



Definição e Construção de uma Instalação de Gasificação Supercrítica para o Tratamento de Lamas Industriais

MARIA INÊS ASSUNÇÃO ALVES

julho de 2025

Definição e Construção de uma Instalação de Gasificação Supercrítica para o Tratamento de Lamas Industriais

Maria Inês Assunção Alves

**Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química,
Área de Especialização em Energia e Biorrefinaria**

Orientadora: Rosa Maria Barbosa Rodrigues Pilão

Coorientador: Felipe Thalles Moreira Silva

Júri

Presidente:

Maria Teresa Martins Sena Esteves, Professor Adjunto, Instituto Superior de Engenharia do Porto

Vogais:

Maria Paula Carvalho Neto Pimenta, Professor Adjunto, Instituto Superior de Engenharia do Porto

Rosa Maria Barbosa Rodrigues Pilão, Professor Adjunto, Instituto Superior de Engenharia do Porto

Resumo

O presente documento constitui o relatório de dissertação desenvolvido no âmbito da obtenção de grau Mestre em Engenharia Química. O trabalho foi realizado no CIETI, Centro de Inovação em Engenharia e Tecnologia Industrial, unidade de investigação sediada no Instituto Superior de Engenharia do Porto (ISEP).

O principal objetivo deste trabalho consistiu na definição de uma instalação de gasificação supercrítica, projetada para operar em regime contínuo, com vista à sua futura construção e arranque experimental para o tratamento de lamas industriais.

Para sustentar o projeto da instalação definida no âmbito deste trabalho, realizou-se inicialmente uma revisão bibliográfica relativa a unidades experimentais com reatores contínuos. Este estudo foi elaborado para identificar os principais componentes que compõem uma instalação de gasificação supercrítica, o modo como se encontram interligados e as suas respetivas características técnicas. Este estudo prévio permitiu realizar um resumo do funcionamento geral de uma unidade de gasificação supercrítica, o qual serviu de base para a definição da instalação proposta neste trabalho.

Com base no estudo bibliográfico foi definido o projeto da instalação experimental e foram identificados os elementos principais a integrar na instalação, nomeadamente: uma bomba HPLC, uma válvula anti-retorno, um reator contínuo, uma unidade de condensação, um filtro de partículas conectado a um regulador de contrapressão, um sistema de separação e limpeza de gases, um medidor de caudal e um sistema de amostragem de gases. Definida esta lista, procedeu-se ao levantamento dos componentes já disponíveis nas instalações do CIETI, de forma a identificar os componentes e acessórios em falta que necessitavam ser adquiridos para a concretização da unidade experimental. Para estes últimos, foram solicitados orçamentos a quatro fornecedores. A encomenda foi adjudicada à empresa ForMaST, Gestão Técnica e Manutenção de Equipamentos, Lda., cuja proposta se revelou tecnicamente e economicamente mais vantajosa, tendo totalizado o montante de 884,03€. Após a receção dos componentes encomendados, procedeu-se à montagem da instalação experimental.

Por fim, foram definidos os procedimentos de operação dos equipamentos de medição da instalação (caudalímetro, termopar e cromatógrafo gasoso) e dos respetivos sistemas de aquisição e tratamento de dados. Cada sistema foi testado e operado, tendo sido elaborado um conjunto de instruções que garantem a sua correta utilização por parte de qualquer utilizador.

Este trabalho é um documento chave para a nova instalação experimental de gasificação supercrítica, que permite e facilita a transmissão de conhecimento relativa à sua operação.

Palavras-chave: lamas, gasificação, condições supercríticas, instalação experimental, regime contínuo, procedimentos de operação.

Abstract

This document constitutes the dissertation report developed as part of the requirements for obtaining a Master's Degree in Chemical Engineering. The work was carried out at CIETI, Centre for Innovation in Engineering and Industrial Technology, a research unit based at the Instituto Superior de Engenharia do Porto (ISEP).

The main objective of this work was the definition of a supercritical gasification unit, projected to operate under continuous flow, aiming at its future construction and experimental start-up for the treatment of industrial sludges.

To support the design of the installation defined in this work, a bibliographic review was initially carried out on experimental units with continuous reactors. This study was developed to identify the main components that constitute a supercritical gasification unit, how they are interconnected, and their respective technical characteristics. This preliminary study made it possible to summarize the general operation of a supercritical gasification unit, which served as the basis for the definition of the installation proposed in this work.

Based on the literature review, the design of the experimental installation was defined and the main elements to be included in the unit were identified, namely: an HPLC pump, a check valve, a continuous reactor, a condensation unit, a particle filter connected to a back-pressure regulator, a gas separation and purification system, a flow meter, and a gas sampling system. Once this list was established, an assessment was made of the components already available at the CIETI facilities in order to identify the missing components and accessories that would need to be acquired to complete the experimental unit. For these missing components, quotations were requested from four suppliers. The order was awarded to the company ForMaST – Gestão Técnica e Manutenção de Equipamentos, Lda., whose proposal proved to be the most advantageous both technically and economically, totaling the amount of 884.03€. After receiving the ordered components, the assembly of the experimental setup was carried out.

Finally, the operating procedures for the installation's measurement equipment (flowmeter, thermocouple, and gas chromatograph) and their respective data acquisition and processing systems were defined. Each system was tested and operated, and a set of instructions was prepared to ensure their correct use by any operator.

This work is a key document for the new supercritical gasification experimental unit, enabling and facilitating the transfer of knowledge related to its operation.

Keywords: sludges, gasification, supercritical conditions, experimental installation, continuous regime, operational procedures.

Agradecimentos

Com a finalização do presente Relatório de Dissertação desenvolvido no âmbito da obtenção de grau Mestre em Engenharia Química não posso deixar de agradecer a algumas pessoas que, direta ou indiretamente, me apoiaram neste percurso importante para a minha vida pessoal e profissional.

Os meus sinceros agradecimentos ao CIETI pela oportunidade de desenvolver este trabalho num tão prezado centro de investigação. Agradeço a disponibilização dos recursos necessários, bem como a oportunidade de aprendizagem no manuseamento de equipamentos e sistemas de aquisição e tratamento de dados.

À Direção do Mestrado em Engenharia Química, agradeço pela oportunidade de realizar este relatório final num centro de investigação sediado nas instalações do ISEP.

À minha orientadora, Doutora Rosa Pilão, agradeço pela proposta do tema desta dissertação, bem como pela orientação clara, pelo apoio contínuo e pela constante disponibilidade revelados ao longo de todo o desenvolvimento do presente trabalho.

Ao meu coorientador, Doutor Felipe Silva, agradeço pelos ensinamentos transmitidos relativos à utilização e operação dos equipamentos do laboratório, assim como pela disponibilidade em esclarecer todas as dúvidas que me surgiram durante este processo.

Por fim, um agradecimento final à minha família, ao meu namorado e amigos por todo o apoio e incentivo prestados ao longo desta jornada.

Índice

1 Introdução.....	1
1.1 Enquadramento.....	1
1.2 Objetivo	3
1.3 Estrutura.....	3
2 Gasificação Supercrítica	5
2.1 Propriedades da Água em Condições Supercríticas	6
2.2 Conversão da Biomassa por Gasificação Supercrítica	8
2.3 Parâmetros Operacionais que Influenciam o Processo.....	10
2.3.1 Temperatura	10
2.3.2 Pressão.....	11
2.3.3 Concentração da Alimentação: Razão Biomassa/Água	11
2.3.4 Tamanho das Partículas da Biomassa	12
2.3.5 Presença de Catalisador.....	13
2.3.6 Tempo de Residência	14
2.4 Estado da Arte do Projeto	15
3 Definição da Instalação Experimental.....	31
3.1 Apresentação Geral da Instalação.....	31
3.1.1 Caracterização Técnica dos Elementos da Instalação.....	34
3.2 Definição dos Acessórios e Componentes a Adquirir.....	40
4 Procedimentos de Operação	47
4.1 Procedimento de Operação do Caudalímetro	47
4.2 Procedimento de Operação da Unidade de Monitorização de Temperatura	50
4.3 Procedimento de Operação do Cromatógrafo Gasoso	52
5 Conclusões	59
Anexos.....	67
Anexo I. Declaração de Integridade	67

Lista de Figuras

Figura 2.1. Diagrama de fases da água, destacando a região supercrítica (Adaptado de: Basu, 2010).	6
Figura 2.2. Diagrama da instalação experimental de gasificação supercrítica – Adaptado de: Pinkard et al. (2019).	15
Figura 2.3. Diagrama da instalação experimental de gasificação supercrítica: (1) Tanque de alimentação; (2) Bomba de elevada pressão; (3) Pré-aquecedor; (4) Reator; (5) Forno; (6) Banho termostático; (7) Condensador; (8) Manómetro; (9) Separador de fases; (T ₁) Controlador de temperatura de resistência elétrica; (T ₂) Indicador de temperatura universal; (V ₁) Válvula anti-retorno; (V ₂) Válvula reguladora de contrapressão; (V ₃) Válvula de agulha – Adaptado de: Casademont et al. (2018).	17
Figura 2.4. Diagrama da instalação experimental de gasificação supercrítica: (1) Painel de controlo; (2) Reator; (3) Resistência; (4) Termopar; (5) Indicador de pressão; (6) Regulador de contrapressão; (7) Permutador de calor; (8) Permutador de calor para refrigeração; (9) Bomba de elevada pressão; (10) Tanque de matéria-prima; (11) Sistema de agitação; (12) Separador vapor-líquido; (13) Válvula de segurança (alívio de pressão) – Adaptado de: Adar et al. (2019).	19
Figura 2.5. Diagrama da instalação experimental de gasificação supercrítica: (1) Tanque de água; (2) Bomba HPLC; (3) Pistões de alimentação; (4) Reservatório de alimentação; (5) Ar comprimido; (6) Forno; (7) Válvula de segurança (alívio de pressão); (8) Termopares; (9) Condensador; (10) Filtro; (11) Nitrogénio comprimido; (12) Regulador de contrapressão – Adaptado de: Li et al. (2023).	21
Figura 2.6. Diagrama da instalação experimental de gasificação supercrítica: (1) Bomba de elevada pressão; (2) Válvula anti-retorno; (3) Pré-aquecedor em forma de serpentina; (4) Reator tubular; (5) Forno tubular vertical dividido; (6) Condensador de serpentina encamisado; (7) Manómetro; (8) Válvula de retenção; (9) Válvula de alívio de pressão; (10) Regulador de contrapressão; (11) Separador de fases – Adaptado de: Dias et al. (2023).	23
Figura 2.7. Diagrama da instalação experimental de gasificação supercrítica: (1) Tanque de armazenamento de lamas; (2) Tanque de armazenamento de ar; (3) Tanque principal; (4) Reator; (5) Permutador de calor regenerativo; (6) Pré-aquecedor; (7) Condensador; (8) Separador de vapor-líquido de elevada pressão; (9) Separador de vapor-líquido de baixa pressão; (10) Tanque de água; (11) Tanque de resíduos; (12), (13), (14), (15) Bomba; (16), (17), (18), (19), (20) Caudalímetro; (21), (22) Válvula de bloqueio – Adaptado de: Wang et al. (2025).	25
Figura 2.8. Diagrama da instalação experimental de gasificação supercrítica: (1) Reator; (2) Reservatório de cinzas; (3) Válvula de esfera; (4) Tanque de armazenamento da matéria-prima; (5) Pistão flutuante; (6) Sensor de pressão tipo diafragma; (7) Válvula de corte; (8) Caudalímetro; (9) Válvula de controlo; (10) Reservatório dos produtos; (11) Reservatório de amostras do produto; (12) Gobelé de vidro resistente ao calor ; (13) Tanques de amortecimento; (14) Tanque com água destilada; (15) Bomba; T ₁ -T ₁₀ Termopares; H ₁ -H ₄ Resistências para aquecimento – Adaptado de: Fedyaeva et al. (2023).	27

Figura 3.1. Diagrama P&I da instalação de gasificação supercrítica.	32
Figura 3.2. Desenho técnico do reator contínuo.....	35
Figura 3.3. Vista frontal da bomba HPLC (ECP2050).	36
Figura 3.4. Filtro de partículas tipo T (SS-4TF2-LE).....	38
Figura 3.5. Regulador de contrapressão (KHB1W0A4J2P20000).	38
Figura 3.6. Caudalímetro (M-5SLPM).	39
Figura 3.7. Desenho técnico da serpentina integrada no sistema de condensação.	42
Figura 3.8. Diagrama da instalação com acessórios de ligação.....	43
Figura 3.9. Montagem da instalação experimental de gasificação supercrítica.	45
Figura 3.10. Válvula anti-retorno (<i>Swagelok</i>).....	46
Figura 3.11. Válvula de esfera (<i>Swagelok</i>).	46
Figura 4.1. Caudalímetro e o seu sistema de aquisição de dados.....	47
Figura 4.2. Unidade de monitorização de temperatura.....	51
Figura 4.3. Janela do software Clarity Lite: Method Default 1.....	53

Lista de Tabelas

Tabela 2.1. Classificação da gasificação supercrítica com base na temperatura de operação e no produto desejado ($T_c \sim 374,29^\circ\text{C}$) - Basu, 2010.....	10
Tabela 3.1. Descrição dos componentes presentes na bomba HPLC.	36
Tabela 3.2. Parâmetros técnicos da bomba HPLC.	37
Tabela 3.3. Parâmetros técnicos do caudalímetro.	40
Tabela 3.4. Características técnicas da tubagem da instalação.....	41
Tabela 3.5. Lista dos elementos adquiridos à ForMast, com indicação das quantidades e descrições técnicas.....	42
Tabela 4.1. Tempo de retenção, em minutos, de cada gás detetado no CG.	56

Acrónimos e Símbolos

Lista de Acrónimos

ASME	American Society of Mechanical Engineers
EN	European Norm
HPLC	High-Performance Liquid Chromatography
ISWA	Internacional Solid Waste Association
NASA	National Aeronautics and Space Administration
NPT	National Pipe Thread
NPTF	National Pipe Thread Female
NPTM	National Pipe Thread Male
OD	Outside Diameter
PSID	Pounds per Square Inch Differential
SCCM	Standard Cubic Centimeters per Minute
SLPM	Standard Litre Per Minute
STP	Standard Temperature and Pressure
TF	Tee-Type Filter
CG	Cromatógrafo Gasoso
CIETI	Centro de Inovação em Engenharia e Tecnologia Industrial
CQO	Carência Química de Oxigênio
PID	Proporcional Integral Derivativo
RPM	Rotações Por Minuto

Lista de Símbolos

P_c	Pressão Crítica (MPa)
T_c	Temperatura Crítica (°C)

1 Introdução

1.1 Enquadramento

A crescente urbanização e industrialização tem resultado num aumento significativo na geração de lamas provenientes de estações de tratamento de águas residuais e processos industriais. Em Portugal, destacam-se as indústrias alimentar, química, têxtil, de tintas e resinas, farmacêutica, de curtumes, de papel, metalúrgica e de mineração, como produtoras de quantidades significativas de lamas (Santos et al. 2022).

As lamas provenientes do tratamento de águas residuais, bem como as lamas industriais possuem um elevado teor de humidade, cerca de 80 a 90% em peso e são consideradas resíduos perigosos, devido à sua composição. Geralmente, as lamas derivadas de estações de tratamento de águas residuais contêm microrganismos, compostos orgânicos e inorgânicos nocivos e metais pesados em elevadas concentrações, sendo o mercúrio (Hg), o chumbo (Pb) e o cádmio (Cd) alguns exemplos de metais tóxicos responsáveis pelo aparecimento de doenças graves nos seres vivos. Desta forma, a ausência de um tratamento adequado para as lamas poderá constituir um risco para o meio ambiente e para a saúde pública (Su et al. 2019).

Na maior parte dos casos, as lamas que resultam do tratamento de águas residuais são destinadas à compostagem, digestão anaeróbia ou depositadas em aterros. Relativamente à compostagem, a matéria orgânica presente nas lamas é decomposta por microrganismos, gerando um produto que apresenta uma razão carbono/nitrogénio superior à do subproduto original, produzindo um fertilizante de libertação lenta. Este processo está associado a problemas ambientais relativos às emissões de poeiras e odores, exige elevados custos associados ao equipamento e preparação do local de compostagem e não se tratando de um método de estabilização rápida pode prolongar-se várias semanas até atingir um composto estável (Sikora et al. 1998). Já a digestão anaeróbia é responsável por converter os compostos orgânicos presentes nas lamas em metano, dióxido de carbono, água e outros compostos vestigiais. A partir deste processo biológico, é possível produzir biogás com um teor de metano suficiente para contribuir como uma fonte de energia renovável. Além disso, o digestato resultante, rico em nutrientes, pode ser utilizado como fertilizante (Santos et al. 2022). Porém, tal como na compostagem, este processo enfrenta problemas relacionados com a libertação de odores e com o elevado investimento inicial. Adicionalmente, a estabilização dos

microrganismos pode levar semanas ou meses, é um processo sensível a variações ambientais e trata-se de um mecanismo incompleto, que exige processos adicionais para remoção de determinados contaminantes (*GreenTec Energy, 2024*). No que diz respeito aos aterros, estes foram desenvolvidos com o propósito de armazenar resíduos como as lamas, que geralmente, necessitam de anos para se decompor. Os aterros contribuem parcialmente para o aquecimento global, sobretudo devido à libertação de biogás na atmosfera. De acordo com o relatório da ISWA (*Internacional Solid Waste Association*), prevê-se que os aterros serão responsáveis por 10% das emissões de gases de efeito estufa até ao final do ano de 2025. É ainda de notar que a presença de metais pesados nas lamas promove a contaminação dos solos e da água e que a migração das aves para zonas próximas dos aterros, de forma a se alimentarem do conteúdo dos mesmos causa desequilíbrios ecológicos, promovendo a alteração da fauna local (*Sustainability For All, 2019*).

Perante as limitações inerentes aos métodos convencionais de tratamento de lamas, torna-se crucial explorar alternativas mais eficazes, seguras e sustentáveis que possibilitem a valorização dos resíduos gerados nas indústrias (Santos et al. 2022). Neste contexto, surge a gasificação enquanto uma tecnologia limpa de conversão termoquímica que possibilita a transformação, com um impacto ambiental mínimo, dos resíduos em produtos que atendem a diversos mercados de energia, como calor, eletricidade e combustíveis. Contudo, o tratamento de biomassa com elevado teor de humidade provoca um efeito negativo na eficiência energética da gasificação, devido à elevada quantidade de energia requerida para que ocorra a evaporação da fração líquida da biomassa. Nesses casos, geralmente, a etapa de pré-secagem apresenta custos energéticos superiores ao conteúdo energético do produto, tornando a gasificação convencional um processo ineficiente (Yakaboylu et al. 2015). A gasificação supercrítica surge como uma alternativa vantajosa relativamente à gasificação convencional, uma vez que a biomassa húmida é gasificada sem necessidade de se recorrer a uma etapa de pré-secagem. Além desta vantagem operacional, esta tecnologia é também relevante no contexto da valorização energética das lamas, pois permite produzir um gás com elevado teor de hidrogénio.

Com a crescente procura de energia pelo mundo, tem-se dado especial destaque ao desenvolvimento de novas fontes de energia, como é o caso do hidrogénio, que é utilizado como combustível para veículos elétricos. Neste sentido, a gasificação supercrítica da biomassa surge como uma tecnologia promissora, especialmente na utilização de lamas com elevado teor de humidade, evitando os custos significativos de secagem associados à gasificação

convencional (Guo et al. 2007). Adicionalmente, uma outra vantagem desta tecnologia é a capacidade de produção de um gás ambientalmente seguro, pois compostos poluentes como os óxidos de azoto (NOx) e óxidos de enxofre (SOx) são gerados em quantidades muito reduzidas e a concentração de monóxido de carbono (CO) libertada também é diminuta. Além disso, neste processo ocorre a degradação completa dos compostos tóxicos e bioativos, assim como a eliminação dos elementos patogénicos presentes nas lamas. É ainda de referir que na gasificação supercrítica a formação de alcatrão e coque é inibida pela rápida dissolução dos componentes gasosos formados na água supercrítica, o que minimiza a necessidade de implementar um tratamento adicional ao gás produzido (Ciuffi et al. 2020).

