

GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA: UMA COMPARAÇÃO DE PROCESSOS PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VERDE

GASIFICACIÓN DE BIOMASA LIGNOCELULÓSICA: UNA COMPARACIÓN DE PROCESOS PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO VERDE

BIOMASS LIGNOCELLULOSIC GASIFICATION: A COMPARISON OF PROCESSES FOR GREEN HYDROGEN PRODUCTION.

Apresentação: Comunicação Oral

Tarcisio Wolff Leal¹; Afonso Henrique da Silva Júnior²; Patrícia Vieira de Oliveira³; Júlia de Oliveira Martins Müller⁴; Carlos Rafael Silva de Oliveira⁵

DOI: <https://doi.org/10.31692/VCIAGRO.0065>

RESUMO

O hidrogênio verde, produzido a partir de fontes renováveis como a biomassa lignocelulósica, é uma alternativa promissora na substituição dos combustíveis fósseis. A gaseificação, por sua vez, é uma das principais rotas de processo termoquímico para a produção de hidrogênio verde. Este artigo revisa os avanços nas pesquisas sobre gaseificação de biomassa lignocelulósica para a produção de hidrogênio verde entre os anos de 2019 e 2024. A pesquisa foi realizada nas bases de dados Scopus e Science Direct, utilizando as palavras-chave "gaseificação", "lignocelulósica" e "biomassa" para identificar os artigos mais relevantes. A partir desse estudo, foi possível compreender que a composição da biomassa lignocelulósica influencia diretamente a eficiência da gaseificação e a qualidade do gás de síntese; a umidade, o teor de cinzas e a composição elementar da biomassa são fatores importantes a serem considerados; a gaseificação convencional, a gaseificação a vapor, a gaseificação em água supercrítica, a gaseificação em múltiplas etapas e a gaseificação em loop químico são os principais processos de gaseificação utilizados para a produção de hidrogênio verde. Ao comparar cada processo, verificou-se que cada um apresenta características, vantagens e desvantagens específicas. Além disso, processos avançados como a gaseificação térmica solar, a gaseificação assistida por micro-ondas e a gaseificação por plasma também têm sido estudados para a produção de hidrogênio verde. A otimização dos processos de gaseificação, o desenvolvimento de catalisadores mais eficientes e a integração da gaseificação com outros sistemas de produção de energia renovável são alguns dos desafios a serem superados para tornar a produção de hidrogênio verde, a partir de biomassa lignocelulósica, mais viável e competitiva. Por fim, a gaseificação de biomassa lignocelulósica é uma tecnologia promissora para a produção de hidrogênio verde, com potencial para contribuir para a descarbonização da matriz energética global. Pesquisas contínuas são necessárias para otimizar os processos de gaseificação, reduzir custos e aumentar a eficiência da produção de hidrogênio verde.

Palavras-chave: hidrogênio verde, biomassa lignocelulósica, gaseificação, produção de gás de síntese, sustentabilidade energética.

RESUMEN

El hidrógeno verde, producido a partir de fuentes renovables como la biomasa lignocelulósica, es una alternativa prometedora en la sustitución de los combustibles fósiles. La gasificación, a su vez, es una de las

¹ Pós-graduação em Engenharia Ambiental (PPGEA), UFPR, tarcisio.leal@ufpr.br

² Pós-graduação em Engenharia Química (PósENQ), UFSC, afonso.silva@posgrad.ufsc.br

³ Pós-graduação em Engenharia Química (PósENQ), UFSC, p.v.oliveira@posgrad.ufsc.br

⁴ Pós-graduação em Engenharia Química (PósENQ), UFSC, julia.omm@posgrad.ufsc.br

⁵ Doutor em Engenharia Química, UFSC, carlos.oliveira@ufsc.br

principales rutas de proceso termoquímico para la producción de hidrógeno verde. Este artículo revisa los avances en la gasificación de biomasa lignocelulósica para la producción de hidrógeno verde entre los años 2019 y 2024. La investigación se realizó en las bases de datos Scopus y Science Direct, utilizando las palabras clave "gasificación", "lignocelulósica" y "biomasa" para identificar los artículos más relevantes. A partir de este estudio, fue posible comprender que la composición de la biomasa lignocelulósica influye directamente en la eficiencia de la gasificación y la calidad del gas de síntesis; la humedad, el contenido de cenizas y la composición elemental de la biomasa son factores importantes a tener en cuenta; la gasificación convencional, la gasificación con vapor, la gasificación en agua supercrítica, la gasificación en múltiples etapas y la gasificación en bucle químico son los principales procesos de gasificación utilizados para la producción de hidrógeno verde. Al comparar cada proceso, se encontró que cada uno presenta características, ventajas y desventajas específicas. Además, procesos avanzados como la gasificación térmica solar, la gasificación asistida por microondas y la gasificación por plasma también se han estudiado para la producción de hidrógeno verde. La optimización de los procesos de gasificación, el desarrollo de catalizadores más eficientes y la integración de la gasificación con otros sistemas de producción de energía renovable son algunos de los desafíos a superar para hacer que la producción de hidrógeno verde a partir de biomasa lignocelulósica sea más viable y competitiva. Finalmente, la gasificación de biomasa lignocelulósica es una tecnología prometedora para la producción de hidrógeno verde, con el potencial de contribuir a la descarbonización de la matriz energética global. Se requiere investigación continua para optimizar los procesos de gasificación, reducir costos y aumentar la eficiencia de la producción de hidrógeno verde.

Palabras clave: hidrógeno verde, biomasa lignocelulósica, gasificación, producción de gas de síntesis, energía sostenible.

ABSTRACT

Green hydrogen from renewable sources such as lignocellulosic biomass is a promising alternative to replace fossil fuels. Gasification, in turn, is one of the main thermochemical process routes to produce green hydrogen. This article provides an overview of the advances in the gasification of lignocellulosic biomass for green hydrogen production from 2019 to 2024. The research was conducted in the Scopus and Science Direct databases, using the keywords "gasification", "lignocellulosic" and "biomass" to identify the most relevant articles. From this study, it was found that the composition of lignocellulosic biomass has a direct impact on gasification efficiency and syngas quality; moisture, ash content, and elemental composition of biomass are important factors to be considered; conventional gasification, steam gasification, supercritical water gasification, multistage gasification and chemical looping gasification are the main gasification processes used for green hydrogen production. When comparing the individual processes, it was found that each process has specific characteristics, advantages, and disadvantages. In addition, advanced processes such as solar thermal gasification, microwave-assisted gasification and plasma gasification were also investigated for green hydrogen production. The optimization of gasification processes, the development of more efficient catalysts and the integration of gasification with other renewable energy production systems are some of the challenges that need to be addressed to make the production of green hydrogen from lignocellulosic biomass more feasible and competitive. Finally, the gasification of lignocellulosic biomass is a promising technology to produce green hydrogen that can significantly contribute to the decarbonization of the global energy matrix. Continuous research is needed to optimize the gasification processes, reduce costs, and increase the efficiency of green hydrogen production.

