



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO TOCANTINS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DO AMBIENTE**

**VALORIZAÇÃO DE BIOMASSAS RESIDUAIS DA AMAZÔNIA LEGAL: CAMINHOS
PARA A TRANSIÇÃO ENERGÉTICA JUSTA**

MARIANA DE SOUZA BORGES

Palmas-TO

2025

VALORIZAÇÃO DE BIOMASSAS RESIDUAIS DA AMAZÔNIA LEGAL: CAMINHOS PARA A TRANSIÇÃO ENERGÉTICA JUSTA

MARIANA DE SOUZA BORGES

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências do Ambiente da Universidade Federal do Tocantins, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Ciências do Ambiente.

Linha de Pesquisa: Biodiversidade e Recursos Naturais

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Elisandra Scapin

Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Magale Karine Diel
Rambo

Palmas-TO

2025

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Tocantins

B732v Borges, Mariana de Souza.

Valorização de Biomassas Residuais da Amazônia Legal: Caminhos para a Transição Energética Justa. / Mariana de Souza Borges. – Palmas, TO, 2025.
168 f.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Tocantins – Câmpus
Universitário de Palmas - Curso de Pós-Graduação (Doutorado) em Ciências
do Ambiente, 2025.

Orientadora : Elisandra Scapin

Coorientadora : Magale Karine Diel Rambo

1. Bioprodutos. 2. Bioenergia. 3. Tratamento de água. 4. Arsênio(V). I.
Título

CDD 628

TODOS OS DIREITOS RESERVADOS – A reprodução total ou parcial, de qualquer forma ou por qualquer meio deste documento é autorizado desde que citada a fonte. A violação dos direitos do autor (Lei nº 9.610/98) é crime estabelecido pelo artigo 184 do Código Penal.

Elaborado pelo sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFT com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Mariana de Souza Borges

VALORIZAÇÃO DE BIOMASSAS RESIDUAIS DA AMAZÔNIA LEGAL: CAMINHOS
PARA A TRANSIÇÃO ENERGÉTICA JUSTA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Ciências do Ambiente da Universidade
Federal do Tocantins e avaliada para a obtenção
do título de Doutora e aprovada em sua forma
final pelo Orientador e pela Banca Examinadora.

Data da aprovação: 17/06/2025

Banca Examinadora:

Orientadora e Presidente da Banca
Prof^a. Dra. Elisandra Scapin, UFT

Professora Dra. Cynthia Mara Miranda, UFT

Professor Dr. Fábio Andrei Duarte, UFSM

Professora Dra. Jéssica Justicia González, INCAR (CSIC)

Professor Dr. Marcelo Mendes Pedroza, UFT

Palmas, 2025

**O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de
Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.**

*Dedico este trabalho à minha criança, que,
ao correr sem olhar para trás rumo ao
primeiro dia de aula da vida, não imaginava
aonde iríamos chegar, mas, com certeza, sua
alegria e curiosidade nos guiaram até aqui.*

AGRADECIMENTOS

Se há uma habilidade que tenho nessa vida, é a de me cercar de pessoas incríveis e extremamente dispostas a me ajudar a crescer e evoluir. Isso se mostrou crucial, pois subestimei enormemente minha capacidade de alcançar um trabalho como este, em uma trajetória tão longa quanto a de um doutorado, diante da quantidade de eventos que ocorrem nesse período — exigindo uma imensa flexibilidade cognitiva para superar obstáculos e seguir pelo melhor caminho.

Esta é uma lista, sem ordem específica, de pessoas sem as quais esta tese não existiria, pessoas que a tornaram muito melhor e pessoas e lugares que me apoiaram e permitiram o desenvolvimento de cada objetivo desta pesquisa.

Sou grata à Universidade Federal do Tocantins pelos recursos materiais e humanos que me permitiram obter os títulos de bacharel, mestre e doutora. Tenho muito orgulho de ser ‘cria’ dessa casa.

Agradeço à CAPES pelo fomento à minha pesquisa e especialização por meio do Programa de Demanda Social, do Programa Emergencial de Consolidação Estratégica dos Programas de Pós-Graduação (PPGs) *stricto sensu* acadêmicos com notas 3 e 4 (PDPG) e do Programa de Doutorado Sanduíche no Exterior (PDSE).

Minha mãe, Maria Helena, minha avó, Maria, e meu irmão, Daniel. Minha mãe, em primeiro lugar, pelo maior e melhor motivo: durante toda a minha vida, fez de tudo para proporcionar, a mim e ao meu irmão, um ambiente favorável em que tudo é possível. Minha avó, por sustentar o meu ato falho de pouca fé e interceder por mim em todos os momentos. Meu irmão e melhor amigo, por me ensinar desde cedo que o caminho com companhia é sempre melhor e mais divertido.

Minha esposa, Bruna, por ser a melhor companheira de sonhos e de vida que eu poderia ter. Meus amigos, que represento aqui por alguns nomes: Alex, Ana Caroline, João Guilhermes, Athos, Amanda, Maria Tereza, Buty, Paulla e minha maravilhosa cunhada, Isabela, por compreenderem cada ausência e desconexão, sem nunca deixarem de me desejar força e ânimo.

Tive o privilégio de poder contar com profissionais da saúde extremamente gentis e responsáveis, que entenderam minhas necessidades e ajudaram a fazer a minha vida profissional e pessoal funcionarem juntas. Obrigada Glória, Jéssica, Monique e Sérgio.

Minha orientadora, Profª. Elisandra, que lutou bravamente para que eu chegasse até aqui com o máximo de aproveitamento e experiências. Sempre me ensinando a ter mais coragem e sou

imensamente grata por isso. Minha co-orientadora, Prof^a. Magale, por todo o suporte e direcionamento. Aos meus colegas e amigos de pesquisa do LaPNaBio e LabQuim, por tornarem tudo menos solitário e mais alegre.

Agradeço à Prof^a. Kellen Lagares e a todos os integrantes do PPGCiamb pelo suporte, e pela oportunidade de aprender, tanto em sala de aula quanto por meio de suas experiências pessoais.

Ao Prof. Marcelo Pedroza, pela amizade e por abrir as portas do seu laboratório no IFTO, permitindo que boa parte desta tese fosse concretizada.

Em Santa Maria, RS — agradeço ao Prof. Fábio Duarte, à Prof^a. Clarissa Frizzo, ao Prof. Robert Burrow, Luana, Letícia, Thamires, Andressa, Eliana, Paola e Alice. Esses pesquisadores incríveis possibilitaram, com generosa ajuda, que várias análises desta tese fossem realizadas em seus laboratórios.

Em Madri, Espanha— agradeço ao Prof. Francisco Heras, ao Prof. Miguel Ángel, Jéssica, Alícia e a todos os pesquisadores da Faculdade de Ciências da UAM. Nunca esquecerei dessa experiência, que me fez atravessar o Atlântico pela primeira vez. *Muchísimas gracias! Volví a Brasil mejor de lo que era, gracias a vosotros y a toda la inspiración que me disteis.*

Por fim, agradeço às minhas felinas, Miêtta e Nina, pela companhia amorosa e fiel durante longos dias e noites no escritório, enquanto eu produzia todos os trabalhos durante esses quatro anos.

Não foi preciso ter coragem para chegar aqui.
Foi preciso acreditar, caminhar, arriscar,
renunciar, aprender, me arrepender, insistir e
tentar de novo, de outro jeito.

Tamara Klink – Nós: o Atlântico em solitário.

MEMORIAL

Minha trajetória acadêmica sempre foi inspirada pelas pessoas que mais amo. Aos dois anos e meio de idade, fiz minha mãe me matricular na escola depois de tanto observar meu irmão mais velho indo para a escola e voltando cheio de novidades. Eu queria seguir seus passos. Aos oito, inspirei-me ao ver minha avó receber seu diploma de Pedagogia aos 52 anos. Aos doze, chorei de orgulho ao assistir minha mãe, então com 36 anos, ser oradora de sua turma de Comunicação Social e Jornalismo.

Inspirada e diante das possibilidades que eu tinha, ingressei na graduação em Engenharia Ambiental em 2010, aos 17 anos, na Universidade Federal do Tocantins. Durante o curso, iniciei minha trajetória científica com uma bolsa do CNPq, atuando por três anos na valorização de resíduos da construção civil e avaliação do ciclo de vida. Após isso, estagiei no setor público e também privado e saí bacharel com uma bagagem de experiências valiosa.

Meu primeiro emprego após a formatura foi em 2016, na educação municipal de Palmas, onde fui convidada a coordenar projetos de educação ambiental em escolas de ensino infantil e fundamental. Foi nesse período que emergiu em mim o desejo pela docência, o que me motivou a ingressar no mestrado em Ciências do Ambiente em 2018, na mesma universidade onde me graduei.

No mestrado, continuei pesquisando a valorização de resíduos, mas com foco em resíduos vegetais para a obtenção de bioprodutos comerciais. Conciliando trabalho e estudos, obtive o êxito de publicar o meu primeiro artigo em uma revista internacional de referência.

Um ano depois, decidi deixar meu emprego na prefeitura para dedicar-me integralmente ao doutorado, iniciado em 2021. Sete meses depois, tornei-me bolsista da CAPES (DS) e explorei novas áreas de pesquisa, ainda focada em resíduos vegetais, mas agora buscando outros bioprodutos. Essa jornada me levou ao professor Marcelo Pedroza, do IFTO, que me permitiu utilizar seu laboratório para testar processos termoquímicos, gerando bio-óleo e biocarvão.

Aprofundei-me na aplicação desses produtos para reduzir impactos ambientais e melhorar condições sociais em comunidades locais. Incorporei ao meu projeto a área de tratamento de águas, investigando o uso de biocarvões nesse processo. Caminho que me levou em 2023 ao professor Fábio Duarte, da UFSM, em Santa Maria/RS, que abriu as portas do seu departamento por 20 dias para que eu pudesse realizar análises em equipamentos alta precisão e com excelentes parceiros de

pesquisa, os seus orientandos. No mesmo ano, concorri à uma modalidade de bolsa da CAPES que destinava recursos, além da bolsa, para melhoria e incentivo à programas de pós-graduação de níveis 3 e 4, permitindo investimentos em minha pesquisa e em nosso laboratório. Também conquistei uma vaga como professora substituta no IFTO, onde lecionei por nove meses nos cursos de Agrimensura e Controle Ambiental, conquistando a maravilhosa experiência no ensino técnico e tecnológico.

Em janeiro de 2024, obtive uma bolsa de doutorado-sanduiche da CAPES, que me levou até Madri, na Espanha, para pesquisar na Universidad Autónoma de Madrid, sob orientação do professor Francisco Heras. Foram quatro meses intensos de aprendizado, pesquisa, descobertas e trocas culturais, que agregaram tanto à minha tese quanto à minha vida pessoal.

O resultado dessa jornada é grandioso: 10 artigos publicados, 1 aceito para publicação e outro em fase de submissão; capítulo de livro; congressos; projeto de extensão com o “Futuras Cientistas”; orientação de PIBIC premiado; docência; intercâmbio e uma formação interdisciplinar. Entretanto, o que levo de mais valioso dessa trajetória foi a colaboração, a cooperação, o incentivo e o amor que recebi em cada etapa. Nunca estive sozinha, sempre encontrei mãos, braços, ombros e mentes para me auxiliar, e isso me permitiu alcançar o objetivo maior dessa trajetória: não apenas a aquisição de conhecimentos ou títulos, mas uma verdadeira transformação social e cultural – a construção da minha própria história e identidade, como bem pregava Paulo Freire.

Dito isso sobre o passado, quanto ao futuro, posso afirmar que pretendo manter meus pés e meus pensamentos focados no momento presente. Continuarei construindo essa história, com muito esforço, atenção, dedicação e paciência, com a certeza de que, como disse Santa Teresa D’Ávila: ‘É justo que muito custe o que muito vale’.

RESUMO

A Amazônia Legal detém vasta riqueza de biomassas lignocelulósicas, muitas com propriedades tecnológicas ainda pouco exploradas. Neste contexto, este estudo investigou a valorização de três biomassas residuais abundantes, derivadas de frutos amplamente consumidos pelas comunidades locais: a casca de baru (BH), casca de cupuaçu (CH) e caroço de pequi (OS). O objetivo foi explorar três cenários de aproveitamento, buscando o uso eficiente dos diferentes componentes da biomassa para a obtenção de bioprodutos de alto valor agregado.

Inicialmente, as biomassas foram submetidas à pirólise lenta a 650 °C, resultando em biocarvão e bio-óleo. O biocarvão da casca de cupuaçu (CH) destacou-se por seu alto teor de carbono fixo (80,65%) e área superficial de 298,05 m²/g, enquanto o bio-óleo da casca de baru (BH) e do caroço de pequi (OS), com mais de 60% de compostos fenólicos, mostrou-se particularmente promissor. Em um segundo momento, os biocarvões foram modificados para a remoção de arsênio (V) de efluentes aquosos, alcançando uma eficiência superior a 90% em todas as condições testadas e demonstrando a viabilidade do método para uso em contextos de recursos limitados.

Por fim, a pesquisa explorou a produção de hidrogênio renovável (bio-H₂) por meio da Reforma em Fase Aquosa (APR). A estratégia combinada de pré-tratamento hidrotérmico e APR revelou-se altamente eficaz, otimizando a produção de hidrogênio e atingindo rendimentos substanciais, com destaque para a casca de pequi (OS) que alcançou 53,1 mmol H₂/g biomassa.

Em síntese, os resultados obtidos atestam o potencial significativo desses resíduos amazônicos para a produção de bioprodutos e energia limpa, delineando um caminho promissor para o desenvolvimento sustentável e a transição energética justa da região.

Palavras-chave: Bioprodutos; Bioenergia; Tratamento de água; Arsênio (V).

ABSTRACT

The Legal Amazon holds a vast wealth of lignocellulosic biomasses, many with still underexplored technological properties. In this context, this study investigated the valorization of three abundant residual biomasses derived from fruits widely consumed by local communities: baru husk (BH), cupuaçu husk (CH), and pequi seed (PS). The objective was to explore three utilization scenarios, aiming for the efficient use of different biomass components to obtain high-value added bioproducts.

This study addresses the valorization of residual biomasses from the Legal Amazon, sourced from fruits such as baru, cupuaçu, and pequi, with the aim of converting them into high-value bioproducts and fostering a circular economy.

Initially, the biomasses were subjected to slow pyrolysis at 650 °C, yielding biochar and bio-oil. The biochar from cupuaçu husks (CH) stood out for its high fixed carbon content (80.65%) and surface area of 298.05 m²/g, while the bio-oil from baru husks (BH) and pequi kernels (PS), rich in phenolic compounds, proved particularly promising with over 60% phenolics. Subsequently, the biochars were modified for the removal of arsenic (V) from aqueous effluents, achieving an efficiency exceeding 90% under all tested conditions and demonstrating the viability of the method for use in resource-limited contexts.

Finally, the research explored the production of renewable hydrogen (bio-H₂) through Aqueous-Phase Reforming (APR). The combined strategy of hydrothermal pre-treatment and APR proved highly effective, optimizing hydrogen production and reaching substantial yields, with pequi kernels (PS) notably achieving 53.1 mmol H₂/g biomass.

In summary, the results obtained attest to the significant potential of these Amazonian residues for the production of bioproducts and clean energy, outlining a promising path for the region's sustainable development and just energy transition.

Keywords: Bioproducts; Bioenergy; Water treatment; Arsenic(V).

RESUMEN

La Amazonía Legal posee una vasta riqueza de biomásas lignocelulósicas, muchas con propiedades tecnológicas aún poco exploradas. En este contexto, este estudio investigó la valorización de tres abundantes biomásas residuales derivadas de frutos ampliamente consumidos por las comunidades locales: la cáscara de baru (BH), la cáscara de cupuaçu (CH) y el hueso de pequi (PS). El objetivo fue explorar tres escenarios de aprovechamiento, buscando el uso eficiente de los diferentes componentes de la biomasa para la obtención de bioproductos de alto valor añadido.

Inicialmente, las biomásas fueron sometidas a pirólisis lenta a 65 °C, resultando en biocarbón y bioaceite. El biocarbón de la cáscara de cupuaçu (CH) destacó por su alto contenido de carbono fijo (80,65%) y una área superficial de 298,05 m²/g, mientras que el bioaceite de la cáscara de baru (BH) y la semilla de pequi (PS), con más de un 60% de compuestos fenólicos, se mostró particularmente prometedor. A continuación, los biocarbones fueron modificados para la eliminación de arsénico (V) de efluentes acuosos, logrando una eficiencia superior al 90% en todas las condiciones probadas, lo que demuestra la viabilidad del método para su uso en contextos con recursos limitados.

Finalmente, la investigación exploró la producción de hidrógeno renovable (bio-H₂) mediante la Reforma en Fase Acuosa (APR). La estrategia combinada de pretratamiento hidrotérmico y APR resultó ser muy eficaz, optimizando la producción de hidrógeno y alcanzando rendimientos sustanciales, con la semilla de pequi (PS) destacándose al lograr 53,1 mmol H₂/g de biomasa.

En síntesis, los resultados obtenidos confirman el significativo potencial de estos residuos amazónicos para la producción de bioproductos y energía limpia, trazando un camino prometedor para el desarrollo sostenible y la transición energética justa de la región.

Palabras clave: Bioproductos; Bioenergía; Tratamiento de agua; Arsénico(V).

APRESENTAÇÃO

A Amazônia Legal, berço de uma das maiores biodiversidades do planeta, enfrenta desafios ambientais interconectados que demandam soluções inovadoras e sustentáveis. A contaminação das águas por arsênio é um problema crítico na região, com impactos devastadores na saúde humana e nos ecossistemas aquáticos. Uma das principais fontes dessa contaminação é o garimpo ilegal, que libera arsênio e outros metais pesados no ambiente. Além dos danos ambientais, o garimpo ilegal está associado a conflitos sociais, desmatamento e degradação do solo, agravando ainda mais os desafios da região. A falta de saneamento e de tecnologias acessíveis e sustentáveis para remoção de arsênio torna esse cenário ainda mais preocupante.

Além da contaminação das águas, a região enfrenta um sério problema de gestão de resíduos com o agravante da subutilização de recursos naturais. A bioeconomia, que propõe a transformação de resíduos em produtos de alto valor agregado, é uma abordagem fundamental para enfrentar esse desafio. Paralelamente aos desafios hídricos e de resíduos, a Amazônia Legal possui um potencial subexplorado para a produção de energia limpa. A região, rica em biomassas, pode contribuir significativamente para a transição energética global. A reforma da fase aquosa, utilizada nesta pesquisa, oferece uma rota sustentável para a produção de bio-H₂, uma fonte de energia renovável e de baixo impacto ambiental, contrariando o uso e a exploração de fósseis na região.

Dessa forma, a pesquisa aborda além de problemas locais, como também contribui para a redução da dependência de combustíveis fósseis, que muitas vezes estão na raiz de atividades predatórias como o garimpo ilegal e a agricultura. Ao propôr o uso de biomassas locais em processos termoquímicos para enfrentar esses desafios, favorecendo a descontaminação da água, a valorização de recursos naturais e a produção de energia limpa, contribui-se diretamente para o alcance dos Objetivos do Desenvolvimento Sustentável - ODS 6 (água potável e saneamento), 7 (energia limpa e acessível) e 12 (consumo e produção responsáveis). Além disso, seus resultados podem ser expandidos para contribuir com outros objetivos, como o ODS 1 (erradicação da pobreza) por meio da distribuição de energia elétrica em áreas remotas, ODS 3 (promoção da saúde e bem-estar) permitindo o uso de eletrodomésticos, iluminação e refrigeração, ODS 13 (Ação Contra a Mudança Global do Clima), ao contribuir para a descarbonização do país, e o ODS 15 (Vida Terrestre), ao promover o uso sustentável dos ecossistemas terrestres.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Território da Amazônia Legal e estados compreendidos	22
Figura 2. Classificação geral das variedades de biomassa	34
Figura 3. Produtos de valor agregado derivados de biomassa lignocelulósica	36
Figura 4. Visão geral de processos térmicos para valorização de biomassa lignocelulósica	44
Figura 5. Biomassas da Amazônia Legal com potencial para uso em biorrefinarias	57

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

APR – *Aqueous Phase Reforming* (Reforma da Fase Aquosa)

ATSDR – *Agency for Toxic Substances and Disease Registry* (Agência de Registro de Substâncias Tóxicas e Doenças)

CENSIPAM – Centro Gestor e Operacional do Sistema de Proteção da Amazônia

CEMADEN – Centro Nacional de Monitoramento e Alertas de Desastres Naturais

CGEE – Centro de Gestão e Estudos Estratégicos

CNJ – Conselho Nacional de Justiça

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

DA – Digestão Anaeróbia

DQO – Demanda Química de Oxigênio

EPE – Empresa de Pesquisa Energética

FE – Fermentação Escura

FF – Fotofermentação

FUNAI – Fundação Nacional do Índio

GEE – Gases de Efeito Estufa

HTC – *Hydrothermal Carbonization* (Carbonização Hidrotérmica)

HTL – *Hydrothermal Liquefaction* (Liquefação Hidrotérmica)

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

IARC – Agência Internacional de Pesquisa em Câncer

IEMA – Instituto de Energia e Meio Ambiente

IPEA – Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada

IRENA – Agência Internacional de Energias Renováveis

LCOH – *Levelized Cost of Hydrogen* (Custo Nivelado de Hidrogênio)

MME – Ministério de Minas e Energia

MS – Ministério da Saúde

OCDE – Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico

ODS – Objetivos de Desenvolvimento Sustentável

OMS – Organização Mundial da Saúde

ONU – Organização das Nações Unidas

PNPB – Programa Nacional de Biodiesel

PNAD-C – Pesquisa Nacional por Amostra de Domicílios Contínua

PSI – Fotossistema I

PSII – Fotossistema II

SAA – Sistemas de Abastecimento de Água

SEBSG – *Sorption-Enhanced Biomass Steam Gasification* (Gaseificação de vapor de biomassa aprimorada por sorção)

SIN – Sistema Interligado Nacional

SISAGUA – Sistema de Informação de Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano

SISOL – Sistemas Isolados

SNIR – Sistema Nacional de Informações sobre Resíduos

SPVEA – Superintendência do Plano de Valorização Econômica da Amazônia

SUDAM – Superintendência do Desenvolvimento da Amazônia

VMP – Valor Máximo Permitido

WGS – *Water-Gas Shift* (Deslocamento Gás-Água)

LISTA DE SÍMBOLOS

°C - Graus Celsius

As - Arsênio

bar - Unidade de pressão

Bio-H₂ - bio-hidrogênio

CH₄ - Metano

CO - Monóxido de carbono

CO₂ - Dióxido de carbono

COOH - Grupo carboxila

e⁻ - Elétron

Fe₃C₂@C - Carbetto de ferro encapsulado em carbono

g·L⁻¹ - Gramas por litro

H⁺ - Íon hidrogênio (próton)

h⁺ - Lacuna (em semicondutores)

H₂ - Hidrogênio

K₂CO₃ - Carbonato de potássio

mmol·gcat⁻¹·h⁻¹ - Milimols por grama de catalisador por hora

mol·gcat⁻¹·h⁻¹ - Mols por grama de catalisador por hora

MPa - Megapascal

NaOH - Hidróxido de sódio

NH₂ - Grupo amino

NH₃ - Amônia

Ni/Ce-Zr - Níquel suportado em céria-zircônia

NO_x - Óxidos de nitrogênio

O₂ - Oxigênio

OH⁻ - Íon hidroxila

Pt/Al₂O₃ - Platina suportada em alumina

SO_x - Óxidos de enxofre

μg·L⁻¹ - Microgramas por litro

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO GERAL	22
1.1 Amazônia Legal	22
1.1.1 Recursos hídricos.....	24
1.1.2 Resíduos orgânicos	27
1.1.3 Recursos energéticos	28
1.3 Biomassa residual como recurso	32
1.3.1 Tipos de biomassas.....	33
1.4 Métodos de Valorização de Biomassas Lignocelulósicas	36
1.4.1 Conversão bioquímica	37
1.4.1.1 Digestão Anaeróbia.....	38
1.4.1.2 Fermentação	39
1.4.1.3 Biofotólise.....	40
1.4.2 Fotocatálise	41
1.4.3 Conversão termoquímica.....	43
1.4.3.1 Combustão	45
1.4.3.2 Gaseificação	46
1.4.3.3 Pirólise	47
1.4.3.4 Torrefação	50
1.4.3.5 Liquefação hidrotérmica	51
1.4.3.6 Carbonização hidrotérmica.....	53
1.4.3.7 Reforma da fase aquosa	54
1.5 Biomassas lignocelulósicas locais disponíveis	56
1.5.1 Baru (<i>Dipteryx alata</i> Vog.).....	57
1.5.2 Cupuaçu (<i>Theobroma grandiflorum</i>)	58
1.5.3 Pequi (<i>Caryocar brasiliense</i> Camb.).....	59
REFERÊNCIAS	61
2. OBJETIVOS	87
2.1 Objetivo Geral	87
2.2 Objetivos Específicos.....	87

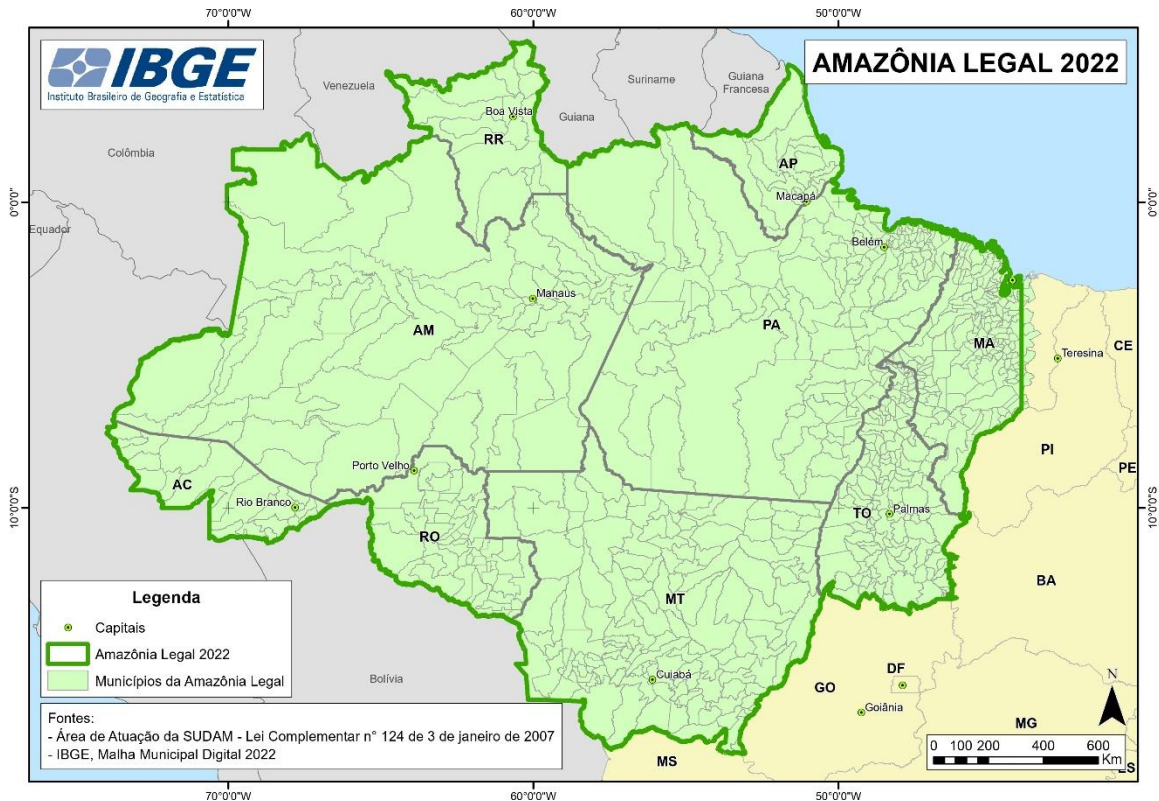
CAPÍTULO 1	88
Caracterização de Biomassas e de Bioprodutos Gerados por Pirólise Lenta	88
.....	88
CAPÍTULO 2	114
Remediação de Águas Contaminadas com Arsênio: Alta Eficácia de Biochars Modificados de Resíduos da Amazônia Legal.....	114
.....	114
CAPÍTULO 3	138
Uso das Biomassas como Matéria-Prima para Produção de Hidrogênio Renovável (Bio-H₂) por meio da Integração de Tratamentos Hidrotérmicos	138
.....	138
3. CONCLUSÃO GERAL	167

1. INTRODUÇÃO GERAL

1.1 Amazônia Legal

A Amazônia Legal foi criada em 1953, por meio da Lei nº 1.806 (Brasil, 1953), com o propósito de planejar e promover o desenvolvimento da região. Sua delimitação geográfica foi estabelecida para definir a área de atuação da Superintendência do Plano de Valorização Econômica da Amazônia (SPVEA), que mais tarde se tornou a Superintendência do Desenvolvimento da Amazônia (SUDAM) (Brasil, 1966). Ao longo do tempo, os limites da Amazônia Legal foram ajustados, acompanhando as mudanças político-administrativas do país (Brasil, 1977). Atualmente, a região possui uma extensão territorial de aproximadamente 5.015.067,86 km², correspondente a 58,93% do território nacional e abrange nove estados brasileiros e 772 municípios, incluindo todos os estados da Região Norte (Acre, Amazonas, Amapá, Pará, Rondônia, Roraima e Tocantins), além de Mato Grosso e parte do Maranhão (IBGE, 2022) (Fig. 1).

Figura 1. Território da Amazônia Legal e estados compreendidos



Fonte: IBGE (2022).

A Amazônia Legal representa uma construção jurídica de extrema importância, transcendendo os limites do bioma Amazônia, que é definido por critérios ecológicos e restrito às áreas de floresta tropical (Saltner *et al.*, 2023). Além disso, a região engloba partes de outros dois biomas, o Cerrado e o Pantanal (IBGE, 2022). Conforme dados do MapBiomas (2023), 73,18% da área é coberta por florestas, enquanto 19,07% são destinados à agropecuária. Outras formações incluem vegetação arbustiva e herbácea (5,09%), corpos d'água (2,34%) e áreas não vegetadas (0,32%). Esses números revelam que 80,61% da região ainda mantém características naturais, ao passo que 19,39% já sofreram alterações antrópicas (MapBiomas, 2023).

Além de sua relevância florestal, a Amazônia Legal desempenha um papel fundamental na conservação dos recursos hídricos. Nela estão localizadas as duas maiores bacias hidrográficas do Brasil — a Bacia Amazônica e a Bacia Tocantins-Araguaia —, além de concentrar 45% de toda a água subterrânea do país, armazenada em aquíferos porosos (IBGE, 2021).

Outro aspecto notável é a presença de comunidades tradicionais, elementos essenciais para a construção de um futuro mais justo e sustentável (Alho *et al.*, 2019; Colli *et al.*, 2020; Saltner *et al.*, 2023; Guayasamin *et al.*, 2024). No que diz respeito à população, a Amazônia Legal abriga 27,8 milhões de habitantes, o que corresponde a 13,7% da população brasileira, desse total, 51,25% são indígenas (867,9 mil pessoas), concentrados principalmente nos biomas Amazônia e Cerrado, onde vivem cerca de 114 comunidades indígenas isoladas (FUNAI, 2021). Adicionalmente, a região é lar de mais de 30% dos brasileiros que se autodeclararam quilombolas (IBGE, 2022), além de outras populações tradicionais, como as comunidades ribeirinhas (Hanusch, 2023).

Nas últimas décadas, as florestas tropicais assumiram um papel central no combate às mudanças climáticas e à degradação ambiental. Esses dois desafios globais são intensificados pelo desmatamento e pelo uso crescente de novas práticas, como o uso de produtos químicos e pesticidas, condutas que refletem o conceito do Antropoceno (Saltner *et al.*, 2023). No contexto brasileiro, o país é responsável por cerca de um terço do desmatamento tropical global, com a Amazônia Legal representando seu principal ponto crítico, onde a maioria das atividades é ilegal (Hanusch, 2023). Conforme destacado por Pendrill *et al.* (2019), esse desmatamento é impulsionado principalmente pela expansão de terras agrícolas, que, de forma indireta, deslocam pecuaristas para áreas de floresta, agravando ainda mais a degradação ambiental.

Esse cenário é agravado pela atuação de organizações criminosas, que operam de forma coordenada e complexa. De acordo com o CNJ (2024), a maioria dos crimes ambientais na

Amazônia Legal está diretamente ligada à exploração de recursos naturais, como madeira e minérios. Essas organizações não apenas promovem a destruição da floresta, mas também engendram um padrão de alta sofisticação na lavagem dos bens e capitais envolvidos, dificultando o combate a essas práticas ilegais.

Diante desse contexto, torna-se urgente reconhecer o valor das florestas naturais de toda a Amazônia Legal, não apenas por sua biodiversidade e importância ecológica, mas também como forma de enfrentar as dinâmicas econômicas e criminosas que perpetuam sua destruição (Hanusch, 2023; CNJ, 2024).

1.1.1 Recursos hídricos

Apesar de uma oferta hídrica abundante, os conflitos relacionados aos recursos hídricos no Brasil não decorrem de limitações naturais, mas sim de ações humanas. A má gestão e a distribuição desigual transformam a água em um fator limitante para o desenvolvimento econômico, político, de saúde pública e bem-estar no país (OCDE, 2015; Borelli, 2018). Esse cenário é particularmente evidente na Amazônia Legal, região que, apesar de abrigar uma das maiores reservas de água doce do mundo, tem enfrentado secas históricas nos últimos anos, agravadas por um aumento recorde nas temperaturas, especialmente a partir de junho de 2023 (Espinoza et al., 2024).

Em julho de 2024, o Centro Gestor e Operacional do Sistema de Proteção da Amazônia (CENSIPAM) emitiu um alerta sobre uma crise hídrica que afetou todas as bacias hidrográficas da região. O boletim destacou uma estiagem severa no centro-sul da Amazônia Legal, caracterizada por escassez de chuvas, baixa umidade relativa do ar e temperaturas elevadas (CENSIPAM, 2024). Embora esse evento extremo tenha se iniciado durante o fenômeno La Niña de 2022–23 e sido posteriormente influenciado pelo El Niño, as condições climáticas podem ter sido intensificadas por fatores regionais, como as altas taxas de desmatamento, que impactam diretamente o ciclo hidrológico (Espinoza et al., 2024). A redução da cobertura vegetal diminui a evapotranspiração e aumenta o calor sensível, contribuindo para o aquecimento da atmosfera e a redução da umidade, o que, por sua vez, intensifica a ocorrência de incêndios florestais, especialmente nas zonas de transição entre o Cerrado e a Amazônia (CENSIPAM, 2024; Espinoza et al., 2024).

Esses incêndios e a seca extrema têm gerado impactos significativos tanto para as populações locais quanto para os ecossistemas da região. O Centro Nacional de Monitoramento e

Alertas de Desastres Naturais (CEMADEN), com base no Índice Integrado de Seca (IIS3), apontou a intensificação da seca em 32 terras indígenas, classificadas em condição de seca extrema, e em outras 207, com seca severa. A maior parte dessas áreas está localizada na Amazônia Legal, evidenciando o paradoxo de uma região conhecida por sua abundância hídrica enfrentar um cenário de escassez crítica (MCTI, 2024).

Além disso, a Amazônia Legal enfrenta outro grave problema ambiental: a contaminação de seus corpos d'água (Nascimento et al., 2022; Acioly et al., 2024, Siqueira et al., 2024). Compostos tóxicos, como metais pesados e resíduos de agrotóxicos, são frequentemente detectados em áreas próximas a atividades mineradoras, agrícolas e em regiões de descarte de efluentes domésticos e/ou industriais (Carvalho et al., 2018; De Queiroz et al., 2022; Costa et al., 2024). O arsênio (As), em particular, é um poluente de grande preocupação devido à sua toxicidade e persistência no ambiente, sendo classificado como “possivelmente cancerígeno” pela Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC, 2012). A Organização Mundial da Saúde (OMS) recomenda uma concentração máxima de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de arsênio na água potável (OMS, 2011). A exposição oral prolongada a baixos níveis de arsênio inorgânico pode causar efeitos dérmicos, como hiperpigmentação, hiperqueratose, calos e verrugas, além de neuropatia periférica, caracterizada por dormência nas mãos e pés (ATSDR, 2007; Mosaferi et al., 2008). Também há evidências de um risco aumentado de câncer de pele, bexiga e pulmão (ATSDR, 2007; Guo, 2011; Lin et al., 2013).

Dados registrados no Sistema de Informação de Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano (SISAGUA), do Ministério da Saúde (Brasil, 2024), no período de 2014 a 2024, revelam teores de arsênio acima do Valor Máximo Permitido (VMP) estabelecido pelo CONAMA (2011) em Sistemas de Abastecimento de Água (SAA) na maioria da região da Amazônia Legal. O Mato Grosso lidera o ranking, com 1.281 amostras acima do VMP, seguido pelo Tocantins (1.017), Pará (264), Maranhão (177), Amazonas (101), Roraima (8), Rondônia (5) e Acre (1). Além dos sistemas de distribuição de água operados por prestadores de serviço, pesquisadores têm registrado concentrações acima do permitido em corpos hídricos superficiais (Hechavarría-Hernández et al., 2023) e subterrâneos (Meyer et al., 2023), bem como em sedimentos (Silva Júnior et al., 2019; Souza Neto et al., 2020; Gomes et al., 2023) e espécies aquáticas (Barros et al., 2023).

Essa situação é agravada pela falta de saneamento básico, que afeta 72,1% dos domicílios da região (Brasil, 2022). Diante disso, as comunidades recorrem a práticas caseiras de tratamento

de água, como desinfecção com hipoclorito de sódio, coagem com tecido e decantação. No entanto, a eficácia desses métodos não é garantida, o que compromete a qualidade da água consumida e aumenta os riscos à saúde dessas populações (Gomes et al., 2023).

Essa situação é resultado de um processo histórico de ocupação e urbanização desordenada, impulsionado por políticas de desenvolvimento desde a segunda metade do século XX (Do Nascimento et al., 2022). A construção de rodovias, como a Transamazônica, e incentivos à agropecuária e mineração foram implementados sem considerar a complexidade socioambiental da região (Moret e Nogueira, 2020). Como consequência, observa-se um padrão de desenvolvimento marcado por desmatamento em larga escala, perda de biodiversidade, expansão agropecuária acelerada e aumento de conflitos agrários (Moret e Nogueira, 2020). Esses fatores ampliam a vulnerabilidade social e ambiental das populações locais, que dependem diretamente dos recursos naturais para sua sobrevivência e manutenção de seus modos de vida (Do Nascimento et al., 2022).

O acesso à água potável e ao saneamento básico é um direito humano essencial, universal e indispensável para uma vida digna. Esse direito foi reconhecido pela ONU como “condição para o gozo pleno da vida e dos demais direitos humanos” (ONU, 2015). Além disso, está diretamente relacionado ao 6º Objetivo de Desenvolvimento Sustentável (ODS), que visa garantir “água limpa e saneamento” para todos. Como parte da Agenda 2030, a ONU estabeleceu o compromisso de assegurar, até 2030, o acesso universal e equitativo à água potável segura (ONU, 2015).

No Brasil, ainda que a Constituição Federal (Brasil, 1988) não mencione explicitamente o saneamento básico, o princípio da dignidade da pessoa humana, previsto no artigo 1º, III, só se torna viável com o acesso a um saneamento básico eficiente (Ritzel, 2023). Outros direitos constitucionais mencionados por Ritzel (2023), que estão interligados à essa questão incluem, o direito à saúde (artigos 6º e 196) e ao meio ambiente equilibrado (artigo 225).

No âmbito legal, o Brasil conta com instrumentos importantes para garantir o acesso à água e ao saneamento. A Política Nacional de Recursos Hídricos (Lei n. 9.433/1997) tem como objetivos assegurar a disponibilidade de água em qualidade adequada para as gerações atuais e futuras (artigo 2, I) e prevenir eventos hidrológicos críticos, sejam naturais ou decorrentes do uso inadequado dos recursos naturais (artigo 2, III). Já a Política Nacional de Saneamento Básico (Lei n. 11.445/2007) define como essenciais o abastecimento de água potável e o esgotamento sanitário adequado (artigo 3º, a e b), além de abordar o manejo correto dos resíduos sólidos (artigo 3, I, c).

Diante da incapacidade do Estado e das prestadoras de serviços de tratamento de água e esgoto em assegurar o fornecimento de água de qualidade adequada de forma equitativa para a população, o desenvolvimento de pesquisas e metodologias eficazes para a remoção de micropoluentes permanece um desafio crucial para os cientistas da área. Esses esforços são essenciais para minimizar as injustiças e os efeitos adversos desses contaminantes ao meio ambiente e à saúde humana.

1.1.2 Resíduos orgânicos

Apesar de uma economia fortemente baseada no extrativismo vegetal e mineral, os resíduos agrossilvipastoris na Amazônia Legal são amplamente negligenciados: 81% dos municípios da região não realizam sua coleta, e, quando realizada, há grande desinformação sobre as quantidades coletadas (SINIR, 2019). Essa falta de estrutura reflete um problema mais amplo: os extrativistas não têm acesso a tecnologias para o beneficiamento primário de seus produtos, como cascas, raízes, folhas, sementes e óleos. Embora seja reconhecido que o acesso a tecnologias poderia aumentar a validade, a qualidade e o valor agregado dos produtos, além de diversificar subprodutos e melhorar a renda, essa realidade pouco mudou nas últimas décadas (CGEE, 2011).

A realidade atual do extrativismo na região é marcada pela coleta de recursos naturais em safras, onde os produtos são comercializados como matéria-prima não beneficiada a preços mínimos, geralmente quando o mercado já está saturado (Denny *et al.*, 2021). Essa dinâmica é sustentada pelo sistema de aviamento, um modelo econômico desigual no qual os extrativistas são explorados por intermediários e empresas, sem acesso justo aos mercados ou aos benefícios de suas atividades (CGEE, 2011). Com mão de obra e produtos subvalorizados, além da falta de orientação e tecnologia, muitas comunidades extrativistas não têm condições de investir em manejo sustentável ou em melhorias para suas cadeias produtivas (Denny *et al.*, 2021).

Um exemplo dessa desigualdade é o contraste entre o preço de uma tonelada de minério de ferro (cerca de US\$100) e o de produtos derivados da biodiversidade da região, como o furfural, que chega a US\$112 o quilo (Sigma-Aldrich, 2025). Essa diferença evidencia o potencial da região quando a ciência e a tecnologia são aplicadas (Denny *et al.*, 2021). No entanto, sem oportunidades de melhoria, muitos extrativistas migram para as periferias das cidades em busca de melhores condições de vida, mas acabam em empregos informais e desvalorizados (CGEE, 2011). Essas

atividades não só ignoram seus conhecimentos tradicionais sobre os recursos naturais, mas também reforçam um ciclo de exclusão e marginalização (Denny *et al.*, 2021).

A subvalorização histórica da Amazônia Legal (Denny *et al.*, 2021) demanda estratégias que integrem cultura, conhecimentos locais e inovação tecnológica. Estudos comprovam que essa sinergia é capaz de agregar valor aos produtos extrativistas, gerando melhores condições socioeconômicas para as comunidades locais (Franco *et al.*, 2019; Borges *et al.*, 2020; Falcão *et al.*, 2022; Colpani *et al.*, 2022; Marasca *et al.*, 2022; Pires *et al.*, 2023; Mendonça *et al.*, 2024; Leal *et al.*, 2025).

Para viabilizar essa transformação, o investimento em educação científica, pesquisa e desenvolvimento mostra-se fundamental (Aguiar *et al.*, 2021). Esses pilares permitem a criação de tecnologias sociais adaptadas às realidades locais, além de fomentar modelos de gestão sustentável dos recursos naturais, elementos críticos para enfrentar os desafios climáticos (CGEE, 2011). Estratégias como a transformação de resíduos orgânicos em bioenergia e bioprodutos evidenciam a viabilidade econômica da floresta em pé, reforçando a tripla dimensão ecológica, econômica e social da sustentabilidade (Campos *et al.*, 2024; Freitas *et al.*, 2024).

1.1.3 Recursos energéticos

Garantir o acesso universal a serviços de energia acessíveis, confiáveis, sustentáveis e modernos é um dos desafios centrais do século XXI, formalizado no Objetivo de Desenvolvimento Sustentável 7 (ODS 7) da Agenda 2030 da ONU. A energia é reconhecida como um pilar essencial para o desenvolvimento humano, estando diretamente vinculada à melhoria da qualidade de vida, à redução da pobreza e ao atendimento de necessidades básicas, como saúde, educação e segurança alimentar (Bezerra *et al.*, 2022). Alinhado a esse compromisso global, o Brasil estabeleceu metas ambiciosas: reduzir em 37% as emissões de gases de efeito estufa (GEE) até 2025 e em 43% até 2030, em comparação com os níveis de 2005 (Brasil, 2016). Além disso, o país prevê que 45% de sua matriz energética será composta por fontes renováveis até 2030, reforçando o papel do ODS 7 não apenas na universalização do acesso à energia, mas também na promoção de fontes limpas e eficientes, contribuindo para a mitigação das mudanças climáticas.

No entanto, a superação das desigualdades no acesso à energia permanece um desafio crítico, especialmente em regiões onde a pobreza energética persiste. A Amazônia Legal exemplifica essa contradição: em 2021, a região foi responsável por 27% da geração de energia

elétrica nacional, mas consumiu apenas 11% do total (Data Zoom Amazônia, 2023). Entre 2012 e 2021, a geração de energia na região mais que dobrou, enquanto no restante do país o aumento foi de apenas 2% (Data Zoom Amazônia, 2023). Essa disparidade resulta em 2,6 milhões de pessoas na região sendo abastecidas por sistemas isolados (SISOL) (EPE, 2024a).

Segundo a Empresa de Pesquisa Energética (2024a), a Amazônia Legal concentra 99,43% das unidades de sistemas isolados do país (174 unidades). Embora tenha havido uma redução de 9% em comparação ao ciclo de 2023, devido à interligação de alguns municípios ao Sistema Interligado Nacional (SIN) e aos Programas de Universalização de Energia Elétrica, 64% das unidades ainda dependem do diesel como fonte de geração, responsável pela emissão de 2,360 MtCO₂eq/ano em 2024 (EPE, 2024a). Em comparação ao SIN, os sistemas isolados emitem 92% a mais de CO₂. Além disso, esses sistemas apresentam elevados índices de perdas elétricas e aumentam o Custo do Consumo de Combustíveis (CCC) em R\$ 10,35 bilhões previstos para 2025, valor repassado a todos os consumidores de energia elétrica por meio de encargos na conta de luz (EPE, 2024a).

Esses dados evidenciam que, embora 89% da matriz energética do Brasil seja considerada renovável (EPE, 2024b), é fundamental promover uma transição energética que não apenas amplie o acesso a tecnologias de energia modernas e sustentáveis (Losekann e Hallack, 2018), mas também reduza as disparidades sociais e infraestruturais no país. Para isso, é crucial evitar que o desenvolvimento econômico em determinadas regiões acentue as desigualdades locais (Lazaro & Soares, 2024). Um exemplo é a expansão da geração hidrelétrica, que, apesar de ser considerada renovável, impacta negativamente comunidades locais e serviços ecossistêmicos essenciais para sua sobrevivência (Mayer *et al.*, 2021). Além das interligações previstas ao Sistema Interligado Nacional (SIN), é possível incentivar outras fontes de energia nos sistemas isolados, como a biomassa, que atualmente representa apenas 0,7% da geração nesses sistemas na Amazônia Legal (EPE, 2024a).

Nesse contexto, a conversão de resíduos orgânicos em bioenergia, como o bio-H₂, uma fonte renovável e limpa, pode contribuir simultaneamente para a redução de emissões e para a diminuição da dependência de combustíveis fósseis (Chandrasekhar *et al.*, 2020). No entanto, a plena realização desse potencial enfrenta desafios significativos, começando pelas limitações tecnológicas que exigem avanços em pesquisa e desenvolvimento para tornar os processos de bioenergia competitivos frente às alternativas convencionais (Ranjbari *et al.*, 2022). A superação

desses obstáculos depende ainda de políticas públicas específicas que apoiem tanto a pesquisa básica quanto o desenvolvimento de cadeias produtivas escaláveis, baseadas na valorização de resíduos orgânicos (Cheng *et al.*, 2020).

Quando esses desafios forem adequadamente enfrentados, a transição energética na Amazônia poderá gerar benefícios que transcendem a mera descarbonização, incluindo não apenas tarifas energéticas mais acessíveis para a população, mas também um ciclo virtuoso de desenvolvimento regional sustentável. Portanto, a compreensão detalhada do cenário local torna-se fundamental para identificar sinergias, superar barreiras e implementar soluções energéticas integradas (Lazaro & Soares, 2024). Nesse processo, o ODS 7 (Energia Acessível e Limpa) mostra-se intimamente conectado a outras metas globais, como a erradicação da pobreza (ODS 1), a promoção da saúde e bem-estar (ODS 3) e a ação climática (ODS 13), configurando uma estratégia holística para construir um futuro mais justo, inclusivo e sustentável tanto para a região quanto para o país (Bezerra *et al.*, 2022).

1.2 Transição energética justa e coesão territorial

A transição para sistemas energéticos renováveis representa muito mais que uma mudança tecnológica, é uma transformação socioeconômica que demanda uma abordagem centrada na justiça (Jenkins, 2018; Grant, *et al.*, 2021). Embora governos e corporações intensifiquem investimentos em energias limpas, persiste o risco de reprodução, sob um discurso verde, das mesmas assimetrias de poder características da era fóssil (Tomaselli *et al.*, 2017). Essa tensão se manifesta em três dimensões interligadas - reconhecimento das comunidades tradicionais, justiça distributiva e participação democrática - todas atravessadas por desafios de coesão territorial (Walker & Day, 2012; McCauley & Heffron, 2018; Gupta & Lebel, 2020; Cousins, 2021; Grant, *et al.*, 2021; Leduchowicz-Municio *et al.*, 2024).

As comunidades tradicionais, frequentemente guardiãs de territórios essenciais para projetos renováveis, continuam marginalizadas nos processos decisórios (Bastos Lima & Persson, 2020). Essa exclusão apresenta uma dimensão espacial evidente: empreendimentos são implementados sem considerar modos de vida locais, sistemas produtivos regionais ou vulnerabilidades territoriais específicas (Demeterova, Fischer e Schmude, 2020; Chanrusca, 2023). Casos internacionais revelam que modelos universais fracassam ao desconsiderar assimetrias locais. Na Europa, regiões como Jaén (Espanha) e Tâmega e Sousa (Portugal) demonstram como

soluções energéticas são mais eficazes quando calibradas às vocações territoriais, seja o solar associado à olivicultura ou hidrelétricas integradas à gestão hídrica regional (Chanrusca, 2023).

A justiça distributiva revela contradições ainda mais agudas. Enquanto megaprojetos renováveis acessam subsídios públicos, 1 milhão de brasileiros na Amazônia Legal permanecem em pobreza energética, sem acesso à eletricidade ou pagando tarifas exorbitantes (IEMA, 2023; Sant'Anna, Bortoletto e Donda, 2024). Essa desigualdade se intensifica quando projetos de biocombustíveis competem com terras agrícolas (Gupta & Lebel, 2020) ou quando hidrelétricas deslocam comunidades sem compensação adequada precarizando suas condições de vida (Leduchowicz-Municio *et al.*, 2024). Como demonstrado por Sovacool *et al.* (2021), a justiça exige que os benefícios da transição como empregos qualificados, energia acessível e melhoria ambiental alcancem prioritariamente grupos historicamente marginalizados.

A participação democrática constitui o terceiro pilar indispensável. Processos decisórios sobre energia permanecem concentrados em elites técnicas e econômicas, ignorando sistemas sociais locais, formas de conhecimento e valores (McCauley & Heffron, 2018; Sovacool *et al.*, 2021). Ou seja, a justiça processual demanda poder real de deliberação para as comunidades sobre os modelos energéticos em seus territórios (Steg, Shwom e Dietz, 2018; Mayer, 2020). Alternativas promissoras emergem em arranjos institucionais híbridos, como conselhos territoriais que articulam conhecimentos tradicionais com políticas nacionais (Demeterova *et al.*, 2020), ou na adoção de indicadores que transcendem métricas convencionais para incorporar dimensões sociais, como redução da pobreza energética e geração de emprego local (Sovacool *et al.*, 2020).

A experiência brasileira com o Programa Nacional de Biodiesel (PNPB), entre 2008 e 2010, demonstrou o potencial de mecanismos de discriminação positiva, como o Selo Combustível Social, que incluiu 100 mil famílias e articulou uma bioeconomia com desenvolvimento territorial (Gomes *et al.*, 2010). Contudo, o gradual abandono dessas políticas resultou em retrocesso para modelos predatórios, marcados por desmatamento e exclusão social (Ioris, 2020; França *et al.*, 2021). Em 2016, o governo criou o RenovaBio, como um novo marco regulatório integrado para biocombustíveis a fim de impulsionar a transição da matriz energética no país (MME, 2016). Embora represente avanços na governança climática ao estabelecer metas e créditos de descarbonização, o programa herdou desafios do PNPB, concentrando cerca de 86% de sua capacidade produtiva no Centro-Sul do país, vinculada aos complexos da soja e pecuária, enquanto

as regiões Norte e Nordeste, onde o PNPB originalmente pretendia promover desenvolvimento, ficaram novamente à margem (Moreno-Pérez *et al.*, 2017).