1.2 Objetivo

O principal objetivo deste trabalho consistiu na definição e construção de uma instalação de gasificação supercrítica a operar em regime contínuo, tendo em vista o seu futuro arranque experimental. Pretendeu-se, com base numa revisão bibliográfica, identificar os componentes que compõem uma instalação típica de gasificação, em condições supercríticas, e compreender o funcionamento geral da unidade experimental. Com base nessa análise, procurou-se avaliar os recursos disponíveis no CIETI e adquirir os elementos em falta junto do fornecedor cuja proposta apresentou a melhor relação custo-benefício. Após a receção dos componentes encomendados, pretendeu-se a montagem da instalação experimental. Adicionalmente, elaboraram-se detalhadamente os procedimentos operacionais dos equipamentos de instrumentação e controlo da instalação, assegurando a sua correta utilização por parte de qualquer operador.

1.3 Estrutura

Este documento encontra-se dividido em cinco capítulos: Introdução, Gasificação Supercrítica, Definição da Instalação Experimental, Procedimentos de Operação e Conclusões.

O primeiro capítulo diz respeito à introdução, no qual é apresentado o enquadramento do tema, com ênfase na importância da gasificação supercrítica enquanto tecnologia promissora no tratamento de lamas industriais. Adicionalmente, são definidos os objetivos do presente trabalho de dissertação e apresenta-se, sinteticamente, a estrutura do mesmo.

O capítulo dois consiste numa abordagem geral à gasificação supercrítica. Além disso, inclui o estado da arte do projeto, no qual é apresentada uma revisão bibliográfica relativa às instalações experimentais de gasificação supercrítica propostas por diversos autores, as quais serviram de base para a posterior definição da unidade experimental deste trabalho.

O terceiro capítulo é dedicado à definição da instalação experimental, no qual são identificados e caracterizados os componentes disponíveis nas instalações do CIETI e discriminados os elementos em falta. Apresenta-se o processo de solicitação de orçamentos para a aquisição destes últimos, assim como a análise da integração e da interligação de todos os componentes da instalação.

O capítulo quatro apresenta uma descrição pormenorizada dos procedimentos operacionais dos equipamentos de medição da instalação experimental (caudalímetro, termopar e cromatógrafo gasoso) e dos respetivos sistemas de aquisição e tratamento de dados. Nesta descrição estão incluídas as instruções que garantem a correta utilização dos equipamentos por parte de qualquer operador.

No quinto capítulo são apresentadas as principais conclusões retiradas ao longo do trabalho e algumas propostas de trabalho futuras. Adicionalmente, são expostas as principais aprendizagens e a relevância deste projeto de investigação no futuro profissional.

Por fim, no Anexo I encontra-se a Declaração de Integridade relativamente ao trabalho realizado.

2 Gasificação Supercrítica

A gasificação em água supercrítica tem sido alvo de estudo ao longo dos anos, enquanto uma tecnologia promissora para a conversão de biomassa húmida em energia (Ibrahim et al. 2019). No ano de 1970, a NASA (*National Aeronautics and Space Administration*) estudou a viabilidade deste processo na decomposição de resíduos celulósicos em missões espaciais de longa duração. Desde essa data até à atualidade, a tecnologia de gasificação supercrítica continua a despertar interesse na comunidade científica (Pacheco,2017).

A gasificação supercrítica é um processo eficiente na conversão de resíduos biológicos húmidos, tais como: resíduos alimentares, agrícolas, florestais e industriais, em gases com elevado conteúdo energético (Su et al. 2022). Esta tecnologia possibilita a produção de um gás isento de impurezas e com elevado teor em hidrogénio (H_2) ou metano (CH_4). De acordo com as condições operacionais, a síntese de produtos pode ser direcionada para a produção de gás de síntese com elevado teor de H_2 e com quantidades mínimas de CH_4 ou para a síntese de gás natural sintético, com conteúdo mínimo de monóxido de carbono (CO) e elevada percentagem de CH_4 (Pacheco,2017).

As aplicações da gasificação em água supercrítica abrangem duas principais vertentes: a valorização dos gases produzidos e o tratamento de efluentes aquosos. A composição dos gases resultantes desta tecnologia depende das condições de alimentação e operatórias. Contudo, na generalidade, estes são compostos por: H_2 , CH_4 , CO_2 e CO. O hidrogénio e o gás de síntese (H_2 + CO) gerados podem ser integrados diretamente no setor petroquímico sem a necessidade de uma etapa de compressão adicional. Além disso, o hidrogénio também pode ser aplicado em células de combustível, tanto móveis quanto estacionárias, após a etapa de despressurização. Por sua vez, o metano representa uma alternativa viável para substituir o gás natural, contribuindo para a diversificação das fontes energéticas e a redução da dependência de combustíveis fósseis convencionais. No que diz respeito ao CO_2 comprimido produzido, este pode ser utilizado para armazenamento subterrâneo, sequestro em águas profundas ou reutilização em processos químicos, o que promove a redução das emissões (Seif et al. 2015).

2.1 Propriedades da Água em Condições Supercríticas

A água supercrítica é caracterizada por se encontrar em condições acima da sua temperatura crítica ($T_c = 374,29 \text{ °C}$) e pressão crítica ($P_c = 22,089 \text{ MPa}$). No estado supercrítico da água não se regista uma distinção entre as fases líquida e gasosa, uma vez que a fronteira que promove a separação entre as duas fases desaparece, conforme ilustrado na Figura 2.1. Desta forma, em condições supercríticas, para que ocorra a transição do estado líquido para vapor, não é necessária a presença de um calor de vaporização, e não se regista nenhuma temperatura de saturação que separe os dois estados, pois ambos se tornam indistinguíveis. No entanto, é de referir que, para cada pressão superior à crítica, existe uma temperatura denominada pseudocrítica, na qual ocorrem mudanças nas propriedades termofísicas do fluido. Essa temperatura é caracterizada por um aumento no calor específico do fluido, marcando a transição do comportamento de líquido para vapor (Basu, 2010).

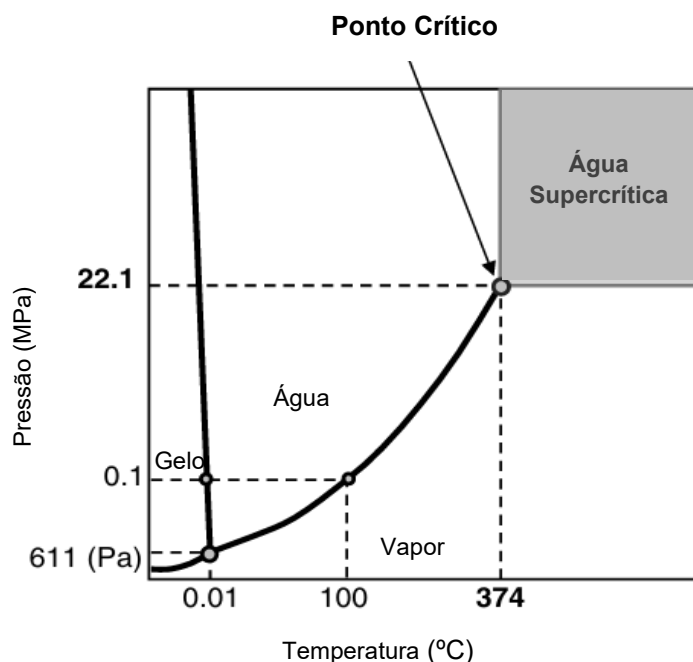


Figura 2.1. Diagrama de fases da água, destacando a região supercrítica (Adaptado de: Basu, 2010).

O ponto crítico da água assinala uma transformação significativa nas suas propriedades termofísicas e termoquímicas. Acima deste ponto, ou seja, no estado supercrítico, a água apresenta características singulares, combinando propriedades dos estados líquido e gasoso da água em condições subcríticas (Hantoko et al. 2019). Mais concretamente, a água supercrítica contém simultaneamente as propriedades de dissolução de líquidos e as propriedades de

difusão de gases (Okolie et al. 2019). Este comportamento é particularmente relevante para aplicações em processos de gasificação (Basu, 2010).

A redução das ligações de hidrogénio acima do ponto crítico é uma característica importante da água supercrítica, dado que a elevada temperatura e pressão quebram a rede de moléculas de água unidas por essas ligações, resultando num número significativamente menor de ligações de hidrogénio e numa força de interação muito mais fraca (Basu, 2010; Guo et al. 2007). Além disso, devido à sua reduzida constante dielétrica, uma das suas propriedades mais notórias, a água passa de um solvente polar à temperatura ambiente para um excelente solvente apolar, o que permite que esta seja considerada um solvente adequado para os compostos orgânicos presentes nas lamas industriais, potencializando as reações de gasificação (Hantoko et al. 2019). Os gases, como o oxigénio e o dióxido de carbono, também são miscíveis em água supercrítica, o que viabiliza a ocorrência de reações homogêneas com moléculas orgânicas, reduzindo as limitações de transferência de massa associadas às reações de gasificação (Basu, 2010). Esta miscibilidade dos gases na água proporciona um ambiente reacional único, possibilitando que as reações químicas ocorram numa única fase fluida, contrariamente aos sistemas multifásicos típicos em condições convencionais (Guo et al. 2007). É ainda de notar que em condições supercríticas, ocorre a auto-ionização da água, formando-se os iões H_3O^+ e OH^- em concentrações significativamente superiores à da água à temperatura ambiente. Por esse motivo, a água supercrítica pode atuar simultaneamente como um meio ácido e básico, funcionando como um precursor catalítico em reações que envolvam mecanismos ácido-base (Kipçak et al. 2011; Lu et al. 2012).

Além da baixa constante dielétrica, a água supercrítica também se destaca pela sua elevada taxa de difusividade e reduzida viscosidade. Estas propriedades favorecem o aumento das taxas de reação e intensificam a colisão de partículas, contribuindo para a ocorrência de diversas reações químicas (Okolie et al. 2019). A água supercrítica também possui notáveis características de transporte, resultantes da sua densidade, que é inferior à registada em condições subcríticas, contudo consideravelmente superior à do vapor subcrítico. Essa propriedade juntamente com a sua viscosidade reduzida, baixa tensão superficial e elevada difusividade, contribui para a fácil penetração da água nos poros da biomassa, promovendo reações rápidas e eficazes (Basu, 2010).

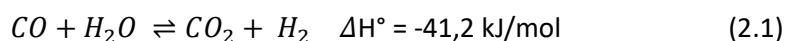
2.2 Conversão da Biomassa por Gasificação Supercrítica

Conforme foi referido no subcapítulo 2.1, a gasificação de biomassa em condições supercríticas é um processo que ocorre em condições superiores à temperatura e pressão críticas, ou seja, acima dos 374,29°C e 22,1 MPa (Basu, 2010).

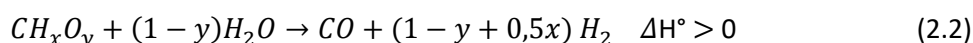
Para uma melhor compreensão do processo de gasificação em água supercrítica, é crucial conhecer os mecanismos de decomposição e as vias de reação de cada componente da biomassa em condições supercríticas (Okolie et al. 2019).

A gasificação supercrítica engloba determinadas reações cruciais para o aumento da degradação térmica da biomassa em hidrogénio (H_2). Uma dessas reações é denominada por reação de deslocamento gás-água, a qual é descrita pela reação entre o monóxido de carbono e a água, para a produção de dióxido de carbono e hidrogénio, conforme apresentado na equação 2.1 (Okolie et al. 2019; Seif et al. 2015).

É de notar que as variações de entalpia associadas às reações apresentadas neste capítulo são apresentadas nas seguintes condições padrão: $T=25^\circ\text{C}$ e $P=1\text{ atm}$.

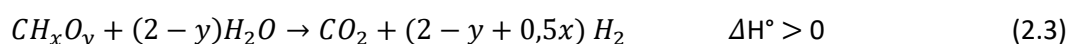


Adicionalmente, a reforma a vapor desempenha um papel fundamental na decomposição térmica da biomassa na presença de água para a produção de monóxido de carbono e hidrogénio, conforme representado na equação 2.2 (Okolie et al. 2019; Seif et al. 2015).



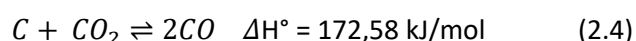
É de notar que a composição do gás de síntese depende dos valores tomados por x e y , em que x e y representam as razões molares de H/C e O/C na biomassa, respetivamente (Okolie et al. 2019).

Posto isto, apesar da gasificação supercrítica ser considerada uma tecnologia complexa, a reação global alusiva à mesma é dada pela junção das equações 2.1 e 2.2, dando origem à equação simplificada 2.3 (Okolie et al. 2019; Guo et al. 2007).

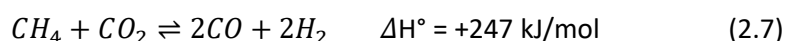
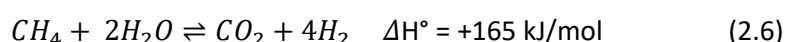


Através da análise reação global apresentada na equação 2.3, é possível compreender que, além da água atuar enquanto solvente, regista-se a presença do composto (CH_xO_y), o qual representa a biomassa, que desempenha a função de reagente principal nesta reação. As propriedades do hidrogénio, produto reacional, são influenciadas pelos valores tomados por x e y. É de salientar que esta reação é classificada como endotérmica, pelo que necessita de absorver calor para quebrar as ligações químicas e formar os produtos pretendidos (CO_2 e H_2). Esse calor absorvido é necessário para superar as energias de ativação das reações envolvidas e assegurar a continuidade do processo (Guo et al. 2007).

Devido à complexidade do processo de gasificação supercrítica, para além da equação geral, é necessário considerar determinadas reações intermédias, entre as quais se destaca a reação de *Boudouard*, dada pela equação 2.4. (Okolie et al. 2019 ; Almeida et al. 2020).



Adicionalmente, é importante considerar as reações de reforma do metano. As reações de reforma a vapor do metano (reforma húmida do metano) são apresentadas nas equações 2.5 e 2.6. A reação de reforma seca do metano é representada pela equação 2.7. (Okolie et al. 2019 ; Seif et al. 2015 ; Almeida et al. 2020).



Com base nas equações anteriores, é possível inferir que a gasificação supercrítica possibilita a produção de hidrogénio, pelo que se considera uma tecnologia relevante no contexto da valorização energética das lamas. O hidrogénio é um gás combustível com reduzido impacto ambiental, uma vez que a sua queima gera emissões insignificantes relativamente aos restantes gases. Além disso, apresenta o maior conteúdo energético (120 MJ/Kg) em comparação com os combustíveis convencionais. Por estas razões, o hidrogénio é designado por combustível do século XXI. Contudo, apesar de ser o elemento mais abundante na natureza, este não pode ser encontrado na sua forma molecular (H_2), devido à sua elevada reatividade, pelo que é definido como um portador de energia e não como uma fonte de energia. Desta forma, o hidrogénio necessita de ser produzido a partir de fontes primárias, como é o caso da biomassa que tem

surgido como uma alternativa promissora para atender à crescente procura energética do mundo. Neste contexto, a utilização de biomassa para a produção de hidrogénio por meio da tecnologia de gasificação supercrítica apresenta-se como uma abordagem eficiente e sustentável (Seif et al. 2015; Ibrahim et al. 2019).

2.3 Parâmetros Operacionais que Influenciam o Processo

A eficiência da gasificação supercrítica pode ser avaliada através da análise do rendimento e da composição dos produtos gerados no processo, os quais são influenciados por determinados parâmetros operacionais. Posto isto, para projetar corretamente um gasificador a operar em condições supercríticas, é crucial compreender a influência dos seguintes parâmetros: temperatura, pressão, concentração da alimentação, tamanho das partículas da biomassa, presença de catalisador e tempo de residência (Basu, 2010).

2.3.1 Temperatura

A temperatura é um dos parâmetros mais importantes a considerar, uma vez que apresenta um efeito significativo na conversão da biomassa, na distribuição dos produtos e na eficiência energética do gasificador (Basu, 2010; Okolie et al. 2019).

A conversão geral de carbono aumenta perante um incremento de temperatura. Na presença de baixas temperaturas, verifica-se um crescimento nos rendimentos de monóxido de carbono (CO) e metano (CH₄), enquanto a produção de hidrogénio (H₂) e dióxido de carbono (CO₂) é favorecida pelas temperaturas elevadas (Basu, 2010; Okolie et al. 2019).

A gasificação supercrítica pode ser classificada em três grupos distintos, tendo em consideração a temperatura de operação e o produto desejado. Estas três categorias e as suas respetivas características podem ser consultadas na Tabela 2.1 (Basu, 2010).

Tabela 2.1. Classificação da gasificação supercrítica com base na temperatura de operação e no produto desejado ($T_c \sim 374,29^\circ\text{C}$) - Basu, 2010.

Temperatura (°C)	Catalisador	Produto Desejado
Elevada (>500)	Não é necessário	Gás rico em H ₂
Média ($T_c - 500$)	É necessário	Gás rico em CH ₄
Reduzida (< T_c)	Essencial	Outros gases com moléculas orgânicas menores

Com base na Tabela 2.1, é possível inferir que a gasificação se encontra no grupo das temperaturas elevadas, nos casos em que a temperatura de operação é superior a 500°C e o produto alvo é um gás rico em hidrogênio (H₂). Nas circunstâncias em que se pretende a produção de um gás com elevado teor em metano (CH₄), a temperatura é média, estando registada entre a temperatura crítica (T_c ~ 374,29°C) e 500°C. Por fim, o grupo das temperaturas reduzidas possibilita a ocorrência da gasificação em condições subcríticas, isto é, a temperaturas inferiores à temperatura crítica (T_c ~ 374,29°C), utilizando como matéria-prima compostos orgânicos simples. É de referir que os grupos que operam a temperaturas mais baixas (média e reduzida) necessitam da presença de catalisadores para que a reação ocorra (Basu, 2010).

2.3.2 Pressão

Para compreender o efeito da pressão na reação de gasificação, é importante recorrer ao Princípio de *Le Châtelier*. De acordo com este princípio, o aumento da pressão num sistema em equilíbrio favorece a reação que resulta numa contração do volume. Assim, o equilíbrio desloca-se no sentido da reação que produz um menor número de moléculas gasosas. Posto isto, perante um aumento na pressão do sistema, o equilíbrio favorecerá o sentido inverso das reações de reforma do metano referidas no subcapítulo 2.2 (eqs. 2.5, 2.6 e 2.7), promovendo a formação de CH₄ com o consumo de CO, CO₂ e H₂ (Okolie et al. 2019). Porém, o efeito da pressão no processo de gasificação supercrítica continua a não ser totalmente compreendido pela comunidade científica. Embora diversos ensaios experimentais tenham sido realizados em várias gamas de pressão, os resultados obtidos não são consensuais no que diz respeito à influência da pressão na conversão de carbono e na distribuição dos produtos. Assim, esta permanece como uma área que requer investigação adicional (Basu, 2010; Okolie et al. 2019).

