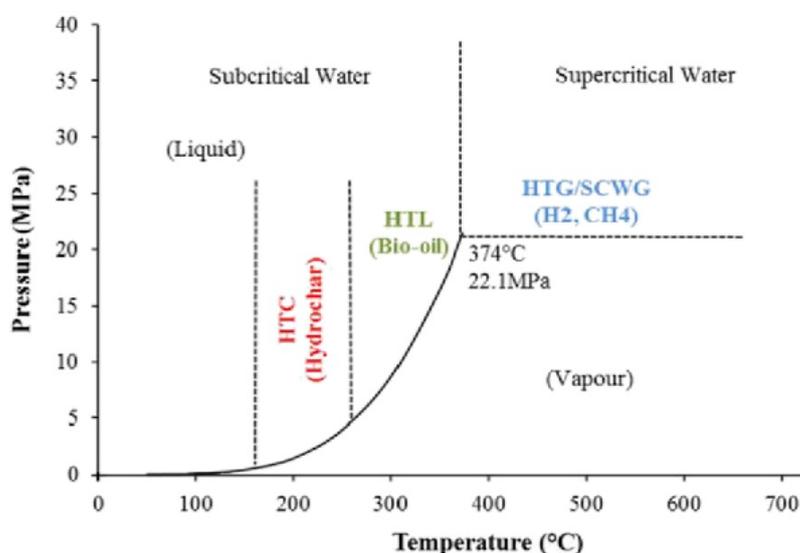


Figura 6: Localização das regiões de carbonização hidrotérmica (HTC), liquefação hidrotérmica (HTL), e gaseificação hidrotérmica (HTG) de biomassa no diagrama P-T da H₂O [98].

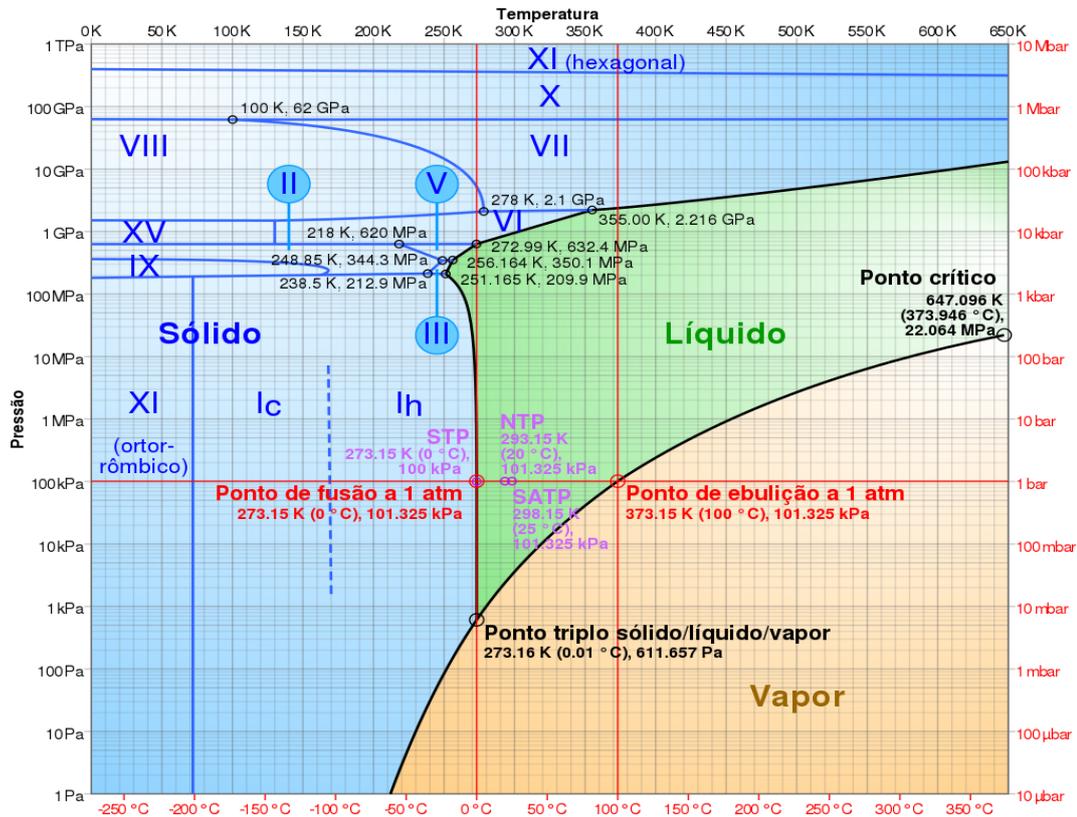


Figura 7: Diagrama log P-T da H₂O [105].

Pode-se observar que os processos de carbonização hidrotérmica (HTC) são realizados próximos à interface líquido-vapor quando a água quente comprimida for utilizada como meio reacional e solvente [5-6, 98], conforme ilustrado na Figura 6, no intervalo de temperaturas de 150 °C até 270 °C ($150\text{ °C} < T_{\text{HTC}} < 270\text{ °C}$). As propriedades de saturação da água líquida em equilíbrio termodinâmico com o vapor saturado seco nas temperaturas de 150, 175, 200, 225, e 250 °C, estão associadas as pressões de saturação de 0,4761, 0,8926, 1,5549, 2,5497, e 3,9762 MPa. Plotando-se os pares ordenados (150 °C, 0,4761 MPa), (175 °C, 0,8926 MPa), (200 °C, 1,5549 MPa), (225 °C, 2,5497 MPa), e (250 °C, 3,9762 MPa) no diagrama log P-T da H₂O, ilustrado na Figura 7, observa-se que os pontos encontram-se na interface líquido-vapor [5, 6].

2.2 Estado da Arte

2.2.1 Carbonização hidrotérmica da palha de milho

Não obstante o crescente número de estudos sobre a carbonização hidrotérmica de resíduos de milho descritos na literatura [5, 7, 11, 14, 16-19, 23], apenas alguns estudos foram realizados em escala piloto com ênfase na descrição dos balanços de massa, rendimentos dos produtos de reação, análise da composição da fase aquosa, composição volumétrica da fase gasosa [5, 6], e em particular a caracterização estrutural do hidro-carvão [7]. Os estudos descritos sinteticamente a seguir ilustram o estado da arte da carbonização hidrotérmica dos resíduos de milho publicados na literatura [5-7, 11, 14, 16-21, 23].

Oliveira *et. al.* [11] estudaram a carbonização hidrotérmica da silagem de milho entre 180–220 °C, 240 minutos, razão biomassa/H₂O de 3:20, usando um reator de tanque agitado de 25,0 L, em modo de batelada. O rendimento de sólidos foi de 52,5% (m./m.), e a composição elementar da fase sólida identificou 64,40% (m./m.) de C, 5,40% (m./m.) de H, 1,60% (m./m.) de N, 26,90% (m./m.) de O, o poder calorífico superior (HHV) foi de 26,6 MJ/kg, apresentando uma densificação de energia de 1,36. A análise de GC-MS identificou a presença de CH₄, CO₂ e CO nas amostras de fase gasosa.

Fuertes *et al.* [16] estudaram a carbonização hidrotérmica de palha de milho a 250 °C e 240 min, usando um reator agitado em escala de laboratório, modo batelada. O rendimento de hidro-carvão foi 36,0% (m./m.), e a composição elementar do hidro-carvão identificou 67,8% (m./m.) de C, 5,3% (m./m.) de H, 0,65% (m./m.) de N, 16,2% (m./m.) de O, razão O/C igual a 0,27, razão H/C igual a 0,94, poder calorífico superior (HHV) igual a 31,23 MJ/kg, apresentando uma densificação energética de 1,61, o teor de ácidos carboxílicos, expresso como (HAc), foi 4,2 g/L, e a concentração dos fenóis 34,8 g/L.

Mosier *et. al.* [23] estudaram o efeito do tempo e temperatura na dissolução de palha de milho em H₂O quente comprimida, seguida de hidrólise enzimática a 50 °C. Os experimentos

foram realizados em um reator pistonado em escala de laboratório, volume de 46,9 mL, aquecido em banho de areia fluidizado, a 170, 180, 190 e 200 °C, tempos de reação entre 5 e 20 minutos, em modo batelada. O reator foi preenchido com 5,18 g de palha de milho e 28,57 ml de água deionizada. Nos experimentos com água quente comprimida, os dados experimentais mostraram que a dissolução da palha de milho aumenta com o aumento da temperatura e com o tempo de reação, ficando a dissolução entre 20 e 40% (m./m.). Além disso, o balanço de matéria referente ao experimento de dissolução usando 620 lb de água quente comprimida e 100 lb de palha de milho, em condições ótimas de processo (190 °C, 20 minutos), produziu 62,8 lb de hidro-carvão e 37,2 lb de produtos líquidos.

Machado *et. al.* [5-6] investigaram a carbonização hidrotérmica da palha de milho a 175, 200, 225 e 250 °C, 240 minutos, taxa de aquecimento 2 °C/min, razão biomassa/H₂O de 1:10, usando um reator de tanque agitado de 18,75 L, em modo batelada. Os rendimentos das fases sólida e líquida variaram entre 57,39 e 35,82% (m./m.), 39,53 e 54,59% (m./m.). Os hidro-carvões foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios-X de energia dispersiva de raios-X (EDX) e difração de raios-X (DRX). A 250 °C, a microscopia eletrônica de varredura identificou um agregado sólido amorfo, mostrando alterações na morfologia, ao mesmo tempo em que, temperaturas mais altas favorecem a formação de grafite. A composição elementar do hidro-carvão identificou 59,17% (m./m.) de C, 5,72% (m./m.) de H, 0,86% (m./m.) de N, e 24,75% (m./m.) de O. O poder calorífico superior (HHV) foi 24,57 MJ/kg, apresentando uma densificação de energia de 1,347, e o pH da fase aquosa igual a 3,83. A concentração de CH₃COOH na fase aquosa variou de 4020 a 5040 mg/L, aumentando exponencialmente com a temperatura, enquanto as concentrações de HMF e furfural variaram de 443,9 a 0,0 mg/L e de 686,7 a 0,0 mg/L, apresentando uma queda acentuada com a temperatura.

Hoekman *et al.* [14] estudaram a carbonização hidrotérmica de palha de milho a 175, 215, 235, 255, 275 e 295 °C, 30 minutos, razão biomassa/ H₂O de 1:8, usando um reator de tanque agitado de 2,0 L, em modo batelada. Os rendimentos das fases sólida, líquida e gasosa variaram entre 67,03 e 37,98% (m./m.), 22,93 e 41,29% (m./m.), 1,36 e 16,29% (m./m.), respectivamente. Os rendimentos das fases sólida, líquida e gasosa a 255 °C foram 40,0% (m./m.), 41,29% (m./m.) e 13,17% (m./m.), respectivamente. A composição elementar da fase sólida identificou 60,90% (m./m.) de C, 4,72% (m./m.) de H, 1,43% (m./m.) de N, 19,88% (m./m.) de O, relação O/C igual a 0,245, poder calorífico superior (HHV) de 24,74 MJ/kg, apresentando uma densificação de energia de 1,41, e pH da fase aquosa de 3,70.

Xiao *et al.* [17] estudaram a carbonização hidrotérmica de palha de milho a 250 °C, 240 minutos, taxa de aquecimento 4 °C/min, razão biomassa/água de 1:10, usando um reator de tanque agitado de 1,0 L, em modo batelada. O rendimento do hidro-carvão foi de 35,48% (m./m.), e a composição elementar do hidro-carvão identificou 71,36% (m./m.) de C, 5,6% (m./m.) de H, 2,00% (m./m.) de N, 0,40% (m./m.) de S, 16,27% (m./m.) de O, poder calorífico superior o (HHV) de 29,2 MJ/kg, apresentando uma densificação de energia de 1,67. O hidro-carvão foi analisado por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS). A CG-EM identificou compostos derivados de lignina-açúcares na fase aquosa, sendo o teor de ácido acético 0,39% (área.), enquanto os de HMF e furfural 2,89% e 5,91% (área.), respectivamente.

Reza [18] e Reza *et al.* [19] estudaram a carbonização hidrotérmica de palha de milho a 200, 230 e 260 °C, 5 minutos, razão biomassa/H₂O de 1:5, usando um reator de tanque agitado de 100 mL, em modo batelada. Os rendimentos dos hidro-carvões variaram de 41,0 a 81,0% (m./m.), sendo os hidro-carvões caracterizados por ICP, microscopia eletrônica de varredura (MEV), cinzas, fibras e poder calorífico superior (HHV). A hemicelulose degradou completamente a 200 °C, enquanto a celulose degradou 88% (m./m.), ao mesmo tempo em que,

o teor de lignina permaneceu constante entre 200 e 260 °C. A análise inorgânica (micronutrientes, metais pesados) dos hidro-carvões mostrou que, a 250 °C, ocorre uma remoção efetiva de metais pesados.

Mohammed *et al.* [21] investigaram a carbonização hidrotérmica de palha de milho a 215, 250, 300, 350 e 385 °C, tempo de reação de 45, 60 e 77 minutos, razão biomassa/H₂O de 0,115 e 0,14, reator com controle de temperatura (Modelo: 122841, SUS 316, Tsukuba, Japão), em modo batelada. Os experimentos de carbonização hidrotérmica utilizaram 1,09 e 2,36 ± 0,002 g de palha de milho. Para os experimentos a 215 °C e 250 °C, as composições elementares dos hidro-carvões identificaram 52,39% (m./m.) de C, 4,80% (m./m.) de H, 1,95% (m./m.) de N, 22,86% (m./m.) de O, 56,67% (m./m.) de C, 4,76% (m./m.) de H, 2,2% (m./m.) de N, e 16,62% (m./m.) de O, respectivamente. O poder calorífico superior (HHV) foi de 22,30 MJ/kg e 24,20 MJ/kg, respectivamente, apresentando rendimentos energéticos de 42,38 e 22,88% (m./m.), respectivamente. As concentrações de ácido acético na fase aquosa foram iguais a 5900 mg/L e 4200 mg/L. O GC-FID-TCD identificou a presença de CH₄, CO₂ e CO nas amostras de fase gasosa.

Kang *et al.* [20] investigaram a carbonização hidrotérmica assistida por micro-ondas da palha de milho a 122,7, 150, 190, 230 e 257,3 °C, tempos de reação de 4, 8, 15, 30, 45 e 55 minutos, razão biomassa/H₂O de 0,98, 2,0, 3,5, 5,0 g de palha de milho/50 mL H₂O, usando um reator de 100 mL inserido em um micro-ondas multifuncional XH-8000 Plus, em modo batelada. O experimento a 230 °C, 45 minutos e 2,0 g de palha de milho/50 mL H₂O apresentou o maior HHV (22,82 MJ/kg), sendo o hidro-carvão composto por 53,44% (m./m.) de C, 5,67% (m./m.) de H, 1,12% (m./m.) de N, 0,13% (m./m.) de S, e 39,64% (m./m.) de O, enquanto que a 190 °C, 30 minutos e 3,5 g de palha de milho/50 mL H₂O apresentou o maior rendimento energético (86,34%), HHV igual a 21,66 MJ/kg, e hidro-carvão composto por 48,92% (m./m.) de C, 5,85% (m./m.) de H, 1,14% (m./m.) de N, 0,17% (m./m.) de S, e 43,92% (m./m.) de O.

2.2.2 Cinética da degradação de biomassa

Apesar do potencial tecnológico da carbonização hidrotérmica [6-17], pouca informação existe na literatura sobre a cinética da degradação hidrotérmica de biomassa e sobre a cinética da carbonização hidrotérmica de biomassa [37-41]. A cinética da degradação/formação de hidro-carvão em um processo de carbonização hidrotérmica permite determinar o tempo de residência necessário e o volume do reator, sendo de grande importância para o projeto e desenvolvimento do processo, bem como para a avaliação econômica [37].

Toufiq Reza *et al.* [37], investigaram a cinética da reação e os efeitos do tamanho de partícula no processo de carbonização hidrotérmica de pinho a 200, 230 e 260 °C, e tempos de residência entre 15 e 300 segundos. Os resultados experimentais mostram que durante os primeiros minutos de reação, a degradação da biomassa diminui rapidamente. Toufiq Reza *et al.* [37], propuseram e validaram um mecanismo de reação, no qual tanto a hemicelulose quanto a celulose se degradam em reações paralelas de primeira ordem. Para tempos curtos de carbonização hidrotérmica, foram observados efeitos de reação e difusão. A degradação da celulose foi descrita por uma constante de velocidade de primeira ordem. Além disso, foi observado que tanto a transferência de massa quanto a cinética da reação são importantes na previsão da taxa global da reação [37].

Danso-Boateng *et al.* [38] investigaram a cinética de decomposição de lodo de esgoto primário e dejetos fecais com diferentes teores de umidade, usando um reator de aço inoxidável de 250 mL, em modo batelada, a 140, 170, 190 e 200 °C, tempos de residência entre 30, 50, 60, 90, 120, e 240 minutos. A decomposição de lodo de esgoto primário e dos dejetos fecais seguiu uma cinética de decaimento de primeira ordem. Os resultados experimentais mostram que a decomposição de lodo de esgoto primário e dejetos fecais foi afetada fortemente pela temperatura, em comparação com o tempo de reação. A temperatura mais alta resultou em maior conversão de sólidos em hidro-carvão. O teor de umidade também afetou o processo de

carbonização hidrotérmica, pois as matérias-primas com maior teor de umidade inicial resultaram em menor rendimento de hidro-carvão e o grau de carbonização foi mais intenso em matérias-primas com menor teor de umidade, ou seja, maior razão biomassa/H₂O [38]. Além disso, os dados experimentais se ajustaram bem ao modelo de reação de primeira ordem, com os dados cinéticos fornecendo uma relação linear para a constante de Arrhenius, tornando possível calcular e determinar dados cinéticos da carbonização hidrotérmica do lodo de esgoto e dejetos fecais em diferentes temperaturas [38].

Xing *et al.* [88] estudaram o potencial da carbonização hidrotérmica de palha de milho para produção de combustível sólido em reator de aço de 50 ml. Os efeitos das condições hidrotérmicas no rendimento da fase sólida, densificação energética, poder calorífico superior (HHV), razões atômicas H/C e O/C, morfologia e umidade de equilíbrio foram examinadas através da variação de temperatura de reação (170, 200, 230 e 260 °C) e do tempo de residência (15 e 30 min). Os resultados demonstraram que as propriedades do combustível sólido (hidro-carvão) produzido a 230 °C por 30 min apresentam HHV de 20,51 MJ/kg, rendimento da fase sólida de 64,80% e densificação energética de 77,41%. A análise cinética foi feita utilizando-se a equação de Arrhenius, sendo a energia de ativação e o fator pré-exponencial determinados. Além do mais, analisou-se a morfologia do hidro-carvão em função da temperatura (170, 200, 230, e 260 °C) para tempos de reação de 30 minutos, observando-se que o aumento de temperatura favorece a fragmentação da celulose e hemicelulose, assim como o aparecimento de microesferas a partir de 200 °C.

Putra *et al.* [103] estudaram a produção de hidro-carvão a partir de resíduo sólido municipal da cidade de Bandung (Indonésia) via carbonização hidrotérmica a 190, 210 e 230 °C, 30 e 60 min, e razão matéria-prima/H₂O de 1:3, 1:5 e 1:10, em reator de aço inox de 1,0 L. A matéria-prima processada inclui resíduo alimentar (casca de banana), papel e serragem de madeira representado como um pseudo-componente de fração orgânica do resíduo municipal

estudado. O poder calorífico superior (HHV) e a análise aproximada foram determinados para o hidro-carvão em função da temperatura, tempo de reação, e razão biomassa/H₂O. Os resultados mostraram que o rendimento da fase sólida diminuiu com a temperatura, mantendo-se a razão biomassa/H₂O e tempo constante, enquanto a densificação energética do hidro-carvão de serragem aumentou com o aumento da temperatura de processo, mantendo-se o tempo e a razão constante. O poder calorífico aumentou com o aumento do tempo de reação, da razão biomassa/H₂O, e da temperatura.

Reza *et al.* [33] usaram espectroscopia no infravermelho próximo para determinar componentes do hidro-carvão e da fase líquida na carbonização hidrotérmica de silagem de milho usando reator de bancada de 1,0 L, temperaturas de 200 e 250 °C, tempos de reação de 20, 60, 180 e 300 min e razão biomassa/H₂O de 1:12. Determinou-se o teor de celulose, hemicelulose, lignina e substâncias solúveis na silagem de milho. Aplicou-se a espectroscopia de infravermelho próximo para analisar a fase sólida e a fase aquosa. Além do mais, a composição da fase aquosa foi determinada via GC e HPLC. As concentrações de açúcares (glicose, xilose, e sacarose) e furfural na fase líquida diminuem com o tempo de reação, enquanto a concentração de fenóis aumenta a 200 °C. Os resultados demonstraram que a composição do bio-carvão e da fase aquosa variam com a temperatura e com o tempo de reação.

Arauzo *et al.* [34] estudaram a carbonização hidrotérmica de resíduo de cevada da produção de cerveja em um reator de 250 mL. Os experimentos foram realizados a 180, 200, e 220 °C, 120 e 240 minutos, e teor de umidade de 80 e 90% (m./m.). A fase sólida foi caracterizada via análise aproximada (umidade, fibras, matéria volátil e cinzas), análise elementar (C, N, H, S) e análise termogravimétrica (TG/TA), enquanto a fase aquosa foi caracterizada em termos de TOC (teor de carbono orgânico), sendo a composição química determinada via HPLC. O poder calorífico superior foi determinado aplicando-se correlações baseadas na composição elementar. O teor de carbono no bio-carvão aumenta com a

temperatura, enquanto o teor de oxigênio diminui. Além do mais, o poder calorífico superior do bio-carvão aumenta com o aumento da temperatura. A distribuição de carbono na fase líquida aumenta com a temperatura. A análise de HPLC identificou a presença de ácidos carboxílicos e de furfural na fase líquida. O aumento do teor de umidade nos resíduos de cevada não surtiu efeitos significativos nas propriedades/características dos produtos de reação sólidos e líquidos, exceto no teor de cinzas do bio-carvão, o qual diminui com o aumento do teor de umidade na biomassa.

Putra *et al.* [36] estudaram o potencial do uso de serragem de *Albizia Chinensis* na produção de bio-carvão via torrefação úmida (HTC) em um reator de 1,0 L. O processo foi conduzido nas temperaturas de 190, 210 e 230 °C, 30 e 60 minutos, e razões biomassa/H₂O de 1:3, 1:5 e 1:10. Avaliou-se o efeito das variáveis de processo (temperatura, tempo, e razão biomassa/H₂O) no rendimento, densificação energética e poder calorífico superior do bio-carvão. Os resultados mostraram que o rendimento e densificação energética do bio-carvão diminuem com a temperatura, enquanto o poder calorífico superior aumenta. Além do mais, o teor de carbono no bio-carvão aumenta com a temperatura, enquanto o teor de oxigênio diminui. O HHV do bio-carvão foi 24,55 MJ/kg enquanto que na matéria-prima o valor foi 18 MJ/kg. O teor de carbono fixo no bio-carvão aumenta com a temperatura, enquanto os teores de matéria volátil e cinzas diminuem. A composição química da fase gás foi determinada via GC e da fase aquosa via HPLC. O GC identificou na fase gás dióxido de carbono, metano, etano, propano, etileno e propileno, enquanto o HPLC identificou a presença de açúcares (glicose, sacarose, etc.), aldeídos (furfural, HMF), assim como ácidos carboxílicos (ácido lático, ácido fórmico, e ácido acético) na fase aquosa. O CO₂ foi o constituinte predominante na fase gasosa com teores acima de 90% (vol./vol.).

Pala *et al.* [60] estudaram a carbonização hidrotérmica do bagaço de uva com água sub-crítica em reator de 100 mL a 175, 200, 225, 250 e 275 °C, razão biomassa/H₂O 1:4, taxa de

reação de 5 °C/min, tempos de reação de 10, 30 e 60 minutos. A carbonização hidrotérmica foi comparada com o processo de torrefação do bagaço de uva sob atmosfera inerte (N₂) a 250 e 300 °C, 30 minutos, em reator de leito fixo de 1,0 L. O rendimento do bio-carvão variou entre 47% e 78% (m./m.), diminuindo com o aumento de temperatura, enquanto o rendimento da fase gasosa aumenta. Comparativamente, o rendimento do bio-carvão obtido via torrefação foi maior que o da carbonização hidrotérmica a 250 °C, 30 minutos. O rendimento do bio-carvão diminui ao aumentar-se a temperatura de torrefação de 250 °C para 300 °C. Além do mais, o rendimento do bio-carvão diminui com o aumento do tempo de reação a 225 °C, mostrando que maiores tempos de reação favorecem a carbonização. A análise elementar dos bio-carvões na carbonização hidrotérmica mostrou que o teor de carbono aumenta com a temperatura, enquanto o teor de oxigênio diminui, ao mesmo tempo em que, o teor de carbono aumenta com o tempo de reação a 225 °C. Observou-se também, na carbonização hidrotérmica, o aumento da densificação energética e o poder calorífico superior dos bio-carvões com o aumento de temperatura. Os carvões foram caracterizados quanto às propriedades combustíveis, morfológicas e estruturais. A carbonização hidrotérmica produziu carvões com maior densificação energética que a torrefação. Os carvões gerados a partir da torrefação eram mais aromáticos que da carbonização hidrotérmica. A fase aquosa produzida na carbonização hidrotérmica mostrou atividade antioxidante. Os resultados indicaram que a carbonização hidrotérmica demonstrou ser um processo com potencial para tratamento dos resíduos da indústria vinícola com alto teor de umidade.

Rather *et al.* [44] estudaram a carbonização hidrotérmica de macrófita *Potamogeton lucens* em reator de aço inox pressurizado de 700 mL objetivando-se produzir hidro-carvão. Os experimentos foram conduzidos com H₂O no estado sub-crítico a 240, 260, 280, 300, e 320 °C, tempos de reação de 10, 20, 30, e 40 minutos, razão biomassa/H₂O de 1:4, 1:6, 1:8, e 1:12, com KOH, Na₂CO₃, e CH₃COOH. Os hidro-carvões produzidos com adição de KOH, Na₂CO₃ e

CH₃COOH apresentaram poder calorífico superior (HHV) em comparação com os hidro-carvões produzidos sem aditivos químicos (KOH, Na₂CO₃, CH₃COOH) a 300 °C, 30 minutos, razão biomassa/H₂O de 1:8. Os teores de carbono e poder calorífico superior (HHV) aumentam com a temperatura, tempo de reação, e razão biomassa/H₂O mantendo-se as demais variáveis constantes. Os hidro-carvões produzidos têm potencial para serem usados como combustível alternativo. Aplicou-se regressão linear e não linear para determinar o rendimento dos hidro-carvões, poder calorífico superior, densificação energética e rendimento energético em função das variáveis de processo (temperatura, tempo, e razão biomassa/H₂O).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Diagrama de fluxo do processo

O fluxograma do processo descrito na Figura 8 apresenta, de forma simplificada, a metodologia deste estudo. Inicialmente, são coletados os resíduos da palha de milho. Em seguida, a palha de milho é submetida aos pré-tratamentos de secagem, moagem e peneiramento. Os experimentos foram realizados em escala piloto objetivando-se investigar o efeito do tempo de reação e da razão biomassa/H₂O na evolução estrutural do hidro-carvão, rendimentos de produtos de reação (hidro-carvão, H₂O, gás) e cinética da degradação da palha de milho. O hidro-carvão foi submetido à caracterização termogravimétrica (TG/DTG), morfológica (MEV/EDX) e cristalina (DRX), elemental (C, H, N, S), textural (BET) e físico-química (DM, TOC, Ash).

