



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ-UFPA

INSTITUTO DE TECNOLOGIA

PROGRAMA DE DOUTORADO EM ENGENHARIA DE RECURSOS

NATURAIS DA AMAZÔNIA

Caracterização morfológica, cristalina e textural de bio-adsorventes produzidos via processamento hidrotérmico de resíduos de palha de milho com H₂O sub-crítica: Aplicação na adsorção de ácido acético

Prof^a.M.Sc.Maria Elizabeth Gemaque Costa

Belém

2021

Prof^a.M.Sc. Maria Elizabeth Gemaque Costa

Caracterização morfológica, cristalina e textural de bio-adsorventes produzidos via processamento hidrotérmico de resíduos de palha de milho com H₂O sub-crítica: Aplicação na adsorção de ácido acético

Tese de Doutorado submetida ao Programa de Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, PRODERNA/UFPA, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Doutor em Engenharia de Recursos Naturais.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Douglas Alberto de Castro Rocha
(CEULM/AM – Coorientador)

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

Prof. Dr. José Antônio da Silva Souza
(PRODERNA/ITEC/UFPA – Membro Interno)

Prof. Dr. Armando Brito Chermont
(ICS/UFPA – Membro Externo)

Prof. Dr. Helder Antônio Rebelo Pontes
(ICS/UFPA – Membro Externo)

Prof. Dr. Luiz Eduardo Pizarro Borges
(IME/RJ – Membro Externo)

Belém
2021

AGRADECIMENTOS

Prima facea, sou grata a **Deus**, meu porto seguro, por ter me permitido chegar até aqui, me levantando quando os obstáculos me levarão ao chão, por toda a força e benção recebida. Dedico esta Tese ao meu querido pai Prof. Francisco Gemaque Álvaro (*in memoriam*), ex-Professor da Faculdade de Odontologia/UFPa. Seu Amor pela UFPa sempre foi uma inspiração na minha vida. Além disso, dedico esta Tese à minha mãe Maria de Lourdes da Paz Gemaque (*in memoriam*), não só pelos conselhos, paciência e motivação, mas também porque nunca mediu esforços para fazer o melhor para nós.

Dedico também esta Tese ao meu querido marido Dr. José Alegria Costa, que me ajudou nesta longa caminhada, com amor, paciência e compreensão. Aos meus queridos filhos José Bruno Gemaque Costa, José Angelo Gemaque Costa, e em especial a minha filha Karina Gemaque Costa, pelo apoio incondicional, força e incentivo, pois são a razão da minha vida. As minhas amadas netas Bruna de Sousa Gemaque Costa e Beatriz de Souza Gemaque Costa, meus maiores tesouros. Agradeço ao meu querido irmão Luiz Heitor da Paz Gemaque, por acreditar que a minha dedicação, me levaria a vitória

Gostaria de expressar minha sincera gratidão ao meu orientador, Prof. Dr.-Ing. N. T. Machado, assim como meu agradecimento ao meu coorientador Prof. Dr. Douglas Alberto Rocha de Castro. Agradeço também ao Prof. Dr. Marcelo Costa Santos e ao Prof. Dr. Hélio da Silva Almeida (*in memoriam*).

Agradeço à Profa. Dra. Carmen Gilda Barroso Tavares Dias, que nunca mediu esforços para tornar realidade o Programa Especial Engenharia de Biomateriais. Gostaria de agradecer o Programa Especial Engenharia de Biomateriais do PRODERNA/UFPa. Gostaria de expressar minha sincera gratidão à Profa. Dra. Conceição de Maria Sales da Silva, pela companhia e apoio em cada fase do trabalho.

I	PREFÁCIO	I
II	SUMÁRIO	XI
1	INTRODUÇÃO	3
1.1	Introdução	3
1.2	Estado da arte da carbonização hidrotérmica de biomassa	4
1.2.1	Resíduos de palha de milho	4
1.2.2	Carbonização hidrotérmica de biomassa	5
1.2.3	Adsorção de compostos orgânicos e inorgânicos em hidro-carvões	7
1.2.3.1	Processamento da água de processo na carbonização hidrotérmica de biomassa	10
1.3	Objetivos	12
1.3.1	Geral	12
1.3.2	Específicos	12
1.3.2.1	Caracterização das propriedades adsorventes do hidro carvão (hydrochar)	13
1.3.2.2	Ativação química do hidro carvão (hydrochar)	13
1.3.2.3	Cinética da adsorção de ácido acético em hidro carvão (hydrochar)	13
1.4	Estrutura da Tese	13
2	FUNDAMENTOS	15
2.1.1	Balancos de matéria e rendimentos dos produtos de reação na carbonização hidrotérmica de resíduos de palha de milho	15
2.2	Cinética da adsorção de ácido acético de soluções aquosas	16
2.4.1	Isoterma de adsorção de ácido acético de soluções aquosas	17

3	MATERIAIS E MÉTODOS	19
3.1	Materials	19
3.1.1.	Pre-tratamento dos resíduos de palha de milho	19
3.2	Caracterização físico-química e elementar do hidro carvão	19
3.2.1	Matéria seca	19
3.2.2	Teor de matéria orgânica	20
3.2.3	Teor de cinzas	20
3.2.4	Análise elementar (C, H, N, S)	20
3.3	Análise físico-química de água de processo	20
3.3.1	Análise físico-química	20
3.3.2	Cromatografia gasosa de ácidos carboxílicos de cadeia curta (C ₂ -C ₆) e álcoois (etanol, metanol, propanol)	21
3.3.3	HPLC de compostos seletivos derivados de celulose/hemicelulose	23
3.4	Análise físico-química da fase gás	23
3.5	Caracterização morfológica, cristalina e textural dos hidro-carvões	23
3.5.1	Análise termogravimétrica (TG/DTG)	24
3.5.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e energia dispersiva de raio-X (EDX)	24
3.5.3	Difração de raio-X (DRX)	25
3.5.4	BET	25
3.6	Carbonização hidrotérmica de resíduos de palha de milho	25
3.6.1	Aparato experimental	25

3.6.2	Procedimento experimental	26
3.7	Adsorção de CH₃COOH em hidro carvão ativado quimicamente	26
3.7.1	Aparato experimental e procedimentos de adsorção	26
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
	REFERÊNCIAS	
	APÊNDICE	

Summary

This work aims to investigate the influence of temperature on textural, morphological, and crystalline characterization of bio-adsorbents produced by hydrothermal processing of corn Stover with hot compressed H₂O. The experiments were carried out at 175, 200, 225, and 250 °C, 240 minutes, heating rate of 2.0 °C/min, and biomass/H₂O ratio of 1:10, using a pilot scale reactor of 18.927 L. The process performance analyzed in terms of yields of reaction products as a function of temperature. The results showed solid yields ranging from 62.92 to 35.82% (wt.), gas yields ranging between 1.49 and 9.59% (wt.), and reaction liquid products yields ranging from 35.43 to 54.59% (wt.). The solid phase yield decreases with increasing temperature, showing an inflection region between 200 and 225 °C, whereas a drastic change takes place, while that of liquid phase increases, showing also a drastic change between 200 and 225 °C. The yield of gaseous phase increases exponentially with temperature up to approximately 10% (wt.) within the investigated temperature range. The elemental analysis of solid products shows that carbon content increases, while that of oxygen and hydrogen decreases with increasing temperature. The textural, morphological, and mineralogical characterization of solid phase products analyzed by thermo-gravimetric analysis, scanning electron microscope, energy dispersive X-ray spectroscopy, X-ray diffraction and BET. The solid phase product (bio-adsorbent) obtained by hydrothermal processing of corn Stover at 225 and 250 °C, reaction time of 240 minutes, and biomass-to-water ratio of 1:10, were activated chemically with 2.0 M NaOH and 2.0 M HCl solutions in order to investigate the adsorption of acetic acid solutions (1.0, 2.0, 3.0, and 4.0 mg/mL). The adsorption kinetics investigated at 30, 60, 120, 240, 480, and 960 seconds. The adsorption isotherms show that chemically activated hydrochars were able to recover acetic acid from aqueous solutions.

Keywords: Corn Stover, Hydrothermal Processing, Solid Phase Characterization, Adsorption, Acetic Acid.

Resumo

Este trabalho tem como objetivo investigar a influência da temperatura na caracterização textural, morfológica e cristalina de bioabsorventes produzidos pelo processamento hidrotérmico de resíduos de palha de milho com H₂O quente comprimida. Os experimentos foram realizados a 175, 200, 225 e 250 °C, 240 minutos, taxa de aquecimento de 2,0 °C/min e relação biomassa/H₂O de 1:10, utilizando um reator em escala piloto de 18.927 L. A eficiência do processo é analisado em termos dos rendimentos dos produtos de reação em função da temperatura. Os resultados mostraram rendimentos de sólidos variando de 62,92 a 35,82% (peso), de gás variando entre 1,49 e 9,59% (peso) e de produtos líquidos variando de 35,43 a 54,59% (peso). O rendimento da fase sólida diminui com a temperatura, apresentando uma região de inflexão entre 200 e 225 °C, na qual ocorre uma mudança drástica, enquanto o da fase líquida aumenta, apresentando a mesma região de inflexão entre 200 e 225 °C. O rendimento da fase gasosa aumenta exponencialmente com a temperatura até aproximadamente 10% (peso) na faixa de temperatura investigada. A análise elementar de produtos sólidos mostra que o teor de carbono aumenta, enquanto o de oxigênio e hidrogênio diminui com a temperatura. A caracterização textural, morfológica e cristalina de produtos em fase sólida analisados por TG/TDG, MEV/EDX, DRX e BET. O produto em fase sólida (bio-adsorvente) obtido por processamento hidrotérmico de resíduos de palha de milho a 225 e 250 °C, 240 minutos, e relação biomassa/H₂O de 1:10, foram ativados quimicamente com soluções de NaOH 2,0 M e de HCl 2,0 M para investigar a adsorção de soluções de ácido acético (1,0; 2,0; 3,0; e 4,0 mg/mL). A cinética de adsorção investigada em 30, 60, 120, 240, 480 e 960 segundos. A isoterma de adsorção mostrou que os hidro carvões quimicamente ativados foram capazes de remover o ácido acético de soluções aquosas.

Palavras chave: Palha de milho, Carbonização hidrotérmica, Caracterização da fase sólida, Adsorção, Ácido acético.

1 Introdução

1.1 Introdução

Bio-carvão (Biochar) é um sólido de baixa densidade, elevado poder calorífico, caracterizado como um material carbonáceo com alto teor de carbono [1-3]. O Bio-carvão é produzido via processos de transformação termo-químicos (pirólise, carbonização hidrotérmica) de biomassa na ausência de oxigênio ou atmosfera limitada de oxigênio [4].

Nos últimos anos, a carbonização hidrotérmica (HTC) de biomassa tem sido investigada como um processo termo-químico pro-eminentemente na transformação de biomassa [5-9]. Na carbonização hidrotérmica, a biomassa é processada com água quente comprimida, resultando em três produtos: *gases*, *água de processo* e *um produto sólido*, comumente denominado hidro-carvão (Hydrochar). As temperaturas de reação típicas estão na faixa de 150–275 °C e as pressões são mantidas acima da pressão de saturação, tal que a água permaneça no estado líquido [10].

Os hidro-carvões têm sido aplicados na agricultura [11], como meio de sequestro de carbono [12-13], combustível [14], assim como bio-absorventes [15-16]. O processo de carbonização hidrotérmica possui diversos mecanismos de reação, incluindo hidrólise, desidratação, descarboxilação, polimerização e aromatização [10].

Uma vantagem da carbonização hidrotérmica reside no fato de que não existe limite para o teor de umidade da biomassa. As condições hidrotérmicas (T, P) determinam diretamente a composição/características e proporção dos produtos de reação resultantes: gases, fase aquosa e sólido [17]. Por outro lado, a principal desvantagem da carbonização hidrotérmica de biomassa reside no fato de que grandes quantidades/quantidades de águas de processo contendo substâncias tóxicas (furfurais, fenóis, etc.) são obtidas como subproduto do processo e, portanto, a água desse processo precisa ser tratada adequadamente [8].

Apesar do crescente número de estudos focando a produção e aplicação de hidro-carvões a partir de biomassa nos últimos anos relatados na literatura [5-21], poucos estudos têm investigado sistematicamente o efeito das condições do processo na caracterização morfológica, cristalina e textural da bio-adsorventes produzidos via carbonização hidrotérmica de resíduos de palha de milho com H₂O quente comprimida em escala piloto [22-23].

Neste contexto, o objetivo desta Tese é investigar sistematicamente a influência da temperatura do processo nas propriedades físico-químicas, assim como na caracterização morfológica, cristalina e textural dos produtos da fase sólida obtidos via carbonização hidrotérmica de resíduos de palha de milho a 175, 200, 225 e 250 °C, 240 minutos, relação biomassa/H₂O de 1:10, usando um reator de tanque agitado de 18,927 L, em escala piloto. Além disso, os produtos da fase sólida obtidos via carbonização hidrotérmica de resíduos de palha de milho com H₂O quente comprimida a 225 e 250 °C, 240 minutos, relação biomassa/H₂O de 1:10, usando um reator de tanque agitado de 18,927 L, em escala piloto, foram ativados quimicamente com NaOH (2.0 M) e HCl (2.0 M), foram aplicados/testados como bio-adsorvente para remover o ácido acético (ácido carboxílico volátil), composto químico presente na água de processo produzida durante a carbonização hidrotérmica de biomassa.

1.2 Estado da arte da carbonização hidrotérmica de biomassa

1.2.1 Resíduos de palha de milho

Existem inúmeras fontes de materiais renováveis ricos em celulose para bioconversão, no entanto, apenas algumas fontes estão disponíveis em grandes quantidades [24], com exceção de resíduos agrícolas [25]. Entre estes, os resíduos de palha de milho é a biomassa renovável com maior potencial para bio-conversão [26].

O milho (*Zea mays* L.) contém aproximadamente 30% (peso) de grãos, 8% (peso) de espiga, 6% (peso) de casca, 7% (peso) de folhas, 1% (peso) de borla, e 48% (peso) de talo [27]. A palha de milho, um resíduo agroindustrial deixado após a colheita de grãos de milho, gera cerca de 25-30% (wt.) de um material folhoso (folha + casca + bainhas) e 70-75% de material fibroso e duro (caule + espigas) [27]. É a fonte mais abundante de biomassa disponível para bioconversão que pode ser gerada em sistemas agrícolas de produção, se manejo adequado for aplicado [28-29]. Entretanto, apenas uma parte dos resíduos de palha de milho pode ser utilizada para bioconversão, uma vez que parte desses resíduos agrícolas devem ser utilizados como cobertura orgânica dos solos [30].

Considerando que a produção mundial de milho para o ano-safra 2015/2016 atingiu 969,6 MMT [31], e o fato dos resíduos de palha de milho representarem aproximadamente 70% (wt.) da massa do milho [27], grandes quantidades de resíduos de palha de milho são geradas anualmente [26]. O Brasil contribui com aproximadamente 8,42% da produção mundial de milho (81,5 MMT) [31].

Como um material rico em lignocelulose, os resíduos de palha de milho têm sido utilizados como biomassa renovável para produzir materiais ricos em carbono [22-23, 32-36], incluindo bio-absorventes [20-22, 32]. O processamento hidrotérmico de biomassa rica em lignocelulose usando H₂O quente comprimida no estado subcrítico é uma técnica promissora [9], particularmente para biomassa contendo alto teor de umidade [19], como os resíduos de palha de milho com teor de umidade entre 50-60% (wt.) [27].

1.2.2 Carbonização hidrotérmica de biomassa

O processo de transformação de biomassa hidrotérmica usando H₂O quente comprimida no estado subcrítico como meio de reação é denominado carbonização hidrotérmica quando o produto de reação principal é uma fase sólida rica em carbono, liquefação hidrotérmica quando um produto de reação líquido é predominante, e gaseificação hidrotérmica quando apenas produtos gasosos são formados [37]. Conforme a

temperatura da água quente comprimida aumenta até 300 °C, o produto iônico da água aumenta em três ordens de grandeza ($K_{\text{H}_2\text{O}}(298\text{ K}) = 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}/K_{\text{H}_2\text{O}}(298\text{ K}) = 10^{-11} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2} = 10^3$) [37], catalisando assim reações químicas como hidrólise e degradação de compostos orgânicos sem auxílio de um catalisador [38].

A constante dielétrica da H₂O quente comprimida também reduz de 78,5 (298 K; 0,1 MPa) para 27,1 (523 K; 5 MPa), muito próxima da constante dielétrica do etanol a 298 K [39], um solvente orgânico comum. Além disso, a viscosidade da água quente comprimida diminui fortemente com o aumento da temperatura, aumentando o processo de transferência de massa não apenas na interface fluido-sólido, mas também no interior da matriz sólida porosa [40]. As condições de estado da H₂O subcrítica (T, P), principalmente a temperatura, determinam as características composicionais e a proporção dos produtos da reação (gases, fase aquosa e fase sólida) [19, 37, 40].

As principais desvantagens do processamento hidrotérmico de biomassa com H₂O quente comprimida são a alta proporção/razão H₂O/biomassa, o que torna o processo intenso em energia, uma vez que a água possui elevada capacidade de calorífica, e o fato de que grandes quantidades de água de processo são geradas como produtos líquidos de reação, contendo substâncias tóxicas e perigosas, tais como furfural, hidroxil-metil-furfural (HMF) e fenóis [8, 41-43, 44-45]. A presença de compostos tóxicos derivados da degradação termo-química da celulose e lignina na fase aquosa no processo de carbonização hidrotérmica de biomassa torna necessária uma nova etapa de pré-tratamento da água de processo, antes da reutilização e/ou descarte [46], apresentando-se como uma tarefa de separação complexa, baseada nas diferenças na estrutura química e propriedades termo-físicas, tais como o ponto de ebulição. A maioria desses compostos químicos apresentam pontos de ebulição superiores à água, tornando ineficaz a aplicação de processos clássicos de separação térmica (extração líquido-líquido, evaporação, destilação), *exceto adsorção multicomponente*.

Apesar do crescente número de estudos sobre carbonização hidrotérmica de biomassa lignocelulósica com H₂O quente comprimida nos últimos anos [5, 8-13, 18, 21, 22-23, 33-36, 37-38, 41-43, 44-45, 47, 48-50-51, 52-57], a maioria foi realizada em escala micro [37-38, 47], escala de laboratório [8, 34-35, 43] e escala de bancada [45, 48], e poucos estudos em escala piloto e/ou técnica [8, 33, 41-42, 44, 49-50, 52-54]. Além disso, a maioria dos estudos focou *a produção de biocombustíveis sólidos* [51], *a cinética e o mecanismo de formação de combustível sólido* [5, 9, 44, 57], *caracterização de bio carvão (biochar) e hidro carvões (hydrochar)* [6, 13, 23, 57], *e características de combustão do combustível sólido* [52-53], sendo que poucos estudos investigaram o efeito da temperatura do processo na caracterização morfológica, cristalina e textural de bio-adsorventes produzidos por carbonização hidrotérmica de resíduos de palha de milho com H₂O quente comprimida em escala piloto [22, 23].

1.2.3 Adsorção de compostos orgânicos e inorgânicos em hidro-carvões (hydrochar)

O hidro carvão (hydrochar) é um material carbonáceo poroso com superfícies reativas, funcionalizadas/aromáticas [58]. Essas propriedades morfológicas e texturais tornam o hidro carvão um adsorvente potencial para remover/recuperar contaminantes de efluentes aquosos [58, 59, 60-62], assim como compostos químicos presentes na água de processo da carbonização hidrotérmica da biomassa [22]. Hydro carvões diferem de bio carvões devido à sua menor aromaticidade, consistindo principalmente de analitos contendo o grupo alquil [10].

Nos últimos anos, os hidro-carvões (hydrochars) tem sido aplicado como adsorvente para remover poluentes orgânicos e inorgânicos, ou seja, na adsorção/sorção de contaminantes aquosos em hidro carvões (hydrochars) [15, 16, 22, 58, 59, 60-62, 63-79].

Hydro-carvões têm sido aplicados como adsorventes devido à sua capacidade de remover e ou absorver seletivamente compostos orgânicos polares e não polares, incluindo

corantes como o azul de metileno [15, 16, 76, 77, 79], ácido acético [22], bisfenol A, 17 α -etinilestradiol e fenantreno [75], vermelho do Congo e 2-naftol [64], e pireno [75], *herbicidas* como fluridona e norflurazon [71], e isoproturon [72], *fármacos* como triclosan, estrona, carbamazepina e acetaminofeno [65], sulfametoxazol, diclofenaco, bezafibrato, carbamazepina e atrazina [69], tetraciclina [73], diclofenaco de sódio, ácido salicílico e flurbiprofeno [74], *metais pesados* como chumbo [59, 60, 61, 63, 68, 76-78], cádmio [59, 61, 62, 63, 66, 77-78], urânio (VI) [58], antimônio [66], cobre [61, 62, 63, 67, 70, 77], níquel [61], e até *fertilizantes* como o fosfato [76].

Sun *et al.* [75], investigaram a adsorção de bisfenol A, 17 α -etinil estradiol e fenantreno em hidro carvão (hydrochar). Os resultados de difração de raios-X e RMN do estado sólido sugeriram que o hidro carvão consistia majoritariamente de C-alifático amorfo, demonstrando que os hidro-carvões obtidos via carbonização hidrotérmica podem adsorver seletivamente um espectro mais amplo de contaminantes orgânicos polares e não polares em comparação com os bio carvões (biochars) produzidos via pirólise [58].

Liu e Zhang [60], investigaram a adsorção de chumbo em hidro-carvões produzidos por liquefação hidrotermal de pinho e casca de arroz. Os resultados indicaram que os hidro-carvões (hydrochars) continham uma grande quantidade de grupos contendo oxigênio na superfície, os quais foram eficazes na remoção de chumbo. O equilíbrio de adsorção foi alcançado após 05 (cinco) horas. A temperatura mais elevada favoreceu a capacidade de remoção, mostrando que a adsorção foi um processo endotérmico. Os dados de adsorção foram descritos pelo modelo de Langmuir e o processo cinético de adsorção foi bem ajustado com um modelo de pseudo-segunda ordem. A análise termodinâmica sugeriu que a adsorção de chumbo nos hidro-carvões (hydrochars) foi um processo físico endotérmico.

Xue *et al.* [61], investigou o efeito do pré-tratamento com H₂O₂ no hidro carvão (hydrochar) produzido por carbonização hidrotérmica da casca de amendoim, um resíduo agrícola, como adsorvente alternativo na remoção de metais pesados em soluções aquosas.

A caracterização morfológica mostrou que o pré-tratamento aumentou os grupos funcionais contendo oxigênio, particularmente os grupos carboxila, nas superfícies do hidro carvão. Como resultado, o hidro carvão ativado demonstrou maior capacidade de adsorção/sorção de chumbo, sendo esta comparável ao carvão ativado comercial, e 20 vezes maior do que a capacidade do hidro carvão não tratado. A capacidade de remoção de chumbo do hidro carvão ativado em coluna empacotada foi cerca de 20 (vinte) vezes maior do que aquela contendo hidro carvão não tratado. Em um sistema modelo multimetal, a coluna de hidro carvão ativado removeu efetivamente o chumbo, assim como outros metais pesados, tais como níquel, cobre e cádmio (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+}) de soluções aquosas. Além disso, os resultados indicaram que a capacidade de remoção de metais pesados do hidro carvão ativado segue a ordem de $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+}$, sugerindo que o hidro carvão ativado com H_2O_2 pode ser utilizado como adsorvente ambientalmente sustentável, efetivo na imobilização de metais pesados.

Regmiet al. [62], investigou o efeito do pré-tratamento a frio com álcali (KOH) na ativação do hidro carvão produzido a partir de grama via carbonização hidrotérmica, aplicado como adsorvente na remoção de cobre e cádmio da solução aquosa. A eficiência de adsorção/sorção do hidro carvão e do hidro carvão ativado com KOH na remoção de cobre e cádmio da solução aquosa foi comparada com o carvão ativado comercial. Os autores investigaram a influência do pH da solução, teor de hidro carvão, concentração inicial do metal pesado, assim como tempo de contato na eficiência de remoção de cobre e cádmio de soluções aquosas contendo um único íon de metálico. O hidro carvão ativado exibiu um maior potencial de adsorção de cobre e cádmio comparado ao hidro carvão e ao carvão ativado comercial. Além disso, quase 100% (wt.) de cobre e cádmio puderam ser removidos de soluções com concentrações inicial de 40 mg/L, pH 5,0, tempo de contato de 24 h e teor de hidro carvão igual a 2 g/L.

Machado et al. [22], investigou a carbonização hidrotérmica do milho Stover a 200, 225 e 250 °C, 240 min, taxa de aquecimento de 2 °C/min, relação biomassa/H₂O de 1:10, usando um reator de tanque agitado de 18,927 L, em batelada. Os produtos de fase sólida foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX) e difração de raios-X (DRX). O produto de fase sólida (bio-adsorvente) obtido via processamento hidrotérmico dos resíduos de palha de milho a 250 °C, 240 minutos, e razão biomassa/H₂O de 1:10, foi ativado quimicamente com uma solução de NaOH 2,0 M a fim de investigar a adsorção de soluções de ácido acético (1,0, 2,0, 3,0 e 4,0 mg/mL). A cinética de adsorção foi investigada em 30, 60, 120, 240, 480 e 960 segundos. A isoterma de adsorção mostrou que os hidro-carvões quimicamente ativados foram capazes de recuperar/remover o ácido acético de soluções aquosas.

Devido os estudos relatados na literatura sobre a adsorção/sorção de compostos orgânicos/inorgânicos no hidro carvão produzido via carbonização hidrotérmica de biomassa, ativada quimicamente com NaOH [15, 16, 22], KOH [62] e H₂O₂ [61], serem escassos, é objetivo desta Tese investigar sistematicamente a caracterização morfológica, textural, e cristalina dos produtos da fase sólida obtidos via carbonização hidrotérmica de resíduos de milho a 175, 200, 225 e 250 °C, 240 minutos, taxa de aquecimento de 2,0 °C/min, e relação biomassa/H₂O de 1:10, usando um reator de tanque agitado em escala piloto de 18,927 L, bem como a influência do pré-tratamento alcalino (NaOH) e ácido (HCl) na superfície porosa do hidro carvão produzido via carbonização hidrotérmica de resíduos de milho na adsorção/sorção de ácido acético (CH₃COOH), através da análise da cinética de adsorção, equilíbrio de adsorção, assim como capacidade de sorção em equilíbrio, em escala de laboratório, modo batelada.

1.2.3.1 Processamento da água de processo na carbonização hidrotérmica de biomassa

Na carbonização hidrotérmica da biomassa, grandes quantidades de água de processo são geradas como subproduto do processo, as quais devem ser tratadas adequadamente antes de serem reutilizadas [8, 22]. O processo de carbonização hidrotérmica possui vários mecanismos de reação, incluindo hidrólise, desidratação, descarboxilação, polimerização e aromatização [5, 9], produzindo diversos compostos químicos, incluindo monossacarídeos como α -D-Xilose, α -L-Manose e α -D-glicose, derivados de furanos, tais como o 5-(hidroximetil) furfural e furfural, e ácidos orgânicos, tais como ácido acético, ácido fórmico e ácido láctico [80].

Entre as possibilidades tecnológicas para tratar adequadamente a água de processo gerada na carbonização hidrotérmica de biomassa incluem a reciclagem da água de processo, em circuito fechado, utilizando-se um reator hidrotérmico [47], o uso de água de processo em reatores anaeróbios para produção de metano [81], assim como a adsorção de compostos químicos presentes na água de processo, tais como o ácido acético, na superfície porosa do hidro carvão ativado quimicamente com NaOH [22].

Uddin et al. [47], investigaram os efeitos da reciclagem de águas do processo na carbonização hidrotérmica de Pinho. Os experimentos foram realizados a 200, 230 e 260 °C por 5 min, com relação água/biomassa de 5:1. A fase líquida aquosa foi separada e reciclada para reutilização na carbonização hidrotérmica de Pinho, nove ciclos a 200 e 230 °C e cinco ciclos a 260 °C. Os produtos sólidos foram caracterizados em termos dos rendimentos em massa, poder calorífico superior e teor de umidade de equilíbrio, enquanto que nas amostras líquidas foram caracterizadas em termos de teor de matéria orgânica e pH. Os resultados experimentais mostraram que, após sucessivas reciclagens, o teor de matéria orgânica da fase aquosa aumenta com o número de ciclos e atinge o equilíbrio, enquanto as características sólidas permanecem quase constantes.

Wirth e Mumme [81], investigaram a digestão anaeróbica de águas de processo geradas na carbonização hidrotérmica de silagem de milho em um reator de tanque agitado

contínuo (CSTR) acoplado a um filtro anaeróbico durante 13 (treze) semanas, carga orgânica específica de 1,0 gCOD/L*dia. Os resultados experimentais mostraram, durante as primeiras 05 (cinco) semanas de operação, uma eficiência de remoção da DQO de até 80% e uma taxa de produção de metano (CH₄) de até 0,25 L/L*dia. Além disso, pequenas concentrações de compostos fenólicos presentes na água de processo foram degradadas em até 80% e a degradação foi relativamente rápida em comparação com a digestão de resíduos orgânicos convencionais, comprovando que o processo é adequado para digestão anaeróbia.

