

Avaliação preliminar da utilização do revestimento amorfo da liga Fe-Cr-Nb-B em chapas de aço aplicadas em caldeira de biomassa.

Felipe Amélio de Lucena¹

Objetivo

O objetivo desse trabalho tem por realizar uma revisão bibliográfica sobre a utilização de biomassa na produção de energia térmica em caldeiras e vaso de pressão e analisar a viabilidade da possível utilização do revestimento amorfo da liga Fe-Cr-Nb-B em caldeiras.

Introdução

Atualmente na indústria o processo de geração de vapor é muito difundido, sendo que nos Estados Unidos, 37% do combustível fóssil queimado se destina a produção de vapor. Os principais usos do vapor gerado são em processos térmicos ou utilizados como matéria prima [14].

Genericamente, todo material orgânico oriundo de seres vivos, sendo de origem animal ou vegetal é denominado biomassa, sendo de origem animal quando provem de resíduo animal e de origem vegetal quando são originários de florestas, madeiras ou plantações. A energia do sol, quando interceptada pelas plantas e convertida pelo processo de fotossíntese em energia química é armazenada sob a forma de material orgânico na vegetação aquática e terrestre. A biomassa é uma fonte de energia renovável com propriedades muito específicas. Comparado a outras tecnologias renováveis, como a solar ou a eólica cuja dificuldade de armazenamento de energia para utilização quando há ausência de sol ou vento. Entretanto, a biomassa não tem problema com o armazenamento de energia, pois a biomassa é a própria energia armazenada. Além disso, a biomassa é um combustível versátil que pode ser usada na produção de biogás, combustíveis líquidos e eletricidade.

Em Hong Kong a bioenergia é a terceira fonte de energia renovável mais utilizada, atrás apenas da energia eólica e solar; a tecnologia de obtenção de energia elétrica e/ou térmica através do princípio fotossensível é o mais utilizado entre todas as tecnologias de energia renovável disponíveis em Hong Kong e atingindo dois terços (2/3) de toda a energia renovável utilizada no mundo. (Hernandez-Atonal et al., 2007; Wan e Lee, 2010).

Na última década uma nova tecnologia verde vem ganhando força, principalmente em países desenvolvidos na Europa ocidental e Japão. Essa tecnologia é conhecida como RDF (refuse-derived fuel) sendo destinada ao processamento de lixo (Fu et al, 2005;.. Kupka et al, 2008).

O tipo mais comum de combustível derivado de resíduos vem de lodo de depuração (RDF-5), cujas lamas de depuração são processadas em combustível sólido no formato pellet, depois de passar por vários processos (ASTM, 2006). As lamas de depuração contêm uma quantidade significativa de material orgânico, que é predominantemente proteínas e hidrocarboneto.

Uma grande vantagem de material sólido em pellet é o transporte, uma vez que é reduzida a um décimo (1/10) do seu tamanho original após a transformação, facilitando o transporte ou armazenamento. A conservação do produto é simples, podem ser armazenadas em condições normais de temperatura de 6 a 12 meses sem se decompor. O combustível também pode ser utilizado diretamente em caldeira de lenha como combustível principal ou misturado com outros combustíveis (Alter, 1996;

Raili e Marttl, 1996. Weber et al, 2009).

As tubulações e chapas de aço empregadas no queimador, trocador de calor e outros elementos de caldeiras são submetidas a condições de serviço bastante severas, destacando-se a presença de íons cloreto e nitrogênio, ácido sulfídrico, gás carbônico, além de altas temperaturas e pressões, que contribuem para corrosão e desgaste da superfície. Esses processos degradativos ocasionam perdas de espessura no material, tubulações e chapas, comprometendo a integridade estrutural da linha e equipamento, gerando problemas de segurança e de custos.

Para resistir a essas solicitações uma alternativa é o revestimento interno das tubulações e de chapas, reduzindo, assim, o atrito e conferindo, ao sistema, maiores resistências à corrosão e ao desgaste.

Entre as opções selecionou-se um revestimento metálico a base de ferro de uma liga amorfizável, pois Melle, A. K em sua dissertação de mestrado encontrou resultados adequados à indústria petroquímica de revestimento com a liga amorfizável $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}$ pelo processo de aspersão térmica (LVOF).

Uma estrutura amorfa comum é aos vidros, pois corresponde a um sólido cuja configuração atômica do líquido é mantida, ou seja, são sólidos carentes de um arranjo atômico regular e sistemático ao longo de grandes distâncias atômicas, não apresentando, portanto, ordenamento de longo alcance.