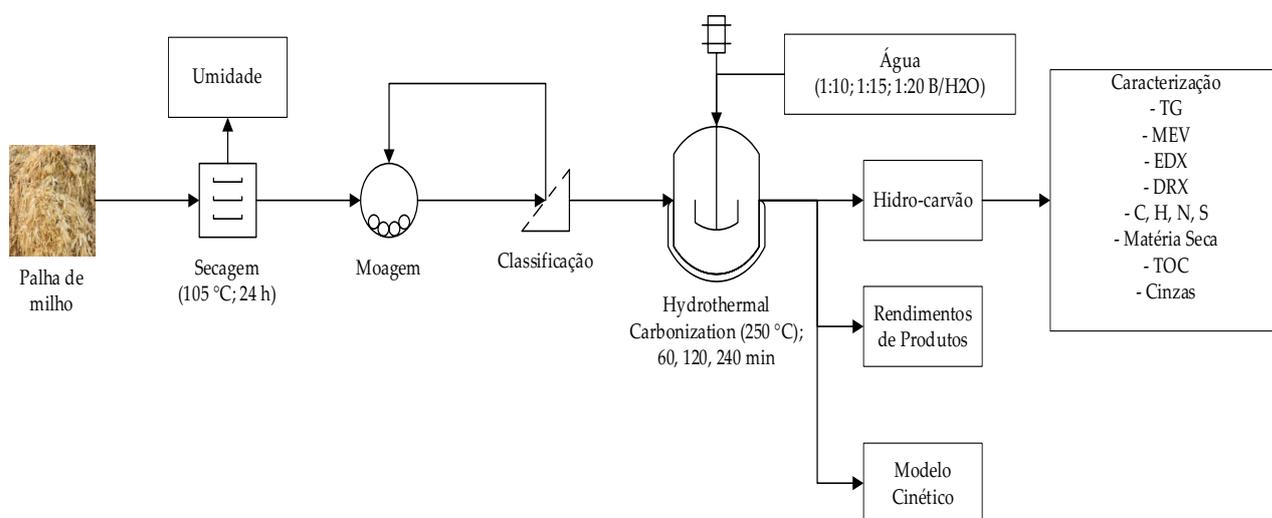


Figura 8: Fluxograma do processamento hidrotérmico de palha de milho com H₂O quente comprimido em escala piloto.

3.2 Materiais

Os resíduos de palha de milho usados como matéria-prima foram fornecidos pelo Leibniz-Institut für Agrartechnik und Bioökonomie e.V (ATB), Potsdam-Bornin-Germany, e os experimentos também foram realizados na mesma Instituição. A palha de milho utilizada

neste trabalho apresentava-se previamente triturada tal qual o resíduo deixado no solo após a colheita mecanizada dos grãos. Objetivando-se produzir razões biomassa/H₂O padronizadas (1:10, 1:15, 1:20), foi necessário remover a umidade da palha de milho através do pré-processamento de secagem. A secagem da palha de milho foi realizada a 105 °C por 24 horas usando uma estufa digital com recirculação de ar (Binder GmbH, Alemanha, modelo: ED115). Em seguida, a palha de milho triturada e seca foi moída usando um moinho de facas (Retsch, Alemanha, modelo: SM 100). As partículas com granulometrias médias de 2,0 mm e geometria quadrada foram obtidas acoplando-se na saída do moinho, uma placa metálica (peneira) com furos quadrados de 2,0 mm [5-6].

3.3 Aparato experimental e procedimentos

3.3.1 Aparato experimental

Neste trabalho foi utilizado um reator de aço inox em escala piloto (Parr, EUA, modelo: 4555), com geometria cilíndrica e volume de 5 galões (18,75 L), equipado com sistema de agitação mecânica de 2 (duas) palhetas (ID = 13,335 cm) com 6 lâminas e potência de $\frac{3}{4}$ HP, equipado com sistema de aquecimento cerâmico de 3 (três) zonas e 4500 W de potência, com controlador modular (Parr, EUA, modelo: 4848) e 2 (dois) termopares tipo J [5-6, 15, 70]. O reator ilustrado na Figura 9 pode operar até a temperatura máxima de 350°C e pressão máxima de 131 bar [5-6, 15, 70]. A Figura 9b ilustra os sistemas de agitação, aquecimento, além do mecanismo de compressão do sistema de vedação do reator.

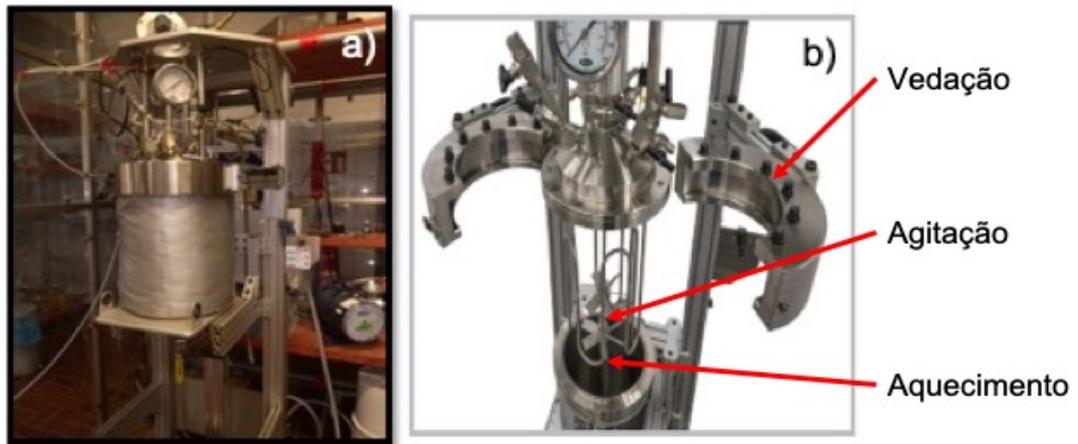


Figura 9: Reator Parr modelo 4555 em escala piloto.

3.3.2 Procedimentos

Para os experimentos com razão biomassa/H₂O constante de 1:10 e variação dos tempos reacionais de 60, 120 e 240 minutos, pesou-se, em cada corrida experimental, aproximadamente 600 g de palha de milho triturada, seca, moída e peneirada. Em seguida foram introduzidos no reator 6000 g de água destilada, e a palha de milho seca foi socada manualmente com o auxílio de uma espátula até obter-se uma mistura com a fase sólida completamente imersa na fase líquida. Após, lacrou-se o reator, apertando-se os parafusos de compressão, conforme mostrado na 9b. A temperatura de operação (250 °C) foi definida (set point), assim como a taxa de aquecimento (2,0 °C/min). O tempo de reação (60, 120, e 240 minutos) foi computado a partir do momento em que o reator atingiu 250 °C (set-point). A temperatura ambiente era 30 °C, de forma que foram necessários 110 minutos para que o reator atingisse 250 °C. Após decorrido o tempo de reação desejado em cada corrida experimental, o reator foi resfriado até a temperatura ambiente [5-6, 15]. O mesmo procedimento foi adotado para os experimentos com tempo constante de 240 minutos e variação na razão biomassa/H₂O, exceto pela quantidade de água adicionada inicialmente ao reator. Neste caso, para as razões biomassa/H₂O de 1:15 e 1:20 foram adicionados 9000 g e 12000 g de água, respectivamente, mantendo-se a mesma quantidade de 600 g de biomassa em cada experimento.

Após o reator ter resfriado naturalmente até a temperatura ambiente procedeu-se com a abertura do mesmo. Inicialmente, a fase gasosa foi desgaseificada, objetivando-se determinar o volume de gás e retirar amostras para análise. O volume da fase gasosa foi medido usando um medidor de vazão de gás (RITTER Apparatebau GmbH & Co KG, Alemanha, Modelo: TG 05/5), e a composição dos produtos gasosos foi determinada usando-se um analisador infravermelho de gás (Geotechnical Instruments LTD, Reino Unido, Modelo: GA2000), introduzido no interior do recipiente utilizado para armazenar a fase gasosa [5-6]. Em seguida, as fases aquosa e sólida foram parcialmente separadas via ação da gravidade, através da abertura de uma válvula de descarga no fundo do reator, cujo orifício contém uma tela de 80 mesh, permitindo passar somente a fase líquida. A massa de líquido foi pesada. Em seguida, o hidro-carvão ainda encharcado/umedecido foi removido do reator com auxílio de uma espátula e pesado, sendo em seguida separado da fase aquosa via prensagem mecânica artesanal, produzindo uma fase sólida ainda com umidade residual e uma fase líquida. As massas de hidro-carvão e da fase aquosa foram novamente determinadas. Finalmente, a umidade remanescente do hidro-carvão foi removida via secagem, conforme descrito no item 3.4.1, e a massa de sólidos secos e da fase aquosa foram determinadas gravimetricamente. Amostras da fase líquida e hidro-carvão seco foram armazenadas para análise físico-química e caracterização termogravimétrica, morfológica, cristalina e textural [5-6, 15].

3.4 Caracterização físico-química do hidro-carvão

Os hidro-carvões foram caracterizados em termos de matéria seca (DM), teor de matéria orgânica (TOC), teor de cinzas e análise elementar (C, H, N e S).

3.4.1 Matéria Seca (DM)

Devido à alta quantidade de água remanescente nos hidro-carvões após os experimentos de carbonização hidrotérmica, o teor de matéria seca (DM) foi calculado com base na matéria seca a 60 °C. Inicialmente, uma amostra de hidro-carvão da palha de milho entre 50 e 300 g foi

pesada em balança semi-analítica com precisão de 0,01 g. Em seguida, o hidro-carvão foi seco a 60 °C por 48 horas em estufa digital com recirculação de ar (Binder GmbH, Alemanha, modelo: ED115) de forma a remover, controladamente, o excesso de água livre da amostra. Na sequência, um amostra com cerca de 1 a 2 g do hidro-carvão seco na etapa anterior (a 60 °C por 48 horas) foi introduzida em um cadinho de porcelana e submetida à secagem a 105 °C por 24 horas em estufa digital com recirculação de ar (Binder GmbH, Alemanha, modelo: ED115) [5-6]. A matéria seca foi calculada usando a equação (5).

$$DM_{105^{\circ}C}[\%] = \frac{\left(\frac{M_{60^{\circ}C}}{M_0} * 100\right) * \left(\frac{M_{105^{\circ}C}}{M_{60^{\circ}C}} * 100\right)^*}{100} \quad (5)$$

Onde M_0 é a massa inicial do hidro-carvão da palha de milho, $M_{60^{\circ}C}$ a massa de hidro-carvão da palha de milho após secagem a 60 °C e $M_{105^{\circ}C}$ a massa de hidro-carvão da palha de milho após secagem a 105 °C.

3.4.2 Teor de carbono orgânico total (TOC)

O teor de carbono orgânico total (TOC) foi determinado pelo tratamento térmico da matéria seca ($DM_{105^{\circ}C}$) a 550°C por 5 h usando uma mufla digital controlada (Binder GmbH, Alemanha, Modelo: ED115) [5-6], conforme equação (6).

$$TOC[\%] = \frac{(M_{105^{\circ}C} - M_{550^{\circ}C})}{M_{105^{\circ}C}} * 100 \quad (6)$$

Onde $M_{105^{\circ}C}$ é a massa inicial do hidro-carvão após a secagem a 105°C, e $M_{550^{\circ}C}$ é a massa do hidro-carvão após tratamento térmico a 550°C.

3.4.3 Teor de cinzas (Ash)

O teor de cinzas (ASH) foi calculado pela equação (7), ou pela diferença de matéria seca a 105°C ($DM_{105^{\circ}C}$) e teor de matéria orgânica total (TOC) dado pela equação (8), conforme descrito na literatura [93].

$$Ash[\%] = \frac{M_{550^{\circ}\text{C}}}{M_{105^{\circ}\text{C}}} * 100 \quad (7)$$

$$DM_{105^{\circ}\text{C}}[\%] = Ash[\%] + TOC[\%] \quad (8)$$

3.4.4 Análise elementar (C, H, N, S) dos hidro-carvões

A análise química elementar (Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio e Enxofre) de produtos de fase sólida (hidro-carvões) foi determinada usando um analisador elementar (Elementar Analysensysteme GmbH, Alemanha, Modelo: Vario EL III), e os procedimentos descritos em detalhes na literatura [12]. O teor de oxigênio foi calculado por diferença usando a equação (9).

$$O[\%] = 100[\%] - \sum [C + H + N + S + Ash][\%] \quad (9)$$

3.5 Caracterização termogravimétrica, morfológica, mineralógica, e textural dos hidro-carvões

A caracterização termogravimétrica, morfológica, cristalina e textural dos hidro-carvões da palha de milho após o processamento hidrotérmico com água quente comprimida a 250 °C, 60, 120, e 240 minutos, e razão biomassa-água de 1:10, e 250 °C, 240 minutos, e razão biomassa-água de 1:10, 1:15 e 1:20, usando um reator de tanque agitado em escala piloto de 5,0 galões, foi realizada por análise termogravimétrica (TG/DTG), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDX), difração de raios-X (XRD) e BET [5, 7, 96].

3.5.1 Análise termogravimétrica (TG/DTG)

A perda de massa dos hidro-carvões da palha de milho foi analisada via TG/DTG usando um analisador térmico (Shimadzu, Japão, Modelo: DTG 60-H), e as seguintes condições operacionais: A amostra (~ 5,0 mg) foi colocada em um cadinho de platina no interior do

mecanismo de medida de peso, a temperatura foi selecionada na faixa de 25°C-800°C, taxa de aquecimento de 10°C/min, sob atmosfera de N₂ com vazão volumétrica de 50 mL/min.

3.5.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Energia dispersiva de raio-X (EDX)

Após o processamento hidrotérmico da palha de milho analisou-se a morfologia dos hidro-carvões produzidos utilizando-se um Microscópio Eletrônico de Varredura (Hitachi, Modelo: TM3000), acoplado a um Espectrômetro EDX (Oxford Instruments, Modelo: SwiftED 3000), resolução de 30 nm, ampliação de 15-30.000 e fonte de tungstênio, conforme descrito a seguir: Uma pequena amostra em pó, envolta em fita adesiva de carbono, montada em um suporte de alumínio de 10 mm de diâmetro, foi colocada dentro do porta-amostra, sendo o foco ajustado através de um parafuso com ajuste de altura. As condições de análise da amostra foram 20 kV, 25 mA, leitura de 150 segundos, e pressão de 10⁻¹ mbar. Imagens de microscopia foram geradas a partir de elétrons secundários, sendo gravadas em alta resolução. A análise EDX permite determinar a composição elementar do hidro-carvão da palha de milho via escaneamento da amostra em um determinado ponto do corpo de prova (análise qualitativa), com diâmetro entre 1,0 e 2,0 µm [5, 7].

3.5.3 Difração de raio-X (DRX)

A caracterização mineralógica de todas as formas cristalinas presentes na palha de milho após processamento hidrotérmico neste trabalho foi realizada por difração de raios X usando um difratômetro (PANalytical, Modelo: X'PERT PRO MPD, PW 3040/60) acoplado a um Goniômetro (Phillips, Modelo: PW 3050/60, Theta/Theta), com tubo Cu-LFF de cerâmica de raios X (K α 1 = 1,54056Å) (Phillips, Modelo: PW 3373/00), foco fino longo, 2200 W, 60 kV. O detector utilizado foi um X'Celerator RTMS atuando em modo de varredura e comprimento ativo de 2,122°. A aquisição dos dados foi realizada com auxílio do software Data Collector (PANalytical) e o processamento dos dados de difração com o software X-Pert High Score

(PANalytical), baseado na comparação com o banco de dados PDF (Powder Diffraction File) do ICDD [5, 7].

3.5.4 BET

A área superficial e a porosidade do hidro-carvão obtido via processamento hidrotérmico da palha de milho com água quente comprimida a 250 °C, 2 °C/min, tempo de reação de 240 minutos, e razão biomassa-H₂O de 1:10, em escala piloto, foi determinada usando um analisador de sorção BET (Micrometrics, modelo: ASAP 2000), operando com a técnica volumétrica estática. Inicialmente, a amostra (0,3 a 0,5 g) foi desgaseificada a 105°C sob vácuo por 24 horas para remoção completa de resíduos e água adsorvida. As isotermas de adsorção e dessorção foram medidas sob condições de pressão de equilíbrio para um volume conhecido de N₂ líquido (-196 °C), e os métodos BJH e t-plot foram aplicados para calcular a distribuição média do tamanho dos poros e o volume total dos poros, respectivamente, e a equação BET foi usada para calcular a área da superfície [7, 96].

3.6 Balanços materiais e rendimentos dos produtos de reação da carbonização hidrotérmica dos resíduos de palha de milho

A aplicação do princípio da conservação de matéria na forma de um balanço de massa global, estado estacionário, dentro do reator de tanque agitado, operando em modo de batelada, sistema termodinâmico fechado, gera as seguintes equações.

$$M_{\text{Reator}} = M_{\text{Alimentação}} + M_{\text{H}_2\text{O}(S)} \quad (10)$$

$$M_{\text{Reator}} = M_{\text{Hidro-carvão}} + M_{\text{Líquido}} + M_{\text{Gás}} \quad (11)$$

$$M_{\text{Líquido}} = M_{\text{H}_2\text{O}(S)} + M_{\text{Hidrolisados}(R)} + M_{\text{H}_2\text{O}(R)} \quad (12)$$

Onde $M_{\text{Alimentação}} = M_{\text{Palha de Milho}}$, é a massa dos resíduos de palha de milho, $M_{\text{H}_2\text{O(S)}}$ é a massa de solvente (H_2O), $M_{\text{Hidro-carvão}}$ é a massa da fase sólida (hidro-carvão), $M_{\text{Gás}}$ é a massa de gás, $M_{\text{Hidrolisados(R)}}$ é a massa dos produtos de reação derivados da celulose/hemicelulose e lignina dissolvidos na fase aquosa, $M_{\text{H}_2\text{O(R)}}$ é a massa de H_2O produzida durante a reação de desidratação. A performance do processo é avaliada calculando os rendimentos das fases sólida e líquida, definidos pelas equações (13) e (14).

$$\text{Yield}_{\text{Hidro-carvão}} (\%) = \frac{M_{\text{Hidro-carvão}}}{M_{\text{Palha de Milho}}} \times 100 \quad (13)$$

$$\text{Yield}_{\text{Líquido}} (\%) = \frac{(M_{\text{Líquido}} - M_{\text{H}_2\text{O(S)}})}{M_{\text{Palha de Milho}}} \times 100 \quad (14)$$

O rendimento da fase gás é determinado por diferença, conforme descrito pela equação (15).

$$\text{Yield}_{\text{Gás}} (\%) = \frac{(1 - (M_{\text{Líquido}} + M_{\text{Hidro-carvão}} - M_{\text{H}_2\text{O(S)}}))}{M_{\text{Palha de Milho}}} \times 100 \quad (15)$$

3.6.1 Cinética da degradação/formação de hidro-carvão na carbonização hidrotérmica dos resíduos da palha de milho

A cinética de degradação da palha de milho no processamento hidrotérmico a 250°C , razão biomassa/ H_2O de 1:10, 60, 120, e 240 minutos, expressa como formação de hidro-carvão, foi correlacionada com um modelo exponencial de pseudo-primeira ordem [41]. O processo de degradação térmica da biomassa, neste caso, a palha de milho, segue a ideia e/ou conceito de Yin *et. al.* [41]. Aplicando-se um balanço de massa na biomassa seca, no início do processo ($\tau = 0$), temos que a massa da biomassa é igual à massa do sólido.

$$M_{Biomassa}(0) = M_{Palha\ de\ Milho}(0) = M_{Sólido}(0) \quad (16)$$

$$M_{Biomassa}(0) = M_{Gás}(\tau) + M_{Líquido}(\tau) + M_{Sólidos}(\tau) \quad (17)$$

Considerando que a massa de biomassa que dissolveu é igual a soma das massas de gás e de líquido produzidas, temos a equação (18).

$$M_{Dissolução}(\tau) = M_{Gás}(\tau) + M_{Líquido}(\tau) \quad (18)$$

A massa inicial de biomassa, $M_{Biomassa}(0)$, é igual à soma da massa de sólidos e a massa de dissolução no tempo τ , $M_{Dissolução}(\tau) + M_{Sólidos}(\tau)$.

$$M_{Biomassa}(0) = M_{Dissolução}(\tau) + M_{Sólidos}(\tau) \quad (19)$$

Derivando-se a equação (19) temos:

$$\frac{dM_{Sólidos}(\tau)}{d\tau} = -\frac{dM_{Dissolução}(\tau)}{d\tau} \quad (20)$$

Assumindo que a massa dos produtos da fase sólida é igual a massa de hidro-carvão, temos a equação (21).

$$M_{Sólidos}(\tau) = M_{Hidro-carvão}(\tau) \quad (21)$$

A derivada temporal da equação (16) é descrita pela equação (22).

$$\frac{dM_{Sólidos}(\tau)}{d\tau} = \frac{dM_{Hidrocarvão}(\tau)}{d\tau} \quad (22)$$

A dissolução da biomassa/formação do hidro-carvão foi descrita por uma equação cinética de primeira ordem modificada [41], descrita pela equação (23).

$$\frac{dM_{Sólidos}(\tau)}{d\tau} = -K * [M_{Sólidos}(\tau) - a] \quad (23)$$

Dividindo-se a equação (23) pela equação (16), temos a equação (24).

$$\frac{d[M_{Sólidos}(\tau)/M_{Sólidos}(0)]}{d\tau} = -K * [Y_{Sólidos}(\tau) - A] \quad (24)$$

$$\frac{dY_{Sólidos}(\tau)}{d\tau} = -K * [Y_{Sólidos}(\tau) - A] \quad (25)$$

A constante A, definida como $a/M_{Sólidos}(0)$, é incluída como um termo de correção. Resolvendo a equação diferencial ordinária, linear, de primeira ordem, equação (25), aplicando-se a condição inicial, $\tau = 0, Y_{Sólidos}(\tau) = Y_{Sólidos}(0)$, gera a equação (26).

$$Y_{Sólidos}(\tau) = A + [Y_{Sólidos}(0) - A] * \exp(-K * \tau) \quad (26)$$

4 RESULTADOS, DISCUSSÕES E CONCLUSÕES

Os resultados obtidos durante o desenvolvimento desta Tese, as discussões e principais conclusões são apresentados a seguir na forma do artigo intitulado “Hydrothermal Carbonization of Corn Stover: Structural Evolution of Hydro-Char and Degradation Kinetics”, submetido, aprovado e publicado na *energies*, revista Quali Capes A1, em 03 de abril de 2023.

Article

Hydrothermal Carbonization of Corn Stover: Structural Evolution of Hydro-Char and Degradation Kinetics

Tiago Teribele ¹, Maria Elizabeth Gemaque Costa ¹, Conceição de Maria Sales da Silva ¹, Lia Martins Pereira ¹, Lucas Pinto Bernar ¹, Douglas Alberto Rocha de Castro ¹ , Fernanda Paula da Costa Assunção ², Marcelo Costa Santos ³ , Isaquê Wilkson de Sousa Brandão ⁴ , Clícia Joana Neves Fonseca ⁵, Maja Shultze ⁶, Thomas Hofmann ⁶, Sammy Jonatan Bremer ⁷ and Nélio Teixeira Machado ^{1,2,4,*} 

- ¹ Graduate Program of Natural Resources Engineering of Amazon, Rua Corrêa N° 1, Campus Profissional-UFFPA, Belém 66075-110, Brazil
- ² Graduate Program of Civil Engineering, Rua Corrêa N° 1, Campus Profissional-UFFPA, Belém 66075-110, Brazil
- ³ Graduate Program of Chemical Engineering, Rua Corrêa N° 1, Campus Profissional-UFFPA, Belém 66075-110, Brazil
- ⁴ Faculty of Sanitary and Environmental Engineering, Rua Corrêa N° 1, Campus Profissional-UFFPA, Belém 66075-900, Brazil
- ⁵ Graduate Program of Materials Science-IME, Praça General Tibúrcio N° 80, Rio de Janeiro 22290-270, Brazil
- ⁶ Leibnitz-Institut für Agrartechnik Potsdam-Bornin e.V., Department of Postharvest Technology, Max-Eyth-Allee 100, 14469 Potsdam, Germany
- ⁷ HTW-Berlin, FG Regenerative Energien, Treskowallee 8, 10318 Berlin, Germany
- * Correspondence: machado@ufpa.br; Tel.: +55-91-984-620325



Citation: Teribele, T.; Costa, M.E.G.; Sales da Silva, C.d.M.; Pereira, L.M.; Bernar, L.P.; de Castro, D.A.R.; da Costa Assunção, F.P.; Santos, M.C.; de Sousa Brandão, I.W.; Fonseca, C.J.N.; et al. Hydrothermal Carbonization of Corn Stover: Structural Evolution of Hydro-Char and Degradation Kinetics. *Energies* **2023**, *16*, 3217. <https://doi.org/10.3390/en16073217>

Academic Editor: Gabriele Di Giacomo

Received: 22 November 2022
Revised: 21 February 2023
Accepted: 29 March 2023
Published: 3 April 2023



Copyright: © 2023 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Abstract: Hydrothermal processing of biomass may be able to overcome a series of problems associated with the thermochemical conversion of lignocellulosic material into energy and fuels. Investigating the process parameters and an adequate process description is one of the first steps to being able to design and optimize a certain treatment concept. In the present article, we studied process evolution with respect to reaction time in order to evaluate structure changes and kinetics of corn stover decomposition in a hydrothermal reactor. The effect of the biomass-to-H₂O ratio was also investigated. A pilot-scale reactor of 18.75 L was used to conduct hydrothermal processing runs at 250 °C at different reaction times (60, 120 and 240 min) and biomass-to-H₂O ratios (1:10, 1:15 and 1:20). Solid phase products were characterized by thermogravimetry (TG), scanning electron microscopy (SEM), elemental composition (EDX), crystalline phases by X-ray diffraction (XRD) and surface area (BET). For the experiments with a constant reaction time, the yields of hydro-char, aqueous and gaseous phases varied between 31.08 and 35.82% (wt.), 54.59 and 60.83% (wt.) and 8.08 and 9.58% (wt.), respectively. The yields of hydro-char and gases tend to increase with higher biomass-to-H₂O ratios, while aqueous phase yields are lower when using lower ratios. As expected, the yields of liquid and gases are higher when using higher reaction times, but there is a reduction in hydro-char yields. TG showed that 60 min was not enough to completely degrade the corn stover, while 120 and 240 min presented similar results, indicating an optimized time of reaction between 120 and 240 min. SEM images, elemental composition and XRD of hydro-char showed that higher biomass-to-H₂O ratios increase the carbonization of corn stover. The surface area analysis of hydro-char obtained at 250 °C, 2.0 °C/min, a biomass-to-H₂O ratio of 1:10 and 240 min showed a surface area of 4.35 m²/g, a pore volume of 18.6 mm³/g and an average pore width of 17.08 μm. The kinetic of corn stover degradation or bio-char formation was correlated with a pseudo-first-order exponential model, exhibiting a root-mean-square error (r²) of 1.000, demonstrating that degradation kinetics of corn stover with hot-compressed H₂O, expressed as hydro-char formation, is well described by an exponential decay kinetics.