Com base no pequeno número de aplicações no processamento de águas de processo geradas durante a carbonização hidrotérmica de biomassa relatadas na literatura [47, 81, 22], também é objetivo deste Tese investigar sistematicamente a influência do tempo de contato, concentração inicial da solução, e razão hidro carvão/solução no processo de adsorção/sorção de ácido acético (CH₃COOH), um ácido carboxílico volátil produzido na carbonização hidrotérmica de biomassa, na superfície porosa do hidro carvão produzido via carbonização hidrotérmica de resíduos de palha de milho, através da análise da cinética de adsorção, isotermas de equilíbrio de adsorção, e capacidade de adsorção no equilíbrio, em escala de laboratório, modo batelada, objetivando-se concentrar compostos químicos valiosos presentes na água de processo da carbonização hidrotérmica, assim como remover produtos químicos tóxicos.

1.3 Objetivos

1.3.1 Geral

O objetivo principal é investigar a influência da temperatura de reação nas propriedades adsorventes dos produtos da fase sólida (hidro carvões) obtidos via carbonização hidrotérmica dos resíduos de palha de milho, analisando a capacidade do hidro carvão em adsorver seletivamente ácidos orgânicos em solução aquosa.

1.3.2 Específicos

1.3.2.1 Caracterização das propriedades adsorventes do hidro carvão (hydrochars)

Caracterização morfológica, cristalográfica e textural (DRX, MEV, EDX, TG/DTG, e BET), análise elementar (C, N, H, S), e físico-química (cinzas, matéria seca, e matéria orgânica) do hidro carvão (hydrochar).

1.3.2.2 Ativação química do hidro carvão (hydrochar)

Investigar o efeito do pré-tratamento com ácido (HCl) e álcalis (NaOH) no hidro carvão (hydrochar) produzido a partir dos resíduos da palha de milho (*Zea mays*) via carbonização hidrotérmica na eficiência de adsorção/sorção de ácido acético no hidro carvão ativado quimicamente.

1.3.2.3 Cinética da adsorção de ácido acético em hidro carvão (hydrochar)

Investigar a influência do tempo de contato, concentração inicial de soluto e razão massa de adsorvente/massa de solução no processo de adsorção/sorção de ácido acético (CH_3COOH), dissolvidos em soluções aquosas no hidro carvão (hydrochar) produzido partir dos resíduos da palha de milho (*Zea mays*) via carbonização hidrotérmica, através da análise da cinética de adsorção (modelos de primeira e segunda ordem), isotermas de equilíbrio de adsorção e capacidade de sorção do hidro carvão (hydrochar), objetivando-se concentrar produtos químicos, assim como remover seletivamente compostos químicos nocivos presentes na água de processo da carbonização hidrotérmica de biomassa.

1.4 Estrutura da Tese

A estrutura desta Tese seguirá uma seqüência lógica de idéias, procedimentos e métodos. O desenvolvimento da Tese está delineado da seguinte forma: A introdução, estado da arte da carbonização hidrotérmica, adsorção de compostos orgânicos e inorgânicos em hidro carvão, processamento de água de processo na carbonização hidrotérmica, bem como

os objetivos são definidos no capítulo 1. Os fundamentos dos balanços de matérias no reator de tanque agitado, em escala piloto, operando em modo batelada, assim os fundamentos da cinética de adsorção e isothermas de adsorção de ácidos orgânicos em hidro carvão apresentados no capítulo 2. A metodologia apresentada no capítulo 3. Os resultados apresentados na forma de artigo acadêmico-científico, *classificado como A1 no Quali-Capes.*

2 Fundamentos

2.1 *Balances de matéria e rendimentos dos produtos de reação na carbonização hidrotérmica de resíduos de palha de milho*

A aplicação do princípio de conservação de matéria na forma de um balanço de massa global no estado estacionário, no interior do reator de tanque agitado, operando em modo descontínuo, sistema termodinâmico fechado, gera as seguintes equações.

$$M_{\text{Reator}} = M_{\text{Alimentação}} + M_{\text{H}_2\text{O(S)}} \quad (1)$$

$$M_{\text{Reator}} = M_{\text{SP}} + M_{\text{LP}} + M_{\text{Gás}} \quad (2)$$

$$M_{\text{LP}} = M_{\text{H}_2\text{O(S)}} + M_{\text{Hidrolisads(R)}} + M_{\text{H}_2\text{O(R)}} \quad (3)$$

Onde $M_{\text{Alimentação}} = M_{\text{PalhadeMilho}}$ é a massa dos resíduos de palha de milho, $M_{\text{H}_2\text{O(S)}}$ é a massa do solvente/diluyente (H_2O), M_{SP} é a massa da fase sólida (hidro carvão), M_{LP} é a massa da fase líquida, $M_{\text{Gás}}$ é a massa do gás, $M_{\text{Hidrolisads(R)}}$ é a massa dos produtos de reação derivados da celulose/hemicelulose e da lignina, dissolvidos na fase aquosa, $M_{\text{H}_2\text{O(R)}}$ é a massa de H_2O produzida durante a reação. O desempenho do processo é avaliado através do cálculo dos rendimentos dos produtos de reação das fases sólida e líquida, definidos pelas equações (4) e (5).

$$\text{Yield}_{\text{SP}} (\%) = \frac{M_{\text{SP}}}{M_{\text{PalhadeMilho}}} \times 100 \quad (4)$$

$$\text{Yield}_{\text{LP}} (\%) = \frac{(M_{\text{LP}} - M_{\text{H}_2\text{O(S)}})}{M_{\text{PalhadeMilho}}} \times 100 \quad (5)$$

O rendimento da fase gás é calculado por diferença, definido pela equação (6).

$$\text{Yield}_{\text{GP}} (\%) = \frac{(1 - (M_{\text{LP}} + M_{\text{SP}} - M_{\text{H}_2\text{O(S)}}))}{M_{\text{PalhadeMilho}}} \times 100 \quad (6)$$

2.3 Adsorption Cinética da adsorção de ácido acético de soluções aquosas

A cinética de adsorção de ácido acético de soluções aquosas em hidro carvão produzido via carbonização hidrotérmica dos resíduos de palha de milho a 225 e 250 °C, 240 minutos, relação biomassa/H₂O de 1:10, em escala piloto, ativado com soluções 2,0 M de NaOH e HCl, pode ser investigada determinando-se a concentração inicial da solução de ácido acético $C_{CH_3COOH}^L(0)$ e as concentrações de ácido acético na solução aquosa no tempo (τ) $C_{CH_3COOH}^L(\tau)$, até o momento em que atinge seu valor mínimo em (∞), ou seja, a concentração de ácido acético na fase aquosa em equilíbrio com o hidro carvão $C_{CH_3COOH}^L(\infty)$ [22]. Nos casos em que apenas uma espécie de ácido orgânico está dissolvida na fase aquosa (soluções modelo), é possível determinar a concentração de ácido orgânico na fase aquosa pelo índice de acidez, visto que o índice de acidez é diretamente proporcional a concentração de um ácido orgânico dissolvido na fase aquosa.

Uma vez que o índice de acidez é diretamente proporcional a concentração de ácido acético $C_{CH_3COOH}^L$ na solução aquosa, expresso pela equação (7), aplicando um balanço de moles no estado estacionário, sistema termodinâmico fechado e conservativo, na análise da adsorção [solução aquosa de ácido acético (fase líquida) + hidro carvão (fase sólida)], o número inicial de moles de ácido acético na fase líquida n_0^L é igual a soma do número de moles de ácido acético na fase líquida no tempo (τ) n_τ^L e o número de moles de ácido acético na fase sólida (hidro carvão) no tempo (τ) n_τ^S , definido pela equação (8). Dividindo a equação (8) pelo volume de solução V , obtém-se a equação (9), onde $C_{CH_3COOH}^L(0)$ é a concentração inicial da solução de ácido acético, $C_{CH_3COOH}^L(\tau)$ a concentração da solução de ácido acético no tempo (τ) e $C_{CH_3COOH}^S(\tau)$ a concentração de ácido acético no hidro carvão no tempo (τ). A concentração de ácido acético em hidro carvão no tempo (τ) é descrita pela equação (10). Substituindo a relação descrita pela equação (7) na equação (10), é possível calcular indiretamente, a concentração de ácido acético no hidro carvão no tempo (τ), pela diferença

entre o índice de acidez inicial da solução $I_{CH_3COOH}^L(0)$ e o índice de acidez da solução no tempo (τ), $I_{CH_3COOH}^L(\tau)$.

Quando a concentração de ácido acético na solução aquosa atinge o equilíbrio, ou seja, $C_{CH_3COOH}^L(\infty) = C_{CH_3COOH}^*$, $I_{CH_3COOH}^L(\infty) = I_{CH_3COOH}^*$, o índice de acidez da solução no equilíbrio $I_{CH_3COOH}^L(\infty)$, a concentração de ácido acético no hidro carvão atinge seu máximo no equilíbrio $C_{CH_3COOH}^S(\infty) = C_{CH_3COOH}^*$, e a diferença $I_{CH_3COOH}^L(0) - I_{CH_3COOH}^L(\infty)$, equação (11), atinge seu valor máximo.

$$I_{CH_3COOH}^L \propto C_{CH_3COOH}^L, I_{CH_3COOH}^L = K * C_{CH_3COOH}^L \quad (7)$$

$$n_0^L = n_\tau^L + n_\tau^S \quad (8)$$

$$C_{CH_3COOH}^L(0) = C_{CH_3COOH}^L(\tau) + C_{CH_3COOH}^S(\tau) \quad (9)$$

$$C_{CH_3COOH}^S(\tau) = C_{CH_3COOH}^L(0) - C_{CH_3COOH}^L(\tau), I(\tau) = I_{CH_3COOH}^L(0) - I_{CH_3COOH}^L(\tau) \quad (10)$$

$$C_{CH_3COOH}^S(\infty) = C_{CH_3COOH}^*, I^* = I_{CH_3COOH}^L(0) - I_{CH_3COOH}^L(\infty) \quad (11)$$

A cinética do processo de adsorção foi descrita por um modelo de primeira ordem, expresso em termos de uma concentração adimensional, descrita pela equação (12).

$$I(\tau) = I_{CH_3COOH}^L(0) * [1 - \exp(-K * \tau)] \quad (12)$$

Onde K , é a constant da cinética de adsorção.

2.4.1 Isoterma de adsorção de ácido acético de soluções aquosas

Os dados de equilíbrio da adsorção de ácido acético em soluções aquosas em uma matriz sólida porosa (adsorvente) foram analisados usando uma isoterma de Langmuir, definida pela equação (13), onde $\chi_{CH_3COOH}^*$ é a capacidade de adsorção de equilíbrio de ácido acético no adsorvente (hidro carvão), $C_{CH_3COOH}^*$, a concentração de equilíbrio de ácido

acético em solução aquosa, K_0 , χ_{Max} , constantes de adsorção associadas a energia livre de adsorção e a capacidade máxima de adsorção.

$$\chi_{CH_3COOH}^* = \frac{K_0 \cdot \chi_{Max} \cdot C_{CH_3COOH}^*}{(1 + K_0 \cdot C_{CH_3COOH}^*)} \quad (13)$$

3 Materiais e Métodos

3.1 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.

3.1.1. Pre-tratamento dos resíduos de palha de milho

Os resíduos de palha de milho foram secos por 24 horas a 105 °C para remover a umidade, utilizando-se uma estufa de secagem com controle digital de temperatura (Binder GmbH, Alemanha, Modelo: ED115). Em seguida, o material seco foi triturado em moinho de facas de laboratório (Retsch, Alemanha, Modelo: SM 100). O tamanho médio das partículas de 2,0 mm e geometria quadrada foram obtidos através do acoplamento na saída do moinho de facas, de uma peneira com orifícios quadrados de 2,0 mm [52].

3.2 Caracterização físico-química e elemental do hidro carvão

O hidro carvão foi caracterizado em termos de matéria seca, teor de matéria orgânica, cinzas, assim como análise elemental (C, H, N e S).

3.2.1 Matéria Seca

O teor de matéria seca foi calculado com base na matéria seca a 60 °C, devido a elevada razão fase aquosa/hidro carvão, após os experimentos de carbonização hidrotérmica. Inicialmente, pesou-se entre 50,0-300,0 g de hidro carvão utilizando-se uma balança semi-analítica com precisão de 0,01 g. Em seguida, o material foi seco a 60 °C por 48 horas, utilizando-se a estufa de secagem descrita na Seção 3.11. Após, aproximadamente 1-2 g do hidro carvão foi introduzido em um cadinho de porcelana e submetido à secagem a 105 °C por 24 horas, utilizando-se a estufa de secagem descrita na Seção 3.1.1. A matéria seca foi calculada usando a equação (14).

$$MS_{105^{\circ}\text{C}} [\%] = \frac{\left(\frac{M_{60^{\circ}\text{C}}}{M_0} + 100\right) \times \left(\frac{M_{105^{\circ}\text{C}}}{M_{60^{\circ}\text{C}}} + 100\right)^*}{100} \quad (14)$$

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

3.2.2 Teor de matéria orgânica

O teor de matéria orgânica foi determinado via por tratamento térmico de matéria seca (MS) a 550°C por 5 (cinco) horas usando uma mufla com controle digital de temperatura (Binder GmbH, Alemanha, Modelo: ED115), conforme equação (15).

$$TMO [\%] = \frac{(M_{105^\circ\text{C}} - M_{550^\circ\text{C}})}{M_{105^\circ\text{C}}} * 100 \quad (15)$$

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

3.2.3 Teor de cinzas

O teor de cinzas foi calculado pela equação (16), ou ainda pela diferença da matéria seca (MS) a 105°C ($MS_{105^\circ\text{C}}$) e o teor de matéria orgânica (TMO), descrito pela equação (17), conforme descrito na literatura as reported [66].

$$\text{Cinzas}[\%] = \frac{M_{550^\circ\text{C}}}{M_{105^\circ\text{C}}} * 100 \quad (16)$$

$$MS_{105^\circ\text{C}}[\%] = \text{Cinzas}[\%] + TMO[\%] \quad (17)$$

3.2.4 Análise elementar (C, H, N, S)

A análise química elementar (Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio e Enxofre) dos hidros carvões foi realizada 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 pela diferença usando a equação (18).

$$O[\%] = 100[\%] - \sum[C + H + N + S + \text{Cinzas}] [\%] \quad (18)$$

3.3 Análise físico-química da água de processo

3.3.1 Análise físico-química

A água de processo (fase aquosa) foi analisada em termos de pH e teor de ácidos carboxílicos total, expresso como ácido acético equivalente, conforme descrito na literatura

[38, 42]. O pH foi medido utilizando-se um medidor de pH (WTW GmbH, Alemanha, Modelo: MultiLab 540), equipado com um eletrodo de pH com compensação de temperatura (WTW GmbH, Alemanha, Modelo: SenTix 41), sendo o eletrodo calibrado em todas as medições [8, 41, 44, 52].

3.3.2 Cromatografia gasosa de ácidos carboxílicos de cadeia curta (C₂-C₆) e álcoois (etanol, metanol, propanol)

A análise cromatográfica (GC-MS) identificou e quantificou compostos seletivos, derivados de celulose/hemicelulose, presentes na fase aquosa, incluindo ácidos carboxílicos de cadeia curta C₂-C₆ (R-COOH e R1 = CH₃, R2 = CH₃-CH₂, R3 = CH₃-CH₂-CH₂, R4 = CH₃-CH₂-CH₂-CH₂, R5 = CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂), e álcoois (R-OH e R1 = CH₃, R2 = CH₃-CH₂, R3 = CH₃-CH₂-CH₂) realizados usando um cromatógrafo (Agilent Technologies, EUA Modelo: 7890A), equipado com um detector FID e um amostrador automático (Agilent Technologies, EUA, Modelo: 7890A), uma coluna capilar e tubular oca (fase estacionária ácida) de polietilenoglicol reticulado de 30m × 0,32mm ID (Macherey-Nagel, Alemanha, Modelo: Permabond FFAP) revestida com 0,5 μm (100% polietilenoglicol 2-nitrotrefalato), e os procedimentos descritos a seguir. Inicialmente, 5,0 g de amostra foram pesados e introduzidos em um tubo de centrifugação. Em seguida, 1,0 mL de Carrez I (C = 0,3 mg/mL, solução aquosa de sulfato de zinco ou acetato de zinco), 1,0 mL de Carrez II (C = 0,15 mg/mL, solução aquosa de hexa-cianoferrato (II) de potássio), 0,5 mL de ácido fosfórico 85% e 2,5 mL de H₂O deionizada foram misturados e introduzidos no tubo de centrifugação, resultando em um fator de diluição de 2,0. Em seguida, a amostra foi centrifugada a 5000 rpm por 10 min (Andreas Hettich GmbH & Co, Alemanha, Modelo: Rotina 35R), sendo 2,0 mL do sobrenadante filtrado diretamente no auto-amostrador usando um filtro de seringa única (Sartorius, Alemanha, Modelo : Minisart® NML Plus). Hélio 99,99% (vol./vol.) foi usado como gás de arraste (3 mL/min, 13,7 psi), ar sintético (300

mL/min) e H₂ (3,0 mL/min) foram usados como meio de combustão e N₂ (25 mL/min) como make-up gás. 1,0 µL de amostra foi injetada a taxa de injeção 1/20, sendo o programa de temperatura descrito a seguir. As temperaturas do injetor e do detector foram 493 K e 573 K, respectivamente. A temperatura inicial do forno foi de 333 K. Em seguida, o forno foi aquecido a taxa de 15 K/min até 483 K, sendo a temperatura mantida em 483 K por 1,0 min. Uma curva de calibração foi produzida usando soluções padrão de ácidos carboxílicos de cadeia curta (ácido acético 0,5–8,0 g/L, ácido propiônico 0,2– 6,4 g/L, ácido i-butírico 0,1– 0,8 g/L, ácido n-butírico 0,25–2,0 g/L, ácido i-valérico 0,1–0,8 g/L, ácido n-valérico 0,1–0,8 g/L, ácido n-caprílico 0,1–0,8 g/L) e álcoois (etanol 0,2–1,6 g/L, propanol 0,2–1,6 g/L), descrita no cromatograma da Figura 1. Para converter os picos dos cromatogramas em equivalente de ácido acético (HAc) (g/L), a massa molar de todos os ácidos carboxílicos de cadeia curta foi dividida pela massa molar de ácido acético resultando 1, 1,23, 1,47, 1,70, 1,93, e a soma realizada [8, 41, 44, 52].

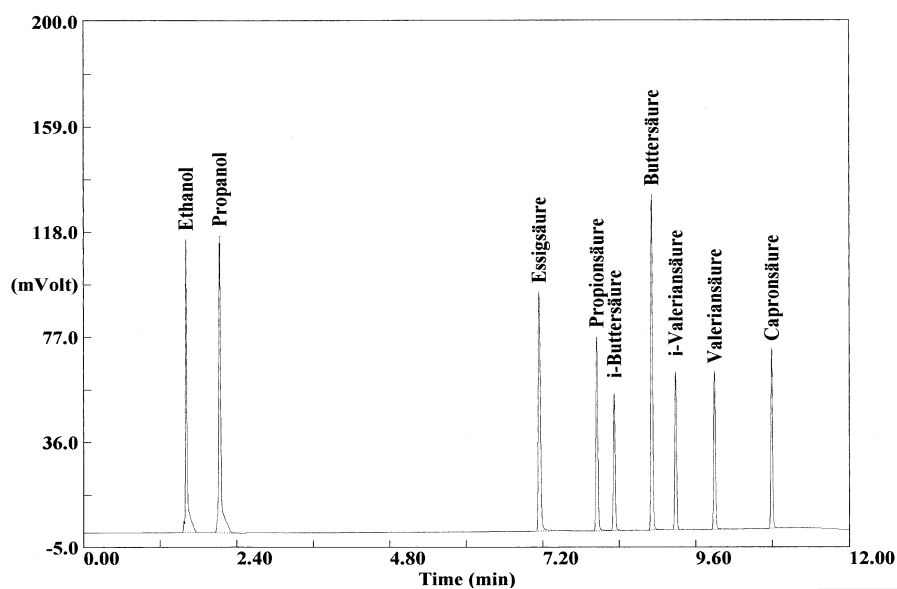


Figura 1: Cromatograma de ácidos carboxílicos de cadeia curta (C₂-C₆) e álcoois (etanol, metanol, propanol).

3.3.3 HPLC de compostos seletivos derivados de celulose/hemicelulose

A análise química de compostos seletivos, derivados de celulose/hemicelulose, incluindo compostos fenólicos (fenol, cresol, catecol e guaiacol) e aldeídos (furfural e HMF) foi realizada via cromatografia líquida de alta eficiência, utilizando-se um HPLC (Dionex Corporation, EUA, Modelo: ICS-3000), equipado com um detector UV-vis, usando uma mistura de H₂O desionizada e acetonitrila na proporção de 50% (vol./vol.), como eluente, uma coluna analítica de fase estacionária de gel de sílica ultra-pura (100 mm × 0,3 mm ID), acoplada a uma pré-coluna (5 mm x 0,3 mm ID) (Dr. Ing. Herbert Knauer GmbH, Alemanha, Modelo: Eurosphere II C18 P), e os procedimentos descritos a seguir. Inicialmente, as amostras líquidas diluídas (1:10). Em seguida, filtrou-se diretamente no HPLC usando um filtro de seringa (Neolab, Alemanha, Modelo: PFTE 0,2 µm, 25 mm φ). A vazão do eluente foi de 1 mL/min, e a temperatura da coluna de 296 K, sendo o detector ajustado para 280 nm. As especificações e procedimentos do equipamento descritos em detalhes na literatura [52].

3.4 Análise físico-química da fase gás

O volume da fase gasosa, desgaseificada em condições ambiente, após a carbonização hidrotérmica de resíduos de palha de milho a 175, 200, 225 e 250 °C, tempo de reação de 240 minutos, e razão biomassa/H₂O de 1:10, em um reator em escala piloto de 18,927 L, foi medido usando um medidor de fluxo de gás (Dr.-Ing. RITTER Apparatebau GmbH & Co KG, Alemanha, Modelo: TG 05/5), e a composição dos produtos gasosos foi determinada usando um analisador de gás infravermelho (Geotechnical Instruments LTD, UK, Model: GA2000), introduzido dentro de um coletor de gás, usado para armazenar a fase gasosa [52].

3.5 Caracterização morfológica, cristalina e textural dos hidro-carvões

A caracterização morfológica, cristalina e textural dos hidro carvões de resíduos de palha de milho após a carbonização hidrotérmica de resíduos de palha de milho a 175, 200,

225 e 250 °C, tempo de reação de 240 minutos, e razão biomassa/H₂O de 1:10, em um reator em escala piloto de 18,927 L, foi realizado por análise termogravimétrica (TG/DTG), microscópio eletrônico de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX), difração de raios-X (DRX) e BET [22, 82-83].

3.5.1. Análise termogravimétrica (TG/DTG)

A perda de massa de resíduos de palha de milho após processamento hidrotérmico a 175, 200, 225 e 250 °C, tempo de reação de 240 minutos, e razão biomassa/H₂O de 1:10, usando um reator em escala piloto de 18,927 L, foi analisado por TG/DTG usando um analisador térmico (Shimadzu, Japão, Modelo: DTG 60-H), e as seguintes condições operacionais usadas: A amostra (~ 5,0 mg) colocada dentro de um cadinho de platina no mecanismo de equilíbrio, a temperatura selecionada na faixa de 25 °C-800 °C, taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera de N₂ com uma taxa de fluxo volumétrico de 50 mL/min.

3.5.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e energia dispersiva de raios-X (EDX)

A morfologia dos resíduos de palha de milho, após processamento hidrotérmico a 175, 200, 225 e 250 °C, tempo de reação de 240 minutos, e razão biomassa/H₂O de 1:10, usando um reator em escala piloto de 18,927 L, foi realizada usando 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. Uma pequena amostra de pó montada em um suporte de alumínio de 10 mm de diâmetro usando uma fita adesiva de carbono, foi colocada dentro do suporte, ajustada para foco usando um parafuso de ajuste de altura e analisada a 20 kV, 25 mA, leitura de 150 s e pressão de 10⁻¹ mbar. Imagens de MEV foram geradas a partir de elétrons secundários, gravadas em alta resolução. A análise de EDX permite determinar a composição elementar dos resíduos de palha de milho carbonizados por meio da varredura

da amostra em um determinado ponto da amostra, com um diâmetro de ordem entre 1,0 e 2,0 μm [22].

3.5.3. Difração de raios-X (DRX)

A caracterização mineralógica de todas as formas cristalinas presentes nos resíduos de palha de milho, após o processamento hidrotérmico a 175, 200, 225 e 250 °C, tempo de reação de 240 minutos, e razão biomassa/H₂O de 1:10, usando um reator em escala piloto de 18,927 L, foi analisado 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 de Cu-LFF de cerâmica Xray ($K\alpha_1 = 1,54056\text{\AA}$) (Phillips, Modelo: PW 3373/00), foco fino longo, 2200 W, 60 kV. O detector usado 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), a partir da comparação com o banco de dados PDF (Powder Diffraction File) do ICDD [22].

3.5.4. BET

A área superficial e a porosidade da lama vermelha ativada foram medidas usando um analisador de sorção BET (Micrometrics, Model: ASAP 2000), operando com a técnica volumétrica estática. Inicialmente, as amostras (0,3–0,5 g) foram degaseificadas a 105 °C sob vácuo por 24 horas para a remoção completa dos resíduos e da 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 aplicados para calcular a distribuição do tamanho médio dos poros e o volume total dos poros, respectivamente, e a equação BET foi usada para calcular a área de superfície [84].

3.6 Carbonização hidrotérmica de resíduos de palha de milho

3.6.1 Aparato experimental

O reator de tanque agitado cilíndrico, construído de aço inoxidável, em escala piloto, capacidade de 18.927 L (Parr, EUA, Modelo: 4555), com diâmetro interno de 24,13 cm e 41,275 cm de altura, pesa 170,1 kg. O reator contém um sistema de agitação mecânica com um motor de $\frac{3}{4}$ hp, 60 lbf *in de torque, 02 agitadores (ID = 13,335 cm) com 6 palhetas, uma resistência cerâmica de 3 zonas de 4500 watts, um controlador modular (Parr, EUA, Modelo: 4848), 02 termopares tipo J dentro de um revestimento/capa térmico, opera a pressões e temperaturas máximas de 131 bar e 350 °C, respectivamente.

3.6.2 Procedimento experimental

Aproximadamente 600 g de resíduos de palha de milho foram pesados. Em seguida, 6.000 g de água potável introduzidos no reator, sendo os resíduos de palha de milho socados manualmente. Em seguida, os parafusos de compressão da junta plana foram fechados. As temperaturas de operação (175, 200, 225 e 250 °C) ajustadas com uma taxa de aquecimento de 2,0 °C/min. O tempo de reação calculado a partir do momento em que o reator atinge a temperatura de set point (τ_0). Em seguida, o reator é resfriado até a temperatura ambiente. Inicialmente, o reator foi degaseificado, conforme descrito na seção 3.4. Em seguida, os produtos da reação foram separados via prensa mecânica manual, produzindo uma fase sólida úmida desaguada e uma fase líquida, sendo as massas das fases líquida e sólida úmida determinada gravimetricamente. Em seguida, a fase sólida úmidadesaguada foi seca a 105 °C por 24 horas, e a massa de sólidos secos e água determinada gravimetricamente. Amostras de sólidos úmidos desaguados, fase líquida e fase sólida seca foram armazenadas para análises físico-químicas e caracterização morfológica [52].

3.7 Adsorção de CH₃COOH em hidro carvão ativado quimicamente

3.7.1 Aparato experimental e procedimentos de adsorção

Os hidros carvões obtido via carbonização hidrotérmico de resíduos de palha de milho a 225 e 250 °C, tempo de reação de 240 minutos e razão biomassa/H₂O de 1:10, foram ativados quimicamente soluções de hidróxido de sódio 2,0 M (NaOH) e de ácido clorídrico

(HCl) 2,0 M sob agitação por 4 (quatro) horas. Em seguida, o hidro carvão foi lavada com água potável 03 (três) vezes e seco a 105 °C por 24 (vinte e quatro) horas. As soluções de ácido acético (1,0, 2,0 e 4,0 mg/mL) foram preparadas via diluição do ácido acético em 10 mL de água destilada e desionizada. Os experimentos de adsorção foram realizados com 0,1 g e 0,2 g de hidro carvão ativado e 10 mL de solução de ácido acético a 1,0 atmosfera e 25 °C usando um agitador orbital (Quimis, Brasil, Modelo: Q225M22). O hidro carvão quimicamente ativado foi introduzido em um Erlenmeyer de vidro borossilicato de 50 mL e completado com 10 mL de solução de ácido acético. Como a adsorção de ácido acético no hidro carvão quimicamente ativado é muito rápida, conforme observado nos experimentos pré-teste, a cinética de adsorção foi investigada em 30, 60, 120, 240, 480 e 960 segundos. Os frascos Erlenmeyer (06), um para cada tempo de coleta, foram inseridos no agitador orbital. Amostras de 2,0 mL foram retiradas, seguido de filtração para separar as partículas sólidas e a fase líquida (filtrado). Posteriormente, o índice de acidez do filtrado determinado pelo método AOCS Cd 3d-63 [109]. Para determinação da isoterma de adsorção, soluções modelo de ácido acético de 0,5; 0,25; 0,1; 0,05; 0,02 e 0,01 M foram preparadas e colocadas em contato com aproximadamente 0,1 g de hidro carvão (adsorvente) até que o equilíbrio fosse alcançado. Em seguida, a massa de ácido acético consumida e a concentração de equilíbrio determinada por titulação.