2.3.3 Concentração da Alimentação: Razão Biomassa/Água

Tal como no estudo da influência da pressão, a compreensão do impacto da concentração da alimentação no rendimento de gás obtido durante a gasificação supercrítica requer a consideração do Princípio de *Le Châtelier*. Relembrando a reação de deslocamento gás-água enunciada no subcapítulo 2.2 (eq. 2.1), um aumento da quantidade de água deslocará a reação no sentido direto, favorecendo a formação de H₂ e CO₂. Nos casos em que a razão de biomassa para água é elevada, a quantidade de água é reduzida relativamente à quantidade de biomassa, pelo que o rendimento de H₂ e CO₂ é diminuído. Contrariamente, nas situações em que se

regista uma proporção de biomassa para água reduzida, a concentração da alimentação é baixa em comparação com a quantidade de água, pelo que se verifica um aumento nos rendimentos de H₂ e CO₂. Este comportamento pode ser explicado pelo facto da maior quantidade de água em relação à matéria-prima, promover uma maior eficiência de conversão da biomassa em gás. Uma elevada proporção de água em relação à quantidade de biomassa favorece a formação de interações de solvatação mais eficazes e adequadas para a gasificação em água supercrítica (Okolie et al. 2019).

A combinação de elevadas temperaturas com baixas concentrações de alimentação resulta numa redução da densidade da água, da constante dielétrica e da formação de espécies iónicas. Simultaneamente, observa-se um aumento do potencial de solubilização e da geração de radicais livres. Desta forma, perante uma reduzida concentração de alimentação, a menor densidade da água, juntamente com uma quantidade reduzida de biomassa, favorece o craqueamento térmico dos compostos orgânicos, promovendo uma maior conversão em produtos gasosos (Okolie et al. 2019).

Segundo alguns cálculos termodinâmicos realizados por Prins et al. (2006), a conversão da biomassa em gases reduz-se de forma acentuada nas situações em que o teor de sólidos numa alimentação líquida excede o valor de 50%. Porém, determinados estudos experimentais demonstram que a eficiência começa a decrescer perante uma concentração de sólidos significativamente mais baixa, em torno de 2% (Mettanant et al. 2009; Schmieder et al. 2000).

2.3.4 Tamanho das Partículas da Biomassa

A influência do tamanho das partículas de biomassa na gasificação em água supercrítica ainda não é plenamente compreendida, sendo a literatura nesta área limitada (Basu, 2010). Porém, alguns estudos existentes, como é o caso de Lu et al. (2006), indicam que partículas de menor dimensão podem favorecer um aumento no rendimento de hidrogénio e na eficiência geral do processo.

Uma das características mais notórias da gasificação supercrítica é a sua reduzida resistência à transferência de massa, que pode minimizar ou até mesmo anular o efeito da dimensão das partículas sólidas no processo. No entanto, é de notar que a biomassa com partículas de menor dimensão apresenta uma maior área de superfície específica, aumentando a transferência de calor e de massa entre as partículas. Esta particularidade favorece a degradação térmica, a

solubilização dos compostos orgânicos e, conseqüentemente, uma conversão mais eficiente durante a gasificação (Okolie et al. 2019).

Contudo, é importante realizar um balanço entre a eficiência da gasificação e os custos operacionais. A obtenção de partículas de dimensões diminutas exige um maior consumo energético nos processos de redução de tamanho, o que pode afetar negativamente a viabilidade econômica da operação (Okolie et al. 2019).

2.3.5 Presença de Catalisador

Para que a reação de gasificação supercrítica ocorra eficientemente é essencial que o reator opere em condições de temperatura significativamente elevadas. Em geral, temperaturas mais elevadas favorecem a conversão da matéria orgânica, aumentando particularmente o rendimento de hidrogênio. Contudo, esta melhoria da conversão ocorre à custa de uma redução na eficiência energética do sistema, uma vez que o consumo térmico é substancialmente superior. Neste sentido, a introdução de catalisadores apresenta-se como uma solução promissora, permitindo que o processo ocorra de forma eficaz a temperaturas mais reduzidas. Os principais tipos de catalisadores aplicados na tecnologia de gasificação crítica são os catalisadores alcalinos, óxidos metálicos, metálicos e à base de carbono (Basu, 2010).

Alguns exemplos de catalisadores alcalinos são: hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de potássio (KOH), carbonato de cálcio (Na_2CO_3), carbonato de potássio (K_2CO_3) e hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) (Basu, 2010). Alguns investigadores perceberam que a presença destes catalisadores pode favorecer a reação de deslocamento gás-água enunciada no subcapítulo 2.2 (eq. 2.1), promovendo a produção de H_2 e CO_2 e o consumo de CO e H_2O . A menor fração de CO no produto gasoso é considerada vantajosa, visto que reduz a necessidade de etapas subsequentes de purificação para a utilização final do produto gasoso. Além disso, o hidrogênio formado na reação de deslocamento gás-água, contribui para a inibição da formação de resíduos carbonosos, como coque ou carvão, permitindo uma melhoria no rendimento do gás (Hantoko et al. 2019).

Relativamente aos catalisadores de óxidos metálicos, os mais utilizados comercialmente são à base de níquel (Ni). Dentro deste grupo, destaca-se o níquel suportado num catalisador de óxido de magnésio (Ni/MgO), o qual demonstra uma elevada atividade catalítica,

especialmente na conversão da biomassa. Este grupo de catalisadores apresentam como principal vantagem a sua capacidade de serem recuperados, regenerados e reutilizados (Basu, 2010).

Os catalisadores metálicos, embora eficazes na promoção da gasificação supercrítica, tendem a apresentar elevados níveis de corrosão quando expostos a temperaturas elevadas necessárias para maximizar a produção de hidrogénio (Basu, 2010). Para mitigar este problema, Antal et al. (2010) investigaram a utilização de catalisadores à base de carbono, nomeadamente carvão ativado. Estes catalisadores proporcionam rendimentos significativos de gás e inibem a formação de alcatrão, um subproduto indesejado nos processos de conversão termoquímica da biomassa.

Estudos demonstram que o carvão ativado promove as reações envolvidas na gasificação supercrítica, devido à sua elevada área superficial específica e à sua estrutura altamente porosa. Estas propriedades favorecem a frequência das colisões moleculares entre reagentes, aumentando assim a taxa global de reação. Adicionalmente, revela-se uma alternativa economicamente viável em comparação com catalisadores metálicos (Guo et al. 2010; Lam et al. 2014). Uma investigação que comprova o caráter relevante do carvão no processo é proposta por Xu et al. (1996), que verificou que, a uma temperatura de 600 °C, a conversão total de compostos orgânicos pode ser conseguida através do uso de carvão e carvão ativado como catalisadores.

2.3.6 Tempo de Residência

O tempo de residência corresponde ao intervalo de tempo durante o qual os reagentes permanecem no interior do reator. Geralmente, tempos de residência mais longos, especialmente quando combinados com temperaturas elevadas, favorecem maiores rendimentos gasosos, devido à intensificação das reações de craqueamento térmico (Basu, 2010).

Desta forma, tempos de residência mais longos tendem a favorecer a conversão da biomassa durante a gasificação com água supercrítica. No entanto, existe um tempo de residência ótimo, a partir do qual não se verificam melhorias significativas na eficiência da conversão. Esse valor ideal está condicionado por diversos fatores operacionais, em particular, a temperaturas mais elevadas, a taxa de reação é intensificada, o que permite alcançar elevadas conversões em

tempos de residência mais curtos (Basu, 2010). A relação entre tempo de residência, temperatura e rendimento gasoso tem sido corroborada por diversos estudos experimentais, como os conduzidos por Lu et al. (2006), Mettanant et al. (2009) e Guo et al. (2012).

2.4 Estado da Arte do Projeto

No estado da arte deste projeto procurou-se elaborar uma revisão bibliográfica detalhada das pesquisas e desenvolvimentos anteriores associados às instalações experimentais aplicadas à gasificação supercrítica. Para isso, consultaram-se diversos artigos científicos e optou-se por realizar uma seleção dos que foram publicados desde o ano de 2018 até à atualidade (2025), tendo em vista a análise das pesquisas mais recentes e do panorama atual da gasificação supercrítica.

Na literatura encontraram-se diversos *designs* e configurações de reatores aplicáveis à tecnologia de gasificação supercrítica. De uma forma geral, esses reatores podem ser classificados em dois grupos: contínuos e em batelada (*batch*), diferenciando-se pela forma de alimentação da matéria-prima ao reator. No âmbito deste projeto de tese, o estudo focou-se nas instalações equipadas com reatores de alimentação contínua, uma vez que se pretende montar no Centro de Inovação em Engenharia e Tecnologia Industrial (CIETI) uma instalação de gasificação supercrítica, usando um reator contínuo.

Esta revisão bibliográfica inicia-se por uma abordagem geral, proposta por Pinkard et al. (2019), de uma instalação experimental de gasificação supercrítica a operar em sistema contínuo. Na Figura 2.2, segue-se o esquema representativo da unidade experimental sugerida pelos autores.

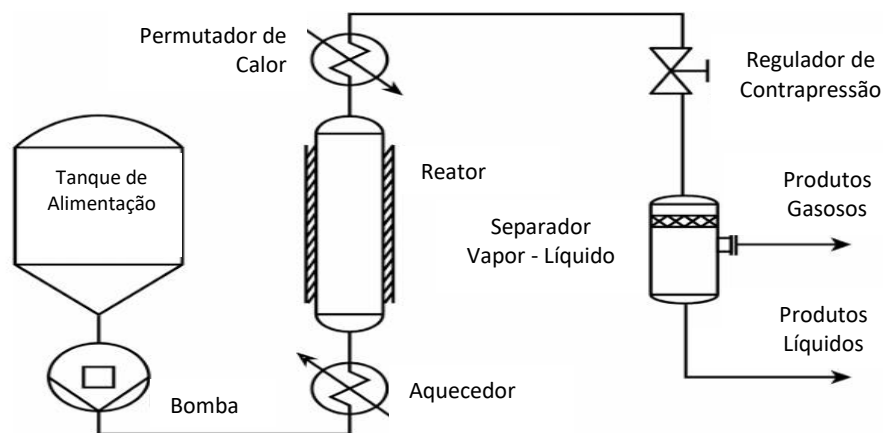


Figura 2.2. Diagrama da instalação experimental de gasificação supercrítica – Adaptado de: Pinkard et al. (2019).

De acordo com Pinkard et al. (2019), uma instalação de gasificação supercrítica em regime contínuo é composta pelos elementos apresentados na Figura 2.2. Esta inclui um tanque de alimentação, uma bomba, um aquecedor, um reator, um permutador de calor, um regulador de contrapressão e um separador de vapor-líquido. A água e o reagente, armazenados no tanque de alimentação, são impulsionados pela ação da bomba e, posteriormente, aquecidos, antes da sua entrada no reator. Após a ocorrência da reação de gasificação, o efluente é rapidamente arrefecido num permutador de calor e, em seguida, atravessa um regulador de contrapressão, o qual é responsável por regular a pressão do efluente no sistema. O produto resultante é conduzido a um separador de vapor-líquido, no qual ocorre a separação das fases líquida e gasosa.

A revisão bibliográfica é complementada pela análise de artigos mais específicos relativos a instalações de gasificação supercrítica em regime contínuo, nos quais foram realizados ensaios experimentais, recorrendo a diferentes tipos de biomassa como matéria-prima. Cada estudo propõe uma configuração específica da instalação, variando em termos de *design* do reator e condições operacionais, o que remete para a diversidade de abordagens adotadas na pesquisa associada à tecnologia de gasificação supercrítica.

Casademont et al. (2018) investigaram a gasificação supercrítica dos resíduos provenientes da indústria do azeite, utilizando um reator contínuo. Mais concretamente, procuraram atingir as condições ideais para a maximização da produção de hidrogénio, a partir de dois tipos de resíduos provenientes dos lagares de azeite: águas residuais e resíduos sólidos. O diagrama da instalação experimental proposta pelos autores encontra-se representado na Figura 2.3.

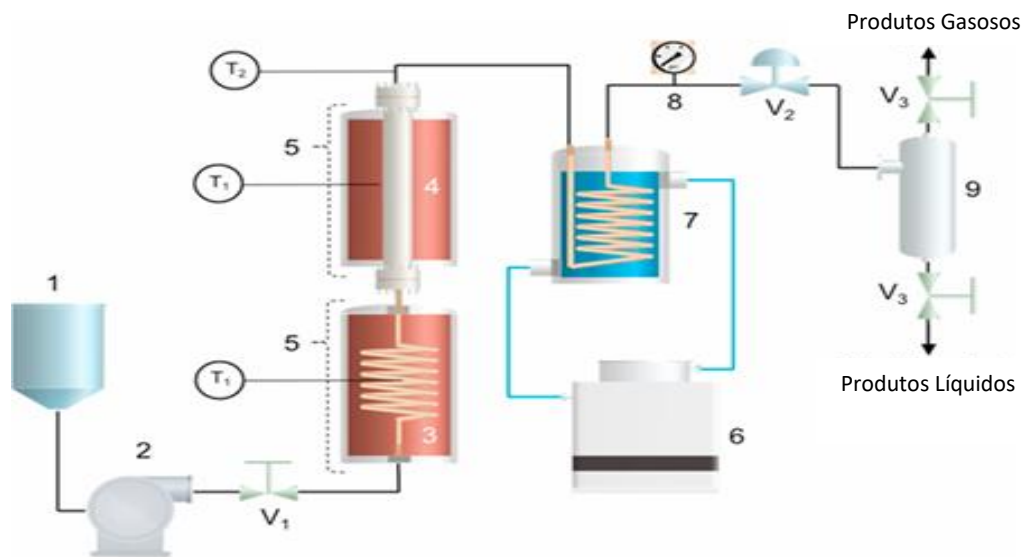


Figura 2.3. Diagrama da instalação experimental de gasificação supercrítica: (1) Tanque de alimentação; (2) Bomba de elevada pressão; (3) Pré-aquecedor; (4) Reator; (5) Forno; (6) Banho termostático; (7) Condensador; (8) Manómetro; (9) Separador de fases; (T₁) Controlador de temperatura de resistência elétrica; (T₂) Indicador de temperatura universal; (V₁) Válvula anti-retorno; (V₂) Válvula reguladora de contrapressão; (V₃) Válvula de agulha – Adaptado de: Casademont et al. (2018).

A unidade experimental proposta por Casademont et al. (2018) integra os seguintes componentes principais: reator contínuo em Inconel 625, pré-aquecedor, condensador e rede de tubagem em aço inoxidável 316. Relativamente à tubagem da instalação, o segmento compreendido até à válvula anti-retorno (V₁) apresenta um comprimento de 1,5 m e um diâmetro interno de 3,175 mm. A jusante da válvula (V₁) a tubagem corresponde a um comprimento de 6 m, mantendo o diâmetro interno anterior.

As matérias-primas foram armazenadas num tanque de alimentação (1), constituído por um reservatório em vidro, e, posteriormente, foram submetidas a sucção por uma bomba de elevada pressão (2) do tipo HPLC (*High-Performance Liquid Chromatography*). Em seguida, os resíduos percorreram a tubagem até à válvula anti-retorno (V₁) e, de seguida, deslocaram-se para o pré-aquecedor (3), no qual foram aquecidos até atingir uma temperatura de 200°C. Assim, a alimentação pré-aquecida foi conduzida até ao reator (4), o qual apresentava as seguintes características: comprimento de 0,373 m; diâmetro interno de 13 mm; volume de 49,5 mL. É importante referir que tanto o pré-aquecedor como o reator foram aquecidos por dois fornos bipartidos (5), cada um equipado com duas resistências de materiais cerâmicos infravermelhos e com uma potência de 1000 W. Além disso, foi utilizado um controlador PID

(Proporcional Integral Derivativo) universal ligado a um termopar tipo J (T_1), o qual foi instalado em contacto direto com o pré-aquecedor e o reator, permitindo o acionamento dos resistores.

Após a reação de gasificação, a temperatura já na tubagem foi monitorizada por um indicador de temperatura, ligado a um termopar tipo T (T_2). O efluente dirigiu-se a um condensador (7), composto por uma serpentina de aço inoxidável 316 (comprimento: 2,5 m; diâmetro interno: 3,175 mm), onde foi arrefecido até à temperatura de 20°C. Em seguida, dirigiu-se à válvula de contrapressão (V_2), na qual se procedeu ao ajuste da pressão, monitorizada por um manómetro (8). Finalmente, a separação entre os produtos gasosos e líquidos ocorreu no separador de fases (9).

No que diz respeito ao arranque da unidade experimental, as duas matérias-primas utilizadas foram introduzidas no processo em diferentes faixas de concentração, expressas em termos de CQO (Carência Química de Oxigénio). As águas residuais provenientes da indústria do azeite foram preparadas com concentrações variáveis, situando-se a CQO entre 7,1 e 23,5 g O_2/L . Relativamente aos resíduos sólidos da mesma indústria, estes foram diluídos com água destilada na proporção de 1/20, peneirados de forma a remover as partículas sólidas que não se dissolveram na água e centrifugados a 2500 rpm por 1 minuto, até atingir uma CQO média de $7,6 \pm 0,64$ g O_2/L .

Adar et al. (2019) estudaram a gasificação supercrítica enquanto uma tecnologia promissora no tratamento das lamas provenientes das estações de tratamento de águas residuais. Estes resíduos apresentam dificuldades significativas principalmente devido ao seu elevado teor em humidade e ao cumprimento rigoroso das normas ambientais. O sistema de gasificação supercrítica implementado, em regime contínuo, pelos autores encontra-se representado na Figura 2.4. Os elementos principais da instalação experimental proposta incluem um tanque de matéria-prima, uma bomba, um reator tubular, permutadores de calor e uma unidade de separação vapor-líquido.

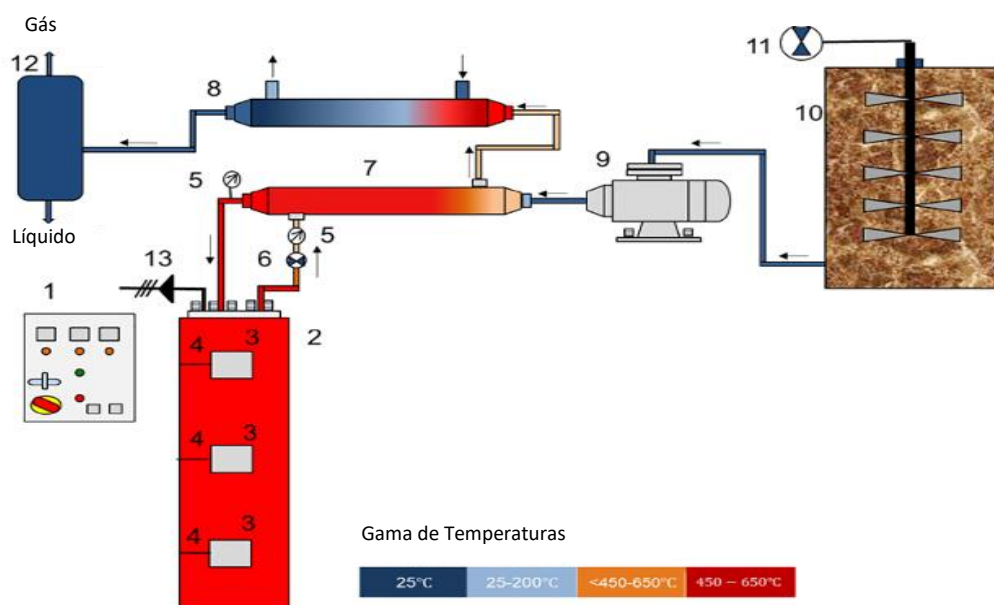


Figura 2.4. Diagrama da instalação experimental de gasificação supercrítica: (1) Painel de controlo; (2) Reator; (3) Resistência; (4) Termopar; (5) Indicador de pressão; (6) Regulador de contrapressão; (7) Permutador de calor; (8) Permutador de calor para refrigeração; (9) Bomba de elevada pressão; (10) Tanque de matéria-prima; (11) Sistema de agitação; (12) Separador vapor-líquido; (13) Válvula de segurança (alívio de pressão) – Adaptado de: Adar et al. (2019).