A síntese dessas experiências nacionais aponta para a necessidade de um modelo de transição energética que articule escalas global e local de forma coerente, ou seja, com políticas energéticas desenhadas a partir de vocações territoriais específicas, como a integração de fontes renováveis à agricultura familiar ou o desenvolvimento de bioprodutos vinculados a cadeias produtivas inclusivas (Valer *et al.*, 2017, Chamusca, 2023). Requer, igualmente, mecanismos de governança multinível capazes de evitar que o processo de descarbonização eleve o grau de desigualdade no território brasileiro (Demeterova *et al.* 2020; Marques *et al.*, 2022).

1.3 Biomassa residual como recurso

A biomassa residual, derivada de materiais orgânicos como resíduos agrícolas, florestais, industriais e urbanos, emerge como uma alternativa viável para a produção de energia e outros produtos de valor agregado (Patel; Panwar, 2023; Velvizhi *et al.*, 2023; Jamil *et al.*, 2024a). Quando adequadamente gerenciada, pode ser convertida em recursos como biocombustíveis, biofertilizantes, bioetanol, biogás e biocarvão, utilizados para geração de eletricidade, aquecimento, transporte e aplicações industriais (Ning *et al.*, 2021; Devi *et al.*, 2022). Essa conversão contribui para a mitigação de desafios globais, como a gestão de resíduos, a dependência de combustíveis fósseis e a insuficiência energética, além de promover a redução da poluição ambiental e o desenvolvimento de uma economia sustentável (Awogbemi; Kallon, 2023; Segers *et al.*, 2024).

Diferentes matérias-primas possuem composições físico-químicas variadas, mas todas contêm proporções distintas de carbono, água e compostos orgânicos voláteis, essenciais para a geração de energia (Kaniapan *et al.*, 2021). A biomassa é considerada neutra em carbono, uma vez que o CO₂ liberado durante sua combustão é reabsorvido pelas plantas durante o crescimento, ajudando a reduzir as emissões de gases de efeito estufa (Kaniapan *et al.*, 2020; Ning *et al.*, 2021; Van Nguyen *et al.*, 2022). No entanto, sua utilização enfrenta desafios, como limitações geográficas e ambientais, a necessidade de tecnologias avançadas para conversão eficiente, custos iniciais elevados e demanda por áreas para a instalação de infraestruturas (Halkos; Gkampoura, 2020; Ning *et al.*, 2021).

Apesar desses desafios, a biomassa possui um potencial relevante para impulsionar o fornecimento de energia em países populosos com demanda crescente, como Brasil, Índia e China (IRENA, 2023). Segundo a Agência Internacional de Energias Renováveis (IRENA, 2023), em 2022, a bioenergia contribuiu com aproximadamente 600 GWh de geração de energia, consolidando-se como uma alternativa estratégica para atender à demanda energética global e reduzir a dependência de combustíveis fósseis.

Nesse contexto, as biorrefinarias surgem como uma solução inovadora e sustentável para o aproveitamento eficiente da biomassa residual. Esses sistemas integram práticas agrícolas e processos de conversão avançados, como bioprocessos e métodos termoquímicos — incluindo combustão, gaseificação, pirólise e torrefação —, transformando resíduos em produtos de alto valor agregado, como bioenergia e biomateriais (Devi *et al.*, 2022; Velvizhi *et al.*, 2023). Além de ampliar a produção em escala industrial, as biorrefinarias contribuem para a mitigação das mudanças climáticas, reduzem a dependência de fontes não renováveis e promovem o desenvolvimento econômico e a criação de empregos em áreas rurais (El Kourdi *et al.*, 2024; Sulis *et al.*, 2025).

À semelhança do desenvolvimento histórico das refinarias de petróleo, as biorrefinarias demandarão um processo gradual para alcançar maturidade, otimização, diversificação e configurações adaptadas a seus contextos específicos (Dahmen *et al.*, 2018). Esse avanço contínuo permitirá não apenas a consolidação tecnológica, mas também a adaptação a diferentes biomassas e mercados, reforçando seu papel na economia circular, na mitigação de impactos ambientais e na descarbonização industrial.

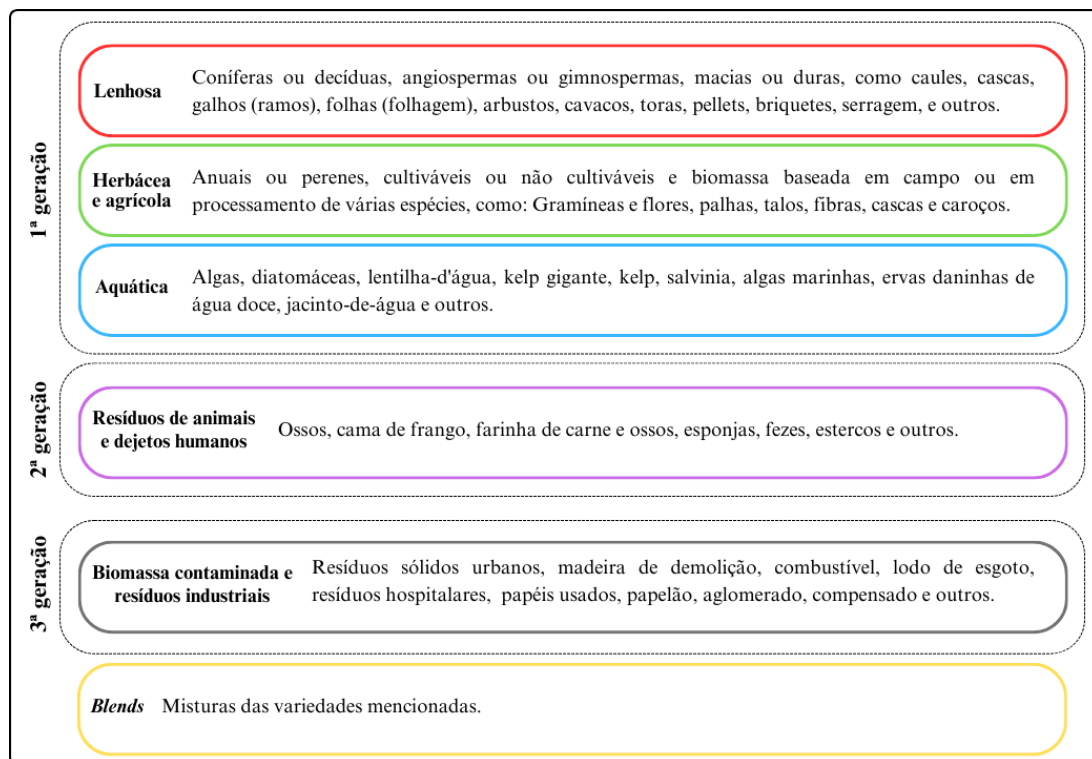
1.3.1 Tipos de biomassas

Segundo uma revisão detalhada realizada por Vassilev *et al.* (2012), a biomassa é uma mistura complexa composta principalmente de matéria orgânica (média de 93%), de caráter não cristalino ou com cristalinidade limitada, e, em menor proporção, de matéria inorgânica (média de 7%), que inclui minerais secundários, mineraloides pouco cristalizados e fases amorfas. Seus principais componentes estruturais são celulose, hemicelulose e lignina, cujas proporções variam conforme o tipo de biomassa (Wang; Tester, 2023; Joshi *et al.*, 2024). Além disso, a biomassa contém extrativos brutos (média de 10%) e uma fração fluida (média de 14%), composta por uma

solução aquosa mineralizada com pH levemente ácido a neutro, rica em cloretos, sulfatos e nitratos (Vassilev *et al.*, 2012).

Existem vários métodos de categorização para resíduos de biomassa, sendo o método baseado na fonte o mais utilizado (Wang; Tester, 2023). Em geral, os resíduos são classificados em cinco categorias principais, com a possibilidade de mistura entre elas (Fig. 2), e são gerados diretamente a partir do manuseio, processamento e/ou fabricação dos materiais de origem correspondentes (Wang; Tester, 2023). Além disso, a biomassa pode ser dividida em três categorias amplas: primária, secundária e terciária (Fig. 2). A biomassa primária é gerada diretamente pela fotossíntese, a secundária deriva do processamento da biomassa primária, e a terciária engloba subprodutos pós-consumo (Joshi *et al.*, 2024).

Figura 2. Classificação geral das variedades de biomassa



Fonte: Adaptado de Vassilev *et al.* (2012) e Joshi *et al.* (2024).

A biomassa lignocelulósica destaca-se como um recurso altamente vantajoso devido à sua abundância, biodegradabilidade e custo acessível, garantindo um fornecimento constante. Além

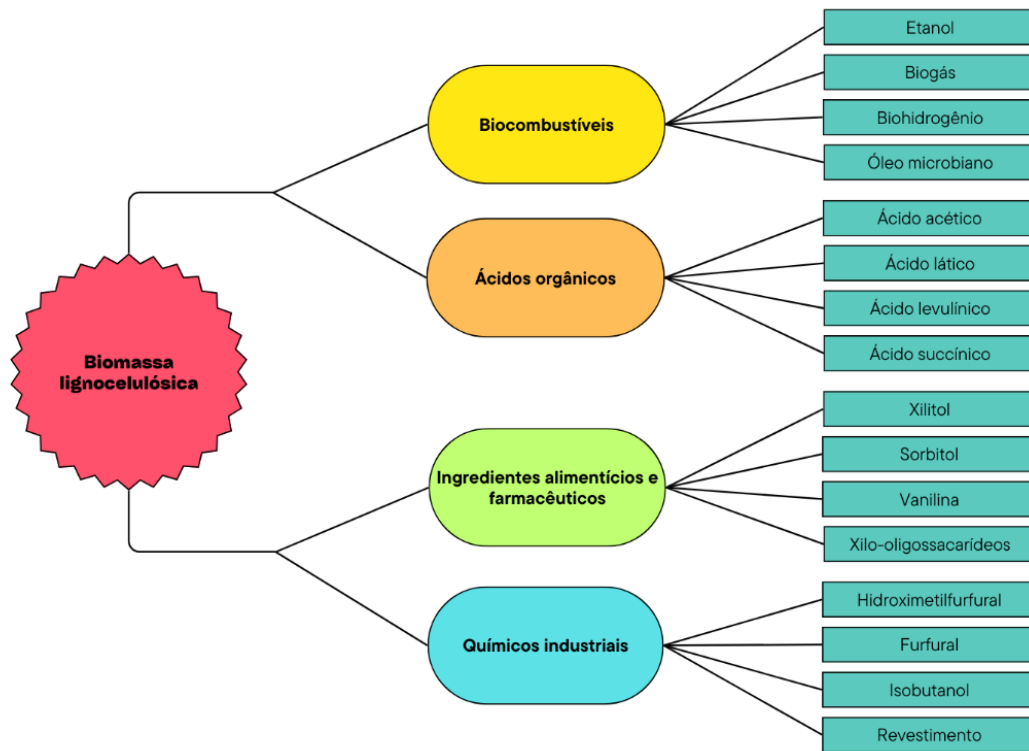
disso, sua utilização não compete diretamente com a produção de alimentos, alinhando-se a uma agenda verde e sustentável (Yin; Wang, 2022; Jahangeer *et al.*, 2024).

Esse tipo de matéria-prima desempenha um papel significativo na história e continuam sendo fundamentais na sociedade contemporânea (Sulis *et al.*, 2024). Com uma produção global estimada em 180 bilhões de toneladas por ano, a biomassa lignocelulósica representa aproximadamente 57% do carbono biogênico do planeta, sendo a forma mais abundante de biomassa na Terra (Dahmen *et al.*, 2018; Mujtaba *et al.*, 2023; Sulis *et al.*, 2025). No entanto, apenas 8,2 bilhões de toneladas são atualmente utilizadas, das quais 7 bilhões provêm de florestas, agricultura e herbáceas (Ojo, 2023; Singh *et al.*, 2022; Ashokkumar *et al.*, 2022).

Estruturalmente, a biomassa lignocelulósica é composta principalmente pelas paredes celulares secundárias de plantas vasculares, formadas por celulose, hemicelulose e lignina (Sulis *et al.*, 2024). A celulose, um polissacarídeo linear composto por unidades de glicose ligadas por ligações β -1,4-glicosídicas, forma fibras resistentes e cristalinas que conferem rigidez às plantas (Mujtaba *et al.*, 2023). Em contraste, a hemicelulose, embora menos resistente e mais amorfa, é altamente suscetível a ataques químicos, o que facilita sua conversão em açúcares monoméricos (Ufitikirezi *et al.*, 2024). Já a lignina, com seu alto teor de carbono (60%) e estrutura polimérica ramificada, formada por ligações éter fortes e ligações carbono-carbono, é um componente crucial da biomassa lignocelulósica, atuando como uma barreira física ao acesso à celulose e à hemicelulose (Mujtaba *et al.*, 2023; Segers *et al.*, 2024; Sulis *et al.*, 2024).

Comparada a outros recursos renováveis, a biomassa lignocelulósica é considerada a principal matéria-prima para a produção de biocombustíveis destinados ao transporte aéreo, terrestre e aquático (Mujtaba *et al.*, 2023). Além disso, mais de 200 bioquímicos de interesse comercial podem ser derivados dessa biomassa, o que a torna uma alternativa promissora para substituir, total ou parcialmente, plásticos e outros materiais derivados do petróleo (Singh *et al.*, 2022). Sua versatilidade (Fig. 3) permite aplicações em biocompósitos para diversas finalidades, como tintas para manufatura aditiva, substratos multifuncionais em remediação ambiental, aplicações médicas e processos de produção mais limpos (Dahmen *et al.*, 2018; Usmani *et al.*, 2021; Mujtaba *et al.*, 2023).

Figura 3. Produtos de valor agregado derivados de biomassa lignocelulósica



Fonte: Adaptado de Sidana e Yadav (2022).

A biomassa lignocelulósica, complexa e recalcitrante, exige pré-tratamentos específicos para maximizar a recuperação de celulose, hemicelulose e lignina (Sulis *et al.*, 2024). Uma abordagem integrada de biorrefinaria é essencial para viabilizar a cadeia de valor dessa biomassa, focando em pré-tratamentos econômicos, conversão eficiente de polissacarídeos e integração de processos (Dahmen *et al.*, 2018).

1.4 Métodos de Valorização de Biomassas Lignocelulósicas

A conversão de biomassa lignocelulósica em bioenergia e produtos de valor agregado envolve múltiplas rotas, incluindo conversão térmica, termoquímica e biológica (Haq *et al.*, 2021). No entanto, a eficiência desses processos depende criticamente do pré-tratamento, que visa desestruturar a matriz lignocelulósica, aumentando a acessibilidade da celulose e hemicelulose à hidrólise para obtenção de açúcares fermentáveis (Romaní *et al.*, 2020; Blasi *et al.*, 2023).

A seleção do método de pré-tratamento deve considerar a composição química da biomassa, custos operacionais, formação de subprodutos inibitórios e preservação de açúcares redutores (Chaudhary *et al.*, 2023). Os métodos convencionais incluem técnicas físicas (cominuição mecânica), químicas (ácidos, álcalis, solventes orgânicos), físico-químicas (explosão por vapor, líquidos iônicos) e biológicas (enzimas) (Singhvi e Gokhale, 2019; Halder e Purkait, 2021). A conversão termoquímica é mais tolerante a biomassas heterogêneas, enquanto as rotas bioquímicas exigem maior homogeneidade (Singhvi e Gokhale, 2019).

Embora eficazes, muitos desses métodos enfrentam desafios, como alto consumo energético, condições severas de processamento e geração de resíduos tóxicos (Halder e Purkait, 2021; Sidana e Yadav, 2022). Métodos inovadores, como "*lignin-first*" (extração seletiva de lignina para compostos aromáticos) e tecnologias não convencionais (ultrassom, micro-ondas, plasma frio), vêm sendo explorados para reduzir impactos ambientais e melhorar a eficiência (Ning *et al.*, 2021; Sidana e Yadav, 2022). Pré-tratamentos sequenciais têm se mostrado superiores aos de etapa única, permitindo isolamento eficiente de componentes e redução de inibidores (Poveda-Giraldo e Alzate, 2024).

Apesar dos avanços, barreiras técnicas e econômicas persistem para a escala industrial, exigindo pesquisas contínuas em pré-tratamentos sustentáveis e de baixo custo (Blasi *et al.*, 2023). A superação desses desafios é crucial para consolidar a bioeconomia, transformando resíduos lignocelulósicos em recursos energéticos e químicos, com benefícios ambientais e socioeconômicos (Vu *et al.*, 2020).

1.4.1 Conversão bioquímica

Os métodos de conversão bioquímica promovem a decomposição de materiais orgânicos não lenhosos em condições moderadas e na ausência de O₂ (Wall, Rabemanolontsoa & Venus, 2023; Begum *et al.*, 2024). Nesses bioprocessos, microrganismos como bactérias, leveduras e fungos, além de suas enzimas, atuam como agentes biológicos para a conversão da biomassa, gerando produtos gases estáveis como H₂, CH₄ e CO₂ (Kawa-Rygielska, Pietrzak & Lennartsson, 2022; Periyasamy *et al.*, 2023; Begum *et al.*, 2024).

Os principais processos de conversão bioquímica para produção desses compostos incluem a digestão anaeróbia, a biofotólise (direta e indireta), e a fermentação biológica

(fotofermentação, fermentação escura e sistemas combinados) (Parakh *et al.*, 2023; Zhang *et al.*, 2024).

Para otimizar esses processos, técnicas analíticas de bioprocessos monitoram em tempo real parâmetros críticos da fermentação (Begum *et al.*, 2024). No entanto, esses processos apresentam limitações, uma vez que utilizam principalmente celulose e hemicelulose da biomassa, sendo frequentemente processos que tendem a ser demorados (Wall, Rabemanolontsoa e Venus, 2023). Entre os principais desafios estão o alto custo e a dificuldade de romper as estruturas complexas das paredes celulares da biomassa lignocelulósica, além da necessidade de converter açúcares em biocombustíveis e purificá-los com maior eficiência (Banerjee, 2022; Begum *et al.*, 2024).

1.4.1.1 Digestão Anaeróbia

Digestão anaeróbia (DA) é um processo complexo no qual microrganismos degradam biomassa orgânica em condições anaeróbicas, convertendo-a em biogás, composto principalmente por CH₄, CO₂, traços de H₂ e NH₃, além de digestato, um subproduto com potencial para uso como fertilizante ou matéria-prima de valor agregado (Workie *et al.*, 2023; Parakh *et al.*, 2023; Cesaro, 2021).

O processo ocorre em quatro etapas sequenciais mediadas por comunidades microbianas distintas (Parakh *et al.*, 2023; Begum *et al.*, 2024). Na hidrólise, bactérias dos filos *Firmicutes* e *Bacteroidetes* secretam enzimas (celulases, proteases, lipases) que quebram macromoléculas complexas (proteínas, lipídios, carboidratos) em compostos solúveis mais simples, como aminoácidos, ácidos graxos e monossacarídeos (Lim *et al.*, 2020). Em seguida, na acidogênese, bactérias facultativas (*Firmicutes*, *Proteobacteria*) convertem esses substratos em ácidos graxos voláteis (acetato, propionato, butirato), álcoois e subprodutos gasosos (CO₂, H₂, NH₃) (Zhang *et al.*, 2022). A acetogênese, realizada por bactérias obrigatórias (*Synergistota*, *Firmicutes*), transforma os ácidos graxos complexos em acetato, H₂ e CO₂ (Detman *et al.*, 2021). Por fim, na metanogênese, arqueias metanogênicas (*Euryarchaeota*) utilizam esses produtos para gerar CH₄ e CO₂, completando o processo (Meegoda *et al.*, 2018; Singh, Szamosi e Siménfalvi, 2020).

Em comparação com sistemas aeróbicos, a DA oferece vantagens significativas, como a capacidade de processar resíduos de difícil decomposição, menor consumo energético, redução na geração de lodo, remoção eficiente de patógenos e menor emissão de odores (Gunes *et al.*, 2021).

O biogás produzido pode ser utilizado diretamente na queima em caldeiras para geração de calor ou eletricidade, ou purificado, permitindo sua injeção em redes de distribuição de gás natural (Abanades *et al.*, 2022).

1.4.1.2 Fermentação

A fermentação de gás de síntese é um método emergente que utiliza microrganismos para converter misturas gasosas (conhecidas como *syngas*) contendo H₂, CO e CO₂ em combustíveis e compostos de valor agregado em condições anaeróbias (Begum *et al.*, 2024).

A produção de *syngas* ocorre predominantemente por meio de dois processos distintos: fotofermentação (FF) e fermentação escura (FE) (Banerjee, 2022). No processo de fotofermentação, bactérias roxas não sulfurosas (como *Rhodopseudomonas* e *Rhodobacter*) empregam energia luminosa e a enzima nitrogenase para transformar ácidos orgânicos (acetato, butirato) em bio-H₂ e CO₂ (Sung *et al.*, 2022; Zhang *et al.*, 2022; Arimbrathodi *et al.*, 2023). Este mecanismo requer condições limitantes de nitrogênio e depende da disponibilidade de substratos orgânicos pré-hidrolisados, geralmente fornecidos pela fermentação escura (Phanduang *et al.*, 2019; Parakh *et al.*, 2023).

A fermentação escura consiste em um processo biológico de produção de H₂ que ocorre em condições anaeróbias e na ausência de luz, seguindo etapas semelhantes às fases iniciais da digestão anaeróbia - hidrólise, acidogênese e acetogênese (Jain *et al.*, 2022). A diferença crucial reside na supressão intencional da etapa de metanogênese, estratégia que favorece o acúmulo de bio-H₂ (Giang *et al.*, 2019). Nesse processo, microrganismos convertem matéria orgânica em bio-H₂ através da redução de prótons, mecanismo que permite dissipar o excesso de elétrons gerados durante a oxidação do substrato (Albuquerque *et al.*, 2024). Além do H₂, a FE gera como subprodutos importantes quantidades de álcoois, CO₂ e ácidos orgânicos (Nirmala *et al.*, 2023). Comparada à FF, essa técnica apresenta vantagens significativas, incluindo condições operacionais mais brandas, maior velocidade de produção e a geração de efluentes líquidos mais adequados para processamento posterior (Jain *et al.*, 2022).

Um dos principais desafios tecnológicos reside na baixa biodegradabilidade da biomassa, atribuída à recalcitrância da parede celular de microalgas, o que demanda processos de pré-tratamento específicos (Nagarajan, Chang e Lee, 2020). Embora apresente baixa eficiência quando operada isoladamente, a fermentação escura pode ter seu rendimento significativamente aumentado

quando acoplada à fotofermentação, uma vez que seus efluentes servem como substrato ideal para o segundo processo (Phanduang *et al.*, 2019). Contudo, a necessidade de fotobiorreatores especializados para a fotofermentação constitui um importante entrave econômico para a escalabilidade deste sistema combinado (Mishra *et al.*, 2019; Parakh *et al.*, 2023).

1.4.1.3 Biofotólise

A biofotólise, processo pelo qual microalgas produzem H_2 a partir da água usando energia luminosa, pode ser classificada em biofotólise direta e biofotólise indireta (Touloupakis *et al.*, 2021; Parakh *et al.*, 2023)

Na biofotólise direta, as microalgas utilizam energia luminosa para realizar a fotólise de H_2O , dividindo-a em H_2 e O_2 por meio do fotossistema II (PSII) (Graffron e Rubin, 1942). Os elétrons são transferidos sequencialmente para o fotossistema I (PSI) e depois para a enzima hidrogenase via ferredoxina, produzindo H_2 em condições anaeróbias (Jiménez-Llanos *et al.*, 2020). Esse processo depende da enzima hidrogenase, que é altamente sensível ao O_2 que mesmo pequenas quantidades de O_2 , suprimem sua atividade, limitando a produção de H_2 a apenas alguns minutos (Parakh *et al.*, 2023). Para contornar esse problema, pesquisadores testaram estratégias como a purga com gases inertes (como argônio) e o uso de agentes removedores de O_2 (como ditionito de sódio) (Maswanna, Lindblad e Maneeruttanarungroj, 2020; Paramesh e Chandrasekhar, 2020). Embora essas abordagens tenham prolongado a produção, elas se mostraram economicamente inviáveis em larga escala devido aos custos elevados e possíveis efeitos negativos sobre as células (Sung, *et al.*, 2022; Parakh *et al.*, 2023).

Para superar essas limitações, foi desenvolvida a biofotólise indireta, operando em duas etapas, separando a produção de O_2 (fotossíntese aeróbia) da geração de H_2 (catabolismo anaeróbio) (Parakh *et al.*, 2023). Na primeira etapa, as microalgas crescem em condições normais (com luz, CO_2 e nutrientes), acumulando biomassa e liberando O_2 , já na segunda etapa, a privação de nutrientes essenciais – como enxofre, nitrogênio ou fósforo – induz um estado anaeróbio, reduzindo a atividade do PSII e, consequentemente, a liberação de O_2 (Vargas *et al.*, 2018). Isso permite que a hidrogenase permaneça ativa, convertendo prótons e elétrons em H_2 a partir da degradação de reservas internas de carbono (Parakh *et al.*, 2023). A privação de enxofre tem sido a estratégia mais estudada, mas outras variações, como a privação dupla (ex.: enxofre + fósforo) ou o uso de fontes alternativas de carbono (ex.: glicerol ou efluentes industriais), também têm sido

exploradas para aumentar a eficiência (Maswanna, Lindblad e Maneeruttanarungroj, 2020; Danial, Abdel-Basset e Abdel-Kader, 2023).

Além disso, estratégias alternativas têm sido exploradas para melhorar a produção de bio- H_2 . A suplementação com fontes orgânicas de carbono (glicose, acetato) ou resíduos industriais (glicerol bruto, efluentes de laticínios) aumenta o rendimento, embora o custo desses substratos ainda seja um desafio (Sirawattanamongkol, Maswanna e Maneeruttanarungroj, 2020; Dudek *et al.*, 2022). Outras abordagens incluem o uso de pulsos de luz intermitentes (Kosourov *et al.*, 2018), a adição de acetato para regular o PSII (Hwang *et al.*, 2021) e o cocultivo com bactérias que consomem O_2 , como *Pseudomonas* sp., resultando em aumentos de até 12 vezes na produção (Fakhimi *et al.*, 2020). No entanto, a seleção adequada de cepas bacterianas é crucial para evitar competição por nutrientes e prejudicar o crescimento das microalgas (Parakh *et al.*, 2023).

Apesar dos avanços, desafios como a sensibilidade da hidrogenase ao O_2 , o custo de substratos orgânicos e a escalabilidade dos sistemas ainda precisam ser superados para tornar a produção de bio- H_2 por microalgas viáveis comercialmente (Khosravitarbar, 2020). No entanto, a biofotólise, especialmente a indireta, continua sendo uma das rotas mais sustentáveis para a geração de H_2 verde, combinando energia solar, fixação de CO_2 e o potencial de integração com resíduos industriais (Parakh *et al.*, 2023).

1.4.2 Fotocatálise

Uma reação fotocatalítica é um processo químico induzido pela luz, no qual um material semicondutor absorve energia luminosa e a converte em reações de oxidação e redução capazes de degradar poluentes ou produzir combustíveis, como o H_2 (Honda e Fujishima, 1972).

Segundo Osman *et al.* (2023), o mecanismo de fotocátalise começa quando a luz (UV ou visível) atinge o fotocatalisador, excitando elétrons da banda de valência para a banda de condução, gerando pares elétron (e^-) e lacunas (h^+). Essas cargas migram para a superfície, onde e^- reduzem moléculas (como O_2 , formando superóxido) e h^+ oxidam compostos (como H_2O , gerando radicais hidroxila). A principal limitação da fotocátalise na quebra da molécula de H_2O é a rápida recombinação dos pares elétron-lacuna, os quais podem ser perdidos por processos radiativos ou não radiativos; apenas os pares que escapam dessa recombinação são transportados para os sítios ativos, seja por difusão ou por ação dos campos elétricos do fotocatalisador (Kumar *et al.*, 2024).

O processo de fotocatalise pode ser dividido em duas categorias: homogênea e heterogênea, dependendo da fase do catalisador. A fotocatalise homogênea caracteriza-se pela utilização de catalisadores moleculares em solução, tipicamente complexos metálicos de ferro, cobre ou outros metais de transição, que atuam em fase líquida homogênea com os substratos reacionais (Huang *et al.*, 2020). Neste processo, a excitação fotoinduzida promove a redução do centro metálico, que subsequentemente participa em ciclos redox mediados por O₂ molecular, gerando espécies reativas de O₂ responsáveis pela degradação oxidativa de compostos orgânicos (Nosaka e Nosaka, 2017). Contudo, esta abordagem apresenta limitações operacionais significativas, particularmente no que concerne à recuperação e reutilização do catalisador, além de potenciais questões de toxicidade ambiental (Huang *et al.*, 2020).

Em contraste, a fotocatalise heterogênea emprega materiais semicondutores sólidos que atuam em interface com a fase reacional líquida ou gasosa. O mecanismo envolve a promoção eletrônica da banda de valência para a banda de condução sob irradiação, criando pares elétron-lacuna que migram para a superfície do catalisador (Huang *et al.*, 2020). Estes portadores de carga participam então em reações redox com espécies adsorvidas, gerando radicais hidroxila e superóxido que mineralizam contaminantes orgânicos até CO₂ e H₂O (Nascimento *et al.*, 2024). Essa modalidade apresenta vantagens operacionais notáveis, incluindo a facilidade de separação sólido-líquido, estabilidade química e possibilidade de reutilização contínua do fotocatalisador (Huang *et al.*, 2020).

Substratos oxigenados derivados de biomassa podem sofrer reforma fotocatalítica seletiva, por meio de dois processos distintos. O primeiro envolve a conversão termoquímica da biomassa em H₂ e subprodutos gasosos (CO, CO₂, CH₄) sob condições elevadas de temperatura e pressão (Kumar *et al.*, 2024). O segundo, mais sustentável, emprega açúcares residuais derivados da biomassa, os quais são transformados em H₂ por meio de rotas como hidrólise, hidrogenação e fermentação onde, monômeros e oligômeros oxigenados são inicialmente gerados, processados e subsequentemente convertidos em uma mistura gasosa rica em H₂ e CO₂ (Kumar *et al.*, 2024). Em comparação com a divisão fotocatalítica de H₂O, esse método apresenta vantagens significativas, como taxas superiores de produção de H₂ e maior estabilidade operacional em longo prazo (Huang *et al.*, 2020).

Numerosas investigações científicas têm comprovado a eficácia desta abordagem empregando distintos substratos. Compostos oxigenados de elevada pureza, incluindo álcoois

(metanol, etanol, glicerol), aldeídos (formaldeído, acetaldeído), ácidos carboxílicos (fórmico, acético, láctico) e sacarídeos (mono-, di- e polissacarídeos), demonstraram taxas de produção notáveis (Puga, 2016). O emprego de ácido ascórbico em conjunto com o fotocatalisador P3HT/g-C₃N₄, produziu uma taxa excelente de 287.000 mmol·gcat⁻¹·h⁻¹ de H₂ (Zhang *et al.*, 2015). Com relação às biomassas brutas, destaca-se a utilização de galhos de madeira tratados com CdS/CdOx sob irradiação de luz solar simulada, os quais produziram 5.590 mmol·gcat⁻¹·h⁻¹ (Wakerley *et al.*, 2017).

A versatilidade metodológica é evidenciada pelos resultados satisfatórios obtidos com materiais heterogêneos: desde papel de filtro, azeite de oliva e biomassa algal (chlorella, nori) até espécimes vegetais (arroz, gramíneas), substratos de origem animal (quitina de barata) e mesmo excreções humanas e animais (urina, fezes humanas, esterco bovino), todos testados mediante emprego do catalisador Pt/TiO₂ (Kawai e Sakata, 1980, 1981; Speltini *et al.*, 2014). Outras biomassas como serragem, papelão e bagaço de cana-de-açúcar, também apresentaram desempenho satisfatório quando submetidas a processamento catalítico com NCNCNx e NiP (Kasap *et al.*, 2018).

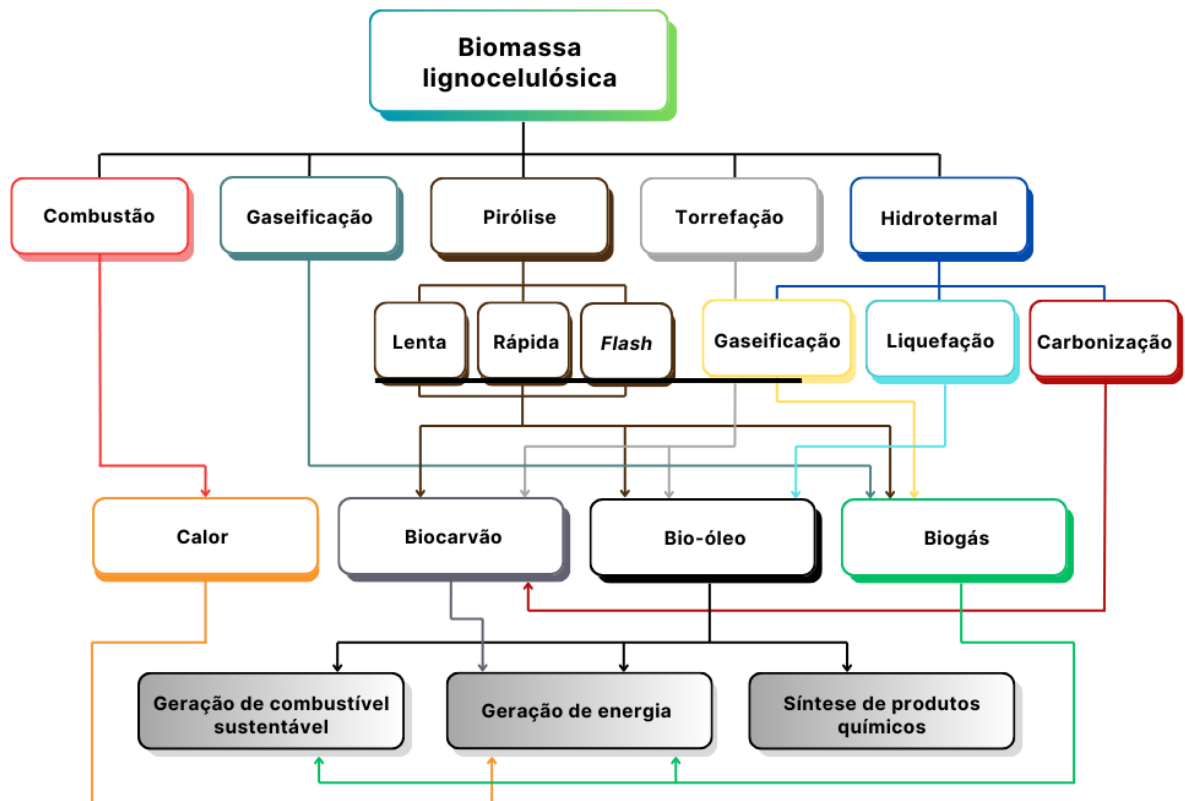
No geral, a fotocatalise destaca-se como tecnologia promissora para produção sustentável de H₂, porém enfrenta desafios como baixa eficiência catalítica, custos elevados e limitação na absorção de luz visível (Huang *et al.*, 2020). Superar essas barreiras exige o desenvolvimento de materiais avançados com maior seletividade e estabilidade, além da otimização de parâmetros como concentração de catalisador e condições reacionais (Kumar *et al.*, 2024). Embora os princípios estejam bem estabelecidos em escala laboratorial, a transição para aplicações industriais requer avanços em projetos piloto, infraestrutura de armazenamento e protocolos padronizados (Isaacs *et al.*, 2022). Investimentos em pesquisa serão decisivos para transformar esse potencial teórico em solução prática, consolidando a fotocatalise como potência na produção de bio-H₂.

1.4.3 Conversão termoquímica

A conversão termoquímica é uma tecnologia eficiente para transformar biomassa em biocombustíveis, produtos químicos e energia em escalas de tempo reduzidas, viabilizando a cogeração de múltiplos fluxos energéticos, incluindo calor e eletricidade, além de produtos químicos de valor agregado (Joshi *et al.*, 2024; Che *et al.*, 2025).

A conversão termoquímica é classificada em quatro categorias principais (Fig. 4), de acordo com o produto gerado: a conversão em calor, que ocorre por meio da combustão; a conversão em produtos sólidos, que compreende processos como torrefação e carbonização hidrotérmica; a conversão em produtos líquidos, que inclui a liquefação hidrotérmica e diversas modalidades de pirólise, como pirólise rápida, flash e lenta; e a conversão em produtos gasosos, que abrange tanto a gaseificação hidrotérmica quanto a convencional (Solarte-Toro *et al.*, 2021; Begum *et al.*, 2024).

Figura 4. Visão geral de processos térmicos para valorização de biomassa lignocelulósica



Fonte: Autora.

Diferentemente da combustão tradicional, que queima diretamente a biomassa, técnicas como a gaseificação e a pirólise decompõem o material em componentes fundamentais como CO, H₂ e hidrocarbonetos, permitindo a síntese de produtos químicos e biocombustíveis (Zhu *et al.*, 2025). Essa capacidade de transformação, aliada à gestão sustentável de resíduos, posiciona a conversão termoquímica como uma das rotas mais promissoras para a bioeconomia (Zhu *et al.*,

2025; Han *et al.*, 2024). Esses processos destacam-se pela alta eficiência, redução volumétrica e flexibilidade na produção (Hamed *et al.*, 2024; Che *et al.*, 2025).

Além dos ganhos energéticos, esses processos oferecem benefícios ambientais, como a redução de emissões de gases de efeito estufa (Hamed *et al.*, 2024). No entanto, para garantir um balanço positivo de carbono, é essencial considerar as perdas decorrentes de mudanças no uso do solo, assegurando que o carbono economizado supere o sequestro perdido (Wang e Wu, 2023).

A escolha do método mais adequado depende de fatores como tipo de biomassa, viabilidade econômica e produtos desejados, exigindo otimização de parâmetros e, em alguns casos, uso de aditivos para melhorar a seletividade (Joshi *et al.*, 2024; Wang e Wu, 2023). Com sua versatilidade, a conversão termoquímica permite o aproveitamento integral da biomassa, alinhando produção energética e sustentabilidade (Hamed *et al.*, 2024).

1.4.3.1 Combustão

A combustão direta de biomassa configura-se como o principal processo termoquímico para conversão energética de recursos lignocelulósicos, respondendo por mais de 97% da geração global de energia a partir de biomassa (Ashfaq *et al.*, 2024). Este processo ocorre em condições de atmosfera rica em O₂) e temperaturas elevadas (900–1500°C), caracterizando-se pela oxidação completa do material para produção imediata de calor, utilizado principalmente em usinas termelétricas para geração de vapor e eletricidade (Hamed *et al.*, 2024; Wang & Wu, 2023).

Apesar de sua predominância, a combustão direta enfrenta desafios intrínsecos às propriedades da biomassa. Como destacado por Wang e Wu (2023), os elevados teores de umidade e O₂ inerentes à biomassa resultam em um poder calorífico inferior ao de combustíveis fósseis como o carvão. Essa deficiência energética exige uma quantidade maior de biomassa para equivalência térmica, acarretando custos logísticos elevados associados ao armazenamento e transporte. Ademais, a heterogeneidade composicional da biomassa (variação em umidade, teor de cinzas e composição elementar) impõe dificuldades na padronização de parâmetros operacionais em unidades de combustão, reduzindo a eficiência do processo (Wang & Wu, 2023).

Do ponto de vista ambiental, a combustão direta apresenta desvantagens significativas quando comparada a outras tecnologias. O processo emite quantidades consideráveis de poluentes atmosféricos, incluindo material particulado e CO, em níveis que superam os observados em outros processos termoquímicos (Lee *et al.*, 2023). Essa diferença torna-se particularmente relevante no

contexto atual de transição energética, onde a redução de emissões e a eficiência energética tornam-se critérios cada vez mais determinantes para a escolha de tecnologias de conversão de biomassa.

1.4.3.2 Gaseificação

A gaseificação é um processo termoquímico que converte materiais ricos em carbono em gás, comumente chamado de *syngas* (CO , H_2 , CO_2 , CH_4 e hidrocarbonetos leves), destacando-se como alternativa mais eficiente e menos poluente que a combustão direta, com menores emissões de SO_x e NO_x e menor consumo de O_2 (Ashfaq *et al.*, 2024; Hamed *et al.*, 2024). Ocorrendo em temperaturas elevadas ($600\text{--}1300^\circ\text{C}$) e atmosfera com baixo teor de O_2 , o processo utiliza agentes gaseificantes como ar, vapor ou O_2 , sendo a temperatura um fator crítico para a produção de H_2 (Lee *et al.*, 2023; Wang & Wu, 2023).

O *syngas* derivado de biomassa lignocelulósica apresenta uma razão H_2/CO mais favorável que a obtida de combustíveis fósseis, embora com menor poder calorífico por massa (Zhu *et al.*, 2025). Resíduos agrícolas como bagaço de cana e palhas de cereais destacam-se como matérias-primas promissoras devido à sua alta conversibilidade em H_2 e CO (Santos e Alencar, 2020; Shahabuddin *et al.*, 2020). No entanto, a natureza heterogênea destes materiais introduz desafios técnicos significativos, incluindo a presença de contaminantes como material particulado, alcatrões, compostos de enxofre e nitrogênio, além de metais alcalinos e pesados, que exigem processos de purificação robustos antes da utilização em sínteses catalíticas (Zhu *et al.*, 2025).

Entre as soluções tecnológicas, o processo SEBSG (*Sorption-Enhanced Biomass Steam Gasification*) se destaca por permitir a captura *in situ* de CO_2 , aumentando simultaneamente a produção de H_2 e viabilizando emissões negativas de carbono (Wang & Wu, 2023). A formação de alcatrão, um dos principais desafios do processo, pode ser mitigada através da otimização dos gaseificadores (seja de leito fixo, fluidizado ou fluxo arrastado), do controle preciso das condições operacionais (temperatura e tempo de residência) e da aplicação de catalisadores específicos como dolomita com níquel ou óxidos alcalinos (Ashfaq *et al.*, 2024; Joshi *et al.*, 2024).

Apesar destes avanços, a escalabilidade industrial ainda enfrenta obstáculos importantes, como a sinterização de sorventes, a desativação prematura de catalisadores por deposição de coque e os elevados custos operacionais (Wang & Wu, 2023). Projetos piloto, como uma planta de 1,5 MWth no Reino Unido, demonstraram viabilidade técnica, alcançando 96% de pureza de H_2 e redução de 20% nos custos (Cranfield.ac.uk, 2021). Contudo, a purificação do *syngas*, ou seja,

remoção de contaminantes como alcatrões, metais e particulados, ainda exige soluções mais econômicas (Zhu *et al.*, 2025; Wang & Wu, 2023).

No contexto nacional, Rezende *et al.* (2025) avaliaram a produção de H₂ por gaseificação de resíduos de biomassa em Minas Gerais, simulando três métodos distintos (ar, O₂ e ar/vapor). Os resultados destacaram os resíduos de cana-de-açúcar como a principal matéria-prima, responsável por 82,8% do potencial produtivo, com custo nivelado de H₂ (LCOH) abaixo de US\$ 3,53/kg em regiões como Uberaba e Frutal—dados promissores para a expansão da tecnologia. Estudos complementares, como os de Montiel-Bohórquez e Pérez (2022) sobre misturas de biomassas, Tsekos *et al.* (2021) com reformadores de leito fluidizado, e Haydary *et al.* (2021) na síntese de metanol, reforçam a versatilidade do syngas e a importância do refinamento das condições operacionais.

O pleno desenvolvimento desta tecnologia sustentável depende de investimentos contínuos em pesquisa e desenvolvimento, particularmente no aprimoramento de catalisadores e sistemas de purificação, além de políticas públicas que incentivem sua integração com biorrefinarias e sistemas de cogeração (Lee *et al.*, 2023; Zhu *et al.*, 2025). A implantação bem-sucedida desta solução energética demandará sinergia entre avanços tecnológicos, planejamento estratégico e modelos de negócios inovadores para atrair investimentos, posicionando-se como alternativa sustentável na transição energética global (Ashfaq *et al.*, 2024; Ayub, Ren e Shi, 2024).

1.4.3.3 Pirólise

A pirólise configura-se como uma tecnologia termoquímica sustentável que promove a decomposição da biomassa em um ambiente inerte, gerando produtos líquidos (bio-óleo, composto por H₂O, componentes orgânicos, álcoois, aldeídos, fenóis e furanos), sólidos (biocarvão) e gasosos (CO, CO₂, H₂ e hidrocarbonetos leves), em temperaturas que variam entre 250 °C e 1000 °C, na ausência de O₂ (Ghosh *et al.*, 2020; Kim *et al.*, 2022; Lee *et al.*, 2023; Adeniyi *et al.*, 2024). Esse processo destaca-se por sua eficácia no tratamento de materiais carbonáceos heterogêneos e complexos, como a biomassa lignocelulósica (Lee *et al.*, 2021). No entanto, para biomassas com elevado teor de umidade, como lodo e resíduos de processamento de carne, a secagem prévia é uma etapa crucial antes da pirólise (Wang *et al.*, 2020).

A decomposição térmica da biomassa envolve múltiplos mecanismos de reação, nos quais a hemicelulose se decompõe entre 220 °C e 315 °C, produzindo ácidos orgânicos e açúcares; a

celulose degrada-se entre 315 °C e 400 °C, gerando levoglucosana; e a lignina, por ser o componente mais resistente, degrada-se em uma faixa de temperatura mais ampla, entre 200 °C e 900 °C (Mustapha *et al.*, 2025). Em comparação com outras tecnologias termoquímicas, como liquefação e combustão, a pirólise apresenta vantagens significativas, incluindo a produção de bio-óleo com alto teor de carbono e rendimento de até 75%, redução de custos operacionais devido aos baixos tempos de residência, flexibilidade na obtenção de diferentes produtos por meio do ajuste de parâmetros operacionais e a possibilidade de processar a biomassa sem etapas prévias de tratamento (Zhang *et al.*, 2019).

A pirólise convencional pode ser classificada em três categorias principais. A pirólise lenta ocorre em reatores de leito fixo, com temperatura variando entre 300 °C e 700 °C, taxa de aquecimento de 0,1–1 °C/s e tempo de residência entre 10 e 100 minutos, resultando em baixo rendimento de biocarvão (Zhang *et al.*, 2019; Joshi *et al.*, 2024). Já a pirólise rápida, realizada em reatores de leito fluidizado, a vácuo ou leitos transportados, opera em temperaturas entre 400 °C e 800 °C, com taxa de aquecimento moderada (10–200 °C/s) e tempo de residência reduzido (0,5–5s), sendo o método mais eficiente para a produção de bio-óleo, combustíveis líquidos e gases (Joshi *et al.*, 2024). Sua eficiência e a qualidade dos produtos dependem de condições operacionais como temperatura, catalisadores, pressão, aditivos e tipo de reator (Inayat *et al.*, 2022). Por fim, a pirólise *flash*, também conduzida em reatores de leito fluidizado, a vácuo ou leitos transportados, opera em temperaturas elevadas (800–1000 °C), com taxa de aquecimento superior a 1000 °C/s e tempo de residência inferior a 0,5s, destacando-se como uma técnica avançada capaz de converter biomassa de baixo grau energético em produtos de alto valor, favorecendo principalmente a formação de bio-óleo (70–80% em peso) (Joshi *et al.*, 2024).

Os rendimentos dos produtos obtidos dependem diretamente da composição do resíduo, da temperatura de pirólise e da taxa de aquecimento. Temperaturas mais baixas tendem a favorecer a produção de frações líquidas, enquanto temperaturas mais elevadas aumentam a geração de produtos gasosos (Wang e Wu, 2023; Mustapha *et al.*, 2025). Entretanto, o bio-óleo bruto apresenta desafios, como elevado teor de O₂ e H₂O, o que resulta em um valor calorífico significativamente inferior ao dos combustíveis derivados do petróleo. Além disso, a presença de ácidos carboxílicos pode induzir processos corrosivos e promover a agregação de outros componentes no bio-óleo (Wang e Wu, 2023). Essas limitações reforçam a necessidade de aprimoramento das propriedades físico-químicas do bio-óleo para que ele se torne uma alternativa viável aos combustíveis fósseis.

O biocarvão, por sua vez, é um material estável, rico em carbono e de baixo custo, com elevado potencial adsorvente devido à sua estrutura porosa e à presença de grupos funcionais aromatzados (COOH, OH e NH₂), que conferem afinidade por metais (Xiang *et al.*, 2020; Chen *et al.*, 2021; Cai *et al.*, 2023). Tratamentos adicionais podem ser aplicados para otimizar sua área superficial e porosidade, ampliando suas aplicações em áreas como remediação de águas contaminadas por metais, melhoria da fertilidade do solo e produção de energia limpa (Leng *et al.*, 2021).

Estudos recentes têm explorado diferentes abordagens para otimizar a pirólise. Gao *et al.* (2020) caracterizaram os perfis termodinâmicos em reatores de leito fluidizado, estabelecendo correlações entre gradientes térmicos e distribuição de produtos. Complementarmente, Park *et al.* (2019) demonstraram que o uso de catalisadores metálicos suportados pode elevar os rendimentos de frações líquidas para acima de 60%. Rao *et al.* (2022) investigaram a pirólise da espécie *Ficus religiosa*, selecionada por seu alto teor volátil, identificando como condições ótimas tamanho de partícula de 1,0 mm, fluxo de gás de arraste de 2,0 m³/h e temperatura de 450 °C, com análises cromatográficas revelando a presença de álcoois, fenóis, alcenos, ácidos graxos saturados e ésteres no bio-óleo produzido.

Avanços na compreensão dos mecanismos de transferência de massa e calor têm sido alcançados por meio de análises comparativas entre diferentes configurações reacionais. Karmee *et al.* (2020) observaram que a introdução de sítios catalíticos altera significativamente o equilíbrio termodinâmico, aumentando o rendimento de bio-óleo em 15,8% e reduzindo a formação de biocarvão. Esses resultados foram posteriormente quantificados por Soni e Karmee (2020) utilizando técnicas analíticas avançadas, como termogravimetria acoplada a espectrometria de massas.

No que se refere à seletividade para compostos específicos, Wang *et al.* (2020) estudaram os mecanismos moleculares associados à produção preferencial de furfural, identificando a faixa de 200 °C como crítica para minimizar reações secundárias de polimerização. Paralelamente, Zhang *et al.* (2020) desenvolveram sistemas catalíticos baseados em óxidos alcalino-terrosos, alcançando rendimentos quantitativos na conversão de frações lignínicas em fenóis substituídos.

Inovações em sistemas de aquecimento também têm impulsionado o desenvolvimento da pirólise. Zhou *et al.* (2020) implementaram um reator contínuo de micro-ondas com eficiência energética superior na produção de gases de síntese, atribuída ao mecanismo de aquecimento

volumétrico, que apresentou vantagens cinéticas em relação aos sistemas convencionais. No campo das aplicações tecnológicas, Li *et al.* (2020a) desenvolveram materiais carbonáceos com propriedades físico-químicas ajustáveis, abrindo novas perspectivas para aplicações em armazenamento de energia e processos de separação molecular.

1.4.3.4 Torrefação

A torrefação de biomassa constitui um processo termoquímico conduzido em condições moderadas de temperatura (200–300 °C) sob atmosfera com reduzido teor de O₂ ou inertes, cujo objetivo primordial é a melhoria das propriedades físico-químicas da biomassa para aplicações energéticas ou agronômicas (Wang & Wu, 2023; Joshi *et al.*, 2024).

Durante este processo, ocorrem reações termoquímicas, como carbonilação e desidratação, que promovem a remoção de grupos oxigenados e água da matriz lignocelulósica, resultando em alterações estruturais significativas, incluindo a degradação da tenacidade e da estrutura fibrosa (Niu, Tan e Hui 2016; Yek *et al.*, 2021). O produto resultante, designado biocarvão quando destinado à utilização energética ou biochar quando aplicado como condicionador de solos, apresenta características aprimoradas, tais como, maior densidade energética, elevado poder calorífico e hidrofobicidade acentuada, aproximando-se das propriedades do carvão mineral (Barskov *et al.*, 2019; Ong *et al.*, 2021).