4. Results and Discussions

Article

Characterization of Bio-Adsorbents Produced by Hydrothermal Carbonization of Corn Stover: Application on the Adsorption of Acetic Acid from Aqueous Solutions

Maria Elizabeth Gemaque Costa ¹, Fernanda Paula da Costa Assunção ², Tiago Teribele¹, Lia Martins Pereira ¹, Douglas Alberto Rocha de Castro¹, Marcelo Costa Santo ¹, Carlos Emerson Ferreira da Costa ³, MajaShultze⁴, Thomas Hofmann ⁴and Nélio Teixeira Machado ^{1,4,5*}

Citation: Costa, M.E.G.; Assunção, F.P.d.C.; Teribele, T.; Pereira, L.M.; de Castro, D. A.; 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*, x. <https://doi.org/10.3390/xxxxx>

Academic Editor(s): Andrea Di Carlo

Received: 15 October 2021

Accepted: 03 November 2021

Published: date

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2021 by the authors. Submitted for possible open access publication under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

¹ Graduate Program of Natural Resources Engineering of Amazon, Rua Augusto Corrêa N° 1, Campus Profissional-UFPA, Belém 66075-110, Brazil; gemaquebeth@yahoo.br (M.E.G.C.); teribele@globo.com (T.T.); liapereira@ufpa.br (L.M.P); douglascastro87@hotmail.com (D.A.R.d.C.); marcelo.santos@ufpa.edu.br (M.C.S.)

² Graduate Program of Civil Engineering, Rua Augusto Corrêa N° 1, Campus Profissional-UFPA, Belém 66075-110, Brazil; fernanda.assuncao.itec@gmail.com

³ Graduate Program of Chemistry, Rua Augusto Corrêa N° 1, Campus Profissional-UFPA,

Belém 66075-110, Brazil; emmerson@ufpa.br

⁴ Department of Postharvest Technology, Leibniz-Institut für Agrartechnik Potsdam-Bornim e.V., Max-Eyth-Allee 100, 14469 Potsdam, Germany; mschultze@atb-potsdam.de (M.S.); THoffmann@atb-potsdam.de (T.H.)

⁵ Faculty of Sanitary and Environmental Engineering, Rua Corrêa N° 1, Campus Profissional-UFPA, Belém 66075-900, Brazil

*Correspondence: machado@ufpa.br; Tel.: +55-91-984-620-325

Abstract: In this work, the influence of temperature on textural, morphological, and crystalline characterization of bio-adsorbents produced by hydrothermal carbonization (HTC) of corn stover was systematically investigated. HTC was conducted at 175, 200, 225, and 250 °C, 240 min, heating rate of 2.0 °C/min, and biomass-to-H₂O proportion of 1:10, using a reactor of 18.927 L. The textural, morphological, crystalline, and elemental characterization of hydro-chars was analyzed by TG/DTG/DTA, SEM, EDX, XRD, BET, and elemental analysis. With increasing process temperature, the carbon content increased and that of oxygen and hydrogen diminished, as indicated by elemental analysis (C, N, H, and S). TG/DTG analysis showed that higher temperatures favor the thermal stability of hydro-chars. The hydro-char obtained at 250 °C presented the highest thermal stability. SEM images of hydro-chars obtained at 175 and 200 °C indicated a rigid and well-organized fiber structure, demonstrating that temperature had almost no effect on the biomass structure. On the other hand, SEM images of hydro-chars obtained at 225 and 250 °C indicated that hydro-char structure consists of agglomerated micro-spheres and heterogeneous structures with nonuniform geometry (fragmentation), indicating that cellulose and hemi-cellulose were decomposed. EDX analysis showed that carbon content of hydro-chars increases and that of oxygen diminish, as process temperature increases. The diffractograms (XRD) identified the occurrence of peaks of higher intensity of

graphite (C) as the temperature increased, as well as a decrease of peaks intensity for crystalline cellulose, demonstrating that higher temperatures favor the formation of crystalline-phase graphite (C). The BET analysis showed 4.35 m²/g surface area, pore volume of 0.0186 cm³/g, and average pore width of 17.08 μm. The solid phase product (bio-adsorbent) obtained by hydrothermal processing of corn stover at 250 °C, 240 min, and biomass/H₂O proportion of 1:10, was activated chemically with 2.0 M NaOH and 2.0 M HCl solutions to investigate the adsorption of CH₃COOH. The influence of initial acetic acid concentrations (1.0, 2.0, 3.0, and 4.0 mg/mL) was investigated. The kinetics of adsorption were investigated at different times (30, 60, 120, 240, 480, and 960 s). The adsorption isotherms showed that chemically activated hydrochars were able to recover acetic acid from aqueous solutions. In addition, activation of hydro-char with NaOH was more effective than that with HCl.

Keywords: corn stover; hydrothermal process; hydrochar; adsorption; acetic acid; thermo-gravimetric analysis; scanning electron microscopy; X-ray diffraction; BET analysis

1. Introduction

Hydro-char is porous carbonaceous material with reactive, functionalized/aromatic surfaces [1]. These morphological and textural properties make hydrochar a potential adsorbent to remove/recover chemical contaminants from process water [1–5], until the process aqueous phase produced by hydrothermal carbonization of biomass [6]. Hydrochars differ from biochars due to its lower aromaticity, consisting of mostly alkyl moieties [7]. In recent years, the literature reports the application of hydro-chars as bio-adsorbents to selectively remove organic and inorganic compounds, as well as heavy metal, that is, the adsorption/sorption of aqueous contaminants onto hydro-chars [1–6,8–51].

Hydro-chars have been applied as adsorbents due to their capacity to remove and or selectively absorb polar and non-polar organic compounds, including acetic acid [6], bisphenol A, 17α-ethinyl estradiol and phenanthrene [22], 2-naphthol [11], pyrene [22]; phenolic compounds (phenol, guaiacol, vanillyl alcohol, and resorcinol) [31]; dyes, such as methylene blue [8,9,23,24,26,27,29,36,38–40,41–47], methyl orange [36,49], methylene green [48], and Congo red [11]; herbicides, such as fluridone, norflurazon [18], and isoproturon [19]; pharmaceuticals, such as triclosan, estrone, carbamazepine, acetaminophen [12], sulfamethoxazole, diclofenac, bezafibrate, carbamazepine, atrazine [16,51], tetracycline [20], diclofenac sodium, salicylic acid, and flurbiprofen [21]; alkaline (K⁺, Na⁺) and alkaline earth metals (Mg²⁺, Ca²⁺) [31]; heavy metals, such as lead [2–4,10,15,23–25,28,30,32,42], cadmium(II) [2,4,5,10,13,24,32,38], uranium(VI) [1,35], antimony [13], copper(II) [4,5,10,14,17,24,39,50], nickel [4], zinc [10], and chromium(II) [33]; and fertilizers such as phosphate [23,34], orthophosphate [50], and ammonium [34].

The chemical activation of hydro-chars was carried out by either modifying the reaction media composition (*H₂O + modifier*) or the solid phase reaction products (*hydro-char + modifier*) and has been intensively investigated in recent years [4,8–10,21,26–30,32,33,35,36,38–43,45–51]. The physical activation of hydrochars has also been investigated [24]. Changes in the mesoporous and surface

properties of hydro-chars by modifying the reaction medium composition include the addition of H_3PO_4 (phosphoric acid) [30], $CH_2=CH-COOH$ (acrylic acid) [29,32], terminal amino hyper-branched polymer solutions [33], $C_2H_2(CO)_2O$ (maleic anhydride) followed by deprotonation of carboxyl groups with $NaHCO_3$ solution [35], $ZnCl_2$ (zinc chloride) [41], $NaOH$ [48], HCl , $NaOH$, and $NaCl$ [51]. In addition, hydro-char mesoporous and surface properties have been chemically activated with H_2O_2 [4, 25], $NaOH$ [6,8,9,26,27,29], KOH [10,28,47,50], H_3PO_4 [21], polyaminocarboxylated modified hydro-char [39], $O_3/NaCl$ [42], HNO_3 [43], and until etherification, amination and protonation reaction [49].

The water process streams by hydrothermal carbonization of lignocellulosic materials is a complex mixture containing aromatic-ring compounds (furfural, HMF, phenols, cresols, catechol, and guaiacol) [52–54], carboxylic acids (formic acid, acetic acid, propionic acid, and lactic acid) [52–54], alcohols (methanol and ethanol) [52,53], and sugars [54], with high concentrations of volatiles carboxylic acids [52–54], as well as hazardous substances such as HMF (hydromethylfurfural), thus making its reuse, even as washing water not possible, so that application of separation processes is necessary to recover organic and inorganic compounds. In addition, Machado et al. [52] stated that complex chemical composition of water process streams by HTC poses a hard separation task, because of the huge differences in chemical structure, as well as thermal and physical properties such as boiling point. In fact, many of those compounds present boiling points higher than H_2O , so that application of separation processes (except adsorption [6,31]), such as distillation and evaporation are not effective [52].

Despite some studies on the adsorption/sorption of organic compounds within hydro-char produced by hydrothermal carbonization of biomass, activated chemically with $NaOH$ [6,8,9,26,27,29], only a few have investigated the uptake of organic compounds from **aqueous process streams from hydrothermal carbonization/liquefaction** [6,31], as summarized synthetically below. In addition, until now, no study has investigated the adsorption of acetic acid in hydro-char activated chemically with HCl .

Machado et al. [6], studied the adsorption of acetic acid from H_2O solutions on hydro-chars produced by hydrothermal carbonization of corn stover at 200, 225, and 250 °C, 240 min, heating rate of 2 °C/min, biomass/ H_2O proportion of 1:10, using a reactor of 18.927 L, in batch mode. The hydro-chars were characterized by SEM, EDX, and XRD [6]. The hydro-char obtained at 250 °C, was activated chemically with a 2.0 M $NaOH$ solution [6]. The influence of initial CH_3COOH concentrations on the adsorption kinetic was investigated [6]. The adsorption kinetics was investigated at 30, 60, 120, 240, 480, and 960 s [6]. The adsorption isotherms showed that chemically activated hydro-chars were able to recover acetic acid from aqueous solutions [6].

Sanette et al. [31], investigated the adsorption of AAEMs (alkaline and alkaline earth metals) (Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , and Mg^{2+}), as well as phenolic compounds (guaiacol, phenol, vanillyl alcohol, and resorcinol) present in process water streams obtained by hydrothermal carbonization of a model (synthetic) mixture that mimics the organic fraction of municipal solid waste at 300 °C, 15 min, feedstock/ H_2O proportion of 1:1, using a stainless steel reactor of 945 mL, on chemically activated hydro-char with KOH solutions of concentrations between 0.5 and 2.5

mol/L. For AAEM the order of adsorption was $\text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+}$ [31]. The synthetic hydro-char was able to uptake 100% of guaiacol, phenol, and resorcinol and 61% of vanillyl alcohol present in process water streams [31]. The multilayer adsorption of phenolic compounds was correlated using the Dubinin-Radushkevich isotherm, showing equilibrium adsorbent-phase loadings of 68.7 mg/g and 50.3 mg/g for vanillyl alcohol and resorcinol, respectively [31]. On the other hand, Henry's law best correlated the adsorption of AAEMs [31].

In this work, the influence of process temperature on the textural, morphological, and crystalline characterization of hydro-chars produced by hydrothermal carbonization of corn stover at 175, 200, 225, and 250 °C, 240 min, heating rate of 2.0 °C/min, and biomass/H₂O proportion of 1:10, using a reactor of 18.927 L, was investigated systematically. In addition, this work also investigated the influence of alkali (NaOH) and acid (HCl) pre-treatment over the hydro-char produced at 250 °C, on the adsorption/sorption of acetic acid (CH₃COOH) on hydro-char by analyzing the effect of initial concentration of acetic acid (CH₃COOH), as well as acetic acid solution-to-adsorbent ratio on the adsorption kinetics, adsorption equilibrium, and sorption equilibrium capacity in laboratory scale, batch mode.

2. Materials and Methods

2.1. Methodology

Figure 1 outlines the methodology as a rational scheme of ideas, methods, and procedures to produce the bio-adsorbent. The chemically activated adsorbent was applied to uptake acetic acid from aqueous solutions. Initially, the corn stover was collected. Afterwards, it was submitted to pretreatments of drying, grinding and sieving. The hydrothermal carbonization was carried out in batch mode, closed system, and pilot scale, as described elsewhere [52]. The hydro-chars were characterized by TG/DTG/DTA, SEM/EDX, BET, and XRD. The hydro-char were obtained by processing of corn stover with hot compressed H₂O at 250 °C, chemically activated with NaOH and HCl. The adsorption of acetic acid (CH₃COOH) on hydro-char was investigated by analyzing the adsorption kinetics, adsorption equilibrium, and sorption equilibrium capacity in laboratory scale, batch mode.

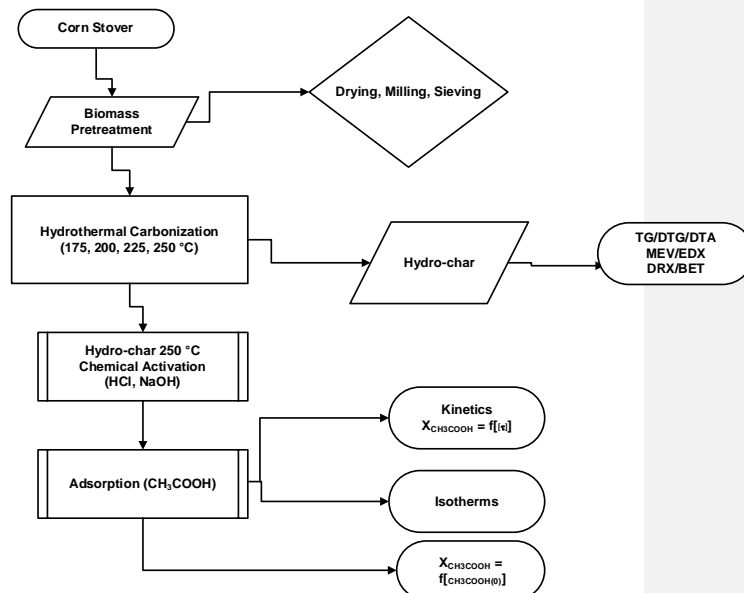


Figure 1. Process diagram of adsorption of acetic acid on hydro-char chemically activated with NaOH and HCl, obtained by HTC of corn stover at 250 °C, 240 min, and biomass/H₂O proportion of 1:10, batch mode, closed system, in pilot scale.

2.2. Materials, Pre-Treatment, and Physicochemical Characterization of Corn Stover

The corn stover was supplied by ATB-Bornin [52]. The residues were pretreated by drying, grinding, and sieving, as described elsewhere [52]. Afterwards, the residues were physicochemically characterized for dry matter, organic matter, ash, and elemental analysis, while oxygen was computed by difference, as described elsewhere [52].

2.3. Experimental Apparatus and Procedures

Hydrothermal Carbonization

The experiments were performed at 175, 200, 225, and 250 °C, 240 min, and biomass/H₂O proportion of 1:10, using a reactor of 18.927 L, and the apparatus and procedures described elsewhere [52].

2.4. Adsorption of CH₃COOH

The adsorption kinetic of acetic acid into hydro-char produced by hydrothermal carbonization of corn stover at 250 °C, 240 min, biomass/H₂O proportion of 1:10, in pilot scale, chemically activated with NaOH and HCl, was investigated systematically. The uptake of CH₃COOH can be investigated by determining the acetic acid solution initial concentration $C_{CH_3COOH}^i(0)$ and the concentrations of CH₃COOH in aqueous solutions at time (τ) $C_{CH_3COOH}^i(\tau)$, until the time reaches its minimum value at (∞), that is, the acetic acid concentration in aqueous phase at equilibrium with hydro-char $C_{CH_3COOH}^i(\infty)$ [6].

In cases, where only one organic acid specie is solvated in water (model solution), it is possible to determine the concentration of an organic acid in water by computing the acid value, as the proportion acidity/concentration of acetic acid ($C_{CH_3COOH}^L$) is constant, given by Equation (1).

Applying a steady-state mole balanced, closed, and conservative system for the adsorption analysis (acetic acid aqueous solution (liquid phase) + hydro-char (solid phase)), the quantity of moles of acetic acid in water at the beginning n_0^L is equal to quantity of moles of acetic acid in water at time (τ) n_τ^L and quantity of moles of acetic acid uptake into hydro-char at time (τ) n_τ^S defined by Equation (2). Dividing Equation (1) by solution volume V yields Equation (3), where $C_{CH_3COOH}^L(0)$ is the initial acetic acid solution concentration, $C_{CH_3COOH}^L(\tau)$ the acetic acid solution concentration at time (τ), and $C_{CH_3COOH}^S(\tau)$ the acetic acid concentration in hydro-char at time (τ).

The acetic acid concentration in hydro-char at time (τ) is given by Equation (4). By substituting the relation given by Equation (1) in Equation (4), it is possible to compute, indirectly, the acetic acid concentration in hydro-char at time (τ), by the difference between the initial solution acid value $I_{CH_3COOH}^L(0)$ and the solution acid value at time (τ), $I_{CH_3COOH}^L(\tau)$.

When acetic acid concentration in water reaches equilibrium, that is, $C_{CH_3COOH}^L(\infty) = C_{CH_3COOH}^L$, $I_{CH_3COOH}^L(\infty) = I_{CH_3COOH}^L$, the acetic acid concentration into hydro-char reaches its maximum at equilibrium $C_{CH_3COOH}^S(\infty) = C_{CH_3COOH}^S$, and the difference $I_{CH_3COOH}^L(0) - I_{CH_3COOH}^L(\infty)$, Equation (5), reaches its maximum.

$$I_{CH_3COOH}^L \propto C_{CH_3COOH}^L, I_{CH_3COOH}^L = K * C_{CH_3COOH}^L \quad (1)$$

$$n_0^L = n_\tau^L + n_\tau^S \quad (2)$$

$$C_{CH_3COOH}^L(0) = C_{CH_3COOH}^L(\tau) + C_{CH_3COOH}^S(\tau) \quad (3)$$

$$C_{CH_3COOH}^S(\tau) = C_{CH_3COOH}^L(0) - C_{CH_3COOH}^L(\tau), I(\tau) = I_{CH_3COOH}^L(0) - I_{CH_3COOH}^L(\tau) \quad (4)$$

$$C_{CH_3COOH}^S(\infty) = C_{CH_3COOH}^L, I^* = I_{CH_3COOH}^L(0) - I_{CH_3COOH}^L(\infty) \quad (5)$$

A first order kinetic was applied to describe the adsorption process, expressed as a dimensionless acidity, given by Equation (6).

$$I(\tau) = I_{CH_3COOH}^L(0) * [1 - \exp(-K * \tau)] \quad (6)$$

where K , is the adsorption kinetic constant.

2.4.1. Adsorption Isotherm of CH_3COOH

The Langmuir isotherm, given by Equation (7), was applied to analyze the adsorption equilibrium data of acetic acid in aqueous solutions within a porous solid matrix (adsorbent), where $\chi_{CH_3COOH}^*$ is the equilibrium adsorbent-phase concentration of CH_3COOH , $C_{CH_3COOH}^*$ is the equilibrium aqueous-phase concentration of acetic acid, and K_0, χ_{Max} , the adsorption equilibrium constant and the saturation adsorption loading, respectively.

$$\chi_{CH_3COOH}^* = \frac{K_0 * \chi_{Max} * C_{CH_3COOH}^*}{(1 + K_0 * C_{CH_3COOH}^*)} \quad (7)$$

2.4.2. Adsorption Apparatus and Procedures

The adsorption apparatus and procedures of CH_3COOH on hydro-char activated with NaOH (2.0 M) and HCl (2.0 M), was described in detail by Machado et. al. [6].

2.5. Morphological, Crystalline, and Textural Characterization of Hydro-Chars

The morphological, crystalline, and textural characterization of hydro-chars obtained by hydrothermal processing of corn stover at 175, 200, 225, and 250 °C, 240 min, and biomass/ H_2O proportion of 1:10, using a reactor of 18.927 L, was performed by SEM, EDX, and XRD (the equipment and procedures were described elsewhere [55,56]) as well as by thermo-gravimetric analysis (TG/DTG/DTA) and BET [56].

Thermo-Gravimetric Analysis (TG/DTG/DTA)

The weight loss of hydro-chars obtained by hydrothermal processing of corn stover at 175, 200, 225, and 250 °C, 240 min, and biomass/H₂O proportion of 1:10, using a reactor of 18.927 L, was analyzed by TG/DTG/DTA, and the equipment and procedures were described elsewhere [57].

3. Results

3.1. Morphological, Crystalline, and Textural Characterization of Hydro-Chars

3.1.1. Thermo-Gravimetric Analysis (TG/DTG/DTA)

Sittisun et. al. [58], studied the thermal degradation of corn stover between 25 and 900 °C, heating rates of 10, 20, and 50 °C/min. The authors reported for heating rates of 10 °C/min, a mass loss of approximately 92 (wt.%), between 25 and 510 °C.

In the temperature region 510–900 °C, the mass loss was constant, and the remaining solid phase was composed of ash. The DTG curve shows three different thermal degradation steps. In the first one, between 25 and 167 °C, a mass loss of 8.5 (wt.%) was reported, representing the recovery of moisture within the solid phase. Afterwards, in the temperature region 167–368 °C, a mass loss of 56.59 (wt.%) occurred, mainly due to release of volatile compounds by the degradation reactions of cellulose and hemi-cellulose, described chemically by degradation of chemical functions containing oxygen, including hydroxyl, carbonyl, and carboxyl groups [58,59]. In the last step, between 368 and 514 °C, a mass loss of 26.50 (wt.%) occurred, associated with the thermal degradation and/or combustion of lignin, as well as residual char compounds, produced at the second step.

Figures 2–4 describe the TG, DTG, and DTA analysis of corn stover after hydrothermal processing at 175, 200, 225, and 250 °C, 240 min, and biomass/H₂O proportion of 1:10, respectively, using a reactor of 18.927 L, between 25 and 800 °C, 10 °C/min, under N₂ atmosphere.

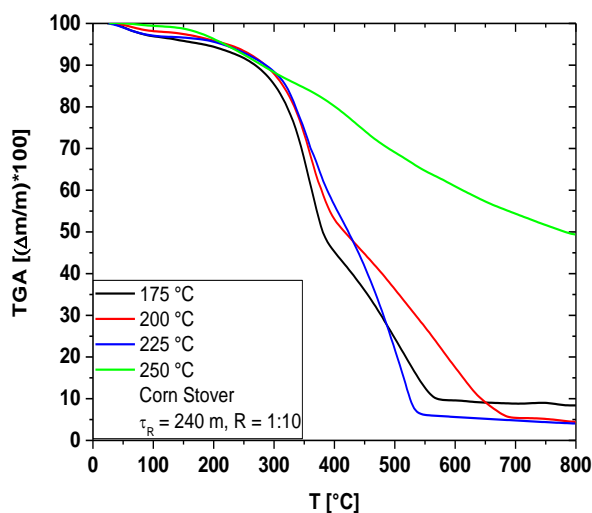


Figure 2. TG of hydro-chars obtained by hydrothermal carbonization of corn stover at 175, 200, 225, and 250 °C, 240 min, and biomass/H₂O proportion of 1:10, using a reactor of 18.927 L.

One observes, for the thermal degradation of corn stover after hydrothermal processing at 175 °C, the occurrence of 03 reaction steps. In the first one, between 25 and 150 °C, a mass loss of approximately 3.0–4.0 (wt.%) occurred, due to the release of moisture. It is also probable that degradation of volatile compounds selectively adsorbed into the pores of solid phase products has taken place, including alcohols (methanol, ethanol), carboxylic acids (acetic acid, propanoic acid) [6], and aldehydes (HMF). In the second degradation step, between 150 and 530 °C, a mass loss of approximately 79–80 (wt.%) occurred.

The mass balance by hydrothermal carbonization of corn stover at 175 °C shows that approximately 63.0 (wt.%) of initial biomass still remains as solid phase reaction products [52]. In addition, the low concentration of lignin-derived reaction compounds such as phenols and guaiacol in the aqueous phase indicates that only a small portion of lignin has been thermally degraded [52]. Contrarily, the high concentration of cellulose/hemi-cellulose-derived reaction compounds in the aqueous phase including furfural, HMF, and acetic acids is a sign that higher amounts of cellulose/hemi-cellulose compared to lignin have been thermally degraded [52].

Since corn stover consist basically by cellulose + hemi-cellulose (69.0%), lignin (20.0%), ash (8.0%) [60–62], and small amounts of soluble substances [61], the TG/DTG analysis shows that almost all cellulose + hemi-cellulose and soluble substances in the aqueous phase have been thermally degraded, as well as approximately the haft of lignin, thus remaining within the solid phase reaction products the inorganic matter and lignin. In the last step, between 530 and 800 °C, a mass loss of approximately 11.0–12.0 (wt.%) occurred, associated with

the thermal degradation and/or combustion of lignin. The ash content of 8.0 (wt.%) is according to that reported in the literature [60–62].

The thermal degradation of corn stover after hydrothermal processing at 200 °C shows the occurrence of 03 reaction steps. In the first one, between 25 and 110 °C, a mass loss of approximately 2.0 (wt.%) occurred, because of humidity removal, as well as the degradation of low molecular weight compounds (volatile compounds) adsorbed into the pores of solid phase products such as methanol. [6,52]. In the second degradation step, between 110 and 520 °C, a mass loss of approximately 62.0 (wt.%) was observed. The mass balance by hydrothermal carbonization of corn stover at 200 °C shows that approximately 57.4 (wt.%) of initial biomass still remains as solid phase reaction products [52]. Although, the concentrations of lignin-derived reaction compounds in process water such as phenols and guajacol has increased between 175 and 200 °C [52], still a small portion of lignin has been thermally degraded. The high concentration of cellulose/hemi-cellulose-derived reaction compounds in the aqueous phase including furfural, HMF, and acetic acids show that high amount of cellulose/hemi-cellulose has been thermally degraded [52], remaining within the solid phase reaction products the inorganic matter and lignin. In the third step, between 520 and 800 °C, a mass loss of approximately 32.0 (wt.%) occurred, associated with the thermal degradation and/or combustion of lignin. The ash content of 4.0 (wt.%) is according to that reported in the literature [60–62].

One observes, for the thermal degradation of corn stover after hydrothermal processing at 225 °C, the occurrence of 03 reaction steps. In the first one, between 25 and 130 °C, a mass loss of approximately 2.0 (wt.%) occurred, because of humidity removal, as well as the degradation of low molecular weight compounds (volatile compounds) adsorbed into the pores of solid phase products including alcohols (methanol, ethanol), volatile carboxylic acids (acetic acid, propanoic acid) [6], and aldehydes (HMF). In the second degradation step, between 130 and 530 °C, a mass loss of approximately 92.0 (wt.%) occurred. The mass balance by hydrothermal carbonization of corn stover at 225 °C shows that approximately 41.0 (wt.%) of initial biomass still remains as solid phase reaction products [52]. The high concentration of lignin-derived reaction compounds in process water such as phenols and guajacol, as well as cellulose/hemi-cellulose-derived reaction chemicals dissolved in process water such as carboxylic acid, show that most of lignin and cellulose/hemi-cellulose have been thermally degraded [52], remaining within the solid phase reaction products the inorganic matter. In the third step, between 530 and 800 °C, a mass loss of approximately 3.0 (wt.%) occurred, associated with the thermal degradation and/or combustion of lignin. The ash content of 3.0 (wt.%) is according to that reported in the literature [60–62].

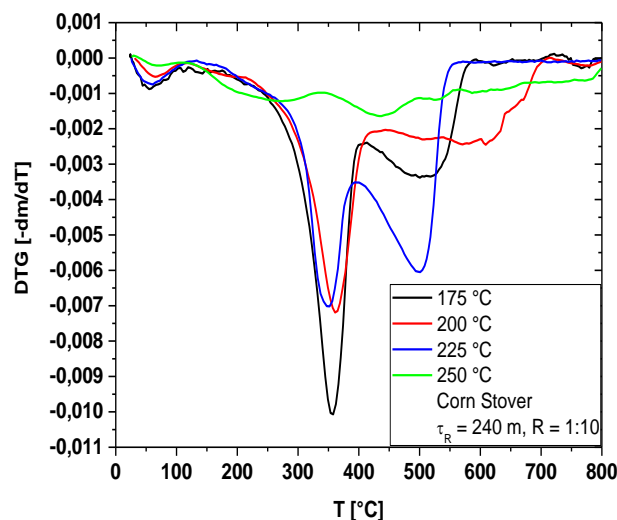


Figure 3. DTG of hydro-chars obtained by hydrothermal carbonization of corn stover at 175, 200, 225, and 250 °C, 240 min, and biomass/H₂O proportion of 1:10, using a reactor of 18.927 L.