A ocorrência desse tipo de estrutura em materiais metálicos foi, inicialmente, reportada, em 1960, por Duwez et al, que, empregando elevadas taxas de resfriamento, tipicamente 106K/s, suprimiram os processos de nucleação e crescimento de cristais na liga $\text{Au}_{75}\text{Si}_{25}$ (% at) .

Quando a solidificação se processa em condições de não equilíbrio, por meio da imposição de elevadas taxas de resfriamento, a nucleação e o crescimento de fases cristalinas são restringidos. Assim, com a diminuição da temperatura, o líquido pode ser super-resfriado, até que ocorra uma transformação termodinâmica de segunda ordem, caracterizada pela temperatura de transição vítrea (T_g) [3].

A aplicação de revestimentos protetores, com finalidades de engenharia, inicialmente era requerida para proteção de conjuntos e componentes mecânicos contra a corrosão. E devido ao avanço de pesquisas no desenvolvimento de novos materiais, atualmente, os revestimentos são utilizados também para elevar a resistência ao desgaste, à corrosão, isolamento térmico e elétrico e contra incompatibilidades químicas e biológicas e recentemente está sendo utilizado aplicando revestimentos para implantes.

O processo de aspersão térmica por LVOF, apresentado esquematicamente na Figura 1, é também denominado chama convencional ou flame powder spray. Operacionalmente, o material em pó a ser depositado é fundido em uma chama, normalmente constituída pela mistura de oxigênio e acetileno, formando um fino spray, que é direcionado para a superfície do substrato. A chama empregada apresenta temperaturas entre 2700 e 3100 °C e velocidade que varia de 80 a 100 m/s. Já as partículas atingem velocidades de até 50 m/s. O contato das gotas com o substrato promove a rápida solidificação destas formando o recobrimento.

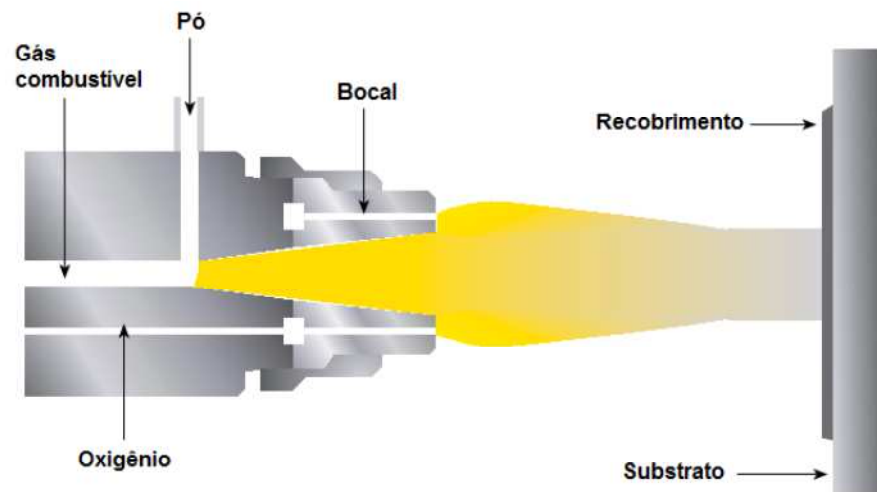


Figura 1 - Representação esquemática do processo de aspersão térmica por LVOF.

Biomassa

A alta nos preços das matérias-primas e as preocupações na redução do consumo de energia resultaram em um crescente interesse na reciclagem de materiais e reuso de resíduos. Nos últimos anos, várias pesquisas confiáveis têm mostrado que a reciclagem e o conceito de transformação de resíduos em energia parecem ser viáveis.

Biomassa difere do carvão em muitos aspectos importantes, incluindo o conteúdo orgânico, inorgânico, energia e propriedades físicas. Em relação ao carvão, biomassa tem geralmente menos carbono (C), mais oxigênio (O), alto teor de hidrogênio (H) e grande quantidade de componente volátil, mais sílica (Si) e potássio (K), pouco alumínio (Al), cálcio, titânio e ferro; possui baixo poder calorífico (Tabelas 1 e 2). Entretanto, os combustíveis de biomassa tem um comportamento semelhante ao carvão de baixo poder calorífico.

Tabela 1 - Propriedades físicas e químicas da biomassa e carvão, adaptado.