Dentre os parâmetros operacionais que influenciam o processo, a temperatura de torrefação emerge como o fator mais crítico, superando em relevância o tempo de residência, o teor de umidade e a granulometria da biomassa (Wang & Wu, 2023). Investigações conduzidas por Pimchuai *et al.* (2010) e Phuang *et al.* (2021) evidenciam que a temperatura exerce influência preponderante sobre o rendimento da massa e do poder calorífico, bem como nas propriedades combustíveis do produto final. Por exemplo, a torrefação de bagaço de cana-de-açúcar na faixa de 250–300 °C resultou em aprimoramentos significativos nas propriedades do biocarvão, enquanto a torrefação úmida de biomassa lignocelulósica demonstrou maior eficiência na otimização do poder calorífico e na redução do teor de cinzas quando submetida a condições térmicas adequadas (Pimchuai *et al.*, 2010; Phuang *et al.*, 2021).

A torrefação enfrenta desafios significativos, tanto de ordem técnica quanto econômica. Um dos principais obstáculos técnicos reside no fenômeno de autoaquecimento do biocarvão durante o armazenamento, o qual, em condições de dissipação térmica insuficiente, pode culminar

em processos de autoignição e até mesmo explosões (Evangelista *et al.*, 2018; Miyawaki *et al.*, 2021). Adicionalmente, o incremento no teor de cinzas após a torrefação pode induzir problemas operacionais em sistemas de combustão, tais como escoriação, corrosão e aglomeração de partículas (Niu, Tan e Hui, 2016). Do ponto de vista econômico, os custos associados ao pré-tratamento, torrefação e pós-tratamento da biomassa, incluindo etapas de fragmentação, secagem e peletização, superam os custos do carvão convencional, destacando a necessidade de estabelecimento de padrões de qualidade que assegurem a viabilidade comercial do biocarvão (Wang & Wu, 2023).

Como estratégia para mitigar algumas dessas limitações, a densificação do biocarvão tem sido amplamente investigada, visando à melhoria de suas propriedades mecânicas e à facilitação do transporte e armazenamento (Riva *et al.*, 2021). Estudos como os de Alizadeh *et al.* (2022) demonstraram que a torrefação de serragem de madeira em temperaturas entre 230–260 °C proporcionou um incremento de 50% na resistência à tração de pellets. De modo análogo, Wang *et al.* (2020b) constataram que pellets torrefeitos exigem menor energia para moagem e exibem maior estabilidade hidrofóbica, mantendo sua integridade estrutural mesmo após exposição à água.

Em síntese, a torrefação representa uma tecnologia promissora para a valorização de biomassa, conferindo-lhe características superiores às da matéria-prima *in natura*. Contudo, sua implementação em escala industrial demanda a superação de desafios técnicos, como o controle de reações exotérmicas indesejadas e a redução de custos operacionais, além da padronização de protocolos que garantam a qualidade e segurança do produto final (Wang & Wu, 2023; Joshi *et al.*, 2024).

1.4.3.5 Liquefação hidrotérmica

A liquefação de biomassa tem se consolidado como uma tecnologia termoquímica promissora para a conversão de matérias-primas orgânicas em biocombustíveis líquidos, com destaque para o bio-óleo, além de subprodutos como biochar e gases (Wang & Wu, 2023). Este processo ocorre tipicamente em condições moderadas de temperatura (200-600°C) e alta pressão (5-25 MPa), empregando diversos solventes como água, etanol, acetona ou fenóis, além de catalisadores para otimizar a eficiência da conversão (Xu & Li, 2021; Bodur *et al.*, 2023).

A liquefação hidrotérmica (HTL) merece especial atenção por sua capacidade de processar biomassa úmida sem a necessidade de etapas prévias de secagem, o que representa uma

vantagem econômica e energética significativa (Kumar *et al.*, 2021). O mecanismo da HTL envolve uma sequência complexa de reações químicas, incluindo hidrólise, pirólise, despolimerização e reforma molecular, resultando na produção de um bio-óleo com características energéticas superiores às obtidas por outros processos termoquímicos (Shah *et al.*, 2022).

Diversos estudos têm demonstrado a importância crítica dos parâmetros operacionais no rendimento e qualidade dos produtos. A temperatura apresenta-se como um fator particularmente relevante, com pesquisas indicando rendimentos ótimos na faixa de 260-300°C para diferentes biomassas (Bodur *et al.*, 2023; Hamed *et al.*, 2024; Mazhkoo *et al.* 2025). A pressão, por sua vez, mostra efeitos positivos até cerca de 221 bar, tornando-se menos significativa em condições mais extremas (Ravichandran *et al.*, 2022; Mazhkoo *et al.* 2025). A seleção adequada de solventes e catalisadores também se mostra crucial, com compostos como etanol e tetralina atuando como eficientes doadores de H₂, enquanto catalisadores alcalinos (K₂CO₃, NaOH) e metálicos (Ni, Co) podem aumentar significativamente os rendimentos (Isa *et al.*, 2014; Nallasivam *et al.*, 2022; Wu *et al.*, 2022; Pattnaik *et al.*, 2022; Bodur *et al.*, 2023).

A natureza da matéria-prima apresenta profunda influência nos resultados do processo. Biomassas ricas em celulose e hemicelulose, como resíduos agrícolas, têm se mostrado particularmente adequadas devido à sua estrutura molecular mais simples (Xue *et al.*, 2016). Pesquisas recentes têm explorado diversas fontes alternativas, como resíduos tabaqueiros (Saengsuriwong *et al.*, 2023), casca de amoreira (Chen *et al.*, 2018) e troncos de palma (Cutz *et al.*, 2023).

Apesar do considerável progresso, importantes desafios permanecem. O bio-óleo produzido pela HTL apresenta características como elevado teor de O₂ (9-25%) e nitrogênio (até 10%), o que afeta negativamente sua estabilidade e propriedades energéticas (Leng *et al.*, 2020). A remoção desses elementos indesejados requer processos adicionais de hidrodesoxigenação e hidrodesnitrogenação, que consomem quantidades significativas de H₂ (Haider *et al.*, 2020; Mishra *et al.*, 2022). Além disso, questões de engenharia relacionadas à corrosão, incrustação e resistência de materiais em condições extremas representam obstáculos importantes para a escalabilidade do processo (Ghadge *et al.*, 2022).

Comparada a outras tecnologias termoquímicas, a HTL apresenta vantagens significativas em termos de eficiência energética, produzindo bio-óleos com menor teor de umidade e maior poder calorífico (Yu *et al.*, 2021). A integração com processos complementares, como a reforma

catalítica, tem demonstrado potencial para aumentar ainda mais a produção de H_2 e melhorar a eficiência global do sistema (Mustapha *et al.*, 2025). A otimização contínua dos parâmetros operacionais, o desenvolvimento de catalisadores mais eficientes e a superação dos desafios técnicos serão fundamentais para viabilizar sua aplicação em escala industrial.

1.4.3.6 Carbonização hidrotérmica

A carbonização hidrotérmica (HTC, do inglês *Hydrothermal Carbonization*) é um processo termoquímico que converte biomassa em produtos sólidos, líquidos e gasosos sob condições moderadas de temperatura (180–280°C) e pressão (2–6 MPa), utilizando água como meio reativo (Lee *et al.*, 2023; Rojas *et al.*, 2025). Essa técnica é particularmente vantajosa para matérias-primas com alto teor de umidade (70–90%), como lodo de esgoto, resíduos orgânicos e algas, eliminando a necessidade de etapas de secagem prévia (Rasaq *et al.*, 2024; Shan *et al.*, 2024).

O processo de HTC promove transformações fundamentais na biomassa, mediadas por reações sequenciais de hidrólise, desidratação, descarboxilação e polimerização (Joshi *et al.*, 2024). Esses mecanismos conduzem principalmente à formação de hidrocarvão, um material carbonáceo sólido que apresenta densidade energética elevada e propriedades combustíveis superiores às da biomassa original (Guo *et al.*, 2025). Paralelamente, embora em proporções menores, ocorre a geração de produtos gasosos secundários, complementando o espectro de conversão da biomassa.

O hidrocarvão produzido apresenta aplicações diversificadas, incluindo uso como combustível sólido, condicionador de solo, adsorvente para tratamento de efluentes e catalisador (Shan *et al.*, 2024; Mahalaxmi *et al.*, 2025). Sua estrutura porosa e grupos funcionais oxigenados conferem alta capacidade de adsorção, tornando-o eficaz na remoção de contaminantes como corantes e metais pesados (Islam *et al.*, 2022; Petrović *et al.*, 2024). Do ponto de vista energético, o hidrocarvão possui poder calorífico comparável ao do linhito, com menores teores de enxofre e nitrogênio, alinhando-se às demandas por fontes de energia mais limpas (Guo *et al.*, 2025; Titirici *et al.*, 2007). Adicionalmente, o processo de HTC é considerado neutro em emissões de CO_2 , uma vez que o carbono é sequestrado no hidrocarvão, contribuindo para a mitigação das mudanças climáticas (Yu *et al.*, 2024).

Entre os gases gerados, destacam-se o CO_2 , CH_4 e, em menor proporção, o H_2 , este último considerado um vetor energético de alto valor devido ao seu potencial para geração limpa de energia (Cortright *et al.*, 2002; Oliveira *et al.*, 2022). A fase líquida resultante da HTC, que

corresponde a 90% do produto final, é rica em teor de carbono orgânico dissolvido, uma matéria-prima valiosa para processos de recuperação energética, como reforma a vapor e fermentação microbiana (Blach e Engelhart, 2025; Hu *et al.*, 2022).

Estudos demonstram que a digestão anaeróbia dessa fase líquida pode produzir biogás (CH_4/CO_2), enquanto a reforma catalítica em condições moderadas favorece a geração de H_2 (Oliveira *et al.*, 2022; Guo *et al.*, 2025). Entretanto, a presença de compostos inibidores (fenóis, furanos) e os requisitos de purificação gasosa impõem desafios técnicos e econômicos ao processo (Langone *et al.*, 2021; Xu *et al.*, 2022), agravados pela complexidade dos mecanismos reacionais e pela necessidade de etapas adicionais de separação e secagem (Rojas *et al.*, 2025; Guo *et al.*, 2025).

A superação desses obstáculos demanda avanços significativos na otimização de parâmetros operacionais e no desenvolvimento de catalisadores específicos (Kruse e Dahmen, 2015; Guo *et al.*, 2025). Sem embargo, a carbonização hidrotérmica consolida-se como tecnologia estratégica para conversão sustentável de resíduos, combinando eficientemente benefícios energéticos, ambientais e econômicos (Padhye *et al.*, 2022; Jamal-Uddin *et al.*, 2022).

1.4.3.7 Reforma da fase aquosa

Como detalhado no tópico anterior, a fase aquosa gerada durante HTC contém elevada concentração de compostos orgânicos, como ácidos carboxílicos, fenóis, furanos e açúcares, cujo descarte e tratamento representam um desafio ambiental (Blach e Engelhart, 2025; Dahdouh *et al.*, 2024). Dentre as estratégias de valorização desse produto final, a Reforma em Fase Aquosa (APR) destaca-se como uma rota eficiente para a conversão desses efluentes em bio- H_2 , integrando-se a processos como recuperação de nutrientes e produção de biocombustíveis (Oliveira *et al.*, 2022).

A APR, trata-se de uma tecnologia termoquímica catalítica que opera em condições moderadas (100–250°C, 15–50 bar), convertendo compostos oxigenados derivados de biomassa em H_2 , CO_2 , CH_4 e outros gases, sem exigir vaporização prévia, o que reduz significativamente o consumo energético em comparação com métodos convencionais, como reforma a vapor e gaseificação (Li *et al.*, 2025; Jamil *et al.*, 2024b). O processo ocorre em fase líquida aquosa, envolvendo reações sequenciais de clivagem de ligações C-C e deslocamento gás-água (WGS), minimizando a formação de subprodutos tóxicos (Cortright *et al.*, 2002; Tian *et al.*, 2024).

A integração desse processo no refino de materiais lignocelulósicos apresenta diversas vantagens: os derivados de biomassa são solúveis, não tóxicos e não inflamáveis, facilitando seu manuseio, transporte e armazenamento; o processo requer temperaturas e pressões moderadas; utiliza soluções ricas em água como meio reacional, o que reduz o consumo de energia em comparação com a reforma a vapor; favorece a conversão de CO em CO₂, minimizando a formação de produtos indesejados e por fim, todo o processo ocorre em um único reator, simplificando as operações (Xiao *et al.*, 2023; Leng, Barghi e Xu, 2024; Tian *et al.*, 2024).

No entanto, o uso de biomassa lignocelulósica apresenta uma complexidade estrutural que demanda pré-tratamentos, como hidrólise ou HTC, para liberar açúcares e políois solúveis, mais adequados à conversão via APR (Arlt *et al.*, 2025). A hidrólise ácida da celulose, por exemplo, produz glicose, que pode ser hidrogenada a sorbitol, um composto modelo com alta eficiência nesse processo (Jamil *et al.*, 2024b).

Estudos pioneiros, como os de Valenzuela *et al.* (2006), demonstraram que hidrolisados de celulose e hemicelulose podem alcançar rendimentos de 4-6 mol H₂ por mol de açúcar quando processados com catalisadores de Pt/Al₂O₃. No entanto, a presença de lignina, componente estrutural recalcitrante, introduz desafios adicionais, como formação de coque e desativação catalítica (Meryemoglu *et al.*, 2016). Estratégias como ajuste de pH e desenvolvimento de novos catalisadores têm sido adotadas para mitigar esses efeitos e prolongar a atividade catalítica.

Embora metais nobres (Pt, Pd, Ru) apresentem alta seletividade para H₂, seu custo elevado e baixa estabilidade em correntes complexas limitam sua aplicação em escala industrial (Li *et al.*, 2025). Catalisadores à base de níquel (Ni) são economicamente viáveis, mas sofrem desativação por deposição de carbono (Tian *et al.*, 2024). Soluções inovadoras incluem catalisadores bimetálicos (Pt-Co, Ni-Sn), que exploram efeitos sinérgicos para melhorar atividade e estabilidade. Rosmini *et al.* (2024) observaram que a adição de Sn a catalisadores Ni/Ce-Zr inibe reações de metanação, aumentando a seletividade para H₂ em 40%, enquanto Li *et al.* (2024) alcançaram uma taxa de produção de 139,9 mmol H₂ gcat⁻¹ h⁻¹ com Pt/Fe₅C₂@C, mantendo CO abaixo de 0,01%.

A APR também tem sido aplicada com sucesso no tratamento de efluentes industriais. Oliveira *et al.* (2021) reportaram a produção de 12,2 mmol H₂/g de DQO a partir de águas residuais de cervejarias, superando métodos convencionais de digestão anaeróbia. Avanços no escalonamento do processo foram alcançados por Arlt *et al.* (2025), que implementaram reatores contínuos para tratamento de efluentes de liquefação hidrotérmica, utilizando catalisadores de Pt/C

com estabilidade operacional superior a 100 horas. Resultados semelhantes foram obtidos por Meryemoglu *et al.* (2016) no processamento de resíduos de kenaf, com catalisadores de Pt suportados em carvão ativado, produzindo gases contendo 55-60% de H₂.

Além disso, a APR tem sido explorada na valorização de bio-óleos derivados de pirólise. Justicia *et al.* (2023) demonstraram a eficácia de catalisadores Pt/C na conversão de frações aquosas de bio-óleo, alcançando teores de CO inferiores a 0,2 ppm, padrão necessário para aplicação em células a combustível. Heras *et al.* (2024) reforçaram a viabilidade econômica da APR em relação à reforma a vapor, destacando a eliminação de etapas de vaporização como fator determinante.

Apesar dos avanços, a heterogeneidade das biomassas lignocelulósicas ainda representa um desafio para a reprodutibilidade do processo (Valenzuela *et al.*, 2006). A desativação catalítica por compostos lignínicos e a necessidade de otimização das condições operacionais para diferentes matérias-primas permanecem como obstáculos significativos (Justicia *et al.*, 2023; Tian *et al.*, 2024). Pesquisas futuras devem priorizar o desenvolvimento de catalisadores mais robustos, a exploração de novas matérias-primas e a integração com outros processos termoquímicos, além de avaliações técnico-econômicas em escala piloto e industrial. Esses avanços são essenciais para consolidar a APR como tecnologia sustentável de produção de H₂ renovável e valorização de resíduos, contribuindo para a transição energética e a consolidação de métodos mais eficazes de gerenciamento de resíduos.

1.5 Biomassas lignocelulósicas locais disponíveis

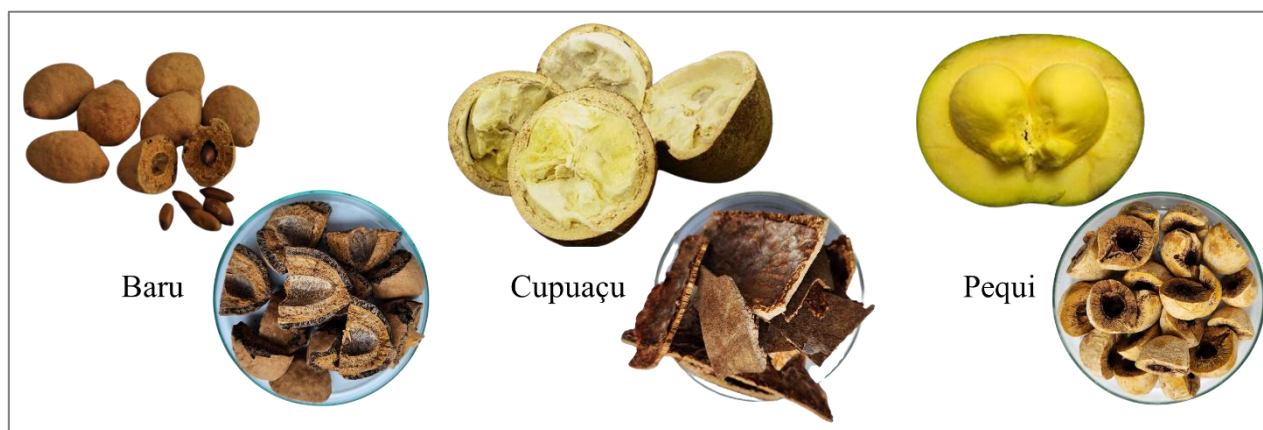
Existem fontes abundantes de biomassa que podem ser valorizadas por meio de diversos processos e produtos, em diferentes regiões do mundo, sendo sua qualidade e características influenciadas por fatores multidimensionais, como disponibilidade hídrica, condições do solo, clima e práticas agrícolas sustentáveis (Kaniapan *et al.*, 2021).

A redução dos impactos ambientais associados ao transporte é um dos principais objetivos do fornecimento regional de biomassa. Estudos, como o de Wagner *et al.* (2019), utilizando o miscanto como exemplo, demonstram que distâncias de transporte de até 50 km têm impacto significativo no desempenho ambiental de produtos derivados de biomassa. Além disso, a produção de biomassa pode gerar renda para comunidades rurais, ao passo que sistemas de certificação, como os propostos por Lewandowski e Faaij (2006), ajudam a mitigar riscos, como a perda de direitos

de uso da terra por pequenos agricultores. Ademais, a instalação de biorrefinarias em regiões com alta produtividade de biomassa e a exportação de materiais processados de base biológica podem impulsionar a economia local e reduzir os impactos ambientais do transporte, desde que haja estabilidade na demanda do mercado (Dahmen *et al.*, 2018).

A Amazônia Legal abriga uma extrema abundância de espécies de diferentes famílias que produzem frutos comestíveis, amplamente consumidos tanto pelas populações locais quanto pela fauna silvestre (Klink e Machado, 2005). Historicamente, a exploração desses recursos na região está associada a atividades extrativistas (Silva *et al.*, 2016), como no caso do barueiro, do cupuaçuzeiro e do pequi (Fig. 5). Contudo, ainda persistem lacunas críticas no conhecimento sobre sua biologia e manejo, aspectos fundamentais para garantir o uso sustentável desses recursos. Diante desse cenário, torna-se urgente fomentar estudos e desenvolver alternativas que permitam compreender o papel ecológico dessa diversidade na manutenção do equilíbrio dos ecossistemas, bem como avaliar os impactos decorrentes de mudanças em seu funcionamento.

Figura 5. Biomassas da Amazônia Legal com potencial para uso em biorrefinarias



Fonte: Autora.

1.5.1 Baru (*Dipteryx alata* Vog.)

O barueiro, árvore nativa do Cerrado brasileiro e pertencente à família Leguminosae, é uma espécie de grande importância ecológica e econômica. Conhecido por diversos nomes populares, como barujó, baruzeiro, coco-feijão e cumaru, esse vegetal se destaca por sua alta produtividade e taxa de sobrevivência de 96%. Seu ciclo reprodutivo é bem definido, com floração ocorrendo entre novembro e maio e frutificação de julho a outubro. Os frutos, que medem em

média 5x4 cm, amadurecem justamente no período de seca, servindo como fonte crítica de alimento para a fauna local, o que confere ao barueiro o status de espécie-chave do bioma (Almeida, Silva e Ribeiro, 1987; Sano *et al.*, 2004; Vera e Souza, 2009).

Os frutos do baru são ricos em compostos nutritivos e bioativos. A polpa, consumida tradicionalmente na forma de farinha e doces, e as amêndoas (sementes torradas), utilizadas em preparações como paçoca, pé de moleque, biscoitos e licores, são as partes mais valorizadas (Almeida, Silva e Ribeiro, 1987; Vera e Souza, 2009). As amêndoas se destacam pelo alto teor de proteína bruta (26,3%) e lipídios (33,3%), com o óleo extraído sendo composto principalmente por ácidos graxos insaturados (75,6%) (Vera e Souza, 2009). Já a casca e a polpa apresentam composição rica em amido, fibras insolúveis, açúcares, vitaminas e minerais essenciais como potássio, ferro, cálcio e fósforo (Rocha e Santiago, 2009).

A combinação entre alta disponibilidade no Cerrado e valor nutricional posiciona o baru como matéria-prima promissora para a indústria alimentícia (Alves-Santos *et al.*, 2023; Paulo *et al.*, 2023; Viana *et al.*, 2023). Além disso, sua composição química diversificada tem despertado o interesse da comunidade científica para o desenvolvimento de novos produtos e aplicações tecnológicas (Moraes *et al.*, 2018; Rambo *et al.*, 2020; Santana *et al.*, 2020), reforçando o potencial dessa espécie para aliar uso tradicional e inovação.

1.5.2 Cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*)

O cupuaçu, fruta típica da Amazônia, chama a atenção pela sua casca dura e lenhosa, além da polpa amarelada, suculenta e de sabor marcadamente ácido. Sua composição é dividida em aproximadamente 45% de casca, 35% de polpa, 18% de sementes e 2% de placenta (Nazaré, Barbosa e Viégas, 1990; Gondim *et al.*, 2001).

O cupuaçuzeiro, árvore que pode alcançar até 15 metros de altura, com copa de 6 a 8 metros de diâmetro, tem dois períodos distintos de floração: um mais curto, entre julho e agosto, durante o verão amazônico, e outro principal, no final da estação seca e início das chuvas, em outubro e novembro. Seus frutos, que pesam em média 1,5 kg, apresentam casca lisa e verde, recoberta por pelos marrons (Gondim *et al.*, 2001; Ribeiro, 2000; López, 2015).

A versatilidade do cupuaçu é uma de suas maiores riquezas, já que suas partes podem ser facilmente processadas pelas comunidades locais com tecnologias simples. A polpa, consumida in natura, é amplamente utilizada na produção de sucos, sorvetes, licores, vinhos, compotas, cremes

e doces (Nazaré, 2003; Duarte *et al.*, 2010). Já as sementes, quando processadas, resultam em achocolatados com características semelhantes às do cacau (Nazaré, Barbosa e Viégas, 1990; Lannes e Medeiros, 2003).

Além disso, a casca do cupuaçu tem ganhado destaque como matéria-prima para diversos setores. Estudos recentes demonstram seu potencial na produção de bioprodutos em biorrefinarias (Cerón, Higuita e Cardona, 2014; Mendonça *et al.*, 2019; Lisbôa *et al.*, 2021; Borges *et al.*, 2020; Marasca *et al.*, 2022), além de aplicações na indústria alimentícia (Bezerra *et al.*, 2024) e no desenvolvimento de cosméticos e fármacos (Pugliese *et al.*, 2013; Acosta-Vega *et al.*, 2023; Da Silva *et al.*, 2024; Orduz-Díaz *et al.*, 2024).

1.5.3 Pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.)

O pequi, fruto emblemático do Cerrado cujo nome deriva do tupi py-qui (*py-qui*; *py* = pele/casca e *qui* = espinho - "pele espinhenta", em referência aos espinhos do endocarpo), é produzido por uma árvore que pode atingir de oito a dez metros de altura, com floração entre setembro e março (Lorenzi, 1992; Santana e Naves, 2003). Para os povos indígenas, como os Mehinako do Xingu, o pequi possui significado cultural profundo. Prance (1990) relata que realizam um festival de um mês em homenagem aos "espíritos do pequi", visando assegurar boas colheitas.

Morfologicamente, o fruto apresenta um exocarpo verde-marrom, um mesocarpo externo de polpa branca e um mesocarpo interno (parte comestível), cuja coloração varia do amarelo-claro ao alaranjado-escuro. O endocarpo espinhoso protege a amêndoa, envolta por uma fina película marrom (Araújo, 1995). Nutricionalmente, destaca-se pelo alto teor de lipídios (27,17%), proteínas (4,04%) e β -caroteno (11,4%) (Oliveira *et al.*, 2008). A casca corresponde a 84% do peso total do fruto maduro, enquanto a polpa representa 10% e a semente, 6%. A casca, rica em carboidratos totais (50,94%), supera em teor nutricional polpas de outros frutos regionais como araticum, buriti e mangaba (Oliveira *et al.*, 2008).

Apesar da escassez de estratégias de manejo documentadas (Araújo, 1995), estudos recentes têm ampliado o potencial de aproveitamento do pequi. Além do consumo in natura, a polpa é transformada em óleo (Aquino *et al.*, 2009; Geöcze *et al.*, 2013), pasta (Arévalo-Pinedo *et al.*, 2010) e concentrado proteico (Lima, Souza e Pinto, 2020), enquanto a amêndoa é utilizada em produtos alimentícios (Rabelo *et al.*, 2008). A casca, por sua vez, é aproveitada como farelo para

alimentação animal (Geraseev *et al.*, 2011; Silva *et al.*, 2016), farinha (Campos *et al.*, 2016) e carvão (Lopes *et al.*, 2015). Na área de biorrefinaria, destaca-se na produção de bio-óleo (Cardoso, Zavarize e Vieira, 2019), biocarvão (Borba *et al.*, 2019; Melo *et al.*, 2023) e outros produtos químicos (Scapin *et al.*, 2020; Borges *et al.*, 2020), consolidando seu papel na bioeconomia.

REFERÊNCIAS

- ABANADES, S. et al. A critical review of biogas production and usage with legislations framework across the globe. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 19, 16 maio 2021.
- ACIOLY, S. et al. Levels of potentially toxic and essential elements in Tocantins River sediment: health risks at Brazil's Savanna-Amazon interface. **Scientific Reports**, v. 14, n. 1, 4 ago. 2024.
- ACOSTA-VEGA, L. et al. Optimization of the encapsulation process of Cupuassu (*Theobroma grandiflorum*) pulp by spray drying as an alternative for the valorization of Amazonian fruits. **LWT**, v. 184, p. 114994, 15 jul. 2023.
- ADENIYI, A. G. et al. Thermochemical co-conversion of biomass-plastic waste to biochar: A review. **Green Chemical Engineering**, v. 5, n. 1, mar. 2023.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). 2007. **Toxicological Profile for Arsenic (Update)**. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services. Public Health Service.
- AGUIAR, E. S. DE et al. Panorama da disposição de resíduos sólidos urbanos e sua relação com os impactos socioambientais em estados da Amazônia brasileira. **urbe. Revista Brasileira de Gestão Urbana**, v. 13, 2021.
- ALBUQUERQUE, M. M. et al. Biohydrogen Produced via Dark Fermentation: A Review. **Methane**, v. 3, n. 3, p. 500–532, 14 set. 2024.
- ALHO, C. J. R. et al. Threats to The Biodiversity of The Brazilian Pantanal Due to Land Use and Occupation. **Ambiente & Sociedade**, v. 22, 2019.
- ALIZADEH, P. et al. Torrefaction and Densification of Wood Sawdust for Bioenergy Applications. **Fuels**, v. 3, n. 1, p. 152–175, 1 mar. 2022.
- ALMEIDA, S.P., SILVA J.A., RIBEIRO J.F., **Aproveitamento alimentar de espécies nativas dos Cerrados: araticum, baru, cagaita e jatobá**. 2. Ed. Planaltina: EMBRAPA/CPAC 1991; 83
- ALVES-SANTOS, A. M. *et al.* Chemical composition and prebiotic activity of baru (*Dipteryx alata* Vog.) pulp on probiotic strains and human colonic microbiota. **Food Research International**, v. 164, p. 112366, fev. 2023.
- AQUINO, L. P. et al. Influência da secagem do pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) na qualidade do óleo extraído. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, n. 2, p. 354–357, jun. 2009.
- ARLT, S. et al. Renewable hydrogen production from hydrothermal liquefaction wastewater via aqueous phase reforming: From laboratory to pilot scale. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 103, p. 213–223, fev. 2025.

- AROLDO ARÉVALO-PINEDO et al. Processamento e estudo da estabilidade de pasta de pequi (Caryocar brasiliense), **Food Science and Technology**, v. 30, n. 3, p. 664–668, 1 set. 2010.
- ASHFAQ, M. M.; BILGIC TÜZEMEN, G.; NOOR, A. Exploiting agricultural biomass via thermochemical processes for sustainable hydrogen and bioenergy: A critical review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 84, p. 1068–1084, 25 ago. 2024.
- ASHOKKUMAR, V. et al. Recent advances in lignocellulosic biomass for biofuels and value-added bioproducts - A critical review. **Bioresource Technology**, v. 344, p. 126195, jan. 2022.
- ASSIS, E. I.N.C.; GIDUDU, B.; CHIRWA, E. M.N. Hydrothermal carbonisation of paper sludge: Effect of process conditions on hydrochar fuel characteristics and energy recycling efficiency. **Journal of cleaner production**, v. 373, p. 133775–133775, 1 nov. 2022.
- AWOGBEMI, O.; KALLON, V. Progress in agricultural waste derived biochar as adsorbents for wastewater treatment. **Applied Surface Science Advances**, v. 18, p. 100518–100518, 1 dez. 2023.
- AYUB, Y.; REN, J.; SHI, T. Exploring gasification process and technology for biomass-waste utilization: A comprehensive review on the path to sustainable energy. **Process safety and environmental protection**, v. 188, p. 1489–1501, 1 ago. 2024.
- BANERJEE, N. Biomass to Energy — an Analysis of Current Technologies, Prospects, and Challenges. **BioEnergy Research**, 17 ago. 2022.
- BARROS, C. et al. Evaluation of arsenic contamination from mining exploration in the eastern Amazon. **Boletim do Observatório Ambiental Alberto Ribeiro Lamego**, v. 17, n. 1, p. 80–94, 30 dez. 2023.
- BARSKOV, S. et al. Torrefaction of biomass: A review of production methods for biocoal from cultured and waste lignocellulosic feedstocks. **Renewable Energy**, v. 142, p. 624–642, nov. 2019.
- BASTOS LIMA, M. G.; PERSSON, U. M. Commodity-Centric Landscape Governance as a Double-Edged Sword: The Case of Soy and the Cerrado Working Group in Brazil. **Frontiers in Forests and Global Change**, v. 3, 12 mar. 2020.
- BEGUM, Y. A. et al. A Review on Waste Biomass-to-Energy: Integrated Thermochemical and Biochemical Conversion for Resource Recovery. **Environmental Science Advances**, 1 jan. 2024.
- BEZERRA, J. DE A. et al. “Cupuaçu” (Theobroma grandiflorum): A brief review on chemical and technological potential of this Amazonian fruit. **Food Chemistry Advances**, v. 5, p. 100747, 14 jun. 2024.
- BEZERRA, P. et al. The multidimensionality of energy poverty in Brazil: A historical analysis. **Energy Policy**, v. 171, p. 113268, 1 dez. 2022.

BLACH, T.; ENGELHART, M. Limitations of treating hydrothermal carbonization process water in a membrane bioreactor and a sequencing batch reactor on pilot scale. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 13, n. 1, p. 115304, fev. 2025.

BLASI, A. et al. Lignocellulosic Agricultural Waste Valorization to Obtain Valuable Products: An Overview. **Recycling**, v. 8, n. 4, p. 61, 1 ago. 2023.

BODUR, F.-G. et al. Biochemical and biohythane production from anaerobically digested water plant by hydrothermal liquefaction/gasification. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 52, p. 183–201, 2 jan. 2024.

BORBA, L. L. et al. Use of Adsorbent Biochar from Pequi (Caryocar Brasiliense) Husks for the Removal of Commercial Formulation of Glyphosate from Aqueous Media. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 62, 2019.

BORELLI, E. Economia política da água no Brasil. **Economia Brasileira em Debate: Subsídios ao Desenvolvimento**, p. 277–294, 23 out. 2018.

BORGES, M. S. et al. Evaluation of residual biomass produced in Cerrado Tocantinense as potential raw biomass for biorefinery. **Biomass Conversion and Biorefinery**, 28 jul. 2020.

BRASIL. Empresa de Pesquisa Energética (EPE). **O Compromisso do Brasil no Combate às Mudanças Climáticas: Produção e Uso de Energia**. Rio de Janeiro: EPE, jun. 2016. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/sites-pt/sala-de-imprensa/noticias/Documents/NT%20COP21%20iNDC.pdf>. Acesso em: 12 fev. 2025.

BRASIL. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. *Pesquisa Nacional por Amostra de Domicílios Contínua: 2021*. Rio de Janeiro, 2022. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br>. Acesso em: 13 fev. 2025.

BRASIL. **Lei 11.445/07**, dispõe sobre o marco legal e as diretrizes nacionais do saneamento básico. Brasília, Presidência da República, 2007. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2007/lei/111445.htm. Acesso em: 10 ago. 2022.

BRASIL. **Lei 9.433/97**, dispõe sobre o uso de recursos hídricos. Brasília, DF: Presidência da República, [1997]. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/19433.htm. Acesso em: 26 jul. 2022.

BRASIL. **Lei complementar nº 31, de 11 de outubro de 1977**. Cria o Estado de Mato Grosso do Sul e dá outras providências. Brasília, DF (1966). Available in: https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/lcp/lcp31.htm. Accessed on august 2023.

BRASIL. **Lei n. 12.305, de 2 de agosto de 2010**. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos. Brasília, DF (2010). Disponível em: https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/112305.htm.

BRASIL. **Lei nº 1.806, de 06 de janeiro de 1953**. Dispõe sobre a Amazônia Legal, define os limites e dá outras providências. Brasília, DF (1966). Available in: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/15173.htm. Accessed on august 2023.

BRASIL. **Lei nº 5.173, de 27 de outubro de 1966**. Dispõe sobre o Plano de Valorização Econômica da Amazônia e dá outras providências. Brasília, DF (1966). Available in: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/15173.htm. Accessed on august 2023.

BRASIL. **Ministério da Economia**. Comex Stat: Sistema de consultas e extração de dados do comércio exterior brasileiro, 2021. Disponível em: <https://comexstat.mdic.gov.br/pt/home>. Acesso em: 13 fev. 2025.

BRASIL. **Ministério da Saúde (MS) - SISAGUA** - Sistema de Informação de Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano. 2024. Disponível em: https://infoms.saude.gov.br/extensions/SEIDIGI_DEMAS_SISAGUA_MENU_SEMESTRAL/SEIDIGI_DEMAS_SISAGUA_MENU_SEMESTRAL.html. Acesso em: 21 fev. 2025.

BRASIL. **Resolução CONAMA 430**, de 13 de maio de 2011. Conselho Nacional de Meio Ambiente. Brasília (2011). Disponível em: http://conama.mma.gov.br/?option=com_sisconama&task=arquivo.download&id=627. Acesso em: 07 mar. 2022.

BRASIL. **Constituição (1988)**. Constituição da República Federativa do Brasil de 1988. Brasília, DF: Presidência da República. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Constituicao/Constituicao.htm.

CAI, Y. et al. Efficient removal of Cr(VI) and As(V) from an aquatic system using iron oxide supported typha biochar. **Environmental Research**, v. 225, p. 115588–115588, 1 maio 2023.

CAMPOS, M. S. et al. Prioritizing Amazon Forest conservation: Assessing potential biomass under climate change. **Global Ecology and Conservation**, v. 54, p. e03106–e03106, 23 jul. 2024.

CAMPOS, R. P. *et al.* **Elaboração e Caracterização de Farinha da Casca de Pequi**. Cadernos de Agroecologia [Volumes 1 (2006) a 12 (2017)], v. 11, n. 2, 15 dez. 2016.

CARDOSO, C.; ZAVARIZE, D. G.; GAMA, E. Transesterification of Pequi (Caryocar brasiliensis Camb.) bio-oil via heterogeneous acid catalysis: **Catalyst preparation, process optimization and kinetics**. v. 139, p. 111485–111485, 1 nov. 2019.

CARVALHO, A. et al. Arsenic Exposure and Effects in Humans: A Mini-Review in Brazil. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 76, n. 3, p. 357–365, 19 dez. 2018.

CENSIPAM - Centro Gestor e Operacional do Sistema de Proteção da Amazônia. **Ministério da Defesa**. Centro Gestor e Operacional do Sistema de Proteção da Amazônia (CENSIPAM). *Boletim Informativo Amazônia Legal*. Julho, 2024. Disponível em:

<https://www.gov.br/censipam/pt-br/central-de-conteudos/boletins/boletim-informativo-da-AM-Legal/arquivos/julho-2024-boletim-informativo-da-amazonia-legal.pdf>. Acesso em: 13 fev. 2025.

CERÓN, I. X.; HIGUITA, J. C.; CARDONA, C. A. Analysis of a biorefinery based on *Theobroma grandiflorum* (copoazu) fruit. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 5, n. 2, p. 183–194, 16 set. 2014.

CESARO, A. The valorization of the anaerobic digestate from the organic fractions of municipal solid waste: Challenges and perspectives. **Journal of Environmental Management**, v. 280, p. 111742, fev. 2021.

CGEE. Soerguimento tecnológico e econômica do extrativismo na Amazônia - Brasília, DF: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2011. 426 p.; il, 24 cm ou CD-Rom ISBN 978-85-60755-42-4. Disponível em: https://documentacao.socioambiental.org/noticias/anexo_noticia/24970_20130402_140738.pdf. Acesso em: 24 fev. 2025

CHAMUSCA, P. Public Policies for Territorial Cohesion and Sustainability in Europe: An Overview. **Sustainability**, v. 15, n. 8, p. 6890–6890, 19 abr. 2023.

CHANDRASEKHAR, K. et al. Waste based hydrogen production for circular bioeconomy: Current status and future directions. **Bioresource Technology**, v. 302, p. 122920, abr. 2020.

CHAUDHARY, G. et al. Assessment of Pretreatment Strategies for Valorization of Lignocellulosic Biomass: Path Forwarding Towards Lignocellulosic Biorefinery. **Waste and Biomass Valorization**, 17 jul. 2023.

CHE, Y. et al. Microwave applied to the thermochemical conversion of biomass: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 216, p. 115674, jul. 2025.

CHEN, C. et al. Effect of ethanol on Mulberry bark hydrothermal liquefaction and bio-oil chemical compositions. **Energy**, v. 162, p. 460–475, 7 ago. 2018.

CHEN, C.-K. et al. Specifically designed magnetic biochar from waste wood for arsenic removal. **Sustainable Environment Research**, v. 31, n. 1, 22 set. 2021.

CHENG, S. Y. et al. Incorporating biowaste into circular bioeconomy: A critical review of current trend and scaling up feasibility. **Environmental Technology & Innovation**, v. 19, p. 101034, 1 ago. 2020.

CNJ - Conselho Nacional de Justiça. **Crimes ambientais na Amazônia legal: a atuação da Justiça nas cadeias de lavagens de bens e capitais, corrupção e organização criminosa**. Brasília, DF (2024) 204 p. Disponível em: <https://bibliotecadigital.cnj.jus.br/xmlui/handle/123456789/bibliotecadigital.cnj.jus.br/xmlui/handle/123456789/824>. Acesso em: 17 fev. 2025.

COLLI, G. R.; VIEIRA, C. R.; DIANESE, J. C. Biodiversity and conservation of the Cerrado: recent advances and old challenges. **Biodiversity and Conservation**, v. 29, 14 mar. 2020.

COLPANI, D. et al. Bioenergy potential analysis of Brazil nut biomass residues through pyrolysis: Gas emission, kinetics, and thermodynamic parameters. **Cleaner Chemical Engineering**, v. 1, p. 100002, mar. 2022.

CORTRIGHT, R. D.; DAVDA, R. R.; DUMESIC, J. A. Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water. **Nature**, v. 418, n. 6901, p. 964–967, ago. 2002.

COSTA, F. C. R. et al. Arsenic in natural waters of Latin-American countries: Occurrence, risk assessment, low-cost methods, and technologies for remediation. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 184, p. 116–128, abr. 2024.

COUSINS, J. J. Justice in nature-based solutions: Research and pathways. **Ecological Economics**, v. 180, p. 106874, fev. 2021.

CRANFIELD.AC.UK. **Construction of new low-carbon hydrogen pilot plant gets underway**. [online], 2021. Available at: <https://www.cranfield.ac.uk/press/news-2021/construction-of-new-low-carbon-hydrogen-pilot-plant-gets-underway>. Acesso em: 19 abr. 2025.

CUTZ, L. et al. Hydrothermal liquefaction of *Elaeis guineensis* trunks: Lessons learned from a case study in Guatemala. **Industrial Crops and Products**, v. 206, p. 117552–117552, 1 dez. 2023.

DA SILVA, C. V. A. et al. Cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*): A Multifunctional Amazonian Fruit with Extensive Benefits. **Food Research International**, v. 192, p. 114729, set. 2024.

DAHDOUH, A. et al. Hydrothermal carbonization of two-phase olive mill waste (alperujo): Effect of aqueous phase recycling. **Biomass and Bioenergy**, v. 184, p. 107205–107205, 5 abr. 2024.

DAHMEN, N. et al. Integrated lignocellulosic value chains in a growing bioeconomy: Status quo and perspectives. **GCB Bioenergy**, 12 dez. 2018.

DANIAL, A. W.; ABDEL-BASSET, R.; ABDEL-KADER, H. A. A. Tuning photosynthetic oxygen for hydrogen evolution in synergistically integrated, sulfur deprived consortia of *Coccomyxa chodatii* and *Rhodobium gokarnense* at dim and high light. **Photosynthesis Research**, 23 nov. 2022.

DATA ZOOM AMAZÔNIA. 2023 Disponível em: <https://datazoomamazonia.com.br/>. Acesso em: 12 jan. 2025.

DE ARAUJO, F. D. A review of caryocar brasiliense (caryocaraceae)—an economically valuable species of the central brazilian cerrados. **Economic Botany**, v. 49, n. 1, p. 40–48, jan. 1995.

DE QUEIROZ, T. K. L, et al. Human Health Risk Assessment Is Associated with the Consumption of Metal-Contaminated Groundwater around the Marituba Landfill, Amazonia, Brazil. **International journal of environmental research and public health (Online)**, v. 19, n. 21, p. 13865–13865, 25 out. 2022.

DEMETEROVA, B.; FISCHER, T.; SCHMUDE, J. The Right to Not Catch Up—Transitioning European Territorial Cohesion towards Spatial Justice for Sustainability. **Sustainability**, v. 12, n. 11, p. 4797, 11 jun. 2020.

DENNY, D. M. T.; MARTINS, M. M. V.; BURNQUIST, H. L. Amazônia, do Extrativismo e Ilegalidades à Bioeconomia Circular. **Revista Tempo do Mundo**, n. 27, p. 127–164, 2021.

DETMAN, A. et al. Evaluation of acidogenesis products' effect on biogas production performed with metagenomics and isotopic approaches. **Biotechnology for Biofuels**, v. 14, n. 1, 29 maio 2021.

DEVI, A. et al. Lignocellulosic Biomass Valorization for Bioethanol Production: a Circular Bioeconomy Approach. **BioEnergy Research**, v. 15, 7 fev. 2022.

DO NASCIMENTO, T. S. R. et al. The Seasonality of Contaminants in an Urbanized Microbasin in the Brazilian Amazon. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 233, n. 10, out. 2022.

DUARTE, W. F. et al. Characterization of different fruit wines made from cacao, cupuassu, gabioba, jaboticaba and umbu. **LWT - Food Science and Technology**, v. 43, n. 10, p. 1564–1572, dez. 2010.

DUDEK, M. et al. The Cultivation of Biohydrogen-Producing *Tetraselmis subcordiformis* Microalgae as the Third Stage of Dairy Wastewater Aerobic Treatment System. **Sustainability**, v. 14, n. 19, p. 12085, 24 set. 2022.

EL KOURDI, S. et al. Valorizing argan residues into biofuels and chemicals through slow pyrolysis. **Results in Engineering**, v. 21, p. 101659, mar. 2024.

EPE. Empresa de Pesquisa Energética. **Balanco Energético Nacional – Ano Base 2023. 2024b**. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/balanco-energetico-nacional-2024>. Acesso em: 05 mar. 2025.

EPE. Empresa de Pesquisa Energética. **Sistemas Isolados: Planejamento do Atendimento aos Sistemas Isolados - Ciclo 2024 – Horizonte 2025 a 2029. 2024a**. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/planejamento-2024-para-os-sistemas-isolados-sisol->. Acesso em: 05 mar. 2025.

ESPINOZA, J.-C. et al. The new record of drought and warmth in the Amazon in 2023 related to regional and global climatic features. **Scientific Reports**, v. 14, n. 1, p. 8107, 6 abr. 2024.

EVANGELISTA, B. et al. Reactor scale study of self-heating and self-ignition of torrefied wood in contact with oxygen. **Fuel**, v. 214, p. 590–596, fev. 2018.

FAKHIMI, N. et al. Algae-Bacteria Consortia as a Strategy to Enhance H₂ Production. **Cells**, v. 9, n. 6, p. 1353, 29 maio 2020.

FALCÃO, L. et al. Improvement of endoglucanase production by *Aspergillus brasiliensis* in solid-state fermentation using cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) residue as substrate. **Journal of Applied Microbiology**, v. 132, n. 4, p. 2859–2869, 14 dez. 2021.

FERREIRA, S. J. F. et al. Impact of rapid urbanization on stream water quality in the Brazilian Amazon. **Environmental Earth Sciences**, v. 80, n. 8, abr. 2021.

FRANÇA, F. et al. Reassessing the role of cattle and pasture in Brazil's deforestation: A response to "Fire, deforestation, and livestock: When the smoke clears". **Land Use Policy**, v. 108, p. 105195, set. 2021.

FRANCO, T. S. et al. Nanocellulose obtained from residues of peach palm extraction (*Bactris gasipaes*). **Carbohydrate Polymers**, v. 218, p. 8–19, 15 ago. 2019.

FREITAS, L. C. et al. Green extraction technologies: A path to the Amazon bioeconomy development. **Trends in Food Science and Technology**, p. 104462–104462, 1 mar. 2024.

FUNAI. **Povos Isolados**. 2021. Disponível em: <https://www.gov.br/funai/pt-br/atuacao/povos-indigenas/povos-indigenas-isolados-e-de-recente-contato-2/povos-isolados-1>. Acesso em: 17 fev. 2025

GAFFRON, H.; RUBIN, J. Fermentative and Photochemical Production of Hydrogen in Algae. **Journal of General Physiology**, v. 26, n. 2, p. 219–240, 20 nov. 1942.

GAO, X. et al. Validation and application of a multiphase CFD model for hydrodynamics, temperature field and RTD simulation in a pilot-scale biomass pyrolysis vapor phase upgrading reactor. v. 388, p. 124279–124279, 1 maio 2020.

GEÓCZE, K. C. et al. Essential oils from pequi fruits from the Brazilian Cerrado ecosystem. **Food Research International**, v. 54, n. 1, p. 1–8, nov. 2013.

GERASEEV, L. C. et al. Cinética da degradação ruminal de dietas contendo farelo de casca de pequi. **Ciência Rural**, v. 41, n. 9, p. 1626–1631, set. 2011.

GHADGE, R. et al. Design and scale-up challenges in hydrothermal liquefaction process for biocrude production and its upgradation. **Energy Conversion and Management: X**, v. 14, p. 100223, 1 maio 2022.

GHOSH, P. et al. Life cycle assessment of waste-to-bioenergy processes: a review. **Bioreactors**, p. 105–122, 2020.

GIANG, T. T. et al. Improvement of hydrogen production from *Chlorella* sp. biomass by acid-thermal pretreatment. **PeerJ**, v. 7, p. e6637, 21 mar. 2019.

GOMES, D. F. et al. Ecological risk assessment for metals in sediment and waters from the Brazilian Amazon region. **Chemosphere**, v. 345, p. 140413, 1 dez. 2023.

GOMES, M., BIONDI, A., GLASS, V. A agricultura familiar e o programa nacional de biodiesel Retrato do presente, perspectivas de futuro. Repórter Brasil, São Paulo, 2010. Disponível em: https://reporterbrasil.org.br/wp-content/uploads/imported/documentos/AgriculturaFamiliar_Biodiesel2010.pdf. Acesso em: 05 abr. 2025.

GONDIM, T. M. S. et al. **Aspectos da produção de cupuaçu** - 43 p. EMBRAPA-Acre, Rio Branco, 2001. Disponível em: <https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/handle/doc/498481>. Acesso em: 22 abr. 2023.

GRANT, R. et al. An Ecohealth approach to energy justice: Evidence from Malawi's energy transition from biomass to electrification. **Energy Research & Social Science**, v. 75, p. 101875, maio 2021.

GUAYASAMIN, J. M. et al. Evolution of Amazonian biodiversity: A review. **Acta Amazonica**, v. 54, n. spe1, 1 jun. 2024.

GUNES, B. et al. Optimisation of anaerobic digestion of pot ale after thermochemical pre-treatment through Response Surface Methodology. **Biomass and Bioenergy**, v. 144, p. 105902, jan. 2021.

GUO, H. R. Age adjustment in ecological studies: using a study on arsenic ingestion and bladder cancer as an example. **BioMed Central Public Health**. 2011, 11, 820–827. doi:10.1186/1471-2458-11-820.

GUO, S. et al. Simulation and Mechanistic Exploration of the Mid to Late-Stage Hydrothermal Carbonization Process in Biomass. **Process Safety and Environmental Protection**, 1 nov. 2024.

GUPTA, J.; LEBEL, L. Editorial Access and Allocation in Earth System Governance. **International Environmental Agreements: Politics, Law and Economics**, v. 20, n. 2, p. 197–201, 24 maio 2020.

HAIDER, M. S.; CASTELLO, D.; ROSENDAHL, L. A. Two-stage catalytic hydrotreatment of highly nitrogenous biocrude from continuous hydrothermal liquefaction: A rational design of the stabilization stage. **Biomass and Bioenergy**, v. 139, p. 105658, ago. 2020.

HALDAR, D.; PURKAIT, M. K. A review on the environment-friendly emerging techniques for pretreatment of lignocellulosic biomass: Mechanistic insight and advancements. **Chemosphere**, v. 264, p. 128523, fev. 2021.

HALKOS, G. E.; GKAMPOURA, E.-C. Reviewing Usage, Potentials, and Limitations of Renewable Energy Sources. **Energies**, v. 13, n. 11, p. 2906, 5 jun. 2020.

HAMED, A. S. A. et al. Thermochemical conversion of oil palm biomass and its applications: A bibliometric exploration of global trends over two decades. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 181, p. 106568–106568, 28 maio 2024.

HAN, Z. et al. Major challenges and recent advances in characterizing biomass thermochemical reactions. **Resources Chemicals and Materials**, v. 3, n. 2, p. 146–158, 21 mar. 2024.

HANUSCH, Marek (Org.). *Equilíbrio Delicado para a Amazônia Legal Brasileira: Um Memorando Econômico*. Washington, DC: Grupo Banco Mundial, 2023. Disponível em: <https://openknowledge.worldbank.org/bitstreams/8a84a864-c236-4604-91ec-0f898da0e18c/download>. Acesso em: 10 out. 2024.

HAQ, I. et al. Advances in Valorization of Lignocellulosic Biomass towards Energy Generation. **Catalysts**, v. 11, n. 3, p. 309, 26 fev. 2021.

HAYDARY, J.; ŠUHAIJ, P.; HUSÁR, J. Waste biomass to methanol—optimisation of gasification agent to feed ratio. **Biomass Conversion and Biorefinery**, 17 abr. 2020.

HECHAVARRÍA-HERNÁNDEZ, A. et al. Spatial and seasonal variation of arsenic speciation in Pantanal soda lakes. **Chemosphere**, v. 329, p. 138672, 1 jul. 2023.

HERAS, F. et al. Energy and economic analysis of alternatives for the valorization of hydrogen rich stream produced in the aqueous phase reforming of pyrolysis bio-oil aqueous fraction. **Bioresource Technology**, v. 399, p. 130572–130572, 14 mar. 2024.

