



Universidade Federal do Pampa

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA

CAMPUS BAGÉ

CURSO DE ENGENHARIA DE ENERGIAS RENOVÁVEIS E AMBIENTE

Silvieli Carloto Andres

**ANÁLISE COMPARATIVA DE DIFERENTES PROCESSOS DE
LIMPEZA QUÍMICA DE CALDEIRAS UTILIZADAS EM UMA
TERMOELÉTRICA DO RS.**

**Bagé
2012**

Silvieli Carloto Andres

**ANÁLISE COMPARATIVA DE DIFERENTES PROCESSOS DE
LIMPEZA QUÍMICA DE CALDEIRAS UTILIZADAS EM UMA
TERMOELÉTRICA DO RS.**

Trabalho de Conclusão de Curso II
apresentado em Engenharia de Energias
Renováveis e Ambiente da Universidade
Federal do Pampa, como requisito final para
obtenção do Título de Bacharel em Engenharia
de Energias Renováveis e Ambiente.

Orientador: Prof^ª. Msc. Sabrina Neves da Silva.

Cutter Andres, Silvieli Carloto.

Análise comparativa de diferentes processos de limpeza química de caldeiras utilizadas em uma Usina Termoeletrica do RS / Silvieli Carloto Andres. 2012.

27/06/2012.

70 folhas

Trabalho de Conclusão de Curso II (Graduação)
Universidade Federal do Pampa. 27/06/2012. Orientação:
Profª. Sabrina Neves da Silva.

1. Corrosão. 2. Caldeira. 3. Limpeza. Silva, Sabrina Neves da Silva.

Silvieli Carloto Andres

**ANÁLISE COMPARATIVA DE DIFERENTES PROCESSOS DE
LIMPEZA QUÍMICA DE CALDEIRAS UTILIZADAS EM UMA
TERMOELÉTRICA DO RS.**

Trabalho de Conclusão de Curso II
apresentado em Engenharia de Energias
Renováveis e Ambiente da Universidade
Federal do Pampa, como requisito final para
obtenção do Título de Bacharel em Engenharia
de Energias Renováveis e Ambiente.

Área de concentração: Química.

Trabalho de Conclusão de Curso II defendido e aprovado em: 27/06/2012.

Banca examinadora:

Profª. Msc. Sabrina Neves da Silva
Orientador
(UNIPAMPA)

Prof. Dr Alexandre Galio
(UNIPAMPA)

Prof.Dr Luis Roberto Brudna Holzle
(UNIPAMPA)

Dedico este trabalho aos meus pais e às minhas irmãs, pelo carinho, atenção e motivação.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais pelo carinho e incentivo na minha futura profissão. As minhas irmãs, Sil e mana com as quais sempre pude contar nas horas mais difíceis de desespero e stress. Ao meu pequeninho sobrinho Enzo que nos proporciona muita alegria.

Aos meus professores, principalmente à minha orientadora profa. Sabrina pela atenção, amizade, compreensão. Com ela estou aprendendo a traçar minhas próprias decisões. Sou muito grata à ela pela disponibilidade do seu tempo para a minha orientação.

A CGTEE pela disponibilidade dos dados para a realização deste trabalho.

A UFRGS principalmente a técnica do laboratório CME Michele pela sua grande ajuda nas medições das amostras utilizando Espectroscopia Raman.

Aos meus colegas e amigos, Cissa, Lidi, Ana, Ronaldo, Dorado, Sergio e Emanuel que sempre estiveram ao meu lado, me apoiando, incentivando e ajudando nas decisões mais difíceis. Considero-os a minha pequena família, pois passamos tanta coisa juntos que poderia ficar horas descrevendo.

E aos demais colegas e amigos presentes na minha vida que de uma forma indireta contribuem para minha formação acadêmica.

RESUMO

Em Usinas Termelétricas a corrosão interna de caldeira sempre foi uma grande preocupação. Embora haja um enorme investimento em tecnologia para o controle de corrosão, há diversas formas de ataque na qual é difícil diagnosticar e combater.

As falhas podem ser atribuídas à corrosão provocada pela exposição incorreta do aço, material constituinte da caldeira aos produtos de limpeza durante a operação de lavagem química ou exposição a condições operacionais distintas (alta temperatura, alta pressão). Como consequência, paradas operacionais ocorrem com grande frequência para substituição de constituintes deteriorados. Neste trabalho realizou-se uma análise comparativa de tratamento químico de limpeza das caldeiras, utilizando ácido fluorídrico e ácido cítrico, onde será analisado o efeito sobre o aço ASTM A213 T2 a partir de ensaios laboratoriais de perda de massa em meios com composição química distinta.

Os estudos realizados neste trabalho foram feitos com amostras de tubos da caldeira doadas pela Usina Termoelétrica Presidente Médici, no qual esta também forneceu informações sobre o procedimento de limpeza química, permitindo-se assim a medição da camada de óxidos, em particular a magnetita. Esta avaliação da camada de óxidos é usada para verificar o grau de comprometimento das estruturas tubulares de caldeiras.

A identificação e medição da camada de óxidos no interior de tubos da caldeira aquatubular foi estudada através das técnicas de espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de varredura.

Palavras-chave: Corrosão, caldeira, limpeza, magnetita, espectroscopia Raman, MEV.

ABSTRACT

Thermal Power Plants in the internal corrosion of boiler has always been a major concern. Although there is a huge investment in technology for corrosion control, there are several forms of attack in which it is difficult to diagnose and combat. The failure can be attributed to corrosion caused by exposure of the incorrect steel material of the boiler to the cleaning during operation of washing chemical or exposure to different operating conditions (high temperature, high pressure). As a result, operational shutdowns occur with great frequency for replacement of damaged components. In this work we studied the comparative analysis of a treatment chemical cleaning of boilers, using hydrofluoric acid and citric acid, which will analyze the effect on the ASTM A213 T2 from laboratory tests of mass loss in media with different chemical composition.

The studies in this paper were made with samples of boiler tubes donated by UTE Presidente Médici, in which it also provided information on the chemical cleaning procedure, thus allowing the measurement of the oxide layer, particularly magnetite. This evaluation of the oxide layer is used to verify the degree of impairment of tubular boilers.

The identification and measurement of the oxide layer on the inside of boiler tubes aquatubular was studied through the techniques of Raman spectroscopy and scanning electron microscopy.

Keywords: Corrosion, boiler, cleaning, magnetite, Raman spectroscopy, SEM.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1-Caldeira Flamotubular.....	23
FIGURA 2.2- Caldeira Aquatubular.....	24
FIGURA 2.3- Controle Coordenação pH-PO ₄	28
FIGURA 2.4- Controle de Congruente pH-PO ₄	29
FIGURA 2.5- Aspecto micrográfico das camadas de wustita (FeO), Magnetita (Fe ₃ O ₄) Hematita (Fe ₂ O ₃)	40
FIGURA 2.6 - Espectros Raman das principais fases do ferro observados em filmes de corrosão.....	43
FIGURA 2.7- Espalhamento Raman.....	45
FIGURA 3.1- Caldeira fase B Candiota	48
FIGURA 3.2- Coleta da água de alimentação da caldeira.....	49
FIGURA 3.3- Amostras utilizadas para os testes.	50
FIGURA 3.4- Água da caldeira utilizada para os testes.....	51
FIGURA 3.5- pHmetro e condutivímetro utilizados para as medições.....	51
FIGURA 3.6 – Sistema montado para testes de procedimentos de limpeza química. (Fonte: Acervo técnico da CGTEE).....	52
FIGURA 3.7- Amostras dos tubos após o corte do primeiro teste.....	54
FIGURA 3.8 – Amostras dos tubos após o corte do segundo teste.....	55
FIGURA 3.9- Amostras dos tubos após o corte do terceiro teste.....	56
FIGURA 4.1 - Espectros Raman dos óxidos puros.....	58
FIGURA 4.2- Espectros Raman da amostra processada com ácido cítrico.....	60