Propriedade	Biomassa	Carvão
Densidade (kg/m ³)	500	1300
Tamanho da partícula (mm)	3	100
Carbono (C) em %	43 – 54	65 – 85
Oxigênio (O) em %	35 – 45	2 – 15
Enxofre (S) em %	Máx. 0,5	0,5 – 7,5
SiO ₂ em %	23 – 49	40 – 60
K ₂ em %	4 – 48	2 – 6
Al ₂ O ₃ em %	2,4 – 9,5	15 – 25
Fe ₂ O ₃ em %	1,5 – 8,5	8 - 18

Tabela 2 - Propriedades químicas de combustível, adaptado.

	Carvão	Madeira	Fibra Vegetal	Palm Kernels	Madeira (Pallets)	Biomassa c/alta proteína
Mistura inerte (%)	4,38	9,53	8,31	9,3	5,43	1,95
Cinzas (%)	12,12	1,82	14,24	4,24	2,55	27,88
Volátil (%)	32,50	81,32	72,00	71,63	79,16	79,12
Carbono – C (%)	68,80	44,97	38,46	44,20	47,91	40,73
Calorias (kJ/kg)	27443,5	17210,5	15353,5	18719,0	18710,5	17449,5
Densidade (kg/m ³)	1300	500	500	500	500	NA

Na tabela 3 se observa algumas propriedades como a porcentagem de umidade, o percentual de cinzas formadas posterior à queima e a porcentagem de componentes voláteis na biomassa e no carvão.

Na Tabela 4 se apresenta a diferença entre o biocombustível e óleo combustível, segundo Zhang et al.

Comparando os depósitos da combustão, as propriedades de tenacidade e

resistência entre o carvão e a biomassa se observou que a biomassa apresenta propriedades superiores. Entretanto, a baixa rugosidade superficial do resíduo e sua pequena dimensão podem dificultar sua remoção exigindo um esforço extra durante a limpeza.

Em comparação aos combustíveis fósseis gasosos e líquidos, as emissões de particulados a partir de biomassa são maiores, o que resulta na elevada preocupação em reduzir a emissão desses componentes para a viabilidade da implantação de pequenas centrais de combustão de biomassa.

O processo de queima da biomassa é semelhante ao utilizado para o carvão, exceto que há mais VM disponível para a reação de um combustível de biomassa. É, portanto, mais provável que ocorra uma queima mais homogênea por biomassa.

Tabela 3 - Propriedades físicas e químicas do carvão e biomassa.

Combustível	Umidade (% do Combustível)	Cinzas (% do combustível)	Material volátil (% do combustível)
Carvão	$4,8 \pm 2,6$	$8,3 \pm 1,5$	$2,4 \pm 5,9$
Madeira (Oak Wood)	$6,5 \pm 0,8$	$0,5 \pm 0,1$	$78,6 \pm 3,8$
Fibra de madeira (Wheat straw)	$7,3 \pm 1$	$12,7 \pm 3,6$	$64,0 \pm 5,1$

Tabela 4 - Propriedades típicas do biocombustível e óleo combustível, adaptado.

Propriedades Físicas	Biocombustível	Óleo Combustível
Umidade (% em massa)	15 – 30	0,10
PH	2,50	-
Elementos químicos		
Carbono (C)	54 – 58	85
Hidrogênio (H)	5,5 – 7,0	11
Oxigênio (O)	35 – 40	1,0
Nitrogênio (N)	0 – 0,2	0,30
Cinzas	0 – 0,2	0,10
Valor calorífico (HHV – MJ/kg)	16 – 19	40
Viscosidade (até 50°C)	40 - 100	180
Particulados Sólidos (% em massa)		

O RDF-5 contém um elevado teor de enxofre, cloro ou alguns metais, em comparação com o combustível fóssil tradicional (Bridgwater, 2003; Ferrer et al, 2005), utilizando-se combustível derivado de resíduos ou RDF-5 como combustível o processo de queima pode resultar em poluentes gasosos (tal como o cloreto de hidrogênio, óxidos de enxofre). Isto irá criar uma ameaça perigosa para o sistema de caldeira (especialmente em tubos) em decorrência excessiva do processo de corrosão. Sendo que a corrosão a alta temperatura vem principalmente sob a forma de vulcanização e hidrogenação dos tubos metálicos. Isto é causado pela reação dos óxidos de enxofre presentes nos resíduos gasosos com o metal, criando sulfitos férricos, ou através da reação do cloreto de hidrogênio presente no gás proveniente da queima com o metal para formar cloretos férricos. Estas reações causam no metal a perda da sua camada protetora contra a oxidação agravando o efeito da corrosão.