The thermal degradation of corn stover after hydrothermal processing at 250 °C shows the occurrence of 04 reaction steps. In the first one, between 25 and 110 °C, a mass loss of approximately 1.0 (wt.%) occurred, due to the release of moisture. In the second degradation step, between 110 and 270 °C, a mass loss of approximately 9.0 (wt.%) has been observed. In the third degradation step, between 270 and 430 °C, a mass loss of approximately 15.0 (wt.%) occurred. In the last degradation step, between 430 and 800 °C, a mass loss of approximately 25.0 (wt.%) occurred. The mass balance by hydrothermal carbonization of corn stover at 250 °C shows that approximately 35.8 (wt.%) of initial biomass still remains as solid phase reaction products [52]. The high concentration of cellulose/hemi-cellulose-derived reaction chemicals in process water such as acetic acid, as well as lignin-derived reaction compounds solvated in process water such as guajacol and phenols, show that high amounts of cellulose/hemi-cellulose and lignin have been thermally degraded [52], being the solid phase reaction products a carbon rich material. Finally, the results illustrated in Figures 2 and 3 are in accord to a similar study described in the literature, for the thermal analysis of corn stover, by Mohammed et al. [63].

Finally, one observes in Figure 3, for the hydro-chars obtained at 175 and 200 °C, that highest mass loss are associated with the occurrence of endothermic peaks at 355.2 and 362.9 °C, respectively. This behavior, was also observed in Figure 4 by the presence of exothermic peaks around 360 °C. For the hydro-chars obtained at 225 and 250 °C, the endothermic peaks occurred at 397 and 434 °C, respectively, showing that the higher the temperature the higher the thermal stability of solid reaction products. In addition, the hydro-char

obtained at 250 °C presented the highest thermal stability compared to the hydro-chars obtained at 175, 200, and 225 °C, as it presented the lowest mass loss of 50.51% (wt.) between the temperatures of 144 and 768.5 °C.

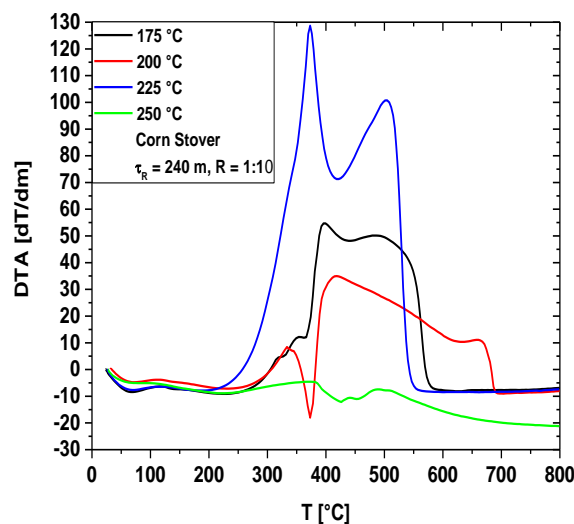


Figure 4. DTA of hydro-chars obtained by hydrothermal carbonization of corn stover at 175, 200, 225, and 250 °C, 240 min, and biomass/H₂O proportion of 1:10, using a reactor of 18.927 L.

3.1.2. SEM Analysis

The microscopic analyses of hydro-chars obtained at 175, 200, 225, and 250 °C, 240 min, and biomass/H₂O proportion of 1:10, using a reactor of 18.927 L, are illustrated in Figure 5a,b and Figure 6a,b, respectively. The SEM image in Figure 5a indicates a rigid and well-organized fiber structure, demonstrating that temperature had almost no effect on the vegetal structure, as it largely retained the original morphological microscopic characteristics. The results are in agreement to analogous investigations on the effect of process temperature over the morphology of hydro-chars produced by corn stover [63], and corn straw [64].

The SEM image illustrated in Figure 5b shows that disaggregate, amorphous, and heterogeneous structures with nonuniform geometry dominated, demonstrating that temperature had caused the appearance of micropores with average diameter of 3.00 μm, indicating that the lignocellulose material started to decompose. However, process temperature still had little effect on the vegetal structure, as it largely retained the original microscopic characteristics. The results are in agreement to similar investigations described by Xing et al. [64], and Mohammed et al. [63].

The SEM image in Figure 6a indicates that hydro-char structure consists of agglomerated micro-spheres and heterogeneous structures with irregular shapes (fragmentation), showing particle size averaging

0.5 μm as depicted in detail by Figures B19 and B20 in Supplementary Figure B. The agglomerated micro-spheres and fragmentation indicates that cellulose and hemi-cellulose were decomposed, as reported by Xing et al. [64], demonstrating that temperature had generated significant alterations on the morphological structure of corn stover by destructing the plant cell walls [6]. Xing et al. [64] reported the occurrence of micro-spheres by the hydrothermal carbonization of corn straw at 230 $^{\circ}\text{C}$, 30 min, and biomass/ H_2O proportion of 1:8.

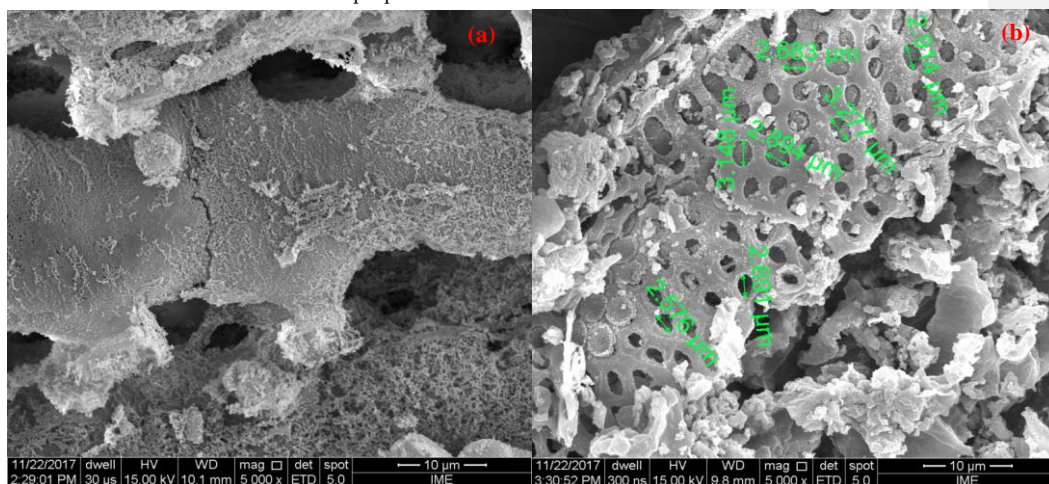


Figure 5. SEM of corn stover after hydrothermal processing at 175 $^{\circ}\text{C}$ (a) and 200 $^{\circ}\text{C}$ (b), 240 m, and biomass/ H_2O proportion of 1:10, using a reactor of 18.927 L (Mag: 5000 \times).

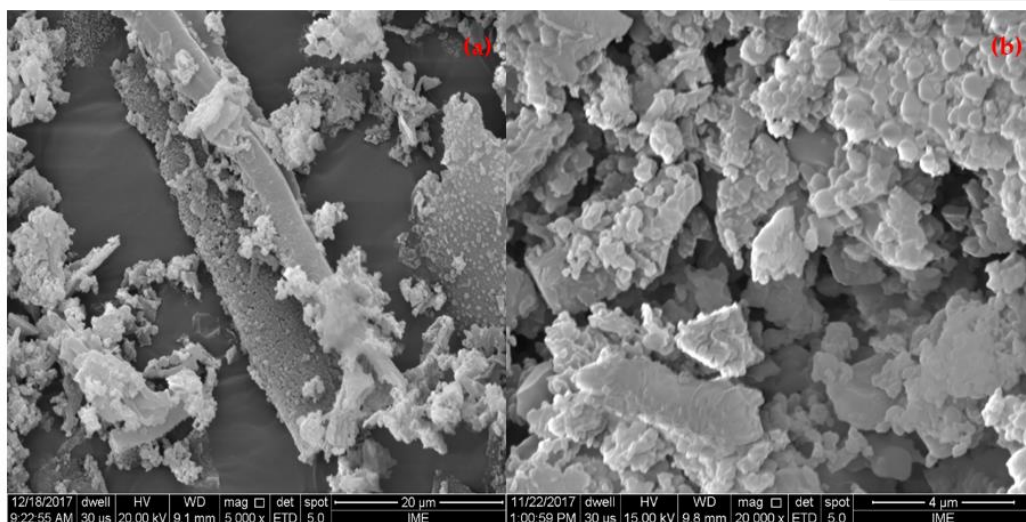


Figure 6. SEM of corn stover after hydrothermal processing at 225 $^{\circ}\text{C}$ (a) and 250 $^{\circ}\text{C}$ (b), 240 m, and biomass/ H_2O proportion of 1:10, using a reactor of 18.927 L (Mag: 5000 \times).

One observes in Figure 6b an aggregate amorphous solid phase consisting of micro-spheres and heterogeneous structures with nonuniform geometry (fragmentation), showing that original vegetal surface structure had been drastic changed, and was the carbonization grade higher compared to the SEM image at 225 °C. In fact, process temperature had generated significant alterations on the morphological structure of corn stover by destructing the plant cell structure. The agglomerated micro-spheres and fragmentation indicates that cellulose and hemi-cellulose were decomposed. Xing et al. [64] reported the occurrence of a similar structure by the hydrothermal carbonization of corn straw at 260 °C, 30 min, and biomass/H₂O proportion of 1:8.

3.1.3. EDX Analysis

Table 1 shows the EDX (energy dispersive X-ray spectroscopy) analysis of hydro-chars. The samples were analyzed at five different points. By increasing the temperature, the carbon content increased and that of oxygen diminished. By comparing the results for the carbon content in Table 1 and those described in Supplementary Table A3, one observes that the EDX technique exhibited higher carbon contents but similar oxygen contents. This was probably due to limitations of the technique, as it was not adequate to identify/recognize elements such as nitrogen and hydrogen. In addition, calculation of oxygen and carbon contents, described in Table A3, was computed by subtracting the ash content [52]. In addition, Ca, Zn, Cu, Mo, Na, and P, as well as Si were identified in almost all the points marked by EDX. The inorganics identified in hydro-chars by EDX in hydro-chars are in agreement to those identified in corn stover after drying at 105 °C [65]. Finally, Table 1 shows an increase on carbon content (carbonization) with increasing process temperature.

Table 1. Percentages in mass and atomic mass of hydro-chars, obtained by hydrothermal carbonization of corn stover at 175, 200, 225, and 250 °C, 240 min, biomass/H₂O proportion of 1:10, using a reactor of 18.927 L, at the point marked by EDX technique [6].

Chemical Elements	Hydro-Chars											
	175 °C			200 °C			225 °C			250 °C		
	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	60.69	67.56	0.503	71.98	77.43	0.818	73.89	79.17	0.654	76.04	81.05	0.631
O	38.57	32.24	0.504	27.83	22.47	0.819	25.73	20.70	0.656	23.59	18.87	0.632
Si	0.136	0.065	0.020	0.194	0.089	0.043	-	-	-	-	-	-
Ca	0.181	0.061	0.018	-	-	-	0.374	0.120	0.032	-	-	-
Zn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.366	0.072	0.065
Cu	0.210	0.044	0.042	-	-	-	-	-	-	-	-	-

SD = standard deviation.

3.1.4. XRD Analysis

The XRD (X-ray diffraction) data of hydro-chars obtained by hydrothermal processing of corn stover at 175, 200, 225, and 250 °C, 240 min, and biomass/H₂O proportion of 1:10, using a reactor of 18.927 L, is illustrated in Figure 7a,b and Figure 8a,b, respectively.

The diffractogram of corn stover obtained by hydrothermal carbonization at 175 °C, is illustrated in Figure 7a. It shows the presence

of two crystalline phases—graphite (C) with a peak of higher intensity (100%) on the position 2θ : 26.47, and crystalline cellulose with a peak of higher intensity (12.95%) on the position 2θ : 22.20. The peak on the position 2θ : 22.20 is characteristics of crystalline cellulose structure, as described by Regmi et. al. [5] and Kang et. al. [66], who identified diffraction peaks on the positions 2θ : 15.3 and 22.3 [5,66].

At 200 °C, x-ray-diffraction data identified two crystalline phases—crystalline cellulose with a peak of higher intensity (100%) on the positions 2θ : 20.68, 15.53 (79%), and 21.96 (90.07%), because of amorphous cellulose matrix degradation and the exposure of the crystalline cellulose [57], and graphite (C) with a peak of medium intensity (59.38%) on the position 2θ : 26.45, as shown in Figure 7b.

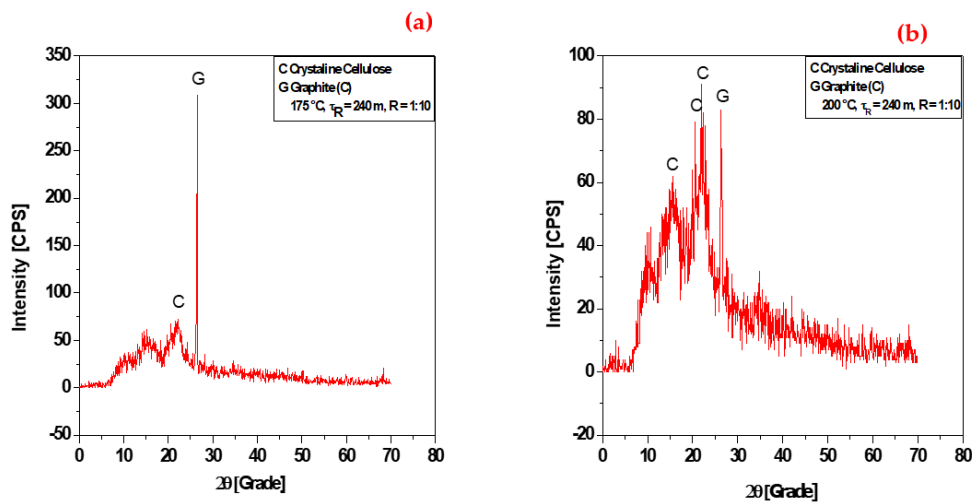


Figure 7. XRD of hydro-chars obtained by hydrothermal carbonization of corn stover at 175 °C (a) and 200 °C (b), 240 min, and biomass/H₂O proportion of 1:10, using a reactor of 18.927 L.

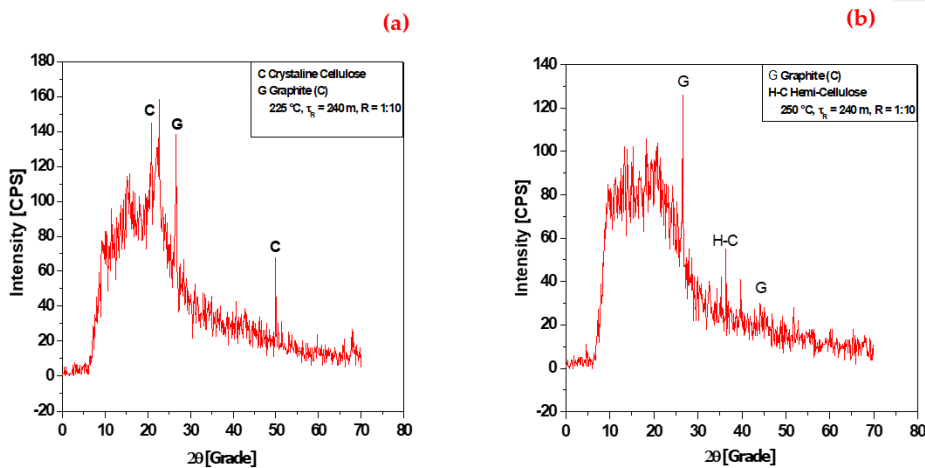


Figure 8. XRD of hydro-chars obtained by hydrothermal carbonization of corn stover at 225 °C (a) and 250 °C (b), 240 min, and biomass/H₂O proportion of 1:10, using a reactor of 18.927 L.

The XRD at 225 °C identified two crystalline phases—graphite (C) with a peak of medium intensity (53.75%) on the position 2θ : 26.57, and crystalline cellulose with peaks of high and low intensity on the positions 2θ : 22.47 (100%) and 49.94 (49.86%), as well as three peaks of medium and low intensity on the positions 2θ : 20.73 (65.99%) and 49.94 (49.86%), as shown in Figure 8a.

The diffractograms (XRD) identified the occurrence of peaks of higher intensity of graphite (C) as the temperature increased, as well as a decrease of peaks intensity for crystalline cellulose, demonstrating that higher temperatures favor the formation of crystalline-phase graphite (C), being in agreement to the results illustrated in Table 1.

3.1.5. BET

Figure 9 shows the BET analysis of hydro-char obtained by HTC of corn stover at 250 °C, 240 min, and biomass/H₂O of 1:10, using a reactor of 18.927 L. The N₂ capacity increased as the relation (P/P_0) increased, showing a maximum capacity of approximately 12 cm³/g as the relative pressure approached 1.0. The density of hydro-char was 2.10 g/cm³, and the surface area measured by relative pressure ($P/P_0 = 0.201$) was 4.02 m²/g, while the surface area was 4.3498 m²/g. The pore volume measured by reduced pressure ($P/P_0 = 0.988$) was 0.01857 cm³/g. The average pore width was 17.079 μm.

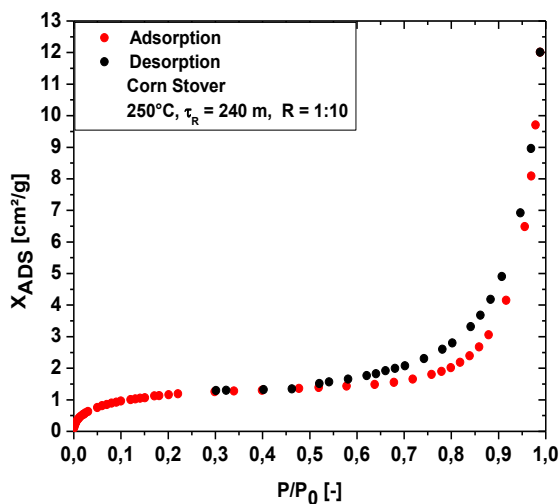


Figure 9. BET of hydro-char obtained by hydrothermal carbonization of corn stover at 250 °C, 240 min, and biomass/H₂O of 1:10, using a reactor of 18.927 L.

3.2. Adsorption Kinetics of Acetic Acid (CH₃COOH) on Hydro-Char

One of the great disadvantages of hydrothermal processing of lignocellulose-rich materials, such as biomass, is the occurrence of hazardous lignin and cellulose-derived reaction products including

phenols, furfural, and hydroxymethylfurfural in the aqueous phase [52–55,67,68]. In addition, the high concentration of carboxylic acids (acetic acid, propionic acid, etc.), in process water confers its high acidity [52–55,68,69]. From this perspective, the hydro-char obtained by HTC at 250 °C, 240 min, biomass/H₂O proportion of 1:10, was chemically activated with alkali (2.0 M NaOH) and acid (2.0 M HCl) solutions in order to investigate its capacity to selectively uptake (adsorb) acetic acid from model aqueous solutions (1.0, 2.0, 3.0, and 4.0 mg/mL), the major carboxylic acid within hydrothermal carbonization process water streams.

3.2.1. Bio-Adsorbent Activation with NaOH

Influence of Acetic Acid Concentration

Figure 10 illustrates the influence of acetic acid initial solution concentration (2.0, 3.0, and 4.0 mg mL⁻¹) on the adsorption kinetics within hydro-char produced by HTC at 250 °C, 240 min, biomass/H₂O proportion of 1:10, alkali-activated (2.0 M NaOH), 0.1 g_{Adsorbent}/10 mL_{CH₃COOH}. The adsorption kinetic is rapid and equilibrium is reached between 240 and 480 s. The activation of hydro-char with a strong alkali such as NaOH causes significant changes in the surface and porous (micropores, mesopores, and macropores) structure [8,9]. The acetic acid molecules solvated in H₂O are selectively caught by the negative-charged active sites, which is according to Liang et. al. [69], who reported that adsorption process of CH₃COOH on carbon microspheres, prepared by hydrothermal carbonization of starch, was mainly due to the porous (micropores, mesopores, and macropores) structure transformations caused by destruction of hydrophilic oxygen functional groups. In addition, Liang et. al. [69] proved that pore structure determines the adsorption capacity and diffusion rate and the process is physical.

The absorption of acetic acid molecules occurs because of a concentration difference between the solution and hydro-char surface and internal porous, micro-porous, and macro-porous structure, as well as the appearance of dipole–dipole electrostatic attraction forces between the negative charged sites within the porous and the dissociated H⁺ of R-COOH (H⁺ + R-COO⁻). The adsorption kinetic data of acetic acid on hydro-char was correlated with a first order model, exhibiting *root-mean-square error* (r²) between 0.969 and 0.999, as shown in Table 2, which is in agreement with the results described by Machado et al. [6]. It can be also observed that dimensionless acid value I(τ), increases with decreasing acetic acid solutions concentrations (2.0, 3.0, and 4.0 mg mL⁻¹), that is, the lower the acetic acid solution concentration, the higher the adsorption efficiency.

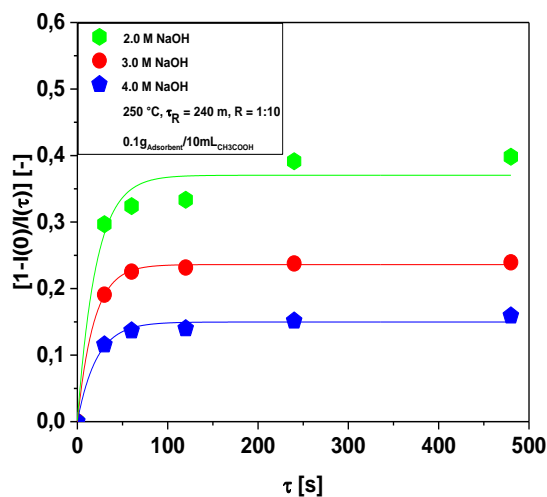


Figure 10. Adsorption kinetic of CH_3COOH solutions, expressed as dimensionless acid value $I(\tau)$, on NaOH-activated hydro-char obtained at 250 °C.

Table 2. Regression parameters by adsorption kinetic of CH_3COOH solutions (2.0, 3.0, and 4.0 mg mL^{-1}), expressed as dimensionless acid value, on NaOH (2.0 M)-activated hydro-char produced by hydrothermal processing of corn stover at 250 °C, 240 min, and biomass/ H_2O proportion of 1:10, 0.1 $\text{g}_{\text{Adsorbent}}/10 \text{ mL}_{\text{CH}_3\text{COOH}}$.

Parameters	$C_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ (mg/mL)		
	2	3	4
Pseudo-first-order			
$I_{\text{CH}_3\text{COOH}}^L(0)$ (-)	0.3694	0.2361	0.1497
κ (s^{-1})	0.0479	0.0545	0.0468
r^2	0.969	0.999	0.988

The influence of acetic acid initial solution concentration (1.0, and 2.0 mg mL^{-1}) on the adsorption kinetics within hydro-char obtained by hydrothermal processing of corn stover at 250 °C, 240 min, biomass/ H_2O proportion of 1:10, chemically activated with NaOH (2.0 M), 0.2 $\text{g}_{\text{Adsorbent}}/10 \text{ mL}_{\text{CH}_3\text{COOH}}$, is illustrated in Figure 11. One can observe that dimensionless acid value $I(\tau)$, increases with decreasing CH_3COOH concentrations (1.0, and 2.0 mg/mL), that is, the lower the acetic acid solution concentration, the higher the adsorption efficiency. In addition, by comparing Figures 10 and 11, it is easy to observe that higher adsorbent-to-solution ratios favors the adsorption efficiency, due to an increase on the surface area. The adsorption kinetic data of acetic acid on hydro-char was correlated with a first order model, exhibiting *root-mean-square error* (r^2) between 0.969 and 0.982, as shown in Table 3.

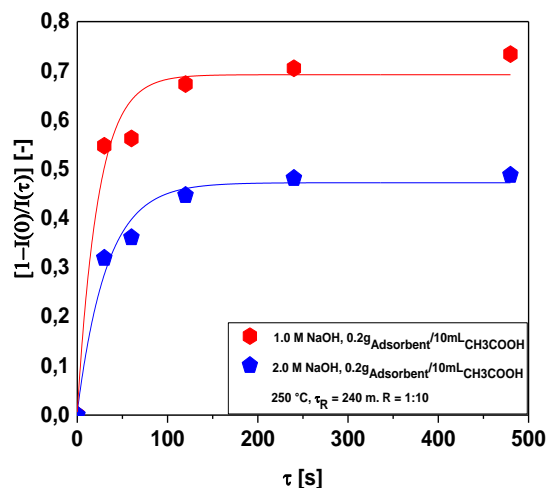


Figure 11. Adsorption kinetic of CH_3COOH solutions (1.0 and 2.0 mg mL^{-1}), expressed as dimensionless acid value $I(\tau)$, on NaOH (2.0 M)-activated hydro-char produced by hydrothermal processing of corn stover at $250 \text{ }^\circ\text{C}$, 240 min , and biomass/ H_2O proportion of $1:10$, $0.2 \text{ g}_{\text{Adsorbent}}/10 \text{ mL}_{\text{CH}_3\text{COOH}}$.

Table 3. Regression parameters by adsorption kinetic of CH_3COOH solutions (1.0 and 2.0 mg mL^{-1}), expressed as dimensionless acid value, on NaOH (2.0 M)-activated hydro-char produced by hydrothermal processing of corn stover at $250 \text{ }^\circ\text{C}$, 240 min , and biomass/ H_2O proportion of $1:10$, $0.2 \text{ g}_{\text{Adsorbent}}/10 \text{ mL}_{\text{CH}_3\text{COOH}}$.

Parameters	$C_{\text{CH}_3\text{COOH}} \text{ (mg/mL)}$	
	1	2
Pseudo-first-order		
$I_{\text{CH}_3\text{COOH}}^L(0) \text{ (-)}$	0.4689	0.3694
$\kappa \text{ (s}^{-1}\text{)}$	0.0305	0.0479
r^2	0.982	0.969

Influence of Adsorbent-to-Solution Ratio

The effect of hydro-char/solution ratio on the adsorption kinetics of acetic acid solution (2.0 mg mL^{-1}) within NaOH (2.0 M)-activated hydro-char obtained by hydrothermal processing of corn stover at $250 \text{ }^\circ\text{C}$, 240 min , biomass/ H_2O proportion of $1:10$, is illustrated in Figure 12. The adsorption performance increased with increasing hydro-char/solution ratio as the number of active sites on surface and porous (micropores, mesopores, and macropores) structure increased, that is, by increasing the hydro-char/solution ratio, the surface area increased. The adsorption kinetic data of acetic acid on hydro-char was correlated with a first order model, exhibiting *root-mean-square error* (r^2) between 0.973 and 0.982 , as shown in Table 4.

Table 4. Regression parameters by the effect of hydro-char/solution ratio ($0.1 \text{ g}_{\text{Adsorbent}}/10 \text{ mL}_{\text{CH}_3\text{COOH}}$, $0.2 \text{ g}_{\text{Adsorbent}}/10 \text{ mL}_{\text{CH}_3\text{COOH}}$) on adsorption kinetic of CH_3COOH , expressed as dimensionless acid value $I(\tau)$, on NaOH (2.0 M)-

activated hydro-char produced by hydrothermal processing of corn stover at 250 °C, 240 min, and biomass/H₂O proportion of 1:10.

Parameters	C _{CH₃COOH} (mg/mL)	
	2	2
Pseudo-first-order	0.1 g _{Adsorbent} /10 mL _{CH₃COOH}	0.2 g _{Adsorbent} /10 mL _{CH₃COOH}
$I_{CH_3COOH}^0(0)$ (-)	0.4689	0.6889
κ (s ⁻¹)	0.0305	0.0430
r^2	0.982	0.973

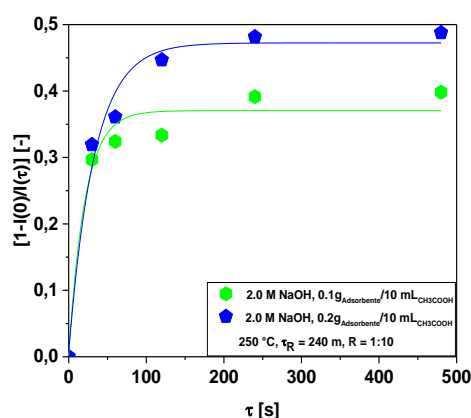


Figure 12. Effect of hydro-char/solution ratio (0.1 g_{Adsorbent}/10 mL_{CH₃COOH}, 0.2 g_{Adsorbent}/10 mL_{CH₃COOH}) on adsorption kinetic of CH₃COOH, expressed as dimensionless acid value $I(\tau)$, on NaOH (2.0 M)-activated hydro-char produced by hydrothermal processing of corn stover at 250 °C, 240 min, and biomass/H₂O proportion of 1:10.