HU, Z.-Y. et al. Simultaneous recovery of nutrients and improving the biodegradability of waste algae hydrothermal liquid. **Environmental Pollution**, v. 307, p. 119556, ago. 2022.

HWANG, J.-H. et al. Renewable algal photo H₂ production without S control using acetate enriched fermenter effluents. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 2, p. 1740–1751, jan. 2021.

IARC. **Arsenic, metals, fibres, and dusts**. IARC Monogr Eval Carcinog Risks Hum. 100C:1–499. PMID:23189751, 2012. Available from: <http://publications.iarc.fr/120>.

IBGE - **Censo Demográfico 2022**. Rio de Janeiro: IBGE, 2024.

IBGE. “Geoestatísticas” revelam patrimônio ambiental da Amazônia Legal | Agência de Notícias. 2011. Disponível em: <https://agenciadenoticias.ibge.gov.br/agencia-sala-de-imprensa/2013-agencia-de-noticias/releases/14023-asi-geoestatisticas-revelam-patrimonio-ambiental-da-amazonia-legal>. Acesso em: 19 fev. 2025.

IEMA - Instituto de Energia e Meio Ambiente. **Análise dos recursos disponíveis e necessários para a universalizar o acesso à energia elétrica na Amazônia Legal**. São Paulo: Instituto de Energia e Meio Ambiente, 2023. Disponível em: https://energiaeambiente.org.br/wp-content/uploads/2023/11/IEMA_universalizacao_notatecnica_custos.pdf. Acesso em: 02 de abr. de 2024.

INAYAT, A. et al. Techno-Economical Evaluation of Bio-Oil Production via Biomass Fast Pyrolysis Process: A Review. **Frontiers in Energy Research**, v. 9, 13 jan. 2022.

INPE. **Monitoramento da floresta amazônica brasileira por satélite – Projeto Prodes**. 2020 no prelo. <https://terrabrasilis.dpi.inpe.br/>. Acesso em: 02 de abr. de 2024.

IORIS, A. A. R. Indigeneity and political economy: Class and ethnicity of the Guarani-Kaiowa. **Capital & Class**, p. 030981682095982, 21 set. 2020.

IPIALES, R. P. et al. Integration of Hydrothermal Carbonization and Anaerobic Digestion for Energy Recovery of Biomass Waste: An Overview. **Energy & Fuels**, v. 35, n. 21, p. 17032–17050, 19 ago. 2021.

IRENA. **Bioenergy**. Retrieved from International Renewable Energy Agency. 2023. Available online: <https://www.irena.org/Energy-Transition/Technology/Bioenergy-and-biofuels>. Acesso em: 13 mar. 2025.

ISA, K. M.; ABDULLAH, T. A. T.; ALI, U. F. M. Hydrogen donor solvents in liquefaction of biomass: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 81, p. 1259–1268, jan. 2018.

ISAACS, M. et al. Is Photocatalysis the Next Technology to Produce Green Hydrogen to Enable the Net Zero Emissions Goal? **Global Challenges**, p. 2200165, 16 dez. 2022.

ISLAM, M. T. et al. Recent Progress on Emerging Applications of Hydrochar. **Energies**, v. 15, n. 24, p. 9340, 9 dez. 2022.

JAHANGEER, M. et al. Biotransformation of Lignocellulosic Biomass to Value-Added Bioproducts: Insights into Bio-Saccharification Strategies and Potential Concerns. **Topics in Catalysis**, 18 abr. 2024.

JAIN, R. et al. Bio-hydrogen production through dark fermentation: an overview. **Biomass Conversion and Biorefinery**, 12 set. 2022.

JAMAL-UDDIN, A. T. et al. Hydrothermal Conversion of Waste Biomass from Greenhouses into Hydrochar for Energy, Soil Amendment, and Wastewater Treatment Applications. **Energies**, v. 15, n. 10, p. 3663–3663, 17 maio 2022.

JAMIL, F. et al. Green hydrogen production through a facile aqueous-phase reforming technique from waste biomass: A comprehensive review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 96, p. 126–146, dez. 2024b.

JAMIL, F. et al. Valorization of Waste Biomass to Biofuels for Power Production and Transportation in Optimized Way: A Comprehensive Review. **Advanced Energy and Sustainability Research**, 5 jul. 2024a.

JENKINS, K. Setting energy justice apart from the crowd: Lessons from environmental and climate justice. **Energy Research & Social Science**, v. 39, p. 117–121, maio 2018.

JIMÉNEZ-LLANOS, J. et al. Sustainable biohydrogen production by *Chlorella* sp. microalgae: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 15, p. 8310–8328, mar. 2020.

JOSHI, N. C. et al. A concise review on waste biomass valorization through thermochemical conversion. **Current research in microbial sciences**, p. 100237–100237, 1 abr. 2024.

JUSTICIA, J. et al. Valorization to hydrogen of bio-oil aqueous fractions from lignocellulosic biomass pyrolysis by aqueous phase reforming over Pt/C catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 477, p. 146860, dez. 2023.

KANIAPAN, S. et al. The Utilisation of Palm Oil and Oil Palm Residues and the Related Challenges as a Sustainable Alternative in Biofuel, Bioenergy, and Transportation Sector: A Review. **Sustainability**, v. 13, n. 6, p. 3110, 12 mar. 2021.

KANIAPAN, S. et al. The Utilisation of Palm Oil and Oil Palm Residues and the Related Challenges as a Sustainable Alternative in Biofuel, Bioenergy, and Transportation Sector: A Review. **Sustainability**, v. 13, n. 6, p. 3110, 12 mar. 2021.

KARMEE, S. K.; KUMARI, G.; SONI, B. Pilot scale oxidative fast pyrolysis of sawdust in a fluidized bed reactor: A biorefinery approach. **Bioresource Technology**, v. 318, p. 124071, dez. 2020.

KASAP, H. et al. Photoreforming of Lignocellulose into H₂ Using Nanoengineered Carbon Nitride under Benign Conditions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 140, n. 37, p. 11604–11607, 28 ago. 2018.

KAWAI, T.; SAKATA, T. Conversion of carbohydrate into hydrogen fuel by a photocatalytic process. **Nature**, v. 286, n. 5772, p. 474–476, jul. 1980.

KAWAI, T.; SAKATA, T. Photocatalytic Hydrogen Production from Water by the Decomposition of Poly-Vinylchloride, Protein, Algae, Dead Insects, and Excrement. **Chemistry Letters**, v. 10, n. 1, p. 81–84, 5 jan. 1981.

KAWA-RYGIELSKA, J.; PIETRZAK, W.; LENNARTSSON, P. R. High-Efficiency Conversion of Bread Residues to Ethanol and Edible Biomass Using Filamentous Fungi at High Solids Loading: A Biorefinery Approach. **Applied Sciences**, v. 12, n. 13, p. 6405, 23 jun. 2022.

KHOSRAVITABAR, F. Microalgal biohydrogen photoproduction: scaling up challenges and the ways forward. **Journal of Applied Phycology**, v. 32, n. 1, p. 277–289, 13 set. 2019.

KIM, S. et al. Energy-efficient thermal waste treatment process with no CO₂ emission: A case study of waste tea bag. **Energy**, v. 241, p. 122876, fev. 2022.

KLINK, C. A.; MACHADO, R. B. A conservação do Cerrado brasileiro. **Megadiversidade**, v. 1, n. 1, p. 147–155, jul. 2005. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/228342037_A_conservacao_do_Cerrado_brasileiro. Acesso em: 04 jul. 2023.

KOSOUROV, S. et al. A new approach for sustained and efficient H₂ photoproduction by *Chlamydomonas reinhardtii*. **Energy & Environmental Science**, v. 11, n. 6, p. 1431–1436, 13 jun. 2018.

KRUSE, A.; DAHMEN, N. Water – A magic solvent for biomass conversion. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 96, p. 36–45, 1 jan. 2015.

KUMAR, M. et al. Production of Green Hydrogen through Photocatalysis. **ACS symposium series**, p. 1–24, 15 maio 2024.

KUMAR, V. et al. Hydrothermal liquefaction of municipal wastewater sludge and nutrient recovery from the aqueous phase. **Biofuels**, p. 1–6, 16 jan. 2021.

LANGONE, M. et al. Evaluation of the aerobic biodegradability of process water produced by hydrothermal carbonization and inhibition effects on the heterotrophic biomass of an activated sludge system. **Journal of Environmental Management**, v. 299, p. 113561, dez. 2021.

LANNES, S. C. DA S.; MEDEIROS, M. L. Processamento de achocolatado de cupuaçu por spray-dryer. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 39, n. 1, p. 115–123, mar. 2003.

LAZARO, L. L. B.; SOARES, R. S. The energy quadrilemma challenges - Insights from the decentralized energy transition in Brazil. **Energy research & social science**, v. 113, p. 103533–103533, 1 jul. 2024.

LEAL, J. et al. Thinking about Alternatives to Açaí Waste in Amazonia Communities. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 1 jan. 2025.

LEDUCHOWICZ-MUNICIO, A. et al. What are the key strategies for a successful and fair energy transition for all? Multi-criteria assessment of isolated case studies in São Paulo. **Environmental Innovation and Societal Transitions**, v. 50, p. 100813, mar. 2024.

LEE, J. et al. Bioenergy generation from thermochemical conversion of lignocellulosic biomass-based integrated renewable energy systems. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 178, p. 113240, maio 2023.

LEE, N. et al. Thermochemical conversion of mulching film waste via pyrolysis with the addition of cattle excreta. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 6, p. 106362–106362, 1 dez. 2021.

LENG, L. et al. An overview on engineering the surface area and porosity of biochar. **Science of The Total Environment**, v. 763, p. 144204, abr. 2021.

LENG, L. et al. Nitrogen in bio-oil produced from hydrothermal liquefaction of biomass: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 401, p. 126030, dez. 2020.

LENG, S.; SHAHZAD BARGHI; XU, C. A short review on green H₂ production by aqueous phase reforming of biomass derivatives. **npj Materials Sustainability**, v. 2, n. 1, 2 jul. 2024.

LEWANDOWSKI, I.; FAALJ, A. P. C. Steps towards the development of a certification system for sustainable bio-energy trade. **Biomass and Bioenergy**, v. 30, n. 2, p. 83–104, 1 fev. 2006.

LI, M. et al. A Review on Green Hydrogen Production by Aqueous Phase Reforming of Lignocellulose and Derivatives. **Catalysts**, v. 15, n. 3, p. 280, 17 mar. 2025.

LI, X. et al. Ultra-low CO selectivity in aqueous-phase reforming of methanol using Pt/Fe₅C₂@C catalyst with strong metal-support interaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 98, p. 563–575, 11 dez. 2024.

LI, Y. et al. A critical review of the production and advanced utilization of biochar via selective pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 312, p. 123614, set. 2020.

LIM, J. W. et al. The microbiome driving anaerobic digestion and microbial analysis. **Advances in Bioenergy**, v. 5, p. 1–61, 2020.

LIMA, J. R.; SOUZA, A. C. R. de; PINTO, C. O. **Obtenção de concentrado proteico da amêndoa de pequi**. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, Rio de Janeiro, n. 34, p. 5-14, jul. 2020. Disponível em: <http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/handle/doc/1125099>. Acesso em: 12. jan. 2023.

LIN, H.-J. et al. Arsenic levels in drinking water and mortality of liver cancer in Taiwan. **Journal of Hazardous Materials**, v. 262, p. 1132–1138, 4 jan. 2013.

LISBÔA, F. M. et al. Characterization of biochar produced from shell of *Theobroma grandiflorum*. **International Journal of Development Research**, v. 11, n. 10, p. 50969-50993, out. 2021.

LOPES, T. J. et al. Obtenção de Carvão Adsorvente Oriundo da Casca de Pequi (*Caryocar Brasiliense*) e sua Aplicação no Tratamento de Efluentes da Indústria Têxtil Através do Processo de Adsorção. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, Santa Maria, v. 19, n. 2, p. 1482-1492, maio-ago. 2015.

LÓPEZ, P. A. B. Avaliação da cadeia produtiva do cupuaçu (*Theobroma Grandiflorum* (Willd. ex Spreng.) chum.) nos municípios de Itacoatiara, Presidente Figueiredo e Manaus. **Dissertação de Mestrado**. 99 f. INPA, Agricultura no Trópico Úmido – ATU, Manaus, Amazonas, 2015. Disponível em: <https://repositorio.inpa.gov.br/handle/1/5292>. Acesso em: 22 abr. 2023.

LORENZI, H. **Árvores brasileiras: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas nativas do Brasil**. Nova Odessa:Plantarum, 1992, 384p.

LOSEKANN, L.; HALLACK, M. Novas energias renováveis no Brasil: desafios e oportunidades. In: DE NEGRI, J. A. (org.); ARAÚJO, B. C. P. O. de (org.); BACELETTE, R. (org.). **Desafios da nação : artigos de apoio, volume 2**. Brasília, 2018. p. 631-655. Disponível em: <https://repositorio.ipea.gov.br/handle/11058/8446>. Acesso em: 21 fev. 2025.

MAHALAXMI, S. et al. Environmental remediation of malachite green dye from water using hydrothermally carbonized agro-waste biomass: mechanisms and optimization. **International Journal of Environmental Science and Technology**, 13 jan. 2025.

MAPBIOMAS. **Projeto de Mapeamento Anual da Cobertura e Uso do Solo do Brasil**. 2023, no prelo. <https://mapbiomas.org/>.

MARASCA, N. et al. Analysis of the potential of cupuaçu husks (*Theobroma grandiflorum*) as raw material for the synthesis of bioproducts and energy generation. **Food Science and Technology**, v. 42, 1 jan. 2022.

MARQUES, P. R. et al. É possível conciliar transição ecológica com redução das desigualdades? o impacto de um plano de recuperação verde para a Amazônia Legal sobre o mercado de trabalho. 2022, **Anais**. Fortaleza: ANPEC, 2022. Disponível em: https://www.anpec.org.br/encontro/2022/submissao/files_I/i10-b30ee79f6f83061866f58962aa88db40.pdf. Acesso em: 3 abr. 2025.

MASWANNA, T.; LINDBLAD, P.; MANEERUTTANARUNGROJ, C. Improved biohydrogen production by immobilized cells of the green alga *Tetraspora* sp. CU2551 incubated under aerobic condition. **Journal of Applied Phycology**, v. 32, n. 5, p. 2937–2945, 25 jun. 2020.

MAYER, A. et al. Is hydropower worth it? Exploring amazonian resettlement, human development and environmental costs with the Belo Monte project in Brazil. **Energy Research & Social Science**, v. 78, p. 102129, ago. 2021.

MAYER, A. Social support for de-carbonizing the energy system: The role of expressive partisanship. **Environmental Science & Policy**, v. 109, p. 83–94, 1 jul. 2020.

MAZHKKOO, S. et al. Process intensification in hydrothermal liquefaction of biomass: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 13, n. 2, p. 115722, 7 fev. 2025.

MCCAULEY, D.; HEFFRON, R. Just transition: Integrating climate, Energy and Environmental Justice. **Energy Policy**, v. 119, p. 1–7, ago. 2018.

MCTI. Centro Nacional de Monitoramento e Alertas de Desastres Naturais (CEMADEN). **Boletim de Monitoramento de Secas e Impactos no Brasil – Boletim Julho 2024**. Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações (MCTI), 2024. Disponível em: https://www.gov.br/cemaden/pt-br/assuntos/monitoramento/monitoramento-de-seca-para-o-brasil/monitoramento-de-secas-e-impactos-no-brasil-2013-julho-2024/Boletim_secas_072024.docx.pdf. Acesso em: 18 fev. 2024.

MEEGODA, J. et al. A Review of the Processes, Parameters, and Optimization of Anaerobic Digestion. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 15, n. 10, p. 2224, 11 out. 2018.

MELO, L. A. et al. Using Activated Biochar from *Caryocar brasiliense* Pequi Almonds for Removing Methylene Blue Dye in an Aqueous Solution. **Water**, v. 15, n. 22, p. 4006–4006, 17 nov. 2023.

MENDONÇA, M. de S. et al. Açai seed biochar improves soil quality and black pepper seedling development in the Amazon region. **Journal of Environmental Management**, v. 367, p. 121752–121752, 1 set. 2024.

MENDONÇA, I. M. et al. Application of calcined waste cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) seeds as a low-cost solid catalyst in soybean oil ethanolysis: Statistical optimization. v. 200, p. 112095–112095, 1 nov. 2019.

MERYEMOGLU, B.; IRMAK, S.; HASANOGLU, A. Production of activated carbon materials from kenaf biomass to be used as catalyst support in aqueous-phase reforming process. **Fuel Processing Technology**, v. 151, p. 59–63, out. 2016.

MEYER, C. M. C. et al. Hotspots of geogenic arsenic and manganese contamination in groundwater of the floodplains in lowland Amazonia (South America). **Science of The Total Environment**, v. 860, p. 160407–160407, 1 fev. 2023.

MISHRA, P. et al. Outlook of fermentative hydrogen production techniques: An overview of dark, photo and integrated dark-photo fermentative approach to biomass. **Energy Strategy Reviews**, v. 24, p. 27–37, abr. 2019.

MISHRA, R. K. et al. Hydrothermal liquefaction of biomass for bio-crude production: A review on feedstocks, chemical compositions, operating parameters, reaction kinetics, techno-economic study, and life cycle assessment. **Fuel**, v. 316, p. 123377, maio 2022.

MIYAWAKI, N. et al. Effect of wood biomass components on self-heating. **Bioresources and Bioprocessing**, v. 8, n. 1, 27 fev. 2021.

MME (2016). **Política Nacional de Biocombustíveis**. Renovabio. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/web/guest/secretarias/petroleo-gasnatural-e-combustiveis-renovaveis/programas/renovabio/principal>

MONTIEL-BOHÓRQUEZ, N. D.; PÉREZ, J. F. Energy valorization strategies of fallen leaves and woody biomass in a based downdraft gasification-engine power plant. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, v. 49, p. 101749, 13 nov. 2021.

MORAES, C. et al. Development of lamellar gel phase emulsion containing baru oil (*Dipteryx alata* Vog.) as a prospective delivery system for cutaneous application. **Asian journal of pharmaceutical sciences**, v. 13, n. 2, p. 183–190, 1 mar. 2018.

MORENO-PÉREZ, O. M.; MARCOSSI, G. P. C.; ORTIZ-MIRANDA, D. Taking stock of the evolution of the biodiesel industry in Brazil: Business concentration and structural traits. **Energy Policy**, v. 110, p. 525–533, nov. 2017.

MORET, A. S.; NOGUEIRA, M. J. Impactos dos Projetos de Infraestrutura na Amazônia Brasileira: Um Território em Transformação. **Revista Sapiência: sociedade, saberes e práticas educacionais (2238-3565)**, v. 9, n. 2, p. 18–41, 2020. Disponível em: <https://www.revista.ueg.br/index.php/sapiencia/article/view/10100>. Acesso em: 21 fev. 2025.

MOSAFERI, M. et al. Prevalence of skin lesions and exposure to arsenic in drinking water in Iran. **Science of The Total Environment**, v. 390, n. 1, p. 69–76, fev. 2008.

MUJTABA, M. et al. Lignocellulosic biomass from agricultural waste to the circular economy: a review with focus on biofuels, biocomposites and bioplastics. **Journal of Cleaner Production**, v. 402, p. 136815, maio 2023.

MUSTAPHA, S. I. et al. Biomass conversion for sustainable hydrogen generation: A comprehensive review. **Fuel Processing Technology**, v. 272, p. 108210–108210, 24 mar. 2025.

NAGARAJAN, D.; CHANG, J.-S.; LEE, D.-J. Pretreatment of microalgal biomass for efficient biohydrogen production – Recent insights and future perspectives. **Bioresource Technology**, v. 302, p. 122871, abr. 2020.

NALLASIVAM, J.; PRASHANTH, P. F.; VINU, R. Hydrothermal liquefaction of biomass for the generation of value-added products. **Elsevier eBooks**, p. 65–107, 1 jan. 2022.

NANDURI, A.; KULKARNI, S. S.; MILLS, P. L. Experimental techniques to gain mechanistic insight into fast pyrolysis of lignocellulosic biomass: A state-of-the-art review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 148, p. 111262, set. 2021.

NASCIMENTO, R. C. DO et al. A Systematic Review of Heterogeneous Catalysis Applied to the Treatment of Pharmaceutical Wastewater: Operational Conditions and Statistical Analysis. **Photochem**, v. 4, n. 3, p. 285–301, 29 jun. 2024.

NASCIMENTO, T. S. R. DO et al. The Seasonality of Contaminants in an Urbanized Microbasin in the Brazilian Amazon. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 233, n. 10, out. 2022.

NAZARE, R. F. R. de. **Preparo de produtos derivados do cupuaçu**. EMBRAPA – Amazônia Oriental. Belém, Pará, 2003. Disponível em: <http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/handle/doc/403772>. Acesso em: 22 abr. 2023.

NAZARE, R. F. R. de; BARBOSA, W. C.; VIEGAS, R. M. F. Processamento das sementes de cupuaçu para a obtenção de cupulate – 37 p. EMBRAPA-CPATU, Belém, Pará, 1990. Disponível em: <http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/handle/doc/381906>. Acesso em: 22 abr. 2023.

NGUYỄN, T. T. et al. Valorization of agriculture waste biomass as biochar: As first-rate biosorbent for remediation of contaminated soil. **Chemosphere**, v. 307, p. 135834–135834, 1 nov. 2022.

NING, P. et al. Recent advances in the valorization of plant biomass. **Biotechnology for Biofuels**, v. 14, p. 102, 23 abr. 2021.

NIU, Y.; TAN, H.; HUI, S. Ash-related issues during biomass combustion: Alkali-induced slagging, silicate melt-induced slagging (ash fusion), agglomeration, corrosion, ash utilization, and related countermeasures. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 52, p. 1–61, fev. 2016.

NOSAKA, Y.; NOSAKA, A. Y. Generation and Detection of Reactive Oxygen Species in Photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 117, n. 17, p. 11302–11336, 4 ago. 2017.

OCDE, 2015 - OECD - **Governança dos Recursos Hídricos no Brasil**, OECD Publishing (2015). Paris. Doi: <http://dx.doi.org/10.1787/9789264238169-pt>.

OJO, A. O. An Overview of Lignocellulose and Its Biotechnological Importance in High-Value Product Production. **Fermentation**, v. 9, n. 11, p. 990, 1 nov. 2023.

OLIVEIRA, A. S. et al. Enhanced H₂ production in the aqueous-phase reforming of maltose by feedstock pre-hydrogenation. **Applied Catalysis B Environment and Energy**, v. 281, p. 119469–119469, 1 fev. 2021.

OLIVEIRA, A. S. et al. Integration of hydrothermal carbonization and aqueous phase reforming for energy recovery from sewage sludge. **Chemical Engineering Journal**, v. 442, p. 136301–136301, 1 ago. 2022.

OLIVEIRA, M. E. B. et al. **Aspectos Agronômicos e de Qualidade do Pequi**. Embrapa, 113, 33, 2018. Disponível em: <https://www.embrapa.br/en/busca-de-publicacoes/-/publicacao/426706/aspectos-agronomicos-e-de-qualidade-do-pequi>. Acesso em: 24 abr. 2023.

OMS - Organização Mundial da Saúde. 2011. **Arsenic in Drinking-water**. OMS. 24 p. Disponível em: http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/arsenic.pdf. Acesso em: 20 abr. 2022.

ONG, H. C. et al. Variation of lignocellulosic biomass structure from torrefaction: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 152, p. 111698, 1 dez. 2021.

ONU - Organização das Nações Unidas. **Resolução da Assembleia Geral da ONU sobre o Direito Humano à Água e ao Saneamento**, 2015. Disponível em: A/RES/64/292. www.un.org/ga/search/view_doc.asp?symbol=A/RES/64/292. Acesso em: jan, 2025.

ONU - Organização das Nações Unidas. **Transformando nosso mundo: a agenda 2030 para o desenvolvimento sustentável**. 2015. Disponível em: <https://brasil.un.org/pt-br/91863-agenda-2030-para-o-desenvolvimento-sustentavel>. Acesso em: jan. 2021.

ORDUZ-DÍAZ, L. L. et al. Effect of Fermentation and Extraction Techniques on the Physicochemical Composition of Copoazú Butter (*Theobroma grandiflorum*) as an Ingredient for the Cosmetic Industry. **Cosmetics**, v. 11, n. 3, p. 77–77, 8 maio 2024.

OTAMENDI-IRIZAR, I. et al. How can local energy communities promote sustainable development in European cities? **Energy Research & Social Science**, v. 84, p. 102363, fev. 2022.

PADHYE, L. P. et al. Hydrochar: A Promising Step Towards Achieving a Circular Economy and Sustainable Development Goals. **Frontiers in Chemical Engineering**, v. 4, 7 abr. 2022.

PALMEIRA, S. M. et al. Chemopreventive effects of pequi oil (*Caryocar brasiliense* Camb.) on preneoplastic lesions in a mouse model of hepatocarcinogenesis. **European Journal of Cancer Prevention**, v. 25, n. 4, p. 299–305, 1 jul. 2016.

PARAKH, S. K. et al. From Microalgae to Bioenergy: Recent Advances in Biochemical Conversion Processes. **Fermentation**, v. 9, n. 6, p. 529, 1 jun. 2023.

PARAMESH, K.; CHANDRASEKHAR, T. Improvement of photobiological hydrogen production in *Chlorococcum minutum* using various oxygen scavengers. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 13, p. 7641–7646, mar. 2020.

PARK, J. Y. et al. Production of bio-oil from fast pyrolysis of biomass using a pilot-scale circulating fluidized bed reactor and its characterization. **Journal of Environmental Management**, v. 234, p. 138–144, mar. 2019.

PATEL, M. R.; PANWAR, N. L. Biochar from Agricultural Crop Residues: Environmental, Production, and Life Cycle Assessment Overview. **Resources, Conservation & Recycling Advances**, v. 19, p. 200173–200173, 1 jul. 2023.

PATTNAIK, F. et al. A review of thermocatalytic conversion of biogenic wastes into crude biofuels and biochemical precursors. **Fuel**, v. 320, p. 123857–123857, 21 mar. 2022. PAULO, L. et al. Baru Seed Extracted Oil (*Dipteryx alata* Vog.): Chemical Composition and Thermal and Oxidative Stability. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2023.

PENDRILL, F. et al. Deforestation displaced: trade in forest-risk commodities and the prospects for a global forest transition. **Environmental Research Letters**, v. 14, n. 5, p. 055003, 1 maio 2019.

PERIYASAMY, S. et al. Recent advances in consolidated bioprocessing for conversion of lignocellulosic biomass into bioethanol – A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 453, p. 139783, fev. 2023.

PETROVIĆ, J. et al. Hydrothermal Carbonization of Waste Biomass: A Review of Hydrochar Preparation and Environmental Application. **Processes**, v. 12, n. 1, p. 207–207, 18 jan. 2024.

PHANDUANG, O. et al. Improvement in energy recovery from *Chlorella* sp. biomass by integrated dark-photo biohydrogen production and dark fermentation-anaerobic digestion processes. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 43, p. 23899–23911, set. 2019.

PHUANG, Y. W. et al. Wet torrefaction pre-treatment of yard waste to improve the fuel properties. **Materials Science for Energy Technologies**, v. 4, p. 211–223, 29 jun. 2021.

PIMCHUAI, A.; DUTTA, A.; BASU, P. Torrefaction of Agriculture Residue To Enhance Combustible Properties. **Energy & Fuels**, v. 24, n. 9, p. 4638–4645, 15 fev. 2010.

PIRES, P. S. et al. Socioeconomic analysis of bioproducts derived from babassu nut breakers pyrolysis in legal amazonia communities. **Food Science and Technology**, v. 43, 2023.

POVEDA-GIRALDO, J. A.; CARDONA ALZATE, C. A. Valorization of lignocellulosic platform products based on biorefinery schemes through sequential pretreatments. **Biomass Conversion and Biorefinery**, 9 jan. 2024.

- PRANCE, G.T. The genus *Caryocar* L. (Caryocaraceae): an underexploited tropical resource. **Advances in Economic Botany**, v. 8, p.177-188, 1990.
- PUGA, A. V. Photocatalytic production of hydrogen from biomass-derived feedstocks. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 315, p. 1–66, 15 maio 2016.
- PUGLIESE, A. G. et al. Flavonoids, Proanthocyanidins, Vitamin C, and Antioxidant Activity of *Theobroma grandiflorum* (Cupuassu) Pulp and Seeds. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 61, n. 11, p. 2720–2728, 6 mar. 2013.
- RABELO, A. M. et al. Extration, drying, and toasting of the pequi almond (*Caryocar brasiliense* Camb.). **Ciênc. Tecnol. Aliment**, v. 28, n. 4, p. 868–871, 2008.
- RAMBO, M. et al. Sustainability of Biorefinery Processes Based on Baru Biomass Waste. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2020.
- RANJBARI, M. et al. Biomass and organic waste potentials towards implementing circular bioeconomy platforms: A systematic bibliometric analysis. **Fuel**, v. 318, p. 123585, jun. 2022.
- RAO, S. et al. Investigation on Forestry Wood Wastes: Pyrolysis and Thermal Characteristics of *Ficus religiosa* for Energy Recovery System. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2022, p. 1–9, 14 abr. 2022.
- RASAQ, W. A. et al. Food Waste Recycling to Yarrowia Biomass Due to Combined Hydrothermal Carbonization and Biological Treatment. **Journal of cleaner production**, p. 142385–142385, 1 abr. 2024.
- RAVICHANDRAN, S. R. et al. A review on hydrothermal liquefaction of algal biomass on process parameters, purification and applications. **Fuel**, v. 313, p. 122679, abr. 2022.
- REZENDE, T. T. G. DE et al. Technical and economic potential for hydrogen production from biomass residue gasification in the state of Minas Gerais in Brazil. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 101, p. 358–378, 31 dez. 2024.
- RIBEIRO, G. D. **A cultura do cupuaçuzeiro em Rondônia**- 2º Ed. 43 p. EMBRAPA-CPAF Rondônia, 2000. Disponível em: <https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/handle/doc/901896>. Acesso em: 22 abr. 2023.
- RITZEL, G. S. O direito ao saneamento básico na Constituição Federal de 1988: uma análise sobre as garantias constitucionais compatíveis com essa proteção. **Revista Brasileira de Direito Social**, 5(2), 33–47, 2023. Disponível em: <https://rbds.ieprev.com.br/rbds/article/view/177>. Acesso em: 12 fev. 2025.
- RIVA, L. et al. Considerations on factors affecting biochar densification behavior based on a multiparameter model. **Energy**, v. 221, p. 119893–119893, 1 abr. 2021.
- ROCHA, L. S.; SANTIAGO, R. DE A. C. Implicações nutricionais e sensoriais da polpa e casca de baru (*Dipterix Alata* vog.) na elaboração de pães. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, n. 4, p. 820–825, dez. 2009.

- ROMANÍ, A. et al. Valorization of lignocellulosic-based wastes. In: [s.l.] Elsevier, 2020. p. 383–410.
- ROSMINI, C. et al. Unveiling the synergistic effects of pH and Sn content for tuning the catalytic performance of NiO/NixSny intermetallic compounds dispersed on Ce-Zr mixed oxides in the aqueous phase reforming of ethylene glycol. **Applied Catalysis B: Environment and Energy**, v. 350, p. 123904, ago. 2024.
- SAENG SURIWONG, R. et al. Conversion of tobacco processing waste to biocrude oil via hydrothermal liquefaction in a multiple batch reactor. **Clean Technologies and Environmental Policy**, 11 jun. 2021.
- SALTNES, J.D., BARROS-PLATIAU, A. F., SØNDERGAARD, N. The relevance of the brazilian amazon for the relationship between Brazil and the European Union. **Nomos: Revista do Programa de Pós-Graduação em Direito da UFC**, [online] 43(2), pp.45–68, 2023. Disponível em: <http://periodicos.ufc.br/nomos/article/view/83275>. Acesso em: 12 fev. 2025.
- SANO, S. M., RIBEIRO, J. F., BRITO, M. A. **Baru: biologia e uso**. Planaltina, DF: Embrapa Cerrados, 2004. 51p.
- SANT'ANNA, F. M., BORTOLETTO, P. H. C., DONDA, A. C. Just energy transition in Amazonia and the hydropower plants. n. 32, p. 167–202, 26 mar. 2024.
- SANTANA JUNIOR, C. C. et al. Avaliação de Diferentes Pré-Tratamentos Químicos em Biomassas de Baru para Obtenção de Bioprodutos. **DESAFIOS - Revista Interdisciplinar da Universidade Federal do Tocantins**, v. 7, n. 1, p. 27–35, 23 mar. 2020.
- SANTANA, J. G.; NAVES, R. V. Caracterização de Ambientes de Cerrado com Alta Densidade de Pequizeiros (*Caryocar brasiliense* Camb.) na Região Sudeste do Estado de Goiás. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, Goiânia, v. 33, n. 1, p. 1-10, 2003.
- SANTOS, R. G. DOS; ALENCAR, A. C. Biomass-derived syngas production via gasification process and its catalytic conversion into fuels by Fischer Tropsch synthesis: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, ago. 2019.
- SEGRS, B. et al. Lignocellulosic biomass valorisation: a review of feedstocks, processes and potential value chains and their implications for the decision-making process. **RSC Sustainability**, v. 2, n. 12, p. 3730–3749, 2024.
- SHAH, A. A. et al. The Role of Catalysts in Biomass Hydrothermal Liquefaction and Biocrude Upgrading. **Processes**, v. 10, n. 2, p. 207, 21 jan. 2022.
- SHAHABUDDIN, M. et al. A review on the production of renewable aviation fuels from the gasification of biomass and residual wastes. **Bioresource Technology**, v. 312, p. 123596, set. 2020.

- SHAN, G. et al. Effect of aqueous phase from hydrothermal carbonization of sewage sludge on heavy metals and heavy metal resistance genes during chicken manure composting. **Journal of Hazardous Materials**, v. 471, p. 134398, jun. 2024.
- SIDANA, A.; YADAV, S. K. Recent developments in lignocellulosic biomass pretreatment with a focus on eco-friendly, non-conventional methods. **Journal of Cleaner Production**, v. 335, p. 130286, fev. 2022.
- SILVA JÚNIOR, E. C. et al. Natural variation of arsenic fractions in soils of the Brazilian Amazon. **Science of The Total Environment**, v. 687, p. 1219–1231, 15 out. 2019.
- SILVA, D. W. et al. Extrativismo e desenvolvimento no contexto da Amazônia brasileira. **Desenvolvimento e Meio Ambiente**, v. 38, 31 ago. 2016.
- SILVA, M. S. A. et al. Biochar from Caryocar brasiliense as a soil conditioner for common bean plants. **Ciência Rural**, v. 52, n. 7, 2022.
- SINGH, B. et al. Editorial: Emerging Feedstocks & Clean Technologies for Lignocellulosic Biofuel. **Frontiers in Energy Research**, v. 10, 26 maio 2022.
- SINGH, B.; SZAMOSI, Z.; SIMÉNFI, Z. Impact of mixing intensity and duration on biogas production in an anaerobic digester: a review. **Critical Reviews in Biotechnology**, v. 40, n. 4, p. 508–521, 30 mar. 2020.
- SINGHVI, M. S.; GOKHALE, D. V. Lignocellulosic biomass: Hurdles and challenges in its valorization. **Applied Microbiology and Biotechnology**, 9 nov. 2019.
- SINIR. **Relatório Nacional de Gestão de Resíduos Sólidos**. Sistema Nacional de Informações sobre a Gestão de Resíduos Sólidos. Ministério do Meio Ambiente. Brasília, DF. 2019. Disponível em: <https://sinir.gov.br/relatorios/nacional/>. Acesso em: 25 fev. 2025.
- SIQUEIRA, J. A. M. et al. Environmental health of water bodies from a Brazilian Amazon Metropolis based on a conventional and metagenomic approach. **Journal of Applied Microbiology**, v. 135, n. 5, 16 abr. 2024.
- SIRAWATTANAMONGKOL, T.; MASWANNA, T.; MANEERUTTANARUNGROJ, C. A newly isolated green alga *Chlorella* sp. KLSc59: potential for biohydrogen production. **Journal of Applied Phycology**, v. 32, n. 5, p. 2927–2936, 3 jun. 2020.
- SOLARTE-TORO, J. C. et al. Thermochemical processing of woody biomass: A review focused on energy-driven applications and catalytic upgrading. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 136, p. 110376, fev. 2021.
- SONI, B.; KARMEE, S. K. Towards a continuous pilot scale pyrolysis based biorefinery for production of biooil and biochar from sawdust. **Fuel**, v. 271, p. 117570, jul. 2020.
- SOUZA NETO, H. F. DE et al. Environmental and human health risks of arsenic in gold mining areas in the eastern Amazon. **Environmental Pollution**, v. 265, p. 114969, out. 2020.

SOVACOOOL, B. K. **Who Are the Victims of Low-Carbon Transitions? Towards a Political Ecology of Climate Change Mitigation**. Disponível em: <https://ssrn.com/abstract=3788244>. Acesso em: 25 set. 2023.

SPELTINI, A. et al. Sunlight-promoted photocatalytic hydrogen gas evolution from water-suspended cellulose: a systematic study. **Photochemical & Photobiological Sciences**, v. 13, n. 10, p. 1410–1419, 17 set. 2014.

STEG, L.; SHWOM, R.; DIETZ, T. What Drives Energy Consumers?: Engaging People in a Sustainable Energy Transition. **IEEE Power and Energy Magazine**, v. 16, n. 1, p. 20–28, jan. 2018.

SULIS, D. B. et al. Advances in lignocellulosic feedstocks for bioenergy and bioproducts. **Nature Communications**, v. 16, n. 1, 1 fev. 2025.

SUNG, Y. J. et al. Microalgae-derived hydrogen production towards low carbon emissions via large-scale outdoor systems. **Bioresource technology**, v. 364, p. 128134–128134, 1 nov. 2022.

TIAN, Z. et al. Advances in hydrogen production by aqueous phase reforming of biomass oxygenated derivatives. **Fuel**, v. 357, p. 129691, fev. 2024.

TITIRICI, M.-M.; THOMAS, A.; ANTONIETTI, M. Back in the black: hydrothermal carbonization of plant material as an efficient chemical process to treat the CO₂ problem? **New Journal of Chemistry**, v. 31, n. 6, p. 787–789, 8 jun. 2007.

TOMASELLI, M. F. et al. The problematic old roots of the new green economy narrative: how far can it take us in re-imagining sustainability in forestry? **International Forestry Review**, v. 19, n. 1, p. 139–151, 1 dez. 2017.

TOULOUPAKIS, E. et al. Recent Achievements in Microalgal Photobiological Hydrogen Production. **Energies**, v. 14, n. 21, p. 7170, 1 nov. 2021.

TSEKOS, C.; DEL GROSSO, M.; DE JONG, W. Gasification of woody biomass in a novel indirectly heated bubbling fluidized bed steam reformer. **Fuel Processing Technology**, v. 224, p. 107003, dez. 2021.

UFITIKIREZI, J. D. M. et al. Agricultural Waste Valorization: Exploring Environmentally Friendly Approaches to Bioenergy Conversion. **Sustainability**, v. 16, n. 9, p. 3617–3617, 26 abr. 2024.

UN - United Nations. The human right to water and sanitation, **A/RES/64/292, 2010**. Disponível em: <https://undocs.org/A/RES/64/292>. Acesso em: 15 jan. 2021.

USMANI, Z. et al. Lignocellulosic biorefineries: The current state of challenges and strategies for efficient commercialization. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 148, p. 111258, set. 2021. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111258>.

VALENZUELA, M. B.; JONES, C. W.; AGRAWAL, P. K. Batch Aqueous-Phase Reforming of Woody Biomass. **Energy & Fuels**, v. 20, n. 4, p. 1744–1752, 22 jun. 2006.

VALER, L. R., et al. Issues in PV systems applied to rural electrification in Brazil. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 78, p. 1033–1043, 1 out. 2017.

VASSILEV, S. V. et al. An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass. **Fuel**, v. 94, p. 1–33, abr. 2012.

VELVIZHI, G. et al. Emerging trends and advances in valorization of lignocellulosic biomass to biofuels. **Journal of Environmental Management**, v. 345, p. 118527, 1 nov. 2023.

VERA, R.; SOUZA, E. R. B. DE. Baru. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 31, 26 maio 2009.

VIANA, H. N. A. C. et al. Characterization of baru (*Dipteryx alata* Vog.) and application of its agro-industrial by-product in the formulation of cookies. **Journal of Agriculture and Food Research**, v. 12, p. 100577, 1 jun. 2023.

VU, H. P. et al. A comprehensive review on the framework to valorise lignocellulosic biomass as biorefinery feedstocks. **Science of The Total Environment**, v. 743, p. 140630, nov. 2020.

WAGNER, M. et al. Economic and environmental performance of miscanthus cultivated on marginal land for biogas production. **GCB Bioenergy**, v. 11, n. 1, p. 34–49, 18 out. 2018.

WAKERLEY, D. W. et al. Solar-driven reforming of lignocellulose to H₂ with a CdS/CdOx photocatalyst. **Nature Energy**, v. 2, n. 4, 13 mar. 2017.

WALKER, G.; DAY, R. Fuel poverty as injustice: Integrating distribution, recognition and procedure in the struggle for affordable warmth. **Energy Policy**, v. 49, p. 69–75, out. 2012.

WALL, A. A. J.; RABEMANOLONTSOA, H.; VENUS, J. Bioprocessing and Fermentation Technology for Biomass Conversion. **Applied Sciences**, v. 14, n. 1, p. 5, 1 jan. 2024.

WANG, K.; TESTER, J. W. Sustainable management of unavoidable biomass wastes. **Green Energy and Resources**, v. 1, n. 1, p. 100005, mar. 2023.

WANG, L. et al. Effect of Torrefaction on Properties of Pellets Produced from Woody Biomass. **Energy & Fuels**, v. 34, n. 12, p. 15343–15354, 23 out. 2020.

WANG, X. et al. Production of furfural and levoglucosan from typical agricultural wastes via pyrolysis coupled with hydrothermal conversion: Influence of temperature and raw materials. **Waste Management**, v. 114, p. 43–52, 1 ago. 2020.

WANG, Y.; WU, J. J. Thermochemical conversion of biomass: Potential future prospects. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 187, p. 113754, 1 nov. 2023.

WORKIE, E. et al. Advancing the bioconversion process of food waste into methane: A systematic review. **Waste Management**, v. 156, p. 187–197, fev. 2023.

WU, Y. et al. Applications of catalysts in thermochemical conversion of biomass (pyrolysis, hydrothermal liquefaction and gasification): A critical review. **Renewable Energy**, v. 196, p. 462–481, 1 ago. 2022.

XIANG, W. et al. Biochar technology in wastewater treatment: A critical review. **Chemosphere**, v. 252, p. 126539, ago. 2020.

XIAO, Z. et al. Efficient Hydrogen Production from the Aqueous-Phase Reforming of Biomass-Derived Oxygenated Hydrocarbons over an Ultrafine Pt Nanocatalyst. **Catalysts**, v. 13, n. 11, p. 1428–1428, 12 nov. 2023.

XU, Y. et al. A hydrophobic FeMn@Si catalyst increases olefins from syngas by suppressing C1 by-products. **Science**, v. 371, n. 6529, p. 610–613, 5 fev. 2021.

XU, Y.-H.; LI, M.-F. Hydrothermal liquefaction of lignocellulose for value-added products: Mechanism, parameter and production application. **Bioresource Technology**, v. 342, p. 126035, dez. 2021.

XU, Z.-X. et al. The influence of key reactions during hydrothermal carbonization of sewage sludge on aqueous phase properties: A review. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 167, p. 105678, 1 out. 2022.

XUE, Y. et al. A review on the operating conditions of producing bio-oil from hydrothermal liquefaction of biomass. **International Journal of Energy Research**, v. 40, n. 7, p. 865–877, 21 jan. 2016.

YEK, P. N. Y. et al. Progress in the torrefaction technology for upgrading oil palm wastes to energy-dense biochar: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 151, p. 111645, nov. 2021.

YIN, Y.; WANG, J. Production of biohydrogen. **Biofuels and Biorefining**, p. 283–337, 2022.

YOGANANDHAM, S. T.; SATHYAMOORTHY, G.; RENUKA, R. R. Emerging extraction techniques: Hydrothermal processing. **Elsevier eBooks**, p. 191–205, 1 jan. 2020.

YU, M.; WANG, K.; VREDENBURG, H. Insights into low-carbon hydrogen production methods: Green, blue and aqua hydrogen. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 41, maio 2021.

YU, S. et al. Towards Negative Emissions: Hydrothermal Carbonization of Biomass for Sustainable Carbon Materials. **Advanced materials**, 5 fev. 2024.

ZHANG, C. et al. Impacts of temperature on evolution of char structure during pyrolysis of lignin. **Science of The Total Environment**, v. 699, p. 134381–134381, 1 jan. 2020.

ZHANG, L. et al. Functional microbial characteristics in acidogenic fermenters of organic wastes for production of volatile fatty acids. **Biomass, Biofuels, Biochemicals**, p. 367–394, 2022.

ZHANG, X. et al. Robust Wide Visible-Light-Responsive Photoactivity for H₂ Production over a Polymer/Polymer Heterojunction Photocatalyst: The Significance of Sacrificial Reagent. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 3, n. 7, p. 1501–1509, 12 jun. 2015.

ZHANG, Y. et al. Gasification Technologies and Their Energy Potentials. **Sustainable Resource Recovery and Zero Waste Approaches**, p. 193–206, 2019.

ZHANG, Y. et al. Photo-fermentative hydrogen production performance of a newly isolated *Rubrivivax gelatinosus* YP03 strain with acid tolerance. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 48, p. 20784–20792, jun. 2022.

ZHANG, Y.; CHEN, W. T. Hydrothermal liquefaction of protein-containing feedstocks. **Direct Thermochemical Liquefaction for Energy Applications**. Woodhead Publishing, 2018. p. 127-168.

ZHOU, N. et al. Syngas production from biomass pyrolysis in a continuous microwave assisted pyrolysis system. **Bioresource Technology**, v. 314, p. 123756, out. 2020.

ZHU, H. et al. Thermochemical technologies for conversion of biomass and waste into light olefins (C₂-C₄). **Fuel Processing Technology**, v. 267, p. 108174, mar. 2025.

ZHU, H. L.; PASTOR-PÉREZ, L.; MILLAN, M. Catalytic Steam Reforming of Toluene: Understanding the Influence of the Main Reaction Parameters over a Reference Catalyst. **Energies**, v. 13, n. 4, p. 813, 13 fev. 2020.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Investigar metodologias de valorização de biomassas residuais da Amazônia Legal para o desenvolvimento de bioprodutos (biocarvão, bio-óleo e bio-H₂), avaliando sua aplicabilidade em mitigações de impactos ambientais e seu potencial de contribuição para a transição energética justa no Brasil.

2.2 Objetivos Específicos

- I. Caracterizar as matérias-primas com relação às suas características físico-químicas;
- II. Sintetizar bio-óleo e biocarvão via pirólise lenta em reator de leito fixo, sob condições específicas de temperatura e taxa de aquecimento;
- III. Caracterizar os bioprodutos obtidos das pirólises por meio de técnicas avançadas de análise;
- IV. Modificar as superfícies dos biocarvões;
- V. Avaliar a eficiência dos biocarvões em ensaios de adsorção de As(V) em água sob condições definidas em Delineamento Composto Central (DCC);
- VI. Analisar a influência das variáveis utilizadas no ensaio de adsorção de As(V);
- VII. Investigar a valorização das biomassas na produção sustentável de bio-H₂;
- VIII. Avaliar a eficiência da produção de bio-H₂ via reforma da fase aquosa (APR) direto, carbonização hidrotérmica (HTC) e em processos integrados (hidrólise + APR);
- IX. Otimizar os parâmetros de temperatura e relação biomassa/água (m/v) nos processos realizados em laboratório;
- X. Avaliar a escalabilidade do processo por meio de experimentos em escala piloto.

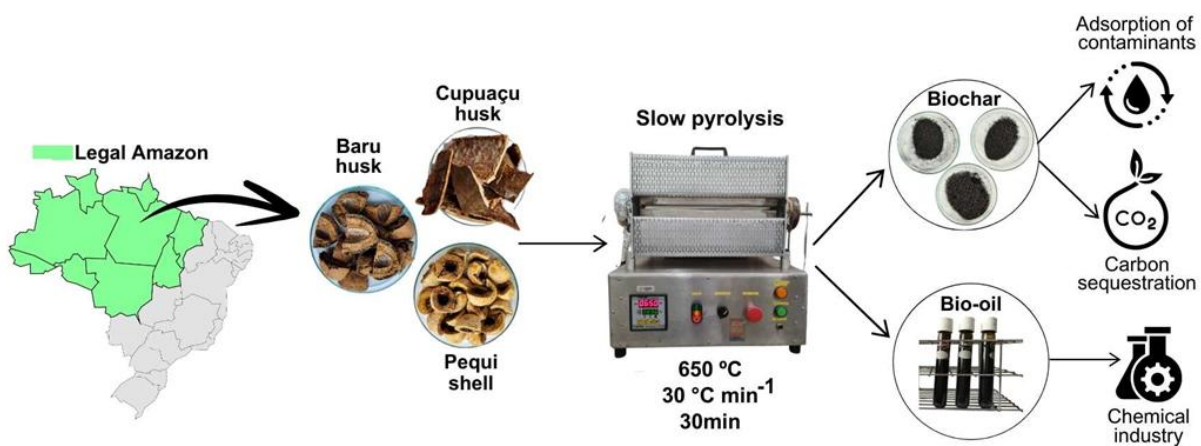
CAPÍTULO 1

Caracterização de Biomassas e de Bioprodutos Gerados por Pirólise Lenta

Exploring the Potential of Waste Biomass from the Brazilian Legal Amazon in Bioproducts Production: a comprehensive analysis and promising perspectives

BORGES, M. S. et al. Journal of the Brazilian Chemical Society, 24 out. 2024.

doi: <https://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20240202>



Introduction

Contemporary global challenges, such as climate change and the depletion of fossil resources, highlight the urgent need to develop alternative economic models to the traditional linear post-Industrial Revolution approach. The 21st-century bioeconomy emerges as a promising approach, promoting the effective reuse of resources for a sustainable economy.¹⁻³

Adopting multiple approaches adapted to the specificities of different ecosystems and socioeconomic contexts is more effective than a single model.⁴ Biological diversity offers significant potential, providing resources that can be transformed into high-value economic products.^{2,4-6}

The valorization of these biological resources occurs through various pathways, including the use of plant residues in thermochemical conversion processes.⁷⁻¹⁰ These innovations focus on converting the carbon present in raw materials into biofuels and valuable chemicals, representing a significant advancement in the utilization of these resources.¹⁰⁻¹³

In the last two decades, research on pyrolysis has advanced considerably.⁷ This sustainable thermochemical process converts biomass into pyrolytic gas, bio-oil, and biochar at temperatures ranging from 280 °C to 1000 °C in the absence of oxygen.^{8,14-16}

Bio-oil, a dark brown liquid with high oxygen content, has low calorific value, making its use as a fuel challenging.^{7,17} To improve its calorific value and extract valuable chemicals, techniques for fractionating bio-oil are employed, including physical, chemical, and catalytic methods.^{17,18} Biochar, a byproduct of pyrolysis, is a stable, carbon-rich, and low-cost material with great adsorptive potential due to its highly porous structure and aromatic functional groups (COOH, OH, and NH²), as well as its affinity for metals.¹⁹⁻²¹

The characteristics of biomass influence the production of biochar with specific structures. Therefore, research is focused on the mediation of biomass feedstock and pyrolysis parameters, such as temperature, heating rate, and residence time.^{22,23} Additionally, treatments are applied to obtain biochar with preferred surface area and porosity, expanding its applications in various fields, such as metal adsorption in water, soil fertility enhancement, and clean energy production.²⁴

In the investigation of new sources for energy use, lignocellulosic waste from native fruit species of the Legal Amazon region demonstrates significant potential for energy utilization. This region is a legal and administrative boundary established by Law N°. 5.173/66, encompassing 100% of the Brazilian Amazon biome, as well as parts of the Cerrado and the Pantanal of Mato

Grosso.²⁵ Fruits such as Baru (*Dipteryx alata* Vog.), Cupuaçu (*Theobroma grandiflorum* (Will. Ex Spreng.) K. Schum), and Pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) are commonly found in the diet of local populations; however, a considerable percentage is not properly utilized. In this regard, researchers have been investigating the physicochemical properties of the waste from these fruits, integrating processes and optimizing reaction conditions for the production of biorefinery bioproducts, such as furan compounds, levulinic acid, biochar, and bio-oil.²⁶⁻³³

Considerable amounts of this waste lack proper disposal, making the search for alternatives increasingly attractive, not only to encourage technological and economic advancement but also to highlight the important role of these species in maintaining ecosystem balance. The main objective of this work was to characterize the bio-oils and biochars obtained through pyrolysis, analyzing the nature of the biomass, the physicochemical compositions, and the morphological characteristics of each product, as a promising possibility for the energy use of waste produced in the Legal Amazon.