Além disso, alguns tipos de sais são também as principais causas de corrosão a alta temperatura. Devido à absorção dos elementos corrosivos encontrados em sais e óleo aquecido, as partes metálicas do lado de alta temperatura de caldeiras industriais podem sofrer oxidação após queima a alta temperatura, formando óxidos com baixos pontos de fusão. Estes óxidos fundidos se depositam nos tubos metálicos, acelerando a corrosão a alta temperatura, por conseguinte, resultando em danos anormais dos componentes da caldeira. Portanto, ao usar RDF-5, em caldeiras existentes, ajustes e adaptações devem ser feitos com o objetivo de prevenir a corrosão excessiva nas caldeiras.

A distribuição dos óxidos de nitrogênio e óxidos de enxofre no gás combustível, fuligens e cinzas da combustão de RDF são mostradas na Tabela 5. Aproximadamente 75% dos óxidos de nitrogênio e óxidos de enxofre produzidos durante o processo atingem uma temperatura de 850 °C, a maioria é proveniente do gás combustível. Por isso, durante o processo de combustão, a maior parte do poluente corrosivo, óxidos de nitrogênio e óxidos de enxofre são liberados para a atmosfera, e apenas uma pequena proporção é deixada para trás nas cinzas dispersas e cinzas de fundo.

Tabela 5 - Quantidade percentual de nitrogênio e enxofre presente no gás e nas cinzas depois do processo de queima do RDF.

Amostras	A		B		C		D	
Componentes	Nitrog. (N)	Enxof. (S)	Nitrog. (N)	Enxof. (S)	Nitrog. (N)	Enxof. (S)	Nitrog. (N)	Enxof. (S)
Original	5,57	0,97	8,59	0,73	7,92	0,50	6,29	0,91
Gás Combustível	4,17	0,73	6,44	0,55	5,93	0,37	4,71	0,68
Cinzas em suspensão	0,93	0,16	1,44	0,12	1,33	0,08	10,5	0,15
Cinzas	0,21	0,04	0,32	0,03	0,29	0,02	0,23	0,03

O RDF a base de lodo (sludge refuse-derived fuel) apresenta maior poder calorífico e quantidade do teor de nitrogênio, de enxofre e de cloro em relação ao outro RDF. Mas o nitrogênio, enxofre e cloro, podem conduzir a um aumento das emissões de poluentes gasosos, tais como NO_x, SO_x, HCl, e compostos orgânicos clorados (por exemplo os PCDD e PCDF) no processo de queima (Watanabe et al, 2004; Chiemchaisri et al. , 2010; Qian et al 2011). No estudo da Qian et al. (2011), temperatura e taxa de ar em excesso são os principais parâmetros operacionais para emissões de NO. A relação de combustível e nitrogênio convertido em NO diminui à medida que o teor de nitrogênio do combustível, fica maior. Além disso, o nível de nitrogênio, enxofre e cloro pode ser significativamente diminuído por meio de catalisadores (Miskolczi et al., 2010). Quando o teor de cloro encontrado nos resíduos de lodo for ligeiramente mais baixo que o limite padrão máximo europeu de 0,5% para RDF, o a quantidade de enxofre será consideravelmente superior aos 0,4% fixado na norma (Comissão Europeia Direção-Geral do Ambiente, 2003). Assim, sugere-se que os resíduos de lodo separados devem ser misturados com outros materiais que contenha baixo nitrogênio e enxofre antes de ser usado como RDF, a fim de cumprir com o limite especificado.

Materiais Amorfos

Os materiais sólidos podem ser classificados de acordo com a regularidade a qual os átomos ou íons estão arranjados uns em relação aos outros. Um material

cristalino é aquele em que os átomos estão posicionados em um arranjo repetitivo ou periódico ao longo de grandes distâncias atômicas, existindo uma ordem de grande alcance resultando em um padrão tridimensional repetitivo sendo que cada átomo está ligado aos seus átomos vizinhos mais próximos. As maiorias dos metais em condições normais de solidificação se apresentam na forma cristalina. Quando a solidificação ocorre fora da condição normal de equilíbrio termodinâmico os materiais não se cristalizam e a ordem atômica de longo alcance não ocorre, esses materiais são classificados como não cristalinos ou amorfos.