Keywords: corn stover; hydrothermal carbonization; hydro-char characterization; structural evolution; kinetics of corn stover degradation

1. Introduction

Corn stover is considered agricultural waste, usually incinerated or used as bedding in poultry farms in Brazilian rural properties. It is an abundant lignocellulosic-base material but is little used to generate income [1]. It is the residue left after harvesting corn grains, consisting approximately of 25% (wt.) of a leafy fraction (leaf + husk + sheaths) and between 70 and 75% (wt.) of fibrous and hard material (stalk + cobs) [2]. Brazil stands out as the third largest producer (115.00 million tons), behind China (272.55 million) and the USA. (383.94 million) [3]. Since millions of tons of corn are produced [4], a large quantity of corn stover waste is generated and discarded, a waste that, if submitted to hydrothermal processing, can be turned into a carbon-based adsorbent, trapping carbon on a solid material (avoiding it to be sent into the atmosphere as CO₂ if burned) and at the same time being of great utility [5–7].

Hydrothermal processing of lignocellulosic materials is where water and steam at elevated temperatures and pressures thermochemically convert the base material into higher-value products such as hydro-char [6–17]. Academic literature presents some studies on the subject of hydrothermal processing of corn residues [5,6,11,14,16–27] and chemically modified ones [26,27].

The influence of process parameters on hydrothermal carbonization, including temperature, reaction time and biomass-to-H₂O ratio, as well as raw material characteristics on the yield of reaction products (solid, liquid and gas) and chemical composition, was systematically investigated by applying statistical methods to a huge collection of experimental data by Li et al. [28]. They reported that hydro-char yield is the main way to analyze the hydrothermal carbonization process, and other variables are less studied, such as the composition of the aqueous phase [6,9,12,14,15,24,29–35], kinetics [20,24,34–60] and morphology [43,44,61–66]. Analysis of reaction mechanisms [8], design and application of hydrothermal processing [67,68], hydro-char characterization and its chemistry [10,69], show that the process parameters are of great influence for hydro-char yield, the kinetics of conversion and structural evolution [10,11,67–69]. The novelty of this work consists of the simultaneous investigation of the structural evolution of hydro-char together with the kinetics of hydro-char conversion, fronted by two parameters, biomass-to-H₂O ratio and reaction time.

Hydro-char conversion and carbon content can be improved by increasing reaction times, which can be easily carried out for batch systems. In recent years, a large number of authors commented on the variation in crystalline and morphological properties when considering different reaction times [20,24,34–60]. As for the biomass-to-water ratio in the hydrothermal process [20,21,34,36,40,44–46,48–50,52,56,57,61,62], only a few considered the influence of this parameter on the structural evolution and characteristics of hydro-char [61,65]. In this work, the investigation of the structural evolution of hydro-char consisted of different analyses, such as elemental composition, thermogravimetry and X-ray diffraction to check crystalline phases and scanning electron microscopy (SEM) images of the hydro-char produced considering different reaction times and biomass-to-water ratio values. Hydro-char conversion kinetics was modeled as a function of those two process variables.

2. Materials and Methods

2.1. Methodology

The process flow diagram (Figure 1) presents, in a relatively simple way, the whole methodology of this study. Initially, the corn stover residues were collected. Afterwards, corn stover was subjected to drying, milling and sieving pretreatments. The experiments were carried out in pilot scales to investigate the effect of process time and biomass-to-H₂O ratio on the structural evolution of bio-char, yields of reaction products (hydro-char, H₂O and gas) and the kinetics of corn stover degradation. The bio-char submitted to thermogravimetric (TG/DTG), morphological (SEM/EDS), crystalline (XRD), elemental (C, H, N, S), textural (BET) and physicochemical characterization (DM, TOC, Ash).

and 2.0 °C/min, respectively. The reaction times were counted when the reactor reached the set point temperature (τ_0). Once the reaction time was reached for each batch (60, 120 and/or 240 min), the reactor was cooled down to ambient temperature. The gravitational dewatering makes it possible to separate the liquid and solid phases. The moist solid phase inside the reactor was removed and placed inside a mechanical press to remove the residual water. Afterwards, the solid and aqueous phases were determined gravimetrically. The moist solid phase was dried at 105 °C for 48 h to determine the moist content. Samples of moist dewatered solids, liquid phase and dried solid phase stored for physicochemical analysis and morphological characterization are shown in Figure 3.



Figure 3. Solid phase (bio-char) and aqueous phase (orange) reaction products.

The investigated process parameters (reaction time, biomass-to-H₂O ratio, temperature, mass of corn stover and mass of H₂O) are described in Table 1.

Table 1. Process parameters by hydrothermal carbonization of corn stover at 250 °C with a biomass/H₂O ratio of 1:10 after 60, 120 and 240 min and at 250 °C, 240 min, biomass/H₂O ratios of 1:10, 1:15 and 1:20, using a reactor of 18.75 L.

Process Parameters	250 °C					
	τ (min)			Biomass/H ₂ O (-)		
	60	120	240	1:10	1:15	1:20
Mass of Corn Stover (g)	600.66	600.31	600.10	600.10	600.11	600.28
Mass of H ₂ O (g)	6000.20	6002.70	6000.70	6000.70	9003.10	12,007.00

2.4. Characterization of Hydro-Char

2.4.1. Proximate, Ultimate and Elemental Analysis of Hydro-Char

The hydro-char was characterized for dry matter, ash content and elemental analysis (C, H, N and S) [5,6,15].

2.4.2. Thermogravimetric, Morphological and Crystalline Analysis of Hydro-Char

The morphological, crystalline and thermogravimetric characterization was performed by thermogravimetric analysis (TG/DTG), scanning electron microscope (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), X-ray diffraction (XRD) and BET, as described in detail elsewhere [5,7].

2.5. Material Balances and Yields of Reaction Products

The law of conservation of mass was applied within the reactor, operating as a closed thermodynamic system, batch mode, yielding the following equations:

$$M_{Reactor} = M_{Feed} \quad (1)$$

$$M_{Reactor} = M_{Solid} + M_{LP} + M_{Gas} \quad (2)$$

where $M_{Reactor}$ is the mass of reactor, $M_{Feed} = M_{Corn\ Stover}$ is the mass of corn stover filling the reactor, M_{Solid} is the mass of hydro-char, M_{LP} is the mass of liquid phase products and M_{Gas} is the mass of gas. The process performance evaluated by computing the yields of liquid and liquid reaction products using Equations (3) and (4), and the yield of gas by difference is calculated using Equation (5).

$$Y_{LP}[\%] = \frac{M_{LP}}{M_{Corn\ Stover}} \times 100 \quad (3)$$

$$Y_{Solid}[\%] = \frac{M_{Solid}}{M_{Corn\ Stover(0)}} \times 100 \quad (4)$$

$$Y_{Gas}[\%] = 100 - (Y_{LP} + Y_{Solid}) \quad (5)$$

2.6. Degradation Kinetics of Corn Stover

The degradation kinetics of corn stover by hydrothermal processing at 250 °C with a biomass-to-H₂O ratio of 1:10 for 60, 120 and 240 min, expressed as hydro-char formations, was correlated with a pseudo-first-order exponential model [41].

The thermal degradation process of biomass, in this case, corn stover, follows the idea and/or concept of Yin et al. [41].

By performing a mass balance on the dry biomass, in the beginning, the mass of biomass is equal to the mass of solids

$$M_{Biomass}(0) = M_{Corn\ Stover}(0) = M_{Solids}(0) \quad (6)$$

$$M_{Biomass}(0) = M_{Gas}(\tau) + M_{Liquids}(\tau) + M_{Solids}(\tau) \quad (7)$$

By considering that the mass of biomass degraded by thermochemical reactions during the hydrothermal processing, here named $M_{Dissolution}(\tau)$, is the sum of the mass dissolved within the aqueous phase as *hydrolysates* and the mass of gaseous phase $M_{Gas}(\tau)$, the $M_{Dissolution}(\tau)$ is given by Equation (8).

$$M_{Dissolution}(\tau) = M_{Gas}(\tau) + M_{Liquids}(\tau) \quad (8)$$

The initial mass of biomass, $M_{Biomass}(0)$, is equal to the sum of the mass of solids and the mass of dissolution at time τ , $M_{Dissolution}(\tau) + M_{Solids}(\tau)$.

$$M_{Biomass}(0) = M_{Dissolution}(\tau) + M_{Solids}(\tau) \quad (9)$$

The time differential of Equation (9) is given as follows:

$$\frac{dM_{Solids}(\tau)}{d\tau} = -\frac{dM_{Dissolution}(\tau)}{d\tau} \quad (10)$$

Assuming the mass of solid phase products is equal to the mass of hydro-char yields Equation (11).

$$M_{Solids}(\tau) = M_{Hydrochar}(\tau) \quad (11)$$

The time differential of Equation (11) is given as follows:

$$\frac{dM_{Solids}(\tau)}{d\tau} = \frac{dM_{Hydrochar}(\tau)}{d\tau} \quad (12)$$

The biomass dissolution was described by modified first-order kinetics given by Equation (13).

$$\frac{dM_{Solids}(\tau)}{d\tau} = -K * [M_{Solids}(\tau) - a] \quad (13)$$

Dividing Equation (13) by Equation (6) yields Equation (14).

$$\frac{d[M_{Solids}(\tau)/M_{Solids}(0)]}{d\tau} = -K * [Y_{Solids}(\tau) - A] \quad (14)$$

$$\frac{dY_{Solids}(\tau)}{d\tau} = -K * [Y_{Solids}(\tau) - A] \quad (15)$$

The constant A, defined as $a/M_{Solids}(0)$, is included as a correction term. By solving the first-order homogeneous and linear differential Equation (15), with initial boundary condition, $\tau = 0$, $Y_{Solids}(\tau) = Y_{Solids}(0)$, Equation (16) is yielded.

$$Y_{Solids}(\tau) = A + [Y_{Solids}(0) - A] * \exp(-K * \tau) \quad (16)$$

3. Results

3.1. Thermogravimetric, Morphological and Mineralogical Characterization of Hydro-Char

3.1.1. Thermogravimetric Analysis (TG/DTG)

Influence of Reaction Time

The thermal degradation of corn stover was analyzed via thermogravimetric analysis (TG/DTG) by Sittisun et al. [70] between 25 and 900 °C with heating rates of 10, 20 and 50 °C/min, as well as by Mohammed et al. [21] between 25 and 600 °C with heating rates of 10 °C/min. For heating rates of 10 °C/min, Sittisun et al. [70] reported a mass loss of 92% (wt.) within the temperature interval of 25 and 510 °C, while Mohammed et al. [21] reported a mass loss of $\approx 70.0\%$ (wt.) between 25 and 600 °C. Sittisun et al. [70] reported the occurrence of three degradation steps: the first between 25 and 167 °C due to the removal of moisture; a second between 167 and 368 °C due to the removal of volatile compounds by the degradation of hemicellulose and cellulose; and a third between 368 and 514 °C due to thermal degradation and/or combustion of lignin [70]. Mohammed et al. [21] also reported the occurrence of three disintegration steps: the first between 100 and 250 °C due to the removal of moisture and some volatiles; a second between 250 and 400 °C due to the degradation of hemicellulose and cellulose; and a third above 450 °C due to the thermal degradation of lignin [21]. The thermal degradation of bio-char obtained by hydrothermal processing of corn stover at 250 °C for 240 min with a 1:10 biomass-to-H₂O ratio using a reactor of 18.75 L was analyzed via thermogravimetric analysis (TG/DTG) by Costa et al. [7] between 25 and 800 °C, at 10 °C/min, under a N₂ atmosphere, as well as by Mohammed et al. [21] between 25 and 600 °C, at 10 °C/min, under a N₂ atmosphere.

Figure 4 illustrates the TG–DTG curves of hydro-chars obtained. One observes the presence of three reaction steps, similar to the results reported in the literature [7,21]. The TG–DTG curves for the hydro-chars obtained at 240 and 120 min are identical, showing mass losses between 50.63 and 49.15% (wt.) for the temperature interval of 25–800 °C. On the other hand, the TG–DTG curves for the hydro-chars obtained at 60 min have a mass loss of 69.40% (wt.) for the temperature interval 25–800 °C, showing that a reaction time of 60 min was not enough to carbonize corn stover.

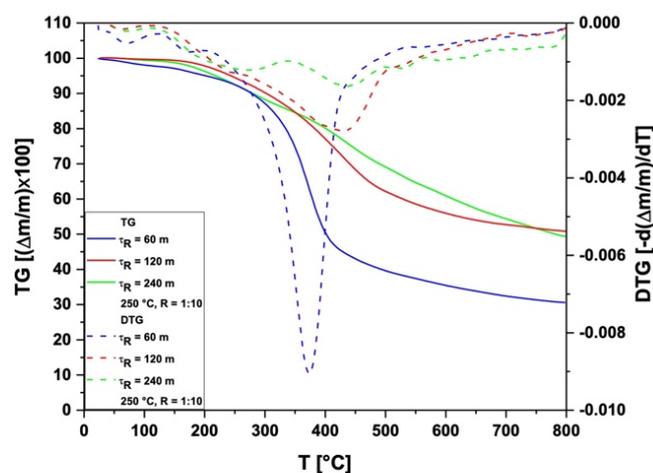


Figure 4. TG–DTG curves of hydro-chars obtained by the hydrothermal processing of corn stover at 250 °C with a biomass/H₂O ratio of 1:10 for 60, 120 and 240 min using a reactor of 18.75 L.

From the TG–DTG curves for the hydro-chars obtained at 60 and 120 min, a small loss of mass around 100 °C associated with the presence of water in hydro-chars can be seen at the beginning. A mass loss of approximately 37.5% (wt.) was observed for the hydro-char obtained at 120 min between 204 and 530 °C, while for the hydro-char obtained at 60 min, the mass loss was around 57.6% (wt.) between 159 and 506 °C. These mass losses are possibly associated with the presence of volatile material produced by the thermal degradation of lignocellulosic material (hemicellulose or cellulose). In addition, the temperatures of peaks in the DTG curve increase as the reaction time increases, showing that an increase in reaction time contributes to the formation of more stable compounds.

Influence of Biomass-to-H₂O Ratio

Hydro-char TG/DTG results obtained using different biomass-to-water ratios are shown in Figure 5 considering a reaction time of 240 min.

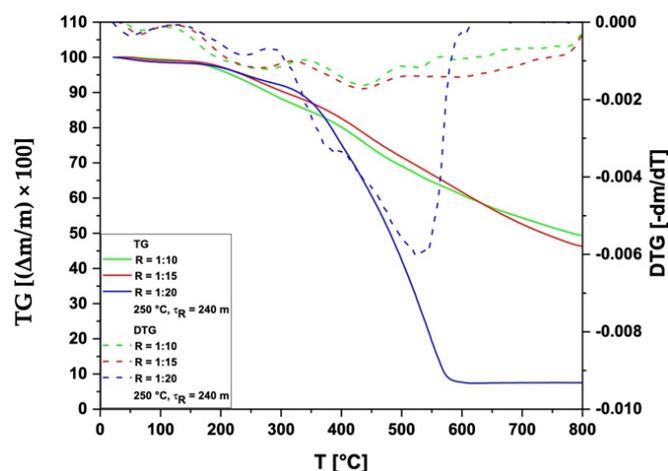


Figure 5. TG–DTG curves (under inert N₂ atmosphere) of hydro-chars obtained using biomass/H₂O ratios of 1:10, 1:15 and 1:20 at 250 °C.

The TG–DTG curves for biomass-to-H₂O ratios of 1:10 and 1:15 are identical, showing mass losses between 50.63 and 53.68% (wt.), respectively. However, if one decreases the biomass-to-H₂O ratio of 1:15 to 1:20, the mass loss increases from 53.68 to 92.48% (wt.), increasing the carbonization grade of hydro-char. According to the literature, increasing the quantity of water favors the hydrolysis of the starting material, especially hemicelluloses and celluloses [15,71,72]. Cellulose hydrolyzes into glucose and further transforms into fructose [73]. The hydrothermal decomposition of fructose produces low carbon chain carboxylic acids, dissociating within the aqueous phase and producing H₃O⁺. By increasing the H₂O-to-biomass ratio, a decrease in the concentration of volatile carboxylic acids, particularly acetic acid, within the aqueous phase is expected, causing a diminution in the aqueous phase ionic product and worsening the degradation process of biomass [73]. Studying the hydrothermal processing of Açai seeds with hot-compressed H₂O at 250 °C with a heating rate of 2 °C/min for 240 min, da Silva et al. [15] stated that hydrolysis is probably the dominant reaction mechanism—but not the only one—as the H₂O-to-biomass ratio increases from 1:10 to 1:20. For hydro-char obtained at 250 °C, after 60 min, with a biomass-to-H₂O ratio of 1:20, a mass loss of 92.48% (wt.) can be seen in Figure 5, proving that most of hemicellulose, cellulose and lignin were not thermally degraded. This is corroborated by the peaks in the DTG curve at 390 °C and 525 °C, respectively, which are characteristics of hemicellulose/cellulose and lignin degradation, showing that an increase in the H₂O-to-biomass ratio worsens the carbonization of corn stover by hydrothermal processing, as most hemicellulose and cellulose still retain their structure.

3.1.2. Scanning Electron Microscopy

SEM analysis was performed to investigate the effect of reaction time and biomass–H₂O ratio on the evolution and/or changes in the microstructure of corn stover after hydrothermal processing with hot-compressed H₂O, as illustrated in detail in Supplementary Figures S1–S13.

Influence of Reaction Time

The microscopies of bio-char obtained are shown in Figure 6. By the SEM images illustrated in Figure 6a–c, at different magnifications (MAG: 200× (a); MAG: 1000× (b); MAG: 5000× (c)), one observes the rupture of polymer bundles (fibers) and opening of pores in the cellular tissue, showing that fragmentation of hemicellulose and cellulose begins [74]. However, the main morphological structure of the corn stover remains practically unchanged since the plant microstructure retains its characteristics for the 60 min reaction time. The results are according to similar studies on the influence of reaction time over the morphology of hydro-chars reported in the literature [21,24,54,62,65].

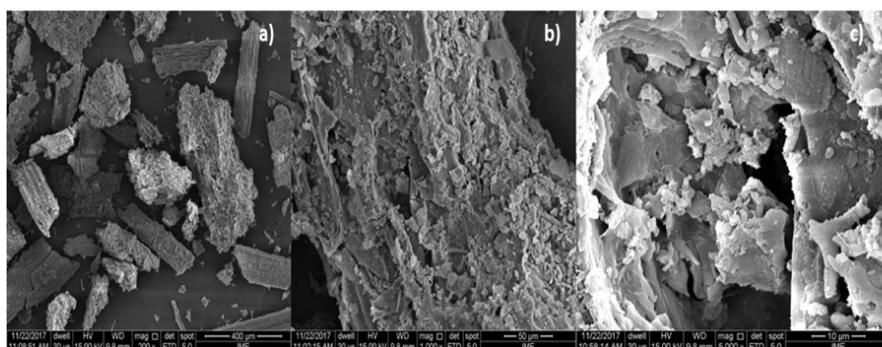


Figure 6. SEM of hydro-chars obtained by hydrothermal processing of corn stover at 250 °C, a biomass/H₂O ratio of 1:10 and 60 min (MAG: 200× (a); MAG: 1000× (b); MAG: 5000× (c)).

Figure 7 shows the SEM microscopies of bio-char obtained by the hydrothermal processing of corn stover at 250 °C, a biomass/H₂O ratio of 1:10 and 120 min using a reactor of 18.75 L.

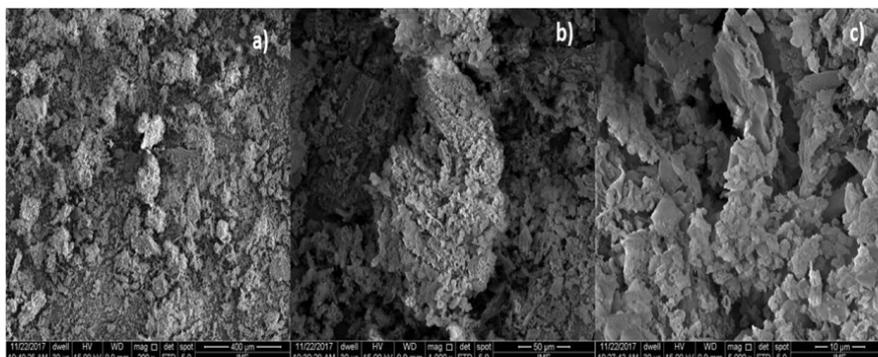


Figure 7. SEM of hydro-chars obtained by hydrothermal processing of corn stover at 250 °C, biomass/H₂O ratio of 1:10, 120 min (MAG: 200× (a); MAG: 1000× (b); MAG: 5000× (c)).

The scanning electron microscopies at different magnifications illustrated in Figure 7 (MAG: 200× (a); MAG: 1000× (b); MAG: 5000× (c)) show that the morphological microstructure of corn stover has been drastically changed, as the fibers of plant tissue were destroyed by the fragmentation of hemicellulose and cellulose [73], and the pores on the vegetal tissue are open. In addition, Figure 7c shows the appearance of microspheres, which is in accordance with the results reported by Xing et al. [74]. The plant microstructure no longer retains its original morphology, demonstrating that a reaction time of 120 was able to carbonize corn stover, as described in the Influence of Reaction Time section.

The microscopies of bio-char obtained for 240 min of reaction are shown in Figure 8. The SEM images illustrated in Figure 8a–c, at different magnifications (MAG: 200× (a); MAG: 1000× (b); MAG: 20,000× (c)), show that the microstructure of corn stover has been destroyed due to the fragmentation of hemicellulose and cellulose [7,73]. The cellular tissue was replaced by an aggregate amorphous solid consisting of a layer of microspheres [7]. The results are in accordance with similar studies on the influence of reaction time on the morphology of hydro-chars reported in the literature [21,24,54,62,65].

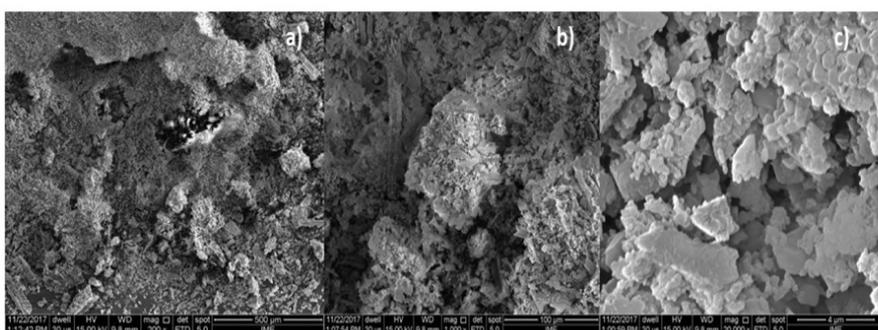


Figure 8. SEM of hydro-chars obtained by the hydrothermal processing of corn stover at 250 °C, biomass/H₂O ratio of 1:10 and 240 min using a reactor of 18.75 L (MAG: 200× (a); MAG: 1000× (b); MAG: 20,000× (c)).

Influence of Biomass-to-H₂O Ratio

The microscopies of bio-char obtained by the hydrothermal processing of corn stover at 250 °C with a biomass/H₂O ratio of 1:15 after 240 min using a reactor of 18.75 L are

shown in Figure 9. da Silva et al. [15] investigated the effect of biomass-to-H₂O ratios on the hydrothermal processing of Açai seeds, stating that an increase in the H₂O-to-biomass ratio enhances the hydrolysis of cellulose.

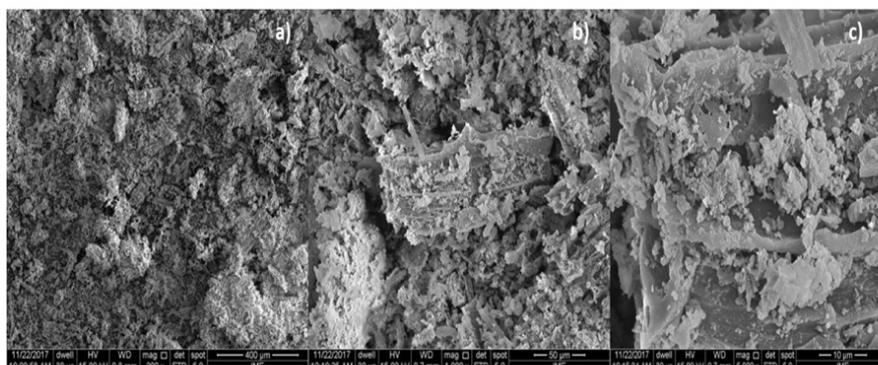


Figure 9. SEM of hydro-chars obtained by hydrothermal processing of corn stover at 250 °C with a biomass/H₂O ratio of 1:15 after 240 min using a reactor of 18.75 L (MAG: 200× (a); MAG: 1000× (b); MAG: 5000× (c)).

The SEM images at different magnifications (MAG: 200× (a); MAG: 1000× (b); MAG: 5000× (c)) show that the microstructure of corn stover has been changed since the pores on the vegetal tissue are open, probably due to the hydrolysis reaction of cellulose and hemicellulose, as reported by da Silva et al. [15]. However, by increasing the magnification 5000×, as shown in Figure 9c, one observes a rupture of polymer bundles (fibers) and the opening of pores in the cellular tissue was not very effective at changing the microstructure of corn stover, and a lower biomass-to-water ratio achieves less carbonization.

The microscopies at different magnifications (MAG: 200× (a); MAG: 1000× (b); MAG: 5000× (c)) of bio-char obtained by the hydrothermal processing of corn stover at 250 °C with a biomass/H₂O ratio of 1:20 after 240 min using a reactor of 18.75 L are shown in Figure 10. The SEM image at a magnification of 5000×, as seen in Figure 10c, shows that the microstructure of corn stover retains its original characteristics; that is, the morphology of corn stover remains practically unchanged, *demonstrating that a higher H₂O-to-biomass ratio worsens the carbonization of corn stover* as hydrolysis reactions of cellulose and hemicellulose are the major degradation mechanism [15].

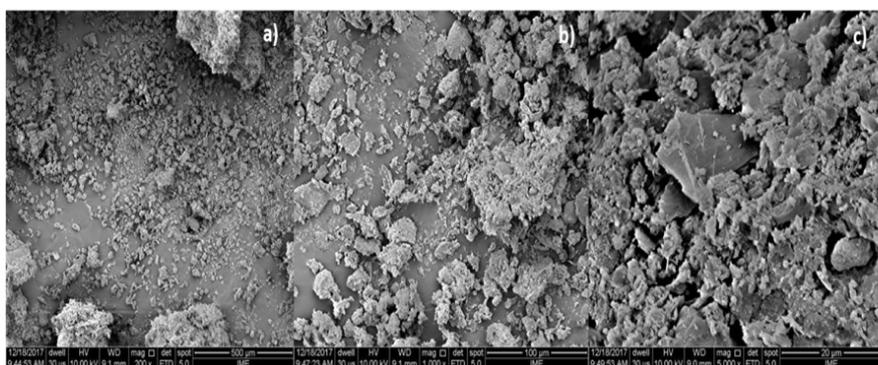


Figure 10. SEM of hydro-chars obtained by the hydrothermal processing of corn stover at 250 °C with a biomass/H₂O ratio of 1:20 after 240 min (MAG: 200× (a); MAG: 1000× (b); MAG: 5000× (c)).