Experimental

Samples

For this study, the fruits of Baru, Cupuaçu, and Pequi were sourced from local farmers' markets in the city of Palmas, Tocantins, Brazil. The pulps and almonds were manually removed with the aid of a knife. The husks of Baru and Cupuaçu, and the stones of Pequi were then cleaned and air-dried for 48h, followed by additional drying in an oven (SolidSteel, model SSDc-110L, São Paulo, Brazil) at 50 °C for 24h. After drying, the raw materials underwent a physical pre-treatment, where they were ground using a Willey-type knife mill (22 mesh) (Start FT 50 - Fortinox). The resulting particles were sieved until they reached a size range of 180 to 850 µm and stored in airtight glass jars, following the ASTM D3173-87 standard for future use.³⁴

Approximate Chemical Analysis

The approximate chemical analysis, or immediate analysis, of the samples was conducted following the standards of the American Society for Testing and Materials (ASTM). This included the determination of four main components: moisture content (ASTM D3173-87); volatile matter (ASTM D3175-07); ash content (ASTM D3174-04); and fixed carbon, calculated by subtracting the sum of percentages of moisture, volatile matter, and ash content from 100%. Each analysis was performed in triplicate to ensure the accuracy of the results.³⁴⁻³⁶

Extractives

The extractive analysis was conducted using a Soxhlet extractor (Biomixer, BX-500). Approximately 3 g of each biomass sample were subjected to extraction with 190 mL of ethanol 95% (v/v) for a period of 12h, following the methodology of the National Renewable Energy Laboratory (NREL).³⁷ After extraction, the cartridges containing the samples were removed and placed on Petri dishes for air drying for 48h.

Determination of Hemicellulose and Cellulose

The proportion of hemicellulose in the samples was determined by the difference between Neutral Detergent Fiber (NDF) and Acid Detergent Fiber (ADF), according to the methodology of the Association of Official Analytical Chemists (AOAC).³⁸

Acid Hydrolysis

To determine the contents of structural carbohydrates and lignin, the samples underwent a two-stage acid hydrolysis process following the methodological procedure outlined by the National Renewable Energy Laboratory (NREL).³⁹ In this process, 300 mg of each sample were mixed with 3 mL of sulfuric acid 72% (v/v) and maintained in a water bath (Fisatom, model 550, Brazil) at 60 °C for 1h, with agitation every 10min. Subsequently, 84 mL of water were added, and the samples were transferred to an autoclave (Primatec, model CS-A, São Paulo, Brazil) where they were held at 120 °C for 1h. After the reaction, the solutions were filtered through medium-porosity crucibles (10 to 15 μ m) using a vacuum pump with a compressor (LT 65, Limatec).

Lignin Content

The lignin contents were determined following the procedure from the National Renewable Energy Laboratory (NREL).³⁷ Acid-soluble lignin (ASL) was quantified using a UV-Vis spectrophotometer (HACH/Germany, DR5000) at a wavelength of 294 nm, using a H₂SO₄ 4% (v/v) solution as a blank. The solids retained in the crucibles were dried at 105 °C for acid-insoluble residue (AIR) analysis, and subsequently calcined at 575 °C for 4h to determine acid-insoluble ash (AIA). Klason lignin (KL), or insoluble lignin, was obtained by subtracting AIA from AIR. Total lignin (TL) was calculated as the sum of KL and ASL.

Slow pyrolysis

The thermal conversions of the samples were conducted with approximately 65 g of biomass in a fixed-bed reactor made of stainless steel, measuring 100 cm in length and 10 cm in outer diameter. The reactor was heated by a tilting two-chamber furnace (FLYEVEER brand, model FE50RPN, line 05/50, São Paulo, Brazil) and operated in batch mode. The stripping gas used in the reaction was steam heated to 133 °C in an autoclave. The procedure was carried out at a temperature of 650 °C, with an inert gas flow rate of 6 mL min⁻¹ and a heating rate of 30 °C min⁻¹. The pyrolysis process lasted for 15min at 150 °C, followed by 30min at 650 °C. After cooling, the solid material was recovered directly from the reactor, and the pyrolytic liquids were collected after steam condensation using a phase separation funnel.

Analysis of biochars

Elemental analysis

The carbon, hydrogen, and nitrogen contents in the biochars were determined using a Perkin Elmer 2400 Series II elemental analyzer. The biochar samples, with a particle size of 0.044 mm (Tyler/Mesh 325), were combusted in a pure oxygen atmosphere. Each analysis was conducted using 0.5 g of sample.

Surface Area Test - BET

The surface area and pore size distribution of the biochars were determined using a Surface Area System and Porosimetry equipment (ASAP 2010 model, Micromeritics). Samples of 0.5 g were analyzed to establish the surface area by the N₂-BET method and pore size distribution. The pore diameter range used varied from 0.35 to 300 nm, and the surface area was evaluated in the range of 0.01 to 3.000 m² g⁻¹, with thermal treatment between 30 and 350 °C.

Thermogravimetric Analysis (TGA) and Differential Thermogravimetric Analysis (DTG)

Thermogravimetric analyses were conducted using a TGA Q5000 instrument (TA Instruments Inc., USA), calibrated with dihydrate calcium oxalate (CaC₂O₄·2H₂O, 99.9%). Thermal characterization of the samples was performed at a heating rate of 10 °C min⁻¹ up to 750 °C, using a sample mass ranging from 3 to 6 mg. The analysis atmosphere consisted of nitrogen with a flow rate of 25 mL min⁻¹. Samples were analyzed without prior drying or isotherm for

volatile interferences removal. Data were processed using TA Universal Analysis 2000 software, version 4.5 (TA Instruments Inc., USA).

Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

The identification of functional groups on the surface of the biochars was performed using a FTIR spectrometer (Agilent, Cary 630 FTIR spectrometer, Santa Clara, California). The analyses covered the range from 4.000 to 650 cm^{-1} , with a resolution of 4 cm^{-1} and 32 scans per spectrum. Each spectrum represented the average of two observations, and adjustments of the average spectra were used for data analysis.

Scanning Electron Microscopy (SEM) Analysis

A scanning electron microscope (model Sigma 300 VP, Carl Zeiss, Germany) equipped with a Gemini column, featuring a Schottky field emission gun (FEG) (tungsten filament coated with zirconium oxide) and an energy-dispersive X-ray spectrometry detector (Quantax EDS, Bruker, Germany) was used for the solid characterization of biomasses and biochars. To obtain images with a resolution of up to 1 nm, a secondary electron (SE) detector (operating in high vacuum) with an excitation voltage of up to 1 kV and in high vacuum mode (gun vacuum better than 10^{-9} mbar) was used. Energy-dispersive X-ray spectrometry was performed using a Quantax 200-Z10 system (Bruker) operating in variable pressure (VP) mode with an excitation voltage of up to 20 kV.

Analysis of bio-oil

Analysis by Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC/MS)

With the aid of GC-MS QP2010 Plus equipment (PerkinElmer do Brazil Ltda, São Paulo, Brazil), equipped with a capillary column DB5MS 30 m by 0.25 wide by 0.25 μm film thickness with ultra pure helium carrier gas. The sample injection into the equipment occurred directly by introducing 1 μL of sample in 1:50 split sample mode with the dissolution of the oil sample in a 1/100 percentage by volume (v/v) in hexane. The system temperatures were as follows: injector, 155 $^{\circ}\text{C}$; oven temperature programming starting at 45 $^{\circ}\text{C}$ for 3min with subsequent increase to 150 $^{\circ}\text{C}$, remaining for 5min at a rate of 20 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, ending at 250 $^{\circ}\text{C}$ with a run time of 48min, ionization source at 230 $^{\circ}\text{C}$ and the quadrupole analyzer at 150 $^{\circ}\text{C}$.

Results and discussion

Characterization of Biomass

The raw materials analyzed were collected during the rainy season from a region spanning two biomes: the Cerrado-Amazon route. The results of the chemical composition obtained in this study are presented in Table 1.

Table 1 - Chemical Composition of the Biomass

Components	BH	CH	PS
	Content (%)	Content (%)	Content (%)
Fixed carbon	12.45 ± 0.48	18.32 ± 0.25	11.57 ± 0.20
Cellulose	27.05 ± 0.16	44.68 ± 0.21	43.50 ± 0.52
Ash content	2.74 ± 0.76	1.94 ± 0.05	2.26 ± 0.15
Extractives	11.84 ± 3.24	3.75 ± 0.90	28.35 ± 0.34
Hemicellulose	7.71 ± 0.24	9.44 ± 0.14	4.31 ± 0.27
Insoluble acid lignin	0.42 ± 0.04	0.33 ± 0.07	0.27 ± 0.01
Total lignin	34.76 ± 0.21	37.14 ± 0.13	52.19 ± 0.17
Volatile matter content	84.81 ± 0.20	79.73 ± 0.46	86.18 ± 0.24
Moisture	0.35 ± 0.16	7.29 ± 0.06	2.42 ± 0.16
C	40.53 ± 0.43	43.69 ± 0.41	53.07 ± 0.38
H	5.75 ± 0.07	5.68 ± 0.08	8.11 ± 0.04
O	52.61 ± 0.22	50.05 ± 0.21	38.09 ± 0.17
N	1.11 ± 0.03	0.58 ± 0.03	0.73 ± 0.17

BH: baru husk; CH: cupuaçu husk; PS: pequi seed; C: carbon; H: hydrogen; O: oxygen; N: nitrogen

The BH, CH, and PS biomasses showed ash contents of 2.74%, 1.94%, and 2.26%, and moisture contents of 0.35%, 7.29%, and 2.24%, respectively. Rambo *et al.*,²⁹ separately analyzed the endocarp and mesocarp of baru, finding ash contents of 0.46% and 2.72%, and moisture contents of 6.81% and 10.70%, respectively. For cupuaçu husk, Borges *et al.*,²⁶ found moisture contents of 6.39% and ash contents of 3.35%, while Marasca *et al.*,³³ reported 3.22% ash content. In the case of pequi seed with almond, Rambo *et al.*,⁴⁰ and Miranda *et al.*,²⁸ obtained moisture contents of 28.56% and 7.20%, and ash contents of 1.22% and 2.86%, respectively.

The estimated moisture content for these residues was considered ideal, as pyrolysis typically requires dry biomass with a moisture content below 10% to ensure process quality and facilitate heat transfer, as well as the processing and storage of resulting products.⁴¹ Moreover, a low ash content is equally beneficial in pyrolysis processes because it reduces the likelihood of ash accumulation and fouling, as well as minimizes corrosion on furnace surfaces and also contributes to the production of biochar with better micropore surface areas.^{24,40}

The analyzed biomasses showed high volatile matter contents (84.81% for BH, 79.73% for CH, and 86.18% for PS), indicating ease of decomposition during the process. These results are similar to those found by Rambo *et al.*,²⁹ for mesocarp (80.60%) and endocarp (87.51%) of baru; Borges *et al.*,²⁶ for cupuaçu husk (80.64%); finally Rambo *et al.*,⁴⁰ and Miranda *et al.*,²⁸ for pequi seed (70.33% and 83.01%, respectively). Volatile matter content plays a crucial role in energy generation through combustion, implying better bio-oil and gas yields.^{10,26}

The amount of carbohydrates, especially holocellulose (hemicellulose + cellulose), is crucial for obtaining bioproducts, with at least 25% ideal in their composition.⁴⁰ In this study, the three analyzed biomasses showed a significant amount of holocellulose, with percentages exceeding 30%. Cupuaçu husk stands out with 54.12%, a result similar to that found by Marasca *et al.*,³² for the same biomass (59.6%). Subsequently, the pequi seed, with 47.81%, was higher than that found by Miranda *et al.*,²⁸ and by Rambo *et al.*,⁴⁰ in their analyses with the pequi seed with kernel (22.28% and 42%, respectively). Lastly, baru husk presented 34.76%. Rambo *et al.*,²⁹ found 25.43% and 54.28% for endocarp and exocarp of baru, respectively.

Biomasses rich in extractives tend to have a higher volatile matter content, which results in a superior calorific value, facilitates lignin decomposition, allows for a greater release of these volatile compounds during heating, and consequently reduces its fixed carbon content.⁴² In this study, the highest extractive content was observed in the PS biomass (28.35%), a result similar to the 28% found by Rambo *et al.*,⁴⁰ but significantly lower than the 40.73% found by Miranda *et al.*,²⁸ This difference is possibly related to the regional characteristics of the biomass used by Miranda *et al.*,²⁸ as discussed in their work. For BH, an extractive content of 11.84% was obtained, similar to the 11.30% found by Rambo *et al.*,²⁹ for the baru mesocarp. Meanwhile, the CH biomass exhibited a content of 3.75%, a result similar to previous studies (5.89% and 5.95%) for the same biomass.^{26,33}

The fixed carbon contents found for BH (12.45%) and CH (18.32%) are similar to data found in the literature.^{26,29} However, the PS, with 11.57%, showed a lower value compared to the data from Rambo *et al.*,⁴⁰ and Miranda *et al.*,²⁸ who found values of 26.80% and 15.77%, respectively. This difference in fixed carbon contents may be related to the higher volatile matter content observed in this study, suggesting that the higher holocellulose content found may have contributed to an increased volatilization process during the heating of the biomass. As a result,

there is a reduction in the remaining fixed carbon content, which may impair biochar yield in pyrolysis processes.¹⁰

Elevated concentrations of lignin suggest excellent utility as a source of thermal energy and in pyrolysis processes.^{43,44} The lignin concentrations obtained in this study (37.76% for BH, 37.17% for CH, and 52.19% for PS) were significant and higher than those reported in the literature for the same biomass types.^{26,28,29,40} The presence of high lignin content may favor the production of biochar with greater surface area and porosity.^{41,45,46}

Analysis of Products Obtained by Pyrolysis

Biochars

The biochar yields for the evaluated biomass were 17.63% for baru husk (BBH), 13.68% for cupuaçu husk (BCH), and 13.11% for pequi seed (BPS). These yields are notably lower than those reported in the literature, which, although involving similar biomass, typically employ pyrolysis conditions with temperatures and residence times different from those used in this work (650 °C with a heating rate of 30 °C min⁻¹).^{47,48} For example, Rambo *et al.*,²⁹ subjected baru husk to pyrolysis at 500 °C for 30min after acid hydrolysis, obtaining yields of 48.5% and 47.9% from the mesocarp and endocarp of baru, respectively. Lisbôa *et al.*,⁴⁹ reported a yield of 32.36% for cupuaçu husk pyrolysis at 300 °C, which dropped to 17.73% at 500 °C. With pequi seed (including the almond), Miranda *et al.*,²⁸ achieved biochar yields of 35.73% at 430 °C with a 7h retention time and 42.26% with a 3.5h retention time.

The literature indicates that the yields of carbonaceous materials are influenced by the composition of the raw material, pyrolysis temperature, residence time, and heating rate.^{15,16} Specifically, biochar yield tends to decrease at high temperatures due to the removal of water and the decomposition of complex components such as cellulose and hemicellulose, favoring the production of gases.^{13,47,48} However, higher temperatures can improve biochar quality by increasing the carbon content due to greater release of volatile compounds and consequent carbon deposition.⁵⁰ In general, these biochars produced at high temperatures are suitable for use in pollutant adsorption processes in water, as they possess greater surface area, enhanced hydrophobic characteristics, and increased microporosity.⁵¹

According to the literature, the yields of carbonaceous materials depend on the composition of the raw material used, the pyrolysis temperature, the residence time, and the heating rate.^{15,16}

Pyrolysis at lower temperatures tends to produce a higher quantity of liquid products. On the other hand, higher temperatures, such as those used in this study (650°C with a heating rate of 30°C min⁻¹), favor the generation of gaseous products.^{15,16,47,48}

The chemical and elemental composition analyses of the biochars (Table 2) revealed a significant increase in carbon content in BBH (47.6%), BCH (45.8%), and BPS (33%) compared to their original biomass.

Table 2 - Chemical composition of biochars

Components	BBH	BCH	BPS
	Content (%)	Content (%)	Content (%)
Fixed carbon	66.49 ± 0.16	56.37 ± 0.08	68.27 ± 0.13
Ash Content	4.98 ± 0.11	6.32 ± 0.13	8.80 ± 0.34
Volatile matter content	28.53 ± 0.28	35.21 ± 0.34	21.88 ± 0.22
Moisture	0.88 ± 0.12	2.51 ± 0.03	2.05 ± 0.32
C	77.34 ± 0.22	80.65 ± 0.33	79.20 ± 0.75
H	1.93 ± 0.0	2.33 ± 0.23	2.19 ± 0.08
O	19.58 ± 0.12	16.35 ± 0.16	17.29 ± 0.40
N	1.15 ± 0.02	0.67 ± 0.02	1.32 ± 0.04

BBH: biochar from baru husk; BCH: biochar from cupuaçu husk; BPS: biochar from pequi seed.

This increase in carbon content is associated with the use of higher pyrolysis temperatures, as observed by Babu *et al.*,⁵² Comparing the carbon content of this study's BBH with the data from Rambo *et al.*,³² at a temperature of 500 °C (30.29% and 37.81%), this increase is evident. In addition to increasing carbon content, higher pyrolysis temperatures also enhance the specific surface area, microporosity, and promote the development of oxygen-oriented functional groups in biochar, improving its effectiveness in carbon sequestration and water adsorption processes.^{13,15,53}

The biochars showed higher ash contents than their corresponding biomasses, differing from results by Rambo *et al.*,²⁹ for mesocarp (0.57%) and endocarp (0.27%) baru biochars. This increase in ash content indicates the formation and accumulation of mineral elements on the biochar surface during pyrolysis.¹³ However, even with this increase, the values obtained in this study are relatively low (<8.8%), suggesting a positive correlation where lower ash contents are associated with higher carbon contents in biochars.²⁹

The biochars BCH and BPS showed a high moisture content (>2%). Besides these biomasses already having a higher moisture content in the initial characterization, the high moisture may have been influenced by the reactor used in this study, which features a mechanism that hinders the exit of vapors formed during the reaction.⁵⁴ This may have contributed to the

condensation of liquids along the reactor extension. When the vapors are prevented from exiting quickly, they can condense again and return to the solid product, thus increasing the moisture content in the biochars obtained. Paz *et al.*,⁵⁵ and Pedroza *et al.*,⁵⁴ also found high moisture content using the same equipment and similar experimental conditions.

Finally, as for the fixed carbon (FC), the content increased substantially compared to the original biomass. This result can be associated with the presence of high molecular weight and aromatic compounds, favoring the use of this material in adsorption processes.¹⁵

Surface Area Analysis – BET

Characterization of the internal structure of biochar is essential and can be achieved through the analysis of its pore distribution. The porosity of biochar is inherently linked to its surface area, with micropores playing a particularly crucial role in contributing to this area.²⁴ The significance of micropores lies in their ability to provide a larger surface area available for adsorptive interactions, which is vital in many practical applications such as contaminant adsorption. Table 3 provides detailed results of the porosity of the studied biochars, including measurements of surface area and distribution of different pore sizes.

Tabela 3 - Surface area of the biochars.

Components	Biochars		
	BBH	BCH	BPS
BET Surface Area (m ² g ⁻¹)	251.42	298.05	228.14
Micropores Area (m ² g ⁻¹)	210.98	248.06	182.01
Pore Volume (cm ³ g ⁻¹)	0.1261	0.1476	0.1255
Micropores Volume (cm ³ g ⁻¹)	0.0974	0.1142	0.0837
Average pore size (nm)	2.0063	1.9806	2.1999

BBH: biochar from baru husk; BCH: biochar from cupuaçu husk; BPS: biochar from pequi seed.

According to the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), pores in solid materials are classified into three categories: micropores (<2 nm), mesopores (2-50 nm), and macropores (>50 nm).⁵⁶ In this study, the biochars obtained showed satisfactory BET surface area values, all exceeding 200 m² g⁻¹, with a significant area of micropores, above 180 m² g⁻¹. Notably, the biochar derived from cupuaçu husks stood out in terms of surface area and micropore volume.

The surface area and porosity of the produced biochar can be influenced by the biomass compositions.²⁴ In this study, it was observed that the higher ash content in the BH and PS

biomasses may have contributed to the lower micropore surface area found in their respective biochars (BBH and BPS). In contrast, the CH biomass, with its higher organic carbon content, may have favored the production of a greater micropore surface area.⁴⁵

It was observed that the PS biomass, despite having the highest lignin content compared to BH and CH, resulted in a biochar with a lower surface area. According to the literature, although a high lignin content is typically associated with increased surface area and porosity of biochar, pyrolysis at high temperatures, such as that used in this study (650 °C), can reverse this trend.^{45,46} The degradation of the complex lignin structure at elevated temperatures may lead to a reduction of these properties compared to other biomasses.²⁴

In similar studies using lignocellulosic biomass, Pires *et al.*,⁵⁷ reported a surface area value of 357.27 m² g⁻¹ from babaçu husk, obtained at 500 °C for 30min, while Leal *et al.*,⁵⁸ achieved a higher value of 553.7 m² g⁻¹ using açaí seeds at 500 °C and 550 °C, also for 30min. It is important to highlight that both the products obtained in this study and the results from comparative studies were generated exclusively through physical activation. Commercially used carbons have larger surface areas; however, they undergo chemical activation processes, which produce activated carbon with higher solid yield, higher carbon content, as well as a more developed specific surface area and porosity.⁵⁹ The potential for optimization may be achieved through chemical activation in future investigations.

Thermogravimetric Analysis (TGA) and Differential Thermogravimetric Analysis (DTG)

In Figure 1, overlaid Thermogravimetric Analysis (TGA) curves of biomass samples (Fig. 1-a, c) and biochar (Fig. 1-b, d) are presented. The X-axis indicates the temperature variation (°C), while the Y-axis shows the mass variation (%).

From the thermogravimetric analysis, it was possible to verify that the thermal decomposition of BH samples occurs in two decomposition stages (Fig. 1c), while in CH and PS biomasses, it occurs in three stages. The initial accentuation up to 100 °C refers to the loss of water and low molar mass volatile organic compounds, more evident in the CH biomass with higher moisture content.^{10,28} The next decomposition stage refers to the presence of organic extractives, which occurs first in the range between 130 °C and 150 °C and a second time occurring in the range

between 250 °C and 550 °C, temperatures similar to the decomposition of cellulose (>300 °C), hemicellulose (190-320 °C), and lignin (>250 °C).^{31,60}

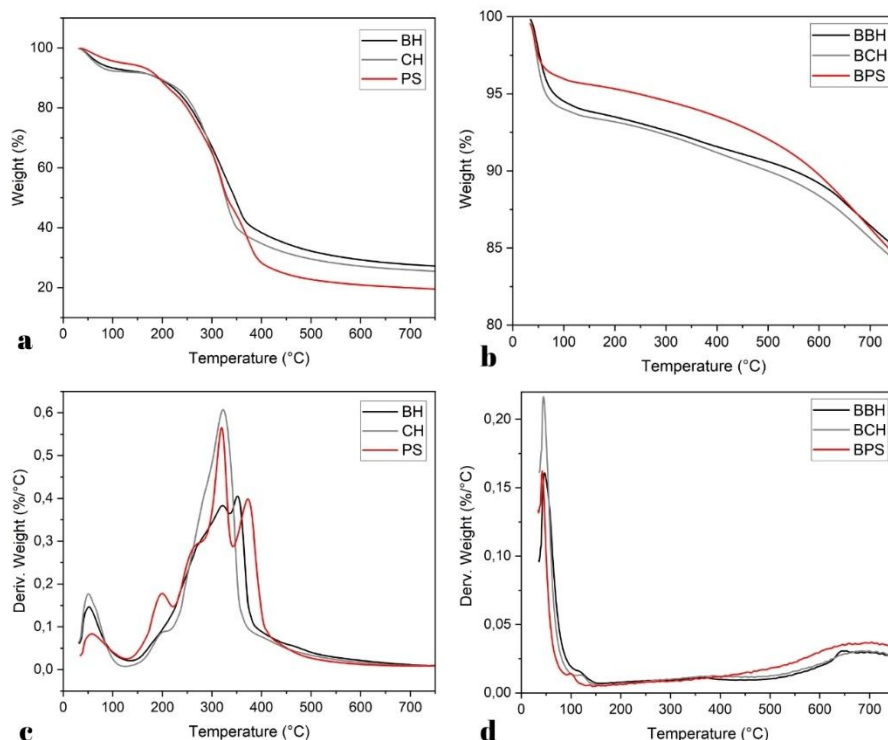


Figure 1. Overlaid TGA curves of biomass (a) and biochar (b); and overlaid DTG curves of biomass (c) and biochar (d). BH: baru husk; CH: cupuaçu husk; PS: pequi; BBH: baru husk biochar; BCH: cupuaçu husk biochar; BPS: pequi seed biochar

In this second stage, it is essential to emphasize that the initial carbonization temperature starts for the three biomasses, with a greater mass loss peak recorded for PS, a difference that may be associated with the higher content of extractives found in this biomass. Still in the second stage, in the TGA graph (Fig. 1a), it is possible to observe the decomposition of the holocellulose of the three biomasses with the greatest mass loss recorded for PS. At temperatures above 400 °C, the gradual mass decrease indicates the decomposition of lignin pyrolysis, showing a greater weight loss for PS, corroborating its high lignin content.⁶¹

The third stage is evidenced in the DTG graph (Fig. 1c) for BH and PS biomasses and may be associated with the second decomposition event of the extractive compounds found more prominently in these two biomasses.⁶² Therefore, when analyzing the mass losses of the biomasses, PS loses more mass than BH and CH. This greater removal of components results in a material

richer in fixed carbon as evidenced in Table 2, giving the generated biochar more chemical stability, meaning a biochar that is less reactive and less susceptible to degradation.⁶³

For the biochar samples, (Fig. 1-b, d) it was possible to verify that at temperatures between 40 and 47 °C, there was a 4 to 7% mass loss more pronounced for BH and CH, which may be related to the higher composition of volatile compounds present in these samples, in addition to the moisture content. No other additional significant decomposition peak occurred, only a mass loss of 9 and 13% was verified up to 750 °C. A study proposed by Malucelli *et al.*,⁶⁴ observed that, under a nitrogen flow, the mass loss of biochar is much less evident, presenting a high residual mass when compared to the use of airflow for TGA analyses, a fact that corroborates the results obtained for both samples, presenting high residual mass at the end of the analysis (>80%) when using nitrogen flow.

Functional Groups by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

Figure 2 presents the FTIR spectra of biomass samples (Figure 2a) and biochars (Figure 2b), covering the wavelength range from 4.000 cm^{-1} to 650 cm^{-1} .

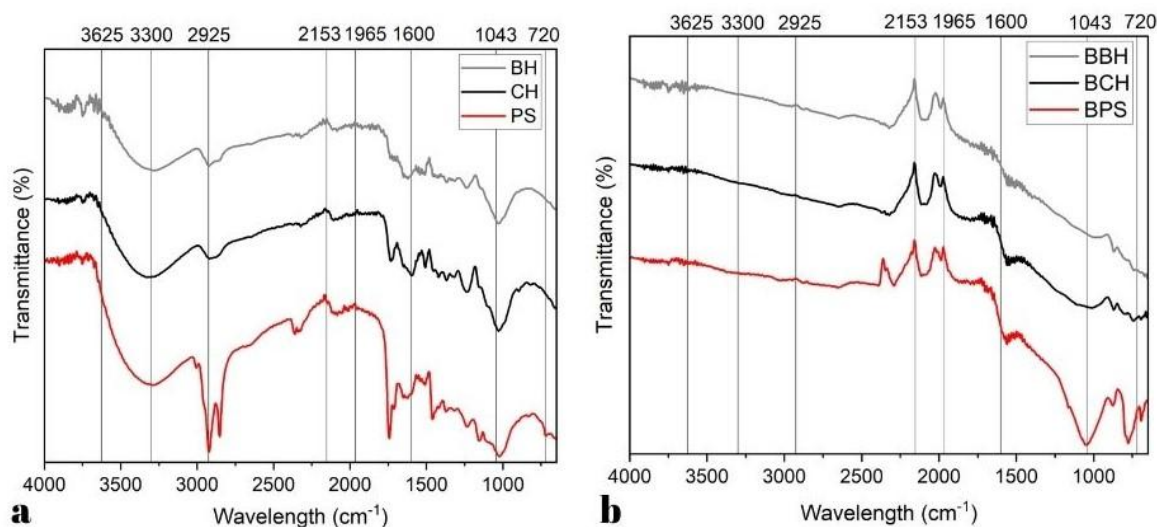


Figure 2. Infrared spectra for (a) biomass and (b) biochars. BH: baru husk; CH: cupuaçu husk; PS: pequi seed; BBH: baru husk biochar; BCH: cupuaçu husk biochar; BPS: pequi seed biochar.

Broad peaks in the region of 3.358 to 3.357 cm^{-1} correspond to the O–H vibration of cellulose, hemicelluloses, or lignin, as well as glycosidic bonds. The bands from 2.925 to 2.851

cm^{-1} are attributed to CH_2 vibrations with axial deformation and CH_3 bonds, possibly related to lignin.⁶² In the range of 1.600 to 1.750 cm^{-1} , stretching of carbonyl groups is observed, primarily from ketones and esters, associated with components such as waxes, fatty acids, lipid esters, and high molecular weight aldehydes.⁶⁵ Between 1.000 and 1.275 cm^{-1} , the peak signals are linked to alcohols, ethers, carboxylic acids, and esters. The peaks between 1.500 and 1.600 cm^{-1} are associated with C–C and C–O stretches in the aromatic ring, suggesting the presence of lignin. Finally, the aliphatic C–O–C and alcohol C–O stretches, located between 1.043 and 1.225 cm^{-1} , reflect the presence of oxygenated functional groups in.²⁰

In general, the structure of the chemical groups in the studied raw materials is similar because they are lignocellulosic biomasses. However, differences can be observed, such as intense bands in the PS spectrum related to CH_2 and CH_3 vibrations (2.925 to 2.851 cm^{-1}), indicating a significant presence of lignin in the biomass. Additionally, PS exhibited peak intensity in the stretching of carbonyl groups (1.600 to 1.750 cm^{-1}). These prominent peaks stood out because this biomass is rich in lipids, which comprise the extractives, as previously mentioned in the chemical characterization. Furthermore, all three biomasses showed medium intensity in the spectral band of oxygenated functional groups (1.043 to 1.225 cm^{-1}), highlighting the presence of cellulose found in the biomasses, with a particular emphasis on the CH biomass.

Analyzing the biochar spectra (Figure 2b), it is observed that pyrolysis at high temperatures results in the removal of oxygen- and hydrogen-rich functionalities compared to the raw materials. This is due to the release of gases such as CO_2 , CH_4 , and H_2 from the thermal decomposition of cellulose, hemicellulose, and lignin at temperatures above 400 °C.⁶⁶

As the pyrolysis temperature increases, there is a significant reduction in certain spectral features such as –OH groups (3.300 to 3.625 cm^{-1}), aromatic C–C ring stretches (1.600 cm^{-1}), aliphatic C–H stretches (2.925 cm^{-1}), and symmetric C–O–C stretches (1.043 cm^{-1}). In contrast, there is an increase in the intensity of peaks corresponding to aromatic C–C stretches (1.000 to 720 cm^{-1}). These changes are attributed to the thermal degradation of lignocellulosic components such as cellulose and lignin, resulting in a more aromatic and stable structure in biochars.⁶⁵

These findings are consistent with previous studies investigating the pyrolysis of lignocellulosic biomass. Studies by Nanda *et al.*,⁶⁵ Rambo *et al.*,^{29,40} and Lisbôa *et al.*,⁴⁹ have shown similar patterns of chemical transformation, confirming that pyrolysis promotes the removal of oxygenated groups and the formation of aromatic structures.

Thus, the infrared spectra enabled the identification of the main functional groups present in the studied biomasses, confirming their characteristic structural and non-structural components of lignocellulosic biomass. The analysis demonstrated that these biomasses have complex structures, which explains the various reactions that occur during pyrolysis and aids in understanding the presence or absence of functional groups on the surface of the obtained charcoal, as they may be inherent to the original material or formed during activation reactions.

Scanning Electron Microscopy (SEM) Analysis

The physical morphology of the biomasses and their corresponding biochars was investigated using Scanning Electron Microscopy (SEM), as depicted in Figure 3a-f.

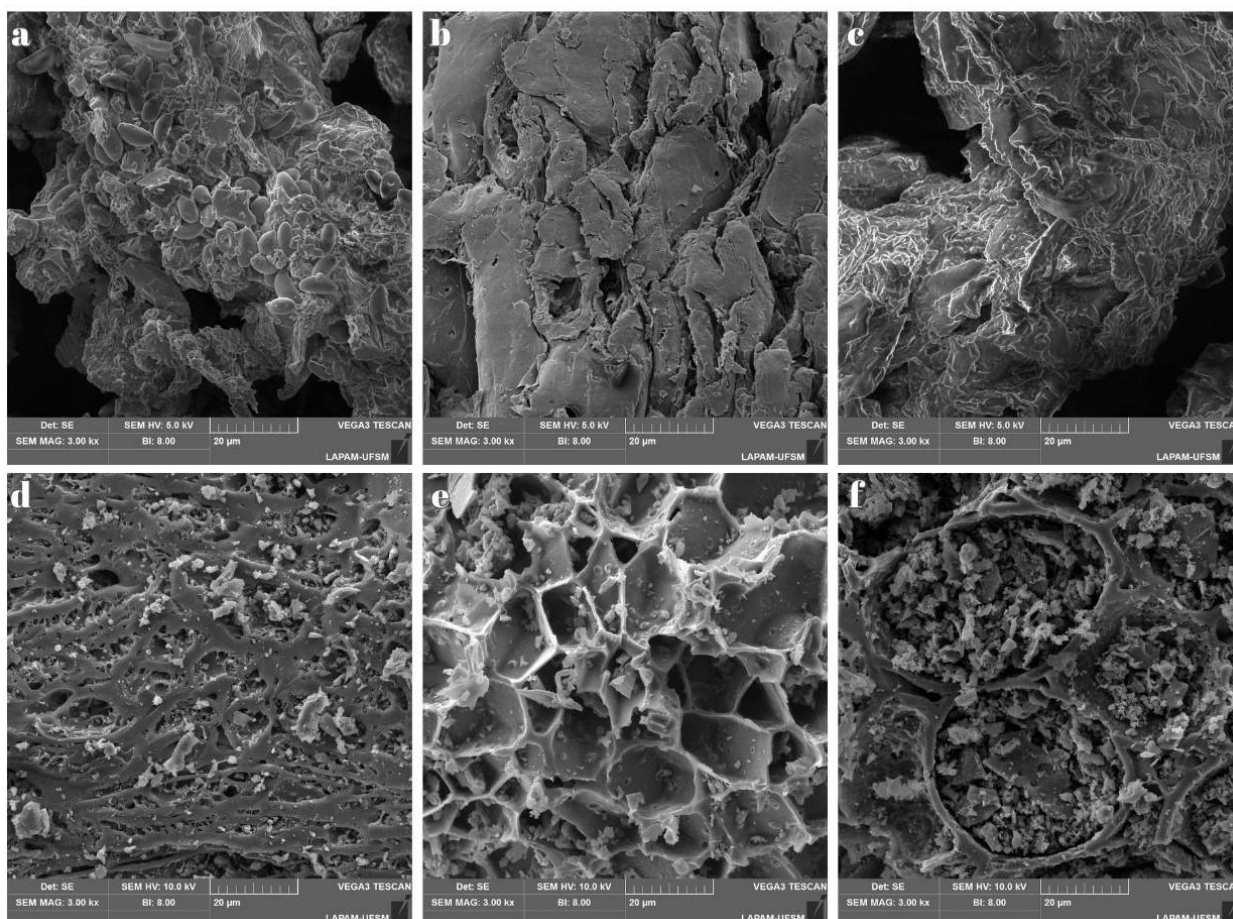


Figure 3. SEM images of (a) baru husk (BH), (b) cupuaçu husk (CH), (c) pequi seed (PS), (d) biochar from baru husk (BBH), (e) biochar from cupuaçu husk (BCH), and (f) biochar from pequi seed (BPS).

Before the thermochemical conversion process (Fig. 3a-b-c), a rigid and closed structure without pores can be observed on the surface of the biomass.⁶⁷ After pyrolysis at 650 °C (Fig. 3d-e-f), the lignocellulosic structure and lignin of the raw materials decompose, forming pores on the surface.²⁰ The opening of these micropores occurs due to the rapid release of volatile compounds during high-temperature pyrolysis.⁶⁸ The presence of tubular structures derived from vascular vessels in the raw biomass gives biochar produced from lignocellulosic biomass higher microporosity compared to other biochar sources.²⁴ This effect is evident in the biomasses analyzed in this study, where biochars with higher surface area, BCH (Fig. 3e) and BBH (Fig. 3f), exhibit more tubular structures.

The pequi seed biomass (Fig. 3a) displays morphological characteristics similar to those observed in pequi seeds as studied by Martins *et al.*,³¹ These authors suggest that structures with a more "rock-like" appearance, without pores, hinder the release of volatiles during pyrolysis, which can result in smaller surface areas. Similar structures under comparable reaction conditions to those of this study were also observed by Niazi *et al.*,⁶⁹ in Japanese oak, by Chormare *et al.*,⁷⁰ in casuarina, and by Altıkat *et al.*,⁴⁸ in atriplex biomass.

Bio-oils

Due to the complexity of the bio-oil composition, resulting from the decomposition of the hemicellulose, cellulose, and lignin fractions present in the samples, the compounds identified by the GC-MS technique were categorized into groups to facilitate the discussion (Figure 4), and the components with an area percentage greater than 1% were presented in Table 4.

Phenols were the predominant compounds in the three bio-oils obtained, representing 44.51%, 47.01%, and 60.16% of the total area for BH, CH, and PS, respectively. The study conducted by Marasca *et al.*,³³ with pyrolysis of cupuaçu peel, at a temperature of 450 °C, also revealed a higher presence of phenols (73.9%) in the bio-oil obtained. Phenols are substances formed by the secondary metabolism of plants and contribute important chemical structures like lignin, a polymer significantly present in the chemical composition of the biomasses used in this study (> 30%).⁷¹ The PS bio-oil, for example, stands out in phenol content due to the high lignin content in its composition compared to the other biomasses (52.19%).

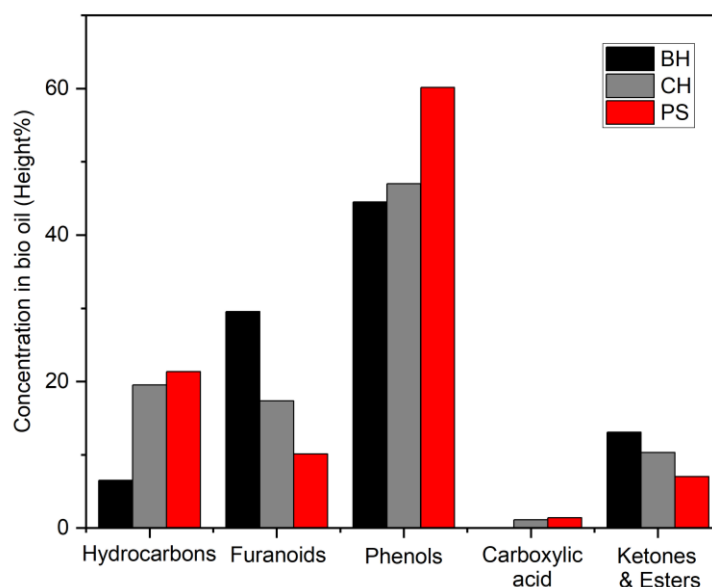


Figure 4. Products obtained from the pyrolysis process of each biomass. BH: baru husk; CH: cupuaçu husk; PS: pequi seed.

Phenols give the bio-oil characteristics such as corrosive potential and acidity, requiring additional treatment to make it suitable for use as fuel; however, they have significant commercial value when directed towards the chemical extraction route.⁷² They are known for their antioxidant, antimicrobial, anti-inflammatory, and antiproliferative properties and can be used as raw materials in the food, textile, and pharmaceutical industries.^{72,73}

Furanoids constituted 29.56% (BH), 17.36% (CH), and 10.09% (PS). Based on Table 4, we can highlight within the furan group the significant presence of furfural in BH (17.34%) and CH (9.94%), furfuryl alcohol (2-Furanmethanol) in BH (8.52%), and 2,3-dihydrobenzofuran in PS (6.23%). Hydrocarbons constituted 6.49% of BH, 19.53% of CH, and 21.35% of PS. The two main pathways for obtaining these compounds are cellulose and hemicellulose via depolymerization and decomposition.^{72,74} In the case of BH, with a cellulose content of 27.5%, it is likely that this cellulose was depolymerized mainly to form furan compounds. On the other hand, for CH and PS, with cellulose contents of 44.68% and 43.50% respectively, the depolymerization may have favored the formation of a higher proportion of hydrocarbons.

Additionally, another significant group of components was identified by gas chromatography, adding 13.06% (BH), 10.30% (CH), and 7.03% (PS) of ketones and esters to the composition of the studied bio-oils. These compounds were possibly formed through the cellulose ring-cleavage pathway and/or rearrangements (decarbonylation or dehydration) of

hemicellulose.^{72,74} These results suggest that the initial lignocellulosic composition of the biomasses can substantially influence the profile of the pyrolytic products generated.

Table 4 - Chemical compounds of bio-oils from baru husk (BH), cupuaçu husk (CH), pequi seed (PS) determined by chromatography (GC-MS)

Compounds	BH		CH		PS	
	R.T*	Height%	R.T*	Height%	R.T*	Height%
3-Cyclopentene-1-acetaldehyde, 2-oxo-	-	-	-	-	4.080	4.33
Furfural	4.088	17.34	4.103	9.94	-	-
2-Furanmethanol	4.583	8.52	4.575	2.50	4.575	1.10
2-Propane, 1-(acetyloxy)-	4.890	5.08	4.899	2.56	-	-
Ethylbenzene	-	-	-	-	4.743	1.17
Benzene, 1,3-dimethyl-	-	-	-	-	4.934	1.67
1-Nonene	-	-	-	-	5.505	1.85
Nonane	-	-	-	-	5.766	1.43
2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	5.906	2.33	5.907	3.82	5.911	1.93
Ethanone, 1-(2-furanyl)	-	-	6.068	1.90	-	-
Butyloractone	6.110	2.55	6.150	1.47	-	-
Furo[3,4-b]furan-2,6(3H,4H)dione, 4 ethyl	7.783	3.70	7.788	3.18	7.783	2.76
2-Butanone, 1-(acetyloxy)-	-	-	7.915	1.43	-	-
Phenol	8.543	7.67	8.570	3.24	8.490	7.72
2-Furanmethanol, tetrahydro-	-	-	9.434	1.74	-	-
2-Undecene, (Z)-	-	-	-	-	8.862	1.59
3-Methylcyclopentane-1,2-dione	10.235	3.78	10.293	1.34	-	-
2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	-	-	-	-	10.628	1.42
Phenol, 2-methyl-	11.427	3.07	11.521	2.65	11.394	5.99
Phenol, 2-methyl-	12.374	4.00	12.463	2.35	12.293	6.14
Phenol, 2-methyl-	-	-	12.558	2.20	-	-
Phenol, 2-methoxy-	12.832	10.84	12.965	9.50	12.768	6.62
2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy	14.062	1.65	14.141	1.60	-	-
Phenol, 2,4-dimethyl-	-	-	-	-	15.426	2.31
Phenol, 2,5-dimethyl-	-	-	-	-	-	-
Phenol, 2,6-dimethyl-	-	-	-	-	15.500	1.79
Phenol, 4-ethyl-	-	-	-	-	16.267	11.39
Phenol, 2,3-dimethyl-	-	-	15.557	1.46	16.372	3.18
Phenol, 2,3-dimethyl-	-	-	16.470	1.79	-	-
2-Methoxy-6-methylphenol	-	-	16.738	1.13	-	-
Creosol	17.374	4.16	17.455	7.01	17.347	3.19
5,8-Decadien-2-one, 5,9-dimethyl, (E)-	-	-	-	-	17.445	1.28
Catechol	17.813	1.50	-	-	-	-

Benzofuran, 2,3-dihydro-	-	-	-	-	18.592	6.23
m-Guaiacol	19.020	1.25	-	-	-	-
1,2-Benzenediol, 3-methoxy-	20.335	1.88	-	-	-	-
1,2-Benzenediol, 3-methyl-	20.501	1.31	-	-	-	-
Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	21.204	1.72	21.267	5.53	21.183	3.97
1,2-Benzenediol, 4-methyl-	21.819	1.19	-	-	-	-
2-Methoxy-4-vinylphenol	22.708	1.76	22.789	5.23	22.689	2.19
Phenol, 2,6-dimethoxy-	24.384	6.07	24.491	5.64	24.320	5.95
Phenol, 2-methoxy-4-(2-propenyl)-, acetate	-	-	24.659	1.26	-	-
3,5-Dimethoxy-4-hydroxytoluene	28.385	2.16	-	-	-	-
1,2,4-Trimethoxybenzene	-	-	-	-	28.357	2.40
Phenol, 2-methoxy-4-propyl-	-	-	25.056	1.05	-	-
Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)	-	-	26.755	1.07	28.445	1.22
1,2,3-Trimethoxybenzene	-	-	28.468	4.58	-	-
Tetradecane	-	-	-	-	30.629	2.45
Benzene, 1,2,3-trimethoxy-5-methyl-	-	-	31.624	1.44	31.572	3.67
2-Propane, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenol	-	-	31.794	2.68	-	-
3-tert-Butyl-4-hydroxyanisole	-	-	33.110	1.37	-	-
Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)	-	-	38.182	1.54	38.139	1.69
3,5-Dimethoxy-4-hydroxyphenylacetic acid	-	-	40.675	1.10	-	-
Pentadecanoic acid	-	-	-	-	47.036	1.39

¹R.T = retention time (min);

Conclusions

This study reported the physicochemical and thermochemical characteristics of the shells of Baru (BH), Cupuaçu (CH), and Pequi seed (PS) and their thermal behavior during slow pyrolysis at 650 °C. The aim was to demonstrate the promising potential of the residual biomass produced in communities within the Legal Amazon for energy use.

The observed trends in biochar yield (17.63% for BH, 13.68% for CH, and 13.11% for PS), mass loss, morphology, and chemical content indicate a complex relationship between the compositions of the three biomass types and their behavior during pyrolysis. This knowledge is important for designing efficient pyrolysis processes that incorporate biomass suitable for sustainable energy generation.

The physicochemical characterization showed that, overall, all residues are potential candidates for biochar production, as their parameters of low moisture, low ash content, high carbon content, high lignin content, and thermochemical stability meet the necessary requirements

for obtaining good carbonaceous materials. Among the results, it is suggested that the biochar from cupuaçu shell stands out as the most promising for adsorption processes and carbon sequestration due to its high carbon content (80.65%), larger surface area (298.0491 m² g⁻¹), and more well-defined tubular morphological structure.

The production of bio-oil from the biomass aligns with documented findings in the literature under similar reaction conditions. In the context of this study, the efficiency of BH and PS is emphasized due to their high volatile matter contents (84.81% and 86.18%, respectively). Among the various chemical compounds identified in the bio-oil, most are classified as phenols (44.51% (BH), 47.01% (CH), and 60.16% (PS), followed by furans (29.56% (BH), 17.36% (CH), and 10.09% (PS), hydrocarbons (6.49% (BH), 19.53% (CH), and 21.35% (PS), and ketones and esters (13.06% (BH), 10.30% (CH), and 7.03% (PS), making them attractive for applications in chemical industries.

Future investigations are recommended to optimize the methodologies used and the bioproducts obtained; however, the present work provides relevant data that can serve as a starting point for a fair energy transition in the region, promoting sustainable development and the conservation of native species.

References

1. Hassan, S. S.; Williams, G. A.; Jaiswal, A. K.; *Bioresour. Technol.* **2018**, *262*, 310, ago. 2018. [\[DOI URL\]](#)
2. Freitas, E. N. d.; Salgado, J. C. S.; Alnoch, R. C.; Contato, A. G.; Habermann, E.; Michelin, M.; Martínez, C. A.; Polizeli, M. d. L. T. M.; *Biology*. **2021**, *10*, 1277. [\[DOI URL\]](#)
3. Langsdorf, A.; Volkmar, M.; Holtmann, D.; Ulber, R.; *Bioresour. Bioprocess.* **2021**, *8*. [\[DOI URL\]](#)
4. Aguilar, A.; Wohlgemuth, R.; Twardowski, T.; *New Biotechnol.* **2018**, *40*, 181. [\[DOI URL\]](#)
5. Organisation for Economic Co-operation and Development - OECD. [S.l.]. **2018**. Available in: <https://www.oecd.org/publications/policy-challenges-facing-a-sustainable-bioeconomy-9789264292345-en.htm>. Accessed on March 2024.
6. Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações - MCTIC. **2020**. Available in: https://repositorio.mctic.gov.br/bitstream/mctic/4355/1/2018_plano_acao_ciencia_tecnologia_inovacao_bioeconomia.pdf. Accessed on June 2024.
7. Patel, A. D.; Zabeti, M.; Seshan, K.; Patel, M. K.; *Processes*. **2020**, *8*, 1600. [\[DOI URL\]](#)

8. Poskart, A.; Skrzyniarz, M.; Sajdak, M.; Zajemska, M.; Skibiński, A.; *Energies*. **2021**, *14*, 5864. [\[DOI URL\]](#)
9. Ben Abdallah, A.; Ben Hassen Trabelsi, A.; Veses, A.; García, T.; López, J. M.; Navarro, M. V.; Mihoubi, D.; *Catalysts*. **2023**, *13*, 1334. [\[DOI URL\]](#)
10. Taboada-Ruiz L.; Pardo, R.; Ruiz, B.; Díaz-Somoano, M.; Calvo, L. F.; Paniagua, S.; Fuente, E.; *Environ. Res.* **2024**, *249*, 18388. [\[DOI URL\]](#)
11. Foong, S. Y.; Abdul Latiff, N. S.; Liew, R. K.; Yek, P. N. Y.; Lam, S. S.; *Mater. Sci. Energy Technol.* **2020**, *3*, 728. [\[DOI URL\]](#)
12. Zadeh, Z. E.; Abdulkhani, A.; Aboelazayem, O.; Saha, B.; *Processes*. **2020**, *8*, 799. [\[DOI URL\]](#)
13. Zhang, X.; Zhang, P.; Yuan, X.; Li, Y.; Han, L.; *Bioresour. Technol.* **2020**, *296*, 122318. [\[DOI URL\]](#)
14. Zhang, Y.; Cui, Y.; Chen, P.; Liu, S.; Zhou, N.; Ding, K.; Fan, L.; Peng, P.; Min, M.; Cheng, Y.; Wang, Y.; Wan, Y.; Liu, Y.; Li, B.; Ruan, R.; *Sustain. Resour. Recov. Zero Waste Appr.* **2019**, *193*. [\[DOI URL\]](#)
15. Amen, R.; Bashir, H.; Bibi, I.; Shaheen, S. M.; Khan Niazi, N.; Shahid, M.; Mahroz Hussain, M.; Antoniadis, V.; Bilal Shakoor, M.; Al-Solaimani, S. G.; Wang, H.; Bundschuh, J.; Rinklebe, J.; *Chem. Eng. J.* **2020**, 125195. [\[DOI URL\]](#)
16. Ghosh, P.; Sengupta, S.; Singh, L.; Sahay, A.; *Bioreactors*. **2020**, 105. [\[DOI URL\]](#)
17. Dada, T. K.; Sheehan, M.; Murugavelh, S.; Antunes, E.; *Biomass Convers. Biorefin.* **2021**, *13*, 2595. [\[DOI URL\]](#)
18. Kumar, R.; Strezov, V.; Weldekidan, H.; He, J.; Singh, S.; Kan, T.; Dastjerdi, B.; *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2020**, *123*, 109763. [\[DOI URL\]](#)
19. Xiang, W.; Zhang, X.; Chen, J.; Zou, W.; He, F.; Hu, X.; Tsang, D. C. W.; Ok, Y. S.; Gao, B.; *Chemosphere*. **2020**, *252*, 126539. [\[DOI URL\]](#)
20. Chen, C. -K.; Chen, J. -J.; Nguyen, N. -T.; Le, T. -T.; Nguyen, N. -C.; Chang, C. -T.; *Sustain. Environ. Res.*, 2021, *31*. [\[DOI URL\]](#)
21. Cai, Y.; Ran, Z.; Yan, C. ; Xu, C.; Shaaban, M.; Peng, Q.; *Environ. Res.* **2023**, *225*, 115588. [\[DOI URL\]](#)
22. Cao, L.; Yu, I. K. M.; Cho, D. -W.; Wang, D.; Tsang, D. C. W.; Zhang, S.; Ding, S.; Wang, L.; Ok, Y. S.; *Bioresour. Technol.* **2019**, *273*, 251. [\[DOI URL\]](#)
23. Wang, X.; Guo, Z.; Hu, Z.; Zhang, J.; *PeerJ*. **2020**, *8*, e9164. [\[DOI URL\]](#)

24. Leng, L.; Xiong, Q.; Yang, L.; Li, H.; Zhou, Y.; Zhang, W.; Jiang, S.; Li, H.; Huang, H.; *Sci. Total Environ.* **2021**, 763, 144204. [\[DOI URL\]](#)
25. BRASIL. **Lei nº 5.173, de 27 de outubro de 1966**. Dispõe sobre a Amazônia Legal, define os limites e dá outras providências. Brasília, DF (1966). Available in: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/15173.htm. Accessed on august 2023.
26. Borges, M. S.; Barbosa, R. S.; Rambo, M. K. D.; Rambo, M. C. D.; Scapin, E.; *Biomass Convers. Biorefin.* **2020**. [\[DOI URL\]](#)
27. Brito, M. R.; Santana Junior, C. C.; Rambo, M. K. D.; Scapin, E.; Pedroza, M. M.; Rambo, M. C. D.; Barbosa, L. N.; *Int. J. Adv. Eng. Res. Sci.* **2020**, 7, 251. [\[DOI URL\]](#)
28. Miranda, M. R. da S.; Veras, C. A. G.; Ghesti, G. F.; *Waste Manag.* **2020**, 103, 177. [\[DOI URL\]](#)
29. Rambo, M. K. D.; Rambo, M. C.; Melo, P.; de Oliveira, N.; Nemet, Y.; Scapin, E.; Viana, G.; Bertuol, D.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2020**. [\[DOI URL\]](#)
30. Scapin, E.; Rambo, M.; Viana, G.; Borges, M.; Rambo, M.; Carneiro, C.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2020**. [\[DOI URL\]](#)
31. Gonçalves Martins, J. P.; Setter, C.; Ataíde, C. H.; Pires de Oliveira, T. J.; Magriotis, Z. M.; *Biomass and Bioenergy.* **2021**, 149, 106095. [\[DOI URL\]](#)
32. Rambo, M. K. D.; Nemet, Y. K. S.; Júnior, C. C. S.; Pedroza, M. M.; Rambo, M. C. D.; *Biomass Convers. Biorefin.* **2021**, 11, 1943. [\[DOI URL\]](#)
33. Marasca, N.; Brito, M. R.; Rambo, M. C.; Pedrazzi, C.; Scapin, E.; Rambo, M. K. D.; *Food Sci. Technol.* **2022**, 42. [\[DOI URL\]](#)
34. American Society for Testing and Materials – ASTM International. **ASTM D 3173-87**. Standard method for determination of moisture content in biomass; 2003. Available in: <https://cdn.standards.iteh.ai/samples/26830/892adb7a2774461cb0d86eab6ba38f06/ASTM-D3173-03.pdf>. Accessed on may 2020.
35. American Society for Testing and Materials – ASTM International. **ASTM D 3175-07**. Standard method for volatile matter in the analysis sample of coal; 2007. Available in: <https://cdn.standards.iteh.ai/samples/53346/f8058fb13177432e8efc47a1c24017b9/ASTM-D3175-07.pdf>. Accessed on may 2020.
36. American Society for Testing and Materials – ASTM International. **ASTM D 3174-04**. Standard method for ash in the analysis sample of coal and coke; 2004. Available in: <https://cdn.standards.iteh.ai/samples/35336/6d06d49016924c53bdc68047fdc22656/ASTM-D3174-04.pdf>. Accessed on may 2020.