FIGURA 4.3- Espectros Raman da amostra processada com ácido fluorídrico.....	60
FIGURA 4.4- Espectros Raman da amostra em branco.....	61
FIGURA 4.5- Microscopia (SEI) da seção transversal da amostra limpa com ácido cítrico	62
FIGURA 4.6- Microscopia (SEI) da seção transversal da amostra limpa com ácido fluorídrico.....	62
FIGURA 4.7- Microscopia (SEI) da seção transversal da amostra em branco.....	63
FIGURA 4.8- Microscopia (SEI) do óxido formado sobre a amostra limpa com ácido cítrico.....	64
FIGURA 4.9- Microscopia (SEI) do óxido formado sobre a amostra limpa com ácido fluorídrico.....	65
FIGURA 4.10- Microscopia (SEI) do óxido formado sobre a amostra em branco.....	65
FIGURA 4.11- Gráfico das relações de Δ massa das amostras dos tubos vs. tempo (t/dias).....	67

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1-Parâmetros para o controle de precisão.....	27
TABELA 2.2- Mecanismos de falha para tubos de caldeira.....	36
TABELA 3.1-Composição nominal do aço (% em peso).....	47
TABELA 4.1-Bandas Raman cm^{-1} dos óxidos de ferro.....	59
TABELA 4.2- Condutividade das águas coletadas.....	66
TABELA 4.3-pH das águas coletadas.....	66

LISTAS DE SIGLAS

ASME- American Society of Mechanical Engineers.

ASTM- American Society of Testing Materials.

CGTEE- Companhia de Geração Térmica de Energia Elétrica Eletrobrás.

CME- Centro de Microscopia Eletrônica.

CO₂- gás carbônico.

EDTA- ácido etilenodiamino tetra-acético.

FeO- Wustita.

Fe₂O₃- Hematita.

Fe₃O₄- Magnetita.

H₂SO₄- Ácido sulfúrico.

MEV- Microscopia Eletrônica de Varredura.

NaOH- Hidróxido de sódio.

Na₄EDTA- etileno diamino tetracetato de sódio.

Na₃NTA- Sal sódico de nitrilo acidotriacético.

NH₃. Amônia.

NR-13- Norma para a regulamentação de caldeiras e vasos de pressão.

NTA- ácido Nitriлотriacético.

SiO₂. Sílica.

SO₂. Dióxido de enxofre.

UFRGS- Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

UNIPAMPA- Universidade Federal do Pampa.

O₂- Gás oxigênio.

α-Fe₂O₃. Forma alfa da hematita.

γ - Fe₂O₃. maghematita.

α-FeOOH- Goetita.

γ-FeOOH- Lepidocrocita.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	16
2. REFERENCIAL TEÓRICO.....	18
2.1 Histórico das caldeiras de vapor.....	18
2.2 Características e conceitos de caldeiras.....	19
2.2.1 Classificação das caldeiras.....	20
2.2.1.1 Quanto à circulação da água.....	20
2.2.1.2 Quanto à disposição de tubos.....	21
2.3 Componentes dos geradores de vapor.....	22
2.4 Funcionamento das caldeiras flamotubulares e aquatubulares.....	22
2.5 Constituintes e contaminantes das águas.....	24
2.6 Tratamento de águas em caldeiras.....	25
2.6.1 Tratamento interno da água de caldeiras.....	26
2.6.2 Tratamento externo de geradores de vapor.....	30
2.7 Limpeza química de caldeiras.....	31
2.7.1 Limpeza química pré-operacional.....	32
2.7.2 Limpeza química em caldeiras em operação.....	33
2.8 Problemas de deterioração comuns em caldeiras.....	35
2.9 Tipos de corrosão.....	37
2.10 Formação de óxido de ferro na superfície de alguns aços utilizados em caldeiras aquatubulares expostas a altas temperaturas.....	38
2.10.1 Formação de óxido de ferro em tubos de caldeiras a baixas temperaturas.....	40
2.10.2 Formação e características da magnetita em caldeiras aquatubulares.....	41
2.11 Utilização da Espectroscopia Raman para identificação dos produtos de corrosão do ferro.....	42
2.12 Análise Espectroquímica.....	43
2.13 Espectroscopia Raman.....	44
2.14 Microscopia.....	45
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	47
3.1 Amostras metálicas.....	47
3.2 Soluções de limpeza.....	49
3.3 Análise comparativa dos tubos selecionados.....	52
3.4 Procedimento com ácido cítrico e ácido fluorídrico.....	53

3.5 Realização dos testes.....	53
3.6 Técnica espectroscópica.....	56
3.7 Técnica microscópica.....	57
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	58
4.1 Caracterização por espectroscopia Raman.....	58
4.2 Microestrutura dos tubos da caldeira aquatubular.....	61
4.2.1 Análise da seção transversal.....	61
4.2.2 Análise morfológica.....	63
4.3 Análise química.....	66
4.4 Análise da perda de massa.....	66
5. CONCLUSÃO.....	68
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	69

1. INTRODUÇÃO

Os geradores de vapor ou caldeiras são amplamente utilizadas no setor industrial, principalmente nas usinas termoeletricas, para a geração de energia elétrica. As caldeiras representam um alto custo para a aquisição. Sendo assim, para manter os lucros, as indústrias devem realizar atividades de inspeção para garantir o mínimo de riscos na operação. Para o atendimento de requisitos legais, no Brasil existe a Norma Regulamentadora do Ministério do Trabalho –NR13- a qual visa à “Regulamentação de Segurança para Caldeiras e Vasos de Pressão”. As consequências associadas às falhas de operação são: danos materiais e financeiros pela parada na produção, ferimentos leves ou fatais nas pessoas que operam o equipamento, danos ambientais, que envolvem os processos para a realização da limpeza.

Um problema conhecido, o qual compromete a segurança da caldeira, é a formação de produtos de corrosão (pites, empolamento, etc..), nas superfícies internas dos geradores de calor. Este fenômeno faz com que haja uma diminuição do aproveitamento térmico do aparelho devido à exposição do material metálico a um superaquecimento responsável por elevar a temperatura da água da caldeira e provocar deformações plásticas, abaulamentos e até ruptura de tubos. A fim de minimizar o surgimento de altas temperaturas são necessários tratamentos químicos da água de alimentação. Esse tratamento visa prevenir a contaminação da água de alimentação para evitar a formação de zonas propícias à corrosão. Porém, esse procedimento, mesmo sendo adequado, muitas vezes não impede o aparecimento de certa quantidade de depósitos nas superfícies de troca térmica.

De acordo com Braga (2009) há muitos procedimentos para determinar do grau de comprometimento dos tubos de uma caldeira, entretanto todos baseiam-se no mesmo parâmetro para avaliação que são: o grau de degradação metalúrgico ou por corrosão dos tubos, sendo estes os principais fatores que ocasionam as rupturas.

No caso de caldeiras de Usinas Termoeletricas (UTE's) a carvão, o processo corrosivo também pode ser agravado pelo enxofre contido no combustível. O dióxido de enxofre (SO_2), produto da reação de combustão do carvão, ao reagir com a água presente no ambiente de troca de calor, poderá levar à formação de ácido sulfúrico (H_2SO_4). O H_2SO_4 provoca intensa corrosão nas regiões mais frias de trocadores de calor. Assim, para minimizar problemas

associados à corrosão, além do tratamento da água de alimentação, são adotados procedimentos de limpeza química das caldeiras.

Estudar os procedimentos e as etapas que constituem uma limpeza química de caldeiras de UTE's passa a ser de grande importância para prevenção e controle da corrosão. Neste trabalho realizou-se um estudo comparativo dos diferentes tipos de limpeza química de caldeiras analisando seu efeito sobre o aço ASTM A213 T2 a partir de ensaios laboratoriais de perda de massa.

Complementa o trabalho o estudo dos óxidos de ferro principalmente a magnetita que se forma na superfície do aço exposto à água e/ou vapor a altas temperaturas. Para analisar o óxido formado utilizou-se a técnica de Espectroscopia Raman e para a medição da camada de espessura e caracterização morfológica a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura.