Keywords: green hydrogen, lignocellulosic biomass, gasification, syngas production, sustainable energy.

1. INTRODUÇÃO

A demanda por fontes de energia sempre foi crucial para o desenvolvimento da sociedade e para o crescimento econômico (Sasmaz, Karamıklı e Akkucuk, 2021). No entanto, devido à preocupação com as emissões de gases do efeito estufa e as mudanças climáticas, a economia mundial está em transição para sistemas de energia de baixo carbono. Nesse contexto, o hidrogênio surge

como uma alternativa promissora para atender a essas demandas energéticas (Tavakoli e Saidi, 2024), pois é considerado uma fonte limpa de energia, possui poder calorífico entre 120 e 140 MJ kg⁻¹ e pode ser utilizado por diversas indústrias incluindo as de transportes, elétrica e química (Chen *et al.*, 2022; Sharma *et al.*, 2020).

Do ponto de vista técnico, a produção de hidrogênio de baixo carbono pode ser classificada em três categorias: hidrogênio verde (produzido a partir de fontes de energia renováveis), hidrogênio azul (derivado de combustíveis fósseis com captura e armazenamento de carbono) e hidrogênio aqua (extraído de reservatórios subterrâneos em campos petrolíferos, sem emissões de carbono) (Yu, Wang e Vredenburg, 2021). A produção de hidrogênio verde, a partir de resíduos de biomassa lignocelulósica, tem sido explorada com mais atenção nos últimos anos devido à abundância de matéria-prima. Entre os principais resíduos utilizados estão os de origem animal, de sólidos municipais, alimentícios, florestais e agroindustriais, como palha, bagaço e talos (Kota *et al.*, 2022; Kumar Sharma *et al.*, 2021; Panchal *et al.*, 2021; Vo e Vo, 2021).

De forma geral, o hidrogênio pode ser obtido a partir da biomassa lignocelulósica por meio de duas rotas principais: métodos termoquímicos e biológicos. Os métodos termoquímicos, como gaseificação, reforma, combustão e pirólise, convertem a biomassa em gases, vapores orgânicos e carvão, enquanto os métodos biológicos, como fermentação e digestão, utilizam microrganismos para decompor a biomassa e liberar hidrogênio (Sarkar e Praveen, 2017). Embora ambos os métodos apresentem vantagens em termos de segurança ambiental, os métodos termoquímicos têm recebido maior atenção no contexto da produção em larga escala. Isso se deve à rapidez e eficiência superiores em comparação aos métodos biológicos (Chen *et al.*, 2023; Peng *et al.*, 2017).

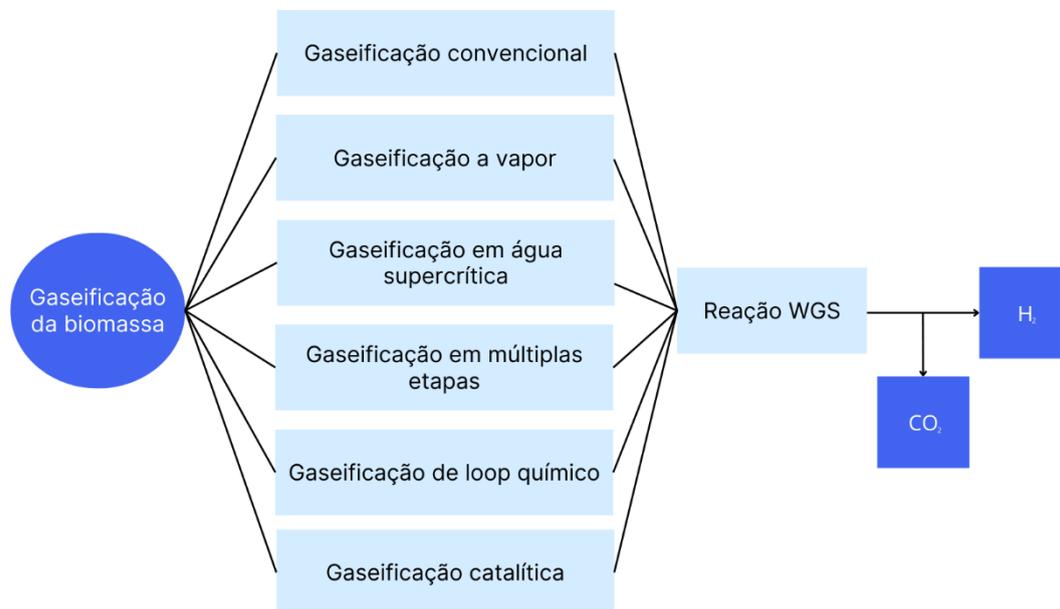
Ademais, na gaseificação, a biomassa é aquecida na presença de um agente gasoso (ar, oxigênio, vapor d'água ou uma combinação dos três) a altas temperaturas, convertendo-a em um gás de síntese composto por hidrogênio, metano, monóxido de carbono e dióxido de carbono (Faraji e Saidi, 2022; Mojaver, Khalilarya e Chitsaz, 2020). Essa mistura gasosa, além de ser uma fonte de hidrogênio, também serve como matéria-prima crucial para a síntese de *Fischer-Tropsch*, abrindo portas para a produção de diversos combustíveis e produtos químicos de alto valor.

Para otimizar ainda mais a produção de hidrogênio, variações do processo podem ser empregadas — como as gaseificações a vapor, em água supercrítica, em múltiplas etapas, em *loop* químico, catalítica — seguidas pela reação de deslocamento gás-água, do inglês *water gas shift reaction* (WGS). A **Figura 01** ilustra essas possibilidades para o emprego do processo de gaseificação.

Portanto, o objetivo deste trabalho de revisão foi explorar os principais processos de gaseificação de biomassa lignocelulósica para a produção de hidrogênio verde, a partir de estudos

desenvolvidos entre os anos de 2019 e 2024.

Figura 01: possíveis rotas de produção de hidrogênio por gaseificação de biomassa.



Fonte: adaptado de Ghodke *et al.* (2023).