O tanque de alimentação de matéria-prima (10), com uma capacidade de 20 L, está equipado com um sistema de agitação mecânica (11), responsável por garantir a entrada homogénea da alimentação no sistema. A agitação foi mantida a uma velocidade controlada entre 200 e 300 rpm.

Anteriormente à entrada das lamas no reator, o sistema foi previamente pressurizado com água desionizada, bombeada por uma bomba de elevada pressão (9). A pressão de operação foi ajustada para 25 MPa, sendo mantida constante por meio de um regulador de contrapressão (6). Após atingir a pressão desejada, a temperatura do sistema foi ajustada até à temperatura de operação, momento a partir do qual se iniciou a alimentação das lamas ao reator. Contudo, antes de entrarem no reator, as lamas foram conduzidas a um permutador de calor (7), construído em aço inoxidável sob a forma de espiral, com diâmetro interno de 8 mm e externo de 10 mm. Neste elemento, a alimentação foi pré-aquecida por troca térmica com o efluente quente proveniente da saída do reator.

O reator (2) utilizado consiste num reator tubular fabricado em aço inoxidável 316, com as seguintes características: diâmetro externo de 0,115 m; diâmetro interno de 0,070 m e altura

de 0,810 m. O aquecimento foi realizado por resistências tipo *clam* (3), com potência entre 1,6 e 1,8 kW, constituídas por elementos cerâmicos com uma geometria de fenda dupla. O controlo da temperatura foi realizado por termopares tipo K (4) instalados em três pontos distintos ao longo do corpo do reator. O reator foi revestido com material isolante térmico, de forma a minimizar as perdas de calor para o meio ambiente. É importante referir que, à saída do reator, o sistema incorpora uma válvula de segurança (13), projetada para aliviar o excesso de pressão no sistema.

O efluente quente que abandonou o reator retornou ao permutador de calor (7), aquecendo a nova alimentação. Em seguida, dirigiu-se a um permutador de calor com função refrigerante (8), responsável por reduzir a sua temperatura. Por fim, o fluido arrefecido seguiu para a unidade de separação vapor-líquido (12).

No âmbito dos ensaios experimentais conduzidos, este estudo teve como principal objetivo avaliar o efeito de três variáveis operacionais na gasificação supercrítica das lamas: a temperatura (450–650 °C), o teor de sólidos na alimentação (1–2%) e a adição do catalisador de hidróxido de potássio (KOH) (0,5–2%). De forma a monitorizar o processo, amostras da fase gasosa foram recolhidas em intervalos regulares de uma hora.

Li et al. (2024) realizaram um estudo comparativo entre os processos de gasificação supercrítica conduzidos em reatores *batch* e contínuo, com o objetivo de avaliar o seu desempenho na produção de hidrogénio, a partir de diferentes tipos de biomassa. As matérias-primas utilizadas incluíram glucose, glicerol e licor negro. No contexto do presente trabalho de dissertação, o foco incidiu sobre a instalação experimental desenvolvida para a operação em regime contínuo, uma vez que esta corresponde à unidade que se pretende definir e arrancar experimentalmente. O diagrama da instalação experimental proposta pelos autores encontra-se apresentado na Figura 2.5.

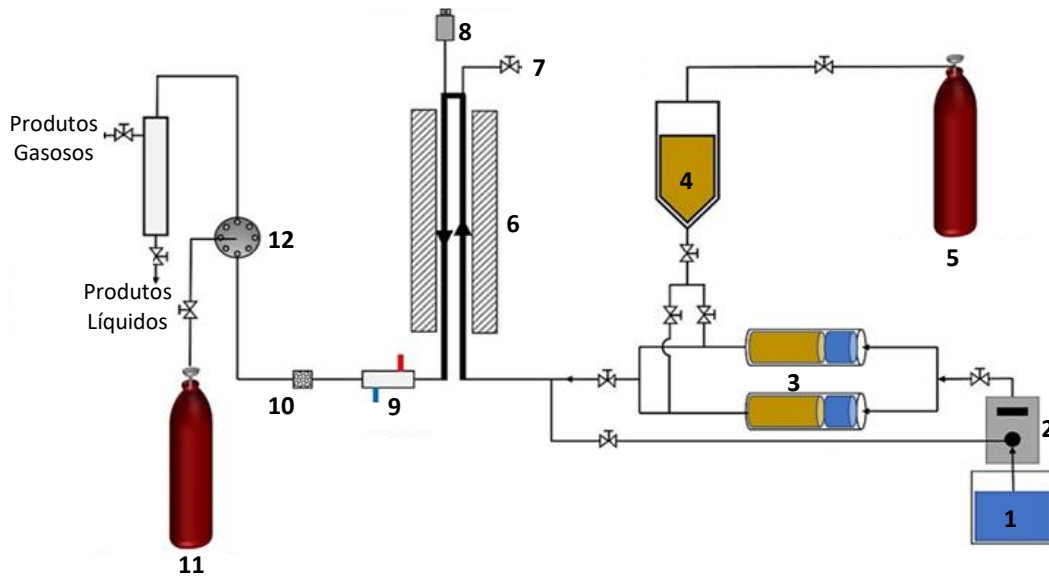


Figura 2.5. Diagrama da instalação experimental de gasificação supercrítica: (1) Tanque de água; (2) Bomba HPLC; (3) Pistões de alimentação; (4) Reservatório de alimentação; (5) Ar comprimido; (6) Forno; (7) Válvula de segurança (alívio de pressão); (8) Termopares; (9) Condensador; (10) Filtro; (11) Nitrogénio comprimido; (12) Regulador de contrapressão – Adaptado de: Li et al. (2023).

A instalação experimental apresentada na Figura 2.5 foi construída com tubagens fabricadas em aço inoxidável 316. O reator, localizado no interior de um forno (6), foi construído em Inconel 625, apresentando uma dimensão de 3/8", um diâmetro externo de 9,53 mm, uma espessura da parede de 1,65 mm e um comprimento de 700 mm. A temperatura do reator foi continuamente monitorizada por termopares (8) instalados no interior do tubo. É de salientar que, no topo do reator, o sistema incorpora uma válvula de segurança (7), projetada para prevenir sobrepressões no sistema.

Inicialmente, a alimentação, previamente homogeneizada e depositada num reservatório (4), foi transferida para os pistões de alimentação (3) pela ação de ar comprimido proveniente de um cilindro pressurizado (5). A pressão do sistema foi regulada pela ação de um regulador de contrapressão (12), tendo sido ajustada e mantida em 23 MPa. Após o reator atingir a temperatura operacional desejada (450–600 °C) e a pressão estabelecida, procedeu-se à abertura da válvula de um dos pistões de alimentação. Nesse instante, a água, armazenada no tanque de abastecimento (1), foi bombeada por meio de uma bomba HPLC (2), para os pistões (3), responsáveis por impulsionar a entrada da matéria-prima no reator. Após a reação de gasificação, o efluente dirigiu-se a um condensador (9), no qual foi arrefecido antes de seguir para o filtro (10). Em seguida, o fluxo líquido-gás entrou na unidade de separação, na qual ocorreu a separação das fases líquida e gasosa.

No que diz respeito ao arranque da unidade experimental, cada uma das três matérias-primas em estudo (glucose, glicerol e licor negro) foi introduzida individualmente no reator contínuo, juntamente com o catalisador de carbonato de potássio (K_2CO_3), a uma taxa de alimentação correspondente a 150 g/h. Após a estabilização das condições operatórias, a primeira amostra gasosa foi recolhida ao fim de uma hora. As amostragens subsequentes foram realizadas em intervalos regulares de 30 minutos, sendo que cada recolha teve uma duração de 10 minutos.

Dias et al. (2023) investigaram a degradação e o tratamento de fármacos anti-hipertensivos e cardiovasculares (atenolol, captopril, cloridrato de propranolol, diosmina, esperidina, losartana potássica, hidroclorotiazida e trimetazidina) presentes em águas residuais, uma vez que estes têm sido identificados como uma ameaça crescente aos ecossistemas, devido à sua toxicidade.

Posto isto, recorreram à tecnologia de gasificação em meio supercrítico e simularam o efluente que contém esses fármacos, através da dissolução de comprimidos comerciais em 4 litros de água destilada. Mais concretamente, quatro comprimidos com 50 mg de atenolol, quatro comprimidos com 50 mg de captopril, quatro comprimidos com 40 mg de cloridrato de propranolol, um comprimido com 35 g de trimetazidina, quatro comprimidos com 450 g de diosmina e 50 mg de hesperidina, e quatro comprimidos com 50 mg de losartana potássica e 12,5 mg de hidroclorotiazida foram dissolvidos na água.

O diagrama da unidade experimental de gasificação supercrítica, sugerido pelos autores, encontra-se apresentado na Figura 2.6. É de ressaltar que toda a tubagem da instalação foi construída em aço inoxidável 316.

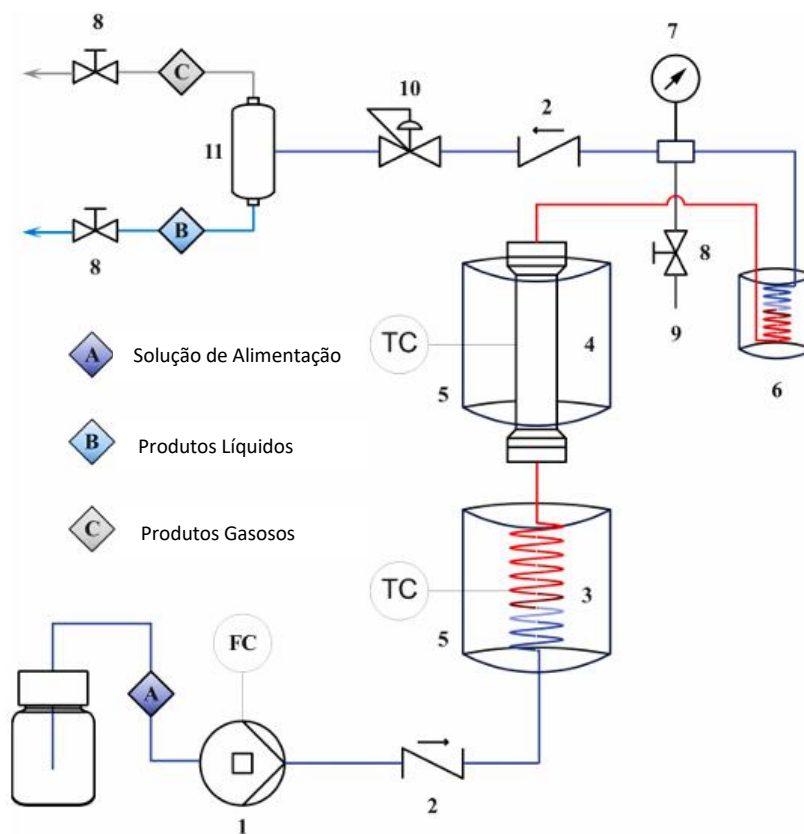


Figura 2.6. Diagrama da instalação experimental de gasificação supercrítica: (1) Bomba de elevada pressão; (2) Válvula anti-retorno; (3) Pré-aquecedor em forma de serpentina; (4) Reator tubular; (5) Forno tubular vertical dividido; (6) Condensador de serpentina encamisado; (7) Manómetro; (8) Válvula de retenção; (9) Válvula de alívio de pressão; (10) Regulador de contrapressão; (11) Separador de fases – Adaptado de: Dias et al. (2023).

O sistema foi alimentado com a solução que contém os fármacos (A), a qual foi pressurizada por uma bomba de elevada pressão (1). A solução pressurizada atravessou uma válvula anti-retorno (2), assegurando o fluxo em direção ao pré-aquecedor (3), constituído por uma serpentina submetida a um gradiente térmico crescente, de forma a aumentar a temperatura da alimentação antes da sua entrada no reator. É importante salientar que o diagrama da instalação presente na Figura 2.6 recorre a cores para indicar as temperaturas das correntes de processo: as linhas azuis correspondem às correntes frias, enquanto as vermelhas indicam correntes quentes.

Após o aquecimento, o fluido dirigiu-se ao reator tubular (4), fabricado em Inconel, no qual ocorreu a reação de gasificação supercrítica, operando em regime contínuo. Tanto o pré-aquecedor como o reator encontram-se inseridos no interior de um forno tubular vertical

dividido (5). À saída do reator, o efluente foi encaminhado para um condensador de serpentina encamisado (6), responsável pela redução da temperatura do fluido.

Esta unidade experimental encontra-se equipada com um manómetro (7), utilizado para monitorizar a pressão do sistema, e com uma válvula de alívio de pressão (9), que assegura a integridade do processo em casos de sobrepressão. É de referir que, embora o número 9 esteja assinalado no esquema da Figura 2.6, a simbologia da válvula de alívio de pressão não se encontra representada no diagrama. Além disso, para garantir que o sistema opera dentro da sua faixa de pressão ideal, foi instalado um regulador de contrapressão (10), localizado anteriormente ao separador de fases (11). Esta unidade de separação permitiu o isolamento dos produtos líquidos (B) e dos gasosos (C).

Adicionalmente, é possível verificar que a instalação inclui um sistema de instrumentação e controlo, composto por controladores de fluxo (FC) e controladores de temperatura (TC), os quais apresentam um papel fundamental na manutenção das condições operacionais.

Wang et al. (2025) focaram a sua pesquisa no estudo experimental da gasificação em água supercrítica, utilizando as lamas de gordura como matéria-prima. Este resíduo oleoso é um dos mais perigosos produzidos na indústria petroquímica, devido ao seu elevado teor em elementos contaminantes e à complexidade do seu tratamento. Desta forma, os autores investigaram a eficácia da gasificação em condições supercríticas para o tratamento deste efluente problemático. Posto isto, propuseram uma instalação experimental apresentada no diagrama presente na Figura 2.7.

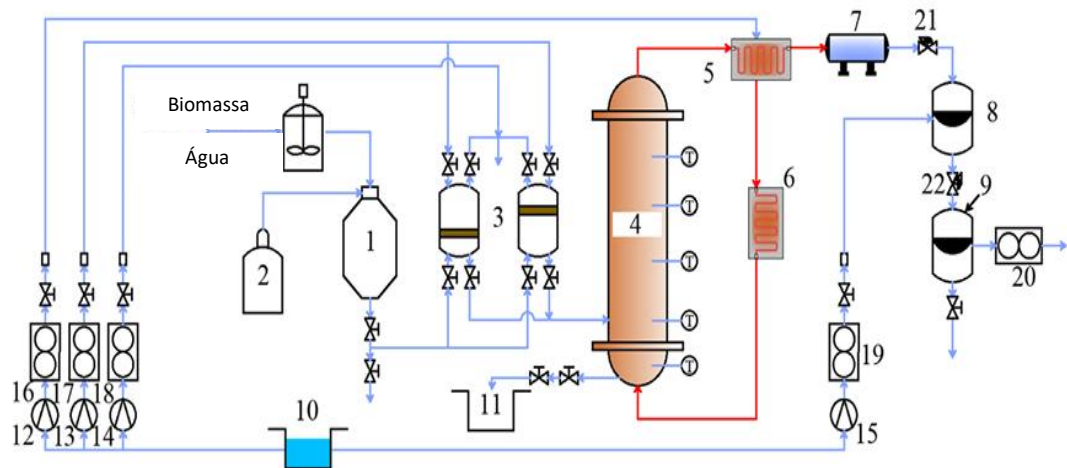


Figura 2.7. Diagrama da instalação experimental de gasificação supercrítica: (1) Tanque de armazenamento de lamas; (2) Tanque de armazenamento de ar; (3) Tanque principal; (4) Reator; (5) Permutador de calor regenerativo; (6) Pré-aquecedor; (7) Condensador; (8) Separador de vapor-líquido de elevada pressão; (9) Separador de vapor-líquido de baixa pressão; (10) Tanque de água; (11) Tanque de resíduos; (12), (13), (14), (15) Bomba; (16), (17), (18), (19), (20) Caudalímetro; (21), (22) Válvula de bloqueio – Adaptado de: Wang et al. (2025).

Considerou-se como elemento principal desta instalação, o reator contínuo de arranjo vertical (4), fabricado em Inconel 625, cujas dimensões corresponderam a um diâmetro interno de 40 mm e um comprimento de 1500 mm. Este elemento foi projetado para operar abaixo das seguintes condições máximas: 750°C e 35 MPa. É de referir que a pressão e a temperatura no interior do reator foram monitorizadas através da ação de sensores de temperatura e de pressão, respetivamente.

O processo iniciou-se pela mistura da matéria-prima selecionada (lamas de gordura) com água, com o auxílio de um agitador. Com o objetivo de garantir a homogeneidade da suspensão, pequenas quantidades de goma xantana foram adicionadas como agente estabilizante. Em seguida, a lama resultante foi transferida para um tanque de armazenamento (1) e, posteriormente, foi direcionada para o tanque principal (3), pela ação do gás de nitrogénio (N₂) presente no tanque de armazenamento de ar (2). Na sequência dessa etapa, a bomba e o regulador de contrapressão foram acionados de forma a manter a pressão do sistema a 23 MPa. Após se atingir a pressão necessária, o sistema de aquecimento foi acionado, de forma a aumentar gradualmente a temperatura do efluente.

Nesta unidade experimental também foi identificado um tanque de água (10), no qual parte dessa água foi aquecida num permutador de calor regenerativo (5) e num pré-aquecedor (6).

Desta forma, após a estabilização das condições operacionais (temperatura e pressão), a água pré-aquecida e a lama foram introduzidas no reator pelo fundo e pela lateral do mesmo, respetivamente. Após a reação, os resíduos sólidos que não sofreram gasificação foram recolhidos num tanque de resíduos (11), de forma a serem removidos da instalação. Por sua vez, o efluente gasificado que abandona o reator (4) dirigiu-se a um permutador de calor regenerativo (5) e, em seguida, a um condensador (7), de forma a promover a redução da sua temperatura. Por fim, foram instalados separadores de vapor-líquido de elevada (8) e de baixa pressão (9), que tiveram em vista promover a separação dos produtos gasosos dos líquidos.

Relativamente aos ensaios experimentais realizados por Wang et al. (2025), estes tiveram em vista a análise da influência dos parâmetros operacionais na eficiência da gasificação supercrítica. Posto isto, fizeram variar a temperatura de reação (610 - 650°C), a concentração de matéria-prima (14% em peso - 20% em peso) e a taxa de fluxo de água de pré-aquecimento (60 g/min a 100 g/min). Nestes ensaios, a alimentação contínua ocorreu durante um período de 90 minutos, durante o qual se procedeu à medição da produção de gases em 10 minutos, iniciando-a 30 minutos após o início da alimentação.

Fedyaeva et al. (2023) elaboraram também uma investigação relativa à gasificação supercrítica, recorrendo ao estrume de galinha como biomassa alimentada continuamente ao reator. O diagrama relativo à montagem experimental proposta pelos autores encontra-se representado na Figura 2.8.