3.2.2. Bio-Adsorbent Activation with HCl

Influence of Hydrochloric Acid Concentration

The influence of acetic acid initial solution concentration (1.0, 2.0, 3.0, and 4.0 mg mL⁻¹) on the adsorption kinetics within HCl (2.0 M)-activated hydro-char obtained by on hydro-char obtained by hydrothermal processing of corn stover at 250 °C, 240 min, biomass/H₂O proportion of 1:10, 0.2 g_{Adsorbent}/10 mL_{CH₃COOH}, is shown in Figure 13.

The adsorption kinetic was rapid and equilibrium was reached around 240 s. The activation of hydro-char with a strong acid such as HCl causes significant changes and/or damages on the surface and porous (micropores, mesopores, and macropores) structure [51]. The acetic acid molecules solvated/dissociated in water are not efficiently captured by the positive charged active sites. The absorption of acetic acid molecules is due basically to a concentration difference between bulk solution and hydro-char surface and porous (micropores, mesopores, and macropores) structure, as the positive-charged sites on the surface and within the internal porous structure contribute to the appearance of electrostatic repulsion forces between the dissociated H⁺ of R-COOH (H⁺ + R-COO⁻) and the positive charged sites. This is according to Liang et. al. [69], who proved that pore structure determines the adsorbent capacity and that process is diffusion-rate

controlled. The adsorption kinetic data of acetic acid on hydro-char was correlated with a first order model, exhibiting *root-mean-square error* (r^2) between 0.967 and 0.997, as shown in Table 5.

The results presented in Figures 10 and 13 show that NaOH (2.0 M) chemically activated hydro-char is not only more efficient than that activated with HCl (2.0 M), but also presents the highest adsorption performance and capacity.

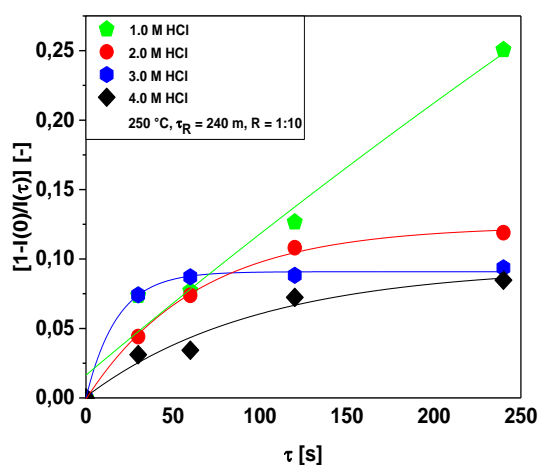


Figure 13. Adsorption kinetic of CH_3COOH solutions (1.0, 2.0, 3.0, and 4.0 mg mL^{-1}), expressed as dimensionless acid value $I(\tau)$, on HCl (2.0 M)-activated hydro-char produced by hydrothermal processing of corn stover at 250 °C, 240 min, and biomass/ H_2O proportion of 1:10, 0.1 $\text{g}_{\text{Adsorbent}}/10 \text{ mL}_{\text{CH}_3\text{COOH}}$.

Table 5. Regression parameters by adsorption kinetic of CH_3COOH solutions (1.0, 2.0, 3.0, and 4.0 mg mL^{-1}), expressed as dimensionless acid value $I(t)$, on HCl (2.0 M) hydro-char produced by HTC of corn stover at 250 °C, 240 min, and biomass/ H_2O proportion of 1:10, 0.1 $\text{g}_{\text{Adsorbent}}/10 \text{ mL}_{\text{CH}_3\text{COOH}}$.

Parameters	$C_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ (mg/mL)			
	1	2	3	4
Pseudo-first-order				
$I_{\text{CH}_3\text{COOH}}^t(0)$ (-)	-	0.1241	0.0908	0.0941
κ (s^{-1})	-	0.0156	0.0563	0.0101
r^2	0.969	0.998	0.978	0.967

3.2.3. Adsorption Equilibrium Isotherms of Acetic Acid (CH_3COOH) on Hydro-Char

The Langmuir isotherm was applied to correlate the equilibrium adsorption data of CH_3COOH on alkali (2.0 M NaOH)- and acid (2.0 M HCl)-activated hydro-char produced by hydrothermal processing of corn stover at 250 °C, 240 min, biomass/ H_2O proportion of 1:10, 0.1 $\text{g}_{\text{Adsorbent}}/10 \text{ mL}_{\text{CH}_3\text{COOH}}$, as illustrated by Figure 14.

The adsorption isotherm of acetic acid on NaOH- and HCl-activated hydro-char was correlated with the Langmuir model, exhibiting *root-mean-square errors* (r^2) of 0.994 and 0.989, respectively. The equilibrium adsorbent-phase concentration of CH_3COOH for NaOH- and HCl-activated hydro-chars were approximately 650 and 575 mg/g, respectively. The bio-adsorbent (hydro-chars) equilibrium loadings were in agreement with the adsorption of MB (methylene blue) from aqueous solution on NaOH-activated hydro-chars produced by HTC of factory-rejected tea and palm date seeds, as reported by Islam et al. [8,9], correlated using a pseudo-second-order model and the adsorption isotherms by the Langmuir [8], and the Freundlich models [9], respectively. For the adsorption kinetic of MB (methylene blue) on NaOH-activated hydro-chars produced by HTC of from factory-rejected tea and palm date seeds, maximum adsorption loadings of 487.4 mg/g at 30 °C [8], and 612.1, 464.3, and 410.0 mg/g at 30, 40, and 50 °C [9], were reported, respectively. Finally, the adsorption of CH_3COOH on carbon microspheres synthesized by hydrothermal carbonization was investigated by Liang et al. [69], reporting equilibrium adsorbent-phase concentration of CH_3COOH of 260 mg/g at 25 °C.

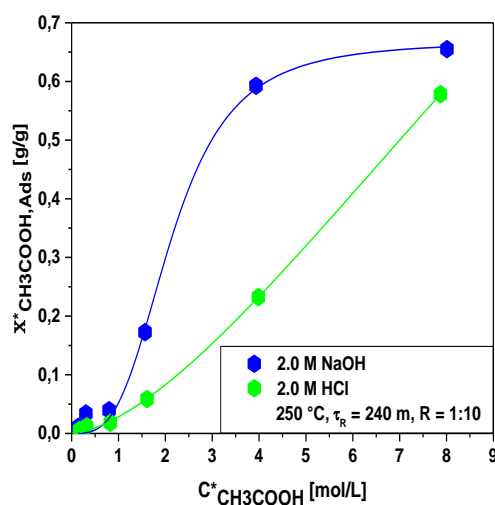


Figure 14. Langmuir adsorption isotherm of CH_3COOH solutions (0.5, 0.25, 0.1, 0.05, 0.02, and 0.01 M) within NaOH (2.0 M)- and HCl (2.0 M)-activated hydro-chars produced by hydrothermal carbonization of corn stover at 250 °C, 240 min, and biomass/ H_2O proportion of 1:10.

4. Conclusions

TG/DTG analysis showed, for the hydro-chars obtained at 175 and 200 °C, that highest mass loss was associated with the occurrence of endothermic peaks at 355.2 and 362.9 °C, respectively. This was also confirmed by DTA analysis by the presence of exothermic peaks around 360 °C. For the hydro-chars obtained at 225 and 250 °C, the endothermic peaks occurred at 397 and 434 °C, respectively, showing

that the higher the temperature the higher the thermal stability of solid reaction products. The hydro-char obtained at 250 °C presented the highest thermal stability compared to the hydro-chars obtained at 175, 200, and 225 °C, as it presented the lowest mass loss of 50.51% (wt.) between the temperatures 144 and 768.5 °C.

SEM images indicate a rigid and well-organized fiber structure by hydrothermal processing of corn stover at 175 and 200 °C, demonstrating that temperature had almost no effect on the vegetal structure, as it largely retained the original morphological microscopic characteristics. On the other hand, SEM images of hydro-char produced by hydrothermal carbonization of corn stover at 225 and 250 °C indicate that hydro-char structure consisted of agglomerated microspheres and heterogeneous structures with irregular shapes (fragmentation). The agglomerated micro-spheres and fragmentation indicates that cellulose and hemicellulose were decomposed, as reported by Xing et al. [62], demonstrating that temperature had generated significant alterations on the morphological structure of corn stover by destructing the plant cell structure/walls [6].

As observed by EDX analysis, by increasing the temperature, the carbon content increased and that of oxygen diminished. The diffractograms (XRD) identified the occurrence of peaks of higher intensity of graphite (C) as the temperature increased, demonstrating that higher temperatures favors the formation of crystalline-phase graphite (C).

The analysis of acetic acid adsorption kinetics data, the main volatile carboxylic acid identified in the hydrothermal carbonization liquid phase, showed that NaOH (2.0 M)-activated hydro-char obtained by hydrothermal processing of corn stover at 250 °C, 240 min, biomass/H₂O proportion of 1:10, presented the highest adsorption performance and capacity. The chemically activated hydro-chars were selective to uptake of CH₃COOH, demonstrating that enriching/recovery of CH₃COOH from HTC process water streams is possible.

Supplementary Materials: The following are available online at www.mdpi.com/xxx/s1, Figure B19: SEM of corn stover after hydrothermal processing at 225 °C, 240 min, and biomass/H₂O ratio of 1:10, using a reactor of 18,927 L (Mag: 30,000x). Figure B20: SEM of corn stover after hydrothermal processing at 225 °C, 240 min, and biomass/H₂O ratio of 1:10, using a reactor of 18,927 L (Mag: 30,000x). Table A3: Physical chemistry and elemental analysis of corn stover after hydrothermal processing at 175, 200, 225, and 250 °C, 240 min, and biomass/H₂O ratio of 1:10, using a reactor of 18,927 l. (MM = moist matter, TS = total solids.) [52].

Author Contributions: The individual contributions of all the co-authors are provided as follows: M.E.G.C. contributed to the methodology, formal analysis, and writing of the original draft paper; M.C.S. contributed to the formal analysis, methodology, and software; L.M.P. contributed to the formal analysis and software; F.P.d.C.A. contributed to the formal analysis and software; T.T. contributed to the formal analysis and software; C.E.F.d.C. contributed to the chemical analysis; M.S. contributed to the investigation, methodology, and chemical analysis; T.H. contributed to the resources and infrastructure; D.A.R.d.C. to the methodology, formal analysis, and co-supervision; and N.T.M. contributed to the supervision, conceptualization, and data curation. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was partially funded by CNPq-Brazil, grant number: 207325/2014-6.

Institutional Review Board Statement: Not applicable

Informed Consent Statement: Not applicable.

Acknowledgments: I would like to acknowledge and dedicate this research in memory to Hélio da Silva Almeida, Professor at the Faculty of Sanitary and Environmental Engineering/UFPa, who passed away in 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.

Abbreviations

HTC	Hydrothermal carbonization
SEM	Scanning electron microscopy
TG/DTG/DTA	Thermogravimetric analysis
EDX	Energy dispersive X-ray spectroscopy
XRD	X-ray diffraction
BET	Surface area and pore size distribution analysis
AAEMs	Alkaline and alkaline earth metals
HMF	Hydroxymethylfurfural
CH ₃ COOH	Acetic acid

References

- Kumar, S.; A Loganathan, V.; Gupta, R.B.; Barnett, M.O. An Assessment of U(VI) removal from groundwater using biochar produced from hydrothermal carbonization. *J. Environ. Manag.* **2011**, *92*, 2504–2512.
- Elaigwu, S.E.; Rocher, V.; Kyriakou, G.; Greenway, G.M. Removal of Pb²⁺ and Cd²⁺ from aqueous solution using chars from pyrolysis and microwave-assisted hydrothermal carbonization of *Prosopis Africana* shell. *J. Ind. Eng. Chem.* **2014**, *20*, 3467–3473.
- Liu, Z.; Zhang, F.-S. Removal of lead from water using biochars prepared from hydrothermal liquefaction of biomass. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *167*, 933–939.
- Xue, Y.; Gao, B.; Yao, Y.; Inyang, M.; Zhang, M.; Zimmerman, A.; Ro, K.S. Hydrogen peroxide modification enhances the ability of biochar (hydrochar) produced from hydrothermal carbonization of peanut hull to remove aqueous heavy metals: Batch and column tests. *Chem. Eng. J.* **2012**, *200–202*, 673–680.
- 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.
- 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.
- Libra, J.; Ro, K.; Kammann, C.; Funke, A.; Berge, N.D.; Neubauer, Y.; Titirici, 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.
- Islam, A.; Benhouria, A.; Asif, M.; Hameed, B.H. Methylene blue adsorption on factory-rejected tea activated carbon prepared by conjunction of hydrothermal carbonization and sodium hydroxide activation processes. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2015**, *52*, 57–64.
- Islam, A.; Tan, I.A.W.; Benhouria, A.; Asif, M.; Hameed, B.H. Mesoporous and adsorptive properties of palm date seed activated carbon prepared via sequential hydrothermal carbonization and sodium hydroxide activation. *Chem. Eng. J.* **2015**, *270*, 187–195.
- Sun, K.; Tang, J.; Gong, Y.; Zhang, H. Characterization of potassium hydroxide (KOH) modified hydrochars from different feedstocks for enhanced removal of heavy metals from water. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2015**, *22*, 16640–16651.
- Li, Y.; Meas, A.; Shan, S.; Yang, R.; Gai, X. Production and optimization of bamboo hydrochars for adsorption of Congo red and 2-naphthol. *Bioresour. Technol.* **2016**, *207*, 379–386.
- Han, L.; Ro, K.S.; Sun, K.; Sun, H.; Wang, Z.; Libra, J.A.; Xing, B. New evidence for high sorption capacity of hydrochar for hydrophobic organic pollutants. *Environ. Sci. Technol.* **2016**, *50*, 13274–13282.
- Han, L.; Sun, H.; Ro, K.; Sun, K.; Libra, J.; 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.

Comentado [JM1]: Ref 2 and 25 are duplicated, please confirm and modify
Duplicated references are not allowed!
Ref 5 and 66 are duplicated, please confirm and modify
Duplicated references are not allowed!

In order to proceed duplicated references must be revised.
Please make sure to delete reference **2 or 25 and 5 or 66**.

Comentado [F2]: I have removed duplicated references

14. Pelleri, F.-M.; Giannidis, A.; Kalderis, D.; Anastasiadou, K.; Stegmann, R.; Wang, J.-Y.; Gidarakos, E. Adsorption of Cu(II) ions from aqueous solutions on biochars prepared from agricultural by-products. *J. Environ. Manag.* **2012**, *96*, 35–42.
15. Zhou, N.; Chen, H.; Xi, J.; Yao, D.; Zhou, Z.; Tian, Y.; Lu, X. Biochars with excellent Pb(II) adsorption property produced from fresh and dehydrated banana peels via hydrothermal carbonization. *Bioresour. Technol.* **2017**, *232*, 204–210.
16. Kirschhöfer, F.; Sahin, O.; Becker, G.C.; Meffert, F.; Nusser, M.; Anderer, G.; Kusche, S.; Kläusli, T.; Kruse, A.; Brenner-Weiss, G. Wastewater treatment-adsorption of organic micropollutants on activated HTC-carbon derived from sewage sludge. *WaterSci. Technol.* **2015**, *73*, 607–616.
17. Koottatep, T.; Fakkaew, K.; Tajai, N.; Polprasert, C. Isotherm models and kinetics of copper adsorption by using hydrochar produced from hydrothermal carbonization of faecal sludge. *J. Water, Sanit. Hyg. Dev.* **2017**, *7*, 102–110.
18. Sun, K.; Gao, B.; Ro, K.; Novak, J.M.; Wang, Z.; Herbert, S.; Xing, B. Assessment of herbicide sorption by biochars and organic matter associated with soil and sediment. *Environ. Pollut.* **2012**, *163*, 167–173.
19. Eibisch, N.; Schroll, R.; Fuß, R.; Mikutta, R.; Helfrich, M.; Flessa, H. Pyrochars and hydrochars differently alter the sorption of the herbicide isoproturon in an agricultural soil. *Chemosphere* **2015**, *119*, 155–162.
20. Zhu, X.; Liu, Y.; Zhou, C.; Luo, G.; Zhang, S.; Chen, J. A novel porous carbon derived from hydrothermal carbon for efficient adsorption of tetracycline. *Carbon* **2014**, *77*, 627–636.
21. Fernandez, M.E.; Ledesma, B.; Román, S.; Bonelli, P.R.; Cukierman, A.L. Development and characterization of activated hydrochars from orange peels as potential adsorbents for emerging organic contaminants. *Bioresour. Technol.* **2015**, *183*, 221–228.
22. Sun, K.; Ro, K.; Guo, M.; Novak, J.; Mashayekhi, H.; Xing, B. Sorption of bisphenol A, 17 α -ethinyl estradiol and phenanthrene on thermally and hydrothermally produced biochars. *Bioresour. Technol.* **2011**, *102*, 5757–5763.
23. Fang, J.; Gao, B.; Chen, J.; Zimmerman, A.R. Hydrochars derived from plant biomass under various conditions: Characterization and potential applications and impacts. *Chem. Eng. J.* **2015**, *267*, 253–259.
24. Fang, J.; Gao, B.; Zimmerman, A.R.; Ro, K.S.; Chen, J. Physically (CO₂) activated hydrochars from hickory and peanut hull: Preparation, characterization, and sorption of methylene blue, lead, copper, and cadmium. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 24906–24911.
25. Yu Xia, Tianxue Yang, Nengmin Zhu, Dong Li, Zeliang Chen, Qianqian Lang, Zhengang Liu, Wentao Jiao. Enhanced adsorption of Pb(II) onto modified hydrochar: Modeling and mechanism analysis. *Bioresour. Technol.* **2019**, *288*, 121593.
26. Islam, M.A.; Ahmed, M.J.; Khanday, W.A.; Asif, M.; Hameed, B.H. Mesoporous activated coconut shell-derived hydrochar prepared via hydrothermal carbonization-NaOH activation for methylene blue adsorption. *J. Environ. Manag.* **2017**, *203*, 237–244.
27. Islam, A.; Ahmed, M.; Khanday, W.A.; Asif, M.; Hameed, B. Mesoporous activated carbon prepared from NaOH activation of rattan (*Lacospermum secundiflorum*) hydrochar for methylene blue removal. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2017**, *138*, 279–285.
28. Petrović, J.; Stojanović, M.; Milojković, J.V.; Petrović, M.; Šoštarić, T.; Laušević, M.D.; Mihajlović, M.L. Alkalimodified hydrochar of grape pomace as a perspective adsorbent for Pb²⁺ from aqueous solution. *J. Environ. Manag.* **2016**, *182*, 292–300. doi:10.1016/j.jenvman.2016.07.081. Epub 2016.
29. Lv, B.W.; Xu, H.; Guo, J.Z.; Bai, L.Q.; Li, B. Efficient adsorption of methylene blue on carboxylate-rich hydrochar prepared by one-step hydrothermal carbonization of bamboo and acrylic acid with ammonium persulphate. *J. Hazard. Mater.* **2022**, *421*, 126741.
30. Zhou, N.; Chen, H.; Feng, Q.; Yao, D.; Chen, H.; Wang, H.; Zhou, Z.; Li, H.; Tian, Y.; Lu, X. Effect of phosphoric acid on the surface properties and Pb(II) adsorption mechanisms of hydrochars prepared from fresh banana peels. *J. Clean. Prod.* **2017**, *165*, 221–230. doi:10.1016/j.jclepro.2017.07.111.
31. Marx, S.; Venter, R.J.; Louw, A.; Dewah, C.T. Upgrading of the aqueous product stream from hydrothermal liquefaction: Simultaneous removal of minerals and phenolic components using waste-derived hydrochar. *Biomass-Bioenergy* **2021**, *151*, 106170. doi:10.1016/j.biombioe.2021.106170.
32. Demir-Cakan, R.; Baccile, N.; Antonietti, M.; Titirici, M.M. Carboxylate-rich carbonaceous materials via one-step hydrothermal carbonization of glucose in the presence of acrylic acid. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 484–490.
33. Ghadikolaei, N.F.; Kowsari, E.; Balou, S.; Moradi, A.; Taromi, F.A. Preparation of porous biomass-derived hydrothermal carbon modified with terminal amino hyperbranched polymer for prominent Cr(VI) removal from water. *Bioresour. Technol.* **2019**, *288*, 121545.
34. Takaya, C.; Fletcher, L.; Singh, S.; Anyikude, K.; Ross, A. Phosphate and ammonium sorption capacity of biochar and hydrochar from different wastes. *Chemosphere* **2016**, *145*, 518–527.
35. Han, B.; Zhang, E.; Cheng, G.; Zhang, L.; Wang, D.; Wang, X. Hydrothermal carbon superstructures enriched with carboxyl groups for highly efficient uranium removal. *Chem. Eng. J.* **2018**, *338*, 734–744.

36. Liu, J.-L.; Qian, W.-C.; Guo, J.-Z.; Shen, Y.; Li, B. Selective removal of anionic and cationic dyes by magnetic Fe₃O₄-loaded amine-modified hydrochar. *Bioresour. Technol.* **2021**, *320*, 124374.
37. Liu, Z.; Wang, Z.; Chen, H.; Cai, T.; Liu, Z. Hydrochar and pyrochar for sorption of pollutants in wastewater and exhaust gas: A critical review. *Environ. Pollut.* **2021**, *268*, 115910.
38. Li, B.; Guo, J.; Lv, K.; Fan, J. Adsorption of methylene blue and Cd(II) onto maleylated modified hydrochar from water. *Environ. Pollut.* **2019**, *254*, 113014.
39. Li, B.; Lv, J.-Q.; Guo, J.-Z.; Fu, S.-Y.; Guo, M.; Yang, P. The polyaminocarboxylated modified hydrochar for efficient capturing methylene blue and Cu(II) from water. *Bioresour. Technol.* **2019**, *275*, 360–367.
40. Li, H.Z.; Zhang, Y.N.; Guo, J.Z.; Lv, J.Q.; Huan, W.W.; Li, B. Preparation of hydrochar with high adsorption performance for methylene blue by cohydrothermal carbonization of polyvinyl chloride and bamboo. *Bioresour. Technol.* **2021**, *337*, 125442.
41. Li, F.; Zimmerman, A.R.; Hu, X.; Yu, Z.; Huang, J.; Gao, B. One-pot synthesis and characterization of engineered hydrochar by hydrothermal carbonization of biomass with ZnCl₂. *Chemosphere* **2020**, *254*, 126866.
42. Madduri, S.; Elsayed, I.; Hassan, E.B. Novel oxone treated hydrochar for the removal of Pb(II) and methylene blue (MB) dye from aqueous solutions. *Chemosphere* **2020**, *260*, 127683.
43. Nguyen, D.H.; Tran, H.N.; Chao, H.-P.; Lin, C.-C. Effect of nitric acid oxidation on the surface of hydrochars to sorb methylene blue: An adsorption mechanism comparison. *Adsorpt. Sci. Technol.* **2019**, *37*, 607–622.
44. Parra-Marfil, A.; Ocampo-Pérez, R.; Collins-Martínez, V.H.; Flores-Vélez, L.M.; Gonzalez-Garcia, R.; Medellín-Castillo, N.A.; Labrada-Delgado, G.J. Synthesis and characterization of hydrochar from industrial Capsicum annuum seeds and its application for the adsorptive removal of methylene blue from water. *Environ. Res.* **2020**, *184*, 109334.
45. Qian, W.-C.; Luo, X.-P.; Wang, X.; Guo, M.; Li, B. Removal of methylene blue from aqueous solution by modified bamboo hydrochar. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2018**, *157*, 300–306.
46. Ronix, A.; Pezoti, O.; de Souza, L.S.; Souza, I.P.A.F.; Bedin, K.C.; Souza, P.S.C.; Silva, T.L.; Melo, S.A.R.; Cazetta, A.L.; Almeida, V.C. Hydrothermal carbonization of coffee husk: Optimization of experimental parameters and adsorption of methylene blue dye. *J. Environ. Chem. Eng.* **2017**, *5*, 4841–4849.
47. Tran, T.H.; Le, A.H.; Pham, T.H.; Nguyen, D.T.; Chang, S.W.; Chung, W.J.; Nguyen, D.D. Adsorption isotherms and kinetic modeling of methylene blue dye onto a carbonaceous hydrochar adsorbent derived from coffee husk waste. *Sci. Total Environ.* **2020**, *725*, 138325.
48. Tran, H.N.; You, S.-J.; Chao, H.-P. Insight into adsorption mechanism of cationic dye onto agricultural residues-derived hydrochars: Negligible role of π - π interaction. *Korean J. Chem. Eng.* **2017**, *34*, 1708–1720.
49. Li, B.; Wang, Q.; Guo, J.-Z.; Huan, W.-W.; Liu, L. Sorption of methyl orange from aqueous solution by protonated amine modified hydrochar. *Bioresour. Technol.* **2018**, *268*, 454–459.
50. Spataru, A.; Jain, R.; Chung, J.W.; Gerner, G.; Krebs, R.; Lens, P.N.L. Enhanced adsorption of orthophosphate and copper onto hydrochar derived from sewage sludge by KOH activation. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 101827–101834.
51. Flora, J.F.; Lu, X.; Li, L.; Flora, J.R.; Berge, N.D. The effects of alkalinity and acidity of process water and hydrochar washing on the adsorption of atrazine on hydrothermally produced hydrochar. *Chemosphere* **2013**, *93*, 1989–1996.
52. 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.
53. Hoekman, S.K.; Broch, A.; Robbins, C.; Zielinska, B.; Felix, L. Hydrothermal carbonization (HTC) of selected woody and herbaceous biomass feedstocks. *Biomass-Convert. Biorefinery* **2012**, *3*, 113–126.
54. 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 oleracea, Mart.) Seeds: Influence of process temperature, biomass-to-water ratio, and production scales. *Energies* **2021**, *14*, 5608, <https://doi.org/10.3390/en14185608>.
55. Mota, S.; Mancio, A.D.A.; Lhamas, D.; de Abreu, D.; da Silva, M.; dos Santos, W.; de Castro, D.; de Oliveira, R.; Araújo, M.; Borges, L.E.; et al. 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>.
56. Almeida, H.D.S.; Corrêa, O.; Eid, J.; Ribeiro, H.; de Castro, D.; Pereira, M.; Pereira, L.; Mancio, A.D.A.; Santos, M.; Souza, J.D.S.; et al. Production of biofuels by thermal catalytic cracking of scum from grease traps in pilot scale. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2016**, *118*, 20–33, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2015.12.019>.
57. Serão, A.C.M.; Silva, C.M.S.; Assunção, F.P.D.C.; Ribeiro, H.J.D.S.; Santos, M.C.; Almeida, H.D.S.; Junior, S.D.; Borges, L.E.P.; de Castro, D.A.R.; Machado, N.T. Análise do processo de pirólise de sementes de açai (euterpe oleracea, mart): Influência da temperatura no rendimento dos produtos de reação e nas

- propriedades físico-químicas do bio-óleo/process analysis of pyrolysis of açai (euterpe oleracea, mart) seeds: Influence of temperature on the yield of reaction products and physico-chemical properties of bio-oil. *Braz. J. Dev.* **2021**, *7*, 18200–18220, doi:10.34117/bjdv7n2-453.
58. Sittisun, P.; Tippayawong, N.; Wattanasiriwech, D. Thermal Degradation characteristics and kinetics of oxy combustion of corn residues. *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2015**, *2015*, 1–8, <https://doi.org/10.1155/2015/304395>.
 59. Zhao, M.; Li, B.; Cai, J.-X.; Liu, C.; McAdam, K.; Zhang, K. Thermal & chemical analyses of hydrothermally derived carbon materials from corn starch. *Fuel Process. Technol.* **2016**, *153*, 43–49.
 60. 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.
 61. 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*, 88–98.
 62. Varga, E.; Szengyel, Z.; Réczey, K. Chemical pretreatments of corn stover for enhancing enzymatic digestibility. *Appl. Biochem. Biotechnol.* **2002**, *98*, 73–87.
 63. 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, doi:10.3390/su12125100.
 64. 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. *Bioresour.* **2016**, *11*, 9190–9204.
 65. 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.
 66. 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, doi:10.1016/j.energy.
 67. 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.
 68. Reza, M.T.; Wirth, B.; Lueder, U.; Werner, M. Behavior of selected hydrolyzed and dehydrated products during hydrothermal carbonization of biomass. *Bioresour. Technol.* **2014**, *169*, 352–361.
 69. Liang, J.; Liu, Y.; Zhang, J. Effect of solution pH on the carbon microsphere synthesized by hydrothermal carbonization. *Procedia Environ. Sci.* **2011**, *11*, 1322–1327.