37. National Renewable Energy Laboratory - NREL. (2011) **NREL/TP-510-42618: determination of structural carbohydrates and lignin in biomass**. Golden. Available in: <https://www.nrel.gov/docs/gen/fy13/42618.pdf>. Accessed on may 2020.
38. ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS - AOAC. **Official methods of analysis**. 16.ed. Washington, D.C.: AOAC, 1995. 1094p Available in: <https://law.resource.org/pub/us/cfr/ibr/002/aoac.methods.1.1990.pdf>. Accessed on may 2020.
39. National Renewable Energy Laboratory - NREL. (2011). **NREL/TP-510-42619: determination of extractives in biomass**. Golden. Available in: <https://www.nrel.gov/docs/gen/fy08/42619.pdf>. Accessed on may 2020.
40. Rambo, M. K. D.; Schmidt, F. L.; Ferreira, M. M. C.; *Talanta*. **2015**, 144, 696. [\[DOI URL\]](#)
41. Bridgwater, A. V.; *Biomass and Bioenergy*. **2012**, 38, 68. [\[DOI URL\]](#)
42. Guo, X.; Wang, S.; Wang, K.; Liu, Q.; Luo, Z.; *J. Fuel Chem. Technol.* **2010**, 38, 42. [\[DOI URL\]](#)
43. Rambo, M. K. D.; Novotny, E. H.; Canellas, L. P.; Aguiar, N. O.; Aucaille, R. **2014**. Available in: <https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/1001416/production-of-biochar-and-chemical-products-from-banana-and-coffee-residues-after-acid-hydrolysis>. Accessed on january 2022
44. Giuliano, A.; Cerulli, R.; Poletto, M.; Raiconi, G.; Barletta, D.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, 55, 10699. [\[DOI URL\]](#)
45. Sun, K.; Kang, M.; Zhang, Z.; Jin, J.; Wang, Z.; Pan, Z.; Xu, D.; Wu, F.; Xing, B.; *Environ. Sci. Technol.* **2013**, 47, 11473. [\[DOI URL\]](#)
46. Tomczyk, A.; Sokołowska, Z.; Boguta, P.; *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* **2020**, 19, 191. [\[DOI URL\]](#)
47. Guran, S. Chapter 8 - In: TRABOLD, T.; BABBITT, C. (Eds.). *Sustain. Food Waste-to-Energy Syst.* [s.l.] Academic Press. **2018**, 151. [\[DOI URL\]](#)
48. Altıkat, A.; Alma, M. H.; Altıkat, A.; Bilgili, M. E.; Altıkat, S.; *Sustainability*. **2024**, 16, 937. [\[DOI URL\]](#)
49. Lisbôa, F. M.; Freitas, S. de O.; Ramos, M. S.; Zamaı, M. A.; Zamaı, M. A.; *Int. J. Dev. Res.* **2021**, 11, 50969. [\[DOI URL\]](#)
50. Safarian, S.; *Energy Reports*. **2023**, 9, 4574. [\[DOI URL\]](#)
51. Qiu, M.; Liu, L.; Ling, Q.; Cai, Y.; Yu, S.; Wang, S.; Fu, D.; Hu, B.; Wang, X.; *Biochar*. **2022**, 4. [\[DOI URL\]](#)

52. Babu, S.; Singh, R.; Kumar, S.; Rathore, S. S.; Yadav, D.; Yadav, S. K.; Yadav, V.; Ansari, M. A.; Das, A.; Rajanna, G. A.; Wani, O. A.; Raj, R.; Yadav, D. K.; Singh, V. K.; *Environ. Sci. Adv.* **2023**, 2, 1042. [\[DOI URL\]](#)
53. Ahmad, M.; Rajapaksha, A. U.; Lim, J. E.; Zhang, M.; Bolan, N.; Mohan, D.; Vithanage, M.; Lee, S. S.; Ok, Y. S.; *Chemosphere.* **2014**, 99, 19. [\[DOI URL\]](#)
54. Pedroza, M. M.; Neves, L. H. D.; Paz, E. C. S.; Silva, F. M.; Rezende, C. S. A.; Colen, A. G. N.; Arruda, M. G.; *J. Appl. Res. Technol.* **2021**, 19, 49. [\[DOI URL\]](#)
55. Paz, E. C. S.; Paschoalato, C. F.; Arruda, M. G.; Silva, G. G.; Santos, M. L. G.; Pedroza, M. M.; Oliveira, L. R. A.; *Biomass Convers. Biorefin.* **2023**, 13, 6317. [\[DOI URL\]](#)
56. Sing, K. S. W.; *Pure Appl. Chem.* **1982**, 54, 2201. [\[DOI URL\]](#)
57. Pires, P. S.; Borges, M. de S.; Leal, J. E. C.; Pedroza, M. M.; Silva, F. L. do N.; Grácio, H. R.; Rambo, M. C. D.; Rambo, M. K. D.; *Food Sci. Technol.* **2023**, 43. [\[DOI URL\]](#)
58. Leal, J.; Rambo, M.; Pedroza, M.; Cardoso, R.; Fagnani, H.; Sousa, V. de.; Coêlho, A.; Rambo, M.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2025**. [\[DOI URL\]](#)
59. Patra, B. R.; Mukherjee, A.; Nanda, S.; Dalai, A. K.; *Environ. Chem. Lett.* **2021**, 19, 2237. [\[DOI URL\]](#)
60. Zhou, X.; Li, X.; Cui, Z.; Wu, L.; Zhou, H.; Lu, X.; *Environ. Res.* **2023**, 216, 114658. [\[DOI URL\]](#)
61. Protásio, T., de P.; da Costa, J. S.; Scatolino, M. V.; Lima, M. D. R.; de Assis, M. R.; da Silva, M. G.; Bufalino, L.; Dias Junior, A. F.; Trugilho, P.F.; *Int. J. of Environ. Sci. Technol.* **2021**, 19, 4491. [\[DOI REF\]](#)
62. Mafra, E. R. M. L.; Protásio, T. de P.; Bezerra, J. B.; Pedroza, M. M.; Barbosa, D. B.; Viana, M. F.; de Souza, T. M.; Bufalino, L.; *Biomass Convers. Biorefin.* **2022**, 14. [\[DOI URL\]](#)
63. Li, Y.; Xing, B.; Ding, Y.; Han, X.; Wang, S.; *Bioresour. Technol.* **2020**, 312, 123614. [\[DOI URL\]](#)
64. Malucelli, L. C.; Silvestre, G. F.; Carneiro, J.; Vasconcelos, E. C.; Guiotoku, M.; Maia, C. M. B. F.; Carvalho Filho, M. A. S.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **2019**, 139, 2215. [\[DOI URL\]](#)
65. Nanda, S.; Mohanty, P.; Pant, K. K.; Naik, S.; Kozinski, J. A.; Dalai, A. K.; *BioEnergy Res.* **2012**, 6, 663. [\[DOI URL\]](#)
66. Siengchum, T.; Isenberg, M.; Steven; *Fuel.* **2013**, 105, 559. [\[DOI URL\]](#)
67. Ayaz, I.; Rizwan, M.; Ullman, J. L.; Haroon, H.; Qayyum, A.; Ahmed, N.; Elesawy, B. H.; Askary, A. E.; Gharib, A. F.; Ismail, K. A.; *Polymers.* **2022**, 14, 715. [\[DOI URL\]](#)

68. Pütün, A. E.; Özbay, N.; Önal, E. P.; Pütün, E.; *Fuel Process. Technol.* **2005**, *86*, 1207. [\[DOI URL\]](#)
69. Niazi, N. K.; Bibi, I.; Shahid, M.; Ok, Y. S.; Shaheen, S. M.; Rinklebe, J.; Wang, H.; Murtaza, B.; Islam, E.; Farrakh Nawaz, M.; Lüttge, A.; *Sci. Total Environ.* **2018**, *621*, 1642. [\[DOI URL\]](#)
70. Chormare, R.; Sahoo, T. P.; Chanchpara, A.; Saravaia, H. T.; Madhava, A. K.; *Biomass Convers. Biorefin.* **2022**. [\[DOI URL\]](#)
71. Albuquerque, B. R.; Heleno, S. A.; Oliveira, M. B. P. P.; Barros, L.; Ferreira, I. C. F. R.; *Food Funct.* **2021**, *12*, 14. [\[DOI URL\]](#)
72. Kumar, R.; Strezov, V.; Weldekidan, H.; He, J.; Singh, S.; Kan, T.; Dastjerdi, B.; *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2020**, *123*, 109763. [\[DOI URL\]](#)
73. Rahim, Md. A.; Kristufek, S. L.; Pan, S.; Richardson, J. J.; Caruso, F.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *58*, 1904. [\[DOI URL\]](#)
74. Zhang, J.; Choi, Y. S.; Yoo, C. G.; Kim, T. H.; Brown, R. C.; Shanks, B. H.; *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2015**, *3*, 293. [\[DOI URL\]](#)

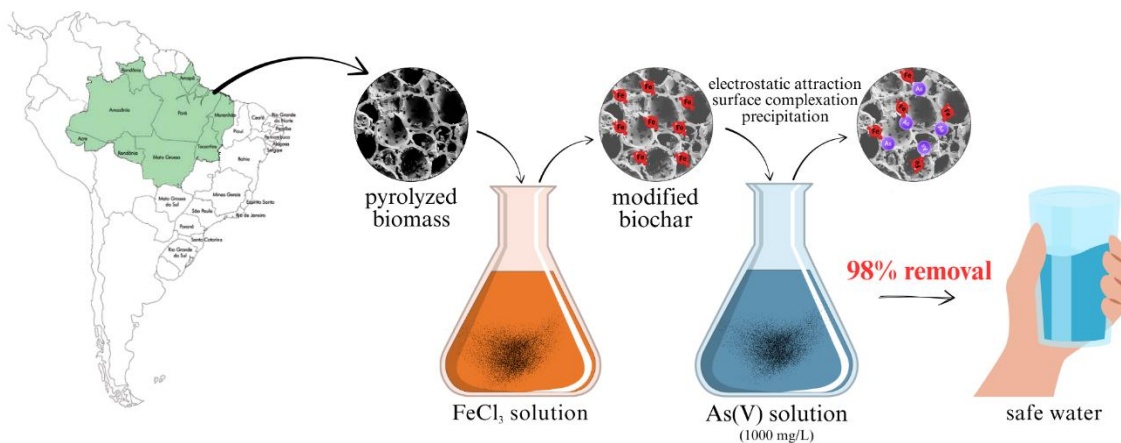
CAPÍTULO 2

Remediação de Águas Contaminadas com Arsênio: Alta Eficácia de Biochars Modificados de Resíduos da Amazônia Legal

Remediation of Arsenic-Contaminated Water: High Effectiveness of Modified Biochars from Legal Amazon Residues

BORGES, M. S. et al. Waste Disposal & Sustainable Energy, 2025.

doi: <https://doi.org/10.1007/s42768-025-00235-4>



1. Introduction

Water contamination by arsenic (As) is a global issue that poses a significant risk to both public health and ecosystems due to its carcinogenic and phytotoxic properties [1-4]. Although the World Health Organization established a permissible limit of $10 \mu\text{g L}^{-1}$ of arsenic in drinking water in 2017, it is estimated that approximately 220 million people worldwide are at risk due to the presence of arsenic in water, particularly in developing countries [5-7].

Due to its bioavailability in the Earth's crust and the occurrence of human activities such as forest fires, pesticide use, mining, and industrial operations, arsenic becomes a primary contaminant in drinking water and wastewater [3, 8, 9]. In the environment, arsenic can react with oxygen, chlorine, and sulfur to form inorganic compounds, or with organisms such as animals and plants, combining with carbon and hydrogen to form organic arsenic compounds [1]. In natural aquatic environments, the predominant chemical species are inorganic arsenite (As(III)) and arsenate (As(V)). The efficiency of removing As(V) from aquatic systems using various treatment technologies is higher than that of As(III), due to the mechanism of electrostatic attraction [11].

Biochar is widely recognized as an efficient and sustainable adsorbent for removing arsenic (As) from contaminated water, emerging as a favorable alternative compared to conventional methods such as nanofiltration, lime softening, coagulation/flocculation, electrochemical techniques, chemical precipitation, ion exchange, membrane separation, and other adsorbents [12–14]. Its advantages include lower operational costs, environmental sustainability, and minimal waste generation [15]. Produced through the thermochemical decomposition of residual biomass, such as sawdust, fruit peels, and sludge, under limited oxygen conditions, biochar features a porous structure and surface functional groups like carboxyl ($-\text{COOH}$), hydroxyl ($-\text{OH}$), and amino ($-\text{NH}_2$), which enhance its adsorption capacity [14, 16–19]. However, its effectiveness in removing As(V) is limited by electrostatic repulsion between its negatively charged surface and arsenic oxyanions, prompting the development of modification strategies to improve its performance [14, 15, 20, 21].

Among modification approaches, chemical treatments with alkaline agents such as KOH have proven particularly effective. Jin et al. [22] demonstrated that KOH modification increased As(V) adsorption capacity from 24.4 mg/g to 30.9 mg/g due to enhanced surface area and pore volume. Similar results were observed by Wongrod et al. [23], who attributed the higher efficiency of KOH-treated biochar to its higher point of zero charge (PZC) and surface area compared to H_2O_2 -treated biochar. In contrast, acid modifications, such as those with H_3PO_4 , showed inferior

performance, highlighting the importance of selecting the right chemical agent to optimize arsenic removal [24, 25].

Physical modifications, such as steam activation, have also been explored to increase biochar's surface area and porosity. However, their effectiveness is often limited by the introduction of oxygenated functional groups, which can intensify electrostatic repulsion with arsenic oxyanions [25]. Studies by Mondal et al. [26] and Li et al. [27] reported modest adsorption capacities for steam-activated biochar, reinforcing the need to combine this approach with other strategies to enhance performance.

Metal impregnation, particularly with iron (Fe), emerges as the most promising strategy due to iron's high affinity for arsenic and the formation of stable complexes, such as Fe-AsO_4 [20, 28–33]. Samsuri et al. [33] observed a significant increase in As(III) and As(V) adsorption capacity after Fe(III) modification, while Bakshi et al. [32] highlighted the effectiveness of zero-valent iron (ZVI) in coprecipitating As(V). Beyond iron, other metals like aluminum (Al), manganese (Mn), and bismuth (Bi) have also been successfully employed. Zhang and Gao [34] developed a biochar/ AlOOH composite with an As(V) adsorption capacity of 135 mg/g, and Zhu et al. [35] achieved 125 mg/g for As(III) using bismuth-modified biochar, demonstrating the versatility of these approaches.

Alternative methods, such as microwave-assisted pyrolysis and ultrasonic modification, have gained attention due to their energy efficiency and ability to produce materials with superior properties. Duan et al. [36] and Zubrik et al. [37] reported that microwave pyrolysis yields biochar with a higher surface area and adsorption capacity compared to conventional methods. Luo et al. [38] used ultrasound to deposit titanium onto biochar, achieving an As(V) adsorption capacity of 72.2 mg/g, highlighting the potential of these innovative techniques.

Simplified modification alternatives, such as those proposed by Jiménez-Cedillo et al. [39], are particularly relevant for low-infrastructure contexts. These approaches eliminate energy-intensive pyrolysis steps while maintaining satisfactory efficacy through surface complexation of arsenic with ferrous sites. Their technical feasibility for remote communities is based on three main pillars: (i) use of locally available raw materials, (ii) reproducible protocols requiring basic equipment, and (iii) seamless integration with passive treatment systems.

Although non-pyrolyzed materials exhibit lower adsorption capacities compared to their thermally processed counterparts, their application is particularly suitable for waters dominated by

As(V) or when combined with preliminary oxidation steps [39]. This trade-off between performance and operational practicality makes such approaches as technically adequate solutions for scenarios with technological and budgetary constraints, where cost-effectiveness and implementation simplicity are decisive factors.

Among the available organic resources, Baru (*Dipteryx alata* Vog.), Cupuaçu (*Theobroma grandiflorum* (Will. Ex Spreng.) K. Schum), and Pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) are fruits widely distributed in the Brazilian Legal Amazon region. They form part of the local communities' diet, with the pulps and seeds of these fruits being commonly consumed [40, 41]. The underutilization of their peels and pits results in substantial amounts of biomass, and the biochars derived from the pyrolysis of these residues, obtained in previous studies [42], represent promising candidates for the adsorption of arsenic-contaminated water. This is due to their high carbon content and surface areas exceeding 200 m²/g, characteristics that meet the requirements for the production of high-quality carbonaceous materials [43].

Given this scenario, the present study aims to investigate the effectiveness of biochars produced from the pyrolysis of residual native biomass from the Legal Amazon in removing As(V) from water. To this end, the biochars were impregnated with FeCl₃, characterized, and evaluated in an aquatic system under different pH conditions, initial As(V) concentration, and adsorbent dosage, using a second-order experimental design (Central Composite Design – CCD).

Standardizing the impregnation method for the three types of biochar, despite expected variations in iron loading due to material-specific interfacial interactions [44], was a strategic choice aligned with the study's objectives. Beyond biomass seasonality, the Legal Amazon faces critical logistical and infrastructure challenges, especially in remote areas. Adopting a single, simplified protocol aims to enable the application of these materials in biorefinery processes, avoiding the need for complex optimizations or residue-specific conditions.

This approach is particularly relevant for future regional-scale implementations, whether through public policies, incentive programs, or social technologies. Standardization not only reduces reliance on specialized equipment but also makes the process more accessible to resource-limited communities, promoting technological inclusion and sustainability.

Thus, the systematic evaluation of As(V) removal efficiency by impregnated biochars aims to contribute to the understanding of these biomaterials' behavior, proposing sustainable, economically viable, and technically effective solutions for mitigating arsenic contamination in

water. The results may directly benefit public health, local communities, and ecosystems, aligning with the demand for technologies adaptable to the region's realities.

2. Methodology

2.1. Obtaining the Biochars

The biochars used in this study were produced and characterized in a previous investigation [42] before undergoing enhancement and application processes. The characterization of the biomasses and the resulting bioproducts conducted by the research group included physicochemical analyses, elemental analyses, and other relevant techniques. The slow pyrolysis process was carried out in a fixed-bed reactor heated by a tiltable split furnace (FLYEVER, model FE50RPN, line 05/50, São Paulo, Brazil), operating in batch mode.

2.2. Surface Modification of Biochars by Impregnation with $FeCl_3$

To increase the adsorption efficiency of the biochars, their surfaces were modified by impregnation with Iron (III) Chloride ($FeCl_3$), following adaptations of the methodologies developed by He et al. [45] and Cai et al. [28]. For the production of the metalized biochars BFeB (metalized biochar from baru peel), BFeC (metalized biochar from cupuaçu peel), and BFeP (biochar derived from pequi pit) 100 g of Iron (III) Chloride Hexahydrate ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$, 97%, Dinâmica®) were dissolved in 1000 mL of distilled water, forming a 10% (w/v) $FeCl_3$ solution. Subsequently, 20 g of biochar were immersed in 200 mL of the solution and agitated in a refrigerated orbital shaker incubator (NewLab – Model NL-161-04, São Paulo, Brazil) for 2 hours at 25°C. Finally, the mixture was filtered, and the solid fraction was dried in an oven for 2 h at 80°C.

2.3. Elemental Analysis

To determine the carbon, hydrogen, and nitrogen contents in the charcoal fines, the samples were combusted in a pure oxygen atmosphere using a 2400 Series II elemental analyzer (PerkinElmer®, USA). The analyses were performed with 0.5 g samples of activated charcoal with a particle size of 0.044 mm (Tyler/Mesh 325).

2.4. BET Surface Area Analysis

Biochar samples (0.5 g) were analyzed using a Surface Area and Porosimetry System (Micromeritics ASAP 2010 model) to determine the N₂-BET surface area and pore size distribution. The standard diameter range for pore analysis was set from 0.35 to 300 nm, while the surface area range considered was from 0.01 to 3000 m²/g. The treatment temperature varied from 30 to 350 °C.

2.5. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

To identify the functional groups present on the surface of the biochars, FTIR analysis was conducted. The analyses were performed using an FTIR spectrometer (Agilent Cary 630 FTIR Spectrometer, Santa Clara, California) over a spectral range of 4000 to 650 cm⁻¹, with an increment of 4 cm⁻¹ and 32 scans per spectrum. Each resulting spectrum represents the average of two observations, and the mean spectrum was used for data analysis.

2.6. Scanning Electron Microscopy (SEM) Analysis

A scanning electron microscope (model Sigma 300 VP, Carl Zeiss, Germany) equipped with a Gemini column, a field emission gun (FEG) of the Schottky type (tungsten filament coated with zirconium oxide), and an energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) detector (Quantax EDS, Bruker, Germany) was employed for the solid characterization of the modified biochars. To obtain images with resolutions of up to 1 nm, a secondary electron (SE) detector operating in high vacuum was used with an excitation voltage of up to 1 kV, under high vacuum conditions (gun vacuum better than 10⁻⁹ mbar). Energy dispersive X-ray spectroscopy was conducted using a Quantax 200-Z10 system (Bruker) operating in variable pressure (VP) mode with an excitation voltage of up to 20 kv.

2.7. Adsorption Experiments

The adsorption experiments were conducted following an adaptation of the methodology described by Cai et al. [28]. All experiments were carried out in 150 mL Erlenmeyer flasks containing 20 mL of an As(V) solution with biochar dosages defined by the CCD, at 25 °C, using a magnetic stirrer for 4 hours at 80 rpm. The As(V) solutions were prepared using a Standard Solution for Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES) at a concentration of 1000 mg L⁻¹ (1000 ppm) (SpecSol®, São Paulo, Brazil). Subsequently, the

solution was filtered using a membrane filter with a pore size of 0.45 μm , and the residual As(V) in the aqueous solutions was determined by ICP-AES.

2.8. Experimental Design – Central Composite Design (CCD)

For each biochar, a factorial experimental design was carried out using the Protimiza Experimental Design software [46]. The evaluated variables were the concentration of As(V) (150, 300, and 450 $\mu\text{g L}^{-1}$), the dosage of the metalized biochar (3.0, 4.5, and 6.0 g L^{-1}), and the pH of the solution (4, 6, and 8). These factors were assessed using a Central Composite Design (CCD), which corresponds to a 2^3 design composed of 7 experiments with 3 replicates at the central point (Table 1).

Table 1 Variables of the CCD Experimental Design for the Adsorption Experiments

Variables	Code	Levels		
		-1	0	1
Charcoal Dosage (g L^{-1})	x_1	3.0	4.5	6.0
As(V) Concentration ($\mu\text{g L}^{-1}$)	x_2	150	300	450
pH	x_3	4	6	8

2.9. Evaluation of Adsorption Performance

The residual As(V) in the aqueous solutions was determined using ICP-MS. The inductively coupled plasma mass spectrometer (model ELAN® DRC II, PerkinElmer, USA) is equipped with a dual-pass cyclonic nebulizer chamber (Glass Expansion, Australia), a concentric nebulizer (Meinhard, USA), and a torch with a quartz injector tube featuring an internal diameter of 2 mm. High-purity argon (99.998%, White Martins, Brazil) was used for plasma generation. The calibration curve for the determination of As(V) was prepared by sequential dilution from a 10 mg L^{-1} stock multielement solution (SCP33MS, PlasmaCAL, Canada) in 5% HNO_3 (Merck, Germany). Table 2 presents the operating conditions used for the determination of As(V) in this study.

Table 2 Operating Conditions for the Determination of As(V) by ICP-MS

Parameter	ICP-MS
RF Power (W)	1300
Primary Gas Flow (L min^{-1})	15.0
Auxiliary Gas Flow (L min^{-1})	1.2
Nebulizer Gas Flow (L min^{-1})	1.15
Isotope (m/z)	^{75}As

3. Results and Discussion

3.1. Elemental Analysis of Modified Biochars

The physicochemical characterization of the pristine biochars was reported in a previous study [42] and will serve as the basis in the present work for the comparison and discussion of the data obtained after impregnation and adsorption.

The carbon (C), hydrogen (H), nitrogen (N), and oxygen (O) contents of the biochars after Fe impregnation are presented in Table 3.

Table 3 Elemental analysis of the modified biochars (wt%)

Components	BFeB	BFeC	BFeP
C	85.03 ± 0.61	60.74 ± 0.04	77.71 ± 0.11
H	2.25 ± 0.03	2.29 ± 0.14	1.57 ± 0.14
N	1.07 ± 0.10	0.9 ± 0.00	1.24 ± 0.05
O	11.67 ± 0.73	36.08 ± 0.68	22.30 ± 0.11

The weight fraction of C increases for BFeB, while it decreases for both BFeC and BFeP. Conversely, the weight fraction of O decreased for BFeB and increased for BFeC and BFeP [42]. These differences in the O/C ratios are likely attributable to the presence of Fe, which may have led to the formation of carbon oxides during impregnation and an increase in oxygen-rich functional groups [21]. These findings are consistent with those reported in the literature following Fe impregnation [14, 21, 47].

3.2. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

The surface functional groups of the modified biochars were identified using FTIR spectroscopy, covering the wavelength range from 4000 cm⁻¹ to 650 cm⁻¹ (Fig. 1).

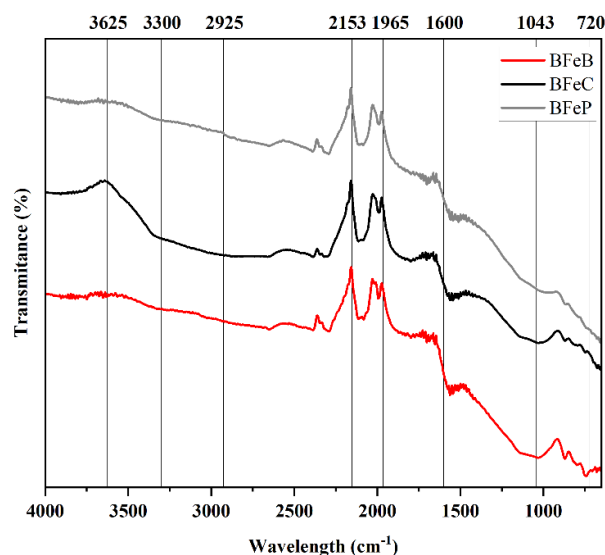


Fig. 1 Infrared spectra for BFeB: biochar from baru husk; BFeC: biochar from cupuaçu husk; BFeP: biochar from pequi seed

Peaks around 2340 and 2730 cm^{-1} , associated with the stretching of CH_2 and $\text{C}-\text{C}$ bonds in aliphatic chains and carbon structures [21, 51], were absent in the pristine biochars [42]. However, these peaks emerged in the BFeB and BFeC biochars after impregnation with FeCl_3 . In contrast, according to Borges et al. [42], the BFeP biochar already exhibited a peak in this region, although its intensity decreased following impregnation. Furthermore, the vibrational stretching bands of the carboxyl groups ($\text{C}-\text{O}$ and $\text{C}=\text{O}$), initially detected at 1560 cm^{-1} and near 1000 cm^{-1} [50], weakened after Fe impregnation, particularly in the case of BFeP [27]. This suggests significant interactions between the carboxyl groups and the introduced Fe ions [47].

Peaks located in the region between 866 and 650 cm^{-1} are associated with the vibrations of aromatic functional groups [49]. Prior to impregnation with FeCl_3 , all three biochars exhibited more intense peaks in this range, with BFeP showing the most pronounced vibrations [42]. After impregnation, the reduction in the intensity of these peaks indicates the transformation of the aromatic functional groups into iron oxide species on the biochars, reflecting a modification of their surfaces [47, 49, 52].

3.3. BET Surface Area Analysis

Table 4 presents detailed results on the porosity of the iron-impregnated biochars. In a previous study [42], the BET surface area values of the pristine biochars were reported as 251.42 m^2/g for the baru peel biochar, 298.05 m^2/g for the cupuaçu peel biochar, and 228.14 m^2/g for the

pequi pit biochar. A decrease in the BET surface area was observed following Fe impregnation, with this reduction being especially pronounced in the BFeC and BFeP biochars.

Table 4 Surface area of the biochars.

Components	Biochars		
	BFeB	BFeC	BFeP
BET Surface Area ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	246.49	0.197	92.87
Micropores Area ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	196.28	8.690	74.15
Pore Volume ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0.128	0.005	0.060
Micropores Volume ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0.091	0.004	0.034
Average pore size (nm)	20.71	942.45	25.99

BFeB: biochar from baru husk; BFeC: biochar from cupuaçu husk; BFeP: biochar from pequi seed.

The areas of micropores also decreased after impregnation, showing a reduction of 6.97% for BFeB, 96.5% for BFeC, and 59.26% for BFeP. In contrast, an increase in the average pore size was observed in all three biochars, with this increase being more pronounced in BFeC, which, before treatment, exhibited an average size of 1.98 nm [42]. This reduction in surface area and micropore area, combined with the increase in the average pore size, may be associated with the increased density of the materials after the deposition of Fe particles and the blockage of existing pores, resulting in a larger average pore diameter [53].

3.4. Scanning Electron Microscopy (SEM) Analysis

Details regarding the structure and morphology of the Fe-impregnated biochars were investigated using SEM, as illustrated in Figure 2 (a, b, and c). Compared to the pristine biochars, which exhibit a smooth surface and allow for better visualization of the pores [42] the metalized biochars display a rough surface, coated with numerous irregularly dispersed nanoparticles that block the pores of the material, corresponding to the deposited Fe particles. These findings are consistent with those reported in the literature [17, 21, 53].

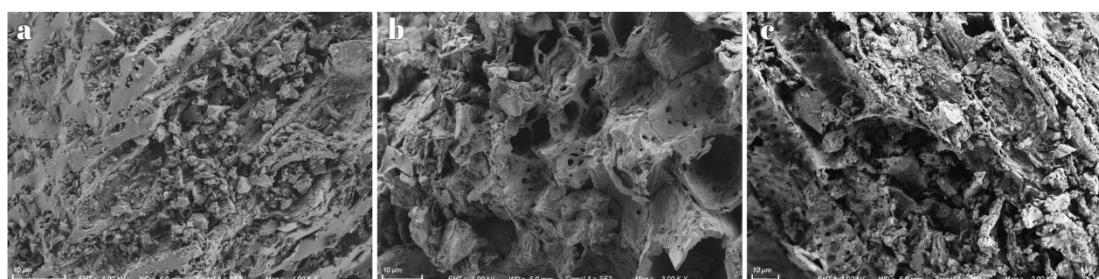


Fig. 2 SEM images of (a) BFeB: biochar from baru husk; (b) BFeC: biochar from cupuaçu husk; (c) BFeP: biochar from pequi seed

3.5. Experimental Design and Adsorption Analysis

The results obtained from the As(V) adsorption process using the Fe-impregnated biochars were subjected to analysis of variance. Table 5 presents the percentages of As(V) removal for each metalized biochar following the experimental optimization described by the Central Composite Design (CCD). The analysis was employed to develop the mathematical model at a significance level of $\alpha = 0.05$, with second-order models established for all three biochars. The first noteworthy observation from the results is the high efficiency of the adsorption process across the three biochars under the tested conditions.

Table 5 Central Composite Design (CCD) employing three variables for the analysis of As(V) adsorption processes and the experimental and predicted values obtained from the experiments

Tests	D.C (mg L ⁻¹)	C _i .As (µg L ⁻¹)	pH	BFeB			BFeC			BFeP		
				Exp.	Pred.	Removal	Exp.	Pred.	Removal	Exp.	Pred.	Removal
				µg L ⁻¹			µg L ⁻¹			µg L ⁻¹		
1	3	150	4	3.70	-0.82	97.53	0	3.14	100.0	0.57	-2.86	99.62
2	6	150	4	0.85	3.22	99.43	0.14	-4.86	99.91	0.51	3.62	99.66
3	3	450	4	3.59	5.95	99.20	0	-5.0	100.0	0.97	4.08	99.78
4	6	450	4	3.23	-1.29	99.28	0.12	3.26	99.97	26.24	22.8	94.17
5	3	150	8	0.47	2.83	99.69	2.02	-2.98	98.65	0.24	3.35	99.84
6	6	150	8	0.62	-3.90	99.59	0.49	3.63	99.67	0.84	-2.60	99.44
7	3	450	8	28.25	23.74	93.72	0.28	3.42	99.94	1.67	-1.77	99.63
8	6	450	8	3.37	5.74	99.25	31.3	26.3	93.05	1.41	4.51	99.69
9	4.5	300	6	2.53	4.43	96.39	2.34	3.36	100.0	1.18	3.89	99.74
10	4.5	300	6	0.52	4.43	99.82	0.15	3.36	99.92	5.32	3.89	99.65
11	4.5	300	6	1.65	4.43	93.81	0.18	3.36	95.36	3.87	3.89	98.41

D.C.: Charcoal Dosage; C_i.As.: Initial As(V) Concentration; pH: Hydrogen Potential; Exp: experimental values; Pred: predicted values; BFeB: biochar from baru husk; BFeC: biochar from cupuaçu husk; BFeP: biochar from pequi seed

For BFeB, the lowest removal value was 93.7% in experiment 7, which used the minimum biochar dosage, the maximum As(V) concentration, and an alkaline reaction medium. Conversely, the highest removal, 99.8%, was achieved in experiment 10, with an intermediate biochar dosage, intermediate As(V) concentration, and an acidic reaction medium. In the case of BFeC, two experiments (1 and 3) exhibited 100% removal, both using the minimum biochar dosage, an acidic reaction medium, and As(V) concentrations of 150 and 450 µg L⁻¹. The lowest removal value for BFeC was 93.1% in experiment 8, where the maximum biochar dosage, maximum As(V) concentration, and an alkaline pH were used. Finally, for BFeP, the lowest removal occurred in

experiment 4 (94.17%), which utilized the maximum biochar dosage, maximum As(V) concentration, and a pH of 4, whereas the highest removal was observed in experiment 5 (99.84%), with the minimum biochar dosage, minimum As(V) concentration, and an alkaline reaction medium.

Figure 3 shows the interval plot illustrating the range of percentage removal of As(V) for each biochar. The points represent the mean values, while the vertical bars indicate the 95% confidence intervals. It can be observed that all methods exhibited high removal rates, with BFeC demonstrating the highest average efficiency (99.1%). These results indicate that all the biochars are effective in removing As(V).

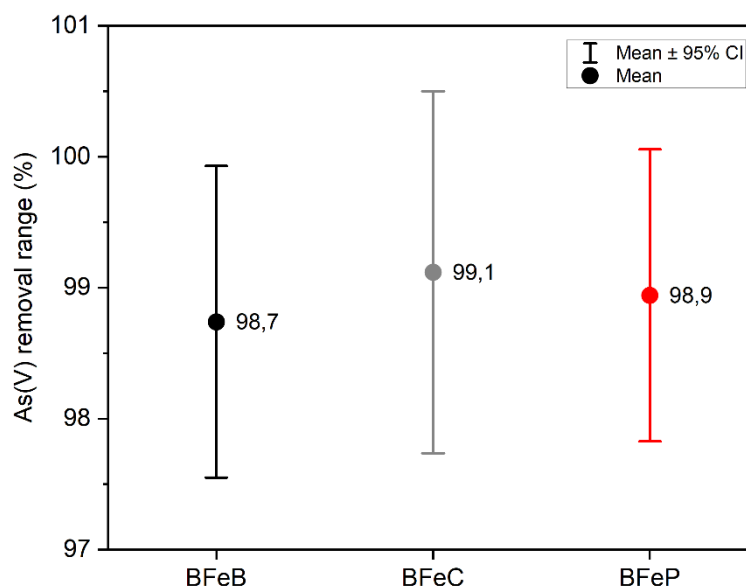


Fig. 3 Interval plot shows the percentage removal range of As(V) by (a) BFeB: biochar from baru husk; (b) BFeC: biochar from cupuaçu husk; (c) BFeP: biochar from pequi seed

The response surface generated from the executed experimental design illustrates the interaction among the variables: biochar dosage, As(V) concentration, and pH. The adjusted R^2 values explained 79.62%, 81.38%, and 83.37% of the variability in the models for BFeB, BFeC, and BFeP, respectively, in relation to the observed As(V) removal values. These R^2 values are acceptable within the context of the mathematical model, thereby justifying the proposed design.

Figure 4 (a–i) presents the response surfaces of the biochars in 3D graphs. For BFeB (Fig. 4 – a, b, c), it was observed that low biochar dosages, high As(V) concentrations, and elevated pH resulted in lower As(V) removal via adsorption. In the case of BFeC (Fig. 4 – d, e, f), the graphs indicate that high levels of all three analyzed variables compromise the adsorption of As(V) by this

biochar. Regarding BFeP (Fig. 4 – g, h, i), it was noted that high biochar dosages and high As(V) concentrations also reduced As(V) removal; however, pH did not exhibit a significant impact on the process.

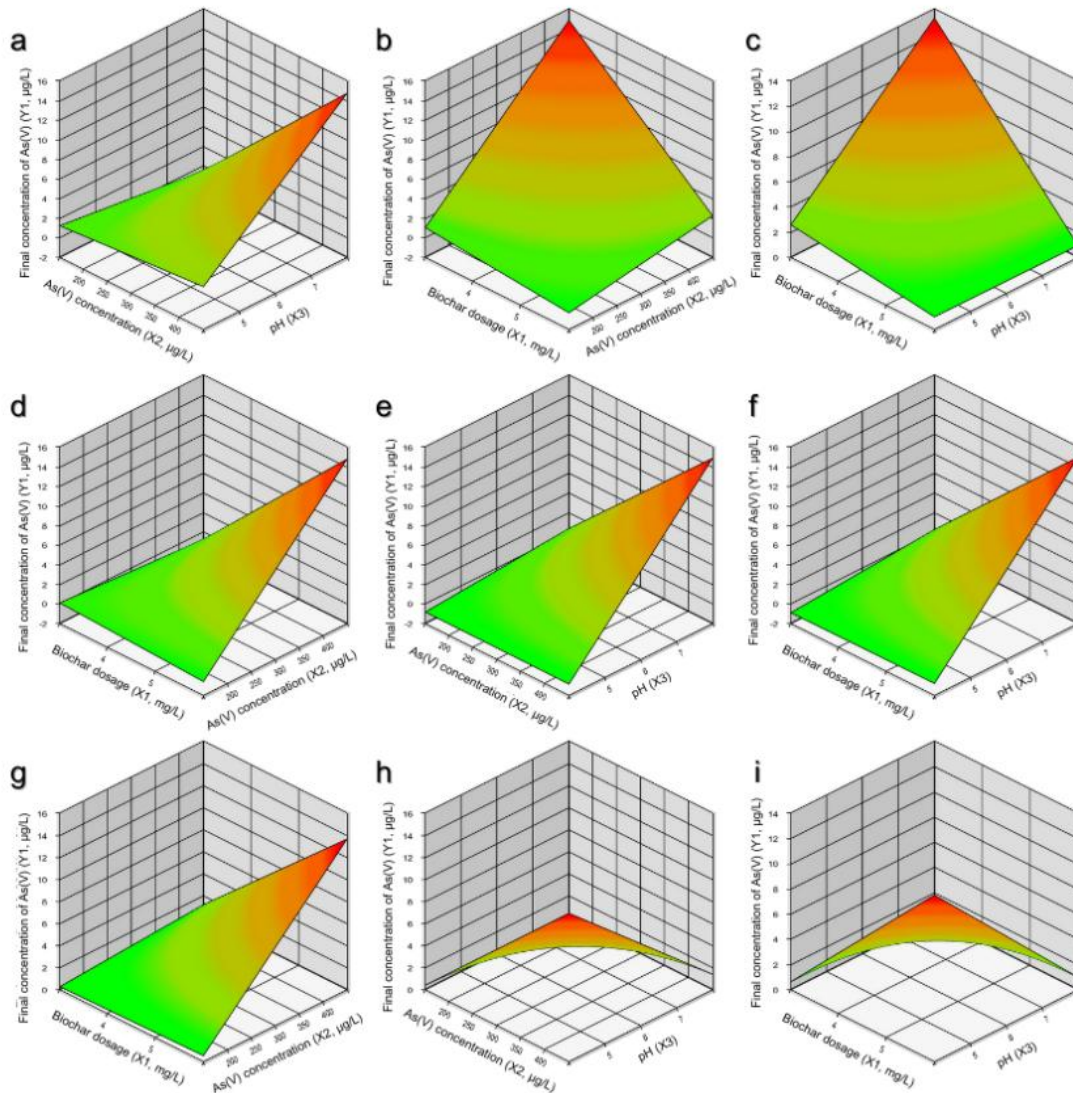


Fig. 4 Interval plot shows the percentage removal range of As(V) by (a, b, c) BFeB: biochar from baru husk; (d, e, f) BFeC: biochar from cupuaçu husk; (g, h, i) BFeP: biochar from pequi seed

Determining the optimal biochar dosage is a crucial factor in experimental studies. According to Yusof et al. [54], when more adsorbent is added to a solution, the removal capacity initially increases because more "active sites" become available. However, there is a limit beyond which the removal efficiency does not improve, even with additional adsorbent. This is due to arsenic particles accumulating in a single layer, which blocks the adsorbent's pores and prevents further arsenic binding. Thus, after a certain amount of adsorbent is reached, the removal rate stabilizes [54].

Another factor that directly impacts the efficiency of As(V) adsorption is the pH of the solution. According to Zhang et al. [55], the limited number of studies investigating the influence of pH on adsorption processes have found that an acidic pH facilitates the adsorption of As(V) in water. Under lower pH conditions, the biochar exhibits a positive charge, which promotes the adsorption of arsenic oxyanions; in contrast, when the pH is elevated, the biochar tends to acquire a negative charge, resulting in repulsion with the arsenic ions, which are also negatively charged (AsO_3^-) [56].

Table 6 summarizes selected studies on As(V) removal by iron-modified biochars, highlighting the performance of materials derived from Legal Amazon residues used in this study compared to other biomasses.

The results of this study demonstrate that iron-modified biochars achieved As(V) removal efficiencies exceeding 99% across a broad pH range (4-8), outperforming most adsorbents reported in the literature. This high efficiency, with operational adsorption capacity (Q_t) values ranging from 0.05-0.15 mg/g, contrasts with other materials such as rice straw biochar (28.49 mg/g) [11] or sorghum biochar (23.0 mg/g) [63], which reported theoretical maximum capacities (Q_{max}). This suggests that the removal mechanisms predominantly involve specific chemical processes, such as iron oxide-mediated surface complexation and electrostatic interactions, rather than purely physical adsorption processes [15, 20, 55].

Table 6 - Studies of As(V) adsorption by iron-biochar derived from lignocellulosic biomass.

Biomass	Synthesis method	Magnetic precursor	Iron-biochar preparation	Sorption capacity (mg/g)	pH	Adsorption efficiency (%)	Ref.
Pine wood	Pyrolysed 600 °C/ 1h/ N_2	$\text{FeCl}_3/\text{NaBH}_4$	5 g of biochar was sonicated for 1h with purged argon (Ar) gas/ at 90 °C for 4h/ dried at 50 °C for 24h	0.13	4.1	90-100	[57]
Corn straw	Pyrolysed 600 °C/ 1h/ muffle	FeCl_3	The biomass was agitated for 2h/ dried at 80 °C for 1 night/ pyrolyzed at 600 °C for 1h/ dried at 80 °C	6.80	6	86.12	[45]
Corn straw	Pyrolysed 600 °C/ 2h/ N_2	$\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$	The biomass was mixed by ultrasound with solution for 2h/ aged at 60 °C for 12h/ dried at 80 °C for 24h	14.77	2-8	96.0	[58]
<i>Cassia fistula</i>	Pyrolysed 200 °C/ 1h/ muffle	FeCl_3	The biomass was mixed with FeCl_3 solution for 24h/ neutral pH/ dried at 60 °C for 24h	0.42	2	84.4	[59]
Rice straw	Pyrolysed 500 °C/ 1h/ N_2	FeCl_3	10 g of biochar was mixed with FeCl_3 solution/ heated to 50 °C/ 1h/ pH 11/ dried at 50 °C for 1 night	28.49	5	86.3	[11]

<i>Citrus limetta</i> pulp & peel	Pyrolysed 500 °C/ 2h/ muffle	FeCl ₃	30 g of biomass was mixed with FeCl ₃ solution for 4h/ vacuum dry/ pyrolyzed at 500 °C for 2h	2.0	3	91.44	[60]
Bamboo	Pyrolysed 700 °C/ 1h/ N ₂	FeCl ₃ / FeSO ₄	15 g of biochar was mixed for 30min at 25 °C/ pH 10 with NaOH/ mixed for 1h/ dried at 70 °C overnight	5.0	5-9	100.0	[61]
<i>Cassia fistula</i> pods	Pyrolysed 300 °C/ 3h/ muffle	FeCl ₃ / NaBH ₄	5 g of biochar was mixed/ all night/ 27 °C/ vacuum dry	0.30	2	96.0	[62]
Sorghum straw	Pyrolysed 550 °C/ 1h/ N ₂	FeCl ₃	5 g of biochar was mixed with FeCl ₃ solution for 30min/ stirred for 24h/ dried at 6 °C for 12h	23.0	5	95.96	[63]
Pomelo peel	Pyrolysed 350 °C/ 3h/ N ₂	FeCl ₃	50 g of biochar was mixed with FeCl ₃ solution/ 48h/ 30 °C/ dried at 70 °C for 48h	15.28	7	96.02	[64]
<i>Pongamia pinnata</i> husk	Carbonized 400 °C/ 3h/ muffle	FeCl ₃ / FeCl ₂	3 g of biochar was mixed for 3min at 85 °C/ pH 7 with NaOH/ mixed for 5min/ dried at 100 °C for 12h	10.29	7	99.53	[65]
<i>Spirulina platensis</i>	Pyrolysed 600 °C/ 1h/ N ₂	FeCl ₃ / FeSO ₄	The biomass was mixed with FeCl ₃ and FeSO ₄ solution for 30min/ pH 10 with NaOH	-	3	80.1	[66]
Rice husk	Pyrolysed 500 °C/ 2h/ N ₂	FeSO ₄ / H ₂ O ₂	20 g of biochar was mixed for 3h/ agitation after add H ₂ O ₂ for 24h/ dried at 60 °C	76.3	3	98.8	[67]
Baru husk				0.12	6	99.97	
Cupuaçu husk	Pyrolysed 650 °C/ 30min/ water vapor	FeCl ₃	20 g of biochar was mixed with 10% (m/v) FeCl ₃ solution for 2h at 25 °C/ dried at 80 °C for 2h	0.15	4/6	100.0	This study
Pequi sheel				0.05	8	99.84	

The synthesis method employed in this study stood out for its simplicity, relying solely on FeCl₃ impregnation, in contrast to conventional processes involving high-temperature pyrolysis (500-700°C) or reductant-assisted functionalization [57, 61]. This approach minimizes energy and operational costs, proving particularly advantageous for resource-limited regions [39]. Another key differentiator was the remarkable stability of these materials under varying pH conditions, whereas other biochars (those derived from *Cassia fistula*) require strongly acidic conditions (pH 2) for peak efficiency [59]. The exceptional performance in alkaline pH, a phenomenon rarely documented in the literature, may be associated with the formation of stable inner-sphere complexes between As(V) and iron oxides [68], potentially facilitated by co-existing minerals (Al or Mn) in the material's structure [15].

Although the results of Dias et al. [69] were obtained in Amazonian mining tailings, the efficacy of phosphorus-enriched biochars, particularly palm kernel cake-derived biochar (0.013–0.017 mg/g), which showed higher Fe content (3.19 g/kg) and up to 20% reduction in ecological risk, suggests potential applications in water treatment systems. However, this matrix transposition requires specific evaluations regarding: (i) competing ion effects (phosphate, PO_4^{3-}), which in mining tailings were mitigated by P-induced site saturation but could significantly reduce removal efficiency in aquatic systems [7]; and (ii) dissolved organic matter, which may complex both As and biochar metals, altering their availability [56]. Furthermore, technical viability depends not only on initial efficiency but also on reusability and stability during repeated adsorption-desorption cycles, critical aspects for future investigations [68, 70].

In perspective, these results highlight the potential of iron-modified biochars as a technically feasible and economically accessible alternative for As(V) removal under environmentally relevant conditions. The combination of high efficiency at low concentrations, broad operational pH range, and simplified synthesis positions these materials as promising options for resource-limited regions. Future studies should focus on optimizing adsorption capacity without compromising selectivity, evaluating performance in complex matrices, and validating long-term stability, thereby consolidating this technology's potential for real-world arsenic mitigation scenarios.

4. Conclusion

The biochars prepared in this study prove to be promising adsorbents for magnetic separation, as well as effective in the removal of As (V) from water samples. The synthesis of the iron-loaded biochars exhibited favorable surface properties, characterized by a rougher appearance with visibly dispersed particles and an increase in oxygen-containing functional groups. These factors produced a synergistic effect that facilitated the removal of As(V).

The analysis of variance indicated that all independent variables contributed approximately 80% of the variation in removal efficiency. At the maximum As(V) concentration used (450 $\mu\text{g L}^{-1}$), the ion adsorption percentages were 99.28%, 100%, and 99.78% for BFeB, BFeC, and BFeP, respectively. These results underscore the high efficiency of all three biochars, even though they are derived from biomass with very different characteristics and in the absence of significant interactions among the analyzed variables.

Although the parameters of this study may lack statistical significance, their practical relevance was clearly observed during adsorption experiments. This systematic evaluation of biochar efficiency demonstrates the advantages of a simple, low-cost preparation method, offering more sustainable and effective solutions to mitigate arsenic contamination. The findings underscore the feasibility of implementing this approach in remote regions, tailored to local realities. This strategy not only benefits public health and local communities but also emphasizes the importance of native species from the Legal Amazon.

5. *Acknowledgments*

The authors express their gratitude to the Federal University of Tocantins (UFT) for the support provided. This publication was financially supported by the Pro-Rectorate of Research (PROPESQ) of UFT through public notice number N° 088/2022 and the Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel – Brazil (CAPES) – Funding Code 001.