3.1.3. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy

Table 2 shows the EDX analysis of hydro-chars obtained by the hydrothermal processing of corn stover with hot-compressed H₂O at 250 °C with biomass/H₂O ratio of 1:10 after 60, 120 and 240 min and at 250 °C after 240 min with biomass-to-H₂O ratios of 1:10, 1:15 and 1:20 using a reactor of 18.75 L. The results show that carbon content increases when the reaction time increases between 60 and 120 min, as shown in the results presented in Figures 4, 6c, 7c and 8c, while between 120 and 240 min, the carbon content is almost identical. By decreasing the biomass-to-H₂O ratio to between 1:10 and 1:15, little variation in the carbon content of hydro-chars has been observed, while a drastic decrease in the carbon content occurred between 1:15 and 1:20, demonstrating that a higher H₂O-to-biomass ratio worsens the carbonization of corn stover. The energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) also identified the presence of Si, K, Ca, Mg, Al, S and Fe. The micronutrients (Fe, Si), macronutrients (C, O, Ca, K, Mg, S), as well as heavy metals (Al) identified by EDX in hydro-chars are according to inorganics compounds identified in corn stover after drying at 105 °C [75].

Table 2. Percentages in mass and atomic mass of hydro-char obtained by the hydrothermal carbonization of corn stover at 250 °C after 60, 120 and 240 min with a biomass-to-H₂O ratio of 1:10 and at 250 °C after 240 min with biomass-to-H₂O ratios of 1:10, 1:15 and 1:20 using a pilot-scale reactor of a reactor of 18.75 L.

Hydro-Char															
250 °C, Biomass-to-H ₂ O Ratio of 1:10									250 °C, 240 min						
60 (min)			120 (min)			240 (min)			1:15 (g _{biomass} /g _{H₂O})			1:20 (g _{biomass} /g _{H₂O})			
CE	Mass (wt.%)	Atomic Mass (wt.%)	SD	Mass (wt.%)	Atomic Mass (wt.%)	SD	Mass (wt.%)	Atomic Mass (wt.%)	SD	Mass (wt.%)	Atomic Mass (wt.%)	SD	Mass (wt.%)	Atomic Mass (wt.%)	SD
C	43.76	74.14	3.14	50.15	84.94	3.59	58.65	85.11	4.26	76.04	81.05	0.631	6.04	28.01	0.70
O	16.29	20.72	1.33	6.91	8.79	0.68	11.03	12.02	1.01	23.59	18.87	0.632	5.58	19.41	0.63
Si	0.75	0.54	0.05	0.50	0.32	0.04	-	-	-	-	-	-	5.09	10.09	0.18
K	0.17	0.09	0.03	1.02	0.53	0.05	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ca	1.06	0.54	0.05	2.73	1.39	0.08	0.48	0.21	0.04	-	-	-	2.60	3.61	0.10
Mg	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.33	0.77	0.04
Al	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.48	5.12	0.11
S	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.87	1.51	0.05
Fe	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	13.35	13.31	0.56
Zn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.366	0.072	0.065	-	-	-
Pt	37.97	3.96	0.87	38.69	4.03	0.90	29.84	2.67	0.76	-	-	-	63.66	18.17	1.72

SD = Standard Deviation; CE = Chemical Elements.

3.1.4. X-ray Diffraction

The X-ray diffraction of hydro-chars obtained by the hydrothermal processing of corn stover with hot-compressed H₂O at 250 °C with a biomass/H₂O ratio of 1:10 after 60, 120 and 240 min and at 250 °C after 240 min with biomass-to-H₂O ratios of 1:10, 1:15 and 1:20 using a reactor of 18.75 L is shown in Figures 11 and 12, respectively.

The diffractogram of hydro-chars illustrated in Figure 11 identified the presence of two crystalline phases-graphite (C) and crystalline cellulose. At 60 min, a peak of graphite of medium intensity (55.7%) was observed at position 2θ: 26.47, and a peak of high intensity (100.0%), characteristic of crystalline cellulose [20,76], was observed at position 2θ: 22.40. At 120 min, a peak of graphite of high intensity (100.0%) was observed at the position 2θ: 26.54, and a peak of high intensity (99.1%), characteristic of crystalline cellulose [20,76], was observed at position 2θ: 22.73. At 240 min, a peak of graphite of high intensity (100.0%) was observed at position 2θ: 26.47, and a peak of low intensity (12.95%), characteristic of crystalline cellulose [20,76], was observed at position 2θ: 22.20. The results show the occurrence of peaks of higher intensity of graphite (C) as the reaction time succeeds.

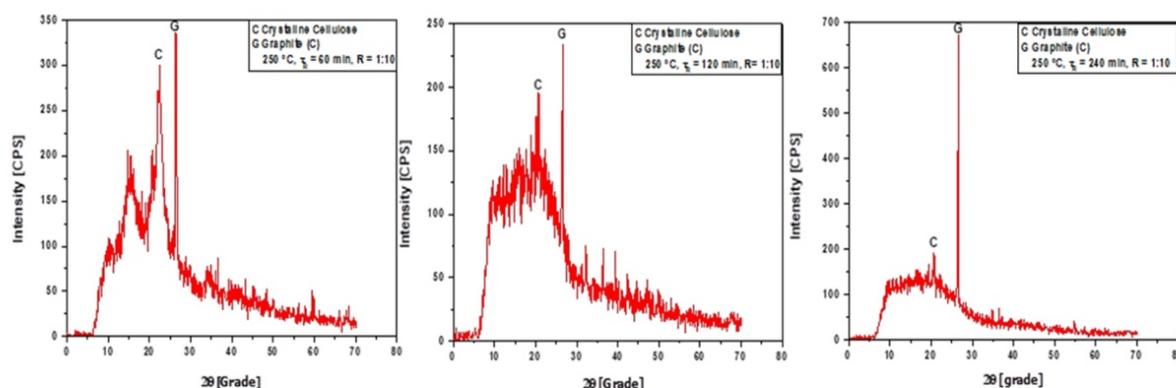


Figure 11. XRD of hydro-chars obtained by the hydrothermal processing of corn stover at 250 °C with a biomass/H₂O ratio of 1:10 after 60, 120 and 240 min using a reactor of 18.75 L.

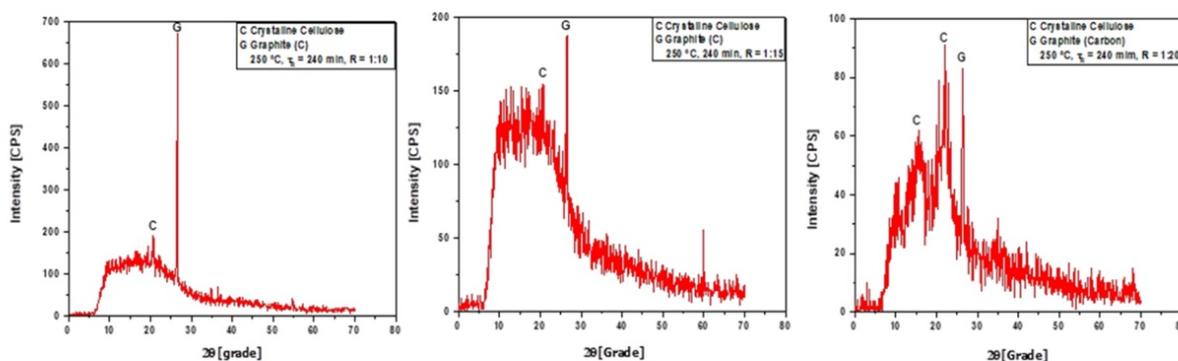


Figure 12. XRD of hydro-chars obtained by the hydrothermal processing of corn stover at 250 °C after 240 min with biomass/H₂O ratios of 1:10, 1:15 and 1:20 using a reactor of 18.75 L.

Figure 12 illustrates the XDR of hydro-chars obtained at 250 °C after 240 min with biomass-to-H₂O ratios of 1:10, 1:15 and 1:20 using a reactor of 18.75 L. The diffractograms identified the presence of two crystalline phases: graphite (C) and crystalline cellulose. For a biomass-to-H₂O ratio of 1:10, a peak of graphite of high intensity (100.0%) was observed at position 2θ: 26.47, and a peak characteristic of crystalline cellulose [20,76] of low intensity (12.95%) was observed at position 2θ: 22.20. For a biomass-to-H₂O ratio of 1:15, a peak of graphite of high intensity (100.0%) was observed on the position 2θ: 26.51 and a peak of low intensity, characteristic of crystalline cellulose [20,76], at position 2θ: 22.20. For a biomass-to-H₂O ratio of 1:20, a peak of graphite of medium intensity (59.38%) was observed at position 2θ: 26.47, and peaks characteristic of crystalline cellulose [20,76] of high intensity (79.0%) and (90.0%) were observed at positions 2θ: 15.53 and 2θ: 21.96, respectively. The results identified the occurrence of peaks of lower intensity of crystalline cellulose as the biomass-to-H₂O ratio decreases, which is in agreement with the results illustrated in Table 2.

3.1.5. Surface Area Analysis

The surface area analysis of hydro-char obtained at 250 °C with a biomass-to-H₂O ratio of 1:10 after 240 min is shown in Figure 13. The hydro-char capacity (X_{ADS}) increases with relative pressure (P/P_0). The sample density was 2.10 g/cm³, and the BET analysis showed a surface area of 4.35 m²/g, a pore volume of 18.6 mm³/g and an average pore width of 17.08 μm [7].

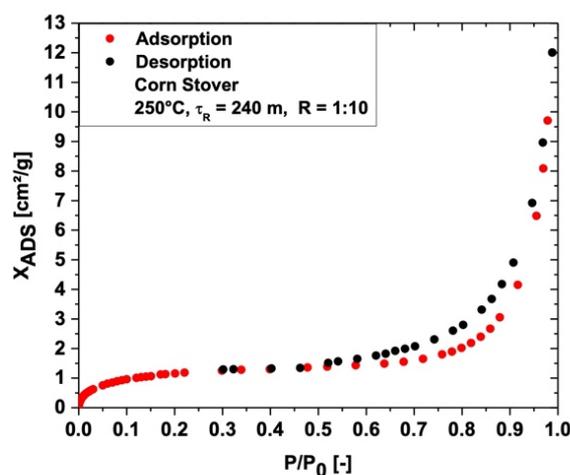


Figure 13. Solid phase capacity (X_{ADS}) versus relative pressure (P/P_0) for hydro-char obtained by HTC of corn stover at 250 °C after 240 min with a biomass-to- H_2O ratio of 1:10 in a pilot-scale reactor of 18.75 L.

3.1.6. Proximate, Ultimate and Elemental Analysis of Hydro-Char

Table 3 shows the proximate, ultimate and elemental analysis of hydro-char by the hydrothermal carbonization of corn stover at different reaction times. The elemental analysis illustrates that, for a constant biomass-to- H_2O ratio, carbon content increases with reaction time, while that of oxygen decreases, demonstrating that higher reaction times enhance the carbonization of corn stover, as corroborated by the TG/DTG, MEV/EDX and XRD analysis described in Section 3.1.

Table 3. Elemental characterization of hydro-char for reaction times of 60, 120 and 240 min.

Proximate, Ultimate and Elemental Analysis	Hydro-Char		
	250 °C		
	τ (min)		
	60	120	240
TS 60–105 °C (%MM)	98.65	97.26	97.75
OTS (%TS)	89.17	92.61	88.49*
Ash (%TS)	9.48	4.65	9.26
N (%TS)	0.5629	0.9846	0.8611
C (%TS)	50.57	55.74	59.17
S (%TS)	0.1885	0.2224	0.2353
H (%TS)	6.571	6.97	5.719
O (%TS)	32.63	31.40	24.75

3.2. Process Parameters, Mass Balances and Yields of Reaction Products

3.2.1. Influence of Reaction Time

Table 4 summarizes the mass balances, process parameters and yields of reaction products (hydro-char, aqueous and gaseous phases) of the hydrothermal processing of corn stover at 250 °C and different reaction times of 60, 120 and 240 min.

Table 4. Process parameters, mass balances and yields of reaction products by the hydrothermal carbonization of corn stover at 250 °C with a biomass/H₂O proportion of 1:10 after 60, 120 and 240 min using a reactor of 18.75 L.

Process Parameters	250 °C		
	τ (min)		
	60	120	240
Mass of Corn Stover (g)	600.66	600.31	600.10
Mass of H ₂ O (g)	6000.20	6002.70	6000.70
Mechanical Stirrer Speed (rpm)	90	90	90
Initial Temperature (°C)	30	30	30
Heating Rate (°C/min)	2	2	2
Mass of Slurry (g)	6482.40	6402.20	6425.10
Volume of Gas (mL), T = 25 °C, P = 1 atm	8405	12,910	35,225
Mass of Gas (g)	13.195	20.656	57.495
Process Loss (I) (g)	105.265	200.81	118.205
Input Mass of Slurry (Pressing) (g)	6474.70	6335.10	6417.80
Process Loss (II) (g)	7.70	7.10	7.30
Mas of Liquid Phase (g)	5034.80	5321	5288.90
Mass of Moist Biochar (g)	1262.18	898.42	976.64
Process Loss (III) (g)	177.72	115.68	152.26
Mass of Dried Biochar (g)	318.19	263.88	214.99
Mass of H ₂ O ^(V) (g)	943.99	634.54	761.65
(Mas of Liquid Phase + Mass of H ₂ O ^(V)) (g)	5978.79	5955.54	6050.55
Process Loss (I + II + III) (g)	290.685	323.59	277.76
Mass of Liquid _{Reaction} (g)	269.275	315.774	327.61
Yield of Hydro-char (wt.%)	52.97	43.96	35.82
Yield of Gas (wt.%)	2.19	3.44	9.58
Yield of Liquid Phase (wt.%)	44.84	52.60	54.59

Figure 14 shows the effect of the reaction time on the yields of products (hydro-char, aqueous phase and gas) by the hydrothermal processing of corn stover at 250 °C with a biomass/H₂O ratio of 1:10 after 60, 120 and 240 min using a reactor of 18.75 L. The yields of reaction products (hydro-char, aqueous phase and gas) were regressed using exponential functions. The results show that applied exponential functions correlated well with the experimental data for solid, aqueous and gaseous phases, with R² (R-Squared) between 0.994 and 0.999. The yield of hydro-char shows a smooth first-order exponential decay behavior, while that of the liquid and gaseous phases shows smooth first-order exponential growth. The yield of hydro-char is according to similar data for the degradation of Brewer's Spent Grains [34] and maize silage [33].

3.2.2. Influence of Biomass-to-H₂O Ratio

Table 5 summarizes the influence of the biomass-to-H₂O ratio on the mass balances, process parameters and the yields of reaction products (hydro-char, aqueous and gaseous phases) by the hydrothermal carbonization of corn stover at 250 °C after 240 min with biomass-to-H₂O ratios of 1:10, 1:15 and 1:20 using a reactor of 18.75 L.

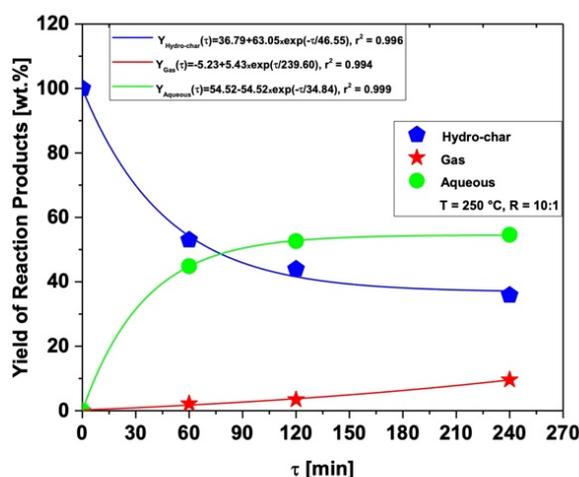


Figure 14. Yield of reaction products (hydro-char, aqueous phase and gas) by the hydrothermal processing of corn stover at 250 °C with a biomass-to-H₂O ratio of 1:10 after 60, 120 and 240 min using a reactor of 18.75 L.

Table 5. Process parameters and material balances by the hydrothermal carbonization of corn stover at 250 °C after 240 min with biomass-to-H₂O ratios of 1:10, 1:15 and 1:20 using a reactor of 18.75 L.

Process Parameters	250 °C		
	Biomass/H ₂ O (-)		
	1:10	1:15	1:20
Mass of corn stover (g)	600.10	600.11	600.28
Mass of H ₂ O (g)	6000.70	9003.10	12,007.00
Mechanical Stirrer Speed (rpm)	90	90	90
Initial Temperature (°C)	30	30	30
Heating Rate (°C/min)	2	2	2
Process Time (min)	240	240	240
Mass of Slurry (g)	6425.10	9488.90	11,893.90
Volume of Gas (mL), T = 25 °C, P = 1 atm	35,225	32,536	30,518
Mass of Gas (g)	57.495	52.546	48.534
Process Loss (I) (g)	118.205	61.764	664.846
Input Mass of Slurry (Pressing) (g)	6417.80	9476.40	11,890.20
Process Loss (II) (g)	7.30	12.50	3.70
Mass of Liquid Phase (g)	5288.90	8544.30	10,996.00
Mass of Moist Biochar (g)	976.64	851.06	782.45
Process Loss (III) (g)	152.26	81.04	111.75
Mass of Dried Biochar (g)	214.99	205.61	186.57
Mass of H ₂ O ^(V) (g)	761.65	645.45	595.88
(Mas of Liquid Phase + Mass of H ₂ O ^(V)) (g)	6050.55	9189.75	11,591.88
Process Loss (I + II + III) (g)	277.76	155.30	780.29
Mass of Liquid _{Reaction} (g)	327.61	341.95	365.17
Yield of Solids (wt.%)	35.82	34.26	31.08
Yield of Gas (wt.%)	9.58	8.75	8.08
Yield of Liquid Phase (wt.%)	54.59	56.98	60.83

Figure 15 illustrates the influence of the biomass-to-H₂O ratio on the yield of reaction products by the hydrothermal carbonization of corn stover at 250 °C after 240 min with biomass-to-H₂O ratios of 1:10, 1:15 and 1:20 using a pilot-scale stirred tank reactor of 18.75 L. By analyzing the experimental data for the yield of reaction products (hydro-char, aqueous phase and gas), as depicted in Figure 15, one observes a linear behavior for the whole data set, showing a slight decrease in the yields of hydro-char and gas when the H₂O-to-biomass ratio increases, while that of aqueous phase increases. With a higher water quantity, hydrolysis is a favored mechanism of reaction, producing sugars and further decomposing to carboxylic acids, such as formic and acetic acids. The formation of carboxylic acids dissociates in the hot-compressed water, producing acid media for further decomposition of hemicelluloses and celluloses, improving the degradation of biomass. This is according to the reaction mechanism proposed by Wang et al. [65], as an increase in the H₂O-to-biomass ratio produced a solid phase with low carbon content; thus, a biomass-to-H₂O ratio of 1:20 was not enough to carbonize corn stover, as shown in Figure 5.

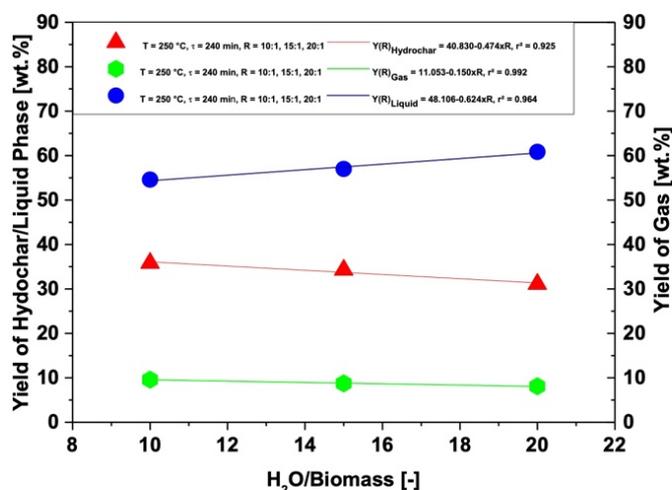


Figure 15. Yield of reaction products (hydro-char, aqueous phase and gas) by the hydrothermal processing of corn stover at 250 °C after 240 min with H₂O-to-biomass ratios of 10, 15 and 20 using a reactor of 18.75 L.

A smooth decrease in the yield of hydro-char when the H₂O-to-biomass ratio increases was also observed by Kang et al. [20], Arauzo et al. [34], Putra et al. [36], Putra et al. [40], Rather et al. [44], Rather et al. [46], Heilmann et al. [48], Putra et al. [52], Kambo et al. [57], Sliz et al. [61] and Sabio et al. [62], showing the effect of H₂O-to-biomass ratio on the yield of hydro-char is according to similar studies reported in the literature [20,34,36,40,44,46,48,52,57,61,62].

3.2.3. Degradation Kinetics of Corn Stover

Figure 16 summarizes the experimental data for the degradation kinetics of corn stover by hydrothermal processing at 250 °C with a biomass-to-H₂O ratio of 1:10 after 60, 120 and 240 min, expressed as hydro-char formation. The kinetic data were correlated with a pseudo-first-order exponential model described in Section 2.6, and the experimental data were compared to similar studies reported in the literature [33,34,36,40,44,60,74,77].

The constant A , defined as $[a/M_{Solids}(\tau)]$, is a correction term, exhibiting a root-mean-square error (r^2) between 0.996 and 1.000, as shown in Table 6. By analyzing the experimental kinetic data illustrated in Figure 16, one observes that all the decomposition correlates with exponential decay functions [37–41].

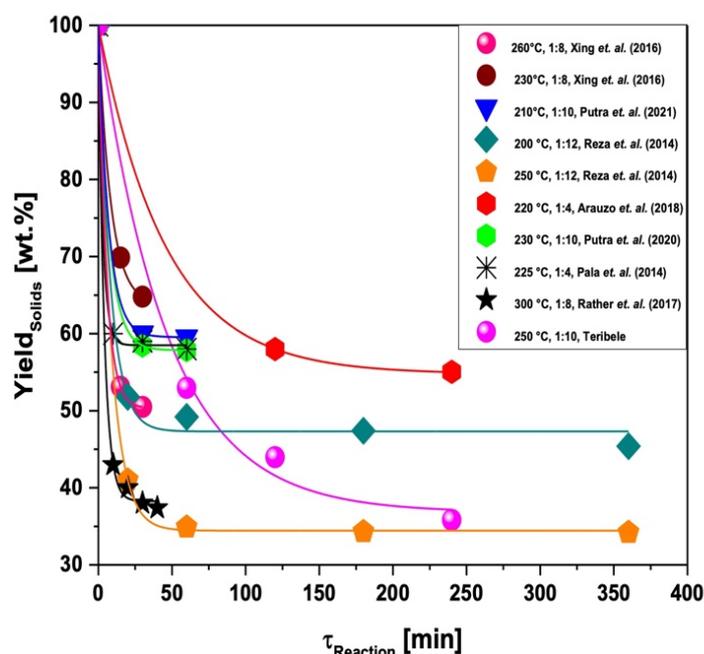


Figure 16. Kinetics of corn stover degradation by hydrothermal processing of corn stover at 250 °C with a biomass/H₂O ratio of 1:10 after 60, 120 and 240 min using a reactor of 18.75 L compared with similar kinetic data reported in the literature [33,34,36,40,44,60,74,77].

Table 6. Regression of experimental kinetic data for the yield of hydro-char obtained by hydrothermal processing of corn stover with hot-compressed H₂O at 250 °C with a biomass-to-H₂O ratio of 1:10 after 240 min using Equation (16) compared with similar kinetic data reported in the literature [33,34,36,40,44,60,74,77].

Kinetic Data [33,34,36,40,44,60,74,77]	Regression of Experimental Kinetic Data					
	Process Parameters			Kinetic Parameters		
	T (°C)	Biomass/H ₂ O (-)	τ (min)	A	K (min ⁻¹)	R ²
Xing et al. (2016) [74]	260	1:8	0, 15, 30	50.33	0.19231	1.000
Xing et al. (2016) [74]	230	1:8	0, 15, 30	63.77	0.11880	1.000
Putra et al. (2021) [40]	210	1:10	0, 30, 60	59.54	0.14536	1.000
Reza et al. (2014) [33]	200	1:12	0, 20, 60, 180, 360	47.31	0.12266	1.000
Reza et al. (2014) [33]	250	1:12	0, 20, 60, 180, 360	34.44	0.11501	1.000
Arauzo et al. (2018) [34]	220	1:4	0, 120, 240	54.77	0.02199	1.000
Putra et al. (2020) [36,77]	230	1:10	0, 30, 60	57.84	0.14070	1.000
Pala et al. (2014) [60]	225	1:4	0, 10, 30, 60	58.50	0.33176	1.000
Rather et al. (2017) [44]	300	1:8	0, 10, 20, 30, 40	38.26 ± 0.71	0.2273–0.2835	0.999
Teribele	250	1:10	0, 60, 120, 240	36.79	0.02148	0.996

4. Conclusions

From the perspective of yields and material balance, experiments on the hydrothermal carbonization of corn stover produced hydro-char yields between 31 and 35 wt.%, aqueous

phase between 54 and 61 wt.% and 8 to 9.5 wt.% for gas phases. Yields are affected by reaction time, where hydro-char yields are lower, while aqueous and gas phases increased for longer reaction times. For different biomass-to-water ratios, there is a decrease in solid and gas phases when the water quantity increases. TG analysis suggests that 60 min of reaction is not enough to carbonize lignocellulosic material, and the results for 120 and 240 min are very similar, suggesting that 120 min is an optimized time for carbonization. The carbon content of hydro-char is affected by reaction time but decreases when the water quantity increases (lower biomass-to-water ratios). XRD analysis showed graphite peaks increase with higher reaction times and decreases in crystalline cellulose content. The surface area analysis of solid phase product obtained at 250 °C, 2.0 °C/min, biomass-to-H₂O ratio of 1:10, and 240 min revealed that the most carbonized hydro-char containing peaks of higher intensity of graphite (C) showed a surface area of 4.35 m²/g, pore volume of 18.6 mm³/g and average pore width of 17.08 μm.

The kinetic of corn stover degradation or bio-char formation was correlated with a pseudo-first-order exponential model, exhibiting a root-mean-square error (*r*²) of 1.000, demonstrating that the degradation kinetics of corn stover with hot-compressed H₂O, expressed as hydro-char formation, is well described by an exponential decay kinetics.