2. METODOLOGIA

Para realizar este trabalho de revisão, utilizaram-se a base de dados da Scopus e do Science Direct, selecionando as palavras-chave "gaseificação", "lignocelulósica" e "biomassa" conforme o tema de estudo. Aplicaram-se filtros para identificar publicações de artigos de pesquisa, revisões e capítulos de livros publicados entre 2019 e 2024. No total, foram encontradas 2.351 publicações, das quais foram selecionadas as mais relevantes para este trabalho. Ao todo, a presente revisão contempla as matérias-primas empregadas, o processo de gaseificação convencional e suas variações.

3. INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO DA BIOMASSA NA GASEIFICAÇÃO

A biomassa lignocelulósica, composta principalmente por resíduos agroindustriais como folhas, gramíneas, palhas, resíduos florestais e madeira, destaca-se por sua abundância e ampla disponibilidade. Para ilustrar a magnitude dessa fonte de energia renovável, estima-se que a produção anual de biomassa lignocelulósica alcance aproximadamente 220 bilhões de toneladas, um potencial energético expressivo para um futuro mais sustentável (Kumar *et al.*, 2015). Sua composição química é majoritariamente formada por três biopolímeros: celulose (30-70%), hemicelulose (15-30%) e

lignina (15-25%). A variação na proporção desses compostos depende da espécie vegetal de origem, conforme detalhado na **Tabela 01**.

Tabela 01. Composição de biomassas lignocelulósicas.

Biomassa	Umidade (%)	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)	Voláteis (%)
Bambu	15.3	26.0	15.0	21.0	77.3
Bagaço de cana	8.6	42.2	36.0	19.3	86.0
Casca de arroz	6.3	30.4	28.0	36.0	67.5
Casca de coco	8.2	14.0	46.0	32.0	77.8
Casca de mandioca	14.0	37.9	23.9	7.5	59.4
Casca de noz	8.7	40.1	20.7	18.2	77.4
Casca de palmiste	8.0	20.8	22.7	50.7	72.5
Madeira	5-20	45-53.3	25-28.7	15.5-35	80-82
Talo de algodão	6.0	80-95	5.2	-	70.5

Fonte: adaptado de Hoang *et al.* (2022).

As propriedades da matéria-prima são fundamentais para qualquer processo termoquímico, interferindo diretamente na qualidade e no tipo de combustível formados. Nesse contexto, as análises imediatas e elementares da biomassa se configuram como ferramentas indispensáveis para avaliar sua adequação à produção de gás de síntese rico em hidrogênio. Um desses parâmetros mais relevantes é o teor de umidade. Por exemplo, biomassas com umidade superior a 20% não são recomendadas para gaseificação, pois o excesso de água diminui a temperatura do sistema, afastando-o da zona ideal de oxidação. Essa queda na temperatura leva à redução das reações de redução e, conseqüentemente, à menor formação dos produtos gasosos de interesse. Por outro lado, quando o teor de umidade está adequado, a biomassa pode ser convertida em hidrogênio por meio da reação WGS, desde que haja monóxido de carbono presente no sistema de oxidação (Cao, Bai e Du, 2021a; Ghodke *et al.*, 2023)

Ademais, o teor de cinzas e de matéria volátil também influenciam no processo de gaseificação. Biomassa com alta concentração de cinzas produz mais cinzas residuais, aumentando o risco de formação de clínquer e escória, que podem obstruir o gaseificador. A maioria das biomassas disponível possui teor moderado de cinzas (5-15 %), mas a formação de clínquer pode ser evitada ao operar a temperaturas mais brandas (Gallucci *et al.*, 2022; Ghodke *et al.*, 2023).

A composição elementar (CHNOS) da biomassa exerce um impacto significativo na produção de hidrogênio durante a gaseificação, sendo influenciada pela proporção de celulose, hemicelulose, lignina e teor de cinzas (Li *et al.*, 2021). Cada fração biopolimérica apresenta características distintas de pirólise: a celulose se degrada entre 305-375 °C, a hemicelulose entre 225-325 °C e a lignina entre 250-500 °C. Nos estágios iniciais, a celulose gera alcatrão polar, enquanto a gaseificação completa resulta em alcatrão mais apolar. Estudos demonstram que a presença de celulose e hemicelulose

aumenta a formação de alcatrão, enquanto a lignina favorece a produção de carvão e gases (Mednikov, 2018). Gallucci *et al.* (2022) observaram que a gaseificação da celulose eleva significativamente a geração de CO₂ e CH₄, enquanto Pissot *et al.* (2020) relataram que maior teor de lignina promove a produção de hidrogênio. Em resumo, o teor de celulose e hemicelulose influencia diretamente o volume de vapores orgânicos gerados. Assim, com o intuito de maximizar a produção de gases durante a gaseificação, recomenda-se a utilização de madeiras, talos e bagaços com alto teor de celulose e hemicelulose em detrimento de cascas de girassol, coco ou amêndoas. Essa escolha garante maior rendimento de hidrogênio e minimiza a formação de subprodutos indesejáveis.

4. PROCESSOS DE GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA E PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

4.1. GASEIFICAÇÃO CONVENCIONAL

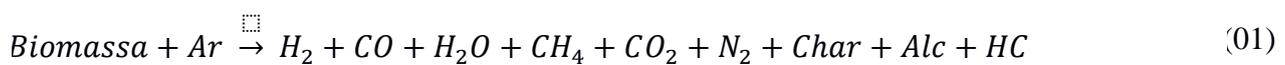
Como já discutido anteriormente, a gaseificação é um processo termoquímico que converte biomassa e outros tipos de resíduos sólidos orgânicos em produtos gasosos como CO, H₂, CO₂ e CH₄. Isso ocorre por meio da reação de matéria orgânica com agentes de gaseificação como vapor, ar, água supercrítica ou oxigênio, dentro de um gaseificador a temperaturas entre 500 e 1200 °C (Akbarian *et al.*, 2022; Kong *et al.*, 2022; Nguyen *et al.*, 2024). Em comparação com a liquefação hidrotérmica e a pirólise, a gaseificação de biomassa requer condições de reação mais rigorosas e tem grande potencial para substituir processos convencionais de tratamento de resíduos como incineração e aterros sanitários. A gaseificação pode ser aplicada a uma ampla gama de matérias-primas e produzir diversos produtos gasosos de valor agregado (Sikarwar *et al.*, 2016; Tulu *et al.*, 2022; Wu *et al.*, 2022). Esse processo pode ser dividido em quatro etapas principais (Inayat *et al.*, 2020; Timofeeva *et al.*, 2023; Wei *et al.*, 2021):

- i. Desidratação (100-200 °C): remoção da umidade da biomassa;
- ii. Pirólise (200-500 °C): decomposição térmica da biomassa em gases, vapores orgânicos e carvão;
- iii. Combustão (acima de 500 °C): reação do carvão com o agente gasoso para queimar e craquear os gases de alcatrão.
- iv. Redução (acima de 700 °C): conversão de dióxido de carbono e água com o carvão para a formação de monóxido de carbono e hidrogênio, respectivamente.