References

- [1] David L. Nelson und Michael M. Cox: *Lehninger Principles of Biochemistry*. 5. Edition. Freeman, New York, NY 2008, ISBN 978-0-7167-7108-1
- [2] Didem Özçimen, Ayşegül Ersoy-Meriçboyu. Characterization of biochar and bio-oil samples obtained from carbonization of various biomass materials. *Renewable Energy*, Volume 35, Issue 6, June 2010, Pages 1319–1324
- [3] Kelli G. Roberts, Brent A. Gloy, Stephen Joseph, Norman R. Scott, Johannes Lehmann. Life Cycle Assessment of Biochar Systems: Estimating the Energetic, Economic, and Climate Change Potential. *Environ. Sci. Technol.*, 2010, 44 (2), 827–833
- [4] Johannes Lehmann, John Gaunt, Marco Rondon. Bio-Char Sequestration in Terrestrial Ecosystems – A Review. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change* (2006) 11: 403–427
- [5] 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
- [6] Kobayashi, N., Okada, N., Hirakawa, A., Sato, T., Kobayashi, J., Hatano, S., Itaya, Y., Mori, S. Characteristics of solid residues obtained from hot-compressed water treatment of woody biomass. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009, 48, 373–379.
- [7] Yan, W., Acharjee, T. C., Coronella, C. J., Vasquez, V. R. Thermal pretreatment of lignocellulosic biomass. *Environ. Prog. Sustainable Energy*, 2009, 28, 435-440
- [8] 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
- [9] 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

-
- [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] M. M. Titirici, A. Thomas, M. Antonietti. Back in the black: hydrothermal carbonization of plant material as an efficient chemical process to treat the CO₂ problem?. *New J. Chem.* 2007, 31 (6), 787–789
- [12] M. Sevilla, J. A. Maciá-Agulló, A. B. Fuertes. Hydrothermal carbonization of biomass as a route for the sequestration of CO₂: Chemical and structural properties of the carbonized products *Biomass Bioenergy* 2011, 35 (7), 3152-3159
- [13] 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
- [14] Lehmann, J. A handful of carbon. *Nature* 447, 2007, 143–144
- [15] Islam MA, Tan I, Benhouria A, Asif M, Hameed BH. Methylene Blue adsorption on factory-rejected activated carbon prepared by conjunction of hydrothermal carbonization and sodium hydroxide activation process. *J Taiwan Inst Chem Eng* 2015; 52:57–64
- [16] Islam MA, Tan I, Benhouria A, Asif M, Hameed BH. Mesoporous and adsorptive properties of palm date seed activated carbon prepared via sequential hydrothermal carbonization and sodium hydroxide activation. *Chem. Eng. J.* 2015; 270:187–195
- [17] Michael Stöcker. Biofuels and Biomass-to-Liquid Fuels in the Biorefinery: Catalytic Conversion of Lignocellulosic Biomass using Porous Materials. *Angewandte Chemie International Edition*, Volume 47, Issue 48, 9200–9211, November 17, 2008
- [18] Acharjee, T. C., Coronella, C. J., Vasquez, V. R. Effect of thermal pretreatment on equilibrium moisture content of lignocellulosic biomass. *Bioresour. Technol.* 102 (2011), 4849–4854

-
- [19] Peterson A. A, Vogel F, Lachance R. P, Froling M, Antal J. M. J, Tester J. W. Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: a review of sub- and supercritical water technologies. *Energy & Environmental Science* 2008;1:32-65
- [20] Jan Mumme, Lion Eckervogt, Judith Pielert, Mamadou Diakité, Fabian Rupp, Jürgen Kern. Hydrothermal carbonization of anaerobically digested maize silage. *Bioresource Technology* 102 (2011) 9255–9260
- [21] Mikko Mäkelä, Verónica Benavente, Andrés Fullana. Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass: Effect of process conditions on hydrochar properties. *Applied Energy*, Volume 155, 1 October 2015, 576–584
- [22] 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
- [23] 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
- [24] Hettenhaus, J. R., R. Wooley, A. Wiselogel. Biomass commercialization prospects in the next 2 to 5 years: Biomass colloquies 2000 [Online]. NREL/ACO-9–29–039–01, <http://www.afdc.doe.gov/pdfs/4809.pdf>
- [25] DiPardo, J. 2000. Outlook for biomass ethanol production and demand [Online]. <http://www.eia.doe.gov/oiaf/analysispaper/pdf/biomass.pdf>
- [26] Perlack, R. D., Wright, L. L., Turhollow, A. F., Graham, R. L., Stokes, B. J., Erbach, D. C. (2005). Biomass as feedstock for a bioenergy and bioproducts industry: the technical feasibility of a billion-ton annual supply. <http://www.osti.gov/bridge>.

-
- [27] 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
- [28] Kim S, Dale B. E. Global potential bioethanol production from wasted crops and crop residues. *Biomass Bioenergy* 2004; 6: 361-75.
- [29] Gallager P, Dikeman M, Fritz J, Wailes E, Gauthier W, Shapouri H. Biomass from crop residues: cost and supply estimates. Agricultural Economic Report 819, USDA Office of the Chief Economist, Office of Energy Policy and New Uses. Room 361, Reporters Building, 300 7th Street SW, Washington, DC: 2003
- [30] W. W. Wilhelm, J. M. F. Johnson, J. L. Hatfield, W. B. Voorhees, D. R. Linden. Crop and Soil Productivity Response to Corn Residue Removal: A Literature Review. *Agron. J.* 96:1–17 (2004)
- [31] USDA, FAS Grain: World Markets and Trade, Jan. 12, 2016, <http://apps.fas.usda.gov/psdonline/circulars/grain.pdf>
- [32] Guixiang Zhang, Qing Zhang, Ke Sun, Xitao Liu, Wenjuan Zheng, Ye Zhao. Sorption of simazine to corn straw biochars prepared at different pyrolytic temperatures. *Environmental Pollution* 159 (2011) 2594-2601
- [33] Ivo Oliveira, Dennis Blöhse, Hans-Günter Ramke. Hydrothermal carbonization of agricultural residues, *Bioresour. Technol.* 142 (2013) 138–146
- [34] A. B. Fuertes, M. Camps Arbestain, M. Sevilla, J. A. Maciá-Agulló, S. Fiol, R. López, R. J. Smernik, W. P. Aitkenhead. Arce, F. Macias. Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by pyrolysis and hydrothermal carbonisation of corn stover. *Australian Journal of Soil Research*, 2010, 48, 618–626
- [35] 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

-
- [36] Nathan Mosier, Richard Hendrickson, Nancy Ho, Miroslav Sedlak, Michael R. Ladisch. Optimization of pH Controlled Liquid Hot Water Pretreatment of Corn Stover Bioresource Technology, Vol. 96, Issue 18, December 2005, 1986–1993
- [54-46] 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
- [37] 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
- [38] 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
- [39] Singh P. P, Saldaña M. D. Subcritical water extraction of phenolic compounds from potato peel. *Food Res Int.* 2011, 44: 2452–2458
- [40] G. Brunner. Supercritical fluids as solvents and reaction media. 1. ed. - Amsterdam: Elsevier, 2004
- [41] Becker, R., Dorgerloch, U., Helmig, M., Mumme, J., Diakité, M., Nehls, I. Hydrothermally carbonized plant material: patterns of volatile organic compounds detected by gas chromatography. *Bioresour. Technol.* 130 (2013), 621– 628
- [42] 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.* 161 (2014), 91–101
- [43] Yi-Hsu Jua, Lien-Huong Huynha, Novy Srihartati Kasima, Ting-Jiang Guo b, Jen-Huo Wanga, Ahmed Eid Fazary. Analysis of soluble and insoluble fractions of alkali and subcritical water treated sugarcane bagasse. *Carbohydrate Polymers* 83 (2011) 591–599

-
- [44] 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
- [45] Stemann, J., Putschew, A., Ziegler, F. Hydrothermal carbonization: process water characterization and effects of water recirculation. *Bioresour. Technol.* 143 (2013), 139–146
- [46] 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
- [47] Uddin, M. H., Reza, M. T., Lynam, J. G., Coronella, C. J. Effects of water recycling in hydrothermal carbonization of Loblolly pine. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, Volume 33 (2013), Issue 4, 1309–1315, December 2014
- [48] Daniel Schneider, Marina Escala, Kawin Supawittayayothin, Nakorn Tippayawong. Characterization of biochar from hydrothermal carbonization of bamboo. *International Journal of Energy and Environment*, Volume 2, Issue 4, 2011, 647-652
- [49] Funke Axel, Reeb Felix, Kruse Andrea. Experimental comparison of hydrothermal and vapothermal carbonization. *Fuel Processing Technology*, 2013; 115: 261-269. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.04.020>
- [50] Camillo Falco, Niki Baccile, Maria-Magdalena Titirici. Morphological and structural differences between glucose, cellulose and lignocellulosic biomass derived hydrothermal carbons. *Green Chem.*, 2011, 13, 3273
- [51] 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
- [52] 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

-
- [53] 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
- [54] Ling-Ping Xiao, Zheng-Jun Shi, Feng Xu, Run-Cang Sun, Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass, *Bioresour. Technol.* 18 (2012) 619–623
- [55] Mohammad Toufiq 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_Hydrothermaand_Chemical_Conditioning
- [56] M. Toufiq Reza, Joan G. Lynam, M. Helal Uddin, Charles J. Coronella, Hydrothermal carbonization: fate of inorganics, *Biomass Bioenergy* 49 (2013) 86–94
- [57] Kang, K.; Sonil, N.; Guotao, S.; Ling, Q.; Yongqing, G.; Tianle, Z.; Mingqiang, Z.; Runcang, S. Microwaveassisted hydrothermal carbonizatijon 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.
- [58] S. Kumar, V. A. Loganathan, R. B. Gupta, M. O. Barnett, An assessment of u(vi) removal from groundwater using biochar produced from hydrothermal carbonization, *J. Environ. Manage.* 92 (2011), 2504–2512
- [59] Sunday E. Elaigwu, Vincent Rocher, Georgios Kyriakou, Gillian M. Greenway. Removal of Pb²⁺ and Cd²⁺ from aqueous solution using chars from pyrolysis and microwave-assisted hydrothermal carbonization of *Prosopis africana* shell. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. Volume 20, Issue 5, 25 September 2014, 3467–3473
- [60] Z. Liu, F. S. Zhang. Removal of lead from water using biochars prepared from hydrothermal liquefaction of biomass. *Journal of Hazardous Materials*, 167 (1–3) (2009), 933–939

-
- [61] Y. Xue; B. Gao; Y. Yao; M. Inyang; M. Zhang; A. R. Zimmerman; K. S. Ro. Hydrogen peroxide modification enhances the ability of biochar (hydrochar) produced from hydrothermal carbonization of peanut hull to remove aqueous heavy metals: Batch and column tests. *Chemical Engineering Journal*, 200–202 (2012), 673–680 16651
- [62] Pusker Regmi, Jose Luis Garcia Moscoso, Sandeep Kumar, Xiaoyan Cao, Jingdong Mao, Gary Schafran. Removal of copper and cadmium from aqueous solution using switchgrass biochar produced via hydrothermal carbonization process. *Journal of Environmental Management* 109 (2012) 61-69
- [63] Sun, K.; Tang, J.; Gong, Y.; Zhang, H. Characterization of potassium hydroxide (KOH) modified hydrochars from different feedstocks for enhanced removal of heavy metals from water. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2015, 22, 16640–16651
- [64] Li, Y.; Meas, A.; Shan, S.; Yang, R.; Gai, X. Production and optimization of bamboo hydrochars for adsorption of Congo red and 2-naphthol. *Bioresour. Technol.* 2016, 207, 379–386
- [65] Han, L.; Ro, K.S.; Sun, K.; Sun, H.; Wang, Z.; Libra, J.A.; Xing, B. New Evidence for High Sorption Capacity of Hydrochar for Hydrophobic Organic Pollutants. *Environ. Sci. Technol.* 2016, 50, 13274–13282
- [66] 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
- [67] Pelleria, F.M.; Giannis, A.; Kalderis, D.; Anastasiadou, K.; Stegmann, R.; Wang, J.Y.; Gidarakos, E. Adsorption of Cu(II) ions from aqueous solutions on biochars prepared from agricultural by-products. *J. Environ. Manag.* 2012, 96, 35–42
- [68] Zhou, N.; Chen, H.; Xi, J.; Yao, D.; Zhou, Z.; Tian, Y.; Lu, X. Biochars with excellent Pb(II) adsorption property produced from fresh and dehydrated banana peels via hydrothermal carbonization. *Bioresour. Technol.* 2017, 232, 204–210

-
- [69] Kirschhöfer, F.; Sahin, O.; Becker, G.C.; Meffert, F.; Nusser, M.; Anderer, G.; Kusche, S.; Klaeusli, T.; Kruse, A.; Brenner-Weiss, G. Wastewater treatment—Adsorption of organic micropollutants on activated HTC-carbon derived from sewage sludge. *Water Sci. Technol.* 2016, 73, 607–616
- [70] Koottatep, T.; Fakkaew, K.; Tajai, N.; Polprasert, C. Isotherm models and kinetics of copper adsorption by using hydrochar produced from hydrothermal carbonization of faecal sludge. *J. Water Sanit. Hyg. Dev.* 2017
- [71] Sun, K.; Gao, B.; Ro, K.S.; Novak, J.M.; Wang, Z.; Herbert, S.; Xing, B. Assessment of herbicide sorption by biochars and organic matter associated with soil and sediment. *Environ. Pollut.* 2012, 163, 167–173
- [72] Eibisch, N.; Schroll, R.; Fuß, R.; Mikutta, R.; Helfrich, M.; Flessa, H. Pyrochars and hydrochars differently alter the sorption of the herbicide isoproturon in an agricultural soil. *Chemosphere* 2015, 119, 155–162
- [73] Zhu, X.; Liu, Y.; Zhou, C.; Luo, G.; Zhang, S.; Chen, J. A novel porous carbon derived from hydrothermal carbon for efficient adsorption of tetracycline. *Carbon* 2014, 77, 627–636
- [74] Fernandez, M.E.; Ledesma, B.; Román, S.; Bonelli, P.R.; Cukierman, A.L. Development and characterization of activated hydrochars from orange peels as potential adsorbents for emerging organic contaminants. *Bioresour. Technol.* 2015, 183, 221–228
- [75] Sun, K.; Ro, K.; Guo, M.; Novak, J.; Mashayekhi, H.; Xing, B. Sorption of bisphenol A, 17 α -ethinyl estradiol and phenanthrene on thermally and hydrothermally produced biochars. *Bioresour. Technol.* 2011, 102, 5757–5763
- [76] Fang, J.; Gao, B.; Chen, J.; Zimmerman, A.R. Hydrochars derived from plant biomass under various conditions: Characterization and potential applications and impacts. *Chem. Eng. J.* 2015, 267, 253–259

-
- [77] Fang, J.; Gao, B.; Zimmerman, A.R.; Ro, K.S.; Chen, J. Physically (CO₂) activated hydrochars from hickory and peanut hull: Preparation, characterization, and sorption of methylene blue, lead, copper, and cadmium. *RSC Adv.* 2016, 6, 24906–24911
- [78] Elaigwu, S.E.; Rocher, V.; Kyriakou, G.; Greenway, G.M. Removal of Pb²⁺ and Cd²⁺ from aqueous solution using chars from pyrolysis and microwave-assisted hydrothermal carbonization of *Prosopis africana* shell. *J. Ind. Eng. Chem.* 2014, 20, 3467–3473
- [79] Md. Azharul Islam, M.J.Ahmed, W.A.Khanday, M.Asif, B.H.Hameed. Mesoporous activated coconut shell-derived hydrochar prepared via hydrothermal carbonization-NaOH activation for methylene blue adsorption. *Journal of Environmental Management* Volume 203, Part 1, 1 December 2017, 237-244
- [80] M. Toufiq Reza, M. Helal Uddin, Joan G. Lynam, S. Kent Hoekman, Charles J. Coronella. Hydrothermal carbonization of loblolly pine: reaction chemistry and water balance. *Biomass Conversion and Biorefinery*, December 2014, Volume 4, Issue 4, 311-321
- [81] Wirth, B., Mumme, J. Anaerobic digestion of wastewater from hydrothermal carbonization of corn silage. *Appl. Bioenergy* 1 (2013), 1–10
- [82] 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>
- [83] 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>

[84] 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

Apêndice A (Condições de processo, balanços de material, rendimentos dos produtos de reação, composição química dos produtos de reação)

Tabela A1: Condições de processo, balanços de material, e rendimentos dos produtos de reação da carbonização hidrotérmica de resíduos de palha de milho a 175, 200, 225, e 250 °C, tempo de reação de 240 minutos, razão biomassa/H₂O de 1:10, usando um reator de 18.927 L, em escala piloto [52].

Parâmetros de processo	Temperatura [°C]			
	175	200	225	250
Massa de resíduos de palha de milho [g]	600.11	600.12	600.08	600.10
Massa de H ₂ O [g]	6001.40	6002.10	6000.50	6000.70
Velocidade do agitador mecânico [rpm]	90	90	90	90
Temperatura inicial [°C]	30	30	30	30
Taxa de aquecimento [°C/min]	2	2	2	2
Tempo do processo [min]	240	240	240	240
Volume de gás [mL] (T = 25 °C, P = 1 atm)	6280	12099	23879	35225
Massa de hidro carvão [g]	377.61	344.44	247.27	214.99
Massa de gás [g]	8.956	18.418	38.642	57.495
Massa de líquido [g]	212.64	237.26	314.17	327.61
Rendimento de hidro carvão [wt.%]	62.92	57.39	41.20	35.82
Rendimento de gás [wt.%]	1.49	3.07	6.44	9.58
Rendimento de líquido [wt.%]	35.43	39.53	52.35	54.59

Tabela A1: Composição volumétrica dos produtos de reação da fase gás a 25 °C e 1,0 atmosfera, na carbonização hidrotérmica de resíduos de palha de milho a 175, 200, 225, e 250 °C, tempo de reação de 240 minutos, razão biomassa/H₂O de 1:10, usando um reator de 18.927 L, em escala piloto [52].

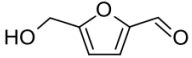
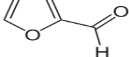

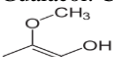

Composição [vol.%]	Temperatura [°C]			
	175	200	225	250
CO ₂ [vol.%]	40.20	59.20	75.30	81.10
CH ₄ [vol.%]	1.00	0.70	1.80	6.40
O ₂ [vol.%]	3.00	0.70	0.00	0.00
100 - Σ (CO ₂ + CH ₄ + O ₂) [vol.%]	57.80	39.40	22.90	12.50
Volume de Gás [mL]				
Volume de CO ₂ [mL]	2524.56	7162.61	17980.8 9	28567.4 7
Volume de CH ₄ [mL]	62.80	84.69	429.82	2254.40
Volume de O ₂ [mL]	188.40	84.69	0.00	0.00
V _{100 - Σ (CO₂ + CH₄ + O₂)} ≈ V _{CO} [mL]	3629.84	4767.00	5468.29	4403.12
Massa de Gás [g]				
Massa de CO ₂ [g]	4.505	12.782	32.087	50.978
Massa de CH ₄ [g]	0.041	0.055	0.278	1.462
Massa de O ₂ [g]	0.243	0.109	0.00	0,00
M _{100 - Σ (CO₂ + CH₄ + O₂)} ≈ M _{CO} [g]	4.167	5.472	6.277	5.055
Composição do Gás [mol.%]				
Y ^{CO₂}	39.174	58.952	75.118	80.991
Y ^{CH₄}	0.980	0.697	1.789	6.387
Y ^{O₂}	2.905	0.691	0.000	0.000
Y _{100 - Σ (CO₂ + CH₄ + O₂)} ≈ Y ^{CO}	56.940	39.669	23.092	12.620

*ρ_{CO₂} = 1.7845 [g/L], ρ_{CH₄} = 0.6484 [g/L], ρ_{O₂} = 1.292 [g/L], ρ_{CO} = 1.148 [g/L], (T = 25 °C, P = 1 atm)

Tabela A3: Análise físico-química e elementar do hidro carvão obtido via carbonização hidrotérmica de resíduos de palha de milho a 175, 200, 225, e 250 °C, tempo de reação de 240 minutos, razão biomassa/H₂O de 1:10, usando um reator de 18.927 L, em escala piloto (MM = Matéria úmida, TS = Sólidos Totais.) [52].

Análise elementar do hidro carvão	Temperatura [°C]			
	175	200	225	250
TS 60°C-105°C %MM	98.83	98.34	97.83	97.75
N % [TS]	0.596	0.630	0.736	0.861
C % [TS]	49.04	51.19	56.73	59.17
S % [TS]	0.3133	0.2380	0.2147	0.2353
H % [TS]	7.124	6.655	6.500	5.719
O % [TS]	30.60	29.31	25.75	24.75
Cinzas % [TS]	12.62	11.9	10.07	9.26

Tabela A4: Concentração de aromáticos (HMF, furfural, fenol, guaiacol), ácido acético ($C_2H_4O_2$), ácido acético equivalente ($C_2H_4O_2+C_3H_6O_2+C_4H_8O_2+C_5H_{10}O_2+C_6H_{12}O_2$), álcoois (CH_3OH , CH_3CH_2OH , $CH_3CH_2CH_2OH$) na água de processo a 25 °C e 1,0 atmosfera, na carbonização hidrotérmica de resíduos de palha de milho a 175, 200, 225, e 250 °C, tempo de reação de 240 minutos, razão biomassa/ H_2O de 1:10, usando um reator de 18.927 L, em escala piloto, em função da temperatura [52].

Concentração de aromáticos [mg/l]	Temperatura [°C]			
	175	200	225	250
HMF: CAS: 67-47-0 	493.9	443.9	170.4	0.0
Furfural: CAS:98-01-1 	2832.0	686.7	22.81	0.0
Fenol: CAS: 108-95-2 	62.99	85.73	226.6	413.8
Guaiacol: CAS: 90-05-1 	106.6	176.0	363.5	481.4
Concentração de ácidos carboxílicos [mg/l]				
Ácido acético: CAS: 64-19-7 	3760	4020	4360	5040
Ácido acético equivalente ($C_2H_4O_2+C_3H_6O_2+C_4H_8O_2$, $C_5H_{10}O_2+C_6H_{12}O_2$)	3858	4064	4619	5387
Concentração de álcoois [mg/l]				
Metanol: CAS: 67-56-1	300	390	500	610
Etanol CAS: 64-17-5	< 20	< 20	< 20	< 20
Propanol CAS: 71-23-8	< 20	< 20	< 20	< 20

Apêndice B (Microscopia Eletrônica de Varredura)

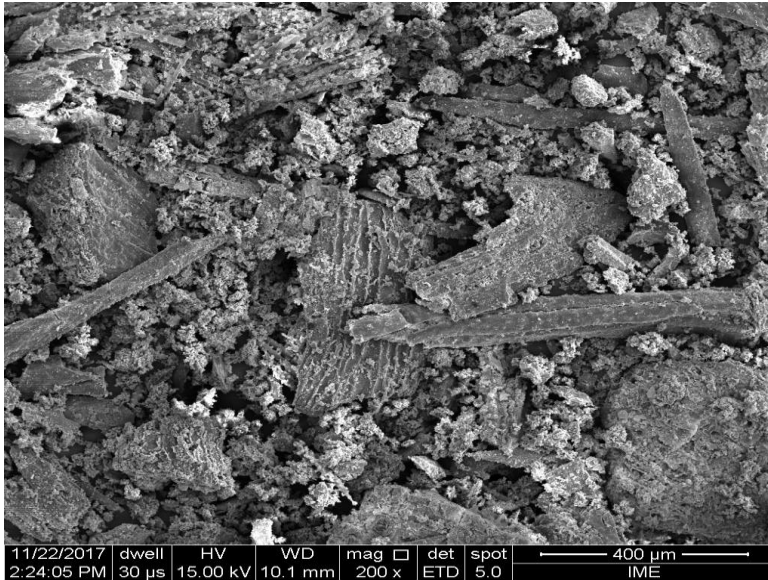


Figura B1: MEV do hidro carvão obtido via carbonização hidrotérmica de resíduos de palha e milho a 175 °C, tempo de reação de 240 minutos, razão biomassa/H₂O de 1:10, usando um reator de 18.927 L, em escala piloto (Mag: 200x).

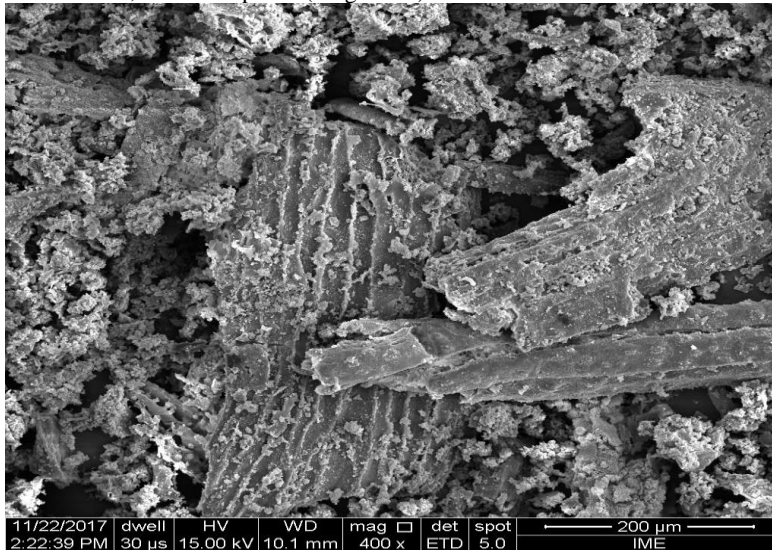


Figura B2: MEV do hidro carvão obtido via carbonização hidrotérmica de resíduos de palha e milho a 175 °C, tempo de reação de 240 minutos, razão biomassa/H₂O de 1:10, usando um reator de 18.927 L, em escala piloto (Mag: 400x).

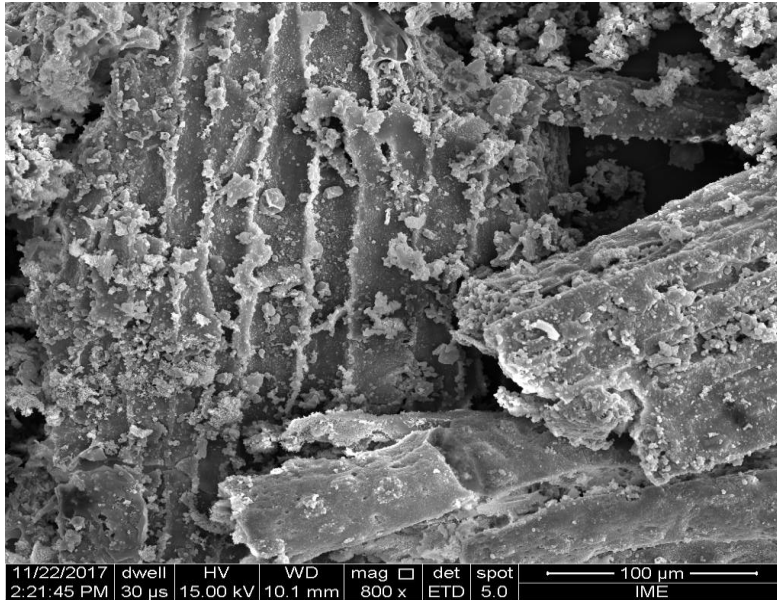


Figura B3: MEV do hidro carvão obtido via carbonização hidrotérmica de resíduos de palha e milho a 175 °C, tempo de reação de 240 minutos, razão biomassa/H₂O de 1:10, usando um reator de 18.927 L, em escala piloto (Mag: 800x).



Figura B4: MEV do hidro carvão obtido via carbonização hidrotérmica de resíduos de palha e milho a 175 °C, tempo de reação de 240 minutos, razão biomassa/H₂O de 1:10, usando um reator de 18.927 L, em escala piloto (Mag: 1000x).

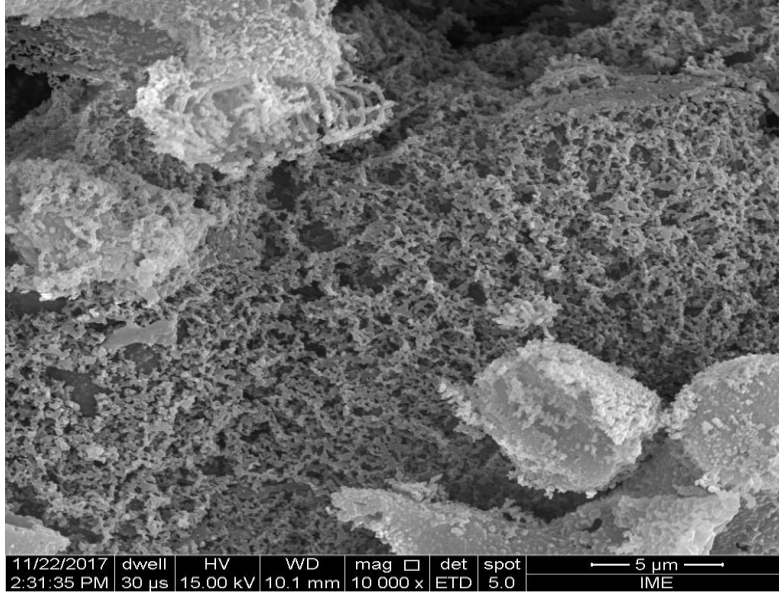


Figura B5: MEV do hidro carvão obtido via carbonização hidrotérmica de resíduos de palha e milho a 175 °C, tempo de reação de 240 minutos, razão biomassa/H₂O de 1:10, usando um reator de 18.927 L, em escala piloto (Mag: 10000x).