Supplementary Materials: The following supporting information can be downloaded at: <https://www.mdpi.com/article/10.3390/en16073217/s1>, Figure S1: SEM of hydro-char obtained after hydrothermal processing of corn Stover at 250 °C (Mag: 1000×), 60 min, and biomass-to-H₂O ratio of 1:10, using a pilot scale stirred tank reactor of 5.0 gallon. Figure S2: SEM of hydro-char obtained after hydrothermal processing of corn Stover at 250 °C (Mag: 5000×), 60 min, and biomass-to-H₂O ratio of 1:10, using a pilot scale stirred tank reactor of 5.0 gallon. Figure S3: SEM of hydro-char obtained after hydrothermal processing of corn Stover at 250 °C (Mag: 1000×), 120 min, and biomass-to-H₂O ratio of 1:10, using a pilot scale stirred tank reactor of 5.0 gallon. Figure S4: SEM of hydro-char obtained after hydrothermal processing of corn Stover at 250 °C (Mag: 5000×), 120 min, and biomass-to-H₂O ratio of 1:10, using a pilot scale stirred tank reactor of 5.0 gallon. Figure S5: SEM of corn Stover after hydrothermal processing at 250 °C, 240 m, and biomass to-water ratio of 1:10, using a pilot scale stirred tank reactor of 5.0 gallon (Mag: 1000×). Figure S6: SEM of hydro-char obtained after hydrothermal processing of corn Stover at 250 °C (Mag: 5000×), 240 m, and biomass to-water ratio of 1:10, using a pilot scale stirred tank reactor of 5.0 gallon. Figure S7: SEM of hydro-char obtained after hydrothermal processing of corn Stover at 250 °C (Mag: 20,000×), 240 min, and biomass-to-H₂O ratio of 1:10, using a pilot scale stirred tank reactor of 5.0 gallon. Figure S8: SEM of hydro-char obtained after hydrothermal processing of corn Stover at 250 °C (Mag: 1000×), 240 min, and biomass-to-H₂O ratio of 1:15, using a pilot scale stirred tank reactor of 5.0 gallon. Figure S9: SEM of hydro-char obtained after hydrothermal processing of corn Stover at 250 °C (Mag: 2500×), 240 min, and biomass-to-H₂O ratio of 1:15, using a pilot scale stirred tank reactor of 5.0 gallon. Figure S10: SEM of hydro-char obtained after hydrothermal processing of corn Stover at 250 °C (Mag: 5000×), 240 min, and biomass-to-H₂O ratio of 1:15, using a pilot scale stirred tank reactor of 5.0 gallon. Figure S11: SEM of hydro-char obtained after hydrothermal processing of corn Stover at 250 °C (Mag: 1000×), 240 min, and biomass-to-water ratio of 1:20, using a pilot scale stirred tank reactor of 5.0 gallon. Figure S12: SEM of hydro-char obtained after hydrothermal processing of corn Stover at 250 °C (Mag: 2500×), 240 min, and biomass-to-water ratio of 1:20, using a pilot scale stirred tank reactor of 5.0 gallon. Figure S13: SEM of hydro-char obtained after hydrothermal processing of corn Stover at 250 °C (Mag: 5000×), 240 min, and biomass-to-water ratio of 1:20, using a pilot scale stirred tank reactor of 5.0 gallon.

Author Contributions: The individual contributions of all the co-authors are provided as follows: T.T. contributed with formal analysis and writing original draft preparation; M.E.G.C. contributed with formal analysis and methodology; C.d.M.S.d.S. contributed with formal analysis and methodology; L.M.P. contributed with formal analysis and chemical analysis; L.P.B. contributed with formal analysis and methodology; F.P.d.C.A. contributed with formal analysis and methodology; I.W.d.S.B. contributed with chemical analysis; C.J.N.F. contributed with chemical analysis; S.J.B. contributed with formal analysis; M.C.S. contributed with formal analysis and methodology; T.H. contributed with resources and infrastructure; M.S. contributed with the investigation and chemical analysis; D.A.R.d.C. with co-supervision and with formal analysis; N.T.M. contributed with supervision,

conceptualization and data curation. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research received no external funding.

Data Availability Statement: Not applicable.

Acknowledgments: I would like to acknowledge and dedicate this research to Hélio da Silva Almeida. He used to work at the Faculty of Sanitary and Environmental Engineering/UFPA and passed away on 13 March 2021. His contagious joy, dedication, intelligence, honesty, seriousness and kindness will always be remembered in our hearts.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Paes, M.C.D.; Teixeira, F.F.; Martins, I.S. Composição Química da Palha de Milho com Qualidade para Artesanato. Available online: <https://www.alice.cnptia.embrapa.br/alice/bitstream/doc/491365/1/Composicaoquimica.pdf> (accessed on 6 December 2022).
2. Chundawat, S.P.; Venkatesh, B.; Dale, B.E. Effect of particle size based separation of milled corn stover on AFEX pretreatment and enzymatic digestibility. *Biotechnol. Bioeng.* **2006**, *96*, 219–231. [CrossRef] [PubMed]
3. Global Corn Production in 2021/2022 by Country. Available online: <https://www.statista.com/statistics/254292/global-corn-production-by-country/> (accessed on 6 December 2022).
4. Salazar, R.F.S.; Silva, G.L.P.; Silva, M.L.C.P. Estudo da Composição da Palha de Milho Para Posterior Utilização Como Suporte na Preparação de Compósitos. In Proceedings of the VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 2005, UNICAMP. Available online: <https://docplayer.com.br/53288584-Estudo-da-composicao-da-palha-de-milho-para-posterior-utilizacao-como-suporte-na-preparacao-de-compositos.html> (accessed on 6 December 2022).
5. Machado, N.; Castro, D.; Queiroz, L.; Santos, M.; Costa, C. Production and Characterization of Energy Materials with Adsorbent Properties by Hydrothermal Processing of Corn Stover with Subcritical H₂O. *J. Appl. Solut. Chem. Model.* **2016**, *5*, 117–130. [CrossRef]
6. Machado, N.; de Castro, D.; Santos, M.; Araújo, M.; Lüder, U.; Herklotz, L.; Werner, M.; Mumme, J.; Hoffmann, T. Process analysis of hydrothermal carbonization of corn Stover with subcritical H₂O. *J. Supercrit. Fluids* **2018**, *136*, 110–122. [CrossRef]
7. Costa, M.E.G.; Assunção, F.P.D.C.; Teribele, T.; Pereira, L.M.; de Castro, D.A.R.; Santo, M.C.; da Costa, C.E.F.; Shultze, M.; Hofmann, T.; Machado, N.T. Characterization of Bio-Adsorbents Produced by Hydrothermal Carbonization of Corn Stover: Application on the Adsorption of Acetic Acid from Aqueous Solutions. *Energies* **2021**, *14*, 8154. [CrossRef]
8. Funke, A.; Ziegler, F. Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. *Biofuels Bioprod. Biorefin.* **2010**, *4*, 160–177. [CrossRef]
9. Becker, R.; Dorgerloh, U.; Paulke, E.; Mumme, J.; Nehls, I. Hydrothermal Carbonization of Biomass: Major Organic Components of the Aqueous Phase. *Chem. Eng. Technol.* **2014**, *37*, 511–518. [CrossRef]
10. Libra, J.A.; Ro, K.S.; Kammann, C.; Funke, A.; Berge, N.D.; Neubauer, Y.; Titirici, M.-M.; Fühner, C.; Bens, O.; Kern, J.; et al. Hydrothermal carbonization of biomass residuals: A comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. *Biofuels* **2011**, *2*, 71–106. [CrossRef]
11. Oliveira, I.; Blöhse, D.; Ramke, H.-G. Hydrothermal carbonization of agricultural residues. *Bioresour. Technol.* **2013**, *142*, 138–146. [CrossRef]
12. Reza, M.T.; Wirth, B.; Lüder, U.; Werner, M. Behavior of selected hydrolyzed and dehydrated products during hydrothermal carbonization of biomass. *Bioresour. Technol.* **2014**, *169*, 352–361. [CrossRef]
13. Liu, Z.; Balasubramanian, R. Upgrading of waste biomass by hydrothermal carbonization (HTC) and low temperature pyrolysis (LTP): A comparative evaluation. *Appl. Energy* **2014**, *114*, 857–864. [CrossRef]
14. Hoekman, S.K.; Broch, A.; Robbins, C.; Zielinska, B.; Felix, L. Hydrothermal carbonization (HTC) of selected woody and herbaceous biomass feedstocks. *Biomass Convers. Biorefinery* **2012**, *3*, 113–126. [CrossRef]
15. Silva, C.D.M.S.D.; de Castro, D.A.R.; Santos, M.C.; Almeida, H.D.S.; Schultze, M.; Lüder, U.; Hoffmann, T.; Machado, N.T. Process Analysis of Main Organic Compounds Dissolved in Aqueous Phase by Hydrothermal Processing of Açai (*Euterpe oleraceae*, Mart.) Seeds: Influence of Process Temperature, Biomass-to-Water Ratio, and Production Scales. *Energies* **2021**, *14*, 5608. [CrossRef]
16. Fuertes, A.B.; Arbestain, M.C.; Sevilla, M.; Maciá-Agulló, J.A.; Fiol, S.; López, R.; Smernik, R.J.; Aitkenhead, W.P.; Arce, F.; Macias, F. Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by pyrolysis and hydrothermal carbonization of corn stover. *Aust. J. Soil Res.* **2010**, *48*, 618–626. [CrossRef]
17. Xiao, L.-P.; Shi, Z.-J.; Xu, F.; Sun, R.-C. Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass. *Bioresour. Technol.* **2012**, *118*, 619–623. [CrossRef] [PubMed]
18. Reza, M.T. Upgrading Biomass by Hydrothermal and Chemical Conditioning. Ph.D. Thesis, University of Nevada, Reno, NV, USA, May 2013. Available online: https://www.researchgate.net/publication/245455351_Upgrading_Biomass_by_Hydrothermal_and_Chemical_Conditioning (accessed on 6 December 2022).
19. Reza, M.T.; Lynam, J.; Uddin, M.H.; Coronella, C.J. Hydrothermal carbonization: Fate of inorganics. *Biomass Bioenergy* **2013**, *49*, 86–94. [CrossRef]

20. Kang, K.; Sonil, N.; Guotao, S.; Ling, Q.; Yongqing, G.; Tianle, Z.; Mingqiang, Z.; Runcang, S. Microwave assisted hydrothermal carbonization of corn stalk for solid biofuel production: Optimization of process parameters and characterization of hydrochar. *Energy* **2019**, *186*, 115–125. [[CrossRef](#)]
21. Mohammed, I.; Na, R.; Kushima, K.; Shimizu, N. Investigating the Effect of Processing Parameters on the Products of Hydrothermal Carbonization of Corn Stover. *Sustainability* **2020**, *12*, 5100. [[CrossRef](#)]
22. Kumar, S.; Kothari, U.; Kong, L.; Lee, Y.; Gupta, R.B. Hydrothermal pretreatment of switchgrass and corn stover for production of ethanol and carbon microspheres. *Biomass Bioenergy* **2011**, *35*, 956–968. [[CrossRef](#)]
23. Mosier, N.; Hendrickson, R.; Ho, N.; Sedlak, M.; Ladisch, M.R. Optimization of pH controlled liquid hot water pretreatment of corn stover. *Bioresour. Technol.* **2005**, *96*, 1986–1993. [[CrossRef](#)]
24. Zhang, Y.; Jiang, Q.; Xie, W.; Wang, Y.; Kang, J. Effects of temperature, time and acidity of hydrothermal carbonization on the hydrochar properties and nitrogen recovery from corn stover. *Biomass Bioenergy* **2019**, *122*, 175–182. [[CrossRef](#)]
25. Islam, T.; Saha, N.; Hernandez, S.; Klinger, J.; Reza, M. Integration of Air Classification and Hydrothermal Carbonization to Enhance Energy Recovery of Corn Stover. *Energies* **2021**, *14*, 1397. [[CrossRef](#)]
26. Tu, R.; Sun, Y.; Wu, Y.; Fan, X.; Wang, J.; Cheng, S.; Jia, Z.; Jiang, E.; Xu, X. Improvement of corn stover fuel properties via hydrothermal carbonization combined with surfactant. *Biotechnol. Biofuels* **2019**, *12*, 249. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
27. Shen, F.; Wang, Y.; Li, L.; Zhang, K.; Smith, R.L.; Qi, X. Porous carbonaceous materials from hydrothermal carbonization and KOH activation of corn stover for highly efficient CO₂ capture. *Chem. Eng. Commun.* **2018**, *205*, 423–431. [[CrossRef](#)]
28. Li, L.; Flora, J.R.; Caicedo, J.M.; Berge, N.D. Investigating the role of feedstock properties and process conditions on products formed during the hydrothermal carbonization of organics using regression techniques. *Bioresour. Technol.* **2015**, *187*, 263–274. [[CrossRef](#)]
29. Hoekman, S.K.; Broch, A.; Robbins, C. Hydrothermal Carbonization (HTC) of Lignocellulosic Biomass. *Energy Fuels* **2011**, *25*, 1802–1810. [[CrossRef](#)]
30. Becker, R.; Dorgerloh, U.; Helms, M.; Mumme, J.; Diakité, M.; Nehls, I. Hydrothermally carbonized plant materials: Patterns of volatile organic compounds detected by gas chromatography. *Bioresour. Technol.* **2013**, *130*, 621–628. [[CrossRef](#)]
31. Poerschmann, J.; Weiner, B.; Koehler, R.; Kopinke, F.D. Hydrothermal Carbonization of Glucose, Fructose, and Xylose Identification of Organic Products with Medium Molecular Masses. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5*, 6420–6428. [[CrossRef](#)]
32. Urbanowska, A.; Kabsch-Korbutowicz, M.; Wnukowski, M.; Seruga, P.; Baranowski, M.; Pawlak-Kruczek, H.; Serafin-Tkaczuk, M.; Krochmalny, K.; Niedzwiecki, L. Treatment of Liquid By-Products of Hydrothermal Carbonization (HTC) of Agricultural Digestate Using Membrane Separation. *Energies* **2020**, *13*, 262. [[CrossRef](#)]
33. Reza, M.T.; Becker, W.; Sachsenheimer, K.; Mumme, J. Hydrothermal carbonization (HTC): Near infrared spectroscopy and partial least-squares regression for determination of selective components in HTC solid and liquid products derived from maize silage. *Bioresour. Technol.* **2014**, *161*, 91–101. [[CrossRef](#)]
34. Arauzo, P.J.; Olszewski, M.P.; Kruse, A. Hydrothermal Carbonization Brewer's Spent Grains with the Focus on Improving the Degradation of the Feedstock. *Energies* **2018**, *11*, 3226. [[CrossRef](#)]
35. Arauzo, P.; Du, L.; Olszewski, M.; Zavala, M.M.; Alhndi, M.; Kruse, A. Effect of protein during hydrothermal carbonization of brewer's spent grain. *Bioresour. Technol.* **2019**, *293*, 122117. [[CrossRef](#)]
36. Putra, H.E.; Damanhuri, E.; Dewi, K.; Pasek, A.D. Production of Coal-Like Solid Fuel from Albizia Chinensis Sawdust via Wet Torrefaction Process. *J. Ecol. Eng.* **2020**, *21*, 183–190. [[CrossRef](#)]
37. Reza, M.T.; Yan, W.; Uddin, M.H.; Lynam, J.G.; Hoekman, S.K.; Coronella, C.J.; Vásquez, V.R. Reaction kinetics of hydrothermal carbonization of loblolly pine. *Bioresour. Technol.* **2013**, *139*, 161–169. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
38. Danso-Boateng, E.; Holdich, R.; Shama, G.; Wheatley, A.; Sohail, M.; Martin, S. Kinetics of faecal biomass hydrothermal carbonisation for hydrochar production. *Appl. Energy* **2013**, *111*, 351–357. [[CrossRef](#)]
39. Álvarez-Murillo, A.; Sabio, E.; Ledesma, B.; Román, S.; González-García, C. Generation of biofuel from hydrothermal carbonization of cellulose. Kinetics modelling. *Energy* **2016**, *94*, 600–608. [[CrossRef](#)]
40. Putra, H.E.; Djaenuidin, D.; Damanhuri, E.; Dewi, K.; Pasek, A.D. Hydrothermal Carbonization Kinetics of Lignocellulosic Municipal Solid Waste. *J. Ecol. Eng.* **2021**, *22*, 188–198. [[CrossRef](#)]
41. Yin, F.; Chen, H.; Xu, G.; Wang, G.; Xu, Y. A detailed kinetic model for the hydrothermal decomposition process of sewage sludge. *Bioresour. Technol.* **2015**, *198*, 351–357. [[CrossRef](#)]
42. Guo, S.; Dong, X.; Wu, T.; Zhu, C. Influence of reaction conditions and feedstock on hydrochar properties. *Energy Convers. Manag.* **2016**, *123*, 95–103. [[CrossRef](#)]
43. Gao, Y.; Wang, X.; Wang, J.; Li, X.; Cheng, J.; Yang, H.; Chen, H. Effect of residence time on chemical and structural properties of hydro-char obtained by hydrothermal carbonization of water hyacinth. *Energy* **2013**, *58*, 376–383. [[CrossRef](#)]
44. Rather, A.M.; Khan, N.S.; Gupta, R. Hydrothermal carbonization of macrophyte *Potamogeton lucens* for solid biofuel: Production of solid biofuel from macrophyte *Potamogeton lucens*. *Eng. Sci. Technol. Int. J.* **2017**, *20*, 168–174.
45. Putra, H.E.; Dewi, K.; Damanhuri, E.; Pasek, A.D. Conversion of organic fraction of municipal solid waste into solid fuel via hydrothermal carbonization. *Int. J. Eng. Technol.* **2018**, *7*, 4030–4034.
46. Rather, M.A.; Khan, N.S.; Gupta, R. Catalytic hydrothermal carbonization of invasive macrophyte Hornwort (*Ceratophyllum demersum*) for production of hydrochar: A potential biofuel. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **2016**, *14*, 1243–1252. [[CrossRef](#)]

47. Cao, Z.; Jung, D.; Olszewski, M.P.; Arauzo, P.J.; Kruse, A. Hydro-thermal carbonization of biogas digestate: Effect of digestate origin and process conditions. *Waste Manag.* **2019**, *100*, 138–150. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
48. Heilmann, S.M.; Jader, L.R.; Sadowsky, M.J.; Schendel, F.J.; von Keitz, M.G.; Valentas, K.J. Hydrothermal carbonization of distiller's grains. *Biomass Bioenergy* **2011**, *35*, 2526–2533. [[CrossRef](#)]
49. Mäkelä, M.; Benavente, V.; Fullana, A. Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass: Effect of process conditions on hydrochar properties. *Appl. Energy* **2015**, *155*, 576–584. [[CrossRef](#)]
50. Wu, K.; Zhang, X.; Yuan, Q. Effects of process parameters on the distribution characteristics of inorganic nutrients from hydrothermal carbonization of cattle manure. *J. Environ. Manag.* **2018**, *209*, 328–335. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
51. Tag, A.T.; Duman, G.; Yanik, J. Influences of feedstock type and process variables on hydrochar properties. *Bioresour. Technol.* **2018**, *250*, 337–344. [[CrossRef](#)]
52. Putra, H.E.; Damanhuri, E.; Dewi, K.; Pasek, A.D. Hydrothermal carbonization of biomass waste under low temperature condition. *MATEC Web Conf.* **2018**, *154*, 01025. [[CrossRef](#)]
53. Lu, X.; Pellechia, P.J.; Flora, J.R.; Berge, N.D. Influence of reaction time and temperature on product formation and characteristics associated with the hydrothermal carbonization of cellulose. *Bioresour. Technol.* **2013**, *138*, 180–190. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
54. He, C.; Giannis, A.; Wang, J.-Y. Conversion of sewage sludge to clean solid fuel using hydrothermal carbonization: Hydrochar fuel characteristics and combustion behavior. *Appl. Energy* **2013**, *111*, 257–266. [[CrossRef](#)]
55. Zhang, L.; Liu, S.; Wang, B.; Wang, Q.; Yang, G.; Chen, J. Effect of Residence Time on Hydrothermal Carbonization of Corn Cob Residual. *Bioresources* **2015**, *10*, 3979–3986. [[CrossRef](#)]
56. Benavente, V.; Calabuig, E.; Fullana, A. Upgrading of moist agro-industrial wastes by hydrothermal carbonization. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2015**, *113*, 89–98. [[CrossRef](#)]
57. Kambo, H.S.; Dutta, A. Comparative evaluation of torrefaction and hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass for the production of solid biofuel. *Energy Convers. Manag.* **2015**, *105*, 746–755. [[CrossRef](#)]
58. Lu, X.; Berge, N.D. Influence of feedstock chemical composition on product formation and characteristics derived from the hydrothermal carbonization of mixed feedstocks. *Bioresour. Technol.* **2014**, *166*, 120–131. [[CrossRef](#)]
59. Lu, X.; Flora, J.R.V.; Berge, N.D. Influence of process water quality on hydrothermal carbonization of cellulose. *Bioresour. Technol.* **2014**, *154*, 229–239. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
60. Pala, M.; Kantarli, I.C.; Buyukisik, H.B.; Yanik, J. Hydrothermal carbonization and torrefaction of grape pomace: A comparative evaluation. *Bioresour. Technol.* **2014**, *161*, 255–262. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
61. Šliz, M.; Wilk, M. A comprehensive investigation of hydrothermal carbonization: Energy potential of hydrochar derived from Virginia mallow. *Renew. Energy* **2020**, *156*, 942–950. [[CrossRef](#)]
62. Sabio, E.; Álvarez-Murillo, A.; Román, S.; Ledesma, B. Conversion of tomato-peel waste into solid fuel by hydrothermal carbonization: Influence of the processing variables. *Waste Manag.* **2016**, *47*, 122–132. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
63. Zhuang, X.; Zhan, H.; Song, Y.; He, C.; Huang, Y.; Yin, X.; Wu, C. Insights into the evolution of chemical structures in lignocellulose and non-lignocellulose biowastes during hydrothermal carbonization (HTC). *Fuel* **2018**, *236*, 960–974. [[CrossRef](#)]
64. Guo, S.; Dong, X.; Wu, T.; Shi, F.; Zhu, C. Characteristic evolution of hydrochar from hydrothermal carbonization of corn stalk. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2015**, *116*, 1–9. [[CrossRef](#)]
65. Wang, T.; Zhai, Y.; Zhu, Y.; Li, C.; Zeng, G. A review of the hydrothermal carbonization of biomass waste for hydrochar formation: Process conditions, fundamentals, and physicochemical properties. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2018**, *90*, 223–247. [[CrossRef](#)]
66. Jain, A.; Balasubramanian, R.; Srinivasan, M.P. Hydrothermal conversion of biomass waste to activated carbon with high porosity: A review. *Chem. Eng. J.* **2016**, *283*, 789–805. [[CrossRef](#)]
67. Román, S.; Libra, J.; Berge, N.; Sabio, E.; Ro, K.; Li, L.; Ledesma, B.; Álvarez, A.; Bae, S. Hydrothermal Carbonization: Modeling, Final Properties Design and Applications: A Review. *Energies* **2018**, *11*, 216. [[CrossRef](#)]
68. Maniscalco, M.P.; Volpe, M.; Messineo, A. Hydrothermal Carbonization as a Valuable Tool for Energy and Environmental Applications: A Review. *Energies* **2020**, *13*, 4098. [[CrossRef](#)]
69. Nizamuddin, S.; Mubarak, N.M.; Tiripathi, M.; Jayakumar, N.S.; Sahu, J.N.; Ganesan, P. Chemical, dielectric and structural characterization of optimized hydrochar produced from hydrothermal carbonization of palm shell. *Fuel* **2016**, *163*, 88–97. [[CrossRef](#)]
70. Sittisun, P.; Tippayawong, N.; Wattanasiriwech, D. Thermal Degradation Characteristics and Kinetics of Oxy Combustion of Corn Residues. *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2015**, *2015*, 304395. [[CrossRef](#)]
71. Román, S.; Nabais, J.M.V.; Laginhas, C.; Ledesma, B.; González, J.F. Hydrothermal carbonization as an effective way of densifying the energy content of biomass. *Fuel Process. Technol.* **2012**, *103*, 78–83. [[CrossRef](#)]
72. Sermyagina, E.; Saari, J.; Kaikko, J.; Vakkilainen, E. Hydrothermal carbonization of coniferous biomass: Effect of process parameters on mass and energy yields. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2015**, *113*, 551–556. [[CrossRef](#)]
73. Sevilla, M.; Fuertes, A.B. The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. *Carbon* **2009**, *47*, 2281–2289. [[CrossRef](#)]
74. Xing, X.; Fan, F.; Shi, S.; Li, Y.; Zhang, X.; Yang, J. Fuel Properties and Combustion Kinetics of Hydrochar Prepared by Hydrothermal Carbonization of Corn Straw. *Bioresources* **2016**, *11*, 9190–9204. [[CrossRef](#)]
75. Hoskinson, R.L.; Karlen, D.L.; Birrell, S.J.; Radtke, C.W.; Wilhelm, W. Engineering, nutrient removal, and feedstock conversion evaluations of four corn stover harvest scenarios. *Biomass Bioenergy* **2007**, *31*, 126–136. [[CrossRef](#)]

76. Regmi, P.; Moscoso, J.L.G.; Kumar, S.; Cao, X.; Mao, J.; Schafran, G. Removal of copper and cadmium from aqueous solution using switchgrass biochar produced via hydrothermal carbonization process. *J. Environ. Manag.* **2012**, *109*, 61–69. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
77. Putra, H.E.; Damanhuri, E.; Dewi, K.; Pasek, A.D. Hydrothermal treatment of municipal solid waste into coal-like fuel. *IOP Conf. Series: Earth Environ. Sci.* **2020**, *483*, 012021. [[CrossRef](#)]

Disclaimer/Publisher’s Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.