A eficiência da secagem depende do conteúdo de umidade da matéria-prima e é completa quando a temperatura do reator atinge 200 °C. A pirólise ocorre entre 200 e 700 °C, quando as ligações químicas são quebradas e o teor de carbono volátil é volatilizado, resultando na formação de

moléculas de menor peso molecular. A combustão ou oxidação acontece entre 500 e 1500 °C, ativando reações exotérmicas e oxidando o combustível. Finalmente, a reação de redução ocorre entre 700 e 1100 °C e envolve reações endotérmicas, sendo a temperatura de redução crucial para determinar as propriedades do produto, incluindo a composição do gás de síntese (Foong *et al.*, 2021; Molino, Chianese e Musmarra, 2016).

De uma forma geral, as reações de gaseificação, que ocorrem a partir da temperatura entre as etapas de pirólise e de redução, podem ser representadas de acordo com a Equação 01 (Mishra *et al.*, 2023):



onde:

Char: carvão ou biocarvão;

Alc: alcatrão e ácido pirolenhoso;

HC: hidrocarbonetos.

Diversos fatores influenciam a produção de hidrogênio durante o processo de gaseificação, incluindo o tipo de gaseificador, o teor de umidade, a composição da biomassa e a quantidade de agente de gaseificação. Quando vapor é utilizado como agente de gaseificação, a produção de alcatrão e o valor calorífico são menores em comparação ao uso de ar (Gil *et al.*, 1999; Nguyen *et al.*, 2024). Embora o processo convencional de gaseificação gere diversos gases, como CO, CO₂ e CH₄, a produção de hidrogênio se destaca por ser relativamente baixa. Para suprir essa demanda, surgiram variações no processo, como a gaseificação a vapor.

4.2. GASEIFICAÇÃO A VAPOR

A gaseificação a vapor é considerada uma das melhores técnicas para produzir gás hidrogênio a partir de biomassa. Esse método oferece resultados estequiométricos ou rendimentos muito superiores em comparação a todas as abordagens do método termoquímico (Sharma e Ghoshal, 2015). É um processo endotérmico que requer temperaturas entre 650-1200 °C, no qual a biomassa é parcialmente oxidada, formando gases como hidrogênio, dióxido de carbono, monóxido de carbono, metano, hidrocarbonetos leves, carvão e alcatrão (Ghodke *et al.*, 2023). Além disso, a presença de água na forma de vapor favorece as reações gás-água no sistema, o que reduz a produção de carvão e

alcatrão durante a gaseificação; nessa técnica, o vapor d'água é introduzido como agente gaseificante, impulsionando a produção de hidrogênio por meio de reações específicas, como a reação de gás-água, a reação de deslocamento gás-água (WGS) e a reforma a vapor, conforme detalhado nas Equações 02 - 04 (Makwana *et al.*, 2023):



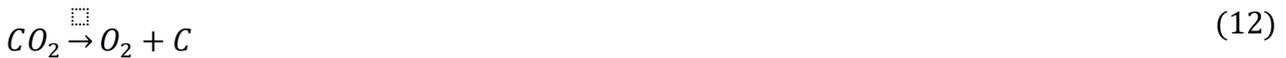
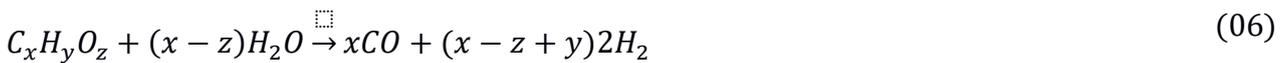
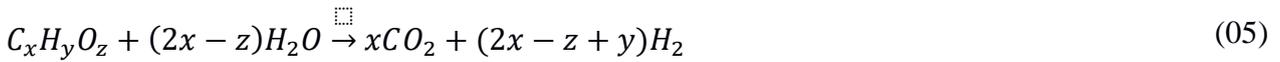
Diversos parâmetros críticos do processo influenciam o rendimento do hidrogênio, como o tamanho das partículas da biomassa, a temperatura, a razão vapor/biomassa, a razão sorvente/biomassa e o catalisador (Ghodke *et al.*, 2023). Pesquisas recentes sobre gaseificação a vapor de biomassa têm se concentrado em entender a influência dos parâmetros operacionais, como temperatura, tempo de residência, razão vapor/biomassa, tamanho das partículas e tipo de biomassa (Phuهران, Takarada e Chaiklangmuang, 2014; Wei *et al.*, 2014). Os rendimentos relativos de gás e alcatrão são determinados principalmente pela taxa de aquecimento, agente gaseificante e temperatura final do processo. Muitos parâmetros, como composição da alimentação, conteúdo de água da biomassa, temperatura de reação e nível de oxidação dos produtos da pirólise, afetam a composição do gás de síntese. Os catalisadores, por sua vez, melhoram a eficiência da quebra do alcatrão e aumentam a produção de gás de síntese rico em hidrogênio. Ademais, observou-se que as menores partículas produzem mais gás de síntese, mas têm a desvantagem de causar entupimento ao reator. Outros parâmetros importantes são a alta temperatura do reator, a razão de equivalência correta e a proporção adequada de vapor para biomassa, que contribuem para o aumento da produção de hidrogênio no gás de síntese. Em escalas comerciais, a gaseificação a vapor é mais prática do que a gaseificação a ar. De acordo com a literatura, altas temperaturas favorecem a reação de deslocamento gás-água direta, na qual uma maior quantidade de vapor aumenta a síntese de hidrogênio enquanto reduz o dióxido de carbono (Fushimi *et al.*, 2003; Yuping *et al.*, 2015).

4.3. GASEIFICAÇÃO EM ÁGUA SUPERCRÍTICA (GASC)

A GASC é um método termoquímico potencial para produzir gás de síntese a partir de biomassa com alto teor de umidade. Quando a água no processo GASC atinge níveis supercríticos (374,12 °C e 221,2 bar), não há mais distinção entre as fases líquida e gasosa. Assim, a GASC

combina a difusão de sua fase gasosa com a dissolução de sua fase líquida para produzir gás de síntese rico em hidrogênio. Isso elimina a etapa energeticamente intensiva de secagem da biomassa úmida (Gemechu e Kumar, 2021).