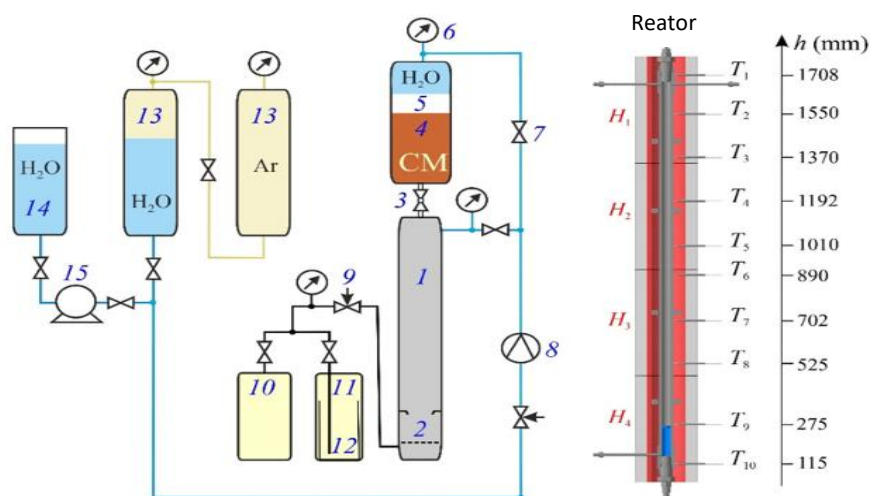


Figura 2.8. Diagrama da instalação experimental de gasificação supercrítica: (1) Reator; (2) Reservatório de cinzas; (3) Válvula de esfera; (4) Tanque de armazenamento da matéria-prima; (5) Pistão flutuante; (6) Sensor de pressão tipo diafragma; (7) Válvula de corte; (8) Caudalímetro; (9) Válvula de controle; (10) Reservatório dos produtos; (11) Reservatório de amostras do produto; (12) Gobelé de vidro resistente ao calor ; (13) Tanques de amortecimento; (14) Tanque com água destilada; (15) Bomba; T_1 - T_{10} Termopares; H_1 - H_4 Resistências para aquecimento – Adaptado de: Fedyaeva et al. (2023).

A reação de gasificação foi conduzida num reator tubular (1), com um diâmetro interno de 30 mm e um comprimento de 154 cm. O reator, assim como todos os elementos estruturais da instalação, foram fabricados em aço inoxidável. Este reator foi aquecido através de quatro resistências independentes (H_1 - H_4), sendo que a taxa de aquecimento foi monitorizada por um Controlador Proporcional Integral Derivativo (PID) e quatro termopares (T_2 , T_4 , T_7 e T_9). Adicionalmente, a temperatura do reator foi medida pelos termopares T_1 , T_3 , T_5 , T_6 , T_8 e T_{10} posicionados na parede externa do mesmo. A disposição dos termopares ao longo da altura do reator encontra-se representada na escala posicionada à direita do diagrama da instalação experimental presente na Figura 2.8. Relativamente à pressão da mistura reacional, esta foi medida por um sensor de pressão tipo diafragma (6), com uma precisão de 0,03 MPa.

O efluente foi introduzido no reator contínuo (1) através da impulsão da água presente no tanque de amortecimento (13), pela ação de uma bomba de êmbolo (15). Durante o bombeamento da água, esta atravessou um caudalímetro (8) até atingir o tanque de armazenamento da matéria-prima (4): com diâmetro interno de 40 mm e comprimento igual a 60 cm.

A alimentação do reator foi realizada pela ação de um pistão flutuante (5), através de um canal cilíndrico, com um diâmetro interno de 6 mm, e de uma válvula de esfera (3). Além disso, a secção superior lateral do reator possuiu um canal de entrada para a água, que teve como objetivo o fornecimento controlado de água ao reator apenas durante arranque do sistema, de forma a gerar a pressão necessária de operação.

Os produtos resultantes da gasificação com água supercrítica foram direcionados para os reservatórios (10) ou (11), através do canal lateral inferior do reator. O reservatório (10), com capacidade de 41,7 dm³, teve como função armazenar os produtos gasificados, enquanto o reservatório (11), com um volume de 3,1 dm³, foi destinado à recolha de amostras representativas dos produtos finais. O reservatório (11) está equipado com um gobelé de vidro resistente ao calor (12), no qual foram introduzidas as amostras recolhidas. No que diz respeito aos produtos insolúveis, estes foram depositados no reservatório de cinzas (2), localizado na zona inferior do reator. Este reservatório de cinzas (2) correspondeu a um copo cilíndrico com o fundo constituído por aço inoxidável poroso.

No que diz respeito aos ensaios experimentais, estes foram conduzidos no reator de fluxo contínuo, que operou a uma pressão de 25 MPa e com um gradiente de temperaturas ao longo do seu eixo vertical variando de 390°C na parte superior a 600°C na parte inferior. O caudal de alimentação de estrume de galinha foi variado entre 6,9 e 9,6 g/min. Adicionalmente, foram realizados ensaios experimentais com a incorporação do catalisador NaOH, na concentração de 2,4% em peso, com o objetivo de avaliar o impacto do catalisador alcalino na melhoria da eficiência do processo.

A análise dos artigos científicos permitiu concluir que, embora o *design* das instalações possa variar consoante o tipo de biomassa utilizada e os objetivos específicos de cada estudo, a sequência operacional é comum em todos os estudos. As unidades experimentais de gasificação supercrítica em regime contínuo apresentam, em geral, a seguinte sequência de etapas: alimentação, pressurização, aquecimento, reação, arrefecimento, separação e recolha dos produtos. Com base neste padrão operacional, é possível descrever a configuração típica de uma instalação de gasificação em meio supercrítico.

Geralmente, a unidade experimental é composta por um tanque de armazenamento, destinado à matéria-prima que se pretende tratar. As correntes provenientes desses reservatórios são reguladas por válvulas de corte e encaminhadas para uma bomba HPLC de elevada pressão,

responsável por bombear o fluido. Posteriormente, o fluxo é direcionado através de uma válvula anti-retorno, a qual assegura o escoamento unidirecional em direção ao reator de gasificação, que dispõe de um sistema de aquecimento controlado para manter a temperatura necessária à reação supercrítica. Imediatamente após o reator, o sistema apresenta um condensador, que tem como objetivo o arrefecimento rápido do efluente até às condições ambientais. Em seguida, em algumas investigações, é integrado um filtro, destinado à proteção dos componentes da instalação à jusante e, finalmente, a corrente de saída é direcionada para uma unidade de separação de fases, que tem como objetivo a separação dos produtos líquidos e gasosos resultantes do processo. Adicionalmente, as unidades de gasificação supercrítica incluem elementos de instrumentação e controlo de processo, tais como termopares, manómetros e caudalímetros. Além disso, estão equipadas com elementos de segurança, os quais incluem válvulas de alívio de pressão e válvulas reguladoras de contrapressão, que têm como função garantir a estabilidade do sistema.

3 Definição da Instalação Experimental

O capítulo três tem como finalidade a definição da instalação experimental de gasificação supercrítica, com base numa revisão bibliográfica de unidades de gasificação que operam em regime contínuo e sob condições supercríticas. Para tal, o subcapítulo 3.1 apresenta a unidade projetada no âmbito deste trabalho, especificando os principais componentes que integram o sistema, incluindo as respetivas funções e características técnicas. Adicionalmente, o subcapítulo 3.2 é dedicado à identificação dos componentes já disponíveis nas instalações do CIETI, bem como à solicitação de orçamentos para os componentes e acessórios em falta, cuja aquisição é necessária para a montagem da instalação.

3.1 Apresentação Geral da Instalação

Com base no estudo bibliográfico apresentado no subcapítulo 2.4 ("Estado da Arte do Projeto"), foram definidos os elementos principais a integrar na instalação, nomeadamente: uma bomba HPLC, uma válvula anti-retorno, um reator contínuo, uma unidade de condensação, um filtro de partículas conectado a um regulador de contrapressão, um sistema de separação e limpeza de gases, um medidor de caudal e um sistema de amostragem de gases.

Após a identificação individual dos componentes, procedeu-se à conceção da instalação, definindo-se o arranjo dos diversos elementos no sistema. As instalações de gasificação supercrítica podem ser desenvolvidas com duas configurações alternativas, adaptadas ao tipo de biomassa a processar. Estas configurações distinguem-se pelo sentido do escoamento do fluido, sentido ascendente ou descendente. O fluxo ascendente é aplicado no tratamento de matérias-primas com reduzido teor de cinzas ou com um conteúdo em cinzas praticamente residual. Em contrapartida, o escoamento descendente, é utilizado no processamento de matérias-primas com elevado teor de cinzas, como, por exemplo, lamas industriais. Neste caso, o escoamento descendente facilita a remoção das cinzas do sistema, devido à sua deposição natural por ação da gravidade.

No âmbito deste trabalho, foi projetada a construção de uma instalação de gasificação supercrítica para o tratamento de lamas industriais, pelo que se adotou um fluxo descendente. O Diagrama P&I da instalação encontra-se apresentado na Figura 3.1.

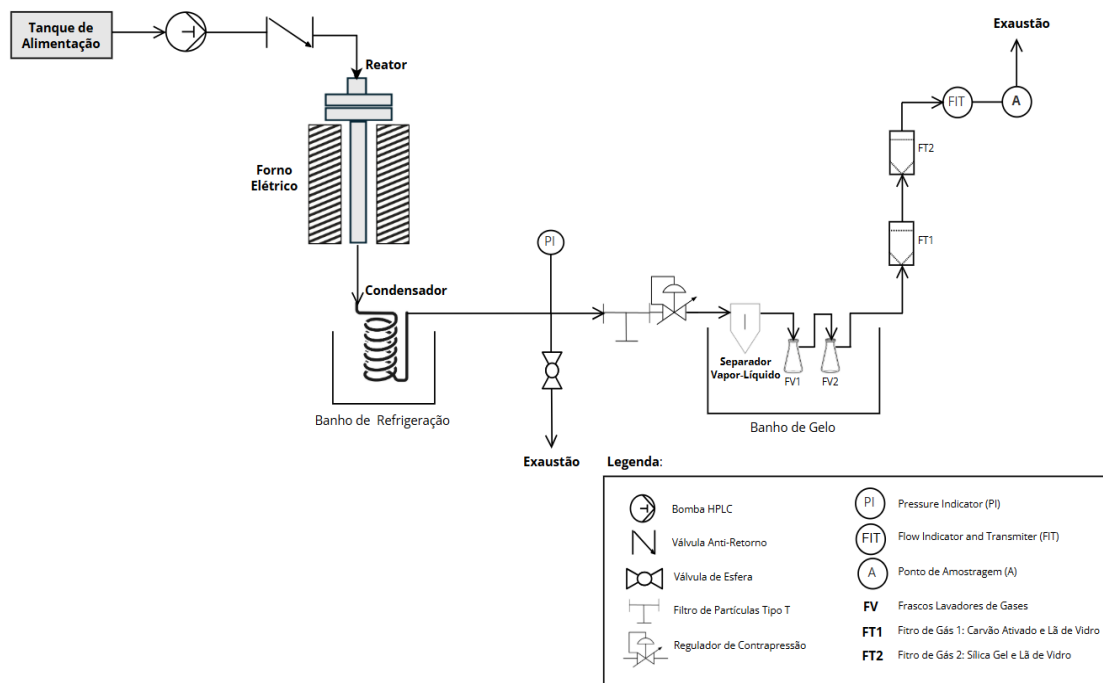


Figura 3.1. Diagrama P&I da instalação de gasificação supercrítica.

A instalação projetada é constituída por um tanque, no qual se encontra armazenada a matéria-prima em estudo, a partir do qual o fluido é encaminhado para o reator através de uma bomba HPLC. Imediatamente a seguir à bomba, encontra-se instalada uma válvula anti-retorno, responsável por assegurar o escoamento do fluido numa única direção, impulsionando-o a dirigir-se em direção ao elemento seguinte da instalação, o reator, e impedindo qualquer retorno para a linha de alimentação.

O processo de gasificação ocorre no reator contínuo, o qual é aquecido externamente por um forno elétrico de 4kW. A jusante do reator, é instalada uma unidade de condensação, cujo objetivo é arrefecer rapidamente o fluido até à temperatura ambiente. Esta unidade diz respeito a uma serpentina imersa num banho de refrigeração.

Após o condensador, a unidade experimental integra um manómetro (PI), instalado em linha com a tubagem principal, que permite a monitorização contínua da pressão no sistema.

Adicionalmente, a instalação está equipada com um filtro de partículas, instalado em linha com a tubagem principal, o qual apresenta como função a remoção de impurezas que possam danificar os equipamentos a jusante e comprometer a qualidade dos produtos obtidos.

Imediatamente após o filtro, foi incorporada uma válvula reguladora de contrapressão na instalação. Este acessório tem como função manter a pressão a montante dentro dos limites operacionais definidos, protegendo os equipamentos sensíveis do sistema. O seu funcionamento baseia-se no equilíbrio entre a pressão do fluido no sistema e a força de carga na mola interna, que é ajustada para uma pressão específica. Perante um aumento ou diminuição da pressão externa, a válvula desloca-se para abrir ou fechar o seu orifício, controlando o fluxo do fluido até que se restabeleça o valor de pressão desejado (*Swagelok*, 2025).

Posteriormente, o fluido é dirigido para um sistema constituído por um separador de fases (vapor-líquido) e dois frascos lavadores de gases (**FV**), todos imersos num banho de gelo. Neste sistema, ocorre a separação da fase gasosa da fase líquida, sendo a fase gasosa conduzida a uma unidade de purificação composta por dois filtros (**FT**). O primeiro filtro contém carvão ativado e lã de vidro, enquanto o segundo é composto por sílica gel e lã de vidro. A combinação de carvão ativado e sílica gel nesta unidade de filtragem tem como objetivo a remoção de impurezas presentes na corrente gasosa: o carvão ativado retém os compostos orgânicos e outros contaminantes, enquanto a sílica gel é responsável pela eliminação do vapor de água residual.

A jusante da unidade de purificação, a instalação está equipada com um caudalímetro (**FIT**), responsável pela medição do caudal mássico do gás. Em seguida, para posterior análise quantitativa e qualitativa do gás produzido por cromatografia gasosa, encontra-se instalado um ponto de recolha de amostras (**A**). As amostras de gás são extraídas através de uma seringa e injetadas diretamente no cromatógrafo gasoso (CG). Finalmente, os gases produzidos são encaminhados para o sistema de exaustão do laboratório.

A instalação possui ainda uma linha de alívio de pressão que pode ser usada quando é ultrapassado na linha principal o valor de pressão predefinido, acionando a válvula de esfera que permite o desvio do fluido, conforme necessário para garantir a segurança do processo. Esta válvula regula o fluxo do fluido, através de uma esfera giratória perfurada. Desta forma, ao rodar essa esfera 90° em torno do seu eixo, a válvula abre ou fecha (*Valves Online*, 2020).

No que diz respeito à rede de transporte do fluido, a tubagem principal foi selecionada em aço inoxidável que, devido à sua elevada resistência à corrosão e à oxidação, revela-se adequado

para suportar as condições operatórias do processo de gasificação supercrítica. Este tipo de tubagem suporta elevadas pressões e temperaturas, sendo por isso utilizada em sistemas de gasificação supercrítica (*Ravan Solutions, 2025*). Porém, as ligações a jusante do regulador de contrapressão foram realizadas através de tubo silicone, utilizado em zonas que operam em condições de menor temperatura e pressão.

3.1.1 Caracterização Técnica dos Elementos da Instalação

O reator contínuo utilizado para a gasificação supercrítica foi projetado pela empresa **Energest**, Engenharia E Sistemas De Energia, S.A. A representação técnica do reator foi realizada à escala 1:3 e cumpriu a norma **ISO 2553: *Welding and allied processes — Symbolic representation on drawings — Welded joints.***

O reator foi construído em Inconel 625, uma liga à base de níquel bastante aplicada na indústria química, devido à sua elevada resistência mecânica e à corrosão, além da sua capacidade de resistir a temperaturas elevadas. Este reator possui um diâmetro interno de 17,9 mm, uma altura de 520 mm e foi configurado com conexões roscadas de entrada e saída do tipo 1/4" **NPTF** (*National Pipe Thread Female*), correspondentes a roscas de padrão americano fêmea.

A Figura 3.2 apresenta o desenho técnico do reator, no qual é representada tecnicamente a região superior do mesmo, com identificação da flange, da junta de vedação e de outros elementos responsáveis pela integridade do sistema.

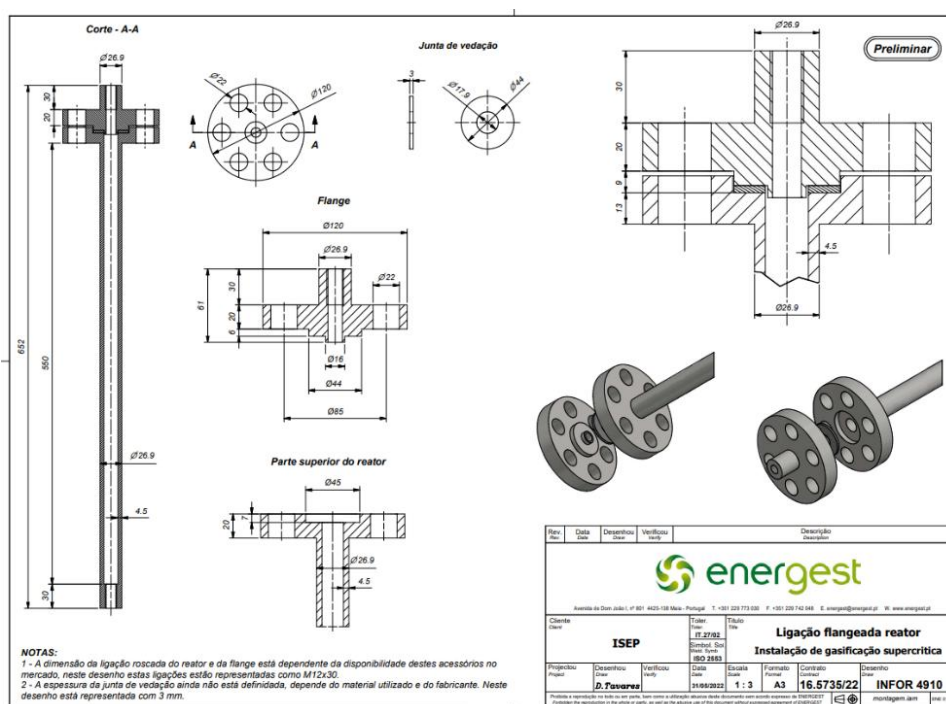


Figura 3.2. Desenho técnico do reator contínuo.

A bomba HPLC utilizada nesta instalação foi fornecida pela empresa **ECOM**, uma fornecedora global de instrumentos científicos e laboratoriais, especializada em cromatografia líquida. Trata-se de uma bomba de duplo efeito, modelo **ECP2050**, equipada com dois blocos de bombeamento conectados em paralelo. Cada bloco apresenta duas cabeças, uma de bombeamento e outra de lavagem. Essas cabeças possuem válvulas de entrada e saída, que auxiliam a manter o fluxo contínuo do líquido.

A bomba adquirida pode operar de forma isocrática, o que significa que utiliza uma única fase móvel (solvente) ou uma mistura de solventes de composição constante durante toda a operação. Porém, se for conectada à unidade *Gradient Box*, pode funcionar como uma bomba de gradiente, permitindo misturar solventes que diferem significativamente em polaridade.

A vista frontal da bomba encontra-se representada na Figura 3.3 com os seus principais componentes identificados por números.

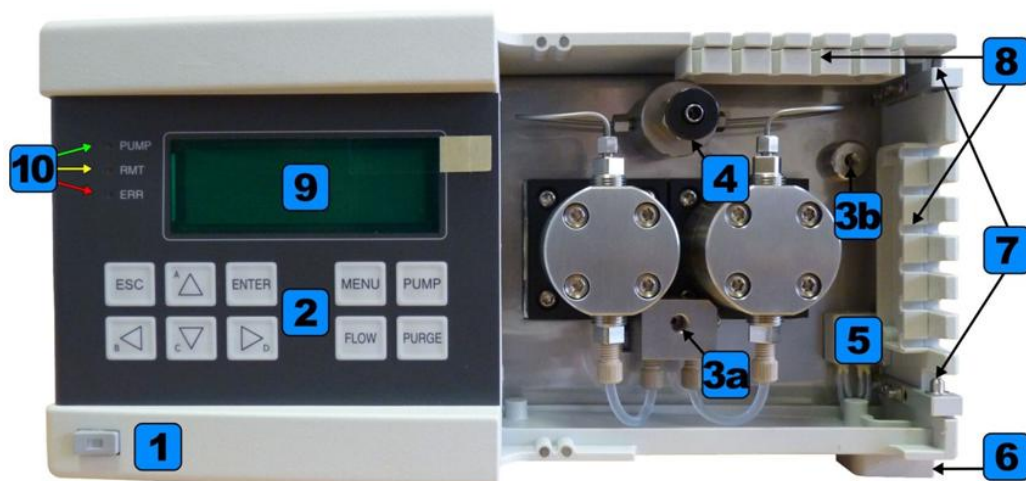


Figura 3.3. Vista frontal da bomba HPLC (ECP2050).