Supplementary Materials

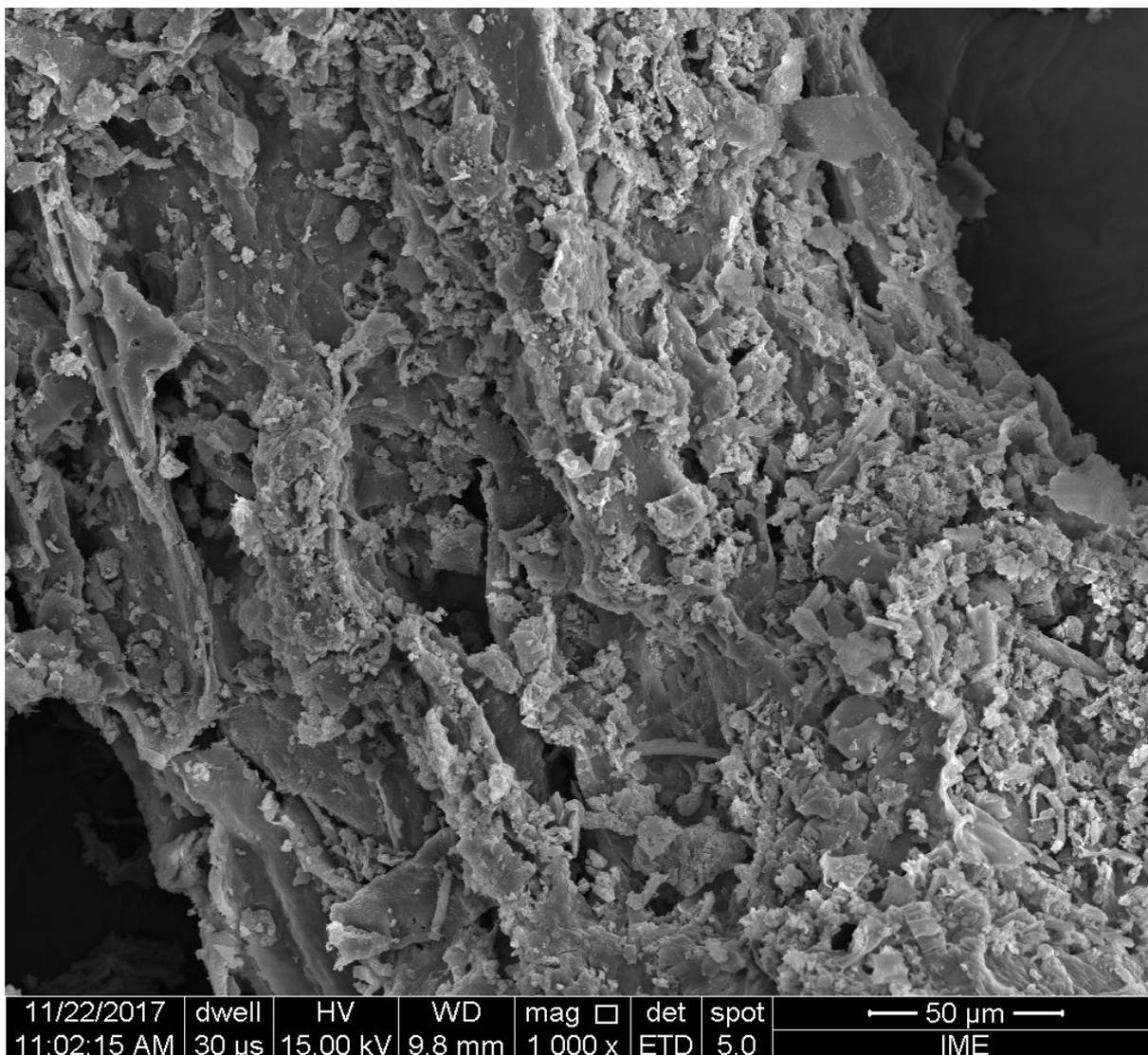


Figure S1: SEM of hydro-char obtained after hydrothermal processing of corn Stover at 250 °C (Mag: 1000x), 60 minutes, and biomass-to-H₂O ratio of 1:10, using a pilot scale stirred tank reactor of 5.0 gallon.

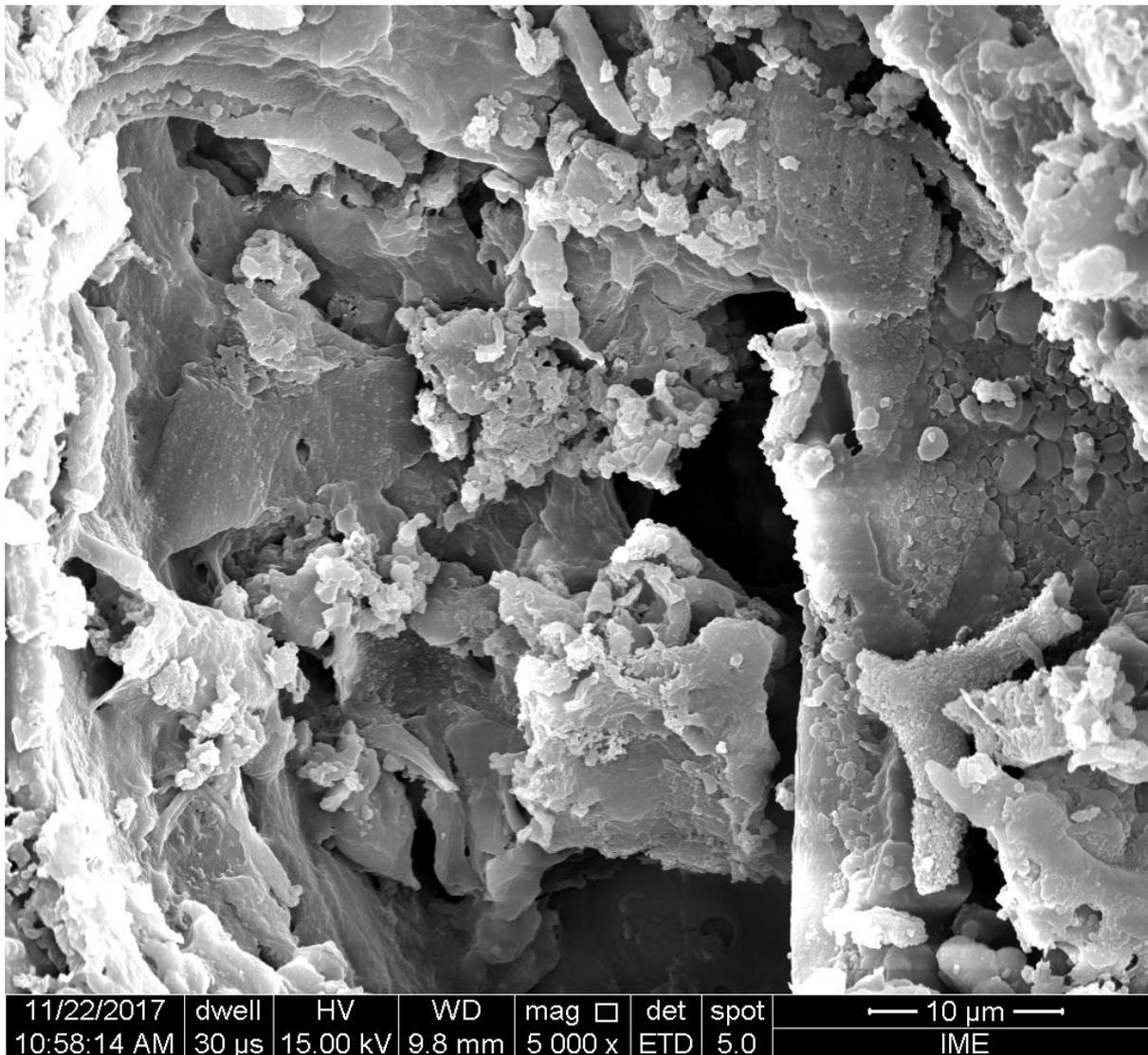


Figure S2: SEM of hydro-char obtained after hydrothermal processing of corn Stover at 250 °C (Mag: 5000x), 60 minutes, and biomass-to-H₂O ratio of 1:10, using a pilot scale stirred tank reactor of 5.0 gallon.

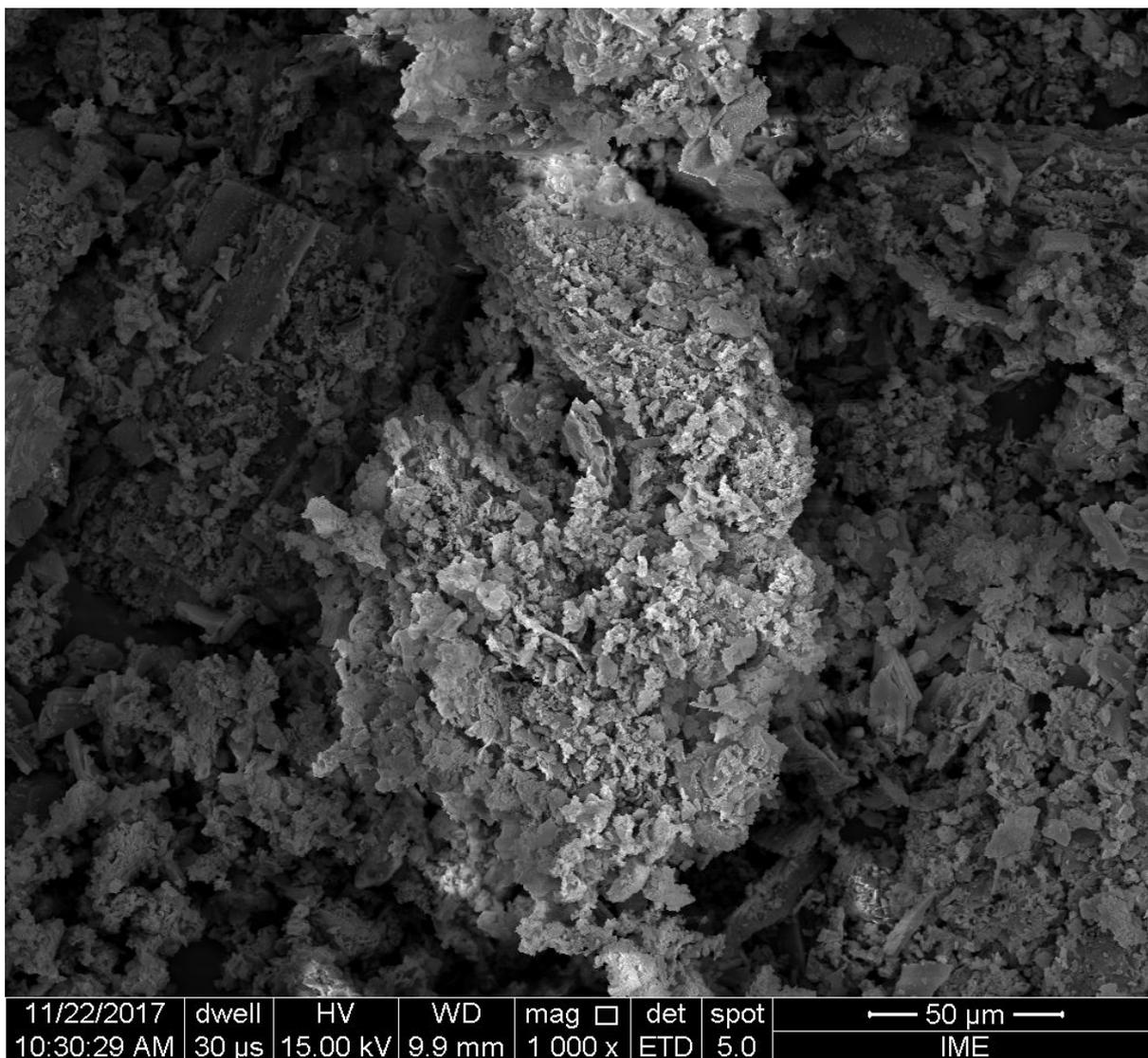


Figure S3: SEM of hydro-char obtained after hydrothermal processing of corn Stover at 250 °C (Mag: 1000x), 120 minutes, and biomass-to-H₂O ratio of 1:10, using a pilot scale stirred tank reactor of 5.0 gallon.

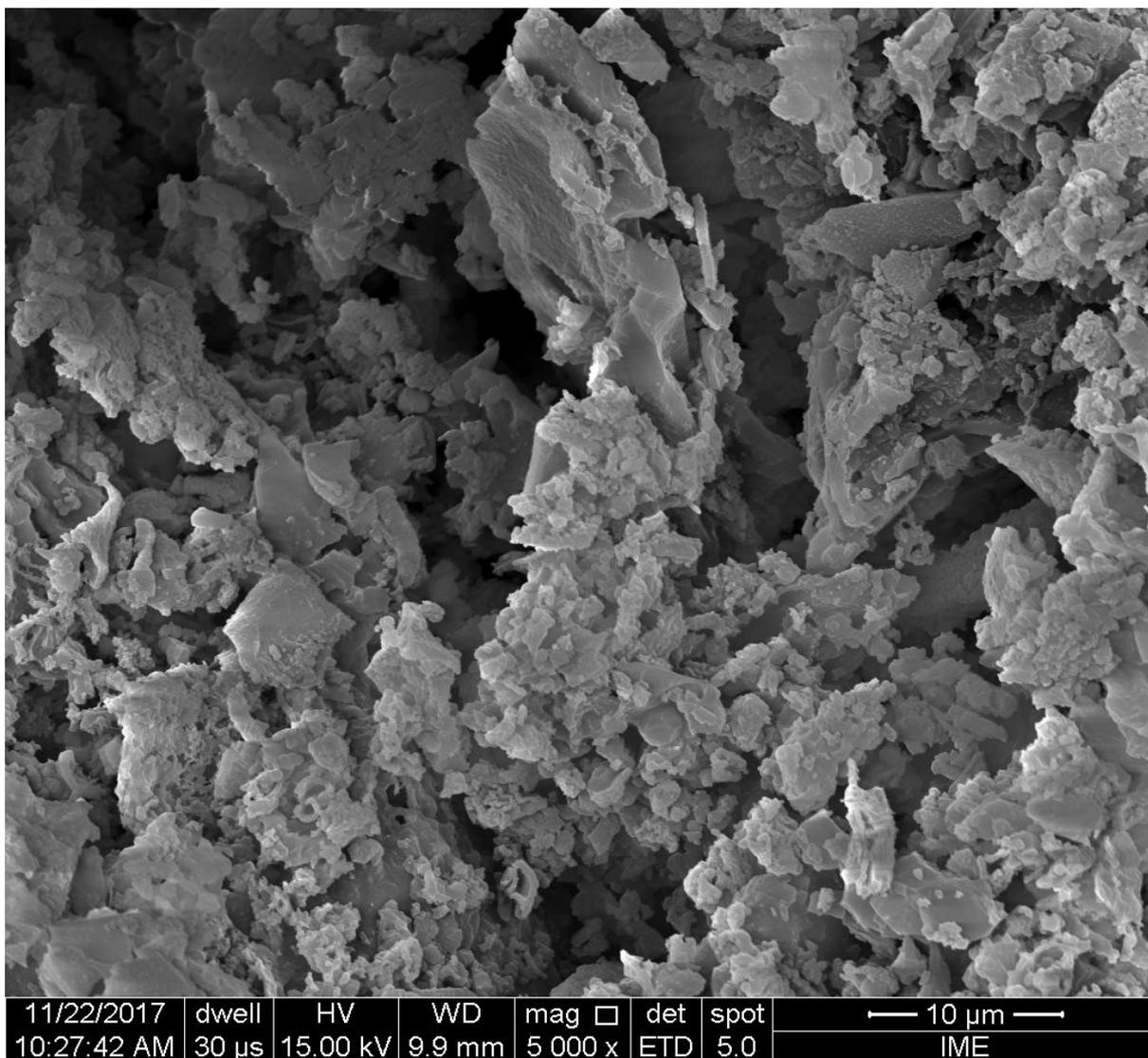


Figure S4: SEM of hydro-char obtained after hydrothermal processing of corn Stover at 250 °C (Mag: 5000x), 120 minutes, and biomass-to-H₂O ratio of 1:10, using a pilot scale stirred tank reactor of 5.0 gallon.

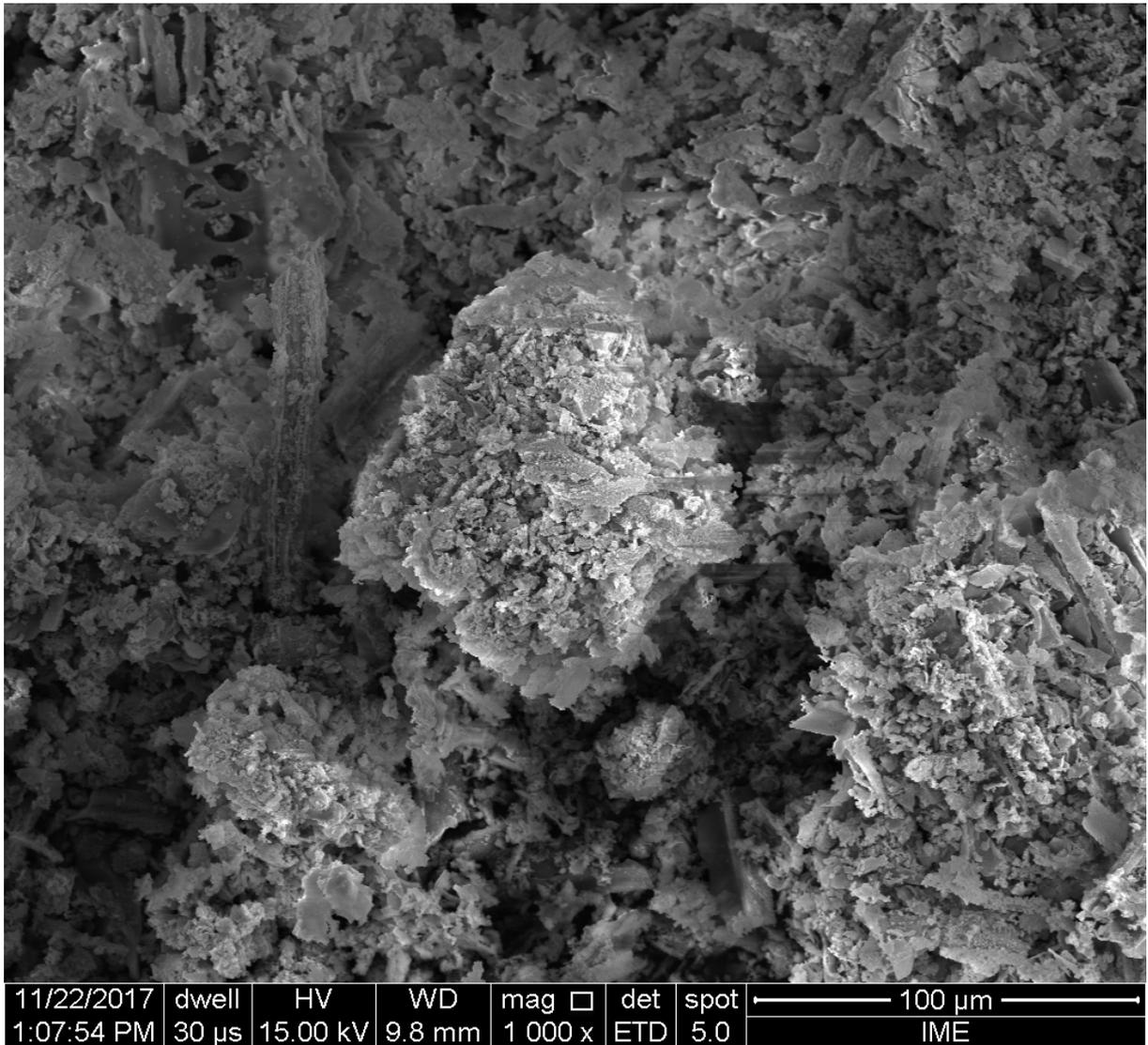


Figure S5: SEM of corn Stover after hydrothermal processing at 250 °C, 240 m, and biomass to-water ratio of 1:10, using a pilot scale stirred tank reactor of 5.0 gallon (Mag: 1000x).

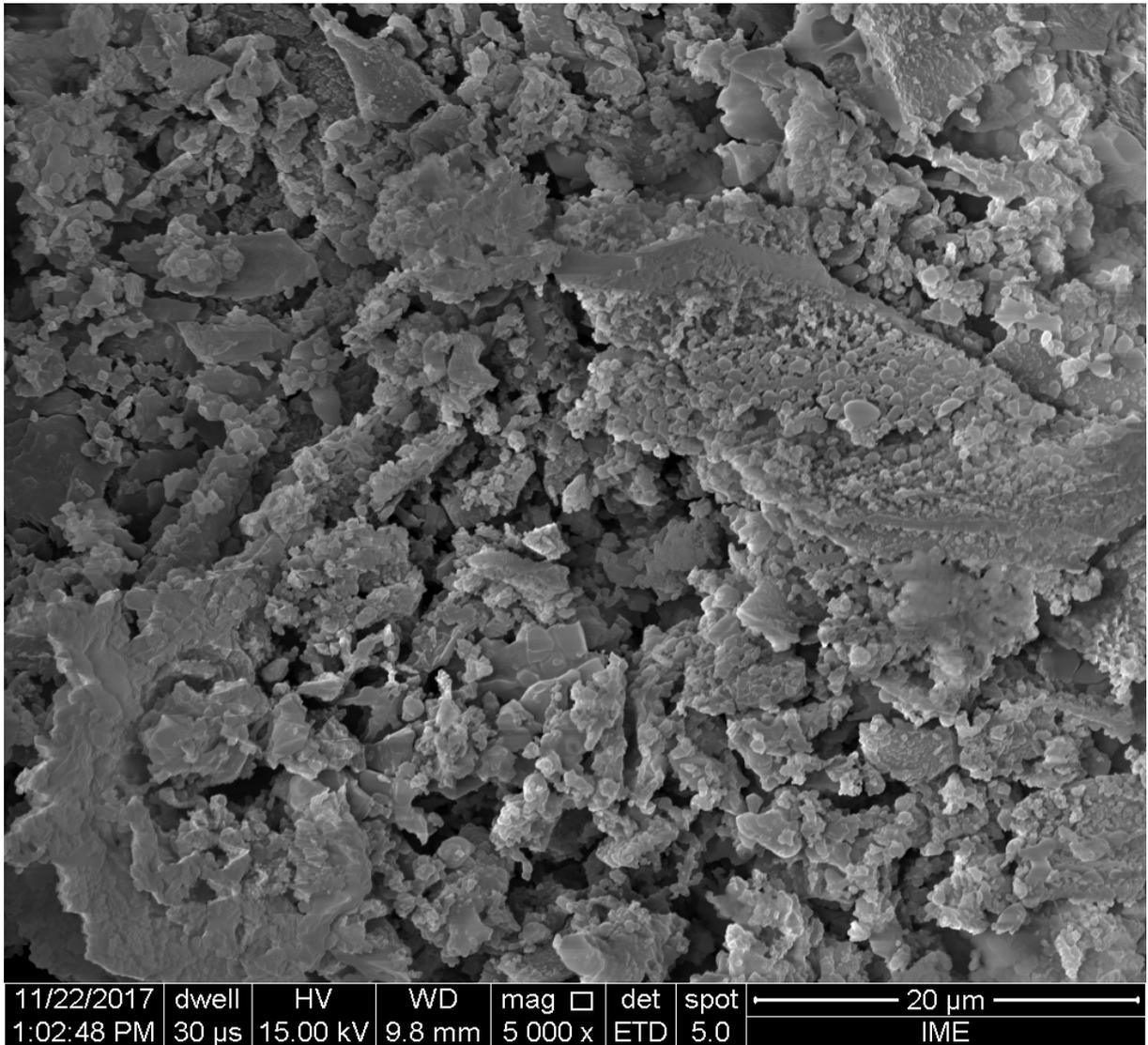


Figure S6: SEM of hydro-char obtained after hydrothermal processing of corn Stover at 250 °C (Mag: 5000x), 240 m, and biomass to-water ratio of 1:10, using a pilot scale stirred tank reactor of 5.0 gallon.

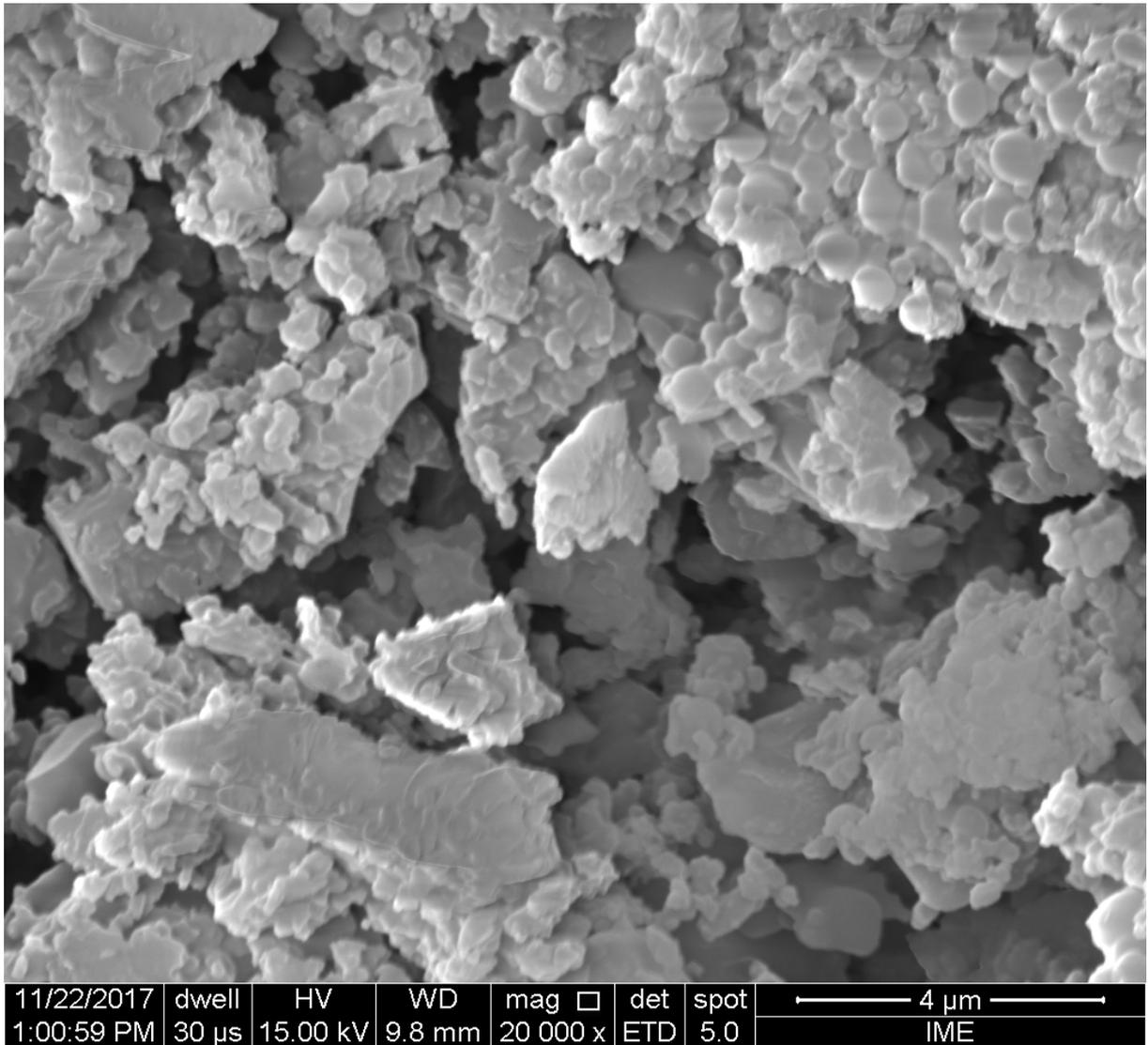


Figure S7: SEM of hydro-char obtained after hydrothermal processing of corn Stover at 250 °C (Mag: 20000x), 240 minutes, and biomass-to-H₂O ratio of 1:10, using a pilot scale stirred tank reactor of 5.0 gallon.