Os materiais amorfos também podem ser chamados de líquido super-resfriados por apresentarem uma estrutura atômica semelhante ao líquido. Na figura 2 ilustra a diferença entre uma estrutura cristalina e amorfa. O composto cerâmico dióxido de silício (SiO_2) pode apresentar a estrutura cristalina ou amorfa, onde cada íon de silício se une a cada três de oxigênio podendo formar uma estrutura irregular e distorcida (amorfa) ou padronizada e regular (cristalina).

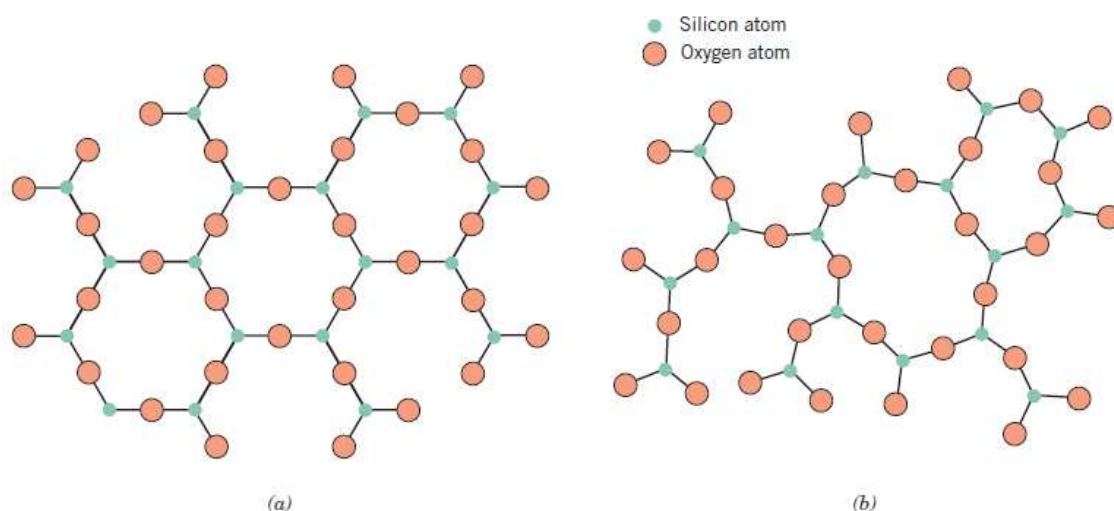


Figura 2 - Esquema bidimensional da estrutura (a) cristalina do dióxido de silício e (b) amorfa do dióxido de silício [5].

Propriedades de ligas amorfas e vítreas

As características peculiares dos metais amorfos conduzem a propriedades bastante interessantes, destacando-se as mecânicas, magnéticas e químicas.

A Figura 3 exibe imagens em MEV da superfície dos recobrimentos obtidos por LVOF. Foi utilizado o sinal de elétrons secundários, que permite extrair informações referentes à topografia. Analisando as micrografias verifica-se um refinamento do recobrimento produzido empregando pós advindos de moagem de alta energia (Figura 3 (b)), quando comparado com o fabricado com pó atomizado (Figura 3 (a)). Esse resultado se deve ao fato do processo de atomização ter resultado em pós com, diâmetros, essencialmente, entre 32 e 45 μm . Já a etapa de moagem promoveu uma quebra intensa das partículas, tornando-se bastante expressiva a granulometria <32 μm .

Para os dois recobrimentos é possível, também, a identificação de partículas com morfologia próxima à esférica, indicando que grande fração das gotas atingiu a superfície em deposição já no estado sólido. Outra inferência é que o recobrimento cujo pó foi obtido pelo processo de moagem de alta energia (Fig 3 – b) mostra-se mais compacto e, portanto, com uma menor área superficial. Essa característica de maior uniformidade sugere menor reatividade do recobrimento e, portanto, maior resistência

à corrosão.