O aço utilizado neste trabalho é proveniente da parede reta da caldeira Once through boiler utilizada na Termoelétrica Presidente Médici, sendo que alguns desses tubos foram removidos por apresentarem certos teores de corrosão.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

Para um melhor conhecimento sobre o desenvolvimento do trabalho, faz-se necessária a divisão do trabalho basicamente em tópicos. Inicialmente, considerações gerais sobre caldeiras e suas classificações. Após, relaciona e apresentam-se conceitos sobre: limpeza química das caldeiras, processos corrosivos e técnicas utilizadas no presente trabalho.

2.1 Histórico das caldeiras de vapor

Segundo Lora e Nascimento (2004, p. 172), as caldeiras já eram utilizadas desde o século XVII, constituídas de uma forma rústica com um único tambor que era aquecido de forma direta pela chama e com uma fornalha situada na parte de baixo do equipamento. Neste mesmo século surgiram novos tipos de caldeiras, como as de tubos de fogo à gás. Com as caldeiras de tubo de fogo, obtém-se um melhor aproveitamento no uso dos combustíveis, devido à queima ser ocorrida na parte interna de tubos mergulhados no volume de água do tambor. Para caldeiras a gás, a eficiência está diretamente relacionada com o aumento da área de transferência de calor. Os gases que se encontram na fornalha deslocam-se para o interior de um feixe de tubos situado também no interior do volume de água do tambor. Este tipo de caldeira possui certas limitações na qualidade do tambor fazendo com que a pressão e capacidade sejam prejudicadas.

Com o surgimento das caldeiras aquatubulares, o problema foi solucionado. Em 1788, James Ramsey apresenta um novo tipo de caldeira (caldeira com tubos de água inclinados) onde no interior dos tubos há a circulação da água e vapor, enquanto que na parte externa transitam os gases de combustão. Em 1846, Stephen Wilcox, solicitou a patente da caldeira que consistia de uma parte externa mais ampla para a transferência de calor e circulação da água. Stephen Wilcox, juntamente com George Babcock cria em 1866, a empresa Babcock & Wilcox Company. A partir daí as caldeiras que eram constituídas somente de tubos inclinados, começaram também a ser construídas com tubos verticais, similar às utilizadas atualmente nas indústrias.

2.2 Características e conceitos de caldeiras

Os geradores de vapor são chamados popularmente por caldeiras, as quais possuem uma vasta aplicação no setor industrial. Nas centrais termoelétricas seu uso é indispensável, permitindo a conversão de energia térmica em energia elétrica.

Conforme Azzolini, Frinhani e Zardo *apud* Dantas (1988), as caldeiras são como vasos de pressão onde de forma contínua a água é alimentada, e com o fornecimento de uma fonte de calor há uma transformação da água para vapor. Geralmente, com o principal fluido de trabalho encontram-se impurezas e sais inorgânicos e orgânicos, etc., fazendo com que ocorra deterioração do equipamento e, uma vez que as caldeiras são constituídas por partes metálicas que em contato com a água tendem a sofrer corrosão, ocorre assim, a perda da matéria, o que ocasiona paradas para a manutenção.

Segundo Azzolini, Frinhani e Zardo *apud* Bazzo (1995), o alto poder calorífico do vapor permite que as caldeiras possam ser usadas em serviços de aquecimento, acionamento de máquinas térmicas, também para gerar potência elétrica e mecânica, aplicações em indústrias de petróleo, alimentos, metalúrgica, química, madeireiras, têxtil e outros.

De acordo com Manhobosco (2005), o gerador de vapor é um equipamento térmico usado para a produção de vapor quando um fluido vaporizante é aquecido. Na prática, as caldeiras ganham algumas classificações:

- Caldeiras a vapor: é o tipo mais utilizados de caldeiras, a fonte geradora de calor é a queima dos combustíveis.
- Caldeiras de recuperação: a “reciclagem” do calor residual dos processos permite que a fonte geradora de calor não use combustível e sim o calor aproveitado.
- Caldeiras de água quente: não há vaporização do fluido, este acaba por ser aproveitado em fase líquida.

- Geradores de Reatores Nucleares: a produção de vapor utilizada como fonte de calor vem da liberação de energia dos combustíveis nucleares.

As caldeiras de vapor são equipamentos construídos para utilizar a energia química liberada na queima do combustível promovendo assim a mudança do estado líquido da água para o estado vaporizado, no qual este se encontra a uma pressão maior que a pressão atmosférica. Lora e Nascimento (2004).

Com a preocupação do uso racional de energia, aumento nos preços dos combustíveis e com a legislação ambiental cada vez mais rigorosa, a aplicação das caldeiras de recuperação (CR) torna-se importante, pois esta garante o máximo de aproveitamento de energia. Esta maximização da recuperação de calor ocorre através da combinação da geração de eletricidade e da utilização de calor ocorrido em um processo de produção. Em uma termoelétrica, o calor que se perde nas turbinas a gás pode ser usado com uma fonte de energia para um ciclo a vapor.

2.2.1 Classificação das caldeiras

As caldeiras podem ser classificadas de acordo com o tipo de serviço, combustível, capacidade e aspectos e econômicos, ou seja, de acordo com vários critérios nos quais se destacam os citados abaixo. Manhabosco (2005).

2.2.1.1 Quanto à circulação de água

- Caldeiras Flamotubulares (Fogos Tubulares, Tubos de fogo ou Fumotubular).
- Caldeiras Aquotubulares (Aquatubulares).

2.2.1.2 Quanto à disposição de tubos

- Verticais.
- Horizontais.
- Inclínados.

As caldeiras ainda podem ser classificadas de acordo com a pressão de operação, porém esta classificação não é muito usual. Os equipamentos são classificados em:

- Baixa pressão.
- Média pressão.
- Alta pressão.

De acordo com a NR-13, as caldeiras podem ser classificadas por tipos A, B, C, conforme sua pressão de operação. Dessa forma subdividem-se em três categorias:

- Categoria A: caldeiras cuja pressão de operação é igual ou superior a 1960 kPa (19,38 kgf/cm²).
- Categoria C: caldeiras cuja pressão de operação é igual ou inferior a 588 kPa (5,99kgf/cm²) com um volume inferior a 100 litros.

- Categoria B: são todas as caldeiras as quais não apresentam as características citadas nos tipos anteriores.

2.3 Componentes dos geradores de vapor

Aquecedor de ar: faz um aproveitamento do calor dos gases da queima do combustível, pré-aquecendo o ar usado na combustão. Um fator importante para determinação do aproveitamento térmico é a temperatura resultante dos gases que vão para a chaminé. Em sistemas geradores de vapor os aquecedores mais usados são os rotativos e os tubulares.

Fornalha: é onde ocorre a queima do combustível, liberando o calor que serve para a geração de vapor. É na fornalha que ocorre a transformação da energia química em energia térmica.

Economizador: recupera o calor da queima dos gases de combustão, usando este calor residual para o aquecimento da água de alimentação, por isso normalmente a sua instalação é feita após os superaquecedores.

Superaquecedores: são responsáveis pelo aumento da temperatura do vapor existente na caldeira, devido aos feixes tubulares. Os superaquecedores podem ser construídos de forma que possam absorver tanto a energia procedente da radiação ou da convecção.

Caldeira: corresponde a um vaso fechado de pressão onde ocorre a mudança de estado líquido da água para o vapor.

2.4 Funcionamento das caldeiras flamotubulares e aquatubulares

Segundo Martinelli (1998) a caldeira flamotubular, é projetada de forma que os gases quentes da combustão possam circular por dentro dos tubos, e a água a ser aquecida ou vaporizada cruza por fora do tubo. O combustível mais utilizado neste tipo de caldeira é o

óleo ou gás natural, podendo também queimar qualquer tipo de combustível se a caldeira for constituída de fornalha externa.