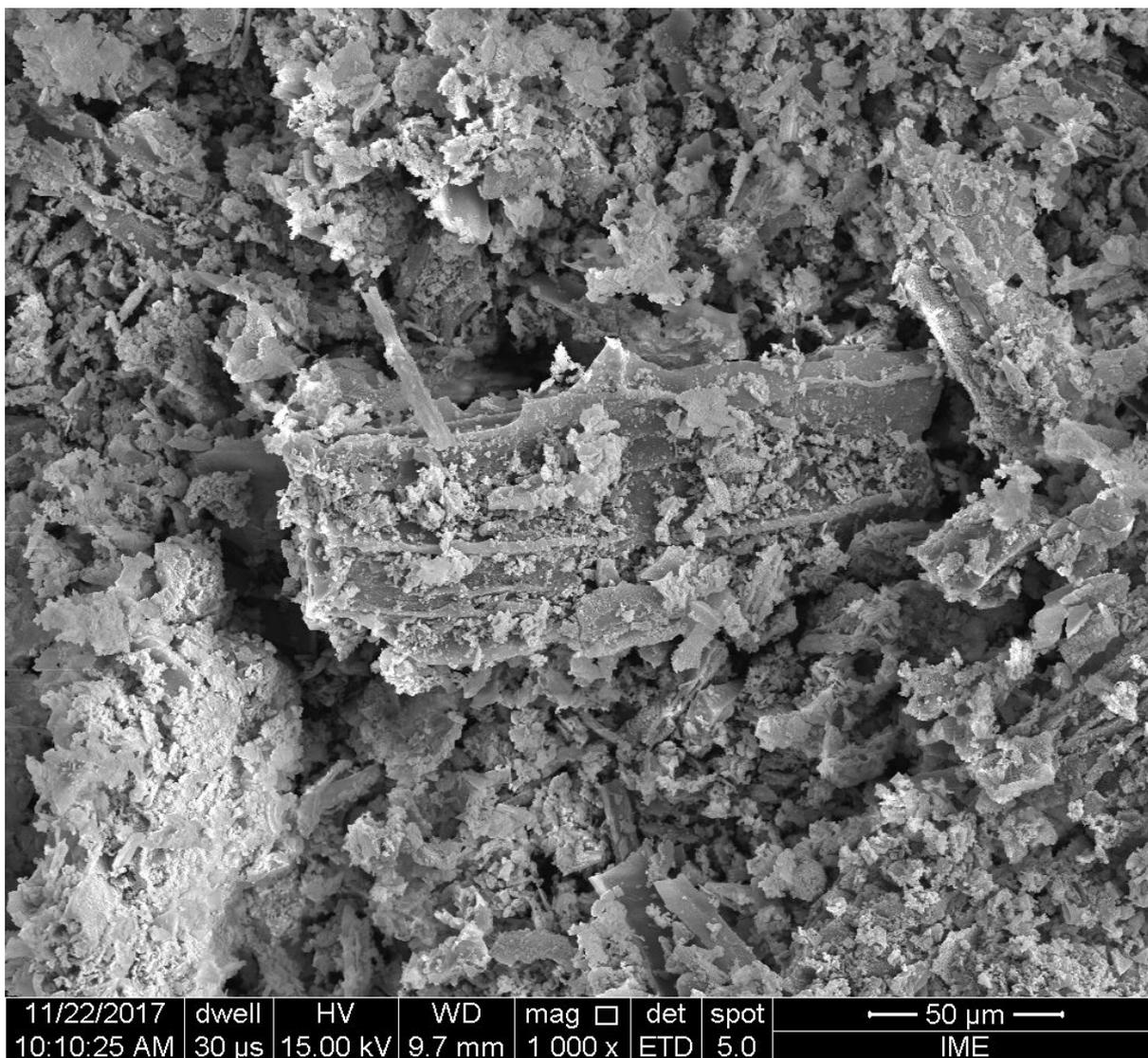


Figure S8: SEM of hydro-char obtained after hydrothermal processing of corn Stover at 250 °C (Mag: 1000x), 240 minutes, and biomass-to-H₂O ratio of 1:15, using a pilot scale stirred tank reactor of 5.0 gallon.

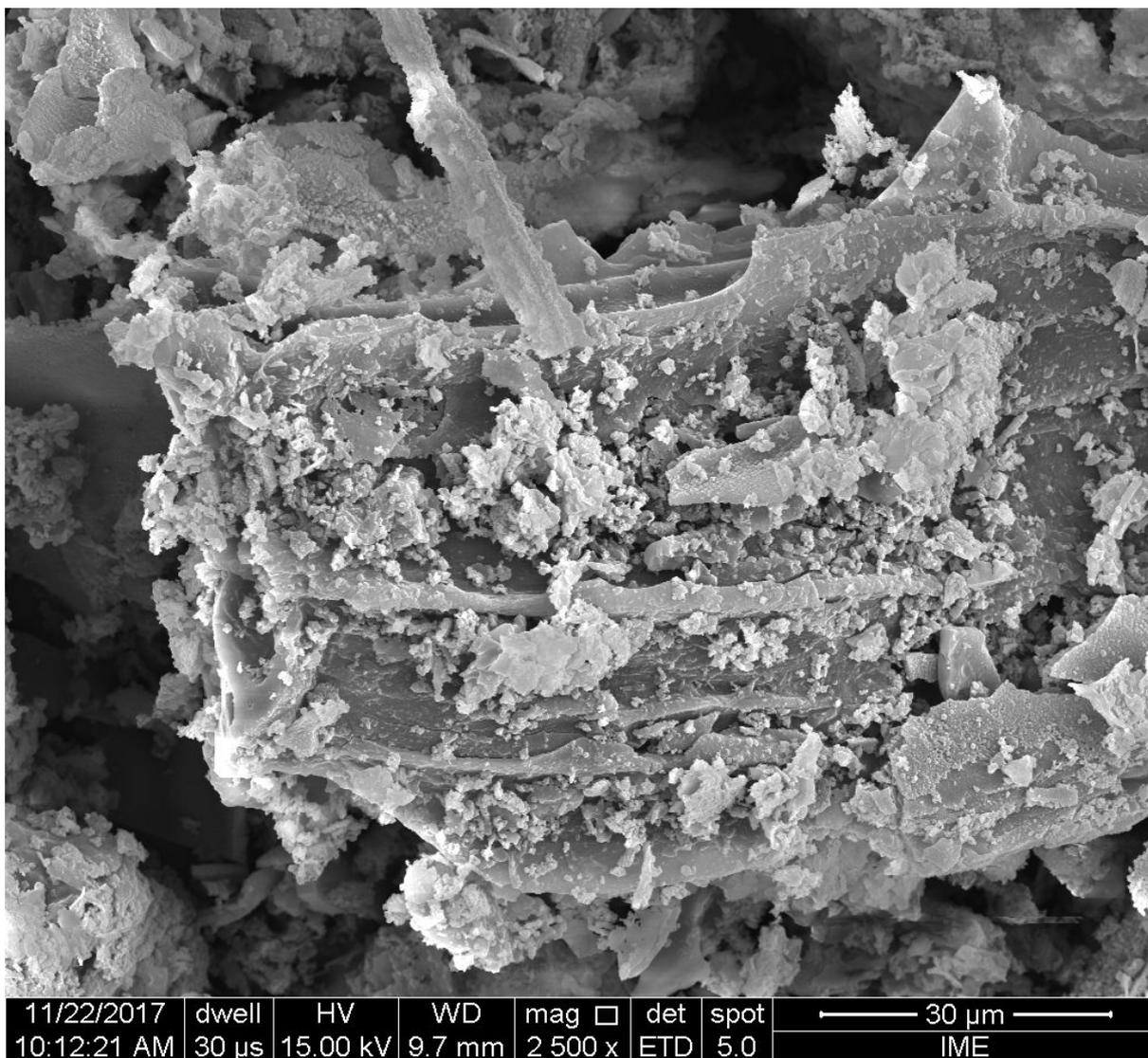


Figure S9: SEM of hydro-char obtained after hydrothermal processing of corn Stover at 250 °C (Mag: 2500x), 240 minutes, and biomass-to-H₂O ratio of 1:15, using a pilot scale stirred tank reactor of 5.0 gallon.

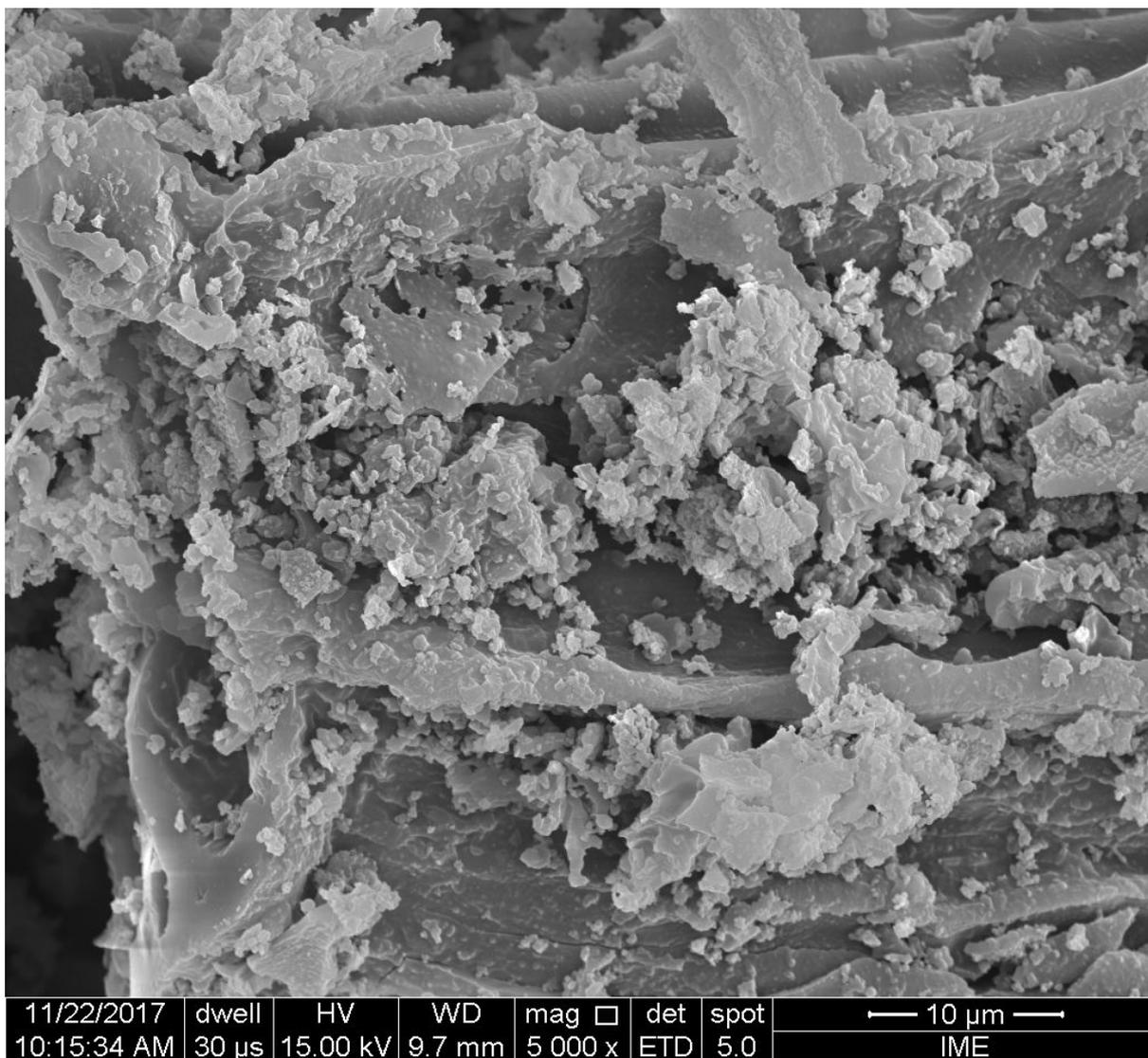


Figure S10: SEM of hydro-char obtained after hydrothermal processing of corn Stover at 250 °C (Mag: 5000x), 240 minutes, and biomass-to-H₂O ratio of 1:15, using a pilot scale stirred tank reactor of 5.0 gallon.

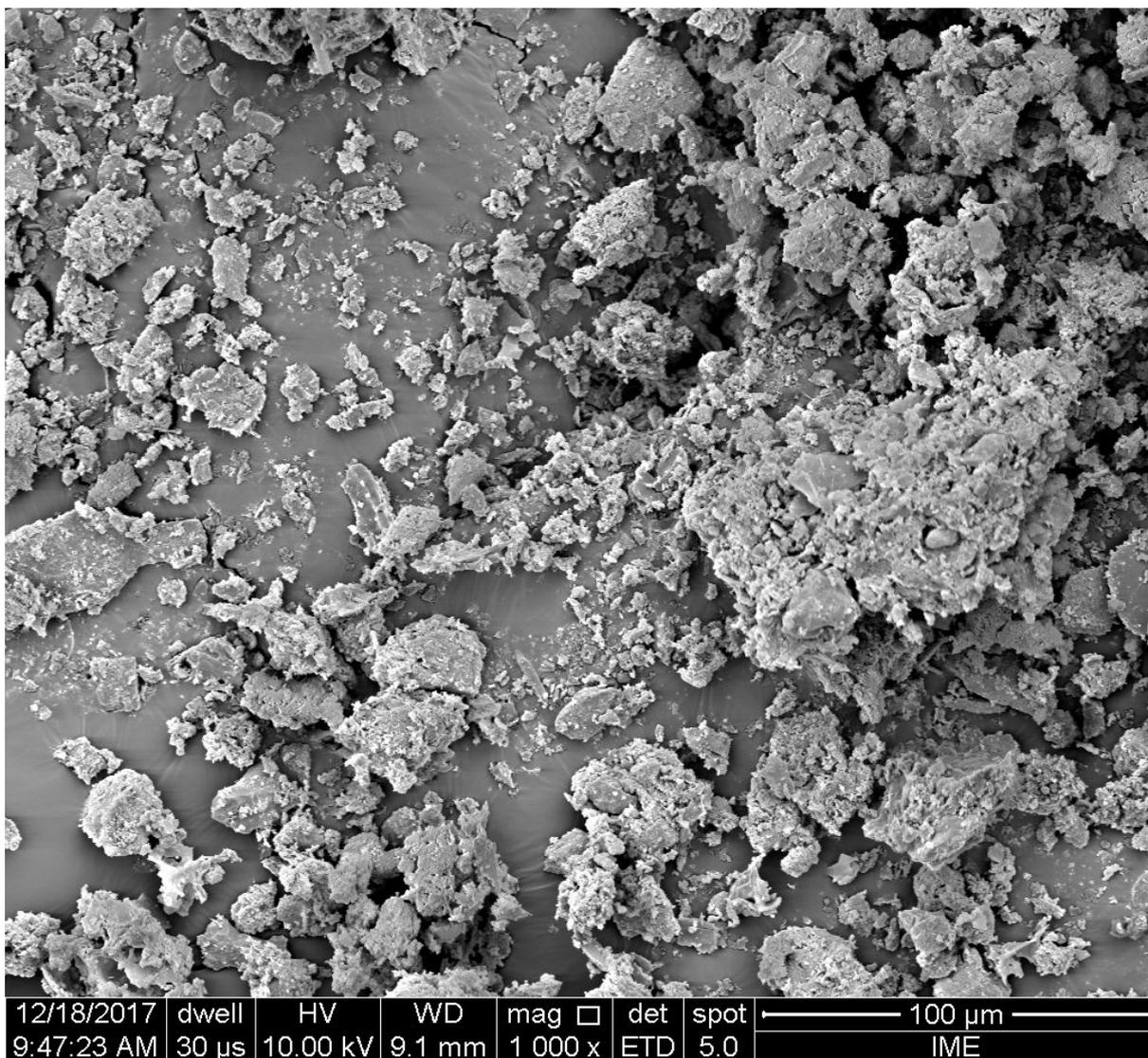


Figure S11: SEM of hydro-char obtained after hydrothermal processing of corn Stover at 250 °C (Mag: 1000x), 240 minutes, and biomass-to-water ratio of 1:20, using a pilot scale stirred tank reactor of 5.0 gallon.

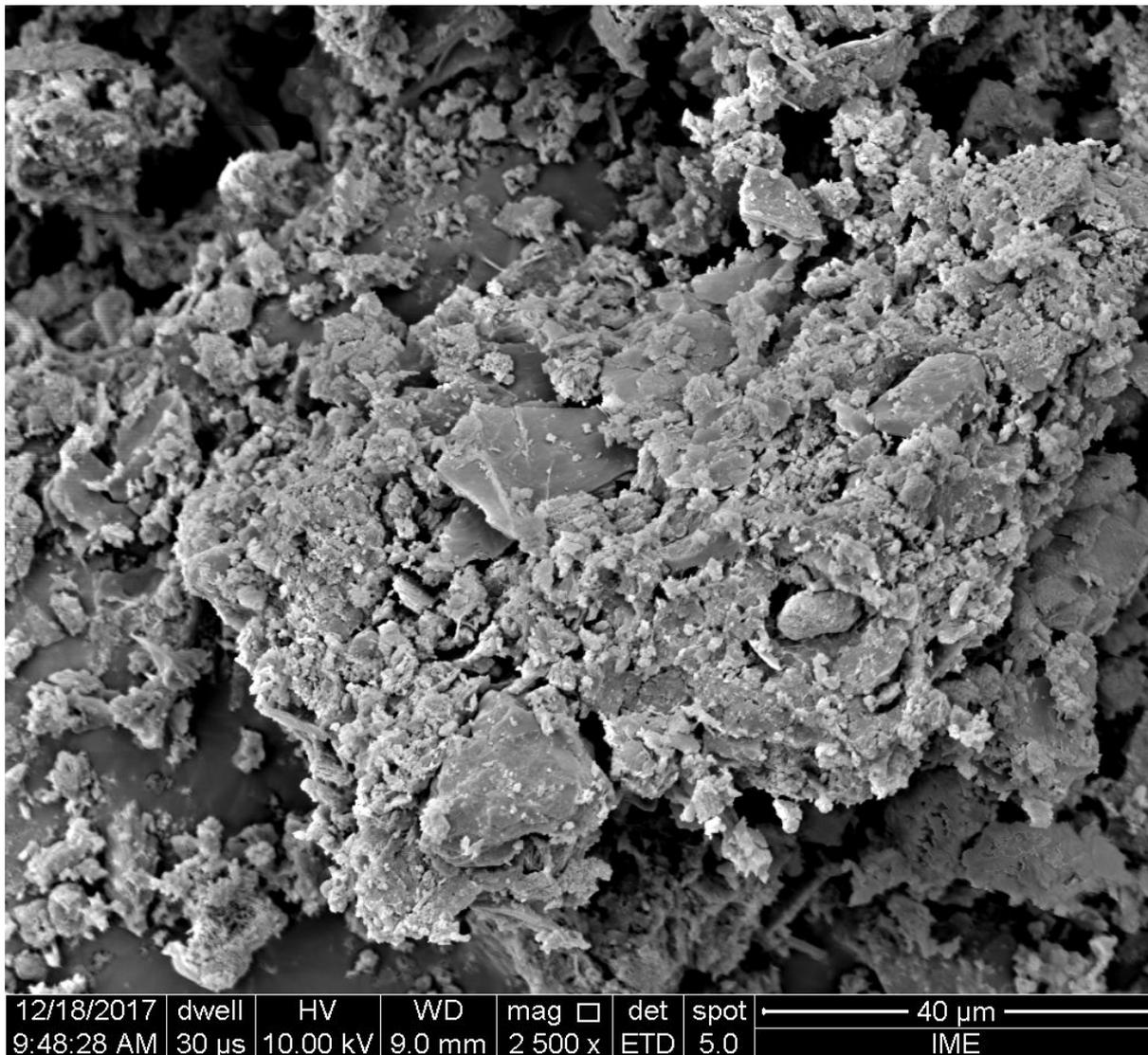


Figure S12: SEM of hydro-char obtained after hydrothermal processing of corn Stover at 250 °C (Mag: 2500x), 240 minutes, and biomass-to-water ratio of 1:20, using a pilot scale stirred tank reactor of 5.0 gallon.

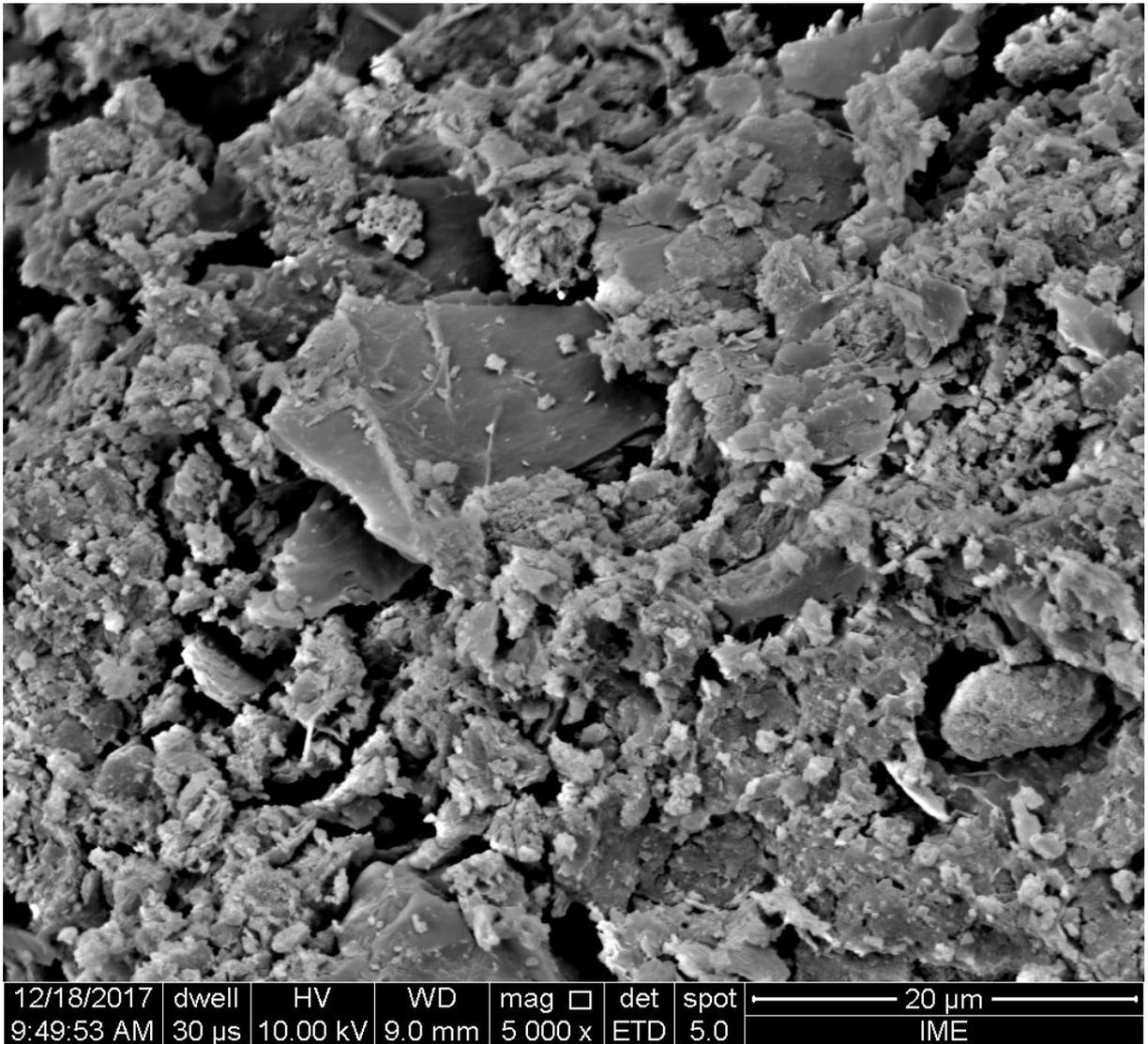


Figure S13: SEM of hydro-char obtained after hydrothermal processing of corn Stover at 250 °C (Mag: 5000x), 240 minutes, and biomass-to-water ratio of 1:20, using a pilot scale stirred tank reactor of 5.0 gallon.

REFERÊNCIAS

1. Maria Cristina Dias Paes, Flavia França Teixeira, Ileana Samara Martins. Composição Química da Palha de Milho com Qualidade para Artesanato. <https://www.alice.cnptia.embrapa.br/alice/bitstream/doc/491365/1/Composicaoquimica.pdf>
2. Shishir P. S. Chundawat, Balan Venkatesh, Bruce E. Dale. Effect of Particle Size Based Separation of Milled Corn Stover on AFEX Pretreatment and Enzymatic Digestibility. *Biotechnol. Bioeng.* 2007; 96: 219–231
3. Global Corn Production in 2021/2022 by Country. <https://www.statista.com/statistics/254292/global-corn-production-by-country/>
4. Salazar, R. F. S., Silva, G. L. P., Silva, M. L. C. P. Estudo da Composição da Palha de Milho Para Posterior Utilização Como Suporte na Preparação de Compósitos. VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 2005, UNICAMP. <https://docplayer.com.br/53288584-Estudo-da-composicao-da-palha-de-milho-para-posterior-utilizacao-como-suporte-na-preparacao-de-compositos.html>
5. N. T. Machado, D. A. R. de Castro, L. S. Queiroz, M. C. Santos, C. E. F. da Costa. Production and Characterization of Energy Materials with Adsorbent Properties by Hydrothermal Processing of Corn Stover with Subcritical H₂O. *Journal of Applied Solution Chemistry and Modeling*, Volume 5, N° 3, 117-130
6. N.T. Machado, D.A.R. de Castro, M.C. Santos, M.E. Araújo, U. Lüder, L. Herklotz, M. Werner, J. Mumme, T. Hoffmann. Process analysis of hydrothermal carbonization of corn Stover with subcritical H₂O. *The Journal of Supercritical Fluids* 136 (2018) 110–122
7. Maria Elizabeth Gemaque Costa, Fernanda Paula da Costa Assunção, Tiago Teribele, Lia Martins Pereira, Douglas Alberto Rocha de Castro, Marcelo Costa Santo, Carlos Emerson Ferreira da Costa, Maja Shultze, Thomas Hofmann, Nélio Teixeira Machado. Characterization of Bio-Adsorbents Produced by Hydrothermal Carbonization of Corn Stover: Application on

the Adsorption of Acetic Acid from Aqueous Solutions. *Energies* 2021, 14, 8154.