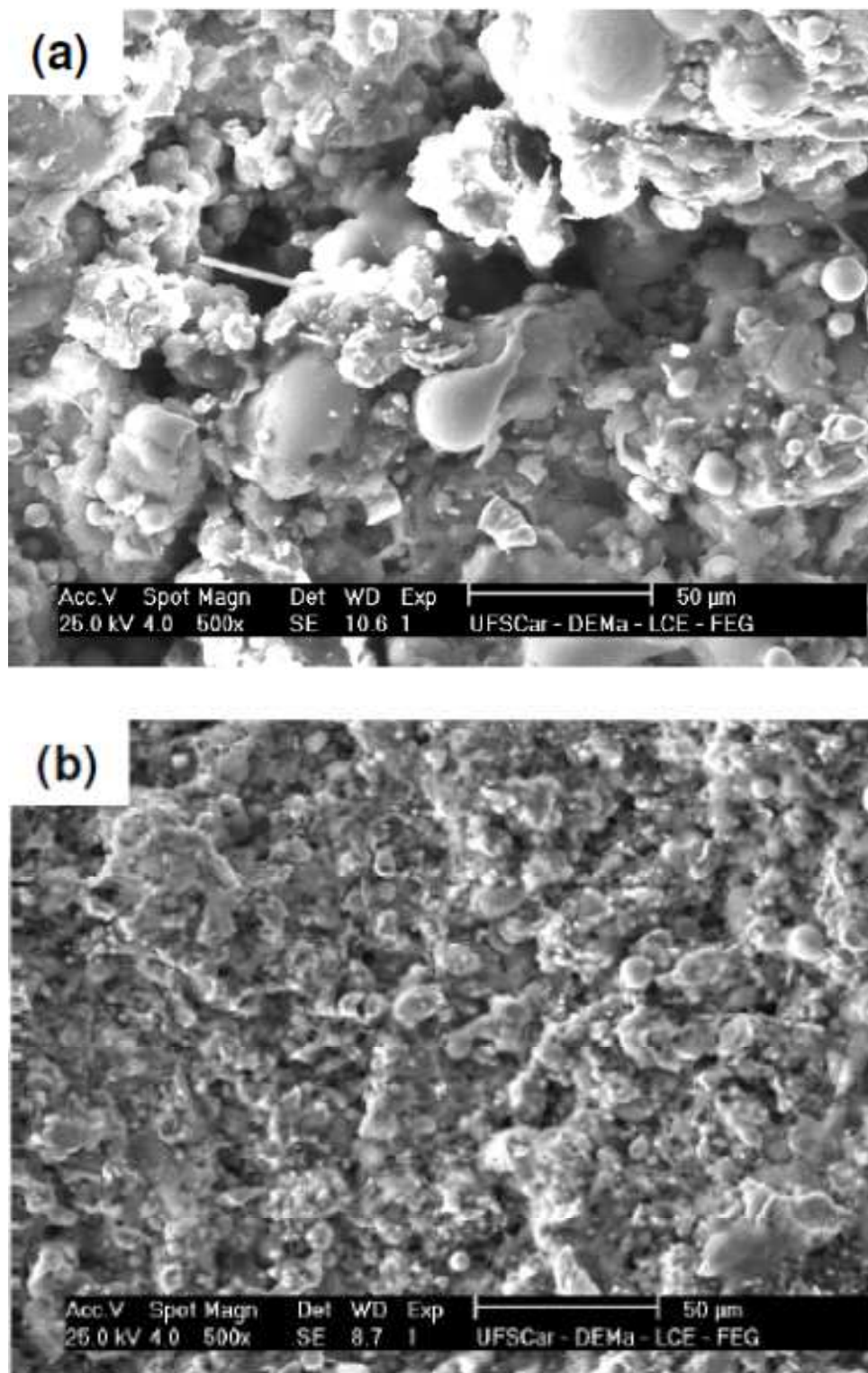


Figura 3 - Micrografias, através de microscopia eletrônica por varredura (MEV), destacando a morfologia superficial, dos recobrimentos obtidos por LVOF, empregando pó produzido por (a) atomização (b) moagem de alta energia [3].

Para Searson et al., as ligas metálicas amorfas constituem uma nova classe de materiais em virtude de suas propriedades mecânicas, magnéticas, elétricas, catalíticas e de resistência à corrosão. Devido a essas propriedades, consequência da estrutura homogênea, as ligas amorfas exibem um comportamento diferenciado das ligas cristalinas. Esses materiais com estruturas amorfas, conhecidos também como vidros metálicos, segundo Bonavina, apresentam resistência mecânica elevadíssima em compressão e dureza acima de 1.000 HV, similar àquela dos carbonetos duros dos materiais convencionais, em uma estrutura homogênea. Este tipo de estrutura apresenta uma série de vantagens quando em contato com o meio abrasivo, apresentando uma resposta uniforme a esse meio, o que implica em menor desgaste do material.