Estes geradores de vapor geralmente são de pequeno porte, baixa eficiência. E operaram com baixas pressões. Mesmo com estas desvantagens são muito utilizados, devido à sua fácil manutenção e baixo custo quando comparados com as caldeiras aquatubulares. A Figura 2.1 mostra uma caldeira flamotubular.

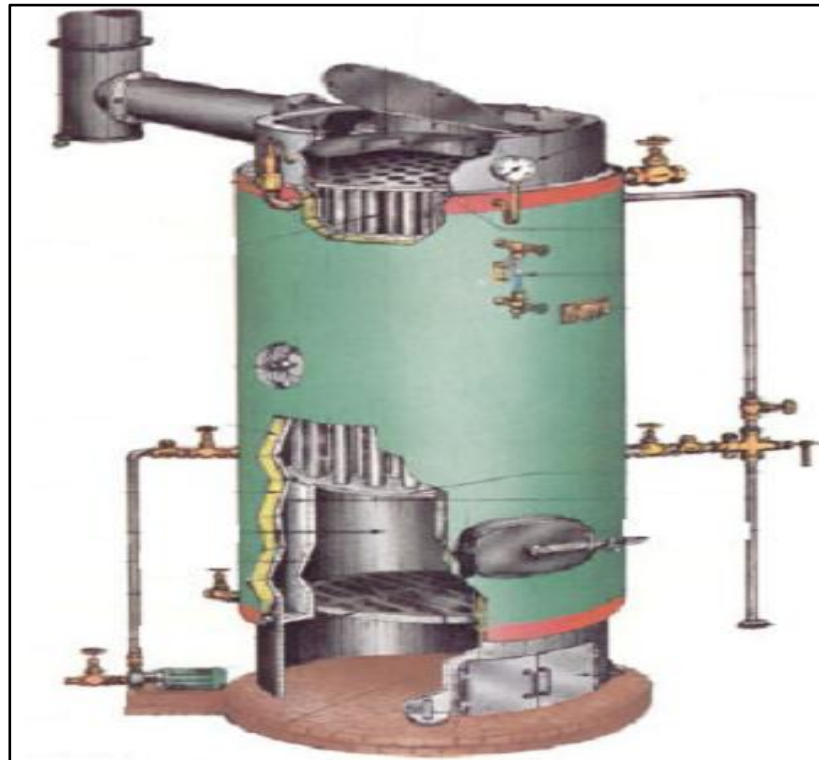


FIGURA 2.1- Caldeira flamotubular (Fonte: Martinelli, 1998).

Nas caldeiras aquatubulares a água circula no interior dos tubos e os gases na parte externa, propiciando assim, um aumento na superfície de aquecimento e conseqüentemente um aumento na capacidade de vapor. Este tipo de caldeira possibilita o emprego de maiores espessuras, pois operam com pressões mais elevadas. Permitem a produção de vapor superaquecido através dos superaquecedores devido à facilidade de adaptação de acessórios neste tipo de caldeira.

Comparadas com as flamotubulares as caldeiras aquatubulares são mais caras, porém possuem uma vida útil maior e uma limpeza mais simples podendo ser feita através de sopradores. Estas caldeiras podem ser pequenas ou de maior porte. As de maior porte são montadas nas instalações da fábrica e as de menor porte são entregues pré- montadas. O

volume de água nas caldeiras aquatubulares é distribuído pelo grande número de tubos expostos com os gases de combustão que se encontram na superfície externa dos tubos. A Figura 2.2 ilustra uma caldeira aquotubular, fixa e de eixo vertical.

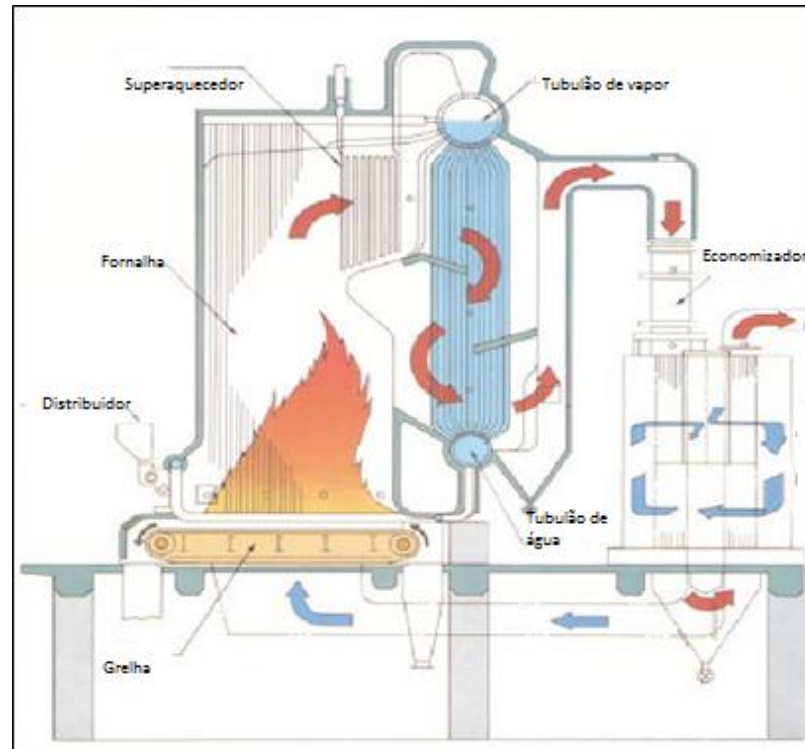


FIGURA 2.2- Caldeira aquatubular (Fonte: Martinelli, 1998).

2.5 Constituintes e contaminantes das águas

Conforme Martinelli (1989), através dos constituintes encontrados nas águas naturais é feita a classificação das águas e caracterização segundo teores de:

- **Dureza:** a dureza da água é estipulada pelo teor de cálcio e magnésio. No Brasil a representação da unidade de dureza é o ppm (parte por milhão), porém em muitos países industrializados utilizam-se outras medidas. A unidade internacional para medir dureza é o miliequivalente (MEQ). Pode-se caracterizar a dureza quanto à quantidade de cálcio e magnésio (dureza total). Quanto à presença de cloretos, sulfetos e sais de magnésio (dureza permanente). Ou ainda, como a diferença entre a dureza total e a dureza permanente chamada de dureza temporária.

- **Alcalinidade:** ocorre quando há presença de compostos alcalinos, principalmente bicarbonato, magnésio e sódio. Pode-se controlar a alcalinidade por processos de desmineralização, dealcalinização, evaporação, medidas de pH da água ou alcalinidade para o controle de formações de lama, incrustações e corrosão do ferro pela água.
- **Salinidade:** medida em miligramas ou gramas de sais solúveis em água por litro de água. Através da salinidade pode-se saber a concentração de sais solúveis em água no gerador de vapor.
- **Sílica:** encontrada geralmente no estado iônico ou coloidal, presentes em todas as águas naturais. Quando encontrada com a dureza, é prejudicial para a troca térmica da caldeira, já que a formação dos depósitos duros é de difícil remoção.
- **Turbidez:** ocorre devido a presença de sólidos suspensos, e microrganismos na água. As águas superficiais são mais propícias à sensibilidade da turbidez. Se a turbidez for elevada há mais dificuldade na passagem de luz.

2.6 Tratamento de águas em caldeiras

Na natureza as águas encontradas nunca são puras, pois sempre são encontradas impurezas como os sais inorgânicos e orgânicos, os gases dissolvidos e os microrganismos. Devido a estes fatos, as águas utilizadas nos processos indústrias precisam de um tratamento. O tratamento de água de caldeiras é importante para não ocorrer incrustação, depósitos e corrosão. Os depósitos são indesejáveis, pois além de dificultar a transferência de calor, causam perda na resistência mecânica, superaquecimento dos tubos ou até mesmo rompimento dos mesmos.

Segundo Azzolini, Frinhani e Zardo *apud* Sarev e Martinelli (1998), é importante saber sobre a característica da água a ser usada na caldeira, sua pressão de trabalho, uso do vapor e a taxa de vaporização, pois é através desses parâmetros que é definido o tipo de tratamento a ser adotado.