Embora a biomassa contenha mais de 40 % de umidade, o que torna o processo GASC economicamente inviável, a maioria dos estudos de GASC concentra-se em substâncias modelo que compõem a maior parte da biomassa. Os monômeros de celulose, hemicelulose e lignina são glicose, xilose e compostos fenólicos, respectivamente, e tanto monômeros quanto polímeros têm sido usados como substâncias modelo (Castello e Fiori, 2015; Shenbagaraj *et al.*, 2021). As principais reações envolvidas na GASC são mostradas nas Equações 5–12.



A Equação 5 representa a reação geral da GASC, enquanto a reforma a vapor ocorre para produzir hidrogênio, CO₂ e CO, conforme a Equação 6. Na Equação 7, CO e vapor reagem para formar CO₂ e hidrogênio. Altas temperaturas e baixas concentrações de alimentação favorecem essa reação. Processos secundários, como hidrogenação e metanação, utilizam hidrogênio, CO₂ e CO para produzir CH₄, conforme mostrado nas Equações 8-10. No entanto, a reação de Boudouard produz carvão ou coque a partir de CO e CO₂, conforme as Equações 11-12 (Ghodke *et al.*, 2023).

A maioria das pesquisas de GASC foca na produção de gás de síntese rico em hidrogênio. Nesse caso, catalisadores têm desempenhado um papel significativo no processo GASC, pois reduzem a temperatura de reação e aumentam a reação de deslocamento gás-água para um gás rico em hidrogênio. As limitações observadas na literatura incluem a formação de carvão e alcatrão. Diferentes técnicas analíticas são usadas para identificar os rendimentos e a composição dos produtos da GASC. A cromatografia gasosa (GC) equipada com um detector de condutividade térmica (TCD)

é usada para identificar produtos gasosos como H₂, CO₂, CH₄ e CO. Ácidos orgânicos, furfurais, fenóis e aldeídos são identificados usando GC equipada com detector de ionização de chama (FID), testes de carbono orgânico total e cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). O carvão e as cinzas remanescentes podem ser quantificados e analisados usando um analisador elementar e um analisador de fluorescência de raios X (FRX) (Shenbagaraj *et al.*, 2021; Wang *et al.*, 2022).

Na última década, experimentos de GASC têm sido realizados usando biomassa lignocelulósica, como resíduos agrícolas, biomassa florestal, resíduos industriais de biomassa e resíduos de processamento de alimentos. Compreender a química e os mecanismos de reação é crucial para melhorar as condições operacionais do processo. A natureza complexa da biomassa e as várias reações envolvidas indicam que a GASC de biomassa real é mais complexa do que a GASC de substâncias modelo. As diferenças identificadas na literatura incluem: (i) biomassa contendo lignina requer altas temperaturas para se decompor, o que é desafiador para gaseificar e produzir mais hidrogênio; (ii) compostos de biomassa modelo se dissolvem em água mais facilmente do que a biomassa real; (iii) o conteúdo de umidade da biomassa e o vapor adicionado no processo evaporam, mas a biomassa sólida não se dissolve quando comparada aos compostos de biomassa modelo (Ghodke *et al.*, 2023).

Muitos artigos de pesquisa discutem o caminho das reações da GASC para converter compostos modelo e biomassa em produtos de hidrogênio, tipos de catalisadores, mecanismos de reação e efeitos dos parâmetros do processo, caminhos de reação e estratégias de design. A maioria dos artigos usa compostos modelo, com poucos usando biomassa, microalgas, lodo de esgoto e águas residuais industriais no processo GASC (Castello e Fiori, 2015; Guan *et al.*, 2015; Ibrahim e Akilli, 2019; Selvi Gökkaya *et al.*, 2015).

A GASC tem uma aplicação promissora na produção de gases combustíveis a partir de biomassa úmida. Sua implementação no tratamento de resíduos químicos e biológicos também ganhou mais destaque. A água no processo GASC desempenha um papel importante, pois possui propriedades físicas e químicas incomuns acima de seu ponto crítico (374 °C, 22,1 MPa). A constante dielétrica da água diminui drasticamente, ajudando a reduzir a prevalência de ligações de hidrogênio, aumentando assim a solubilidade de muitos compostos no processo. Em condições de hidrólise da GASC a altas temperaturas e pressões, sais inorgânicos como NaOH e KOH se solidificam, enquanto moléculas orgânicas se dissolvem e se decompõem rapidamente. Para melhorar a GASC em aplicações em larga escala, é necessário um entendimento básico das taxas de conversão dos compostos-alvo (Ghodke *et al.*, 2023).

4.4. GASEIFICAÇÃO EM MÚLTIPLAS ETAPAS

O processo de gaseificação em múltiplas etapas é um método eficiente para produzir gás de síntese rico em hidrogênio a partir de biomassa lignocelulósica. Inicialmente, a biomassa é convertida em bio-óleo, mais fácil de armazenar e transportar do que a biomassa sólida. Esse bio-óleo é então gaseificado para gerar gás de síntese limpo e rico em hidrogênio (Cao, Bai e Du, 2021b).

Na gaseificação em etapas, a biomassa passa por diferentes etapas como hidrólise, pirólise, oxidação e redução em seções separadas, otimizando o processo de conversão. A pirólise ocorre a temperaturas abaixo de 500 °C, liberando menos cinzas, enquanto temperaturas mais altas, acima de 500 °C, gaseificam ainda mais a biomassa. Essa abordagem em estágios reduz o conteúdo de alcatrão e aumenta a eficiência da gaseificação (Mazumder e Lasa, 2015).

O processo de duas etapas, por exemplo, envolve uma gaseificação inicial a 670 °C, seguida de uma gaseificação a alta temperatura a 950 °C, resultando em menos compostos aromáticos e amônia no gás de saída em comparação a um processo de estágio único. Um processo de três etapas adiciona uma fase de reforma catalítica a vapor para produzir gás de síntese rico em H₂, mas envolve custos operacionais mais altos devido às exigências de eliminação de alcatrão (Ghodke *et al.*, 2023).

Um conceito proposto de duas etapas combina reatores de leito fluidizado e leito arrastado, com uma gaseificação inicial a 650 °C seguida de craqueamento térmico acima de 1300 °C, produzindo gás de síntese livre de alcatrão e escória vitrificada. Esse método, adequado para sistemas de pequena escala, otimiza a conversão de carvão e alcatrão, melhorando a eficiência geral do processo (Tremel *et al.*, 2013).