<https://doi.org/10.3390/en14238154>

8. Funke, A., Ziegler, F. Hydrothermal carbonization of biomass: a summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. *Biofuels, Bioprod. Biorefin.* 4 (2010), 160–177

9. Roland Becker, Ute Dorgerloh, Ellen Paulke, Jan Mumme, Irene Nehls. Hydrothermal Carbonization of Biomass: Major Organic Components of the Aqueous Phase. *Chem. Eng. Technol.* 2014, 37, No. 3, 511–518

10. J. A. Libra, K. S. Ro, C. Kammann, A. Funke, N. D. Berge, Y. Neubauer, M. M. Titirici, C. Fühner, O. Bens, J. Kern, K. H. Emmerich. Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. *Biofuels* 2011, 2 (1), 89–124

11. Ivo Oliveira, Dennis Blöhse, Hans-Günter Ramke. Hydrothermal carbonization of agricultural residues. *Bioresour. Technol.* 142 (2013) 138–146

12. M. Toufiq Reza, Benjamin Wirth, Ulf Lüder, Maja Werner. Behavior of selected hydrolyzed and dehydrated products during hydrothermal carbonization of biomass. *Bioresource Technology*, Volume 169, October 2014, 352–361

13. Zhengang Liu, Rajasekhar Balasubramanian. Upgrading of waste biomass by hydrothermal carbonization (HTC) and low temperature pyrolysis (LTP): A comparative evaluation. *Applied Energy* 114 (2014) 857–864

14. S. Kent Hoekman, Amber Broch, Curtis Robbins, Barbara Zielinska, Larry Felix. Hydrothermal carbonization (HTC) of selected woody and herbaceous biomass feedstocks. *Biomass Convers. Bioref.* 3 (2013) 113–126

15. Conceição de Maria Sales da Silva, Douglas Alberto Rocha de Castro, Marcelo Costa Santos, Hélio da Silva Almeida, Maja Schultze, Ulf Lüder, Thomas Hoffmann, Nélio Teixeira

Machado. Process Analysis of Main Organic Compounds Dissolved in Aqueous Phase by Hydrothermal Processing of Açai (*Euterpe oleracea*, Mart.) Seeds: Influence of Process Temperature, Biomass-to-Water Ratio, and Production Scales. *Energies* 2021, 14, 5608. <https://doi.org/10.3390/en14185608>

16. A.B. Fuertes, M. Camps Arbestain, M. Sevilla, J.A. Maciá-Agulló, S. Fiol, R. López, R.J. Smernik, W.P. Aitkenhead, F. Arce, F. Macias. Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by pyrolysis and hydrothermal carbonization of corn stover. *Aust. J. Soil Res.* 48 (7) (2010) 618–626

17. Ling-Ping Xiao, Zheng-Jun Shi, Feng Xu, Run-Cang Sun. Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass. *Bioresour. Technol.* 18 (2012) 619–623

18. Mohammad Toufiqur Reza. Upgrading Biomass by Hydrothermal and Chemical Conditioning. PhD Thesis, University of Nevada, Reno, May, 2013. https://www.researchgate.net/publication/245455351_Upgrading_Biomass_by_Hydrothermal_and_Chemical_Conditioning

19. M. Toufiq Reza, Joan G. Lynam, M. Helal Uddin, Charles J. Coronella. Hydrothermal carbonization: fate of inorganics. *Biomass Bioenergy* 49 (2013) 86–94

20. Kang, K.; Sonil, N.; Guotao, S.; Ling, Q.; Yongqing, G.; Tianle, Z.; Mingqiang, Z.; Runcang, S. Microwave assisted hydro-thermal carbonization of corn stalk for solid biofuel production: Optimization of process parameters and characterization of hydrochar. *Energy* 2019, 186, 115–125, doi:10.1016/j.energy.

21. Ibrahim Shaba Mohammed, Risu NA, Keisuke Kushima, Naoto Shimizu. Investigating the Effect of Processing Parameters on the Products of Hydrothermal Carbonization of Corn Stover. *Sustainability* 2020, 12, 5100, doi: 10.3390/su12125100

22. Sandeep Kumar, Urvi Kothari, Lingzhao Kong, Y.Y. Lee, Ram B. Gupta. Hydrothermal pretreatment of switchgrass and corn stover for production of ethanol and carbon microspheres. *Biomass and Bioenergy* 35 (2011) 956-968
23. Nathan Mosier, Richard Hendrickson, Nancy Ho, Miroslav Sedlak, Michael R. Ladisch. Optimization of pH controlled liquid hot water pretreatment of corn stover. *Bioresource Technology* 96 (2005) 1986–1993
24. Ying Zhang, Qun Jiang, Weiling Xie, Yifan Wang, Jiaming Kang. Effects of temperature, time and acidity of hydrothermal carbonization on the hydrochar properties and nitrogen recovery from corn stover. *Biomass and Bioenergy* 122 (2019) 175–182
25. Md Tahmid Islam, Nepu Saha, Sergio Hernandez, Jordan Klinger and M. Toufiq Reza. Integration of Air Classification and Hydrothermal Carbonization to Enhance Energy Recovery of Corn Stover. *Energies* 2021, 14, 1397. <https://doi.org/10.3390/en14051397>
26. Ren Tu, Yan Sun, Yujian Wu, Xudong Fan, Jiamin Wang, Shuchao Cheng, Zhiwen Jia, Enchen Jiang and Xiwei Xu. Improvement of corn stover fuel properties via hydrothermal carbonization combined with surfactant. *Biotechnol Biofuels* (2019) 12:249 <https://doi.org/10.1186/s13068-019-1581-x>
27. Feng Shen, Yu Wang, Luyang Li, Keqiang Zhang, Richard L. Smith, Xinhua Q. Porous carbonaceous materials from hydro-thermal carbonization and KOH activation of corn stover for highly efficient CO₂ capture. *Chemical Engineering Communications* 205 (2018), Issue 4, 423-431
28. Li, L.; Flora, J.R.; Caicedo, J.M.; Berge, N.D. Investigating the role of feedstock properties and process conditions on products formed during the hydrothermal carbonization of organics using regression techniques. *Bioresour. Technol.* 2015, 187, 263–274
29. Hoekman, S.K.; Broch, A.; Robbins, C. Hydrothermal Carbonization (HTC) of Lignocellulosic Biomass. *Energy Fuels* 2011, 25, 1802–1810

30. Becker, R.; Dorgerloh, U.; Helmig, M.; Mumme, J.; Diakité, M.; Nehls, I. Hydrothermally carbonized plant materials: Patterns of volatile organic compounds detected by gas chromatography. *Bioresour. Technol.* 2013, 130, 621–628
31. Poerschmann, J.; Weiner, B.; Koehler, R.; Kopinke, F.D. Hydrothermal Carbonization of Glucose, Fructose, and Xylose Identification of Organic Products with Medium Molecular Masses. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2017, 5, 6420–6428
32. Agnieszka Urbanowska, Małgorzata Kabsch-Korbutowicz, Mateusz Wnukowski, Przemysław Seruga, Marcin Baranowski, Halina Pawlak-Kruczek, Monika Serafin-Tkaczuk, Krystian Krochmalny and Lukasz Niedzwiecki. Treatment of Liquid By-Products of Hydrothermal Carbonization (HTC) of Agricultural Digestate Using Membrane Separation. *Energies* 2020, 13, 262; doi:10.3390/en13010262
33. M. Toufiq Reza, Wolfgang Becker, Kerstin Sachsenheimer, Jan Mumme. Hydrothermal carbonization (HTC): Near infrared spectroscopy and partial least-squares regression for determination of selective components in HTC solid and liquid products derived from maize silage. *Bioresource Technology* 161 (2014) 91–101
34. Pablo J. Arauzo, Maciej P. Olszewski and Andrea Kruse. Hydrothermal Carbonization Brewer's Spent Grains with the Focus on Improving the Degradation of the Feedstock. *Energies* 2018, 11, 3226; doi:10.3390/en11113226
35. P.J. Arauzo, L. Du, M.P. Olszewski, M.F. Meza Zavala, M.J. Alhnidi, A. Kruse. Effect of protein during hydrothermal carbonization of brewer's spent grain. *Bioresource Technology* 293 (2019) 122117
36. Herlian Eriska Putra, Enri Damanhuri, Kania Dewi, Ari Darmawan Pasek. Production of Coal-Like Solid Fuel from *Albizia Chinensis* Sawdust via Wet Torrefaction Process. *Journal of Ecological Engineering* 2020, 21(6), 183-190

37. M. Toufiq Reza, Wei Yan, M. Helal Uddin, Joan G. Lynam, S. Kent Hoekman, Charles J. Coronella, Victor R. Vásquez. Reaction kinetics of hydrothermal carbonization of loblolly pine. *Bioresource Technology* 139 (2013) 161–169
38. E. Danso-Boateng, R.G. Holdich, G. Shama, A.D. Wheatley, M. Sohail, S.J. Martin. Kinetics of faecal biomass hydrothermal carbonization for hydrochar production. *Applied Energy* 111 (2013) 351–357
39. A. Alvarez-Murillo, E. Sabio, B. Ledesma, S. Roman, C.M. Gonzalez-García. Generation of biofuel from hydrothermal carbonization of cellulose. Kinetics modelling. *Energy* 94 (2016) 600-608
40. Herlian Eriska Putra, Djaenudin, Enri Damanhuri, Kania Dewi, Ari Darmawan Pasek. Hydrothermal Carbonization Kinetics of Lignocellulosic Municipal Solid Waste. *Journal of Ecological Engineering* 2021, 22(3), 188–198
41. Fengjun Yin, Hongzhen Chen, Guihua Xu, Guangwei Wang, Yuanjian Xu. A detailed kinetic model for the hydrothermal decomposition process of sewage sludge. *Bioresource Technology* 198 (2015) 351–357
42. Shuqing Guo, Xiangyuan Dong, Tingting Wu, Caixia Zhu. Influence of reaction conditions and feedstock on hydrochar properties. *Energy Conversion and Management* 123 (2016) 95–103
43. Ying Gao, Xianhua Wang, Jun Wang, Xiangpeng Li, Jianjun Cheng, Haiping Yang, Hanping Chen. Effect of residence time on chemical and structural properties of hydro-char obtained by hydrothermal carbonization of water hyacinth. *Energy* 58 (2013) 376-383
44. Mushtaq Ahmad Rather, N.S. Khan, Rajat Gupta. Hydrothermal carbonization of macrophyte *Potamogeton lucens* for solid biofuel: Production of solid biofuel from macrophyte *Potamogeton lucens*. *Engineering Science and Technology, an Inter-national Journal* 20 (2017) 168–174

45. Herlian Eriska Putra, Kania Dewi, Enri Damanhuri, Ari Darmawan Pasek. Conversion of organic fraction of municipal solid waste into solid fuel via hydrothermal carbonization. *International Journal of Engineering & Technology*, 7 (4) (2018) 4030-4034
46. M. A. Rather, N. S. Khan, R. Gupta. Catalytic hydrothermal carbonization of invasive macrophyte Hornwort (*Ceratophyllum demersum*) for production of hydrochar: a potential biofuel. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* (2017) 14:1243–1252
47. Zebin Cao, Dennis Jung, Maciej P. Olszewski, Pablo J. Arauzo, Andrea Kruse. Hydrothermal carbonization of biogas digestate: Effect of digestate origin and process conditions. *Waste Management* 100 (2019) 138–150
48. Steven M. Heilmann, Lindsey R. Jader, Michael J. Sadowsky, Frederick J. Schendel, Marc G. von Keitz, Kenneth J. Valentas. Hydrothermal carbonization of distiller's grains. *Biomass and bioenergy* 35 (2011) 2526-2533
49. Mikko Mäkelä, Verónica Benavente, Andrés Fullana. Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass: Effect of process conditions on hydrochar properties. *Applied Energy* 155 (2015) 576–584
50. Ke Wu, Xin Zhang, Qiaoxia Yuan. Effects of process parameters on the distribution characteristics of inorganic nutrients from hydrothermal carbonization of cattle manure. *Journal of Environmental Management* 209 (2018) 328-335
51. Asli Toptas Tag, Gozde Duman, Jale Yanik. Influences of feedstock type and process variables on hydrochar properties. *Bioresource Technology* 250 (2018) 337–344
52. Herlian Eriska Putra, Enri Damanhuri, Kania Dewi and Ari Darmawan Pasek. Hydrothermal carbonization of biomass waste under low temperature condition. *MATEC Web of Conferences* 154, 01025 (2018), <https://doi.org/10.1051/mateconf/201815401025>

53. Xiaowei Lu, Perry J. Pellechia, Joseph R.V. Flora, Nicole D. Berge. Influence of reaction time and temperature on product formation and characteristics associated with the hydrothermal carbonization of cellulose. *Bioresource Technology* 138 (2013) 180–190
54. Chao He, Apostolos Giannis, Jing-Yuan Wang. Conversion of sewage sludge to clean solid fuel using hydrothermal carbonization: Hydrochar fuel characteristics and combustion behavior. *Applied Energy* 111 (2013) 257–266
55. Lei Zhang, Shanshan Liu, Baobin Wang, Qiang Wang, Guihua Yang, Jiachuan Chen. Effect of Residence Time on Hydro-thermal Carbonization of Corn Cob Residual. *BioResouces* 10(3), 3979-3986
56. Verónica Benavente, Emilio Calabuig, Andres Fullana. Upgrading of moist agro-industrial wastes by hydrothermal carbonization. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 113 (2015) 89–98
57. Harpreet Singh Kambo, Animesh Dutta. Comparative evaluation of torrefaction and hydrothermal carbonization of ligno-cellulosic biomass for the production of solid biofuel. *Energy Conversion and Management* 105 (2015) 746–755
58. Xiaowei Lu, Nicole D. Berge. Influence of feedstock chemical composition on product formation and characteristics derived from the hydrothermal carbonization of mixed feedstocks. *Bioresource Technology* 166 (2014) 120–131
59. Xiaowei Lu, Joseph R.V. Flora, Nicole D. Berge. Influence of process water quality on hydrothermal carbonization of cellulose. *Bioresource Technology* 154 (2014) 229–239
60. Mehmet Pala, Ismail Cem Kantarli, Hasan Baha Buyukisik, Jale Yanik. Hydrothermal carbonization and torrefaction of grape pomace: A comparative evaluation. *Bioresource Technology* 161 (2014) 255–262

61. Maciej Sliz, Małgorzata Wilk. A comprehensive investigation of hydrothermal carbonization: Energy potential of hydro-char derived from Virginia mallow. *Renewable Energy* 156 (2020) 942-950
62. E. Sabio, A. Álvarez-Murillo, S. Román, B. Ledesma. Conversion of tomato-peel waste into solid fuel by hydrothermal carbonization: Influence of the processing variables. *Waste Management* 47 (2016) 122–132
63. Xiuzheng Zhuang, Hao Zhan, Yanpei Song, Chao He, Yanqin Huang, Xiuli Yin, Chuangzhi Wu. Insights into the evolution of chemical structures in lignocellulose and nonlignocellulose biowastes during hydrothermal carbonization (HTC). *Fuel* 236 (2019) 960–974
64. Shuqing Guo, Xiangyuan Dong, Tingting Wu, Fengjuan Shi, Caixia Zhu. Characteristic evolution of hydrochar from hydro-thermal carbonization of corn stalk. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 116 (2015) 1–9
65. Tengfei Wang, Yunbo Zhai, Yun Zhu, Caiting Li, Guangming Zeng. A review of the hydrothermal carbonization of biomass waste for hydrochar formation: Process conditions, fundamentals, and physicochemical properties. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 90 (2018) 223–247
66. Akshay Jain, Rajasekhar Balasubramanian, M.P. Srinivasan. Hydrothermal conversion of biomass waste to activated carbon with high porosity: A review. *Chemical Engineering Journal* 283 (2016) 789–805
67. Silvia Román, Judy Libra, Nicole Berge, Eduardo Sabio, Kyoung Ro, Liang Li, Beatriz Ledesma, Andrés Álvarez and Sunyoung Bae. Hydrothermal Carbonization: Modeling, Final Properties Design and Applications: A Review. *Energies* 2018, 11, 216; doi:10.3390/en11010216

68. Manfredi Picciotto Maniscalco, Maurizio Volpe and Antonio Messineo. Hydrothermal Carbonization as a Valuable Tool for Energy and Environmental Applications: A Review. *Energies* 2020, 13, 4098; doi:10.3390/en13164098
69. Sabzoi Nizamuddin, N.M. Mubarak, Manoj Tiripathi, N.S. Jayakumar, J.N. Sahu, P. Ganesan. Chemical, dielectric and structural characterization of optimized hydrochar produced from hydrothermal carbonization of palm shell. *Fuel* 163 (2016) 88–97
70. Stirred Reactors and Pressure Vessels. Parr Instrument Company. Bulletin 4500. Volume 15. Chapter 2. Disponível em: <https://www.parrinst.com>
71. Möller M, Nilges P, Harnisch F, Schröder U. Subcritical water as reaction environment. Fundamentals of hydrothermal biomass transformation. *ChemSusChem.*, 2011 May 23;4(5):566-79
72. Öztürk İ, Irmak S, Hesenov A, Erbatur O. Hydrolysis of kenaf (*Hibiscus cannabinus* L.) stems by catalytical thermal treatment in subcritical water. *Biomass Bioenergy.* 2010; 34: 1578–1585
73. Andrew A. Peterson, Frédéric Vogel, Russell P. Lachance, Morgan Fróling, Michael J. Antal Jr, Jefferson W. Tester, Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: a review of sub- and supercritical water technologies, *Energy Environ. Sci.* 1 (2008) 32–65
74. G. Brunner, *Hydrothermal and Supercritical Water Processes*, 1st edition, Elsevier, Amsterdam, 978-0-444-59413-6, 2014
75. *Gas Extraction: An Introduction to Fundamentals of Supercritical Fluids and the Application to Separation Processes.* G. Brunner, Darmstadt, Steinkopff, New York, Springer, 1994 (Topics in Physical Chemistry, Vol. 4)
76. P. F. McMillan, H. E Stanley. Going supercritical. *Nature Phys.* 6 (2010) 479-480

77. S. Deguchi, N. Ifuku. Bottom-up formation of dodecane-in-water nanoemulsions from hydrothermal homogeneous solutions. *Angewandte Chemie*, 125 (2013) 6537-6540
78. G. Brunner. Near critical, supercritical water. Part I. Hydrolytic and hydrothermal processes. *J. Supercrit. Fluids* 47 (2009) 373-381
79. G. Brunner. Near, supercritical water. Part II. Oxidative processes. *J. Supercrit. Fluids* 47 (2009) 382-390
80. Yang B, Wyman C. E. Effect of xylan and lignin removal by batch and flowthrough pretreatment on the enzymatic digestibility of corn stover cellulose. *Biotechnol Bioeng* 2004; 86(1), 88–98
81. Z. Liu, F. S. Zhang, J. Wu. Characterization and application of chars produced from pinewood pyrolysis and hydrothermal treatment. *Fuel* 2010, 89 (2), 510–514
82. Xiao L. P, Shi Z. J, Xu F, Sun R. C. Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass. *Bioresour Technol* 2012; 118: 619–623
83. Hoskinson R. L, Karlen D. L, Birrell S. J, Radtke C. W, Wilhelm W. W. Engineering, nutrient removal, and feedstock conversion evaluations of four corn stover harvest scenarios. *Biomass Bioenergy* 2007; 31:126–136
84. Michael T. Timko; Ahmed F.Ghoniem; William H.Green. Upgrading and desulfurization of heavy oils by supercritical water. *J. Supercritic. Fluids* 96 (2015) 114-123
85. Florentina Maxim; Cristian Contescu; Pierre Boillat; Konstantinos Karalis; Andrea Testino; Christian Ludwig. Visualization of supercritical water pseudo-boiling at Widom line crossover. *Nat Commun* 10, 4114 (2019). <https://doi.org/10.1038/s41467-019-12117-5>
86. M. A. Anisimov, J. V. Sengers, J. M. H. Levelt Sengers. Near-critical behavior of aqueous systems. In Editors. D. A. Palmer, R. Fernández-Prini and A. H. Harvey (Elsevier, Amsterdam, 2004), 29-71

87. Shuzhong Wang, Donghai Xu, Yang Guo, Xingying Tang, Yuzhen Wang, Jie Zhang, Honghe Ma, Lili Qian, Yanhui Li. Introduction. In: Supercritical Water Processing Technologies for Environment, Energy and Nanomaterial Applications. Springer, Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-13-9326-6_1
88. Xianjun Xing, Fangyu Fan, Suwei Shi, Yongqiang Xing, Yongling Li, Xuefei Zhang, Jing Yang. Fuel Properties and Combustion Kinetics of Hydrochar Prepared by Hydrothermal Carbonization of Corn Straw. *BioResources* 11(4), 9190-9204 (2016)
89. Eva Perlt; Michael von Domaros; Barbara Kirchner; Ralf Ludwig; Frank Weinhold. Predicting the Ionic Product of Water. *Sci Rep* 7, 10244 (2017) doi:10.1038/s41598-017-10156-w
90. María M. Adeva-Andany; Natalia Carneiro-Freire; Cristóbal Donapetry-García; Eva Rañal-Muñño; Yosua López-Pereiro. The Importance of the Ionic Product for Water to Understand the Physiology of the Acid-Base Balance in Humans. *BioMed Research International*, Volume 2014, Article ID 695281, 1-16, <http://dx.doi.org/10.1155/2014/695281>
91. G. Brunner. *Supercritical Fluid Science and Technology*. Volume 5, 2014, 1-7, <http://doi.org/10.1016/B978-0-444-59413-6.00001-7>
92. Onursal Yakaboylu; John Harinck; K. G. Smit; Wiebren De Jong. Supercritical Water Gasification of Biomass: A Literature and Technology Overview. *Energies* 2015, 8(2), 859-894; <https://doi.org/10.3390/en8020859>
93. Han, L.; Sun, H.; Ro, K.S.; Sun, K.; Libra, J.A.; Xing, B. Removal of antimony (III) and cadmium (II) from aqueous solution using animal manure-derived hydrochars and pyrochars. *Bioresour. Technol.* 2017, 234, 77–85
94. Mota SAP, Mâncio AA, Lhamas DEL, Abreu DH, Silva MS, Santos WG, Castro DAR, Oliveira RM, Araújo ME, Borges LEP, Machado NT. Production of green diesel by thermal

catalytic cracking of crude palm oil (*Elaeis guineensis* Jacq) in a pilot plant. *J Anal Appl Pyrolysis* 2014; 110: 1-11. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2014.06.011>

95. Almeida H. S, Corrêa O. A, Eid J. G, Ribeiro H. J, Castro D. A. R, Pereira M. S, Pereira L. M, Mâncio A. A, Santos M. C, Souza J. A. S, Borges L. E. P, Mendonça N. M, Machado N. T. Production of Biofuels by Thermal Catalytic Cracking of Scum from Grease Traps in Pilot Scale. *J Anal Appl Pyrolysis Journal* 2016; 118: 20-33. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2015.12.019>

96. Sebastian Storck; Helmut Bretinger; Wilhelm F. Maier. Characterization of micro and mesoporous solids by physisorption methods and pore-size analysis, *Appl. Catal. A: Gen.* 174 (1998) 137–146

97. Arora, K.; Licht, M.; Leibold, K. Industrial Corn Stover Harvest. Iowa State University Extension and Outreach. 2014. Disponível em: <https://store.extension.iastate.edu/product/Industrial-Corn-Stover-Harvest>

98. Harpreet Singh Kambo, Animesh Dutta. A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 45 (2015) 359–378

99. Peterson, A. A.; Vogel, F.; Lachance, R. P.; Fröling, M.; Antal Jr., M. J.; Tester, J. W. Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: A review of sub and supercritical water technologies. *Energy Environ. Sci.*, 2008,1, 32-65

100. Koundinya, Vikram. Corn Stover. AgMRC Agricultural Marketing Resource Center. 2022. Disponível em: <https://www.agmrc.org/commodities-products/biomass/corn-stover>

101. Alves, Darline Albuquerque de Holanda. Avaliação do potencial energético de resíduos de produção agrícola provenientes do beneficiamento da mandioca e do milho. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Maceió, 2014

102. Souza, E. F. F. S.; Souza, E. F. S.; Silva, L. D. B.; Resende, C. G. F.; Nascentes, A. L. Avaliação da capacidade adsorptiva do sabugo de milho triturado. *Braz. J. Anim. Environ. Res.*, Curitiba, v. 2, n. 4, p.1174-1190, jul./set. 2019
103. H E Putra, E Damanhuri, K Dewi, A D Pasek. Hydrothermal treatment of municipal solid waste into coallike fuel. *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science* 483 (2020) 012021 doi:10.1088/1755-1315/483/1/012021
104. G. Brunner. *Supercritical fluids as solvents and reaction media*. 1st. ed. - Amsterdam: Elsevier, 2004
105. Cmglee. Wikipédia.org. Acesso em 13 de março de 2023. Disponível em: https://pt.wikipedia.org/wiki/Ponto_triplo
106. Sittisun, P.; Tippayawong, N.; Wattanasiriwech, D. Thermal Degradation Characteristics and Kinetics of Oxy Combustion of Corn Residues. *Advances in Materials Science and Engineering*. Vol. 2015, Article ID 304395, 8 pages. <http://dx.doi.org/10.1155/2015/304395>
107. Xinhua Qi, Yu Wang and Feng Shen. Porous carbons from hydrothermal carbonization of corn stover for highly efficient CO₂ capture. *Advances in Engineering Research*, volume 129. 6th International Conference on Energy, Environment and Sustainable Development (ICEESD 2017)

ANEXO A

O Anexo A apresenta as análises termogravimétricas (TG/DTG) [106] e a microscopia eletrônica de varredura (MEV) [16, 107] da palha de milho *in natura*.

A1. TG/DTG da palha de milho [106]

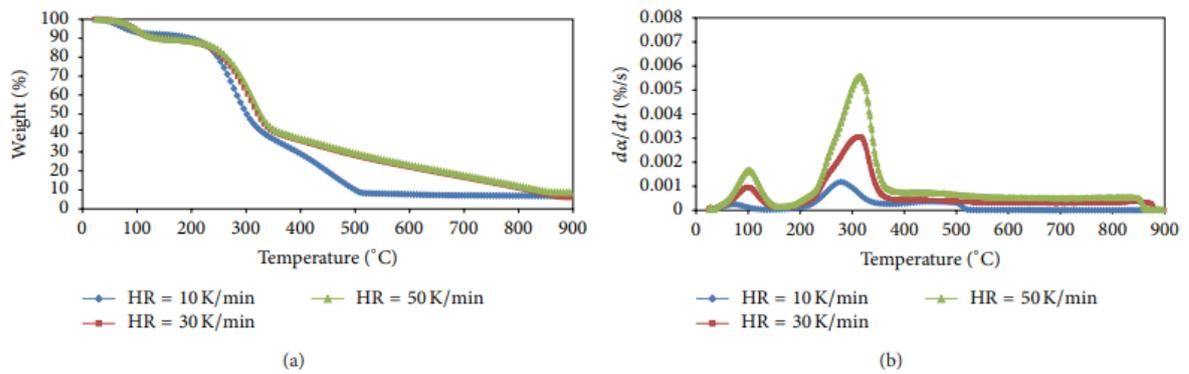


Figura A1: Análise termogravimétrica TG (a) e DTG (b) da palha de milho

A2. MEV da palha de milho [16, 107]

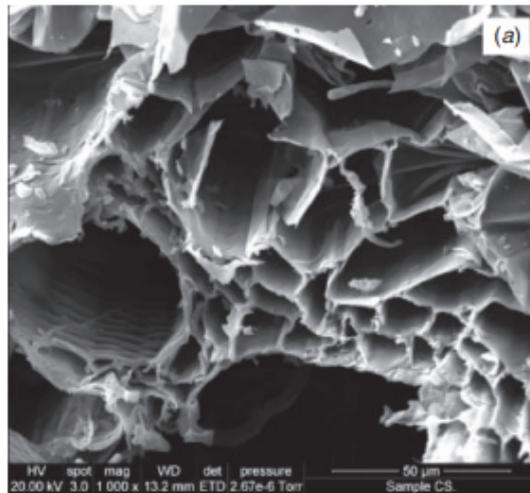


Figura A2: MEV da palha de milho [16]

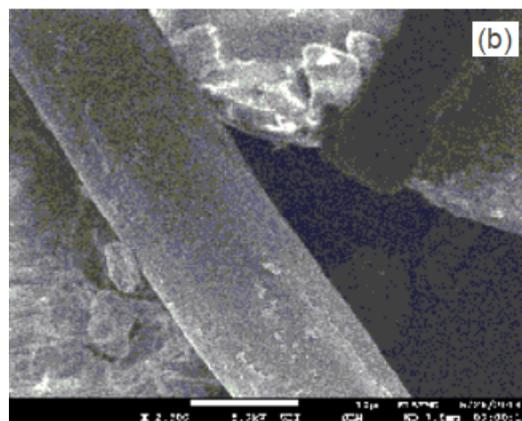


Figura A3: MEV da palha de milho [107]