2.6.1 Tratamento interno da água de caldeiras

Conforme Mascia (1989), o tratamento da água por meio de compostos químicos foi o primeiro método para a correção das impurezas encontradas na água de alimentação, sendo este muito utilizado nos dias de hoje. O propósito deste método é empregar diversas substâncias com composições diferentes para retardar os temíveis efeitos de incrustações, corrosão, bem como possíveis arraste e espumação nos equipamentos. Os principais tipos de tratamento interno são:

- **Tratamento convencional:** utiliza fosfatos, álcalis, colóides e dispersantes para o abrandamento da dureza. O uso de fosfatos evita as incrustações ocorrida pela presença de cálcio e magnésio realizando a precipitação destes. O fosfato trissódico é o mais utilizado podendo também ser usado o dissódico, monossódico, metafosfato de sódio, ácido fosfórico e polifosfatos.
- **Tratamento com quelatos:** neste tipo de tratamento os íons de cálcio e magnésio são complexados ao invés de precipitados como no tratamento convencional, formando, assim os compostos solúveis para que não ocorram incrustações nas condições de operação. Os compostos quelantes utilizados para tratar águas de caldeiras são Na_4EDTA e o Na_3NTA . O NTA é mais fácil de controlar em altas temperaturas, pois é mais estável que o EDTA.

Mascia (1989, p.35) diz que “quando utilizados os quelatos devem ser alimentados em águas livres de oxigênio, pois sabe-se que 1 ppm de oxigênio dissolvido inativa de 50 a 100 ppm de quelatos, tornando o tratamento químico inviável”. Quando realizado este tipo de tratamento com quelantes, deve-se tomar muito cuidado com a concentração destes na água das caldeiras, porque o excesso de quelantes ocasiona corrosão do metal formando também um complexo à magnetita (Fe_3O_4) dissolvendo-a.

- **Controle de precisão:** é empregado quando a água de alimentação já tenha passado por um processo de abrandamento, ou até mesmo quando água de compensação for desmineralizada.

Neste método de controle não é necessário altas concentrações de fosfato para a precipitação da dureza, pois a água de alimentação é de boa qualidade. O controle de precisão é usado no tratamento de caldeiras de média e alta pressão e também pode ser aplicado nos sistemas onde condensadores consideram a poluição do condensado ou quando a sílica não for totalmente removida pelo desmineralizador. Quando os geradores de vapor estiverem propícios à poluição do caráter ácido advindo do processo industrial, aplica-se neste caso o composto fosfato trissódico para o controle de precisão. Na Tabela 2.1 são mostrados os parâmetros para o controle de precisão.

TABELA 2.1- Parâmetros para controle de precisão.

Pressão psi	600-750	750-900	900-1000	1000-1500
Alcalinidade com OH ppm (máx)	400	300	250	250
NaOH ppm	15-50	15-40	15-30	15-30
PH	10,5-11,5	10,5-11,5	10,5-11	10,5-11
Fosfato como PO ₄	2-4	2-4	2-4	2-4
Sólidos dissolvidos ppm (máx)	2.000	1.500	1.250	1.000
SiO ₂	10	10-7	7-6	6-2

Fonte: Mascia, 1989.

- **Controle de coordenação pH-PO₄:** é um método que visa um controle para que as águas de caldeiras possam ser alcalinas, ocorrendo a inibição do cálcio e magnésio, deve-se tomar cuidado com excesso de soda cáustica na água, esta é útil para o aumento da alcalinidade da água, porém se tiver um aumento significativo ocorrerá danos ao equipamento. A Figura 2.3 mostra o método utilizado para o controle de coordenação de pH-PO₄.

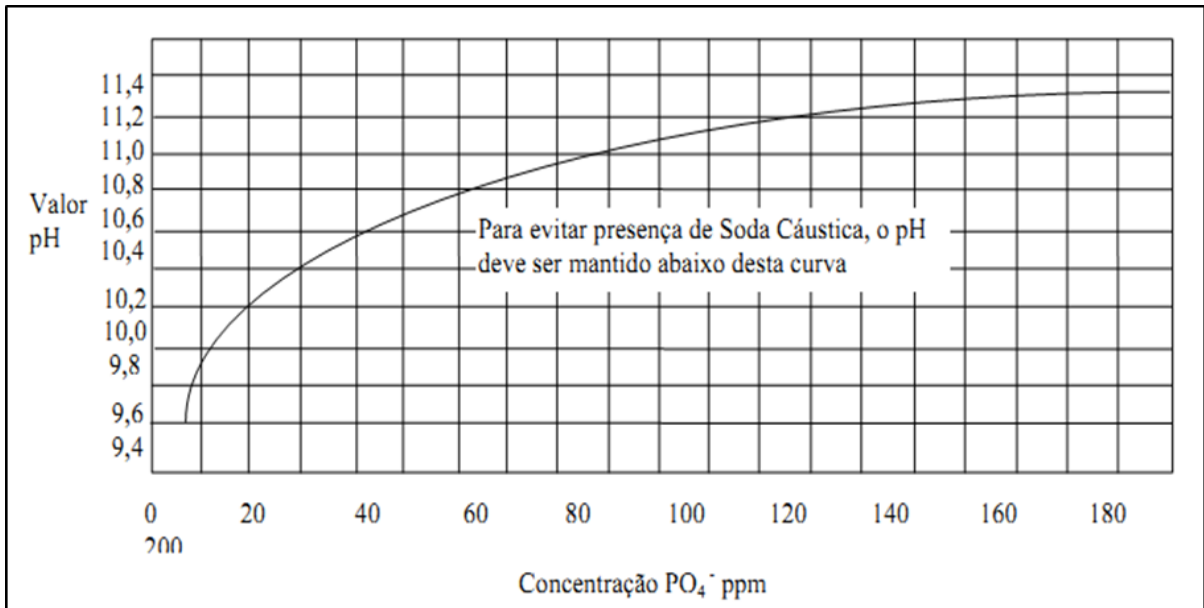


FIGURA 2.3- Controle coordenação pH- PO₄ (Fonte: Mascia,1989).

Mascia (1989, p.45) diz que “o controle de coordenação mostrou-se eficiente para caldeiras de 800 a 1.000 psi, mas para caldeiras de alta pressão os problemas devidos à soda cáustica não foram solucionados”.

- **Controle de congruente pH-PO₄:** este método baseia-se no método de controle por coordenação pH-PO₄, porém as curvas do gráfico são uma relação de avaliação de Na/PO₄, conforme ilustrado na Figura 2.4.