A descrição de cada um dos componentes identificados na Figura 3.1, encontra-se apresentada na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Descrição dos componentes presentes na bomba HPLC.

Número	Descrição
1	Interruptor
2	Teclado
3 a	Conexão para a tubulação de entrada (entrada da bomba)
3 b	Conexão para o capilar de saída (saída da bomba)
4	Válvula de lavagem/desgasificação (desvio)
5	Sensor de fugas
6	Canal de drenagem para conectar ao sistema de esgoto
7	Dobradiças da porta
8	Ranhas para passagem de tubos e capilares
9	Visor
10	LEDs: PUMP (verde) – indica o estado de funcionamento do motor da bomba; RMT (amarelo) – indica o estado de controlo remoto da unidade; ERR (vermelho) - se estiver ligado indica um erro na unidade, contudo, se piscar trata-se de um erro crítico.

Adicionalmente, na Tabela 3.2, encontram-se os valores dos parâmetros técnicos da bomba associados ao caudal, sistema de bombeamento, temperatura e pressão. Além disso, apresentam-se as dimensões, o peso e a potência da bomba, bem como a configuração da ligação do capilar de saída.

Tabela 3.2. Parâmetros técnicos da bomba HPLC.

Parâmetro	Valor
Caudal	0,1 – 50,0 ml/min
Sistema de Bombeamento	Dois pistões: 3/8" conectados em paralelo
Temperatura de Operação	5 – 40 °C
Pressão Máxima de Operação	30 MPa (4350 psi, 300 bar)
Precisão do Caudal (10 ml/min. 12MPa H2O)	± 2%
Repetibilidade do Caudal (10 ml/min. 12MPa H2O)	± 0,5%
Precisão da Medição de Pressão	± 2%
Definição do Limite de Baixa Pressão	0,0 – 29,0 MPa (0 – 4 210 psi)
Definição do Limite de Elevada Pressão	1,0 – 30,0 MPa (150 – 4350 psi)
Potência	100 – 240 V 50/60 Hz 100 VA
Dimensões	280 x 135 x 498 mm (11,02 x 5,32 x 19,61 in)
Peso	11,6 kg (25,6 lb)
Diâmetro Externo do Capilar de Saída	1/16"

O filtro de partículas da instalação foi adquirido na empresa **Swagelok**, especializada no fabrico e comercialização de componentes de ligação para sistemas de transporte de gases e fluidos. O modelo selecionado foi construído em aço inoxidável e pertence à categoria TF (*Tee-Type Filter*), isto é, trata-se de um filtro fabricado em formato de união "T", cuja principal vantagem é permitir a substituição dos elementos filtrantes sem a necessidade de remover o corpo do filtro do sistema. O filtro de partículas, com a referência **SS-4TF2-LE**, encontra-se apresentado na Figura 3.4.



Figura 3.4. Filtro de partículas tipo T (SS-4TF2-LE).

O filtro selecionado apresenta as conexões de entrada e de saída do tipo **NPTM** (*National Pipe Thread Male*) com um diâmetro externo igual a 1/4". Este filtro opera a uma temperatura máxima de 900°F (482°C) e uma temperatura mínima de -40°F (-40°C), o que possibilita, a partir desta gama de temperaturas, determinar qual a pressão de operação. As pressões de operação variam de 3 280 psig (225 bar) a 6 000 psig (413 bar), em função da temperatura de trabalho. Na instalação de gasificação supercrítica, o filtro é instalado numa zona do sistema que se encontra à temperatura ambiente. Assim, com base na informação contida no catálogo técnico, para uma gama de temperatura compreendida entre 40°F (-40°C) e 100°F (37°C), a pressão de operação corresponde a 6 000 psig (413 bar).

Relativamente ao regulador de contrapressão, este também foi adquirido na **Swagelok**, tendo por base o catálogo técnico *Pressure Regulators K Series*. Para a presente instalação, optou-se por um modelo da série KHB, equipado com um sensor de êmbolo e fabricado em aço inoxidável. O regulador de contrapressão, com a referência **KHB1W0A4J2P20000**, encontra-se apresentado na Figura 3.5.



Figura 3.5. Regulador de contrapressão (KHB1W0A4J2P20000).

É importante notar que o regulador selecionado está configurado como **NPTF** (*National Pipe Thread Female*) e apresenta um diâmetro externo igual a 1/4".

Adicionalmente, o modelo KHB apresenta uma temperatura de operação máxima correspondente a 212°F (100°C) e uma gama de controlo de pressão que varia de 0 a 500 psig (34,4 bar) até 100 a 10 000 psig (6,8 a 689 bar). Considerando as condições impostas pela gasificação supercrítica, selecionou-se, para este projeto, o regulador com uma gama de controlo de pressão de 50-6 000 psig (3,4-413 bar).

O caudal de gás produzido foi medido através de um caudalímetro da marca **Alicat**, série M, com referência **M-5SLPM**, cuja imagem encontra-se na Figura 3.6.



Figura 3.6. Caudalímetro (M-5SLPM).

Os caudalímetros da série M foram projetados para operar numa ampla gama de caudais, variando desde 0 a 0,5 **SCCM** (Standard Cubic Centimeters per Minute) até 0 a 5000 **SLPM** (Standard Litre per Minute). O caudalímetro escolhido opera numa gama de caudais compreendida entre 0 e 5 **SLPM**. Os principais parâmetros técnicos deste equipamento encontram-se apresentados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3. Parâmetros técnicos do caudalímetro.

Parâmetro	Valor
Precisão em Condições de Calibração	\pm (0,8% da leitura + 0,2% da escala total)
Repetibilidade	\pm 0,2% da escala total
Tempo de Resposta Típico	10 ms (ajustável)
Condições de Referência (STP) ^(a)	T = 25°C; P=14,696 psia
Temperatura de Operação	[-10; +60] °C
Pressão Máxima Interna	145 psig
Pressão Diferencial Instantânea Máxima permitida através do equipamento (entre a entrada e a saída)	75 PSID ^(b)
Pressão de Prova	175 psig

(a) O caudal de gás é medido em condições padrão de pressão e temperatura, designadas por STP (*Standard Temperature and Pressure*).

(b) A pressão diferencial é medida em PSID (*Pounds per Square Inch Differential*), que representa a diferença de pressão entre a entrada e a saída do equipamento.

3.2 Definição dos Acessórios e Componentes a Adquirir

No subcapítulo 3.1, “Apresentação Geral da Instalação”, foram identificados os componentes que constituem a unidade de gasificação supercrítica. Embora os equipamentos principais já estivessem disponíveis nas instalações do CIETI e em condições de serem integrados na instalação experimental, foi necessário adquirir alguns elementos em falta, essenciais ao funcionamento da unidade, nomeadamente, a válvula anti-retorno, a válvula de esfera e o manómetro. Além disso, foi também necessário adquirir a tubagem da instalação e os respetivos acessórios de ligação, responsáveis por conectar os diferentes componentes do sistema.

Posto isto, procedeu-se à solicitação de orçamentos a quatro empresas distintas. A seleção dos componentes em falta foi, no entanto, adjudicada à empresa **ForMaST**, Gestão Técnica e Manutenção de Equipamentos, Lda., cuja proposta se revelou tecnicamente e economicamente

mais vantajosa. A aquisição da tubagem, das válvulas anti-retorno e de esfera, bem como dos acessórios de ligação, totalizou o montante de 884,03€.

A escolha dos componentes iniciou-se pela definição da tubagem, tendo-se optado por um tubo em aço inoxidável SS316L sem costura (SANDVIK), com diâmetro externo de $\frac{1}{4}$ " e 12 metros de comprimento, cujas características técnicas se encontram descritas na Tabela 3.4.

Tabela 3.4. Características técnicas da tubagem da instalação.

Diâmetro Externo (mm)	Espessura da Parede (mm)	Peso (kg/m)	Pressão Máxima de Trabalho (bar)	
			EN ^(a)	ASME ^(a)
6,35	0,89	0,122	417	386

(a) A pressão máxima de trabalho é apresentada segundo duas normas distintas: EN (*European Norm*) e ASME (*American Society of Mechanical Engineers*).

É importante notar que, dos 12 metros de tubo de aço inoxidável, uma parte será utilizada na montagem da instalação, sendo o restante destinado à construção da serpentina necessária para a unidade experimental, a qual será integrada no sistema de condensação.

Tal como o reator contínuo, a serpentina foi projetada pela empresa **Energest**, Engenharia E Sistemas De Energia, S.A. A representação técnica deste elemento também foi realizada à escala 1:3 e cumpriu a norma **ISO 2553: Welding and allied processes — Symbolic representation on drawings — Welded joints**.

A Figura 3.7 apresenta o desenho técnico da serpentina, evidenciando as principais dimensões da secção helicoidal: diâmetro externo de 93 mm; diâmetro interno de 67 mm; diâmetro médio de 80 mm e comprimento livre de 126 mm. Adicionalmente, é de referir que a entrada e saída da serpentina foram configuradas com conexões do tipo $\frac{1}{4}$ " **NPT**.

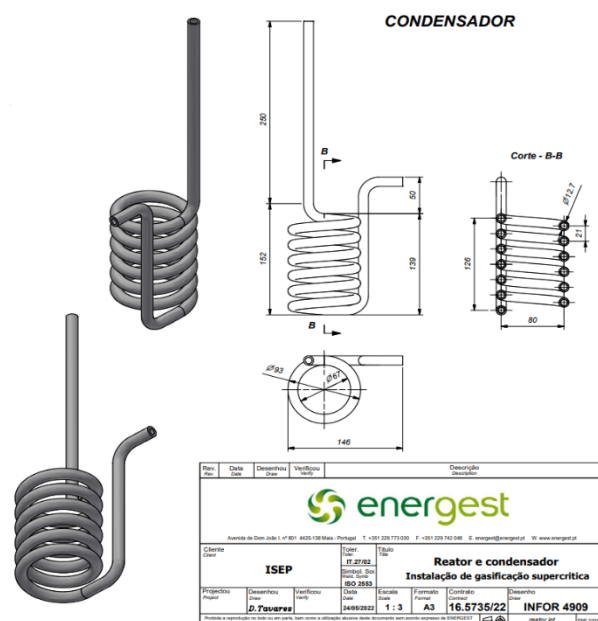


Figura 3.7. Desenho técnico da serpentina integrada no sistema de condensação.

Os restantes componentes, nomeadamente os acessórios de ligação, as válvulas anti-retorno e de esfera, bem como o manómetro, encontram-se listados na Tabela 3.5 onde se especificam as suas quantidades e as descrições técnicas correspondentes.

Tabela 3.5. Lista dos elementos adquiridos à ForMast, com indicação das quantidades e descrições técnicas.

Elemento	Quantidade (un.)	Descrição Técnica
A1	1	Acessório de duplo bicone para tubo OD $\frac{1}{4}$ " x OD $\frac{1}{16}$ "
A2	1	Válvula anti-retorno de duplo bicone para tubo OD $\frac{1}{4}$ "
A3	1	Joelho de 90° de duplo bicone para tubo OD $\frac{1}{4}$ "
A4	2	Acessório de duplo bicone para tubo OD $\frac{1}{4}$ " x $\frac{1}{4}$ " NPTM
A5	4	União de duplo bicone para tubo OD $\frac{1}{4}$ "
A6	1	Cruzeta igual de duplo bicone para tubo OD $\frac{1}{4}$ " + Acessório espiga para cravar na cruzeta com saída a $\frac{1}{4}$ " NPTF
A7	1	Manómetro com conexão vertical $\frac{1}{4}$ " NPTM
A8	1	Válvula de macho esférico extremidades de duplo bicone para cravar tubo OD $\frac{1}{4}$ "
A9	1	Acessório de duplo bicone para tubo OD $\frac{1}{4}$ " x $\frac{1}{4}$ " NPTF

Na Tabela 3.5 foram identificadas conexões do tipo **NPT** (*National Pipe Thread*), correspondentes a roscas de padrão americano que são frequentemente, utilizadas na transferência de fluidos e gases. A designação NPTM diz respeito a roscas do tipo macho (*male*), enquanto NPTF corresponde a roscas do tipo fêmea (*female*). Adicionalmente, a sigla **OD** (*Outside Diameter*) indica o diâmetro externo do tubo ou ligação.

Para uma melhor compreensão da integração dos acessórios adquiridos na instalação, apresenta-se a Figura 3.8. Esta representação foi desenvolvida, com base na Tabela 3.5, de forma a estabelecer uma relação entre a descrição técnica dos elementos e a sua configuração.

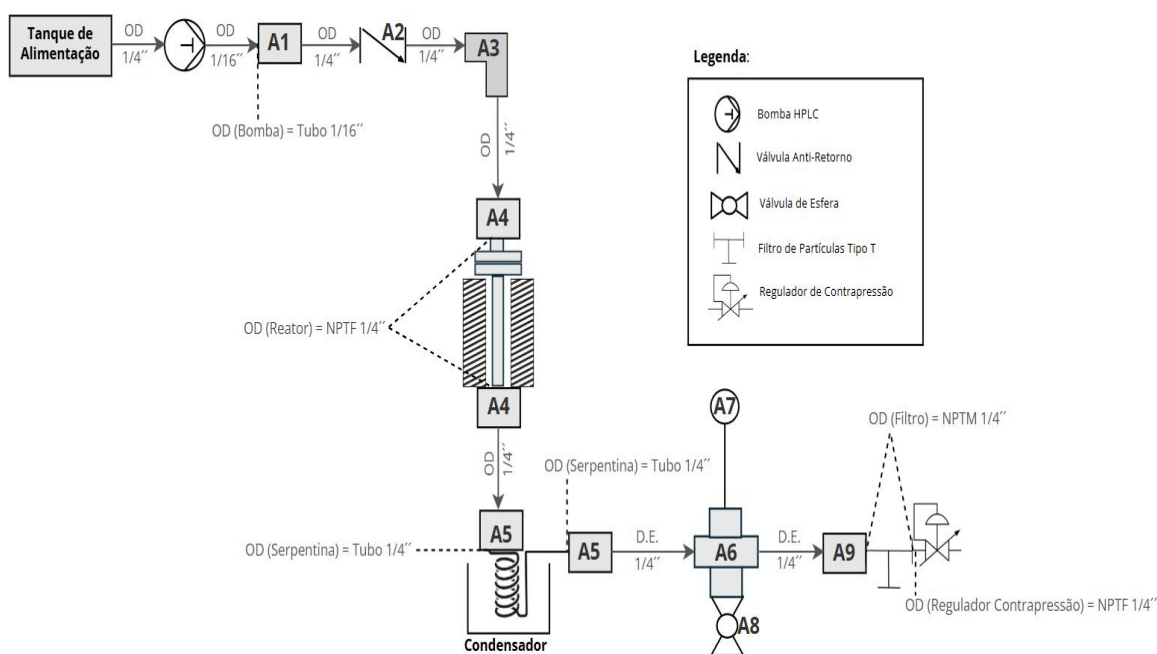


Figura 3.8. Diagrama da instalação com acessórios de ligação.

A bomba HPLC do processo apresenta um diâmetro externo de $1/16$ ". Para permitir a ligação entre a bomba e a tubagem principal com um diâmetro externo de $1/4$ ", foi necessário recorrer ao acessório **A1**, que possibilita a conversão de um tubo com diâmetro externo de $1/16$ " para um com um diâmetro externo de $1/4$ ". Em seguida, foi necessário incorporar a válvula anti-retorno no circuito, **A2**, a qual se pretende instalar em linha com a tubagem. Para isso, foi selecionada uma válvula com entrada e saída compatíveis com tubagem, ambas com ligação de $1/4$ " para tubo. Posteriormente, foi requerida a introdução de uma mudança de direção no percurso da tubagem, o que foi concretizado através da instalação de um joelho de 90°,

igualmente com entrada e saída para tubo de $1/4''$. Este componente corresponde ao acessório **A3**.

De seguida, procedeu-se à integração do reator na unidade experimental. Sabendo que tanto a entrada como a saída do reator correspondem a ligações $1/4''$ NPTF, foi necessário adaptar a ligação do reator à tubagem através do acessório **A4**, um conector macho. Este permite a transição de uma conexão $1/4''$ de tubo para $1/4''$ NPTM, permitindo a ligação direta à rosca fêmea do reator. Na saída do reator, devido à mesma configuração ($1/4''$ NPTF) recorreu-se ao mesmo acessório **A4**.

Na fase seguinte, procedeu-se à integração do condensador no sistema, representado por uma serpentina. Como tanto a tubagem como a serpentina apresentam um diâmetro externo de $1/4''$, foi necessário recorrer ao acessório **A5**, uma união de duplo bicone, responsável por ligar a tubagem à serpentina. Este acessório foi instalado em ambas as extremidades do condensador, à entrada e à saída.

A jusante ao condensador, pretendeu-se instalar um manómetro e uma válvula de esfera, dispostos respetivamente em linha e perpendicularmente em relação à tubagem. O manómetro selecionado (**A7**) possui uma conexão vertical de $1/4''$ NPTM. A válvula de esfera escolhida (**A8**) apresenta as suas extremidades com conexões do tipo $1/4''$ com ligação para tubo. Para permitir a instalação destes dois acessórios na tubagem, recorreu-se ao acessório **A6**, uma cruzeta de duplo bicone. Esta cruzeta apresenta quatro conexões com diâmetro externo de $1/4''$, das quais duas são utilizadas para a ligação à tubagem principal e uma terceira para a ligação à válvula de esfera. A quarta conexão está equipada com um acessório espiga cravado, com saída de $1/4''$ NPTF, permitindo a ligação ao manómetro.

Posteriormente, a unidade experimental integra um filtro de partículas, o qual se pretende instalar em linha com a tubagem principal. Como este componente possui uma entrada com conexão NPTM e diâmetro externo de $1/4''$, foi necessário recorrer ao acessório **A9**, que permite, numa das suas extremidades, a ligação direta à tubagem e, na outra, extremidade, a ligação ao filtro, através de uma conexão $1/4''$ NPTF. Imediatamente após o filtro, foi incorporada uma válvula reguladora de contrapressão na instalação, que, por apresentar uma configuração do tipo $1/4''$ NPTF, pode ser ligada diretamente à saída do filtro de partículas, a qual possui uma configuração $1/4''$ NPTM.

A partir do regulador de contrapressão, a instalação não foi representada no diagrama da Figura 3.8, uma vez que, a jusante deste elemento, não foram adquiridos mais acessórios, sendo as ligações efetuadas através de tubos de silicone.

Após a recepção dos elementos listados na Tabela 3.5 e apresentados na Figura 3.8, foi possível proceder-se à montagem da instalação experimental. A Figura 3.9 representa a unidade experimental de gasificação supercrítica proposta no âmbito deste projeto.



Figura 3.9. Montagem da instalação experimental de gasificação supercrítica.