6. *Author Contributions*

Author 1- Ms. Mariana Borges: Conceptualization, Data curation, Formal analysis, Funding acquisition, Investigation, Visualization, Writing original draft and Writing-review & editing.

Author 2 - Dra. Magale Rambo: Data curation, Visualization, Funding acquisition, Visualization and Writing-review & editing.

Author 3 - Dr. Robert Burrow: Formal analysis, Data curation, Validation, Visualization and Software.

Author 4 – Dr. Fábio Andrei Duarte: Formal analysis, Data curation, Validation, Visualization and Software.

Author 5 – Dra. Elisandra Scapin: Data curation, Formal analysis, Funding acquisition, Project administration, Resources, Visualization and Writing-review & editing.

7. *References*

1. Agency for Toxic Substances and Disease Registry - ATSDR. Toxicological Profile for Arsenic. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA., 2007. Available in: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp2.pdf>.
2. Srivastav, A.L., Pham, T.D., Izah, S.C., Singh, N. and Singh, P.K. (2022). Biochar Adsorbents for Arsenic Removal from Water Environment: A Review. *Bulletin of Environmental*

Contamination and Toxicology, [online] 108(4), pp.616–628. doi: <https://doi.org/10.1007/s00128-021-03374-6>.

3. Hassan, R. H. (2023). A review on different arsenic removal techniques used for decontamination of drinking water. *Environmental Pollutants and Bioavailability*, 35(1). doi: <https://doi.org/10.1080/26395940.2023.2165964>.
4. Nguyen, P. M., and Mulligan, C. N. (2023). Study on the influence of water composition on iron nail corrosion and arsenic removal performance of the Kanchan arsenic filter (KAF). *Journal of Hazard. Mater. Adv.* 10, 100285. doi: 10.1016/j.hazadv.2023.100285.
5. WHO, 2017. Guidelines for Drinking-water Quality: Fourth Edition Incorporating the First Addendum. 2017. Available in: <https://www.who.int/publications/i/item/9789241549950>.
6. Amen, R., Bashir, H., Bibi, I., Shaheen, S.M., Khan Niazi, N., Shahid, M., Mahroz Hussain, M., Antoniadis, V., Bilal Shakoor, M., Al-Solaimani, S.G., Wang, H., Bundschuh, J. and Rinklebe, J. (2020). A critical review on arsenic removal from water using biochar-based sorbents: The significance of modification and redox reactions. *Chemical Engineering Journal*, p.125195. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125195>.
7. Podgorski, J. and Berg, M. (2020). Global threat of arsenic in groundwater. *Science*, [online] 368(6493), pp.845–850. doi: <https://doi.org/10.1126/science.aba1510>.
8. Prasad Ahirvar, B., Das, P., Srivastava, V. and Kumar, M. (2023). Perspectives of heavy metal pollution indices for soil, sediment, and water pollution evaluation: An insight. *Total Environment Research Themes*, [online] 6, p.100039. doi: <https://doi.org/10.1016/j.totert.2023.100039>.
9. Irunde, R., Ligate, F.J., Ijumulana, J., Ahmad, A., Jyoti Prakash Maity, Rajabu Hamisi, Philip, J.Y.N., Kessy Fidel Kilulya, Karlton, E., Mtamba, J., Bhattacharya, P. and Mtalo, F. (2023). The natural magnesite efficacy on arsenic extraction from water and alkaline influence on metal release in water. *Applied Geochemistry*, 155, pp.105705–105705. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2023.105705>.
10. Fuoco, I., R. De Rosa, Barca, D., Figoli, A., Gabriele, B. and Apollaro, C. (2022). Arsenic polluted waters: Application of geochemical modelling as a tool to understand the release and fate of the pollutant in crystalline aquifers. *Journal of Environmental Management*, 301, pp.113796–113796. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113796>.
11. Nguyen, T.H., Loganathan, P., Nguyen, T.V., Vigneswaran, S., Ha Nguyen, T.H., Tran, H.N. and Nguyen, Q.B. (2022). Arsenic removal by pomelo peel biochar coated with iron. *Chemical Engineering Research and Design*, 186, pp.252–265. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2022.07.022>.
12. Fang, Z., Li, Y., Huang, C. and Liu, Q. (2023). Amine functionalization of iron-based metal-organic frameworks MIL-101 for removal of arsenic species: Enhanced adsorption and mechanisms. *Journal of environmental chemical engineering*, 11(3), pp.110155–110155. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110155>.

13. Moradi, Z., Afshar Alihosseini and Azam Ghadami (2023). Adsorption removal of arsenic from Aqueous solution by carboxy methyl Cellulose(CMC) modified with montmorillonite. *Results in Materials*, 17, pp.100378–100378. doi: <https://doi.org/10.1016/j.rinma.2023.100378>.
14. Liu, J., Jia, H., Xu, Z., Wang, T., Mei, M., Chen, S., Li, J. and Zhang, W. (2023). An impressive pristine biochar from food waste digestate for arsenic(V) removal from water: Performance, optimization, and mechanism. *Bioresource Technology*, 387, pp.129586–129586. doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.129586>.
15. Zoroufchi Benis, K., Motalebi Damuchali, A., Soltan, J. and McPhedran, K.N. (2020). Treatment of aqueous arsenic – A review of biochar modification methods. *Science of The Total Environment*, 739, p.139750. doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139750>.
16. Xiang, W., Zhang, X., Chen, J., Zou, W., He, F., Hu, X., Tsang, D.C.W., Ok, Y.S. and Gao, B. (2020). Biochar technology in wastewater treatment: A critical review. *Chemosphere*, 252, p.126539. doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126539>.
17. Mojiri, A. and Zhou, J. (2023). Production of biochar from biowaste and its application in wastewater treatment. Elsevier eBooks, pp.149–193. doi: <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-91873-2.00001-7>.
18. Chen, C.-K., Chen, J.-J., Nguyen, N.-T., Le, T.-T., Nguyen, N.-C. and Chang, C.-T. (2021). Specifically designed magnetic biochar from waste wood for arsenic removal. *Sustainable Environment Research*, 31(1). doi: <https://doi.org/10.1186/s42834-021-00100-z>.
19. Begum, Y. A., Kumari, S., Shailendra Kumar Jain and Manoj Chandra Garg (2024). A Review on Waste Biomass-to-Energy: Integrated Thermochemical and Biochemical Conversion for Resource Recovery. *Environmental Science Advances*. doi: <https://doi.org/10.1039/d4va00109e>.
20. Liu, J., Xu, Z. and Zhang, W. (2023). Unraveling the role of Fe in As(III & V) removal by biochar via machine learning exploration. *Separation and Purification Technology*, 311, pp.123245–123245. doi: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.123245>.
21. Cruz, G. J. F., Mondal, D., Rimaycuna, J., Soukup, K., Gómez, M.M., Solis, J.L. and Lang, J. (2020). Agrowaste derived biochars impregnated with ZnO for removal of arsenic and lead in water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, [online] 8(3), p.103800. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103800>.
22. Jin, H., Capareda, S., Chang, Z., Gao, J., Xu, Y. and Zhang, J. (2014). Biochar pyrolytically produced from municipal solid wastes for aqueous As(V) removal: Adsorption property and its improvement with KOH activation. *Bioresource Technology*, 169, pp.622–629. doi:<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.06.103>.
23. Wongrod, S., Simon, S., van Hullebusch, E.D., Lens, P.N.L. and Guibaud, G. (2018). Changes of sewage sludge digestate-derived biochar properties after chemical treatments and influence on As(III and V) and Cd(II) sorption. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 135, pp.96–102. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2018.10.001>.

24. Asadullah, M., Jahan, I., Ahmed, M.B., Adawiyah, P., Malek, N.H. and Rahman, M.S. (2014). Preparation of microporous activated carbon and its modification for arsenic removal from water. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(3), pp.887–896. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.06.019>.
25. Lima, I., Ro, K., Reddy, G., Boykin, D. and Klasson, K. (2015). Efficacy of Chicken Litter and Wood Biochars and Their Activated Counterparts in Heavy Metal Clean up from Wastewater. *Agriculture*, 5(3), pp.806–825. doi:<https://doi.org/10.3390/agriculture5030806>.
26. Mondal, S., Aikat, K. and Halder, G. (2017). Biosorptive uptake of arsenic(V) by steam activated carbon from mung bean husk: equilibrium, kinetics, thermodynamics and modeling. *Applied Water Science*, 7(8), pp.4479–4495. doi:<https://doi.org/10.1007/s13201-017-0596-3>.
27. Li, W.-G., Gong, X.-J., Wang, K., Zhang, X.-R. and Fan, W.-B. (2014). Adsorption characteristics of arsenic from micro-polluted water by an innovative coal-based mesoporous activated carbon. *Bioresource Technology*, 165, pp.166–173. doi:<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.02.069>.
28. Cai, Y., Ran, Z., Yan, C., Xu, C., Shaaban, M. and Peng, Q. (2023). Efficient removal of Cr(VI) and As(V) from an aquatic system using iron oxide supported typha biochar. *Environmental Research*, 225, pp.115588–115588. doi:<https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.115588>.
29. Bhatia, D. and Saroha, A.K. (2024). Use of Iron-Modified Biochar Obtained from Rice Straw as an Adsorbent for Removal of Arsenic from Water. *Journal of Hazardous Toxic and Radioactive Waste*, 28(3). doi: <https://doi.org/10.1061/jhtrbp.hzeng-1304>.
30. Devrajani, D. K., Ahmed, Z., Qambrani, N. A., Kanwal, S., Sundaram, U.M. and Mubarak, N.M. (2024). Mechanism of arsenic removal using brown seaweed derived impregnated with iron oxide biochar for batch and column studies. *Scientific Reports*, 14(1). doi:<https://doi.org/10.1038/s41598-024-69117-9>.
31. Liao, X., Miranda Avilés, R., Serafin Muñoz, A.H. et al. Efficient arsenic removal from water using iron-impregnated low-temperature biochar derived from henequen fibers: performance, mechanism, and LCA analysis. *Sci Rep* 14, 20769 (2024). <https://doi.org/10.1038/s41598-024-69769-7>
32. Bakshi, S., Banik, C., Rathke, S.J. and Laird, D.A. (2018). Arsenic sorption on zero-valent iron-biochar complexes. 137, pp.153–163. doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.021>.
33. Samsuri, A.W., Sadegh-Zadeh, F. and Seh-Bardan, B.J. (2013). Adsorption of As(III) and As(V) by Fe coated biochars and biochars produced from empty fruit bunch and rice husk. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(4), pp.981–988. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.08.009>.
34. Zhang, M. and Gao, B. (2013). Removal of arsenic, methylene blue, and phosphate by biochar/AlOOH nanocomposite. *Chemical Engineering Journal*, 226, pp.286–292. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.04.077>.

35. Zhu, N., Yan, T., Qiao, J. and Cao, H. (2016). Adsorption of arsenic, phosphorus and chromium by bismuth impregnated biochar: Adsorption mechanism and depleted adsorbent utilization. *Chemosphere*, 164, pp.32–40. doi:<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.08.036>.
36. Duan, Xue, Chengcheng Zhang, C. Srinivasakannan, and Xin Wang. 2017. “Waste Walnut Shell Valorization to Iron Loaded Biochar and Its Application to Arsenic Removal.” *Resource-Efficient Technologies* 3 (1): 29–36. <https://doi.org/10.1016/j.reffit.2017.01.001>.
37. Zubrik, Anton;Matik, Marek;Lovas, Michal;Stefusova, Katarina;Dankova, Zuzana;Hredzak, Slavomir;Vaclavikova, Miroslava;Bendek, Frantisek;Briancin, Jaroslav;Machala, Libor;Pechousek, Jiri (2018). One-step microwave synthesis of magnetic biochars with sorption properties. *Carbon letters*, [online] 26, pp.31–42. doi:<https://doi.org/10.5714/CL.2018.26.031>.
38. Luo, M., Lin, H., He, Y., Li, B., Dong, Y. and Wang, L. (2019). Efficient simultaneous removal of cadmium and arsenic in aqueous solution by titanium-modified ultrasonic biochar. 284, pp.333–339. doi:<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.03.108>.
39. Jiménez-Cedillo, M.J., Olguín, M.T., Fall, C. and A. Colin-Cruz (2013). As(III) and As(V) sorption on iron-modified non-pyrolyzed and pyrolyzed biomass from *Petroselinum crispum* (parsley). *Journal of environmental management*, 117, pp.242–252. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.12.023>.
40. Santos, D.C. dos, Oliveira Filho, J.G. de, Sousa, T.L. de, Ribeiro, C.B. and Egea, M.B. (2021). Ameliorating effects of metabolic syndrome with the consumption of rich-bioactive compounds fruits from Brazilian Cerrado: a narrative review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, pp.1–18. doi:<https://doi.org/10.1080/10408398.2021.1916430>.
41. Pereira, A.L.F., Abreu, V.K.G. and Rodrigues, S. (2018). Cupuassu— *Theobroma grandiflorum*. *Exotic Fruits*, pp.159–162. doi:<https://doi.org/10.1016/b978-0-12-803138-4.00021-6>.
42. Borges, M. S., Santos, J. R., Pedroza, M. M., Rambo, M. K. D., Assumpção, D. B., Frizzo, C. P., Burrow, R. A. and Scapin, E. (2025). Exploring the Potential of Waste Biomass from the Brazilian Legal Amazon in Bioproducts Production: a Comprehensive Analysis and Promising Perspectives. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. doi: <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20240202>.
43. Rambo, M.K.D., Nemet, Y.K.S., Júnior, C.C.S., Pedroza, M.M. and Rambo, M.C.D. (2020). Comparative study of the products from the pyrolysis of raw and hydrolyzed baru wastes. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 11(5), pp.1943–1953. doi: <https://doi.org/10.1007/s13399-019-00585-0>.
44. Sharma, G., Verma, Y., Lai, C.W., Naushad, Mu., Iqbal, J., Kumar, A. and Dhiman, P. (2024). Biochar and biosorbents derived from biomass for arsenic remediation. *Heliyon*, [online] 10(17), p.e36288. doi:<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e36288>.

45. He, R., Peng, Z., Lyu, H., Huang, H., Nan, Q. and Tang, J. (2018). Synthesis and characterization of an iron-impregnated biochar for aqueous arsenic removal. *Science of The Total Environment*, 612, pp.1177–1186. doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.016>.
46. PROTIMIZA. Protimiza experimental design. Campinas: PROTIMIZA, 2014. Versão 1. Disponível em: Acesso em: 05 jun. 2019.
47. Khan, Z.H., Gao, M., Qiu, W., Muhammad Qaswar, Islam, M.S. and Song, Z. (2020). The sorbed mechanisms of engineering magnetic biochar composites on arsenic in aqueous solution. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(33), pp.41361–41371. doi: <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10082-x>.
48. Ali, S., Rizwan, M., Shakoor, M.B., Jilani, A. and Anjum, R. (2020). High sorption efficiency for As(III) and As(V) from aqueous solutions using novel almond shell biochar. *Chemosphere*, 243, p.125330. doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125330>.
49. Liu, H., Li, P., Qiu, F., Zhang, T. and Xu, J. (2021). The Application of Eco-Friendly Fe–Al Bimetallic Oxide/Biochar Adsorbent Composites with Waste Rice Husk for Removal of Arsenic at Low Concentration. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 32(1), pp.122–133. doi: <https://doi.org/10.1007/s10904-021-02085-z>.
50. Johnson V. E., Liao, Q., Jallawide B. W., Anaman R., Amanze, C., Huang, P., Cao, W., Ding, C. and Yan, S.-P. (2023). Simultaneous removal of As(V) and Pb(II) using highly-efficient modified dehydrated biochar made from banana peel via hydrothermal synthesis. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 663, pp.131115–131115. doi:<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.131115>.
51. Verma, L. and Singh, J. (2022). Removal of As(III) and As(V) from aqueous solution using engineered biochar: batch and fixed-bed column study. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 20(2), pp.1961–1980. doi: <https://doi.org/10.1007/s13762-022-03920-7>.
52. Wang, Y., Miao, J., Saleem, M., Yang, Y. and Zhang, Q. (2021). Enhanced adsorptive removal of carbendazim from water by FeCl₃-modified corn straw biochar as compared with pristine, HCl and NaOH modification. *Journal of environmental chemical engineering*, 10(1), pp.107024–107024. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.107024>.
53. Xu, L., Shu, Z., Feng, L., Zhou, J., Li, T., Zhao, Z. and Wang, W. (2022). Fresh biomass derived biochar with high-load zero-valent iron prepared in one step for efficient arsenic removal. *Journal of Cleaner Production*, [online] 352, pp.131616–131616. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131616>.
54. Yusof, M. S. M., Othman, M. H. D., Wahab, R. A., Jumbri, K., Razak, F. I. A, Kurni-awan, T. A., Samah, R. A. et al (2020). Arsenic adsorption mechanism on palm oil fuel ash (POFA) powder suspension. *Journal of Hazardous Materials*, 383, pp.121214–121214. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121214>.

55. Zhang, W., Cho, Y., Vithanage, M., Shaheen, S.M., Rinklebe, J., Alessi, D.S., Hou, C.-H., Hashimoto, Y., Withana, P.A. and Ok, Y.S. (2022). Arsenic removal from water and soils using pristine and modified biochars. *Biochar*, 4(1). doi: <https://doi.org/10.1007/s42773-022-00181-y>.
56. Siddiq, O. M., Tawabini, B. S., Soupios, P. and Ntarlagiannis, D. (2022). Removal of arsenic from contaminated groundwater using biochar: a technical review. *International Journal of Environmental Science and Technology*. doi: <https://doi.org/10.1007/s13762-020-03116-x>.
57. Wang, S., Gao, B., Li, Y., Creamer, A.E. and He, F. (2017). Adsorptive removal of arsenate from aqueous solutions by biochar supported zero-valent iron nanocomposite: Batch and continuous flow tests. *Journal of Hazardous Materials*, 322, pp.172–181. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.01.052>.
58. Fan, J., Xu, X., Ni, Q., Lin, Q., Fang, J., Chen, Q., Shen, X. and Lou, L. (2018). Enhanced As (V) Removal from Aqueous Solution by Biochar Prepared from Iron-Impregnated Corn Straw. *Journal of Chemistry*, 2018, pp.1–8. doi:<https://doi.org/10.1155/2018/5137694>.
59. Alam, Md.A., Shaikh, W.A., Alam, Md.O., Bhattacharya, T., Chakraborty, S., Show, B. and Saha, I. (2018). Adsorption of As (III) and As (V) from aqueous solution by modified Cassia fistula (golden shower) biochar. *Applied Water Science*, 8(7). doi: <https://doi.org/10.1007/s13201-018-0839-y>.
60. Verma, L., Mohd, Singh, J.A. and Ram Naresh Bharagava (2019). As(III) and As(V) removal by using iron impregnated biosorbents derived from waste biomass of Citrus limmeta (peel and pulp) from the aqueous solution and ground water. 250, pp.109452–109452. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109452>.
61. Alchouron, J., Navarathna, C., Chludil, H.D., Dewage, N.B., Perez, F., Hassan, E.B., Pittman Jr, C.U., Vega, A.S. and Mlsna, T.E. (2020). Assessing South American Guadua chacoensis bamboo biochar and Fe₃O₄ nanoparticle dispersed analogues for aqueous arsenic(V) remediation. *Science of The Total Environment*, 706, p.135943. doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135943>.
62. Shaikh, W.A., Alam, M.A., Alam, M.O., Chakraborty, S., Owens, G., Bhattacharya, T. and Mondal, N.K. (2020). Enhanced aqueous phase arsenic removal by a biochar based iron nanocomposite. *Environmental Technology & Innovation*, 19, pp.100936–100936. doi:<https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.100936>.
63. Zang, S., Zuo, Y., Wang, J., Liu, X., Gomez, M.A. and Wei, L. (2021). Adsorption removal of roxarsone, arsenite(III), and arsenate(V) using iron-modified sorghum straw biochar and its kinetics. *Acta Geochimica*, 40(3), pp.409–418. doi:<https://doi.org/10.1007/s11631-021-00466-2>.
64. Nguyen, T.H., Loganathan, P., Nguyen, T.V., Vigneswaran, S., Ha Nguyen, T.H., Tran, H.N. and Nguyen, Q.B. (2022). Arsenic removal by pomelo peel biochar coated with iron. *Chemical Engineering Research and Design*, 186, pp.252–265. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2022.07.022>.

65. Indurkar, P.D., Gupta, A.R. and Sharma, S. (2023). Iron oxide impregnated *Pongamia pinnata* microporous biochar composite as an effective bio-adsorbent for the remediation of arsenic ions from water. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 14(16), pp.19705–19722. doi:<https://doi.org/10.1007/s13399-023-04041-y>.
66. Kim, H., Myung, E., Choi, N. and Cho, K. (2024). Removal of arsenic from aqueous solution using magnetic biochar derived from *Spirulina platensis*. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 16, p.100490. doi:<https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2024.100490>.
67. Kong, W., Li, X., Li, F., Zimmerman, A.R., Gao, B. and Wang, J. (2025). Iron-modified coal gangue/rice husk biochar composites for enhanced removal of aqueous As(V). *Separation and Purification Technology*, 360, p.131028. doi:<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.131028>.
68. Lin, H., Xie, J., Dong, Y., Liu, J., Meng, K. and Jin, Q. (2025). A Complete Review on the Surface Functional Groups in Pyrolyzed Biochar and Its Interaction Mechanism with Heavy Metal in Water. *Journal of environmental chemical engineering*, pp.116681–116681. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jece.2025.116681>.
69. Dias, Y.N., Pereira, W.V. da S., Costa, M.V. da, Souza, E.S. de, Ramos, S.J., Amarante, C.B. do, Campos, W.E.O. and Fernandes, A.R. (2022). Biochar mitigates bioavailability and environmental risks of arsenic in gold mining tailings from the eastern Amazon. *Journal of Environmental Management*, 311, p.114840. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.114840>.
70. Gęca, M., Khalil, A.M., Tang, M., Bhakta, A.K., Youssef Snoussi, Nowicki, P., Małgorzata Wiśniewska and Chehimi, M.M. (2023). Surface Treatment of Biochar—Methods, Surface Analysis and Potential Applications: A Comprehensive Review. *Surfaces*, 6(2), pp.179–213. doi:<https://doi.org/10.3390/surfaces6020013>.

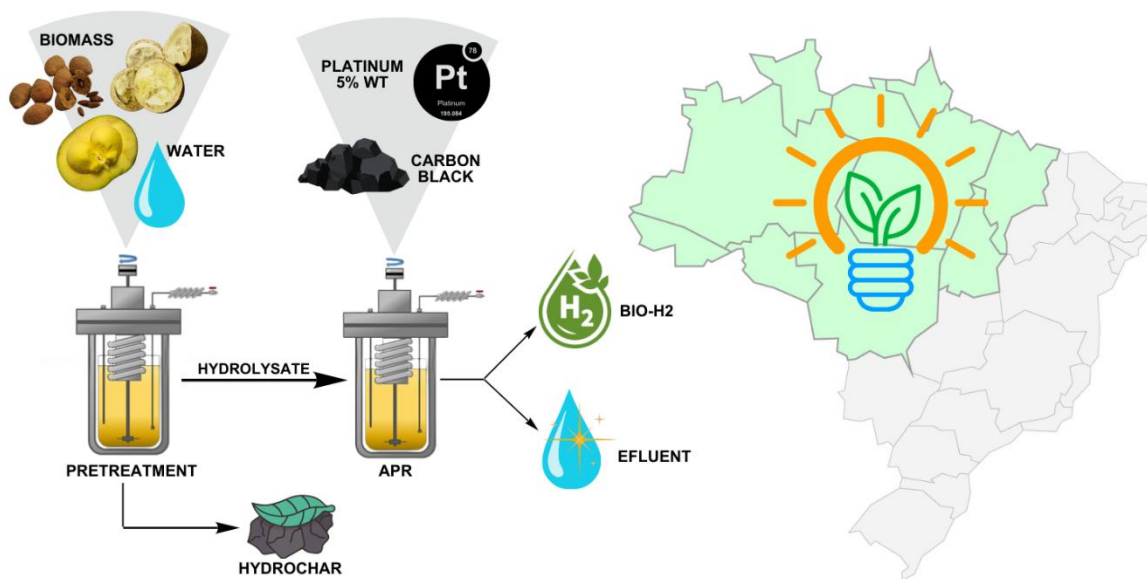
CAPÍTULO 3

Uso das Biomassas como Matéria-Prima para Produção de Hidrogênio Renovável
(Bio-H₂) por meio da Integração de Tratamentos Hidrotérmicos

Biomass Conversion to Renewable Hydrogen by Aqueous Phase Reforming Based Process

BORGES, M. S. et al. International Journal of Hydrogen Energy, 22 ago 2025.

doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2025.151175>



Introduction

In recent decades, the scientific community has accumulated robust evidence linking anthropogenic carbon emissions to the global climate crisis [1]. This phenomenon not only raises the planet's temperature but also intensifies the frequency of extreme weather events, causing a series of adverse environmental effects. To contain the growing concentration of atmospheric CO₂, which reached a record level of 422 ppm in 2023 [2], it is important to adopt an integrated approach that enables the mitigation of these emissions and the current dependence on fossil fuels.

In this sense, biorefineries are being developed as a feasible approach to promote carbon neutrality by exploiting renewable resources. Biorefinery processes allow for the transformation of a wide range of raw biomass into valuable products, contributing to address environmental challenges and generating new opportunities for socioeconomic development at the same time [3]. One of the promising biorefinery feedstocks is the residual lignocellulosic biomass, widely available in the agricultural and forestry sectors, of low cost and not competitive with food crops [4-6].

The conversion of lignocellulosic biomass can be carried out through both thermochemical and biochemical routes, with the former considered more efficient and flexible in terms of applicability [6,7]. Thermochemical conversion processes are usually classified into three categories, according to the main product generated: conversion into solid products, which include processes such as torrefaction and hydrothermal carbonisation (HTC); conversion into liquid products, including hydrothermal liquefaction and thermal pyrolysis; and conversion into gaseous products by catalytic pyrolysis and hydrothermal and conventional gasification processes [7,8]. Some of these processes can produce solid, liquid and gas products in different proportions depending on the operating conditions, as in the case of pyrolysis [9]. HTC is a thermochemical process that involves the conversion of raw materials in hot liquid subcritical water medium, forming a non-condensable gas composed mainly of CO₂, a liquid fraction (process water) with high concentration of organic compounds, including oxygenated hydrocarbons such as sugars and alcohols [10], and a solid product with high carbon content, usually known as hydrochar [11]. This technology has been evaluated as an attractive alternative for biomass valorisation due to the capability for processing a wide variety of biomasses including those with high moisture content without the need for pre-drying. The process occurs at moderate temperatures under autogenous pressure, which reduces energy consumption [11,12]. Furthermore, HTC offers additional

advantages, such as the minimisation of greenhouse gas emissions [13]. During HTC, both high carbonisation levels and low CO₂ generation are usually reached, whereby most of C in the starting biomass is finally fixed in the hydrochar solid fraction. The most common use of this hydrochar is as a biofuel, liberating an amount of C (as CO₂) equivalent to that fixed in the hydrochar during HTC, resulting in a global carbon-neutral technology. It is also notable for not generating hazardous chemical substances and achieving a significant reduction in the volume of the raw material [6,12].

The valorisation of the oxygenated hydrocarbons typically occurring in the process water from HTC is still a challenge, hampered due to the diversity of compounds generated. In this sense, Cortright and co-workers [14] were pioneers in the development of the aqueous phase reforming (APR) process, which is a catalytic process that converts oxygenated organic compounds such as sugars and alcohols into H₂ and other chemicals using liquid water as a reaction medium. Unlike traditional steam reforming, APR operates under moderate conditions (200-270 °C, 15-50 bar), reducing energy costs [14,15]. In a simplified scheme, at APR conditions, C-C, C-H and/or O-H bonds in oxygenated hydrocarbons are broken, first generating H₂ and CO. Secondly, the water-gas shift (WGS) reaction converts CO into CO₂, producing additional H₂ and resulting in a gas with very low CO contents [16].

The development of catalysts for APR requires careful consideration of activity and selectivity. Catalysts with good performance should exhibit the ability to break C–C bonds and to promote the WGS reaction without cleavage of the C–O bond [17]. Additionally, stability, cost and potential environmental impact must be considered [18]. Noble metal catalysts, such as Pt, Pd, and Ru, exhibit high activity and resistance to coke formation but are expensive and scarce. In contrast, transition metals like Ni, Cu, and Fe are more affordable but less active and more prone to leaching and deactivation [10]. As an alternative, combinations of transition and noble metals have been investigated to optimise cost and performance [19].

On the other hand, the selection of the catalytic support is another crucial parameter in the design of these systems. Among conventional inorganic supports, metal oxides such as α -Al₂O₃, CeO₂, TiO₂, ZrO₂, and MgO stand out for their thermal stability and tuneable redox properties [10,18,20-23]. Meanwhile, zeolites provide a controlled acidity and porous structure, optimising the dispersion of active metals [23,24]. Carbonaceous materials, including activated carbon [25-27], carbon nanotubes [28,29], and graphene [30,31], have been reported as a competitive alternative, offering distinct advantages, such as high surface area, tuneable chemistry and reduced

costs. However, their use faces challenges, including a greater tendency toward coke formation and lower thermal stability under oxidative conditions compared to other supports [32]. Finally, among the most sophisticated approaches, Ru- and Ir-based pincer complexes stand out for their high activity even at moderate temperatures, though they face challenges such as complex synthesis and dependence on additives to achieve stability [18].

Many studies on APR of biomass-derived compounds and mixtures have been previously reported. However, most of research conducted has focused on individual biomass derivatives, and few studies utilise raw biomass due to their heterogeneous composition and impurities, which can negatively affect H₂ production [33,34]. For instance, the complex polymeric structure of lignin, dominated by C–C and β -O-4 linkages, requires severe reforming conditions and often leads to catalyst deactivation due to the phenolic intermediates generated [35]. To address this limitation, pretreatments that solubilise lignin can be employed to fragment it into smaller, more reformable compounds (phenols, alcohols) while simultaneously reducing O/C ratios [36]. Valenzuela et al. [37] studied the valorisation of pine sawdust residues, highlighting the effectiveness of combining hydrolysis and APR. Meryemoglu et al. [26] studied the APR of wheat straw hydrolysates at 250 °C for 2h, comparing Raney-Ni and Pt, Pd, and Ru catalysts on different supports. The Raney-Ni 2400 catalyst exhibited the highest H₂ selectivity and the best performance in the degradation of organic compounds from the lignin fraction during the APR. In another study, the authors compared APR of glycerol and wheat straw hydrolysates at 250 °C using Pt/C, Pt/Al₂O₃, and Raney-Ni catalysts. In glycerol APR, Pt/C catalyst performed best (804 mL gas, 36% H₂, 99% X_{TOC}), while Raney-Ni showed the highest net yield (451 mL gas, 69% H₂, 52% X_{TOC}) for the hydrolysate. The authors attributed the worse results obtained using the hydrolysate from wheat straw, in terms of gas volume and organic matter conversion, to the higher molecular weight of oxygenated hydrocarbons, which are less favourable for reforming [38]. Irmak and Öztürk [36] compared H₂ production via APR using pure glucose, solid kenaf biomass, and kenaf hydrolysates obtained at 150 and 250 °C (90 min hydrolysis). APR experiments were conducted at 250 °C for 2h with a 5 % Pt/activated carbon catalyst. Results showed that APR of the hydrolysate achieved the highest H₂ concentration (60 % in the produced gas), outperforming even pure glucose (57%), due to contribution to its composition of partially degraded polysaccharides that minimised byproducts formation. However, the APR of solid biomass produced much less gas with only 32% H₂. Zakzeski and Weckhuysen [35] investigated treatment of different technical lignins and

lignocellulosic materials (kraft, soda, Alcell, and sugarcane bagasse) by hydrolysis at 225 °C followed by APR at 225 °C for 1.5h using Pt/Al₂O₃ as catalyst and H₂SO₄ as co-catalyst. The results revealed that the lignin source significantly influences products distribution. While Alcell lignin showed the highest H₂ yield (9%), sugarcane bagasse produced 5%, demonstrating variations in process efficiency depending on the feedstock. Irmak and Tiryaki [39] studied H₂ production via APR at 250 °C using a 5% Pt/C catalyst from corn kernels hydrolysate (pretreated at 200 °C for 1h), which produced 130 mL H₂/g (83% purity), with yield comparable to pure glucose. In contrast, corn stover hydrolysate, characterised by a more complex structure, yielded only 57 mL H₂/g (69% purity). Oliveira et al. [40] subjected sewage sludge to a combined process of HTC and APR with bimetallic catalysts (Pt-Rh/C), achieving a high H₂ production (99 mmol/gTOC) under acidic conditions (pH 3) and low organic load (500 mgTOC/L). Torres et al. [41] evaluated mixed urban pruning waste, using hydrothermal pretreatment (180 °C, 60 min) followed by APR with Pt/C (5 wt%), reaching 17 mmol H₂/gTOC₀ under neutral conditions and an initial concentration of 1,000 mgTOC/L, highlighting that prolonged pretreatments could reduce efficiency due to refractory compounds.

Given this context, the present study investigates the valorisation of three lignocellulosic biomasses from widely consumed fruit species in the Amazon Legal communities in Brazil as raw materials to produce bio-H₂ through APR-based alternatives: on one hand, direct APR of the biomasses and, on the other hand, coupling of hydrothermal pretreatment (hydrolysis or HTC) and APR under different conditions, were conducted. These sustainable waste valorisation strategies play a crucial role in strengthening these communities, as they would allow the production of renewable H₂ in local environments that would otherwise be unlikely to connect to a potential H₂ distribution network as an energy vector of the future.

2. Experimental section

2.1 Experimental planning

The production of H₂ from biomasses through APR was studied by direct APR and coupling of hydrothermal pretreatment and APR. One of the challenges in the coupled process is the use of water, since hydrothermal pretreatment can be operated at high water-to-biomass ratio (W:B) but better performance in APR is achieved when hydrolysates with an initial Total Organic Carbon (TOC) concentration ca. 1,000 mg/L are processed [41]. This TOC initial concentration range in

the APR feed can be achieved using excess of water in the pretreatment and/or by dilution of the hydrolysate. However, the W:B used in the pretreatment could in turn influence APR performance due to differences in solubilised compounds at different pretreatment conditions. Therefore, two alternatives were considered for the integration of pretreatment and APR: 1) to use a high W:B in the pretreatment (1,000:1, wt% d.b.) and a low hydrolysate dilution ratio for APR; and 2) to use a low W:B in the pretreatment (10:1) and apply a high hydrolysate dilution ratio for APR. This experimental program is schematised in Figure 1.

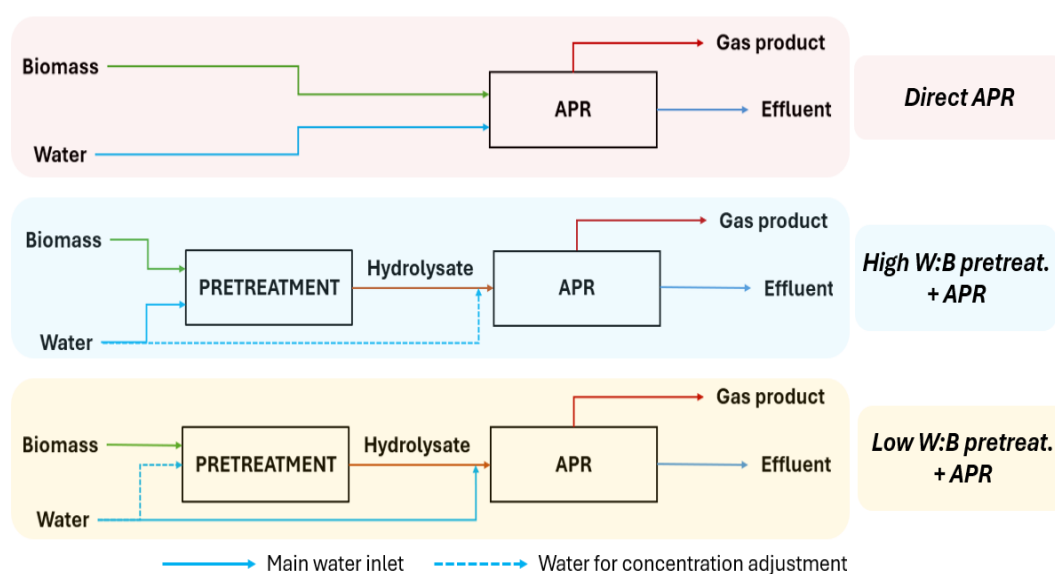


Figure 1. Experimental program carried out in this work.

2.2 Materials

The raw materials used were residual lignocellulosic biomasses from native fruits of the Brazilian Legal Amazon, collected at local producer fairs in the municipality of Palmas (Tocantins, Brazil). The selected materials were the fruit of Baru (*Dipteryx alata* Vog.) without the almond, the epicarp of Cupuaçu (*Theobroma grandiflorum* Will.), and the spiny endocarp of Pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.). These biomasses were denoted as BH (Baru husk), CH (Cupuaçu husk) and PS (Pequi shell).

A water solution of hexachloroplatinic acid (8 wt%) purchased from Sigma Aldrich was used as a precursor salt in the preparation of catalysts. ENSACO250 carbon black (CB), provided by Imerys Graphite & Carbon, was used as catalyst support.

2.3 Catalysts preparation

The Pt/CB catalyst used for APR runs was prepared with a nominal Pt loading of 5 wt% using the incipient wet impregnation procedure. The support was initially impregnated with the aqueous solution of hexachloroplatinic acid and dried overnight at 60 °C; then, the samples were calcined at 200 °C for 2h and finally reduced under H₂ flow at 300 °C for 2h.

2.4 Experimental devices and procedures

Both the hydrothermal pretreatment of the biomasses and the APR experiments were carried out in a 50 mL stainless steel pressure reactor (Berghof - BRHS), equipped with an internal Teflon liner, controlled heating system and magnetic stirring. Before each test the reactor was tightly sealed, the air inside the system was purged three times with Ar and the initial pressure was set to 5 bar. Once the reaction time was completed, the system was cooled down to room temperature.

On one hand, direct APR tests were carried out using CH biomass, operating at 220 °C and autogenous pressure during 4h. Two different mass ratios between catalyst and organic carbon in the loaded biomass were studied, corresponding to 2.3 and 4.5 mg_{catalyst}/mgC_o, while 15 mL of water was used as reaction medium in all cases.

On the other hand, the biomass pretreatment consisted of a hydrothermal step aimed at hydrolysing and solubilising of organic matter into the hydrolysate. Initially, the CH biomass was used as a reference to optimise the pretreatment temperature. Three different values were tested within the auto-hydrolysis range (130, 160 and 190 °C), along with one in the HTC range (230 °C). The pretreatment duration was 1h in all cases. Based on the results, the most efficient temperature was then selected for subsequent experiments with the other biomasses (PS and BH). W:B values of 1,000:1 and 10:1 (wt% d.b.) were used. The moisture content of the biomasses (7.3, 2.4 and 0.4 % for CH, PS, and BH, respectively) was previously determined in an earlier study [42], and considered in the W:B calculation in order to achieve a total water load of 15 g in the reactor along with the corresponding amount of biomass. The hydrolysates obtained in the different conditions tested were subsequently subjected to APR. Hydrolysate aliquots were diluted in water to reach a final concentration of 1,000 mgTOC/L and placed in the reactor along with 150 mg of the 5 wt% Pt/CB catalyst. The APR reactions were carried out at 220 °C for 4 h. After cooling, the generated gaseous, liquid, and solid products were collected and analysed, as explained below.

2.5 Analytical methods and data treatment

The gas phase produced in both the hydrothermal pretreatment and APR experiments was collected in multi-layer gas sampling bags (Supelco, USA), and analysed by Gas Chromatography using a GC/FID/TCD device (7820 A, Agilent). The TOC concentration in the hydrolysates and the APR effluents were determined using a TOC-VCSH (Shimadzu) equipment.

The yield of organic carbon solubilisation during the pretreatment was calculated based on the TOC in the hydrolysate, as shown in Eq. (1):

$$\eta_{sol} \left(\frac{mg\ TOC}{mg_{biomass}} \right) = \frac{TOC \left(\frac{mg}{L} \right) \cdot V_{process\ water} (L)}{W_{biomass} (mg)} \quad (1)$$

where $W_{biomass}$ is the weight of dry ash-free biomass used in the experiments.

Soluble organic carbon conversion (XTOC) and conversion into products (CC_{gas}, CC_{liq}, and CC_{sol}) during APR reactions were calculated as shown in Eqs. (2), (3), (4), and (5), respectively. The production of H₂ was evaluated both with respect to the initial TOC, Eq. (6), and the dry and ash-free biomass fed to the APR, Eq. (7). The selectivity to H₂ was determined as a percentage of the total gas production, according to Eq. (8).

$$X_{TOC} (\%) = \frac{TOC_{initial} \left(\frac{mg}{L} \right) - TOC_{final} \left(\frac{mg}{L} \right)}{TOC_{initial} \left(\frac{mg}{L} \right)} \cdot 100 \quad (2)$$

$$CC_{gas} (\%) = \frac{C_{gas} (g)}{TOC_{initial} \left(\frac{g}{L} \right) \cdot V_{liquid} (L)} \cdot 100 \quad (3)$$

$$CC_{liq} (\%) = \frac{C_{liq} (g)}{C_{initial} (g)} \times 100 \quad (4)$$

$$CC_{sol} (\%) = 100 - CC_{liq} (\%) - CC_{gas} (\%) \quad (5)$$

$$P_{H_2} \left(\frac{mmol\ H_2}{g\ TOC_{initial}} \right) = \frac{H_{2\ produced} (mmol)}{TOC_{initial} \left(\frac{g}{L} \right) \cdot V_{liquid} (L)} \quad (6)$$

$$P_{H_2} \left(\frac{\text{mmol } H_2}{g_{\text{biomass}}} \right) = P_{H_2} \left(\frac{\text{mmol } H_2}{g_{TOC_{\text{initial}}}} \right) \cdot \eta_{\text{sol}} \left(\frac{g_{TOC}}{g_{\text{biomass}}} \right) \quad (7)$$

$$S_{H_2}(\%) = \frac{H_2 \text{ produced (mmol)}}{\Sigma \text{ gas produced (mmol)}} \cdot 100 \quad (8)$$

The biomasses and the fresh and used catalysts were characterised by TPD/TPO thermogravimetric analysis using a TA Instruments TGA Q500 equipment. To obtain the TPD curve, the sample was heated from room temperature to 900 °C at a heating rate of 10 °C/min under a N₂ flow of 50 mL/min; then, the sample was cooled to 100 °C. Subsequently, the TPO curve was obtained by heating the sample again to 900 °C at a heating rate of 5 °C/min under 50 mL/min air flow.

3. Results and discussion

3.1 Raw biomass characterisation

The analysis of raw biomass is an essential aspect since the production of H₂ from biomass in APR is directly influenced by the composition of the feedstock reformed [43,44]. The full chemical composition of the three biomasses studied was previously reported, including proximal and elemental analysis as well as cellulose, hemicellulose, extractives and lignin contents [42].

The TPD analysis (Figures 2a and 2b) revealed, after an initial moisture removal at 100-150 °C, a mass loss vs. temperature profile quite similar for the three biomass samples, showing maximum decomposition rate at ca. 350 °C. However, DTG curves showed a second decomposition peak at ca. 400 °C for PS, and for BH an additional shoulder and shifted main peak, suggesting more complex and different structures in each sample. The profiles of subsequent TPO analysis (Figures 3a and 3b) showed noticeably different behaviour for the three specimens. While for CH essentially a single mass loss peak at 350 °C can be seen, important contribution of peaks at 375-400 °C was found for BH and particularly for PS, indicating more carbonised structures probably derived from the more cross-linked structures in the starting biomass.

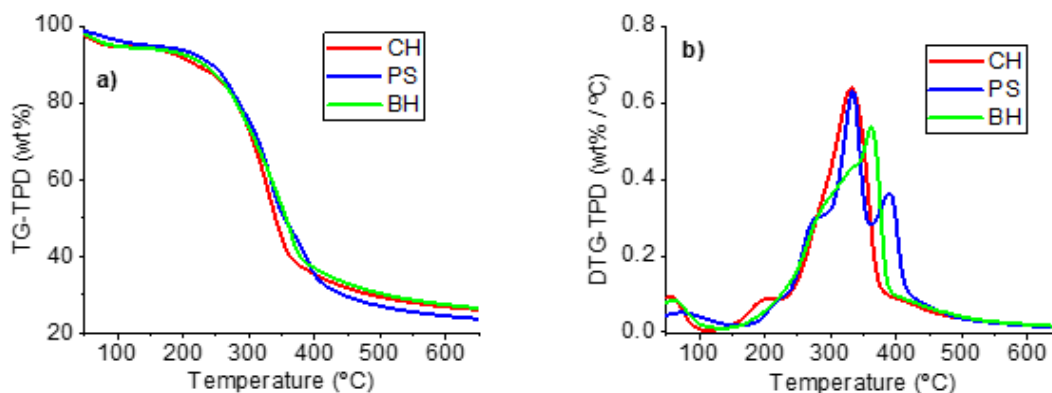


Figure 2. TG-TPD (a) and DTG-TPD (b) curves of CH, PS, and BH raw biomasses.

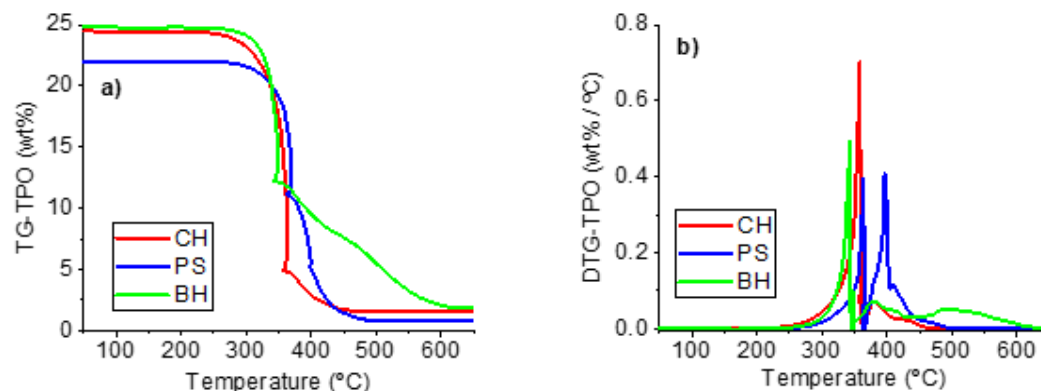


Figure 3. TG-TPO (a) and DTG-TPO (b) curves of CH, PS, and BH raw biomasses.

3.2 Direct APR of biomasses

Initially, the influence of catalyst concentration on the direct APR results was studied using CH biomass. The substrate conversion to gas, liquid and solid fractions and the gas composition are shown in Figure 4. As can be observed (Figure 4a), the conversion of C to the different fractions is similar for the two catalyst-to-substrate ratios tested. More than 50 % of the C present in the raw biomass remains as solid residue while ca. 20 % is present in the process liquid effluent as soluble organic compounds and, finally, around 27 % is converted into gas products. On the opposite, more significant differences can be found in the gas production and composition (Figures 4b and 4c). Among the gaseous products, H_2 and CO_2 were predominant in both experiments, with smaller quantities of CH_4 , C_2H_6 , and C_3H_8 . However, the production was higher when higher catalyst dose was used, particularly for the case of H_2 (11.5 and 17.7 mmol/gC₀ for 2.3 and 4.5 mg_{catalyst}/mgC₀, respectively). Similarly, H_2 selectivity also increased as the catalyst dose increased, although it also

led to an increase in CO₂ production. Likewise, the specific gas production decreased from 5.2 to 3.9 mmolH₂/gC₀·mg_{catalyst} when the 4.5 mg/mgC₀ dose was used. Therefore, the 2.3 mg_{catalyst}/mgC₀ dose was selected for further experiments using the other two biomasses, PS and BH, as substrates in direct APR. The results of CCgas, and the gas production and composition are shown in Figure 5.

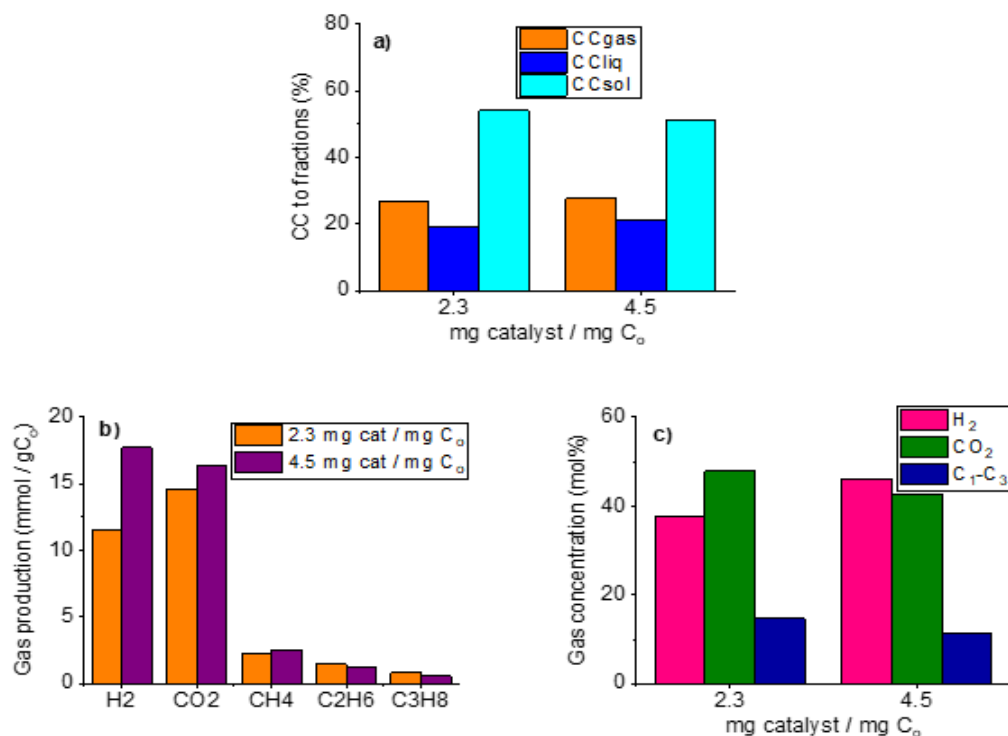


Figure 4. Carbon conversion to fractions (a), and gas characterisation (b, c) in the direct APR of CH biomass at different catalyst/biomass ratios (APR conditions: 220 °C; 4h; 5 wt% Pt/CB).

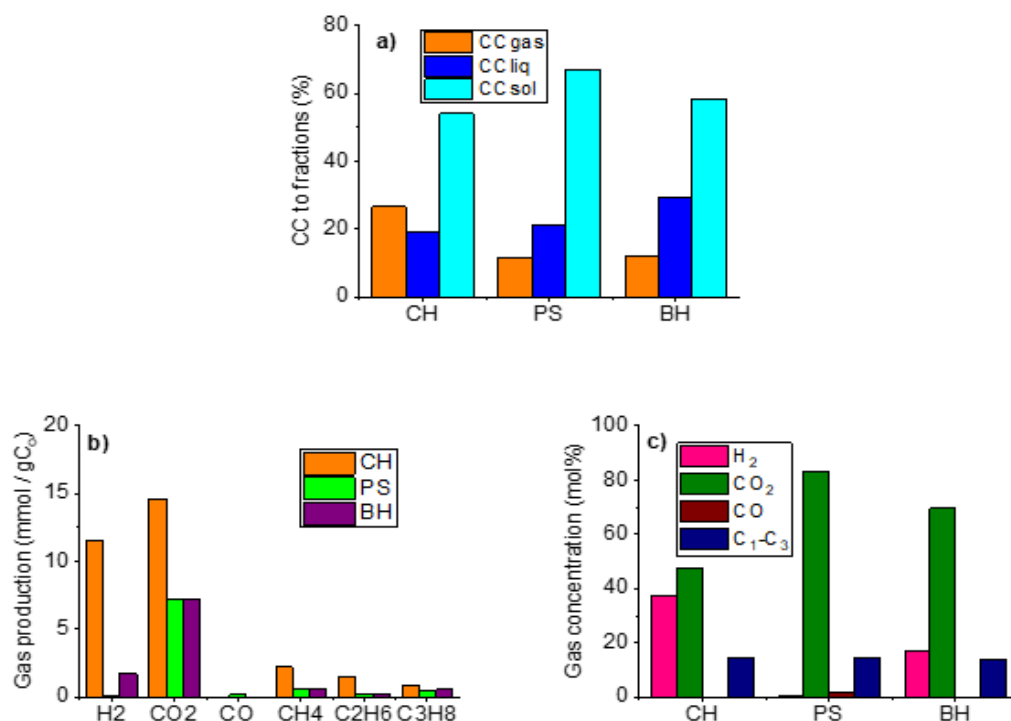


Figure 5. CCgas (a), gas production (b), and gas concentration (c) in the direct APR process of three raw biomasses (APR conditions: 220 °C; 4h; 5 wt% Pt/CB; 2.3 mg_{catalyst}/mgC₀).