4.5. GASEIFICAÇÃO EM LOOP QUÍMICO

O gás produzido pela gaseificação inclui H₂, CO, N₂, CO₂ e CH₄, mas, para obter H₂ de alta pureza, é necessário remover N₂ e CO₂. A gaseificação em *looping* químico (GLQ) consegue isso separando as reações de oxidação e redução em dois reatores. O primeiro reator oxida parcialmente a matéria-prima, produzindo hidrocarbonetos voláteis, que são totalmente oxidados no segundo reator. Esse ciclo ajuda na transferência de calor e aumenta a geração de gás, tornando o processo eficiente em termos de energia e carbono-negativo (Ghodke *et al.*, 2023; Huseyin *et al.*, 2014).

Óxidos de ferro, como Fe₂O₃ e Fe₂O₄, são comumente usados como transportadores de oxigênio no GLQ devido ao seu baixo custo, estabilidade e reatividade. Estudos mostram que o uso de minério de ferro natural em gaseificação de leito fluidizado reduz o conteúdo de alcatrão, e o Fe₂O₃ utilizado com microalgas melhora significativamente a eficiência. No entanto, altas temperaturas

podem causar deposição de carbono e sinterização no Fe_2O_3 , reduzindo sua capacidade catalítica (Nemati *et al.*, 2022; Wei *et al.*, 2015).

Para contornar esses problemas, modificações como o uso de NiO para criar óxido de Ni-Fe (NiFe_2O_4) aumentam a reatividade e a estabilidade. O $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ também se mostrou eficaz, aumentando a concentração de H_2 e reduzindo a produção de alcatrão, mantendo-se estável ao longo de vários ciclos. A combinação de metais, como Fe_2O_3 com CaO, foi testada para aumentar ainda mais a produção de hidrogênio, embora desafios com a repetibilidade permaneçam devido a reações em altas temperaturas. Transportadores de oxigênio do tipo perovskita Ce/Fe também mostraram potencial em configurações laboratoriais para maximizar a produção de H_2 (Liu *et al.*, 2016; Sukma *et al.*, 2022; Zhao *et al.*, 2021).

4.6. GASEIFICAÇÃO CATALÍTICA

A gaseificação catalítica, identificada pela primeira vez em um relatório de 1926 do Instituto de Engenheiros de Gás, envolve o uso de catalisadores para aumentar a taxa de gaseificação de materiais carbonáceos. Estudos iniciais destacaram a capacidade dos óxidos de cálcio, ferro e sódio de aumentar a taxa de gaseificação do coque de petróleo, sendo o sódio o mais eficaz. Pesquisas subsequentes confirmaram que metais alcalinos, como sódio e potássio, são os catalisadores mais ativos, seguidos por cálcio e metais pesados como níquel e ferro. A presença de catalisadores é um dos cinco fatores que influenciam as taxas de reação na gaseificação, juntamente com as propriedades do material alimentado, composição do gás de alimentação, design do reator e temperatura. Mesmo sem a adição específica de catalisadores, metais alcalinos e alcalino-terrosos presentes nas cinzas do carvão atuam como catalisadores naturais (Arnold e Hill, 2019).

O mecanismo de gaseificação catalítica evoluiu ao longo do tempo. Inicialmente, a difusão das partículas de catalisador foi identificada como a etapa determinante da taxa de reação. Mais tarde, foi introduzido o conceito de catálise "direta", em que o agente de gaseificação adere ao catalisador, e a reação ocorre na interface catalisador-carbono. Os catalisadores foram então classificados em categorias de "recessão de borda" e "*pitting*" com base na sua interação com o carbono. Potássio, sódio e cálcio são catalisadores de recessão de borda que se espalham na superfície e criam canais, aumentando as taxas de reação. Em contraste, o níquel, um catalisador de *pitting*, tende a aglomerar-se e é menos eficaz. Um modelo subsequente, chamado "*nanoworm*", integra essas ideias ao mostrar espécies catalíticas "comendo" através do carbono, formando poros e aumentando a área de superfície (Arnold e Hill, 2019).

No contexto da gaseificação de biomassa, existem dificuldades a serem contornados como,

por exemplo, a formação de alcatrão, que reduz a produção de gás e causa problemas operacionais. Os catalisadores, por sua vez, desempenham um papel crucial na superação desses desafios ao minimizar a produção de alcatrão e melhorar a qualidade do gás de síntese. Catalisadores eficazes para a gaseificação de biomassa devem ser econômicos, resilientes e capazes de regenerar-se, minimizando o alcatrão e melhorando os rendimentos dos produtos desejados. Os catalisadores na gaseificação de biomassa podem ser primários, focando na redução da formação de alcatrão ou na sua conversão em gás de síntese, e secundários, que melhoram a cinética geral da reação. Catalisadores à base de minerais incluem dolomita e compostos à base de cálcio, enquanto catalisadores sintéticos apresentam metais como níquel, rutênio e zircônia. Ambos os tipos são essenciais para a produção de gás rico em hidrogênio e otimização do processo de gaseificação (Ghodke *et al.*, 2023).

4.7. OUTROS PROCESSOS DE GASEIFICAÇÃO

Além dos processos de gaseificação discutidos nesse trabalho, processos avançados têm sido empregados para a produção de hidrogênio a partir de biomassa, tais como a gaseificação térmica solar, a gaseificação assistida por micro-ondas e a gaseificação por plasma. A gaseificação térmica solar utiliza energia solar concentrada para conduzir as reações endotérmicas necessárias para gaseificar a biomassa, podendo alcançar eficiências entre 25-50 % enquanto produz gás de síntese de alta qualidade. Esse processo pode ser implementado com diferentes tipos de contato gás-sólido e através de irradiação solar direta ou indireta. A gaseificação assistida por micro-ondas (GAM) aproveita a energia das micro-ondas para aquecer a biomassa de forma rápida e uniforme, melhorando a eficiência da conversão quando absorvedores de micro-ondas, como carvão ativado ou óxidos metálicos, são usados. Esse método mostra potencial para a produção sustentável de biocombustíveis, apesar dos desafios em otimizar a produção e a seletividade de hidrogênio. A gaseificação por plasma emprega temperaturas extremamente altas (até 5000 °C) geradas por tochas de plasma para converter a biomassa em gás de síntese com um teor mínimo de alcatrão. Esse método é vantajoso devido à sua capacidade de processar diversos tipos de biomassa e produzir gás de síntese rico em H₂, embora exija pré-tratamento da biomassa bruta para superar problemas como alto teor de umidade e baixa densidade energética (Ghodke *et al.*, 2023).