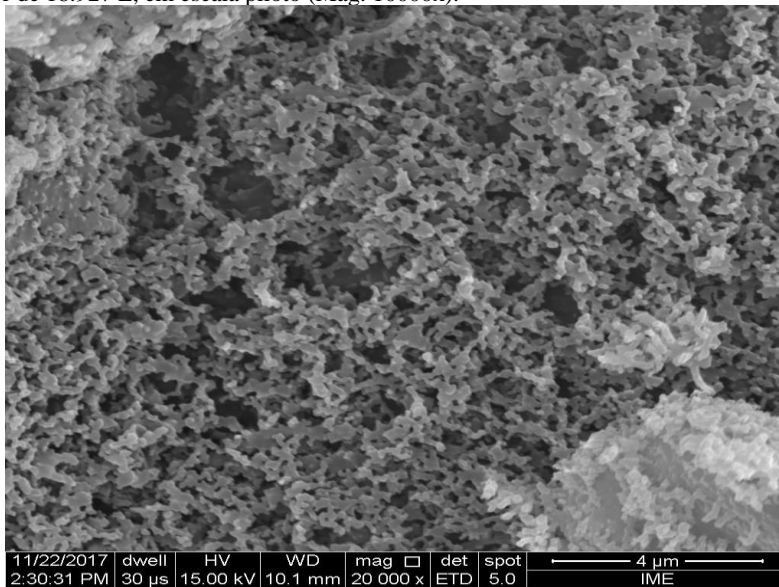


Figura B6: MEV do hidro carvão obtido via carbonização hidrotérmica de resíduos de palha e milho a 175 °C, tempo de reação de 240 minutos, razão biomassa/H₂O de 1:10, usando um reator de 18.927 L, em escala piloto (Mag: 20000x).

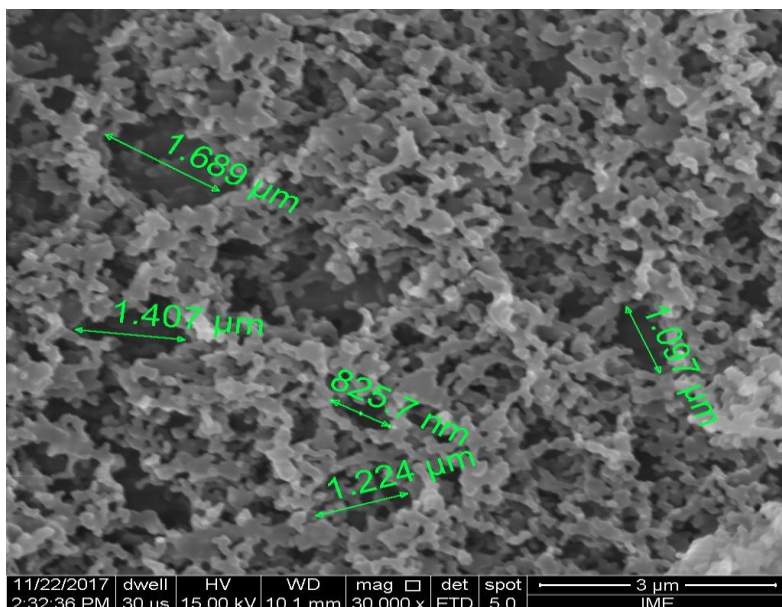


Figura B7: MEV do hidro carvão obtido via carbonização hidrotérmica de resíduos de palha e milho a 175 °C, tempo de reação de 240 minutos, razão biomassa/H₂O de 1:10, usando um reator de 18.927 L, em escala piloto (Mag: 30000x).

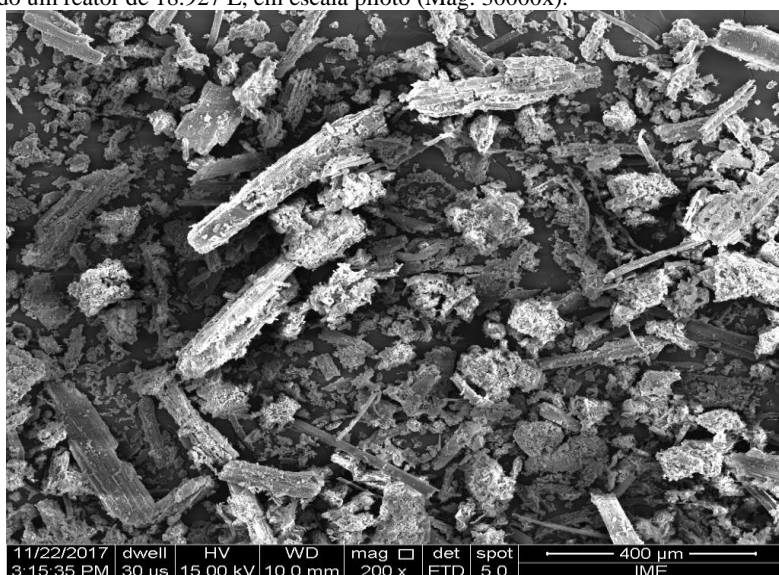


Figura B8: MEV do hidro carvão obtido via carbonização hidrotérmica de resíduos de palha e milho a 200 °C, tempo de reação de 240 minutos, razão biomassa/H₂O de 1:10, usando um reator de 18.927 L, em escala piloto (Mag: 200x).

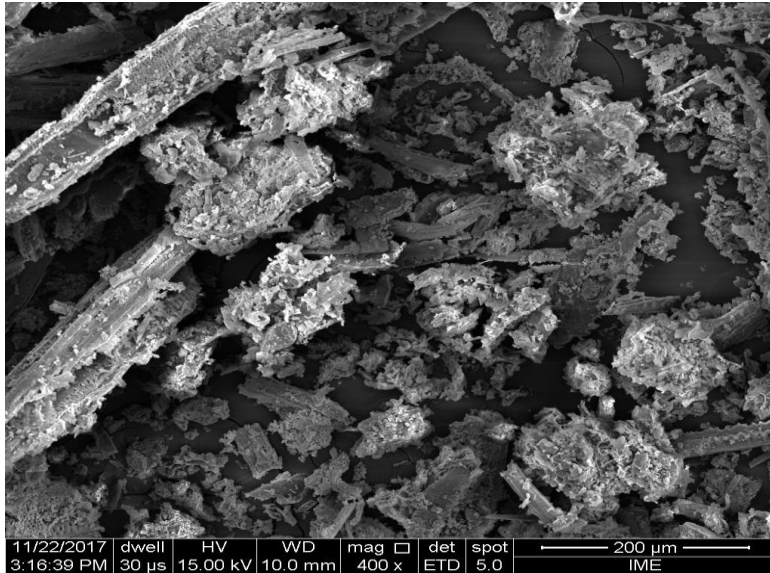


Figura B9: MEV do hidro carvão obtido via carbonização hidrotérmica de resíduos de palha e milho a 200 °C, tempo de reação de 240 minutos, razão biomassa/H₂O de 1:10, usando um reator de 18.927 L, em escala piloto (Mag: 400x).

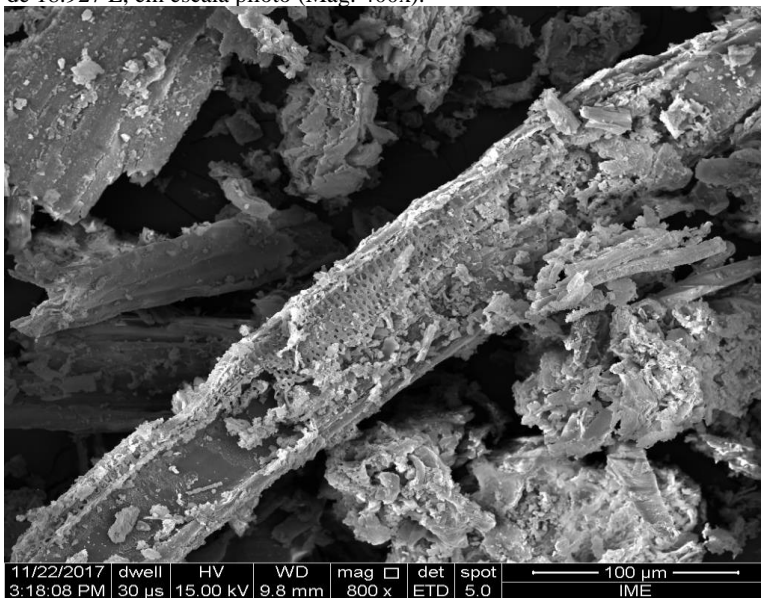


Figura B10: MEV do hidro carvão obtido via carbonização hidrotérmica de resíduos de palha e milho a 200 °C, tempo de reação de 240 minutos, razão biomassa/H₂O de 1:10, usando um reator de 18.927 L, em escala piloto (Mag: 800x).

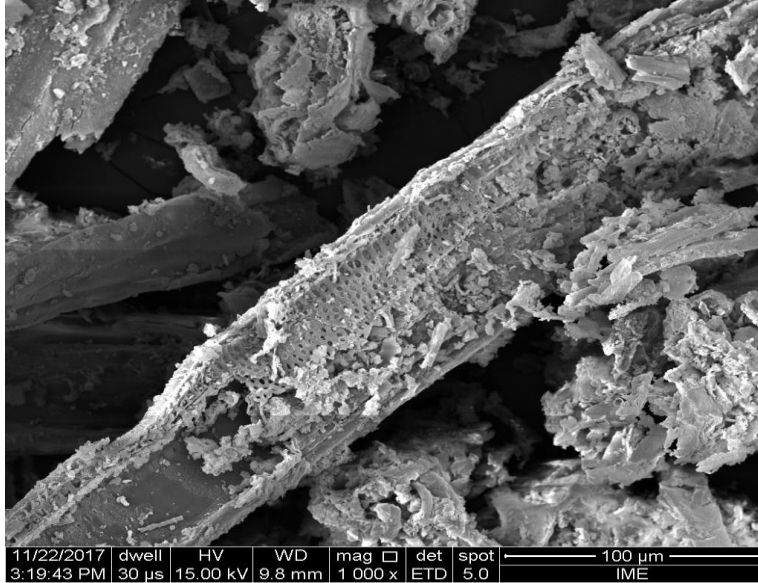


Figura B11: MEV do hidro carvão obtido via carbonização hidrotérmica de resíduos de palha e milho a 200 °C, tempo de reação de 240 minutos, razão biomassa/H₂O de 1:10, usando um reator de 18.927 L, em escala piloto (Mag: 1000x).

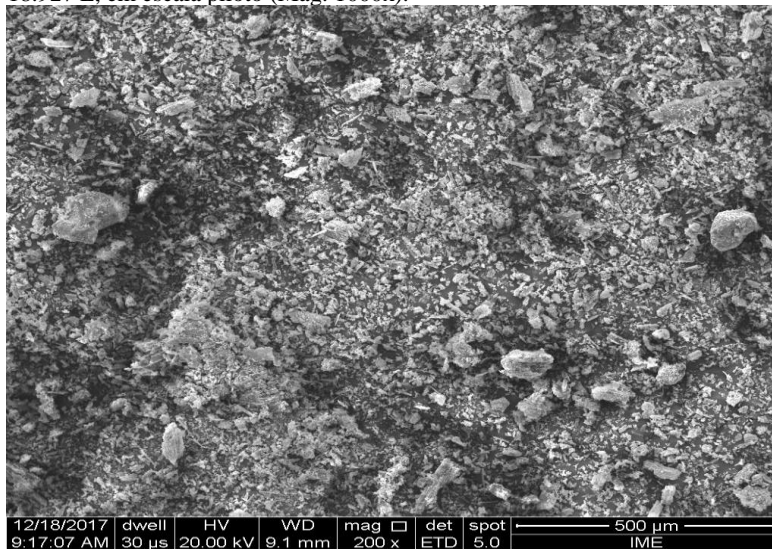


Figura B12: MEV do hidro carvão obtido via carbonização hidrotérmica de resíduos de palha e milho a 225 °C, tempo de reação de 240 minutos, razão biomassa/H₂O de 1:10, usando um reator de 18.927 L, em escala piloto (Mag: 200x).

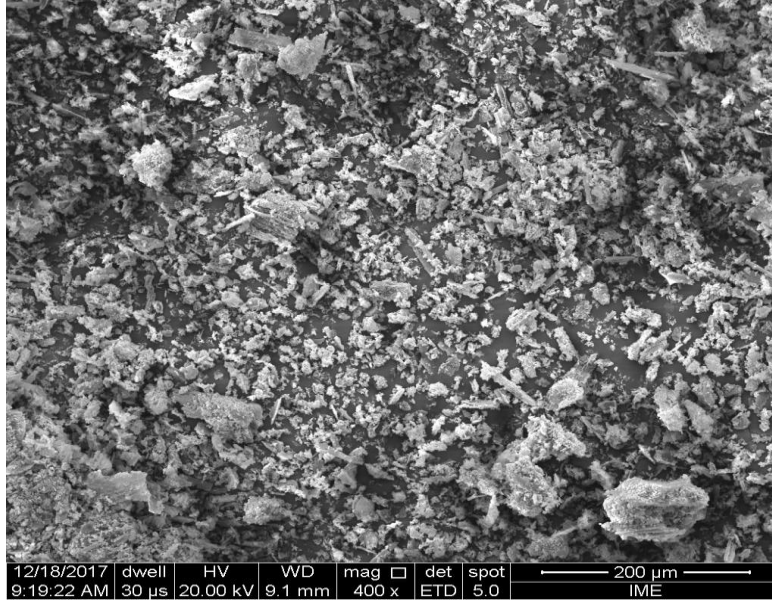


Figura B13: MEV do hidro carvão obtido via carbonização hidrotérmica de resíduos de palha e milho a 225 °C, tempo de reação de 240 minutos, razão biomassa/H₂O de 1:10, usando um reator de 18.927 L, em escala piloto (Mag: 400x).

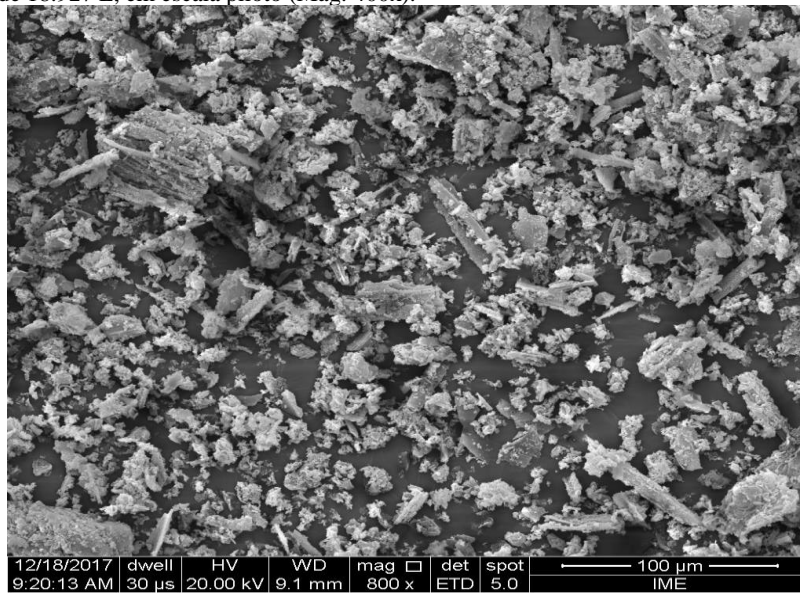


Figura B14: MEV do hidro carvão obtido via carbonização hidrotérmica de resíduos de palha e milho a 225 °C, tempo de reação de 240 minutos, razão biomassa/H₂O de 1:10, usando um reator de 18.927 L, em escala piloto (Mag: 800x).

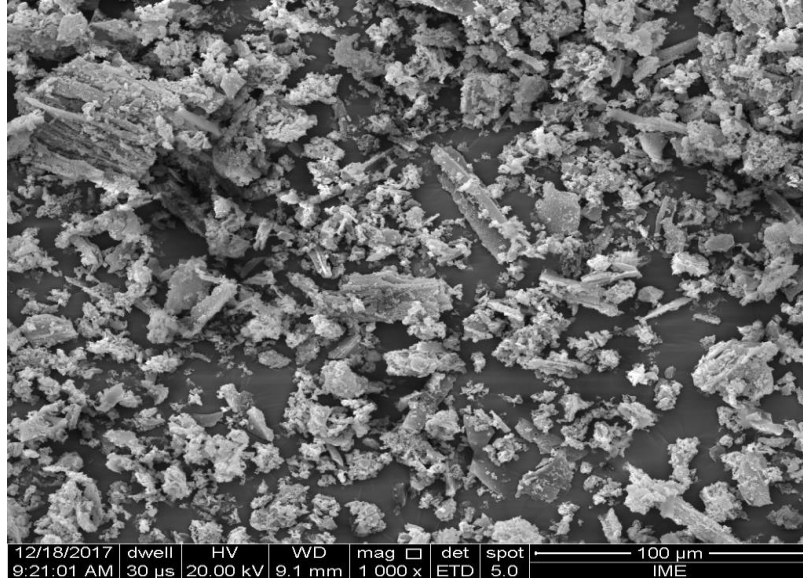


Figura B15: MEV do hidro carvão obtido via carbonização hidrotérmica de resíduos de palha e milho a 225 °C, tempo de reação de 240 minutos, razão biomassa/H₂O de 1:10, usando um reator de 18.927 L, em escala piloto (Mag: 1000x).

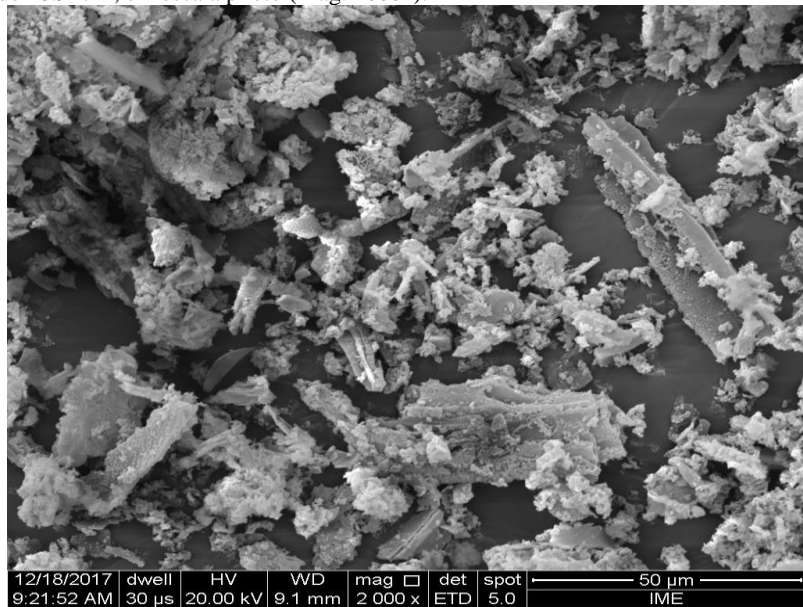


Figura B16: MEV do hidro carvão obtido via carbonização hidrotérmica de resíduos de palha e milho a 225 °C, tempo de reação de 240 minutos, razão biomassa/H₂O de 1:10, usando um reator de 18.927 L, em escala piloto (Mag: 2000x).

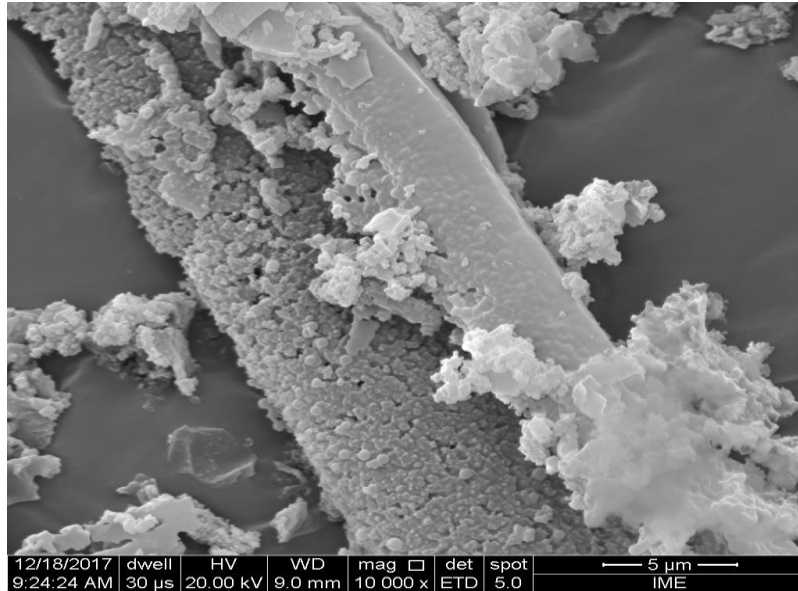


Figura B17: MEV do hidro carvão obtido via carbonização hidrotérmica de resíduos de palha e milho a 225 °C, tempo de reação de 240 minutos, razão biomassa/H₂O de 1:10, usando um reator de 18.927 L, em escala piloto (Mag: 10000x).

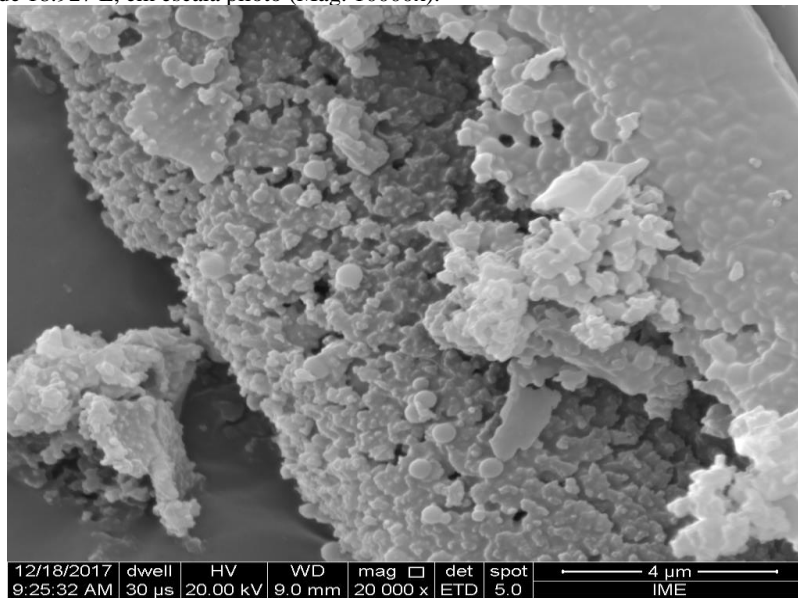


Figura B18: MEV do hidro carvão obtido via carbonização hidrotérmica de resíduos de palha e milho a 225 °C, tempo de reação de 240 minutos, razão biomassa/H₂O de 1:10, usando um reator de 18.927 L, em escala piloto (Mag: 20000x).

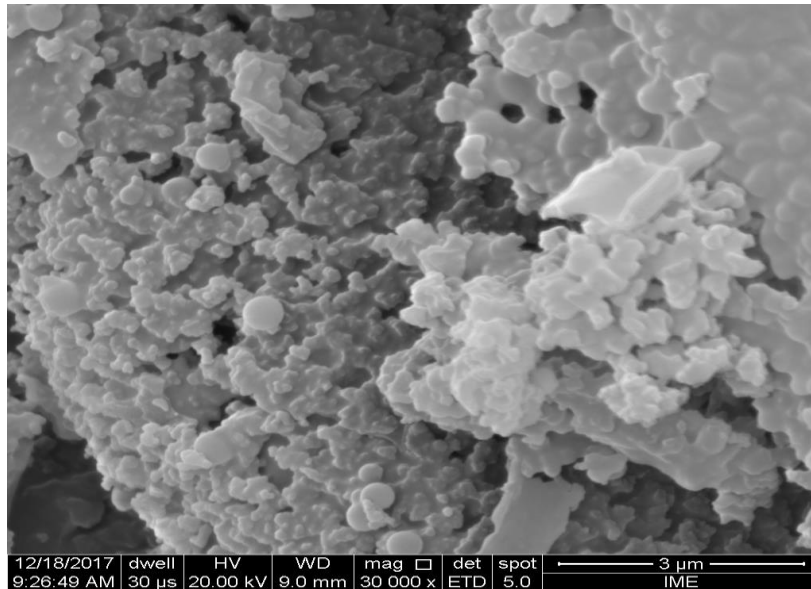


Figura B19: MEV do hidro carvão obtido via carbonização hidrotérmica de resíduos de palha e milho a 225 °C, tempo de reação de 240 minutos, razão biomassa/H₂O de 1:10, usando um reator de 18.927 L, em escala piloto (Mag: 30000x).

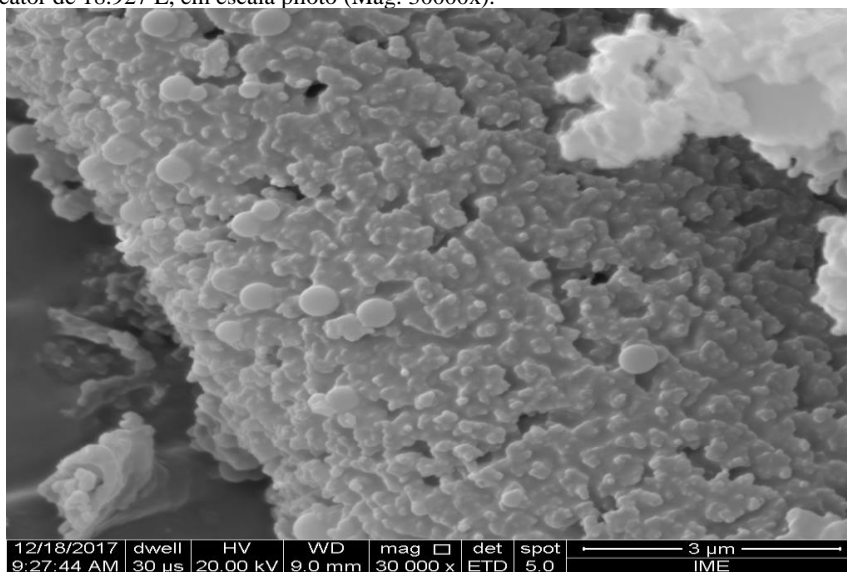


Figura B20: MEV do hidro carvão obtido via carbonização hidrotérmica de resíduos de palha e milho a 225 °C, tempo de reação de 240 minutos, razão biomassa/H₂O de 1:10, usando um reator de 18.927 L, em escala piloto (Mag: 30000x).

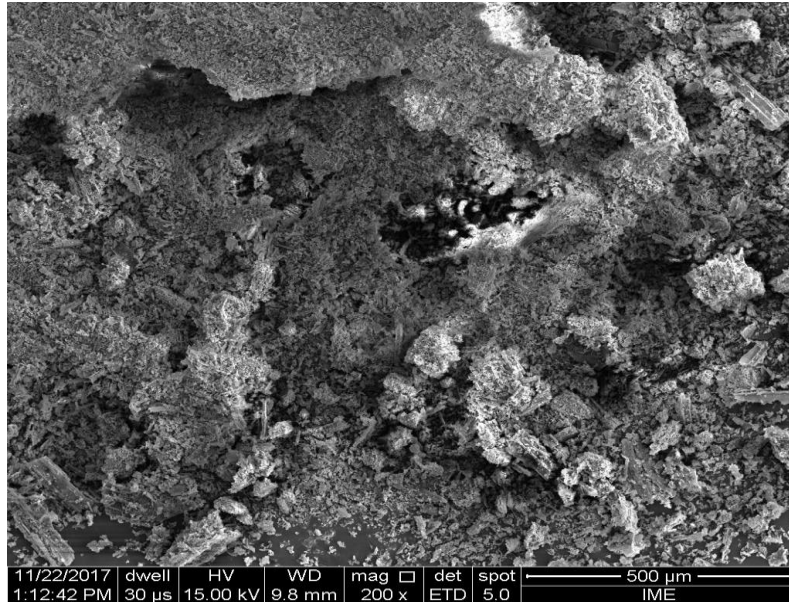


Figura B21: MEV do hidro carvão obtido via carbonização hidrotérmica de resíduos de palha e milho a 250 °C, tempo de reação de 240 minutos, razão biomassa/H₂O de 1:10, usando um reator de 18.927 L, em escala piloto (Mag: 200x).