Além dos elementos presentes na instalação experimental apresentada na Figura 3.9, foi instalado um componente adicional para a introdução de um termopar no sistema, ligado a um sistema de aquisição de dados, com o objetivo de monitorizar a temperatura no interior do reator. Os termopares disponíveis no CIETI possuem uma conexão de $\frac{1}{8}$ " NPTM. Para permitir a sua instalação, recorreu-se a um tê com três saídas: uma com rosca $\frac{1}{8}$ " NPTF, destinada à ligação direta ao termopar; uma segunda com conexão $\frac{1}{4}$ " NPTM, para ligação à entrada do reator; e uma terceira com extremidade para tubo de $\frac{1}{4}$ " , permitindo a ligação à tubagem principal da instalação.

Este termopar será instalado antes da realização de qualquer ensaio experimental, com o intuito de efetuar uma calibração térmica, ou seja, determinar o tempo necessário para que o interior do reator atinja as condições supercríticas. Após esta calibração, o termopar será removido de forma definitiva, não estando presente durante a realização dos ensaios, evitando desta forma o desgaste deste sensor pouco resistente às condições de gasificação supercrítica.

No que diz respeito à caracterização técnica dos componentes adquiridos para a instalação, o manómetro, identificado como **A7** na Figura 3.8, é fabricado em aço inoxidável pela empresa **WIKA**. Possui uma escala de medição de 0 a 400 bar, um diâmetro nominal DN50 e utiliza glicerina como líquido de amortecimento.

A válvula anti-retorno, identificada como **A2** na Figura 3.8, é fabricada em aço inoxidável, sendo o seu anel de vedação constituído por fluorocarbono FKM, um polímero sintético fluorado. Esta válvula, da marca **Swagelok**, apresenta uma pressão de abertura de 1/3 psi (aproximadamente 0,03 bar ou 0,003 MPa). A imagem deste elemento encontra-se representada na Figura 3.10.



Figura 3.10. Válvula anti-retorno (Swagelok).

Relativamente à válvula de esfera selecionada, identificada como **A8** na Figura 3.8, esta também é da marca **Swagelok** e foi construída em aço inoxidável. Opera a uma temperatura máxima de 250°F (121°C) e uma temperatura mínima de 0°F (-17°C), suportando uma pressão máxima de operação igual a 6 000 psig (413 bar). A válvula de esfera escolhida encontra-se representada na Figura 3.11.



Figura 3.11. Válvula de esfera (Swagelok).

4 Procedimentos de Operação

O presente capítulo descreve detalhadamente os procedimentos definidos para a operação dos equipamentos de medição incorporados na instalação experimental. Nos subcapítulos 4.1, 4.2 e 4.3 serão apresentados os protocolos que garantem a correta utilização do caudalímetro, da unidade de monitorização de temperatura e do cromatógrafo gasoso, respetivamente.

4.1 Procedimento de Operação do Caudalímetro

O procedimento de operação do caudalímetro será apresentado em duas partes complementares. A primeira parte foca-se no funcionamento do próprio caudalímetro, descrevendo o seu processo de configuração. A segunda parte diz respeito ao *software* instalado no computador portátil, designado por *Flow Vision* e responsável pela aquisição e armazenamento dos dados gerados no caudalímetro. Na Figura 4.1 encontra-se uma fotografia apresentada do caudalímetro e do computador portátil.

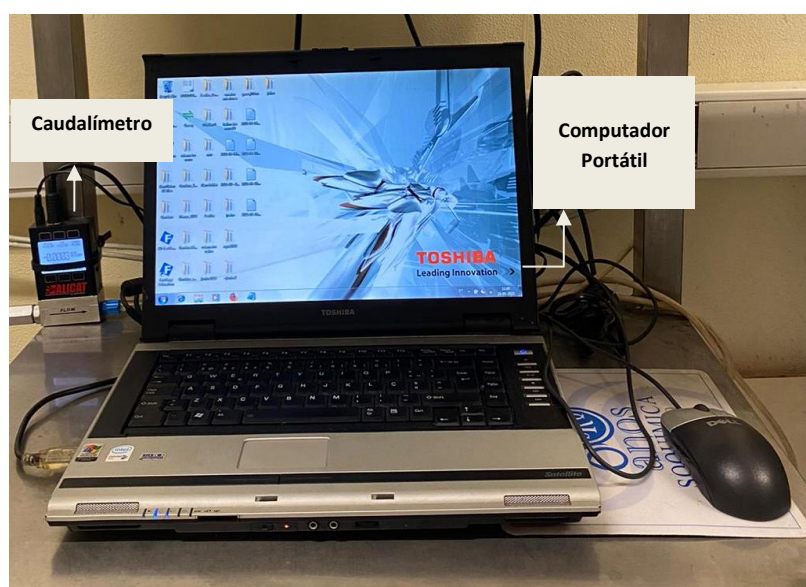


Figura 4.1. Caudalímetro e o seu sistema de aquisição de dados.

A descrição detalhada do procedimento de operação do caudalímetro, incluindo a sua configuração e definição dos parâmetros essenciais para o ensaio, encontra-se apresentada nas etapas seguintes:

1. Conectar o cabo de alimentação ao caudalímetro.
2. Conectar o cabo de transferência de dados.
3. Realizar a configuração do caudalímetro:
 - 3.1. Pressionar o botão **Menu**;
 - 3.2. Clicar em **Setup**;
 - 3.3. Selecionar a opção **Active Gas** e clicar em **Select**;
 - 3.4. Utilizar os botões **Up/Down** para procurar a opção **Composer Mixes** e selecioná-la, clicando em **Select**;
Nota: Verificar no **Create Mix**: quantos espaços livres (*free*) apresenta disponíveis e caso necessário eliminar alguns existentes, selecionando o nome do ensaio que se pretende eliminar com o botão **Info** e, em seguida, carregar em **Delete Mix** e, por fim, em **Select**.
 - 3.5. Localizar a opção **Create Mix** e pressionar em **Set**;
 - 3.6. Definição do nome do ensaio:
 - 3.6.1. Começar por procurar a opção **Short Name** e confirmar clicando em **Select**;
 - 3.6.2. Utilizar os botões **Up/Down** para selecionar os caracteres (letras e números) desejados. Após a escolha do primeiro carácter, pressionar **Select Letter** para confirmar e avançar para o carácter seguinte;
 - 3.6.3. Repetir a etapa anterior (3.6.2) para inserir todos os caracteres do nome do ensaio;
 - 3.6.4. Após concluir a inserção do nome do ensaio, validar a sua entrada, pressionando em **Set**.
 - 3.7. Seleção dos gases e respetivas percentagens:
 - 3.7.1. Selecionar a opção **Add Gas To Mix** e clicar em **Select** (é importante notar que podem ser adicionados no máximo 5 gases distintos);
 - 3.7.2. Selecionar a opção **Standard** e pressionar **Select**;
 - 3.7.3. Escolher os compostos, um de cada vez. Iniciar com **CH₄ Methane** e clicar em **Set**;
 - 3.7.4. Utilizar os botões **Up/Down** para selecionar os dígitos correspondentes à percentagem do composto. Após a escolha do primeiro dígito, pressionar **Select Digit** para confirmar e avançar para o seguinte;

- 3.7.5. Repetir a etapa anterior (3.7.4) para inserir todos os dígitos da percentagem desejada;
 - 3.7.6. Após concluir a inserção da percentagem do composto, validar a sua entrada, pressionando em **Set**;
 - 3.7.7. Repetir os passos anteriores associados ao tópico 3.7 (3.7.1 a 3.7.6) para adicionar os diferentes gases: CO, CO₂, H₂ e C₂H₄;
 - 3.7.8. Após verificar que a soma das percentagens dos gases é igual a 100%, seleccionar a opção **Save Mix** e confirmar clicando em **Select**.
- 3.8. Utilizar os botões **Up/Down** para seleccionar o nome do ensaio criado e pressionar **Set** para seleccioná-lo.
- 3.9. Para regressar ao ecrã principal, pressionar o botão **Main**.

Em seguida, segue-se a descrição detalhada do procedimento de operação a adotar no *software Flow Vision* instalado no computador portátil e utilizado para a recolha dos dados gerados no caudalímetro.

1. Ligar o computador portátil.
2. Abrir o software *Flow Vision* no portátil.
3. Configuração do ficheiro de registo (*Log*):
 - 3.1. Na janela **Log** é possível adicionar um novo ficheiro ou modificar um já existente;
 - 3.2. Por simplicidade, recomenda-se geralmente utilizar a opção **Modify**. Para isso, seleccionar o ficheiro existente clicando em **Modify**; e em seguida, preencher os campos **Log Name** e **File Name**, alterando o nome do ficheiro. Estes dois campos devem ser preenchidos com o mesmo nome, por exemplo, a data de realização do ensaio: 11-06-2025;
 - 3.3. Confirmar se, no campo **Log Type**, está seleccionado o formato *Text File (.txt)*;
 - 3.4. Verificar se, no campo **Path**, o ficheiro está guardado no *desktop* com o seguinte caminho: S:\Users\Root\Desktop;
 - 3.5. No campo **Device**, seleccionar o nome do caudalímetro: **M-5SLPM-D**;
 - 3.6. Verificar se, no campo **Split Files**, está seleccionada a opção **Do not split**;
 - 3.7. Confirmar se, no campo **Start and Stop**, está seleccionada a opção **Manual**;
 - 3.8. Clicar em **Save** para guardar as alterações efetuadas.
4. Criar o gráfico para visualizar no ecrã em tempo real durante o ensaio:
 - 4.1. Na janela **Charts** é possível adicionar um novo ficheiro ou modificar um já existente;

- 4.2. Selecionar o ficheiro existente clicando (1x) e em seguida clicar em **Modify**. No campo **Title**, introduzir o mesmo nome definido anteriormente no campo **Log Name** (ex: 11-06-2025);
- 4.3. No campo **Device**, selecionar o nome do caudalímetro: **M-5SLPM-D**;
- 4.4. No campo **Parameter**, selecionar a opção **Mass Flow**;
- 4.5. Clicar em **Add Series** para adicionar a série de dados ao gráfico;
- 4.6. Clicar em **Save Changes** para guardar as alterações efetuadas;
- 4.7. Para iniciar a gravação dos dados, dar dois cliques (2x) no ficheiro **Logs**, criado no item 3.2, e dois cliques (2x) no ficheiro **Charts**, criado no item 4.2;
Nota: Para confirmar o início da gravação dos dados, após o duplo clique no ficheiro *Logs* deve aparecer (**logging**).
5. Para parar a gravação dos dados, dar dois cliques no ficheiro **Logs** e fechar a janela do gráfico.
6. Encerrar o *software* e transferir o ficheiro de dados guardado no ambiente de trabalho (*desktop*), em formato TXT, para uma *pen drive*.
7. Com os dados obtidos, criar um gráfico e, a partir dele, calcular média do caudal de gás produzido.
8. Por fim, desligar o computador e o cabo de alimentação do caudalímetro.

4.2 Procedimento de Operação da Unidade de Monitorização de Temperatura

A unidade de medição de temperatura encontra-se apresentada na Figura 4.2 e inclui o computador, a fonte de alimentação, o módulo recetor de sinais e o termopar.

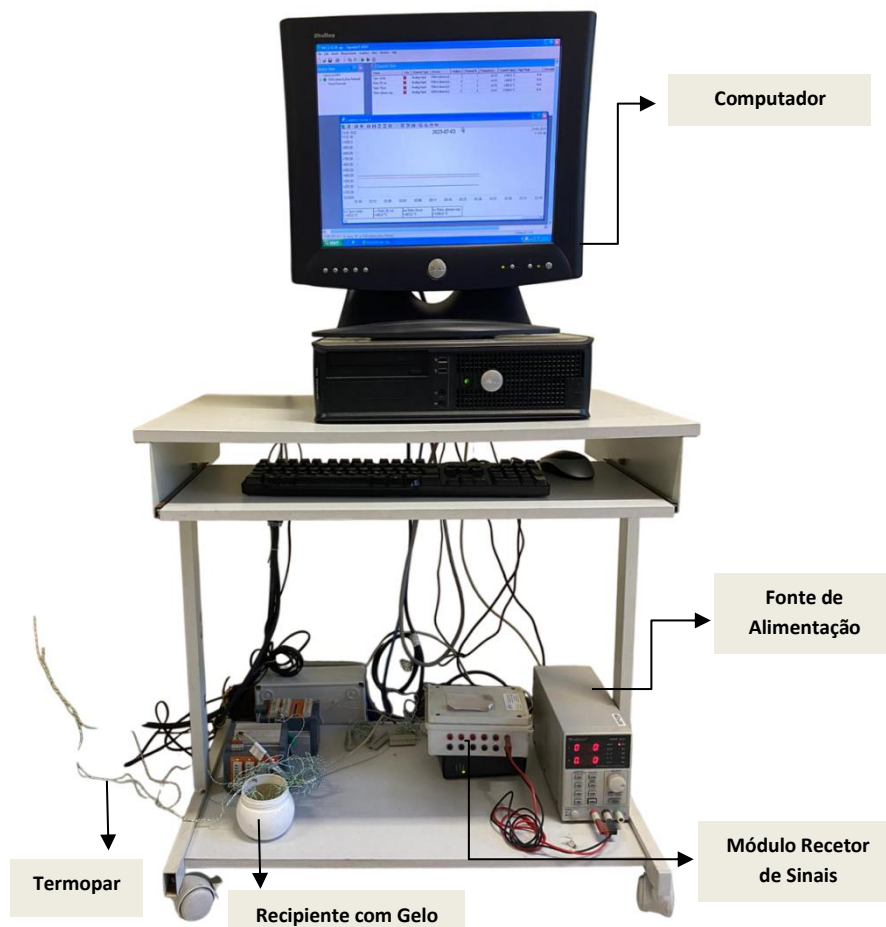


Figura 4.2. Unidade de monitorização de temperatura.

O procedimento de operação inclui preparar uma referência térmica, configurar o *software* de aquisição de dados e realizar a gravação e extração dos dados obtidos de forma adequada.

Em seguida, seguem-se as etapas detalhadas para a operação da unidade de monitorização da temperatura, utilizando o *software Sigma Soft 600*.

1. Ligar o computador e a fonte de alimentação.
2. No computador abrir o *software Sigma Soft 6000*.
3. Seleccionar **Valgligor** e clicar em **Open Configuration**.
4. Clicar em **Yes** para iniciar o **Bus-Scan**.
5. Aguardar até que os canais apareçam na janela **Channel View**.
6. Para efetuar a compensação de junta fria do termopar:
 - 6.1. Preparar um recipiente com gelo para garantir que é atingida a temperatura de referência (0°C);

6.2. Colocar a junta fria, o ponto onde os fios do termopar são conectados aos condutores de cobre, em contacto direto com o recipiente com gelo, assegurando a temperatura de 0°C.

Nota: A referência térmica de 0°C permite que o instrumento de medição receba um sinal preciso, evitando erros causados por variações de temperatura na junta fria.

7. Para iniciar a gravação, clicar no botão **Start Logging** (ícone verde).
 8. Dar um nome ao ficheiro e clicar em **OK**.
 9. Para parar a gravação, clicar em **Stop Logging** (ícone quadrado vermelho).
 10. Para extrair os dados, clicar em **Measurement** e, de seguida, em **Retrieve Manual Log**.
 11. Em **Choose Time Period**, escolher o último ficheiro registado.
 12. Na opção **Action**, seleccionar **Archive Extraction** e clicar em **OK**.
 13. Em **Storage File**, clicar em **Browse**.
 14. Clicar na opção **Desktop** e escrever um nome para o ficheiro e clicar em **Save** para guardar.
 15. Clicar em **Perform Archive Extraction**.
- Nota:** Nunca fechar a janela *Graphics Group 1*; fechar somente a janela principal *Valgligor*.
16. Transferir o ficheiro de dados guardado no ambiente de trabalho (*desktop*), em formato TXT, para uma *pen drive*.
 17. Desligar o computador e a fonte de alimentação.
 18. Retirar o gelo do recipiente.

4.3 Procedimento de Operação do Cromatógrafo Gasoso

O cromatógrafo gasoso disponível nas instalações do CIETI é da marca **Dani**, modelo 1000 DPC, equipado com um detetor de condutividade térmica (OPT 266) e um injetor (OPT 333) apropriado para colunas 60/80 Carboxen 1000. O equipamento utiliza Árgon como gás de arraste.

Adicionalmente, o cromatógrafo gasoso está equipado com um computador, no qual se encontra instalado o *software Clarity Lite*, o qual permite a análise quantitativa e qualitativa do gás em estudo.

Em seguida, seguem-se as etapas detalhadas para a operação do cromatógrafo gasoso (CG), utilizando o *software Clarity Lite*.

1. Ligar o cromatógrafo gasoso.
2. Abrir a garrafa de Árgon 5.0, localizada no exterior na casa de gás (porta 10), cuja chave se encontra na primeira gaveta da bancada onde se encontra o cromatógrafo.
3. Abrir a válvula localizada na parede do laboratório no sentido anti-horário e verificar se a pressão na linha atinge o valor de 5 bar.
4. Ligar o cromatógrafo no botão localizado na traseira do equipamento do lado direito.
 - 4.1. Aguardar até pedir para pressionar a tecla **Enter** no cromatógrafo para validar os parâmetros antes de iniciar a operação.
5. Ligar o computador na torre
 - 5.1. Abrir o programa **Clarity Lite** e fazer **Login** com o usuário **Administrator**. Em seguida, clicar em **Ok**;

Nota: Na Figura 4.3 encontra-se representada a janela do *software Clarity Lite: Method Default 1*.

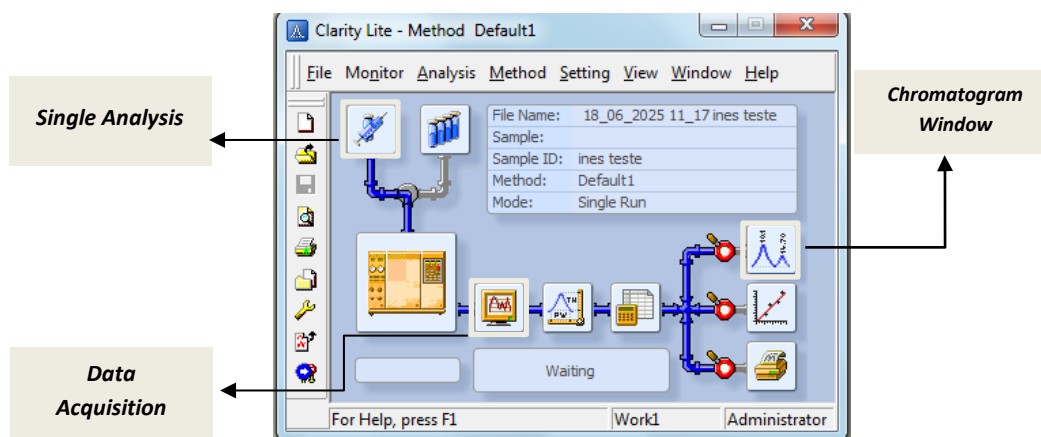


Figura 4.3. Janela do software Clarity Lite: Method Default 1.

5.2. Pressionar a opção **Data Acquisition** (ícone de um monitor; ver figura 4.3).

6. Selecionar o método desejado no CG:

Nota: Existem três métodos distintos:

Método 1: **Pirólise**, com a duração de cerca de 35 minutos;

Método 2: **Arrefecimento dos componentes do CG** (só utilizado quando se desliga o CG);

Método 3: **Gasificação**, com a duração de cerca de 40 minutos.

6.1. Para selecionar o método no CG, pressionar a tecla **Method** e, em seguida, utilizar o teclado para digitar 1, 2 ou 3, conforme o método desejado. Depois, pressionar a tecla **Enter** e, por fim, **Clear** para retornar à tela anterior.

6.2. Esperar que as temperaturas estabilizem até aos seguintes valores:

Temperatura do forno: **TEMP** (34°C);

Temperatura do injetor: **INJ TEMP** (100°C);

Temperatura do detetor: **DET TEMP** (100°C).