5. CONCLUSÕES

A gaseificação de biomassa lignocelulósica tem sido objeto de ampla discussão e estudo devido ao seu potencial para gerar hidrogênio verde, uma alternativa promissora aos combustíveis fósseis na produção de energia e na síntese de compostos orgânicos. Os processos convencionais de gaseificação geram uma gama diversificada de produtos, influenciados por uma série de variáveis, como temperatura, umidade do resíduo, composição elementar e qualidade do agente de gaseificação. A ampliação da produção de hidrogênio por meio de processos termofísicos é viável mediante a adoção de variações desses processos, como o uso de vapor como agente gaseificante e catalisadores que aumentam a seletividade das reações de formação de hidrogênio. Embora amplamente estudado, o campo da gaseificação ainda apresenta lacunas a serem preenchidas, especialmente no que diz respeito à sua aplicação em larga escala e à combinação de diferentes variações desses processos para maximizar a produção de hidrogênio em detrimento dos subprodutos da gaseificação.

6. REFERÊNCIAS

AKBARIAN, A. *et al.* Challenges and opportunities of lignocellulosic biomass gasification in the path of circular bioeconomy. **Bioresource Technology**, v. 362, p. 127774, out. 2022.

ARNOLD, R. A.; HILL, J. M. **Catalysts for gasification: A review** *Sustainable Energy and Fuels* Royal Society of Chemistry, , 2019.

CAO, Y.; BAI, Y.; DU, J. Air-steam gasification of biomass based on a multi-composition multi-step kinetic model: A clean strategy for hydrogen-enriched syngas production. **Science of The Total Environment**, v. 753, p. 141690, jan. 2021a.

CAO, Y.; BAI, Y.; DU, J. Air-steam gasification of biomass based on a multi-composition multi-step kinetic model: A clean strategy for hydrogen-enriched syngas production. **Science of The Total Environment**, v. 753, p. 141690, jan. 2021b.

CASTELLO, D.; FIORI, L. Supercritical water gasification of biomass: A stoichiometric thermodynamic model. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 21, p. 6771–6781, jun. 2015.

CHEN, W. *et al.* Hydrogen production optimization from methanol partial oxidation via ultrasonic sprays using response surface methodology and analysis of variance. **International Journal of Energy Research**, v. 46, n. 12, p. 16839–16853, 10 out. 2022.

CHEN, W.-H. *et al.* Design and optimization of a crossflow tube reactor system for hydrogen production by combining ethanol steam reforming and water gas shift reaction. **Fuel**, v. 334, p. 126628, fev. 2023.

FARAJI, M.; SAIDI, M. Process simulation and optimization of groundnut shell biomass air gasification for hydrogen-enriched syngas production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 28, p. 13579–13591, abr. 2022.

FOONG, S. Y. *et al.* Progress in waste valorization using advanced pyrolysis techniques for hydrogen and gaseous fuel production. **Bioresource Technology**, v. 320, p. 124299, jan. 2021.

FUSHIMI, C. *et al.* Steam gasification characteristics of coal with rapid heating. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 70, n. 2, p. 185–197, dez. 2003.

GALLUCCI, F. *et al.* Fluidized bed gasification of biomass from plant assisted bioremediation (PABR): Lab-scale assessment of the effect of different catalytic bed material on emissions. **Fuel**, v. 322, p. 124214, ago. 2022.

GEMECHU, E. D.; KUMAR, A. The environmental performance of hydrogen production pathways based on renewable sources. *Em: Renewable-Energy-Driven Future*. [s.l.] Elsevier, 2021. p. 375–406.

GHODKE, P. K. *et al.* Hydrogen-rich syngas production from the lignocellulosic biomass by catalytic gasification: A state of art review on advance technologies, economic challenges, and future prospectus. **Fuel**, v. 342, p. 127800, 15 jun. 2023.

GIL, J. *et al.* Biomass gasification in atmospheric and bubbling fluidized bed: Effect of the type of gasifying agent on the product distribution. **Biomass and Bioenergy**, v. 17, n. 5, p. 389–403, nov. 1999.

GUAN, Q. *et al.* Energetic analysis of gasification of biomass by partial oxidation in supercritical water. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 23, n. 1, p. 205–212, jan. 2015.

HOANG, A. T. *et al.* Characteristics of hydrogen production from steam gasification of plant-originated lignocellulosic biomass and its prospects in Vietnam. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 7, p. 4394–4425, jan. 2022.

HUSEYIN, S. *et al.* Chemical-looping gasification of biomass in a 10 kWth interconnected fluidized bed reactor using Fe₂O₃/Al₂O₃ oxygen carrier. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 42, n. 8, p. 922–931, ago. 2014.

IBRAHIM, A. B. A.; AKILLI, H. Supercritical water gasification of wastewater sludge for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 21, p. 10328–10349, abr. 2019.

INAYAT, A. *et al.* Flowsheet Modeling and Simulation of Biomass Steam Gasification for Hydrogen Production. **Chemical Engineering & Technology**, v. 43, n. 4, p. 649–660, 25 abr. 2020.

KONG, G. *et al.* Torrefaction/carbonization-enhanced gasification-steam reforming of biomass for promoting hydrogen-enriched syngas production and tar elimination over gasification biochars. **Bioresource Technology**, v. 363, p. 127960, nov. 2022.

KOTA, K. B. *et al.* Biomass torrefaction: An overview of process and technology assessment based on global readiness level. **Fuel**, v. 324, p. 124663, set. 2022.

KUMAR, G. *et al.* Lignocellulose biohydrogen: Practical challenges and recent progress. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 44, p. 728–737, abr. 2015.

KUMAR SHARMA, A. *et al.* Emerging technologies for sustainable production of biohydrogen production from microalgae: A state-of-the-art review of upstream and downstream processes. **Bioresource Technology**, v. 342, p. 126057, dez. 2021.

LI, X. *et al.* Structural design and optimization of a solar spouted bed reactor of biomass gasification. **Applied Thermal Engineering**, v. 194, p. 117058, jul. 2021.

LIU, S. *et al.* Screening of NiFe₂O₄ Nanoparticles as Oxygen Carrier in Chemical Looping Hydrogen Production. **Energy & Fuels**, v. 30, n. 5, p. 4251–4262, 19 maio 2016.