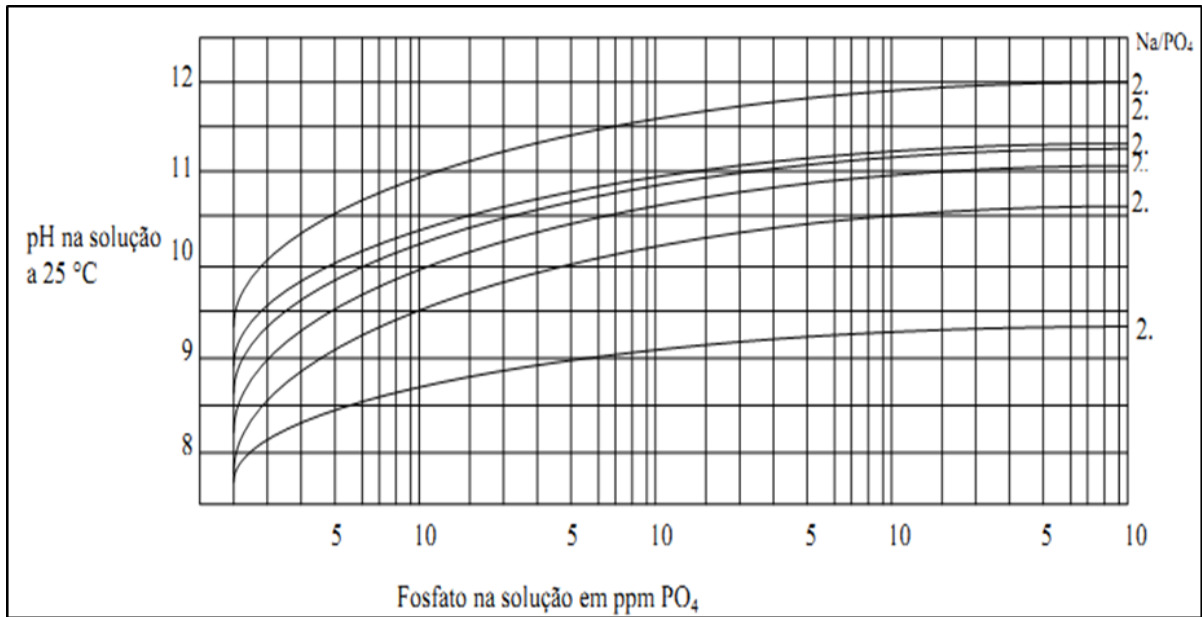


FIGURA 2.4- Controle de congruente pH-PO₄ (Fonte: Mascia, 1989).

Na prática o controle de pH-PO₄ congruente permite a preservação de águas de caldeiras de alta pressão, sem a presença de soda cáustica, mas para que esta condição seja satisfeita os pontos de pH-PO₄ devem ser mantidos abaixo das curvas propostas. Através da titulação potenciométrica de soluções conhecidas de ácido fosfórico as curvas são plotadas adicionando-se progressivamente quantidade de NaOH.

- **Tratamento zero sólido:** também conhecido como tratamento volátil ou de água pura. Este tratamento surgiu com a evolução tecnológica das caldeiras que passaram a não mais usar tubulões não permitindo a geração de sólidos em seu interior. Para que este tratamento possa ser realizado os sistemas das caldeiras devem conter unidades polidoras de condensado. Para a utilização em caldeiras de alta pressão um tratamento externo rigoroso deve ser realizado.
- **Tratamento com polímeros:** utilizado para tratar águas de caldeiras de média e baixa pressão, sendo um tipo de tratamento recentemente usado. Os polímeros reagem com a matéria incrustante distorcendo a estrutura do cristal gerando uma tensão evitando fixações. Ou aderência na parte externa dos tubos. Cada tipo de polímero deve ser estudado para a realização de determinadas especificidade do tratamento químico. Neste tratamento deve-se ter cuidado com as

características de solubilidade da água, propriedades eletrolíticas e peso molecular da mesma quando adicionados os polímeros.

- **Tratamento conjugado:** para este tipo de tratamento são usados os polímeros juntamente com quelatos ou fosfatos no tratamento de água de caldeira. É geralmente usado quando o tratamento com polímeros não apresenta eficiência.
- **Tratamento com sulfito de sódio:** a principal causa de corrosão nos geradores de vapor é a presença de oxigênio e gás carbônico dissolvidos na água da caldeira. Para remover este oxigênio usa-se o sulfito de sódio.
- **Tratamento com hidrazina:** assim como o sulfito de sódio a hidrazina é usada como produto químico da degaseificação para remoção de O₂ e CO₂. Comercialmente a hidrazina é conhecida como hidrato de hidrazina. Quando misturada na água de alimentação ela evita a formação de incrustações de cobre e óxido de ferro.

2.6.2 Tratamento externo de geradores de vapor

Segundo Mascia (1989), para utilização de água em geradores de vapor é necessário fazer um tratamento externo, antes que ela seja injetada na caldeira. Após o término do tratamento primário realiza-se os processos externos que facilitam o tratamento interno diminuindo o custo e aumentando sua eficiência.

Conforme Martinelli (1998), a escolha para o tratamento externo é feita através da análise físico-química da água, a qual permite identificar os contaminantes presentes. Os principais processos de tratamento de água são:

- **Filtração:** utilizado para a remoção de matéria em suspensão.
- **Abrandamento com resinas sódicas:** tem como finalidade remover devido a dureza a sais de cálcio e magnésio. Remove também ferro solúvel.

- **Desaerador- aquecedor:** remove os gases dissolvidos (O_2 , CO_2 , NH_3 , H_2S , etc).
- **Decantação:** este método consiste em separar as partículas grandes que encontram-se suspensas na água.
- **Clarificação com cal a frio e abrandamento parcial seguido por filtros e abrandadores com resinas:** a dureza do cálcio, magnésio, ferro e matérias em suspensão são removidos. Há também a redução da alcalinidade e da sílica.
- **Abrandamento com cal:** utiliza-se neste processo a cal para a redução dos bicarbonatos de cálcio e magnésio.
- **Abrandamento a frio:** utilizado para reduzir a dureza de cálcio e magnésio, prováveis formações de sílica e ferro, e também para redução da alcalinidade de bicarbonatos. Remoção da matéria suspensa em água.
- **Processo a quente para a remoção de dureza utilizando filtros e resina de troca catiônica, ciclo de sódio:** remove sólidos em suspensão, alcalinidade encontrada em carbonatos e dureza de ferro e sílica.

2.7 Limpeza química de caldeiras

Mascia (1989) aborda que geralmente para a limpeza em uma caldeira aquatubular é realizada uma limpeza mecânica que facilita o processo da limpeza química, mas em caldeiras fumotubulares compactas a limpeza mecânica é trabalhosa. O rendimento térmico de uma caldeira é reduzido na presença de incrustações nas superfícies internas dos tubos. Além disso, podem ocorrer deformações plásticas, curvatura e ruptura do metal superaquecido.

No caso do Brasil a recomendação pelo boletim do Instituto Brasileiro de Petróleo é para que a limpeza química ácida em caldeiras seja efetuada em um ano. Em médio e longo prazo surge o resultado da limpeza química ácida comprovando sua eficiência através da eliminação de incrustações, corrosão e também melhorando a eficiência do equipamento reduzindo o consumo de combustível. Porém, mesmo que a água para a alimentação das caldeiras seja tratada, sempre encontra-se traços de deposição de sólidos nas tubulações.

De acordo com Azzolini, Frinhani e Zardo *apud* Mascia (1989), a limpeza das caldeiras pode ser realizado nas caldeiras em operação, ou quando elas encontram-se paradas. Para que seja feita a execução da limpeza química, alguns procedimentos devem ser realizados os quais consistem na acomodação de crostas, limpeza ácida, neutralização.

2.7.1 Limpeza química pré-operacional

Antes que uma caldeira entre em operação é essencial fazer uma limpeza, devido à exposição aos meios deteriorantes, como: chuva, ar, poeira. E também para eliminar os resíduos de graxa, óleo e soldas que são encontrados após a montagem do equipamento. A limpeza pré-operacional visa à eliminação das sujeiras que ficam nas paredes interna da caldeira e na parte oxidada do metal. Após esta retirada de resíduos um tratamento químico específico é realizado.

Mascia (1989, p.51) diz que “a remoção de óleos, graxas e sujeiras em geral deve ser efetuada antes da lavagem ácida, utilizando um detergente alcalino a quente com duração de 6 a 8 horas recirculando a solução”. Muitos processos são utilizados para remover os óxidos de ferro, sendo os mais utilizados citados a seguir:

- **Ácido clorídrico com inibidor:** é utilizado nas limpezas químicas, demonstrando-se uma boa eficiência para a remoção dos depósitos. O ácido clorídrico em soluções a 5% é misturado com um inibidor de corrosão com concentração em torno de 0,3%. O inibidor é um composto orgânico ou uma mistura de compostos orgânicos. Os

inibidores não deixam o ácido clorídrico atacar o metal base, porém não conseguem interromper o ataque do ácido sobre o óxido de ferro.