The gas production in the direct APR of the three biomasses was, in general terms, low. During the process, the biomass must be solubilised for further reforming. Under APR operating conditions, HTC competes with reforming, as the high values of CCsol and CO₂ production suggest. If the APR process is conducted in one-step (direct APR), the raw biomass is firstly degraded and solubilised and then reacts in the aqueous medium on the catalyst surface to generate H₂. However, under typical APR operating conditions (200-270 °C, 15-50 bar), HTC is also favoured as a parallel route. The main product of this process is hydrochar, which is a solid fraction [40] that can deposit on the catalyst surface decreasing activity in APR reactions. However, these results are significant, with CCgas ranging from 11.6 to 26.7 % and a markedly variable H₂ yield, peaking for CH biomass at ca. 11.5 mmolH₂/gC₀ with a concentration of 37.6 mol% in the gas product. To date, few studies have been reported on direct APR of solid biomasses. Pipitone et al. [45] studied the process using a 2.5 wt% lactose feed and a commercial Pt/C catalyst. They obtained up to 22 % CCgas and 19 vol% H₂ in the generated gas. Wen et al. [46] obtained relevant results in the direct APR of different cellulose materials (filter paper, degreased cotton, and

microcrystalline cellulose), with CCgas in the 70.4-89.8 % range and H₂ gas concentrations of 39.5-48.0 mol%. The authors ascribed these significant results to the slow hydrolysis of cellulose, catalysed by the H⁺ reversibly formed during the process.

CH biomass stood out with the highest H₂ production, which can be attributed to its relatively low lignin content and high proportion of carbohydrates (37.1 and 54.1 %, respectively) [42]. Carbohydrates such as cellulose, and particularly hemicellulose, are more easily hydrolysed and converted to H₂ during APR due to their less recalcitrant polymeric structure and higher susceptibility to depolymerisation [16]. In contrast, PS biomass, which has a high lignin content (52.2 %) [42], showed practically negligible H₂ conversion. Most probably because lignin complex and highly cross-linked structure lead to intermediates that divert the reaction toward alkane and coke production, covering the catalyst's active sites and reducing their activity as also suggested by the occurrence of CO in the produced gas [10]. Finally, although BH biomass has a relatively low lignin content (34.8 %) [42], a low H₂ production (1.7 mmol/gC₀) and selectivity (16.8 mol%) was obtained due to the high CO₂ production. Furthermore, BH modest carbohydrate content (34.8 %) [42] limits the availability of ideal substrates for H₂ production.

The results highlight how biomass composition significantly influences the results of direct APR, with carbohydrate-rich feedstocks being more favourable for H₂ production, while lignin-rich materials tend to promote undesirable side reactions that reduce process efficiency.

3.3 Combination of hydrothermal pretreatment and APR

3.3.1 High W:B

With the aim of producing a hydrolysate rich in organic matter suitable for APR, the CH biomass was selected for preliminary hydrothermal pretreatment tests using high W:B (1,000:1). As shown in Figure 6, the TOC concentration in the CH biomass hydrolysate increased progressively with rising temperature, reaching a maximum of ca. 1,900 mgTOC/L at 190 °C, beyond which a decline was observed. This TOC concentration in process water corresponds to a solubilisation yield of ca. 16 and 33% respect of initial biomass and initial C in biomass, respectively.

The reduction of C solubilisation when the hydrothermal pretreatment of biomass is operated at temperatures above 180-230 °C has been previously reported for sewage sludge, urban pruning waste or corn kernels [40,41,47]. Reaction pathways leading to a decrease of the

concentration of C in the hydrolysate include the gasification process, which takes place faster than hydrolysis and C solubilisation at temperatures above 200 °C [48]; HTC, whose contribution is revealed by an increased generation of CO₂; and condensation and repolymerisation of lignin derivatives [41].

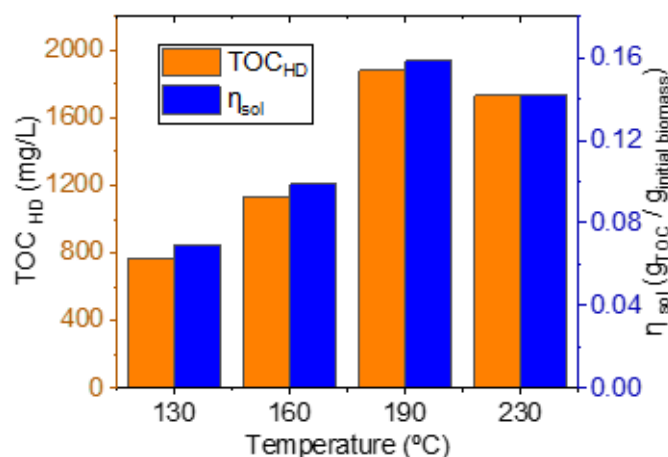


Figure 6. TOC concentration in the hydrolysate and solubilisation yield during CH biomass pretreatment at different temperatures (1 h; 1,000:1 W:B).

Hydrolysates from CH biomass obtained within the 130-230 °C range were further investigated as APR substrates for process coupling (Figure 7) after TOC concentration adjustment to 1,000 mg/L. Values of X_{TOC} in APR ranged 55-74%, while CC_{gas} ranged from 33 to 48% (Figure 7a). No significant differences were observed for CC_{gas} and X_{TOC} among the hydrolysates obtained in the 130-190 °C range, while at 230 °C the lowest CC_{gas} (33%) was observed. The high CO₂ production (ca. 78% of total gases) also evidences relevant competing HTC in the APR medium.

On the other hand, gas composition analysis identified H₂, CO₂, CH₄, C₂H₆, and C₃H₈ as the primary components with composition revealing significant temperature-dependent variations, particularly for H₂ showing production values between 0.4 and 36.4 mmol/gTOC₀ (Figure 7c). As observed for X_{TOC} and CC_{gas}, lowest H₂ yield was obtained in the APR of the hydrolysate obtained at the highest pretreatment temperature. The best APR performance was obtained with the hydrolysate from pretreatment at 160 °C, reaching X_{TOC} and CC_{gas} of 74 and 48%, respectively, with a production of 36.4 mmolH₂/gTOC₀ and a H₂ concentration of 50 mol% in the gas stream.

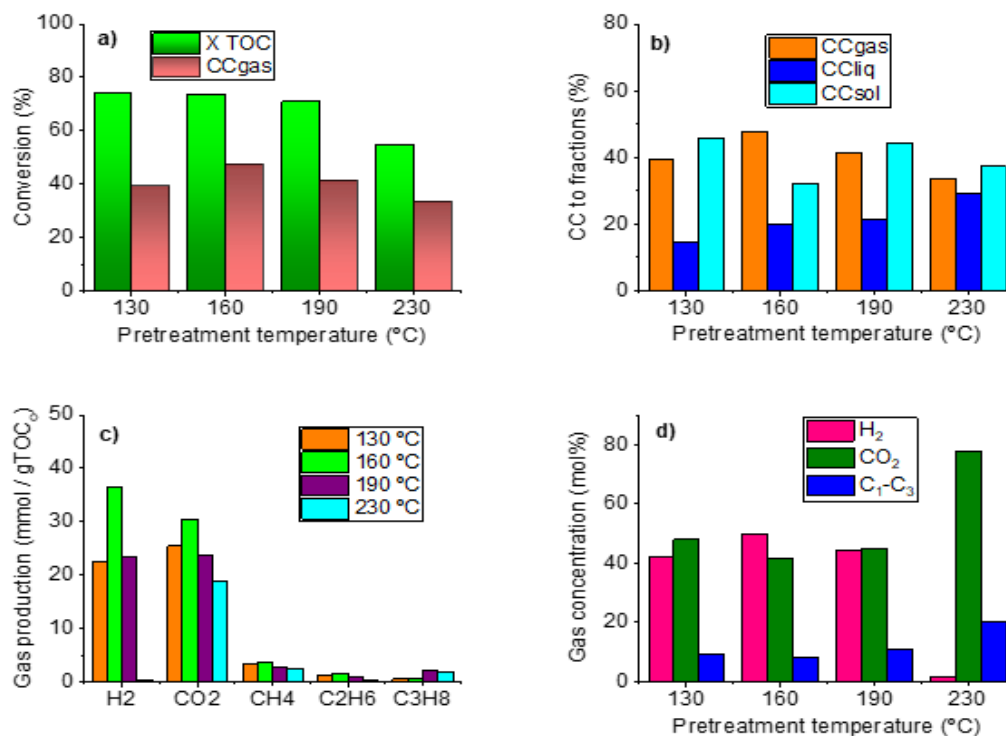


Figure 7. APR of the hydrolysate obtained at different temperatures using CH biomass (APR conditions: 220 °C; 4h; 1,000 mgTOC₀/L; 5 wt% Pt/CB).

The integrated data analysis indicates that although higher biomass solubilisation can be achieved in the pretreatment at 190 °C (Figure 6), the highest production of H₂ at APR stage was obtained from the hydrolysate produced at 160 °C. Based on this result, the hydrothermal pretreatment temperature of 160 °C was selected for the subsequent experiments using the other two biomasses. This selection was supported on previous results indicating that the optimal interval is very close for biomasses of similar nature, as in the current case, where the three samples tested are all seed shells. On the other hand, CH biomass showed intermediate composition between PS and BH in cellulose, hemicellulose, extractives, lignin, etc. [42].

The pretreatment results presented in Figure 8 demonstrate significant differences in hydrolysis performance among the three biomasses when subjected to pretreatment at 160 °C for 1h. Biomass BH stood out for the highest organic matter solubilisation, reaching 1,525 mgTOC/L, followed by CH with 1,130 mg/L, while PS showed the lowest yield with 966 mg/L. As discussed

above, the poor result for biomass PS may be related to its high lignin content (52.2%) and lower depolymerisation during the pretreatment at low temperature [16,42].

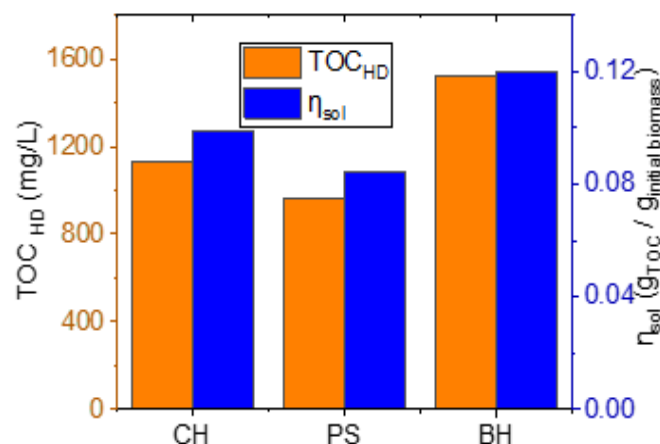


Figure 8. TOC concentration in the hydrolysate and solubilisation yield during CH, PS and BH biomasses pretreatment (160 °C; 1 h; 1,000:1 W:B).

The APR of hydrolysates obtained by pretreatment of the three biomasses at 160 °C resulted in similar X_{TOC} ca. 74% in all cases and CC_{gas} values exceeding 45% (Figure 9a). A comparative analysis of the different hydrolysates revealed distinct behaviour during the reforming process, both in gas product distribution and formation of solid residues (CC_{sol}), likely reflecting differences in their molecular composition inherited from the original biomasses.

Hydrolysate from biomass CH exhibited the best performance in H_2 production, with outstanding 36.4 mmol/g TOC_0 and 50 mol% in gas product (Figures 9c and 9d), a behaviour consistent with the higher ability to reform of carbohydrate-rich hydrolysates and the highest cellulose content of PS (44.7%) [42]. Therefore, the hydrolysis step prior to APR eases the reaction pathway and overcomes the complexity associated with direct cellulose degradation, allowing for higher H_2 production [16].

In contrast, APR of BH biomass hydrolysate exhibited the lowest gas conversion and the highest CC_{sol} , together with the lowest H_2 production and concentration in gas product (18.6 mmol/g TOC_0 and 36 mol%, respectively). PS biomass exhibited intermediate behaviour in several aspects, even though it has the highest lignin content among the three studied biomasses [42]. In

any case, the lower H₂ production from BH and PS hydrolysates can be ascribed to the presence of lignin derivatives hampering catalyst performance.

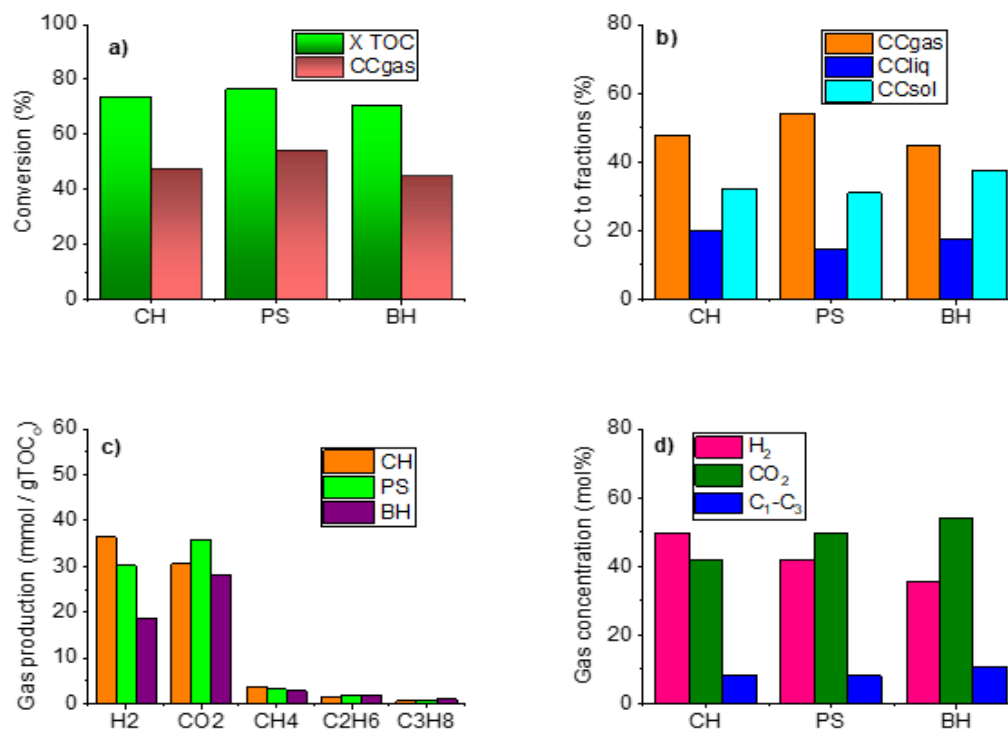


Figure 9. APR of the hydrolysate obtained at 160 °C using different biomasses (APR conditions: 220 °C; 4h; 1,000 mgTOCo/L; 5 wt% Pt/CB).

3.3.2 Low W:B

As shown in Figure 10, the influence of pretreatment temperature remained similar using the low W:B, with the solubilisation yield peaking at 190 °C and a decrease at 230 °C. However, a substantially lower solubilisation yield was achieved than for a high W:B (Supplementary Material, Figure A1). The lower yield can be ascribed to a higher extension of HTC reactions and recondensation of lignin derivatives and other compounds due to their higher concentration in the hydrolysate. Likewise, worse circulation of hydrolysate in the reactor can be expected due to lower W:B, which would result in hampered transfer of the solubilised compounds and higher concentration within biomass particles. On the other hand, at low W:B the dilution of organic acids, mainly acetic, that autocatalyzes hydrolysis reactions is lower, which can modify the final products distribution and promote degradation but also repolymerisation reactions.

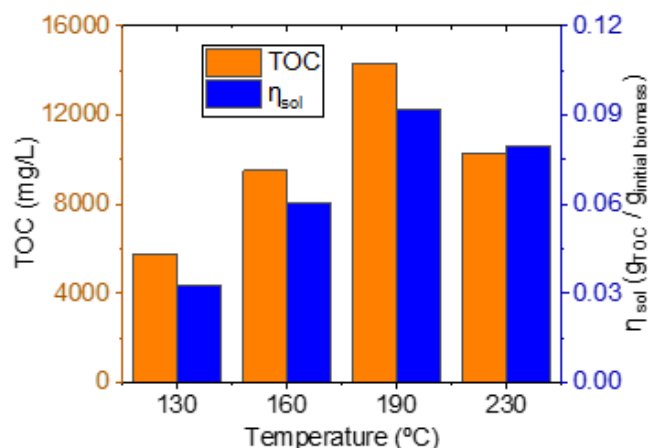


Figure 10. TOC concentration in the hydrolysate and solubilisation yield during CH biomass pretreatment at different temperatures (1h; 10:1 W:B).

Maximum X_{TOC} and CC_{gas} were obtained in the APR experiments using the hydrolysate obtained at 160 °C from CH for 10:1 W:B (Figure 11a), showing values higher (75.2 and 56.6%, respectively) than to those found for higher W:B (73.8 and 47.7% respectively, Figure 7a). Regarding the gas production and composition (Figures 11c and 11d), the results revealed the same behaviour as for the APR of hydrolysates produced at 1,000:1 W:B (Figures 7c and 7d), but with slightly higher values for H_2 production (40.9 vs. 36.4 mmol/g_{TOC0} for 10:1 and 1,000:1 W:B, respectively). However, due to a parallel CO_2 and alkane production increase, the H_2 concentration in gas product was similar for both W:B tested (48.2 and 49.9%, for 10:1 and 1,000:1, respectively).

These results are similar to those obtained for high W:B, showing that the highest net production of H_2 in the subsequent APR was not reached using the hydrolysate obtained at the highest solubilisation conditions (190 °C), but with the hydrolysate obtained at 160 °C. Therefore, 160 °C pretreatment temperature was selected to obtain the hydrolysates from all the biomasses studied. The highest TOC content in the hydrolysate was obtained for BH (10,190 mg/L), with similar result for CH (9,510 mg/L), while noticeably lower value was found for PS (6,620 mg_{TOC}/L), with a similar trend for the solubilisation yield in all cases (Figure 12). These results are in concordance with the different lignin content for the biomasses [42], with similar values of total lignin for BH and CH (34.8 and 37.1%, respectively) and significantly higher value (52.2%) for PS. Although the TOC concentration in the hydrolysate was noticeably lower for 1,000:1 W:B than for 10:1, the solubilisation yield achieved was higher (Supplementary Material, Figure A2).

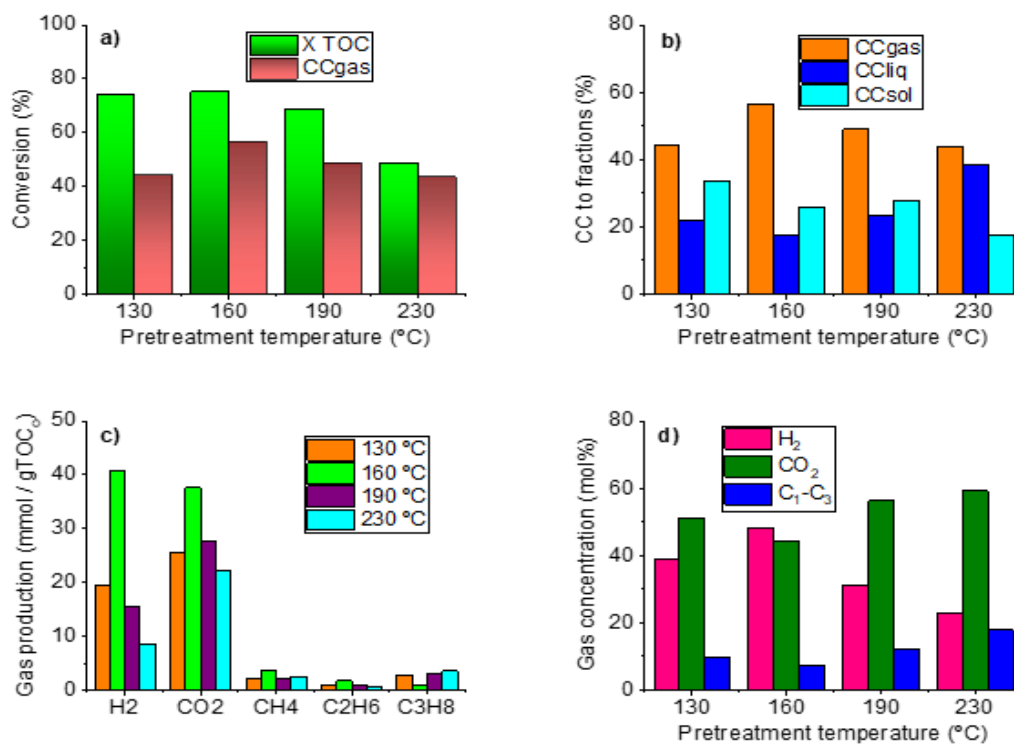


Figure 11. APR of the hydrolysate obtained at different temperatures using CH biomass (APR conditions: 220 °C; 4h; 1,000 mgTOCo/L; 5 wt% Pt/CB).

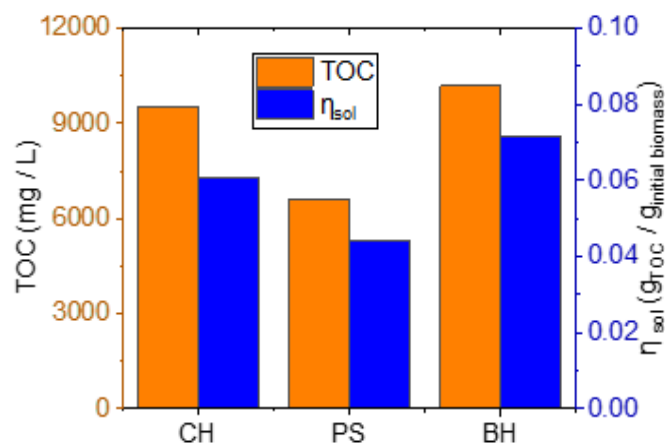


Figure 12. TOC concentration in the hydrolysate and solubilisation yield during CH, PS and BH biomasses pretreatment (160 °C; 1h, 10:1 W:B).

Regarding the APR of the hydrolysates obtained at 10:1 W:B using the three biomasses studied, X_{TOC} and CCgas ranged 62-72 and 50-59%, respectively (Figure 13a), while H_2 production reached 40-53 mmol/gTOC₀ with a composition in the gas of ca. 53 mol% in all cases (Figures 13c and 13d). Although PS showed the lowest X_{TOC} , highest H_2 production was achieved for this biomass (53.1 mmol/gTOC₀). In spite of the higher lignin content in starting PS, the hydrolysate may not be so rich in lignin derivatives since they tend to condensate and repolymerise. Additionally, PS has a high content in carbohydrates (48%), which are more easily hydrolysed and converted to H_2 during APR due to their less recalcitrant polymeric structure and higher susceptibility to depolymerisation [16], thus compensating the effect of the high lignin content. Interestingly, the PS biomass is also characterised by a high extractives content, although this groups of compounds do not have favourable chemical structure composition for APR, at least in the case of those of phenolic nature.

Higher CCgas, lower CCl_{iq} and similar alkane production can be observed in comparison to the APR of the hydrolysates obtained at a W:B ratio of 1,000:1 (Figure 9). This observation confirms the different nature of the compounds in the hydrolysates produced at several W:B values, influenced by concentration of degradation products, acidity and mass transfer, with more favourable conditions for APR of hydrolysates from pretreatment at low W:B. The results suggest that the higher concentration of organic acids released at low W:B could be driven the biomass autohydrolysis towards the formation of more degraded oligomers and end-chain hydrolysis products that have a higher tendency to the formation of condensation products during APR, although are also more favourable for H_2 production. This is also supported by the better results obtained for PS and BH, for which an increase of CCgas, and H_2 production and concentration were found when hydrolysates from pretreatment at low W:B were used.

These results are better than those previously obtained using hydrolysates from urban pruning waste (65% X_{TOC} , 60% CCgas and 17 mmol H_2 /gTOC₀ [41]) and aqueous fractions of bio-oils obtained from oak wood pyrolysis (67% X_{TOC} , 38% CCgas and 23 mmol H_2 /gTOC₀ [43]). However, Irmak et al. [36] obtained slightly higher H_2 concentrations in the gas (up to 60 vs. 53 mol% in the current work) by APR of kenaf hydrolysates, and Tiryaki et al. [47,49] achieved higher H_2 productions and concentrations (130 vs. 53 mL/g biomass and 83 vs. 53 vol%, respectively) from various corn variety kernels.

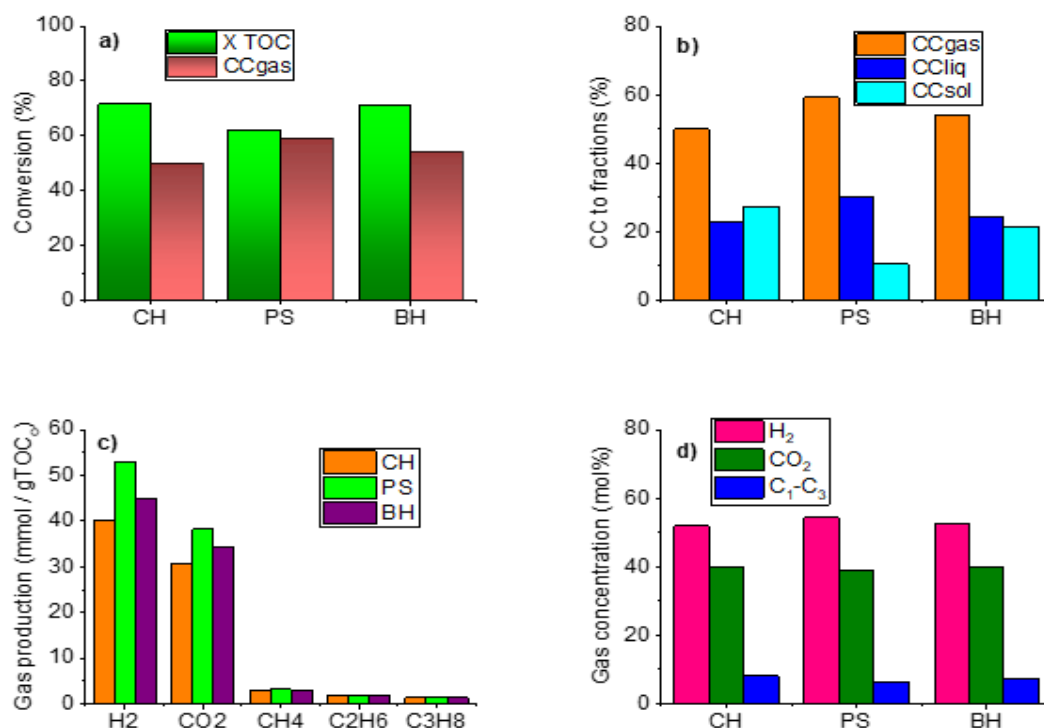


Figure 13. APR of the hydrolysate obtained at 160 °C from the three biomasses (APR conditions: 220 °C; 4h; 1,000 mgTOC₀/L; 5 wt% Pt/CB).

3.3.3 Fresh and used catalysts characterisation

To deepen into the results previously presented, the TGA analysis of the catalysts, both fresh and used in reaction, was carried out and showed in Figures 14 and 15. The overall mass loss was markedly higher for those catalysts used in the APR of hydrolysates obtained at low W:B ratio for the three biomasses, with most of the loss occurring at ca. 400 and 575 °C, as can be seen from the two main DTG-TPD peaks. However, for the catalysts used in the APR of the hydrolysates obtained at high W:B, the DTG-TPD peak at ca. 575 °C is much sharper than the one at 400 °C. The results indicate that during the APR of hydrolysates from pretreatment at low W:B, a higher uptake of organic matter by the catalysts occur, and that a distinctive fraction of less evolved deposits occur. This fraction, corresponding to the mass loss at ca. 400 °C, may be related to low condensed biomass derivatives and reaction byproducts, whereas the fraction desorbed ca. 575 °C may be better ascribed to solid deposits from HTC and more evolved condensation products (e.g. hummin-like). Thus, the lower W:B during pretreatment seems to favour the formation of soluble

compounds and oligomers than on one hand are more easily reformed, but also are precursors of deposits.

No significant differences can be seen between the TPD/DTPD profiles of the catalysts used in the APR of hydrolysates obtained from different biomasses at high W:B. However, at low W:B higher mass loss was found for BH biomass, followed by CH, while for PS steady mass loss can be seen without significant peaks. These results are in agreement with the higher H_2 production for PS and CH biomasses, suggesting some role in the activity of the depositions on the catalyst surface.

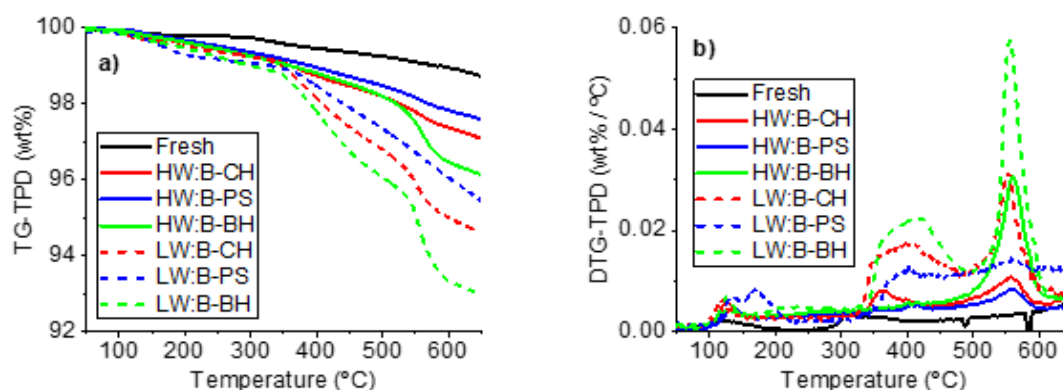


Figure 14. TG-TPD (a) and DTG-TPD (b) curves of fresh and used catalysts in APR with the hydrolysates obtained from the different biomasses using 1,000:1 (HWB) and 10:1 (LWB) W:B.

As shown by the TPO analysis in Figure 15, similar behaviour was obtained for all the used catalysts regardless the conditions used in the pretreatment. The mass loss can be related mainly to the carbon black support burn-off, with negligible contribution of the pyrolytic carbon formed during TPD due to decomposition of deposits, which also supports contribution of volatilisation to mass loss during TPD assay.

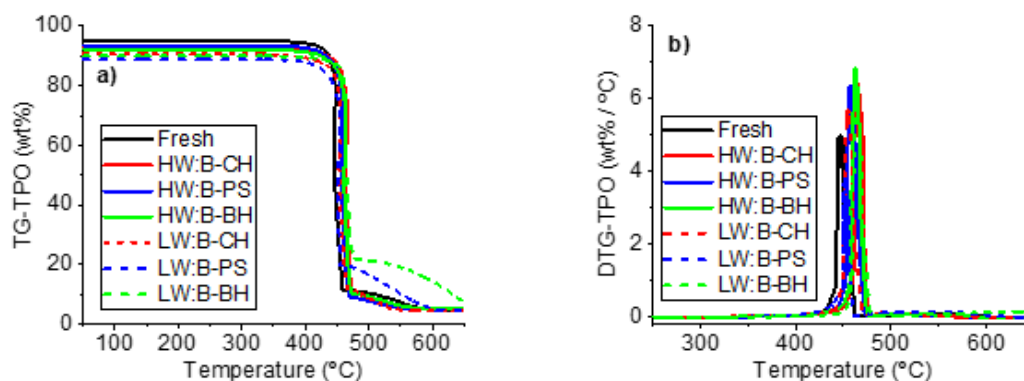


Figure 15. TG-TPO (a) and DTG-TPO (b) curves of fresh and used catalysts in APR with the hydrolysates obtained from the different biomasses using 1,000:1 (HW:B) and 10:1 (LW:B) W:B.

Former works on the APR of a variety of substrates have shown that the deactivation of Pt/C catalyst is due essentially to formation of deposits, with nanoparticle size and $\text{Pt}^0/\text{Pt}^{n+}$ ratio remaining unaltered after 3 to 5 reaction cycles [44,50]. Some morphological changes have been reported in the APR of easily reformable compounds such as formic acid, methanol, or levoglucosan, with some transition from polyhedral to globular morphology, mainly associated to the high H_2 spill over generated by the reforming of the initial substrate [44]. This change was also linked to a shift to higher H_2 production in subsequent catalyst reutilisation cycles.

4. Conclusions

The current work has allowed a significant improvement of the knowledge on the valorisation of solid biomasses to renewable H_2 by APR. Direct reforming yielded modest results in CCgas (12-28% for the three biomasses evaluated), due to the negative effect of HTC side reactions. Nevertheless, CH biomass APR resulted in a production of ca. 18 $\text{mmolH}_2/\text{gCo}$, with a concentration in the gas product of 46 mol%, using a catalyst dose of 4.5 mg/mgCo . This represents a significant H_2 production for direct APR when compared to values reported in the literature, highlighting the promising potential of this alternative if operating conditions are properly optimised.

The influence of process variables that are often overlooked in the literature was investigated for the hydrothermal pretreatment stage. Higher TOC conversion to gas products and

enhanced H_2 production was observed in the APR of hydrolysates obtained at lower W:B (10:1). In the case of the hydrolysates obtained at high W:B (1,000:1), the deposits on the APR catalyst are more evolved and seem to affect more the active centres, which could also contribute to the lower production of H_2 .

When pretreatment was performed at 160 °C and a low W:B, the APR stage yielded X_{TOC} of 62–72%, with CCgas ranging from 50 to 59% for the three biomasses tested. Although PS biomass showed the lowest X_{TOC} , the higher CCgas and notably lower CCsol (ca. 11 vs. 22 and 27% for CH and BH, respectively) indicated that PS should be considered as the most suitable substrate among those studied. Additionally, PS biomass also led to the highest H_2 production (ca. 53 mmol/gTOC_o), outperforming CH and BH (ca. 40 and 45 mmol/gTOC_o, respectively), while the H_2 concentration in the APR gas was quite similar for the three biomasses (52–54 mol%).

These findings demonstrate the potential of the hydrothermal pretreatment and APR coupling for the production of renewable H_2 from widely available waste biomasses. This approach is particularly promising for decentralised applications, with particular interest for local communities unable to be connected to future general distribution networks of this energy vector.

5. Future directions

Based on the results obtained and limitations found for the valorisation of the three studied biomasses by combined hydrolysis and APR, some future work is proposed.

Direct APR was carried out at 220 °C, identified as the optimal temperature in previous studies, but always using liquid substrates. Direct use of starting biomass at this temperature promotes HTC and conversion to hydrochar, which compete with APR. Therefore, optimising the operating temperature could maximise H_2 production. Regarding the combined hydrothermal pretreatment and APR process, two main challenges emerged. Firstly, determining the composition of hydrolysates and APR effluents would clarify the links between feedstock, conditions, and APR performance. Secondly, after optimising conditions, long-term APR runs should be performed to assess catalyst stability and explore regeneration methods.

Appendix A. Supplementary material

Funding sources

This work was supported by Ministry of Science and Innovation (Recovery, Transformation and Resilience Plan, project HYDROCIRCLE, TED2021-130054B-I00). Jéssica Justicia thanks supporting from Ministry of Science and Innovation (Recovery, Transformation and Resilience Plan, project HYDROCIRCLE, TED2021-130054B-I00). Elisandra Scapin and Mariana S. Borges thanks the supporting to Federal University of Tocantins (UFT) and Brazilian Coordination of Higher Education Personnel Improvement (CAPES) – Code 001.

Acknowledgments

The authors acknowledge Imerys Graphite & Carbon for ENSACO250 samples supply.

References

- [1] IPCC, 2023: Summary for Policymakers. In: Climate Change 2023: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, H. Lee and J. Romero (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland, pp. 1-34. <https://doi.org/10.59327/IPCC/AR6-9789291691647.001>
- [2] The Cenozoic CO₂ Proxy Integration Project (CenCO₂PIP) Consortium (2023). Toward a Cenozoic history of atmospheric CO₂. *Science* 382, 6675. <https://doi.org/10.1126/science.adi5177>
- [3] Katakojwala, R and Mohan, SV (2021). A critical view on the environmental sustainability of biorefinery systems. *Curr Opin Green Sustain Chem*, 27, 100392. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2020.100392>
- [4] Chen, Z, Chen, L, Khoo, KS, Gupta, VK, Sharma, M, et al. (2023). Exploitation of lignocellulosic-based biomass biorefinery: A critical review of renewable bioresource, sustainability and economic views. *Biotechnol Adv*, 69, 108265. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2023.108265>
- [5] Srivastava, N, Kharwar, RK, and Mishra, PK (2019). Cost economy analysis of biomass-based biofuel production. In: Srivastava, N, Srivastava, M, Mishra, PK, Ramteke, PW, and Singh, RL, editors. *New and future developments in microbial biotechnology and bioengineering*. Elsevier, 1–10. <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-64223-3.00001-1>
- [6] Jha, S, Nanda, S, Acharya, B, and Dalai, AK (2022). A review of thermochemical conversion of waste biomass to biofuels. *Energies*, 15(17), 6352. <https://doi.org/10.3390/en15176352>
- [7] Begum, YA, Kumari, S, Jain, SK, and Garg, MC (2024). A review on waste biomass-to-energy: Integrated thermochemical and biochemical conversion for resource recovery. *Environ Sci: Adv*, 3, 1197. <https://doi.org/10.1039/D4VA00109E>

- [8] Solarte-Toro, JC, González-Aguirre, JA, Poveda Giraldo, JA, and Cardona Alzate, CA (2021). Thermochemical processing of woody biomass: A review focused on energy-driven applications and catalytic upgrading. *Renew Sustain Energy Rev*, 136, 110376. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110376>
- [9] Fermoso, J, Pizarro, P, Coronado, JM, and Serrano, DP (2017). Advanced biofuels production by upgrading of pyrolysis bio-oil. *WIREs Energy Environ*, 6, 1–18. <https://doi.org/10.1002/wene.245>
- [10] Tian, Z, Lu, Y, Wang, J, Shu, R, Wang, C, et al. (2024). Advances in hydrogen production by aqueous phase reforming of biomass oxygenated derivatives. *Fuel*, 357, 129691. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.129691>
- [11] Perera, SMHD, Wickramasinghe, C, Samarasinghe, BKT, and Narayana, M (2021). Modelling of thermochemical conversion of waste biomass - A comprehensive review. *Biofuel Res J*, 8(4), 1481–1528. <https://doi.org/10.18331/brj2021.8.4.3>
- [12] Nguyen, TAH, Bui, TH, Guo, WS, and Ngo, HH (2023). Valorization of the aqueous phase from hydrothermal carbonization of different feedstocks: Challenges and perspectives. *Chem Eng J*, 472, 144802–144802. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.144802>
- [13] Yu, S, He, J, Zhang, Z, Sun, Z, Xie, M, et al. (2024). Towards negative emissions: Hydrothermal carbonization of biomass for sustainable carbon materials. *Adv Mat*, 36(18), 2307412. <https://doi.org/10.1002/adma.202307412>
- [14] Cortright, R, Davda, R, and Dumesic, J (2002). Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water. *Nature*, 418, 54–57. <https://doi.org/10.1038/nature01009>
- [15] Davda, RR, Shabaker, JW, Huber, GW, Cortright, RD, and Dumesic, JA (2003). Aqueous-phase reforming of ethylene glycol on silica-supported metal catalysts. *App Catal B: Environ*, 43(1), 13–26. [https://doi.org/10.1016/s0926-3373\(02\)00277-1](https://doi.org/10.1016/s0926-3373(02)00277-1)
- [16] Li, M, Ji, W, Huang, C, Si, X, Liu, Q, et al. (2025). A review on green hydrogen production by aqueous phase reforming of lignocellulose and derivatives. *Catalysts*, 15(3), 280. <https://doi.org/10.3390/catal15030280>
- [17] Joshi, AN, and Vaidya, PD (2024). Recent studies on aqueous-phase reforming: Catalysts, reactors, hybrid processes and techno-economic analysis. *Int J Hydrogen Energy*, 49A, 117–137. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.06.314>
- [18] Leng, S, Barghi, S, and Xu, C (2024). A short review on green H₂ production by aqueous phase reforming of biomass derivatives. *npj Mater Sustain*, 2, 19. <https://doi.org/10.1038/s44296-024-00016-w>

- [19] Pipitone, G, Zoppi, G, Pirone, R, and Bensaid, S (2022). A critical review on catalyst design for aqueous phase reforming. *Int J Hydrogen Energy*, 47(1), 151–180. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.09.206>
- [20] Liu, X, Guo, Y, Xu, W, Wang, Y, Gong, X, et al. (2011). Catalytic properties of Pt/Al₂O₃ catalysts in the aqueous-phase reforming of ethylene glycol: Effect of the alumina support. *Kinet Catal*, 52(6), 817–822. <https://doi.org/10.1134/s0023158411060115>
- [21] Barbelli, ML, Pompeo, F, Santori, GF, and Nichio, NN (2013). Pt catalyst supported on α -Al₂O₃ modified with CeO₂ and ZrO₂ for aqueous-phase-reforming of glycerol. *Catal Today*, 213, 58–64. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.02.023>
- [22] Jeon, S, Roh, H-S, Moon, DJ, and Bae, JW (2016). Aqueous phase reforming and hydrodeoxygenation of ethylene glycol on Pt/SiO₂–Al₂O₃: Effects of surface acidity on product distribution. *RSC Adv*, 6(72), 68433–68444. <https://doi.org/10.1039/c6ra09522d>
- [23] Xu, Y, Ma, G, Bai, J, Du, Y, Qin, C, et al. (2021). Yolk@shell FeMn@hollow HZSM-5 nanoreactor for directly converting syngas to aromatics. *ACS Catal*, 11(8), 4476–4485. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c05658>
- [24] Le, TT, Shilpa, K, Lee, C, Han, S, Weiland, C, et al. (2022). Core-shell and egg-shell zeolite catalysts for enhanced hydrocarbon processing. *J Catal*, 405, 664–675. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2021.11.004>
- [25] Kaya, B, Irmak, S, Hasanoglu, A, and Erbatur, O (2014). Evaluation of various carbon materials supported Pt catalysts for aqueous-phase reforming of lignocellulosic biomass hydrolysate. *Int J Hydrogen Energy*, 39(19), 10135–10140. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.04.180>
- [26] Meryemoglu, B, Hesenov, A, Irmak, S, Atanur, OM, and Erbatur, O (2010). Aqueous-phase reforming of biomass using various types of supported precious metal and Raney-nickel catalysts for hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy*, 35(22), 12580–12587. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.08.046>
- [27] Hunston, C, Baudouin, D, Tarik, M, Kröcher, O, and Vogel, F (2021). Investigating active phase loss from supported ruthenium catalysts during supercritical water gasification. *Catal Sci Technol*, 11(22), 7431–7444. <https://doi.org/10.1039/d1cy00379h>
- [28] Wang, X, Li, N, Zhang, Z, Wang, C, Pfefferle, LD, et al. (2012). High-yield hydrogen production from aqueous phase reforming over single-walled carbon nanotube supported catalysts. *ACS Catal*, 2(7), 1480–1486. <https://doi.org/10.1021/cs300274m>
- [29] Rahman, MM (2015). H₂ production from aqueous-phase reforming of glycerol over Cu–Ni bimetallic catalysts supported on carbon nanotubes. *Int J Hydrogen Energy*, 40(43), 14833–14844. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.09.015>

- [30] Esteve-Adell, I, Crapart, B, Primo, A, Serp, P, and Garcia, H (2017). Aqueous phase reforming of glycerol using doped graphenes as metal-free catalysts. *Green Chem*, 19(13), 3061–3068. <https://doi.org/10.1039/c7gc01058c>
- [31] García-Baldoví, A, Peng, L, Santiago-Portillo, A, Asiri, AM, Primo, A, et al. (2022). Aqueous phase methanol reforming catalyzed by Fe–Cu alloy nanoparticles wrapped on nitrogen-doped graphene. *ACS Appl Energy Mater*, 5(7), 9173–9180. <https://doi.org/10.1021/acsaem.2c01806>
- [32] Jamil, F, Inayat, A, Hussain, M, Ghenai, C, Shanableh, A, et al. (2024). Green hydrogen production through a facile aqueous-phase reforming technique from waste biomass: A comprehensive review. *Int J Hydrogen Energy*, 96, 126–146. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.11.239>
- [33] González-Arias, J, Zhang, Z, Reina, TR, and Odriozola, JA (2023). Hydrogen production by catalytic aqueous-phase reforming of waste biomass: A review. *Environ Chem Lett*, 21(6), 3089–3104. <https://doi.org/10.1007/s10311-023-01643-w>
- [34] Wang, Z, Li, B, Yang, T, Wang, J, and Li, R (2024). Valorization to hydrogen of aqueous phase from biomass hydrothermal liquefaction via aqueous phase reforming over Ni/AC catalyst. <https://doi.org/10.2139/ssrn.4942993>
- [35] Zakzeski, J, and Weckhuysen, BM (2011). Lignin solubilization and aqueous phase reforming for the production of aromatic chemicals and hydrogen. *ChemSusChem*, 4(3), 369–378. <https://doi.org/10.1002/cssc.201000299>
- [36] Irmak, S, and Öztürk, İ (2010). Hydrogen rich gas production by thermocatalytic decomposition of kenaf biomass. *Int J Hydrogen Energy*, 35(11), 5312–5317. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.03.081>
- [37] Valenzuela, MB, Jones, CW, and Agrawal, PK (2006). Batch aqueous-phase reforming of woody biomass. *Energy Fuels*, 20(4), 1744–1752. <https://doi.org/10.1021/ef060113p>
- [38] Meryemoglu, B, Kaya, B, Irmak, S, Hesenov, A, and Erbatur, O (2012). Comparison of batch aqueous-phase reforming of glycerol and lignocellulosic biomass hydrolysate. *Fuel*, 97, 241–244. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.02.011>
- [39] Irmak, S, and Tiryaki, ON (2020). Is it economical and beneficial to produce hydrogen from excess corn kernels? *Fuel*, 272, 117747. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117747>
- [40] Oliveira, AS, Sarrión, A, Baeza, JA, Díaz, E, Calvo, L, et al. (2022). Integration of hydrothermal carbonization and aqueous phase reforming for energy recovery from sewage sludge. *Chem Eng J*, 442, 136301–136301. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136301>
- [41] Torres, M, Justicia, J, Baeza, JA, Calvo, L, Heras, F, et al. (2024). Hydrogen production from pruning waste biomass by integration of hydrothermal treatment and aqueous phase reforming. *Int J Hydrogen Energy*, 63, 142–150. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.03.182>

- [42] Borges, MS, Santos, JR, Pedroza, MM, Rambo, MKD, Assumpção, DB, et al. (2025). Exploring the potential of waste biomass from the Brazilian legal amazon in bioproducts production: A comprehensive analysis and promising perspectives. *J Braz Chem Soc*, 36, 5, e-20240202, 1-14.
<https://doi.org/10.21577/0103-5053.20240202>
- [43] Justicia, J, Heras, F, Moreno, I, Baeza, JA, Calvo, L, et al. (2024). Understanding the relationship between catalytic pyrolysis conditions and hydrogen production by aqueous phase reforming of the water-soluble fractions of bio-oils. *Energy Convers Manag*, 320, 118999.
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2024.118999>
- [44] Justicia, J, Baeza, JA, Calvo, L, Heras, F, and Gilarranz, MA (2023). Valorization to hydrogen of bio-oil aqueous fractions from lignocellulosic biomass pyrolysis by aqueous phase reforming over Pt/C catalyst. *Chem Eng J*, 477, 146860.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.146860>
- [45] Pipitone, G, Pirone, R, and Bensaid, S (2024). Aqueous phase reforming of dairy wastewater for hydrogen production: An experimental and energetic assessment. *Sustainability*, 16, 1743.
<https://doi.org/10.3390/su16051743>
- [46] Wen, G, Xu, Y, Xu, Z, and Tian, Z (2010). Direct conversion of cellulose into hydrogen by aqueous-phase reforming process. *Catal Commun*, 11(6), 522–526.
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2009.12.008>
- [47] Tiryaki, ON, Irmak, S, Ramchandran, D, Subbiah, J, and Morton, M (2019). Utilization of excess corn kernels for hydrogen gas biofuel production. *Int J Hydrogen Energy*, 44, 29956-29963. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.09.212>
- [48] Langone, M, and Basso, D (2020). Process waters from hydrothermal carbonization of sludge: Characteristics and possible valorization pathways. *Int J Environ Res Public Health*, 17, 6618. <https://doi.org/10.3390/ijerph17186618>
- [49] Tiryaki, ON, and Irmak, S (2020). Evaluation of various corn variety kernels for hydrogen gas production by APR. *Biomass Bioenerg*, 134, 105480.
<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105480>
- [50] Justicia, J, Baeza, JA, Oliveira, AS, Calvo, L, Heras, F, and Gilarranz, MA (2022). Aqueous-phase reforming of water-soluble compounds from pyrolysis bio-oils. *Renewable Energy*, 199, 895–907. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.09.021>

3. CONCLUSÃO GERAL

A presente tese demonstra um caminho tecnológico e sustentável para a valorização de biomassas residuais da Amazônia Legal, abordando desafios críticos da região, como a contaminação por arsênio, a gestão de resíduos e a necessidade de transição energética de forma justa. Através da investigação de metodologias de pirólise lenta e reforma da fase aquosa (APR), a pesquisa conseguiu gerar bioprodutos de alto valor agregado, como biocarvão, bio-óleo e bio-H₂, com múltiplas aplicações ambientais e energéticas.

O primeiro capítulo estabeleceu a viabilidade da utilização de cascas de Baru (BH), Cupuaçu (CH) e caroços de Pequi (PS) como matérias-primas para a produção de biocarvão e bio-óleo via pirólise lenta. As análises físico-químicas e termoquímicas confirmaram o potencial dessas biomassas para a produção de materiais carbonáceos, sendo promissoras para processos de adsorção e sequestro de carbono, com o biocarvão de Cupuaçu se destacando devido ao seu alto teor de carbono e área superficial. O bio-óleo, rico em fenóis, furanos e hidrocarbonetos, demonstrou ser uma matéria-prima valiosa para a indústria química.

O segundo capítulo aprofundou-se na aplicação dos biocarvões modificados para a remediação de águas contaminadas por arsênio (V). A pesquisa demonstrou a alta eficiência dos biocarvões impregnados com FeCl₃ (BFeB, BFeC e BFeP) na remoção de As(V), alcançando porcentagens de adsorção de até 100%. Esses resultados são particularmente relevantes para regiões remotas da Amazônia Legal, onde a contaminação por arsênio proveniente do garimpo ilegal é um problema grave de saúde pública. A tecnologia simplificada e o baixo custo do método de preparação dos biocarvões impregnados com ferro e dos processos de adsorção os tornam uma solução prática e sustentável para as comunidades locais.

Por fim, o terceiro capítulo explorou a produção de bio-H₂ a partir dessas biomassas residuais por meio do processo de APR. A pesquisa investigou tanto a APR direta quanto a combinação de pré-tratamento hidrotérmico com APR de hidrolisados, além de testes de escalabilidade. Os resultados foram vantajosos, com todas as biomassas (Baru, Cupuaçu e Pequi) apresentando excelente desempenho na produção de hidrogênio, demonstrando a versatilidade e a eficiência do processo. Estes resultados demonstram claramente o potencial dos processos baseados em APR como tecnologia viável para produção sustentável de hidrogênio. Particularmente no contexto brasileiro, esta abordagem pode desempenhar um papel transformador, permitindo que comunidades locais e regiões remotas, tradicionalmente

desconectadas das infraestruturas energéticas convencionais, tenham acesso a um vetor energético limpo e renovável, independentemente de redes de distribuição centralizadas. A eficiência comprovada do processo, combinada com sua adaptabilidade a diferentes tipos de biomassa, posiciona a APR como uma solução promissora para a transição energética em comunidades que de outra forma permaneceriam à margem da transição para o sistema energético do futuro.

Em suma, esse trabalho identifica e caracteriza recursos naturais subutilizados da Amazônia Legal, desenvolve e valida metodologias inovadoras com o propósito de transformá-los em soluções para problemas ambientais e energéticos complexos. As contribuições diretas da pesquisa para os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) 6 (água potável e saneamento), 7 (energia limpa e acessível) e 12 (consumo e produção responsáveis), bem como o potencial de impacto nos ODS 1 (erradicação da pobreza), 3 (promoção da saúde e bem-estar), 13 (Ação Contra a Mudança Global do Clima) e 15 (Vida Terrestre), ressaltam sua relevância para o desenvolvimento sustentável da região e do país. Ao oferecer alternativas para a contaminação da água, a gestão de resíduos e a produção de energia, a tese pavimenta o caminho para uma transição energética justa e uma bioeconomia robusta na região, promovendo o bem-estar das comunidades locais e a conservação da biodiversidade.