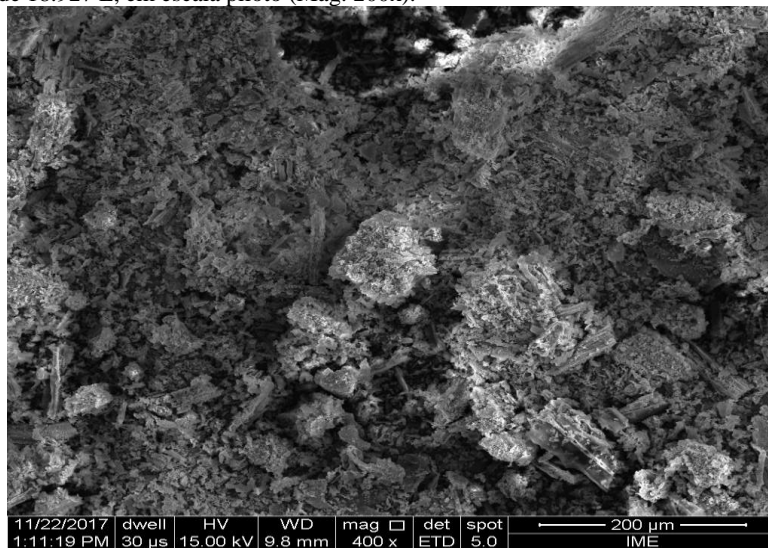


Figura B22: MEV do hidro carvão obtido via carbonização hidrotérmica de resíduos de palha e milho a 250 °C, tempo de reação de 240 minutos, razão biomassa/H₂O de 1:10, usando um reator de 18.927 L, em escala piloto (Mag: 400x).

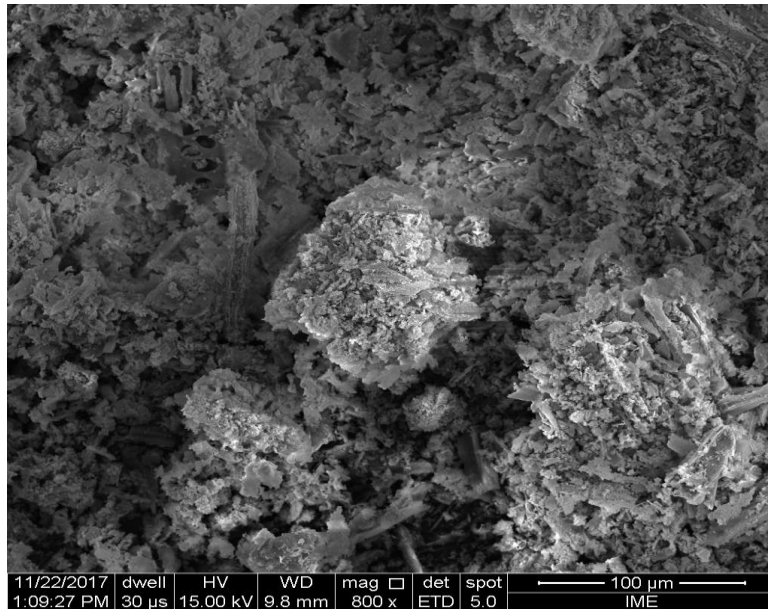


Figura B23: MEV do hidro carvão obtido via carbonização hidrotérmica de resíduos de palha e milho a 250 °C, tempo de reação de 240 minutos, razão biomassa/H₂O de 1:10, usando um reator de 18.927 L, em escala piloto (Mag: 800x).

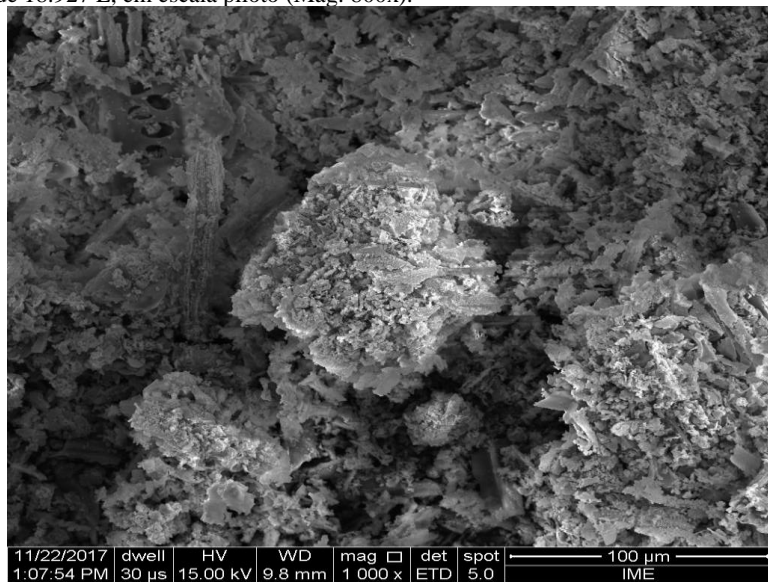


Figura B24: MEV do hidro carvão obtido via carbonização hidrotérmica de resíduos de palha e milho a 250 °C, tempo de reação de 240 minutos, razão biomassa/H₂O de 1:10, usando um reator de 18.927 L, em escala piloto (Mag: 1000x).

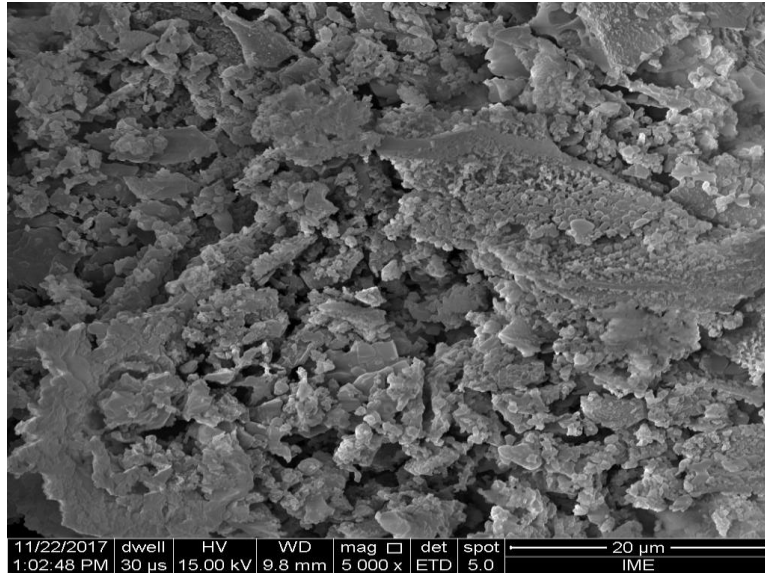


Figura B25: MEV do hidro carvão obtido via carbonização hidrotérmica de resíduos de palha e milho a 250 °C, tempo de reação de 240 minutos, razão biomassa/H₂O de 1:10, usando um reator de 18.927 L, em escala piloto (Mag: 5000x).

Apêndice C (Adsorção)

Tabela C1: Cinética de adsorção da solução de ácido acético (1.0 mg/mL) no hidro carvão obtido via carbonização hidrotérmica dos resíduos de palha de milho a 250 °C, 240 minutos, razão biomassa/H₂O de 1:10, ativado quimicamente com solução 2.0 M NaOH, razão adsorvente/adsorbato de 1:50.

Adsorvente	Palha de milho a 250 °C, 240 m, 1:10, 2.0 M NaOH	Tempo [m]	M _{CH₃COOH} [g]	V _{KOH} [mL]	M _{Adsorvente} [g]	IA [mg _{KOH} /g _{CH₃COOH}]
Adsorbato	Solução de CH ₃ COOH 2mg/mL	0	1.0214	0.7	-	1.4388
Adsorvente/ Adsorbato	1.0 g _{Adsorvente} /50mL _{CH₃COOH}	0.5	1.0070	0.34	1.0125	0.6511
Solução KOH	0.04 M	1	1.0413	0.34	1.0125	0.6296
Fator (f)	1.0075	2	1.0090	0.26	1.0125	0.4705
Indicador	Fenolftaleína	4	1.0127	0.24	1.0125	0.4242
Diluição	100 mL H ₂ O destilada	8	1.0034	0.22	1.0125	0.3830
Volume H ₂ O	0.05 mL	16	1.0172	0.24	1.0125	0.4223

Tabela C2: Cinética de adsorção da solução de ácido acético (2.0 mg/mL) no hidro carvão obtido via carbonização hidrotérmica dos resíduos de palha de milho a 250 °C, 240 minutos, razão biomassa/H₂O de 1:10, ativado quimicamente com solução 2.0 M NaOH, razão adsorvente/adsorbato de 1:100.

Adsorvente	Palha de milho a 250 °C, 240 m, 1:10, 2.0 M NaOH	Tempo [m]	M _{CH₃COOH} [g]	V _{KOH} [mL]	M _{Adsorvente} [g]	IA [mg _{KOH} /g _{CH₃COOH}]
Adsorbato	Solução de CH ₃ COOH 2mg/mL	0	2.0204	1.72	-	1.8687
Adsorvente/ Adsorbato	0.1 g _{Adsorvente} /10mL _{CH₃COOH}	0.5	2.0132	1.22	0.1056	1.3139
Solução KOH	0.04 M	1	2.0229	1.18	0.1055	1.2629
Fator (f)	1.0075	2	2.0151	1.16	0.1106	1.2454
Indicador	Fenolftaleína	4	2.0080	1.06	0.1015	1.1372
Diluição	100 mL H ₂ O destilada	8	2.0108	1.05	0.1017	1.1243
Volume H ₂ O	0.05 mL	16	2.0126	1.12	0.1015	1.2020

Tabela C3: Cinética de adsorção da solução de ácido acético (2.0 mg/mL) no hidro carvão obtido via carbonização hidrotérmica dos resíduos de palha de milho a 250 °C, 240 minutos, razão biomassa/H₂O de 1:10, ativado quimicamente com solução 2.0 M NaOH, razão adsorvente/adsorbato de 1:50.

Adsorvente	Palha de milho a 250 °C, 240 m, 1:10, 2.0 M NaOH	Tempo [m]	M_{CH₃COOH} [g]	V_{KOH} [mL]	M_{Adsorvente} [g]	IA [mg _{KOH} /g _{CH₃COOH}]
Adsorbato	Solução de CH ₃ COOH 2mg/mL	0	2.0204	1.72	-	1.7576
Adsorvente/ Adsorbato	0.2 g _{Adsorvente} /10mL _{CH₃COOH}	0.5	2.0077	1.18	0.2038	1.1968
Solução KOH	0.04 M	1	2.0066	1.11	0.2004	1.1233
Fator (f)	0.9476	2	2.0121	0.97	0.2006	0.9723
Indicador	Fenolftaleína	4	2.0066	0.91	0.2014	0.9114
Diluição	100 mL H ₂ O destilada	8	2.0074	0.90	0.2006	0.9004
Volume H ₂ O	0.05 mL	16	2.0039	0.98	0.2046	0.9869

Tabela C4: Cinética de adsorção da solução de ácido acético (3.0 mg/mL) no hidro carvão obtido via carbonização hidrotérmica dos resíduos de palha de milho a 250 °C, 240 minutos, razão biomassa/H₂O de 1:10, ativado quimicamente com solução 2.0 M NaOH, razão adsorvente/adsorbato de 1:100.

Adsorvente	Palha de milho a 250 °C, 240 m, 1:10, 2.0 M NaOH	Tempo [m]	M_{CH₃COOH} [g]	V_{KOH} [mL]	M_{Adsorvente} [g]	IA [mg _{KOH} /g _{CH₃COOH}]
Adsorbato	Solução de CH ₃ COOH 3mg/mL	0	2.0198	2.64	-	2.7267
Adsorvente/ Adsorbato	0.1 g _{Adsorvente} /10mL _{CH₃COOH}	0.5	2.0145	2.14	0.1009	2.2061
Solução KOH	0.04 M	1	2.0244	2.06	0.1014	2.1113
Fator (f)	0.9476	2	2.0303	2.05	0.1013	2.0947
Indicador	Fenolftaleína	4	2.0259	2.03	0.1008	2.0782
Diluição	100 mL H ₂ O destilada	8	2.0509	2.05	0.1014	2.0736
Volume H ₂ O	0.05 mL	16	2.0116	2.18	0.1062	2.2515

Tabela C5: Cinética de adsorção da solução de ácido acético (4.0 mg/mL) no hidro carvão obtido via carbonização hidrotérmica dos resíduos de palha de milho a 250 °C, 240 minutos, razão biomassa/H₂O de 1:10, ativado quimicamente com solução 2.0 M NaOH, razão adsorvente/adsorbato de 1:100.

Adsorvente	Palha de milho a 250 °C, 240 m, 1:10, 2.0 M NaOH	Tempo [m]	M _{CH₃COOH} [g]	V _{KOH} [mL]	M _{Adsorvente} [g]	IA [mg _{KOH} /g _{CH₃COOH}]
Adsorbato	Solução de CH ₃ COOH 4mg/mL	0	2.0076	3.41	-	3.5589
Adsorvente/ Adsorbato	0.1 g _{Adsorvente} /10mL _{CH₃COOH}	0.5	2.0067	3.02	0.1016	3.1472
Solução KOH	0.04 M	1	2.0140	2.96	0.1002	3.0724
Fator (f)	0.9476	2	2.0494	3.00	0.1015	3.0609
Indicador	Fenolftaleína	4	2.0423	2.95	0.1006	3.0194
Diluição	100 mL H ₂ O destilada	8	2.0467	2.93	0.1002	2.9922
Volume H ₂ O	0.05 mL	32	2.0116	2.95	0.1062	3.0143

Tabela C6: Cinética de adsorção da solução de ácido acético (1.0 mg/mL) no hidro carvão obtido via carbonização hidrotérmica dos resíduos de palha de milho a 250 °C, 240 minutos, razão biomassa/H₂O de 1:10, ativado quimicamente com solução 2.0 M HCl, razão adsorvente/adsorbato de 1:100.

Adsorvente	Palha de milho a 250 °C, 240 m, 1:10, 2.0 M HCl	Tempo [m]	M_{CH₃COOH} [g]	V_{KOH} [mL]	M_{Adsorvente} [g]	IA [mg _{KOH} /g _{CH₃COOH}]
Adsorbato	Solução de CH ₃ COOH 1mg/mL	0	2.0080	1.10	-	0.8583
Adsorvente/ Adsorbato	0.1 g _{Adsorvente} /10mL _{CH₃COOH}	0.5	2.0324	1.05	0.1017	0.7950
Solução KOH	0.04 M	1	2.0394	1.05	0.1006	0.7922
Fator (f)	0.9600	2	2.0114	1.00	0.1017	0.7497
Indicador	Fenolftaleína	4	2.0095	0.90	0.1026	0.6432
Diluição	100 mL H ₂ O destilada	8	2.0056	1.00	0.1037	0.8527
Volume H ₂ O	0.3 mL	32	2.0082	1.00	0.1040	0.8542

Tabela C7: Cinética de adsorção da solução de ácido acético (2.0 mg/mL) no hidro carvão obtido via carbonização hidrotérmica dos resíduos de palha de milho a 250 °C, 240 minutos, razão biomassa/H₂O de 1:10, ativado quimicamente com solução 2.0 M HCl, razão adsorvente/adsorbato de 1:100.

Adsorvente	Palha de milho a 250 °C, 240 m, 1:10, 2.0 M HCl	Tempo [m]	M _{CH₃COOH} [g]	V _{KOH} [mL]	M _{Adsorvente} [g]	IA [mg _{KOH} /g _{CH₃COOH}]
Adsorbato	Solução de CH ₃ COOH 2mg/mL	0	2.0492	1.80	-	1.6820
Adsorvente/ Adsorbato	0.1 g _{Adsorvente} /10mL _{CH₃COOH}	0.5	2.0098	1.70	0.1025	1.6078
Solução KOH	0.04 M	1	2.0053	1.65	0.1006	1.5577
Fator (f)	0.9600	2	2.0105	1.60	0.1011	1.5001
Indicador	Fenolftaleína	4	2.0356	1.60	0.1006	1.4819
Diluição	100 mL H ₂ O destilada	8	2.0031	1.65	0.1034	1.5594
Volume H ₂ O	0.2 mL	16	2.0376	1.70	0.1018	1.5859

Tabela C8: Cinética de adsorção da solução de ácido acético (3.0 mg/mL) no hidro carvão obtido via carbonização hidrotérmica dos resíduos de palha de milho a 250 °C, 240 minutos, razão biomassa/H₂O de 1:10, ativado quimicamente com solução 2.0 M HCl, razão adsorvente/adsorbato de 1:100.

Adsorvente	Palha de milho a 250 °C, 240 m, 1:10, 2.0 M HCl	Tempo [m]	M _{CH₃COOH} [g]	V _{KOH} [mL]	M _{Adsorvente} [g]	IA [mg _{KOH} /g _{CH₃COOH}]
Adsorbato	Solução de CH ₃ COOH 3mg/mL	0	2.0285	2.65	-	2.7612
Adsorvente/ Adsorbato	0.1 g _{Adsorvente} /10mL _{CH₃COOH}	0.5	2.0225	2.45	0.1012	2.5563
Solução KOH	0.04 M	1	2.0085	2.40	0.1051	2.5205
Fator (f)	0.9600	2	2.0110	2.40	0.1021	2.5174
Indicador	Fenolftaleína	4	2.0228	2.40	0.1006	2.5027
Diluição	100 mL H ₂ O destilada	8	2.0312	2.40	0.1011	2.4924
Volume H ₂ O	0.05 mL	16	2.0460	2.40	0.1049	2.4743

Tabela C9: Cinética de adsorção da solução de ácido acético (4.0 mg/mL) no hidro carvão obtido via carbonização hidrotérmica dos resíduos de palha de milho a 250 °C, 240 minutos, razão biomassa/H₂O de 1:10, ativado quimicamente com solução 2.0 M HCl, razão adsorvente/adsorbato de 1:100.

Adsorvente	Palha de milho a 250 °C, 240 m, 1:10, 2.0 M HCl	Tempo [m]	M _{CH₃COOH} [g]	V _{KOH} [mL]	M _{Adsorvente} [g]	IA [mg _{KOH} /g _{CH₃COOH}]
Adsorbato	Solução de CH ₃ COOH 4mg/mL	0	2.0075	3.60	-	3.7558
Adsorvente/ Adsorbato	0.1 g _{Adsorvente} /10mL _{CH₃COOH}	0.5	2.0128	3.50	0.1020	3.6389
Solução KOH	0.04 M	1	2.0195	3.50	0.1020	3.6268
Fator (f)	0.9600	2	2.0406	3.40	0.1012	3.4838
Indicador	Fenolftaleína	4	2.0055	3.30	0.1020	3.4373
Diluição	100 mL H ₂ O destilada	8	2.0060	3.30	0.1034	3.4365
Volume H ₂ O	0.10 mL	32	2.0183	3.30	0.1038	3.4155

Tabela C10: Cinética de adsorção da solução de ácido acético (1.0 mg/mL) no hidro carvão obtido via carbonização hidrotérmica dos resíduos de palha de milho a 225 °C, 240 minutos, razão biomassa/H₂O de 1:10, ativado quimicamente com solução 2.0 M NaOH, razão adsorvente/adsorbato de 1:100.

Adsorvente	Palha de milho a 225 °C, 240 m, 1:10, 2.0 M NaOH	Tempo [m]	M_{CH₃COOH} [g]	V_{KOH} [mL]	M_{Adsorvente} [g]	IA [mg _{KOH} /g _{CH₃COOH}]
Adsorbato	Solução de CH ₃ COOH 1mg/mL	0	2.0028	1.15	-	1.0751
Adsorvente/ Adsorbato	0.1 g _{Adsorvente} /10mL _{CH₃COOH}	0.5	2.0040	1.00	1.1025	0.9148
Solução KOH	0.04 M	1	2.0061	0.95	1.1012	0.8608
Fator (<i>f</i>)	0.9500	2	2.0030	0.90	1.1024	0.8089
Indicador	Fenolftaleína	4	2.0039	0.90	1.1030	0.8085
Diluição	100 mL H ₂ O destilada	8	2.0056	0.90	1.1037	0.8078
Volume H ₂ O	0.14 mL	16	2.0040	1.00	1.1001	0.9165

Tabela C11: Cinética de adsorção da solução de ácido acético (2.0 mg/mL) no hidro carvão obtido via carbonização hidrotérmica dos resíduos de palha de milho a 225 °C, 240 minutos, razão biomassa/H₂O de 1:10, ativado quimicamente com solução 2.0 M NaOH, razão adsorvente/adsorbato de 1:100.

Adsorvente	Palha de milho a 225 °C, 240 m, 1:10, 2.0 M NaOH	Tempo [m]	M_{CH₃COOH} [g]	V_{KOH} [mL]	M_{Adsorvente} [g]	IA [mg _{KOH} /g _{CH₃COOH}]
Adsorbato	Solução de CH ₃ COOH 2mg/mL	0	2.0069	1.80	-	1.7633
Adsorvente/ Adsorbato	0.1 g _{Adsorvente} /10mL _{CH₃COOH}	0.5	2.0149	1.80	0.1013	1.7563
Solução KOH	0.04 M	1	2.0168	1.70	0.1039	1.6490
Fator (f)	0.9500	2	2.0220	1.70	0.1009	1.6447
Indicador	Fenolftaleína	4	2.0152	1.65	0.1016	1.5974
Diluição	100 mL H ₂ O destilada	8	2.0064	1.60	0.1003	1.5513
Volume H ₂ O	0.14 mL	16	2.0206	1.60	0.1012	1.5403

Tabela C12: Cinética de adsorção da solução de ácido acético (3.0 mg/mL) no hidro carvão obtido via carbonização hidrotérmica dos resíduos de palha de milho a 225 °C, 240 minutos, razão biomassa/H₂O de 1:10, ativado quimicamente com solução 2.0 M NaOH, razão adsorvente/adsorbato de 1:100.

Adsorvente	Palha de milho a 225 °C, 240 m, 1:10, 2.0 M NaOH	Tempo [m]	M _{CH₃COOH} [g]	V _{KOH} [mL]	M _{Adsorvente} [g]	IA [mg _{KOH} /g _{CH₃COOH}]
Adsorbato	Solução de CH ₃ COOH 3mg/mL	0	2.0064	2.70	-	2.7200
Adsorvente/ Adsorbato	0.1 g _{Adsorvente} /10mL _{CH₃COOH}	0.5	2.0509	2.60	0.1004	2.5570
Solução KOH	0.04 M	1	2.0041	2.50	0.1014	2.5104
Fator (f)	0.9500	2	2.0064	2.50	0.1000	2.5075
Indicador	Fenolftaleína	4	2.0292	2.50	0.1006	2.4793
Diluição	100 mL H ₂ O destilada	8	2.0299	2.50	0.1005	2.4785
Volume H ₂ O	0.14 mL	16	2.0414	2.40	0.1006	2.3601

Tabela C13: Cinética de adsorção da solução de ácido acético (4.0 mg/mL) no hidro carvão obtido via carbonização hidrotérmica dos resíduos de palha de milho a 225 °C, 240 minutos, razão biomassa/H₂O de 1:10, ativado quimicamente com solução 2.0 M NaOH, razão adsorvente/adsorbato de 1:100.

Adsorvente	Palha de milho a 225 °C, 240 m, 1:10, 2.0 M NaOH	Tempo [m]	M_{CH₃COOH} [g]	V_{KOH} [mL]	M_{Adsorvente} [g]	IA [mg _{KOH} /g _{CH₃COOH}]
Adsorbato	Solução de CH ₃ COOH 4mg/mL	0	2.0056	3.80	-	4.0132
Adsorvente/ Adsorbato	0.1 g _{Adsorvente} /10mL _{CH₃COOH}	0.5	2.0050	3.70	0.1011	3.9047
Solução KOH	0.04 M	1	2.0093	3.70	0.1035	3.8963
Fator (f)	0.9800	2	2.0012	3.60	0.1036	3.8022
Indicador	Fenolftaleína	4	2.0042	3.60	0.1019	3.7965
Diluição	100 mL H ₂ O destilada	8	2.0063	3.60	0.1013	3.7925
Volume H ₂ O	0.14 mL	32	2.0050	3.60	0.1052	3.7950

Tabela C14: Cinética de adsorção da solução de ácido acético (1.0 mg/mL) no hidro carvão obtido via carbonização hidrotérmica dos resíduos de palha de milho a 225 °C, 240 minutos, razão biomassa/H₂O de 1:10, ativado quimicamente com solução 2.0 M HCl, razão adsorvente/adsorbato de 1:100.

Adsorvente	Palha de milho a 225 °C, 240 m, 1:10, 2.0 M HCl	Tempo [m]	M _{CH₃COOH} [g]	V _{KOH} [mL]	M _{Adsorvente} [g]	IA [mg _{KOH} /g _{CH₃COOH}]
Adsorbato	Solução de CH ₃ COOH 1mg/mL	0	2.0128	1.15	-	1.1035
Adsorvente/ Adsorbato	0.1 g _{Adsorvente} /10mL _{CH₃COOH}	0.5	2.0142	1.05	0.1021	0.9935
Solução KOH	0.04 M	1	2.0188	1.04	0.1012	0.9804
Fator (f)	0.9800	2	2.0073	0.99	0.1026	0.9312
Indicador	Fenolftaleína	4	2.0087	0.99	0.1014	0.9306
Diluição	100 mL H ₂ O destilada	8	2.0033	0.98	0.1038	0.9221
Volume H ₂ O	0.14 mL	16	2.0020	1.00	0.1019	0.9447

Tabela C15: Cinética de adsorção da solução de ácido acético (2.0 mg/mL) no hidro carvão obtido via carbonização hidrotérmica dos resíduos de palha de milho a 225 °C, 240 minutos, razão biomassa/H₂O de 1:10, ativado quimicamente com solução 2.0 M HCl, razão adsorvente/adsorbato de 1:100.

Adsorvente	Palha de milho a 225 °C, 240 m, 1:10, 2.0 M HCl	Tempo [m]	M_{CH₃COOH} [g]	V_{KOH} [mL]	M_{Adsorvente} [g]	IA [mg _{KOH} /g _{CH₃COOH}]
Adsorbato	Solução de CH ₃ COOH 2mg/mL	0	2.0072	2.05	-	2.0926
Adsorvente/ Adsorbato	0.1 g _{Adsorvente} /10mL _{CH₃COOH}	0.5	2.0125	1.79	0.1037	1.8030
Solução KOH	0.04 M	1	2.0005	1.75	0.1014	1.7698
Fator (f)	0.9800	2	2.0181	1.76	0.1068	1.7653
Indicador	Fenolftaleína	4	2.0264	1.73	0.1031	1.7255
Diluição	100 mL H ₂ O destilada	8	2.0214	1.91	0.1002	1.9256
Volume H ₂ O	0.14 mL	16	2.0067	1.90	0.1024	1.9288

Tabela C16: Cinética de adsorção da solução de ácido acético (3.0 mg/mL) no hidro carvão obtido via carbonização hidrotérmica dos resíduos de palha de milho a 225 °C, 240 minutos, razão biomassa/H₂O de 1:10, ativado quimicamente com solução 2.0 M HCl, razão adsorvente/adsorbato de 1:100.

Adsorvente	Palha de milho a 225 °C, 240 m, 1:10, 2.0 M HCl	Tempo [m]	M _{CH₃COOH} [g]	V _{KOH} [mL]	M _{Adsorvente} [g]	IA [mg _{KOH} /g _{CH₃COOH}]
Adsorbato	Solução de CH ₃ COOH 3mg/mL	0	2.0128	2.92	-	3.0485
Adsorvente/ Adsorbato	0.1 g _{Adsorvente} /10mL _{CH₃COOH}	0.5	2.0202	2.61	0.1019	2.6888
Solução KOH	0.04 M	1	2.0051	2.50	0.1015	2.5884
Fator (f)	0.9800	2	2.0056	2.49	0.1002	2.5768
Indicador	Fenolftaleína	4	2.0109	2.49	0.1024	2.5700
Diluição	100 mL H ₂ O destilada	8	2.0229	2.50	0.1004	2.5656
Volume H ₂ O	0.14 mL	16	2.0112	2.49	0.1002	2.5586

Tabela C17: Cinética de adsorção da solução de ácido acético (4.0 mg/mL) no hidro carvão obtido via carbonização hidrotérmica dos resíduos de palha de milho a 225 °C, 240 minutos, razão biomassa/H₂O de 1:10, ativado quimicamente com solução 2.0 M HCl, razão adsorvente/adsorbato de 1:100.

Adsorvente	Palha de milho a 225 °C, 240 m, 1:10, 2.0 M HCl	Tempo [m]	M_{CH₃COOH} [g]	V_{KOH} [mL]	M_{Adsorvente} [g]	IA [mg _{KOH} /g _{CH₃COOH}]
Adsorbato	Solução de CH ₃ COOH 4mg/mL	0	2.0312	4.04	-	4.1770
Adsorvente/ Adsorbato	0.1 g _{Adsorvente} /10mL _{CH₃COOH}	0.5	2.0065	3.83	0.1005	4.0059
Solução KOH	0.04 M	1	2.0189	3.85	0.1017	4.0024
Fator (<i>f</i>)	0.9476	2	2.0305	3.83	0.1016	3.9586
Indicador	Fenolftaleína	4	2.0059	3.75	0.1027	3.9223
Diluição	100 mL H ₂ O destilada	8	2.0231	3.70	0.1007	3.8364
Volume H ₂ O	0.05 mL	16	2.0167	3.54	0.1004	3.6799