- **Ácido fosfórico como inibidor:** os resultados da remoção de óxidos só serão percebidos ao longo do tempo, pois este ácido não é tão eficiente como o ácido clorídrico, mas é o mais usado para as caldeiras que apresentam na sua estrutura aço inoxidável, levando assim uma vantagem em relação ao ácido clorídrico que é corrosivo a este tipo de material.
- **Ácido fórmico e ácido cítrico com inibidor:** a boa eficiência para remoção dos óxidos é encontrado pela mistura dos dois ácidos com uma proporção de 2% de ácido fórmico e 1% de ácido cítrico e com a adição de um inibidor. Sua vantagem aos ácidos acima citados está no maior tempo de circulação da solução com uma velocidade alta.
- **Ácido sulfúrico com inibidor:** em certas circunstâncias em que não é permitido o uso do ácido clorídrico para o ataque do metal base é usual a troca desse pelo ácido sulfúrico com inibidor. Deve-se tomar cuidado na sua concentração quando utilizado para limpeza ácida, pois geralmente para este caso a sua concentração é em torno de 5% juntamente com um inibidor.
- **Ácido fluorídrico:** o ácido fluorídrico juntamente com um inibidor de corrosão, é adicionado em solução aquecida para realizar a decapagem do metal, ou seja, usado para a remoção dos óxidos metálicos na parte interna dos tubos.

2.7.2 Limpeza química em caldeiras em operação

Com certo tempo de operação as caldeiras começam a apresentar no seu interior certos depósitos como carbonatos e sulfatos. Para a remoção destes utiliza-se uma solução ácida a qual circula na parte interna da caldeira. Usualmente antes de fazer a limpeza ácida, faz-se uma lavagem alcalina à quente, afim de tornar os depósitos moles e porosos para que se possa obter uma melhor resposta à reação da solução ácida.

Para a realização da limpeza química da caldeira é necessário que os gases gerados durante o procedimento da limpeza sejam eliminados, devendo-se, então abrir as válvulas de inspeção e também outras aberturas. Quando é realizada uma limpeza química nas caldeiras certos processos são utilizados como: acomodação das crostas, limpeza ácida, neutralização e cuidados com a atmosfera de hidrogênio (MASCIA, 1989).

- **Acomodação das crostas:** é um processo de lavagem alcalina a quente que facilita a limpeza química ácida, pois amolece e torna porosos os depósitos. Mascia (1989, p.56) diz “é recomendável que a solução alcalina permaneça 72 horas circulando à uma temperatura de aproximadamente 80°C”. Através de um aquecedor a solução alcalina é aquecida, logo após vai para um tanque através de uma bomba de circulação ou mangueiras.

Ao término da lavagem alcalina, a caldeira deve ser lavada com água para que não fiquem nenhum resquícios da solução básica.

- **Limpeza ácida:** na limpeza ácida é de suma importância que haja a recirculação da solução ácida, e que no tanque de aquecimento seja mantida uma temperatura constante de 55°C. É a espessura e o tipo de crosta que determina a duração da operação. Os testes em laboratório são necessários para que se possa analisar os tipos de crosta e sua espessura. Como no processo da acomodação das crostas, na limpeza ácida também deve-se eliminar totalmente a solução e é necessário lavar as partes internas da caldeira com um jato de água sob pressão, assim os depósitos são eliminados.
- **Neutralização:** a neutralização é o processo realizado após a limpeza ácida, quando as partes internas das caldeiras foram já lavadas com o jato de água sob pressão. Então, logo após esta lavagem o gerador de vapor é preenchido com água limpa e adiciona-se a solução alcalina juntamente com um inibidor.
- **Cuidados com a atmosfera de hidrogênio:** Às vezes, em uma limpeza química, pode vir a ocorrer o desprendimento do hidrogênio, gerando problemas como a fragilização do aço e também propiciando uma atmosfera explosiva no gerador de vapor.

2.8 Problemas de deterioração comuns em caldeiras

Muitos são os problemas que ocorrem em um gerador de calor, aos quais podem estar relacionados com: o tratamento incorreto da água da caldeira que resulta nos processos de corrosão, incrustações, qualidade da manutenção, erros de projeto da caldeira, soldagem, montagem, qualidade dos materiais. Considera-se que qualquer alteração na matéria-prima, ou nos procedimentos de operação pode originar graus de deterioração não previstos no projeto.

Conforme Braga (2009), as caldeiras são projetadas e construídas geralmente para um tempo de vida de operação estimado em vinte e cinco anos, porém componentes que compõem as caldeiras como as tubulações de superaquecedores, são projetados para 100000h baseado no Código ASME VIII, ou seja, aproximadamente doze anos de vida útil, sem considerar as paradas para manutenção.

Outro possível fator que pode diminuir a vida útil de uma caldeira é o uso de combustíveis tais como óleo de baixa qualidade, ou carvão. Este último é um ponto crucial para as caldeiras de grande porte no Brasil, pois o carvão brasileiro apresenta certas peculiaridades que resultam em problemas relacionados a uma combustão diferente nas caldeiras já que estas são projetadas com bases nas normas de países europeus e dos Estados Unidos, onde o carvão tem como características um poder calorífico mais alto e teores de cinzas mais baixos.

De acordo com Braga *apud* Viswanathan (1993), na literatura são citados vários danos estimados conforme a relevância das normas técnicas. Ainda que todas as precauções sejam tomadas para a manutenção e operação, sempre ocorrerá algum tipo de dano após certo tempo de operação. A Tabela 2.2 mostra alguns tipos de mecanismos de falhas que ocorrem em tubos de caldeira.

TABELA 2.2- Mecanismos de falha para tubos de caldeira.

Erosão	Fadiga	Corrosão no lado da água	Corrosão no lado do fogo	Ruptura sob carga	Falta de controle de qualidade
Cinzas voláteis	Vibração	Corrosão cáustica	Devida a baixa temperatura	Superaquecimento instantâneo	Ataque por produtos químicos
Sopradores de fuligem	Térmica	Ataque por hidrogênio	Cinzas de carvão	Fluência a alta temperatura	Danos devido a limpeza incorreta após manutenção
Partículas de carvão	Corrosão	Corrosão sobtensão Corrosão por pittings	Parede d'água	Soldas dissimilares	Defeitos de materiais Defeitos de soldas

Fonte: Braga, 2009.

De acordo com Chaudhuri (2006), os tubos das caldeiras são projetados para um período específico de tempo de operação que incluem situações complexas envolvendo altas temperaturas, pressão interna e ambiente corrosivo. Muitos processos de envelhecimento, tais como fadiga, deformação, corrosão, fluência, etc. Ocorrem durante um prolongado tempo de operação e são responsáveis pela acumulação de resíduos que causam danos microestruturais nos tubos. A força efetiva, isto é, a capacidade de carga dos tubos devido a danos microestruturais diminui. A falha ocorre quando o nível crítico cai abaixo do determinado pela geometria do componente. Esta falha é o principal problema na qual diz respeito à eficácia das caldeiras. Como os resultados de falhas na disponibilidade de energia elétrica, perda da produção industrial, etc. As paradas de manutenção frequentes é um meio de garantir a ausência de tais falhas. Algumas metodologias para avaliar a vida restante de alguns componentes das caldeiras são baseadas em modelos empíricos usando a medição da deformação de fluência, combinado com o parâmetro tempo-temperatura, avaliação da microestrutural, medição de dureza e da camada de óxidos. O presente trabalho é mais focado na camada de óxido interna de magnetita, por esta razão será estudado mais detalhado mais a diante.

2.9 Tipos de corrosão

A corrosão se dá através de uma reação espontânea em um material com elementos existentes no seu meio prejudicando a vida útil de um equipamento, geralmente metálico causando sua deterioração. (GENTIL, 2007).

Os tipos de corrosão relacionam-se de acordo com o tipo de ataque o qual define a aparência e a causa da corrosão. Abaixo são citados alguns tipos de corrosão.