Nota: Para monitorizar e consultar as temperaturas clicar em *Inj Temp* e *Det Temp*. Quando as temperaturas atingirem os valores desejados, passar ao próximo passo.

7. Ligar o detetor:

7.1. No CG pressionar a tecla **Extra FNCT**;

7.2. Dentro da configuração **Extra FNCT**, seleccionar a opção **TCD a Enable** com as setas do CG e pressionar **Enter**;

7.3. Recorrer às setas para seleccionar **Yes**, em seguida, pressionar a tecla **Enter** e, por fim, **Clear** para retornar à tela anterior.

8. Pressionar o botão **Signal** no CG:

8.1. Seleccionar a opção **Det a Voltage**, recorrendo às setas do CG;

8.2. Com o teclado do CG, inserir o número **2** e pressionar **Enter**. Esperar que a linha de base no computador estabilize durante 1 minuto;

8.3. Com o teclado do CG, inserir o número **4** e pressionar **Enter**. Esperar que a linha de base no computador estabilize durante 1 minuto;

8.4. Com o teclado do CG, inserir o número **5** e pressionar **Enter**. Esperar que a linha de base no computador estabilize durante 1 minuto e carregar em **Clear**;

8.5. Carregar em **Signal**, surgirá a opção **Det a Base Line**. Em seguida, inserir o número **10**, com o teclado do CG, e pressionar **Enter**. Por fim, clicar em **Clear** para retornar à tela anterior.

9. Análise do Gás:

Nota: Sempre que o equipamento for ligado, é necessário realizar um ensaio com um branco para limpar a coluna. Nesse ensaio, o forno irá atingir 220°C, eliminando quaisquer resíduos dos ensaios anteriores.

9.1. No computador, seleccionar a janela menor do programa, designada por **Clarity Lite – Method Default 1**.

9.2. Ensaio em branco:

9.2.1. Na janela **Clarity Lite – Method Default 1**, apresentada na Figura 4.3, pressionar a opção **Single Analysis** (ícone de uma seringa) e introduzir um nome para amostra no campo **Sample ID** (exemplo: branco). Em seguida, clicar em **Ok**;



9.2.2. Regressar ao CG e pressionar **Signal** e na opção **Det a Base Line**, em seguida, inserir o número **10**, pressionar o botão **Enter** e, finalmente, carregar em **Start**.


9.3. Ensaio com a amostra de gás:


- 9.3.1. Na janela **Clarity Lite – Method Default 1**, pressionar a opção **Single Analysis** (ícone de uma seringa) e introduzir um nome para o ensaio no campo **Sample ID**. Em seguida, clicar em **Ok**;
- 9.3.2. Regressar ao CG pressionar **Signal** e selecionar a opção **Det a Base Line**, em seguida, inserir o número **10** e pressionar o botão **Enter**;
- 9.3.3. Recolher a amostra com a seringa e ajustar o volume a ser injetado. Geralmente, são injetados 0,5 mL de gás. Posteriormente, seguir a sequência de passos seguintes:
 - A. Inserir a seringa no interior do CG;
 - B. Pressionar o botão verde da seringa;
 - C. Injetar a amostra de forma contínua;
 - D. Pressionar o botão vermelho da seringa;
 - E. Pressionar **Start** no CG;
 - F. Remover a seringa do CG.

Nota: Para injetar uma nova amostra, é necessário aguardar o tempo de execução de cada método. No final do processo, a temperatura do forno irá diminuir até aos 34°C e, nesse momento, irá surgir no ecrã a opção **Ready**. Esperar cerca de 3 minutos para injetar uma nova amostra, e repetir todos os passos englobados no subtópico 9.3 “Ensaio com a amostra de gás”.

10. Análise dos resultados do computador:

- 10.1. Clicar na opção **Chromatogram Window** (ícone dos picos), conforme indicado na Figura 4.3;
- 10.2. Clicar em **Open Chromatogram** (Ctrl+O);
- 10.3. Selecionar a amostra que se pretende analisar e clicar em **Ok** para abrir;
- 10.4. Pressionar o ícone **Lock**  para eliminar a integração automática, em seguida, clicar no início e no fim da linha de base do cromatograma;
- 10.5. Utilizar o botão esquerdo do rato para ampliar (*zoom*) o pico de interesse;
- 10.6. Clicar no ícone **Add Positive**  para integrar manualmente o pico. Para isso, selecionar o início e o fim do pico de interesse com o cursor do rato. Após a seleção, a área do pico será apresentada na tabela abaixo do cromatograma, na coluna (Area [mV.s]);

10.7. Se necessário, clicar em **Start**  para ajustar manualmente o ponto inicial do pico;

10.8. Se necessário, clicar em **End**  para ajustar manualmente o ponto final do pico;

10.9. Ao terminar a integração manual dos picos, carregar no ícone **Save Chromatogram** (Ctrl+S) para salvar as alterações efetuadas.

10.10. Clicar no ícone **Close Chromatogram** (Ctrl+W) para fechar o cromatograma atual e iniciar um novo.

Nota: O tempo de retenção, em minutos, de cada gás detetado no cromatógrafo apresenta-se na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Tempo de retenção, em minutos, de cada gás detetado no CG.

Componente	Tempo de Retenção (min)
Hidrogénio (H ₂)	1,5
Oxigénio (O ₂)	4,4
Nitrogénio (N ₂)	4,6
Monóxido de Carbono (CO)	6,1
Metano (CH ₄)	13,2
Dióxido de Carbono (CO ₂)	19,6
Etileno (C ₂ H ₄)	30,5
Etano (C ₂ H ₆)	35,9

11. Desligar o CG:

11.1. Pressionar o botão **Signal** no CG:

11.1.1. Selecionar a opção **Det a Voltage**, recorrendo às setas do CG;

11.1.2. Com o teclado do CG, inserir o número **4** e pressionar **Enter**. Esperar que a linha de base no computador estabilize durante 1 minuto;

11.1.3. Com o teclado do CG, inserir o número **2** e pressionar **Enter**. Esperar que a linha de base no computador estabilize durante 1 minuto;

11.1.4. Com o teclado do CG, inserir o número **0** e pressionar **Enter**. Esperar que a linha de base no computador estabilize durante 1 minuto;

12. Desligar o detetor:

12.1. No CG pressionar a tecla **Extra FNCT**;

- 12.2. Dentro da configuração **Extra FNCT**, selecionar a opção **TCD a Enable** com as setas do CG e carregar em **Enter**;
- 12.3. Recorrer às setas para selecionar **No**, em seguida, pressionar a tecla **Enter** e, por fim, **Clear** para retornar à tela anterior.
- 12.4. Clicar no botão **Method**, digitar o número **2**, utilizando o teclado do CG, e pressionar a tecla **Enter**.
- 12.5. Esperar 30 minutos e clicar em **Det Temp** no CG para consultar a temperatura. Quando a temperatura atingir cerca de 70°C, passar ao passo seguinte;
- 12.6. Pressionar a tecla **Extra FNCT** e, com as setas do CG, escolher a opção **Shut Down**. Novamente com o auxílio das setas, selecionar a opção **Yes** e, em seguida, carregar no botão **Enter**;
13. Fechar o *software* e desligar o computador na opção **Sleep**.
14. Desligar o CG na traseira do equipamento.
15. Fechar a válvula localizada na parede do laboratório e a garrafa de Árgon 5.0, localizada no exterior na casa de gás (porta 10).

5 Conclusões

O presente trabalho cumpriu o seu principal objetivo, a definição de uma instalação de gasificação supercrítica, projetada para operar em regime contínuo no tratamento de lamas industriais. A configuração de fluxo descendente foi fundamentada na necessidade de processar resíduos com elevado teor em cinzas, como é o caso da maioria dos resíduos industriais.

Através de uma revisão bibliográfica relativa a unidades experimentais de gasificação supercrítica com reatores contínuos, foram identificados os componentes principais a integrar na instalação. Com base nesse estudo, elaborou-se o diagrama P&I da instalação, seguido do levantamento dos componentes já disponíveis nas instalações do CIETI e da seleção dos que necessitavam de aquisição. A empresa ForMaST foi a escolhida para o fornecimento dos componentes em falta, com uma proposta tecnicamente e economicamente vantajosa, no valor de 884,03€.

Para além dos componentes estruturais da instalação, foram também integrados na instalação equipamentos de instrumentação e controlo. Entre estes incluem-se o caudalímetro e o termopar, destinados à medição do caudal e da temperatura, respetivamente. Adicionalmente, foi incorporado na instalação um ponto de amostragem para a recolha de amostras do gás produzido, permitindo a sua análise quantitativa e qualitativa por cromatografia gasosa. Para assegurar a correta utilização destes equipamentos por parte dos futuros utilizadores, foram definidos detalhadamente os respetivos procedimentos de operação.

Posto isto, após a devida montagem da instalação concluiu-se que se encontram reunidas as condições técnicas necessárias para o arranque experimental da instalação. Como proposta de trabalho futuro, propõe-se a avaliação da viabilidade técnica do processo de gasificação supercrítica aplicado a lamas industriais, bem como a análise do seu potencial para a produção de um gás com elevado teor em hidrogénio (H_2), contribuindo para a valorização energética destes resíduos.

Em suma, este projeto revelou-se uma experiência enriquecedora para o desenvolvimento profissional na área de Engenharia Química, pois forneceu a oportunidade de aprofundar conhecimentos relativos à seleção de componentes e acessórios, os quais devem atender de forma rigorosa às especificações técnicas e condições de operação, essenciais para a definição e o projeto de instalações experimentais.

Referências

Adar, E., Ince, M. & Bilgili, M.S. (2020). *Supercritical water gasification of sewage sludge by continuous flow tubular reactor: A pilot scale study*. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 391, p. 123499. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123499>

Almeida, A., Pilão, R., Ribeiro, A., Ramalho, E. & Pinho, C. (2020). *Co-Gasification of Crude Glycerol/Animal Fat Mixtures*. *Energies*, vol. 13, no.7, p.1699. <https://doi.org/10.3390/en13071699>

Antal, M.J., Allen, S.G., Schulman, D., Xu, X., & Divilio, R.J. (2000). *Biomass gasification in supercritical water*. *Industrial Engineering Chemistry*, vol. 39, no.11, pp. 4040–4053. <https://doi.org/10.1021/ie0003436>

Basu, P. (2010). *Biomass Gasification & Pyrolysis: Practical Design and Theory*. Elsevier, The Boulevard. Kidlington, Oxford, 2010.

Casademont, P., Cardozo-Filho, L., Meurer, E., Sánchez-Oneto, J. & Portela, J. R. (2018). *Gasification of olive oil mill waste by supercritical water in a continuous reactor*. *Journal of Supercritical Fluids*, vol. 142, pp. 10–21. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2018.06.001>

Ciuffi, B., Chiamonti, D., Rizzo, A. M., Frediani, M., & Rosi, L. (2020). *A Critical Review of SCWG in the Context of Available Gasification Technologies for Plastic Waste*. *Applied Sciences*, vol.10, no.18, p.6307. <https://doi.org/10.3390/app10186307>

Dias, I.M., Mourão, L.C., De Souza, G.B.M., Abelleira-Pereira, J.M., Dos Santos-Junior, J.M., De Freitas, A.C.D, Cardozo-Filho, L., Alonso, C.G. & Guirardello, R. (2023). *Treatment of Antihypertensive and Cardiovascular Drugs in Supercritical Water: An Experimental and Modeled Approach*. *Water*, vol.16, pp.125–125. <https://doi.org/10.3390/w16010125>

Fedyaeva, O.N., Morozov, S.V., & Vostrikov, A.A. (2023). *Supercritical water gasification of chicken manure continuously supplied into the reactor*. *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 200, p. 105998. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2023.105998>

GreenTec Energy (2024). *Advantages And Disadvantages Of Anaerobic Wastewater Treatment*. <https://gte.sg/waste-water-management/advantages-and-disadvantages-of-anaerobic-wastewater-treatment/>, URL acedido a 26-02-2025

Guo, L., Lu, Y., Zhang, X., Ji, C., Guan, Y., & Pei, A. (2007). *Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water: A systematic experimental and analytical study*. *Catalysis Today*, vol.129, pp.275–286. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.05.027>

Guo, Y., Wang, S.Z., Xu, D.H., Gong, Y.M., Ma, H.H., & Tang, X.Y., 2010. *Review of catalytic supercritical water gasification for hydrogen production from biomass*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews, Elsevier*, vol. 14, no.1, pp. 334-343. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.08.012>

Guo, S., Guo, L., Cao, C., Yin, J., Lu, Y., & Zhang, X. (2012). *Hydrogen production from glycerol by supercritical water gasification in a continuous flow tubular reactor*. *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 7, pp.5559–5568. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.12.135>

Hantoko, D., Antoni, Kanchanatip, E., Yan, M., Weng, Z., Gao, Z., & Zhong, Y. (2019). *Assessment of sewage sludge gasification in supercritical water for H₂-rich syngas production*. *Process Safety and Environmental Protection*, vol.131, pp.63–72. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.08.035>

Ibrahim, A. B. A., & Akilli, H. (2019). *Supercritical water gasification of wastewater sludge for hydrogen production*. *International Journal of Hydrogen Energy*, vol.44, no.21, pp.10328–10349. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.184>

Kıpçak, E., Söğüt, O. Ö., & Akgün, M. (2011). *Hydrothermal gasification of olive mill wastewater as a biomass source in supercritical water*. *The Journal of Supercritical Fluids*, vol.57, no. 1, pp. 50–57. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2011.02.006>

Lam, E., & Luong, J.H.T. (2014). *Carbon Materials as Catalyst Supports and Catalysts in the Transformation of Biomass to Fuels and Chemicals*. *ACS Catalysis*, vol.4, no.10, pp.3393–3410. <https://doi.org/10.1021/cs5008393>

Li, H., Zhang, M., Wang, H., Han, X., Zeng, Y. & Xu, C.C. (2023). *Comparison study of supercritical water gasification for hydrogen production on a continuous flow versus a batch reactor. Bioresource Technology*, vol. 391, p.129923. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.129923>.

Lu, Y.J., Guo, L.J., Ji, C.M., Zhang, X.M., Hao, X.H., & Yan, Q.H. (2006). *Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water – a parametric study. International journal of Hydrogen Energy*, vol. 31, pp. 822–831.

Lu, Y., Guo, L., Zhang, X., & Ji, C. (2012). *Hydrogen production by supercritical water gasification of biomass: Explore the way to maximum hydrogen yield and high carbon gasification efficiency. International Journal of Hydrogen Energy*, vol.37, no.4, pp.3177–3185. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.11.064>

Mettanant, V., Basu, P., & Butler, J. (2009). *Agglomeration of biomass fired fluidized bed gasifier and combustor. The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol.87, no.5, pp.656–684. <https://doi.org/10.1002/cjce.20211>

Okolie, J.A., Rana, R., Nanda, S., Dalai, A.K., & Kozinski, J.A. (2019). *Supercritical water gasification of biomass: a state-of-the-art review of process parameters, reaction mechanisms and catalysis. Sustainable Energy & Fuels*, vol.3, no.3, pp.578–598. <https://doi.org/10.1039/c8se00565f>

Pacheco, C. (2017). *Supercritical water gasification of biomass: Modeling of char formation and a socio-economic study. Thermal Engineering Group Faculty of Engineering Technology University of Twente*. https://essay.utwente.nl/88134/1/POLANCO_MA_CTW.pdf

Pinkard, B.R., Gorman, D.J., Tiwari, K., Rasmussen, E.G., Kramlich, J.C., Reinhall, P.G., & Novosselov, I.V. (2019). *Supercritical water gasification: practical design strategies and operational challenges for lab-scale, continuous flow reactors. Heliyon*, vol.5, no.2. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01269>

Prins, M.J., Ptasiński, K.J., & Janssen, F.J.J.G. (2006). *More efficient biomass gasification via torrefaction*. *Energy*, vol.31, no.15, pp.3458–3470. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2006.03.008>

Ravan Solutions (2018). *Conexões de Aço Inoxidável: Como Escolher as Melhores para Seu Projeto* - Ravansolutions. <https://www.ravansolutions.com/blog/conexoes-de-aco-inoxidavel-como-escolher-as-melhores-para-seu-projeto>, URL acessado a 22-05-2025

Santos, M.T., & Lopes, P.A. (2022). *Sludge recovery from Industrial wastewater treatment*. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, vol.29, p.100803. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2022.100803>

Schmieder, H., Abeln, J., Boukis, E., Dinjus, A., Kruse, M., Kluth, G., Petric, E., Sadri, E., & Schacht, M. (2000). *Hydrothermal gasification of biomass and organic waste*. *Journal of Supercritical Fluids*, vol.17, no.2, pp.145–153. [https://doi.org/10.1016/S0896-8446\(99\)00051-0](https://doi.org/10.1016/S0896-8446(99)00051-0)

Seif, S., Tavakoli, O., Fatemi, S., & Bahmanyar, H. (2015). *Subcritical water gasification of beet-based distillery wastewater for hydrogen production*. *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 104, pp.212–220. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2015.06.014>

Sikora, L. J. (1998). *Benefits and Drawbacks to Composting Organic By-Products*. *Beneficial Co-Utilization of Agricultural, Municipal and Industrial By-Products*, pp. 69–77. https://doi.org/10.1007/978-94-011-5068-2_6

Su, M., Kong, L., Liao, C., Chen, D., & Shih, K. (2019). *Stabilization of cadmium in industrial sludge—Generation of crystalline product*. *Emerging Concerns and Scope for Resource Recovery*. *Butterworth-Heinemann*, p. 503–524. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815907-1.00022-2>

Su, H., Yan, M., & Wang, S. (2022). *Recent advances in supercritical water gasification of biowaste catalyzed by transition metal-based catalysts for hydrogen production*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 154, p.111831. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111831>

Sustainability For All. (2019). *Landfills: A Serious Problem for the Environment*. <https://www.activesustainability.com/environment/landfills-serious-problem-environment/>,

URL acedido a 27-02-2025

Swagelok (2025). *Back-Pressure Regulators: How They Work & Tips for Engineers*. [https://www.swagelok.com/en/blog/back-pressure-regulator-set-up-sampling-system-](https://www.swagelok.com/en/blog/back-pressure-regulator-set-up-sampling-system-engineers)

[engineers](https://www.swagelok.com/en/blog/back-pressure-regulator-set-up-sampling-system-engineers), URL acedido a 22-05-2025

Valves Online (2020). *How do Ball Valves work?* <https://www.valvesonline.co.uk/news/post/how-do-ball-valves-work>, URL acedido a

02-06-2025

Wang, L., Li, A., Mao, L., Peng, Z., Yi, L., Chen, B., Chen, Y., & Guo, L. (2025). *Experimental study on supercritical water gasification of grease trap sludge in a continuous reactor*. *Biomass and Bioenergy*, vol.194, p.107636. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2025.107636>

Xu, X., Matsumura, Y., Stenberg, J., & Antal M.J. (1996). *Carbon-catalyzed gasification of organic feed-stocks in supercritical water*. *Industrial Engineering Chemistry Research*, vol. 35, no.8, pp.2522–2530.

Yakaboylu, O., Harinck, J., Smit, K., & De Jong, W. (2015). *Supercritical Water Gasification of Biomass: A Literature and Technology Overview*. *Energies*, vol.8, no.2, pp. 859–894. <https://doi.org/10.3390/en8020859>

Anexos

Anexo I. Declaração de Integridade

DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE

DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE

Declaro ter conduzido este trabalho académico com integridade. Não plagiei ou apliquei qualquer forma de uso indevido de informações ou falsificação de resultados ao longo do processo que levou à sua elaboração.

Declaro que o trabalho apresentado neste documento é original e de minha autoria, não tendo sido utilizado anteriormente para nenhum outro fim.

Declaro ainda que tenho pleno conhecimento do Código de Conduta Ética do P.PORTO.

ISEP, Porto, 1 de julho de 2025