MAKWANA, J. *et al.* An analysis of waste/biomass gasification producing hydrogen-rich syngas: A review. **International Journal of Thermofluids**, v. 20, p. 100492, nov. 2023.

MAZUMDER, J.; LASA, H. I. DE. Fluidizable La₂O₃ promoted Ni/γ-Al₂O₃ catalyst for steam gasification of biomass: Effect of catalyst preparation conditions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 168–169, p. 250–265, jun. 2015.

MEDNIKOV, A. S. A Review of Technologies for Multistage Wood Biomass Gasification. **Thermal Engineering**, v. 65, n. 8, p. 531–546, 18 ago. 2018.

MISHRA, K. *et al.* Recent update on gasification and pyrolysis processes of lignocellulosic and algal biomass for hydrogen production. **Fuel**, v. 332, 15 jan. 2023.

MOJAVER, P.; KHALILARYA, S.; CHITSAZ, A. Multi-objective optimization and decision analysis of a system based on biomass fueled SOFC using couple method of entropy/VIKOR. **Energy Conversion and Management**, v. 203, p. 112260, jan. 2020.

MOLINO, A.; CHIANESE, S.; MUSMARRA, D. Biomass gasification technology: The state of the art overview. **Journal of Energy Chemistry**, v. 25, n. 1, p. 10–25, jan. 2016.

NEMATI, N. *et al.* Chemical Looping Combustion in a Packed Fluidized Bed Reactor—Fundamental Modeling and Batch Experiments with Random Metal Packings. **Energy & Fuels**, v. 36, n. 17, p. 9538–9550, 1 set. 2022.

NGUYEN, V. G. *et al.* Recent advances in hydrogen production from biomass waste with a focus on pyrolysis and gasification. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 54, p. 127–160, 7 fev. 2024.

PANCHAL, A. *et al.* Biomass gasification of carbonaceous feedstock for syngas production: A Review. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 2070, n. 1, p. 012062, 1 nov. 2021.

PENG, W. X. *et al.* Hydrogen and syngas production by catalytic biomass gasification. **Energy Conversion and Management**, v. 135, p. 270–273, mar. 2017.

PHUHIRAN, C.; TAKARADA, T.; CHAIKLANGMUANG, S. Hydrogen-rich gas from catalytic steam gasification of eucalyptus using nickel-loaded Thai brown coal char catalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 8, p. 3649–3656, mar. 2014.

PISSOT, S. *et al.* Dual Fluidized Bed Gasification Configurations for Carbon Recovery from Biomass. **Energy & Fuels**, v. 34, n. 12, p. 16187–16200, 17 dez. 2020.

SARKAR, A.; PRAVEEN, G. Utilization of Waste Biomass into Useful Forms of Energy. *Em*: [s.l: s.n.]. p. 117–132.

SASMAZ, M. U.; KARAMIKLI, A.; AKKUCUK, U. The relationship between renewable energy use and health expenditures in EU countries. **The European Journal of Health Economics**, v. 22, n. 7, p. 1129–1139, 5 set. 2021.

SELVI GÖKKAYA, D. *et al.* Supercritical water gasification of phenol as a model for plant biomass. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 34, p. 11133–11139, set. 2015.

SHARMA, P. *et al.* Microbial strategies for bio-transforming food waste into resources. **Bioresource Technology**, v. 299, p. 122580, mar. 2020.

SHARMA, S.; GHOSHAL, S. K. Hydrogen the future transportation fuel: From production to applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 43, p. 1151–1158, mar. 2015.

SHENBAGARAJ, S. *et al.* Gasification of food waste in supercritical water: An innovative synthesis gas composition prediction model based on Artificial Neural Networks. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 24, p. 12739–12757, abr. 2021.

SIKARWAR, V. S. *et al.* An overview of advances in biomass gasification. **Energy & Environmental Science**, v. 9, n. 10, p. 2939–2977, 2016.

SUKMA, M. S. *et al.* Understanding the Behavior of Dicalcium Ferrite ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$) in Chemical Looping Syngas Production from CH_4 . **Energy & Fuels**, v. 36, n. 17, p. 9410–9422, 1 set. 2022.

TAVAKOLI, N.; SAIDI, M. Exergy analysis and cold gas efficiency evaluation for hydrogen generation through algae biomass steam gasification coupled with water-gas shift reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 57, p. 500–514, 29 fev. 2024.

TIMOFEEVA, S. S. *et al.* Steam gasification of digestate after anaerobic digestion and dark fermentation of lignocellulosic biomass to produce syngas with high hydrogen content. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 48, n. 21, p. 7559–7568, 8 mar. 2023.

TREMEL, A. *et al.* Performance of entrained flow and fluidised bed biomass gasifiers on different scales. **Energy Conversion and Management**, v. 69, p. 95–106, maio 2013.

TULU, T. K. *et al.* Kinetic Modeling and Optimization of Biomass Gasification in Bubbling Fluidized Bed Gasifier Using Response Surface Method. **International Journal of Renewable Energy Development**, v. 11, n. 4, p. 1043–1059, 1 nov. 2022.

VO, D. H.; VO, A. T. Renewable energy and population growth for sustainable development in the Southeast Asian countries. **Energy, Sustainability and Society**, v. 11, n. 1, p. 30, 30 dez. 2021.

WANG, C. *et al.* Experimental investigation on biomass gasification mechanism in supercritical water for poly-generation of hydrogen-rich gas and biochar. **Fuel**, v. 319, p. 123809, jul. 2022.

WEI, G. *et al.* Performance of Fe–Ni bimetallic oxygen carriers for chemical looping gasification of biomass in a 10 kWth interconnected circulating fluidized bed reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 46, p. 16021–16032, dez. 2015.

WEI, J. *et al.* A review on reactivity characteristics and synergy behavior of biomass and coal Co-gasification. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 33, p. 17116–17132, maio 2021.

WEI, L. *et al.* Absorption-enhanced steam gasification of biomass for hydrogen production: Effect of calcium oxide addition on steam gasification of pyrolytic volatiles. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 28, p. 15416–15423, set. 2014.

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, ago. 2022.

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, p. 21261–21273, jun. 2021.

YUPING, LI. *et al.* Demonstration of Pilot-scale Bio-dimethyl ether Synthesis Via Oxygen- and steam- enriched Gasification of Wood Chips. **Energy Procedia**, v. 75, p. 202–207, ago. 2015.

ZHAO, K. *et al.* Hydrogen-rich syngas production from chemical looping gasification of lignite by using NiFe₂O₄ and CuFe₂O₄ as oxygen carriers. **Fuel**, v. 303, p. 121269, nov. 2021.