Referente ao comportamento mecânico, metais amorfos exibem elevada resistência mecânica, podendo alcançar, para alguns sistemas metal-metalóide, um limite de escoamento de 3 GPa. Entretanto, esses materiais apresentam limitada deformação plástica em tração, ou seja, são metais, inerentemente, frágeis, cuja fratura se processa de maneira catastrófica [3].

Metais amorfos são também caracterizados por reduzido módulo elástico e elevada deformação elástica, quando comparados aos metais e ligas cristalinas convencionais.

No tocante às propriedades químicas, considerando-se materiais com composições similares, aqueles que apresentam estrutura vítrea possuem maior resistência à corrosão. Essa propriedade superior decorre da homogeneidade composicional dos metais amorfos, da ausência de defeitos cristalinos, como contornos de grão e discordâncias, que podem atuar como células galvânicas e da necessidade de menor teor de elementos passivantes, como o cromo, para a formação de um filme passivo uniforme [3]. Deve ser ressaltado, também, que, comparando ligas cristalinas e amorfas com teores de cromo similares, o filme passivo, formado pela liga com estrutura amorfa, apresenta maior concentração de cátions de cromo, conferindo uma maior capacidade protetiva.

O desenvolvimento de ligas a base de ferro com elevada tendência de formação de estrutura amorfa (TFA) mostra-se de extrema relevância, devido à associação das interessantes propriedades decorrentes da estrutura amorfa com a possibilidade de elaboração envolvendo um elemento de menor custo e com maior disponibilidade, que é o ferro.

O primeiro bulk amorfo empregando liga a base de ferro foi reportado por Inoue et al, que, para o sistema Fe–Al–Ga–P–C–B, obtiveram um cilindro, por fundição em molde de cobre, com 1 mm de estrutura totalmente amorfa.

O processo de Aspersão térmica (AT) é o procedimento de aplicação que conferem ao revestimento propriedades e ciclo de vida diferente entre si. E esta variação dificulta a comparação de resultados e características, pois uma série de variáveis está envolvida como, por exemplo, material do revestimento, distribuição dos tamanhos de partículas a serem aspergida, velocidade de solidificação, velocidade do fluxo, pressão e tipo de gás. Ainda também as características do substrato influenciam na qualidade do revestimento como material, temperatura, rugosidade e limpeza.

Uma estrutura típica de revestimento aspergido é constituída de lamelas do material depositado permeando sobre estas inclusões de óxidos, micro trincas, partículas sólidas e porosidade e isto é considerado como imperfeições ou defeitos contidos em uma camada de revestimento. A Figura 4 exemplifica uma estrutura de revestimento típica.

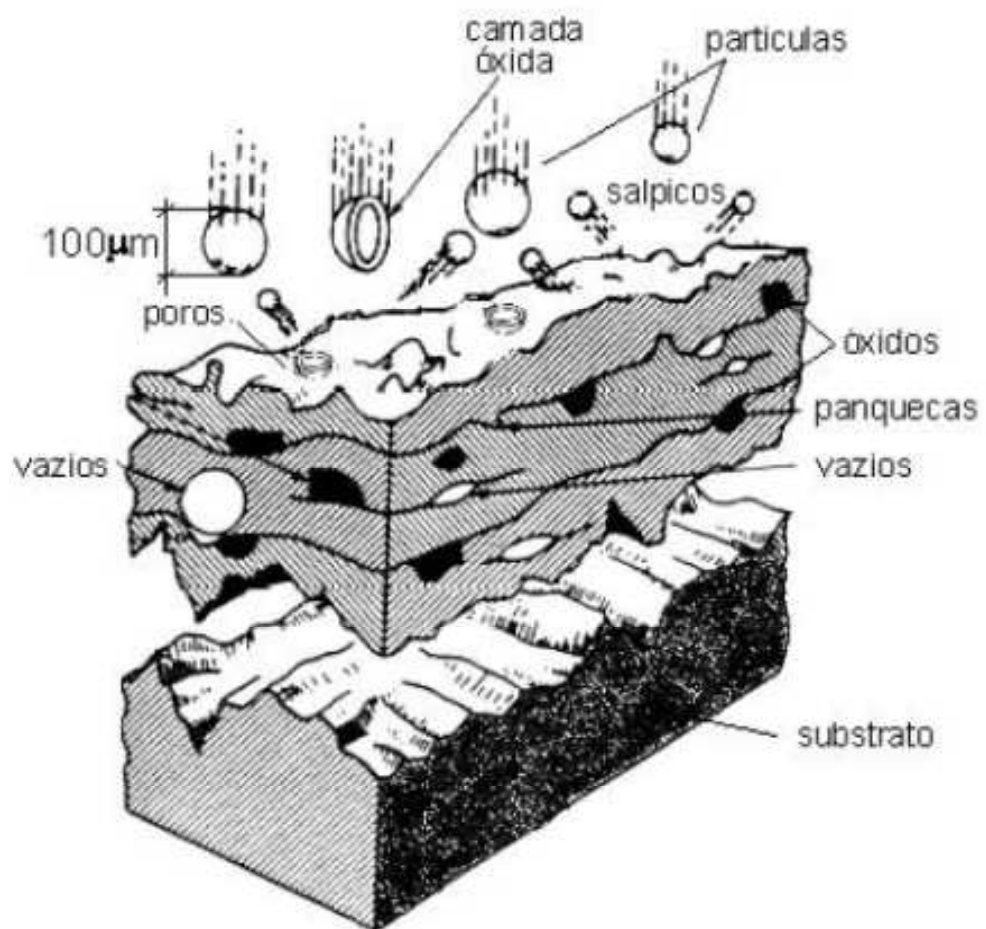


Figura 4 - Camada típica depositada pelo processo de aspersão térmica (CORTÉS, 1998) [15].

Conclusão

De acordo com a revisão bibliográfica e análise preliminar dos dados adquiridos por Melle sobre as características da estrutura amorfa depositado por LVOF aplicada à indústria petrolífera pode se inferir no primeiro momento que é viável a aplicação de revestimento amorfo em caldeira de biomassa.

Bibliografia

- [1] Saidura, R., Abdelaziza, E.A., A review on biomass as a fuel for boilers, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. p.2262-2289. 2011.
- [2] Chen, Wei-Sheng, Chang, Fang-Chih, The characteristics of organic sludge/sawdust derived fuel, *Bioresource Technology*. p. 5406-5410. 2010
- [3] Melle, A. K.; Produção e caracterização de recobrimentos de aço, empregando a liga amorfizável Fe-Cr-Nb-B. 2011, f. 189. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.
- [4] Chang, Ni-Bin, Evaluation of heat value and its prediction for refuse-derived fuel, *The Science of the Total Environment*. p. 139-148. 1997.
- [5] Callister, Jr., W. D., *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. 7ªEd. Editora LTC.
- [6] Beraldo, L.G.; Avaliação da resistência ao desgaste de aços inoxidáveis conformados por spray
- [7] Hernandez-Atonal, F.D., Ryu, C., Sharifi, V.N., Swithenbank, J., 2007. Combustion of refuse-derived fuel in a fluidised bed. *Chemical Engineering Science* 62 (1–2), 627–635.
- [8] Wan, H.P., Lee, H.T., 2010. The use of refuse-derived fuel. *Scientific Development* 450, 34–43.
- [9] Fu, Z.M., Li, X.R., Koseki, H., 2005. Heat generation of refuse derived fuel with water. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 18 (1), 27–33.
- [10] Kupka, T., Mancini, M., Irmer, M., Weber, R., 2008. Investigation of ash deposit formation during co-firing of coal with sewage sludge, saw-dust and refuse derived fuel. *Fuel* 87 (12), 2824–2837.
- [11] American Society for Testing and Materials (ASTM), 2006. Standard Definitions of Terms and Abbreviations Relating to Physical and Chemical Characteristics of Refuse Derived Fuel, Volume 11.04 Waste Management, Annual Book of ASTM Standards 2006. ASTM International, West Conshohocken.
- [12] Alter, H., The recycling of densified refuse-derived fuel. *Waste Management and Research* 14 (3), 311–317.1996.
- [13] Raili, V., Marttl, F., 1996. Organic emissions from co-combustion of RDF with wood chips and milled peat in a bubbling fluidized bed boiler. *Chemosphere* 32, 681–689.
- [14] Einstein D, Worrell E, Marta Khrushch. Steam systems in industry: energy use and energy efficiency improvement potentials, Lawrence Berkeley National Laboratory. Disponível em: <http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/789187-uTGqsP/native/>; 2009. Acessado em 02.10.12].
- [15] CORTÉS P. R. Tese de doutorado. Estudo de revestimentos de alumínio depositados por três processos de aspersão térmica para a proteção do aço contra a corrosão marinha. UFSC 1998.