- **Corrosão uniforme:** ocorre em toda a extensão da superfície reduzindo de forma uniforme sua espessura, ocorrendo geralmente nos equipamentos metálicos que não possuem películas de proteção.
- **Corrosão puntiforme ou por pite:** este tipo de corrosão é encontrada em pequenas áreas localizadas. Caracteriza-se pela presença de sulcos nos quais a profundidade é maior que o diâmetro.
- **Corrosão alveolar:** a corrosão acontece de forma localizada, ocorrendo na superfície metálica com produção de sulcos, apresentando uma profundidade geralmente menor que o diâmetro.
- **Corrosão intergranular:** esta forma de corrosão surge quando os contornos dos grãos metálicos apresentam uma reatividade elevada em relação à região próxima do próprio grão.
- **Corrosão galvânica:** ocorre quando dois materiais metálicos são colocados em contato e imersos em um meio corrosivo, surgindo uma diferença de potencial e a transferência de elétrons.
- **Corrosão por erosão:** o processo corrosivo associado à ação da erosão é de fácil visualização, pois as camadas das superfícies são atacadas apresentando assim furos

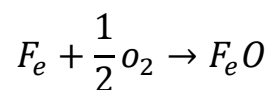
arredondados. As variáveis que influenciam na erosão são: temperatura, dureza das partículas, velocidade.

- **Corrosão sob-tensão:** há uma deterioração de materiais através da presença de uma fissura ocasionada pela combinação de tensões residuais (provenientes de operações de soldagem) e meios corrosivos. Quando acontece uma fratura de um material o tipo de corrosão é chamada de corrosão sob-tensão fraturante. Muitos materiais são susceptíveis à este tipo de corrosão; alguns exemplos são: aços de baixo carbono em meio alcalino, latões em presença de soluções amoniacais, aços inoxidáveis em meios no quais contêm cloretos.

2.10 Formação de óxido de ferro na superfície de alguns aços utilizados em caldeiras aquatubulares expostas a altas temperaturas

De acordo com Braga (2009), a oxidação das ligas de ferro ao ar torna-se mais intensa, à medida que aumenta a temperatura, isto pode ser notado pela mudança das cores e chegando a destacar camadas a partir de 570°C, dependendo do tempo que o aço foi exposto.

Braga (2009) *apud* Samuels (1953) mostra que o oxigênio e o ferro do aço reagindo em uma atmosfera oxidante a temperaturas maiores que 570°C resulta a oxidação do aço. Esta reação pode ser verificada através da equação abaixo:



Nas caldeiras de grande porte o aquecimento se dá por meio de queimadores que utilizam o ar para a queima de combustíveis. Isso deixa os tubos do interior da fornalha expostos a efeitos de oxidação a alta temperatura. Por conseguinte, as perdas no lado externo dos tubos acontecem nas partes mais próximas da combustão, pelo fato do comportamento do oxigênio a alta temperatura na superfície do aço.

O tempo de exposição a altas temperaturas que estabelece quais os óxidos que podem estar presentes na formação da carepa, normalmente verifica-se três fases de óxidos: wustita (FeO),

a magnetita (Fe_3O_4), e a hematita (Fe_2O_3). Segundo Braga apud Samuels (1953) as propriedades básicas desses três óxidos são:

- Wustita (FeO): é o primeiro a se formar a altas temperaturas este é o óxido de ferro com menor valência, dureza e o mais instável. Somente surge em temperaturas acima de 570°C . Possui uma estrutura cristalina cúbica e existe em uma extensa faixa de composições da qual não abrange totalmente a composição estequiométrica FeO . O motivo disso é devido a abundância de vacâncias na estrutura cristalina. Assim esta fase é adequada para uma representação de Fe_{1-y} , onde y significa o número de agrupamento de vacâncias.
- Magnetita (Fe_3O_4): Esta fase de óxido de ferro começa a se forma a temperaturas abaixo de 570°C . Sua estrutura cristalina é cúbica com uma formação aproximadamente estequiométrica.
- Hematita (Fe_2O_3): Assim como a magnetita a hematita começa a se formar em temperaturas abaixo de 570°C . É possível que apresente uma pequena falta de íons de oxigênio. Sua estrutura cristalina é romboédrica e é a forma α do Fe_2O_3 . É também a fase mais estável e com maior dureza dos óxidos de ferro.

A Figura 2.5 mostra um corte passando ortogonalmente pelo plano das camadas de óxidos descritas e do substrato de um aço com 1% de carbono exposto a uma atmosfera que contém somente oxigênio à temperatura de 700°C . Observa-se de baixo para cima na micrografia que a camada de wustita é a primeira definir sua forma em contato com o substrato a temperaturas acima de 570°C . Logo em seguida tem-se a formação da camada de magnetita, que é a primeira mudança de fase da wustita. E por fim a última mudança dos óxidos de ferro a hematita apresentando uma maior estabilidade.

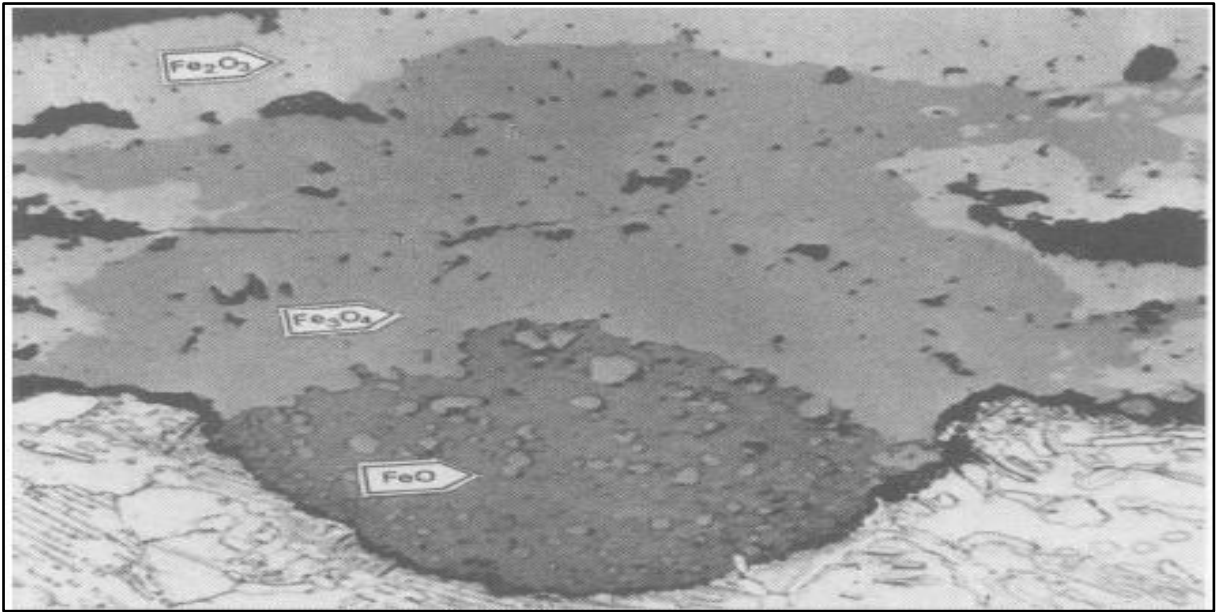


FIGURA 2.5- Aspecto micrográfico das camadas de wustita (FeO), Magnetita (Fe₃O₄), Hematita (Fe₂O₃).

(Fonte: Braga *apud* Samuels, 1953).

2.10.1 Formação de óxido de ferro em tubos de caldeiras a baixas temperaturas

A formação da magnetita em caldeiras se inicia a temperaturas inferiores de 700°C, e às vezes até mesmo abaixo de 570°C, isto ocorre devido o fato do oxigênio da reação ser substituído por água.

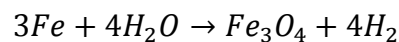
Braga (2009) coloca que, basicamente a estrutura da camada formada a uma temperatura inferior a 570°C em um aço exposto ao ar é composta por duas camadas: uma camada externa caracterizada pela cor cinza azulada de hematita (Fe₂O₃) e outra camada intermediária de cor cinza mais escura de magnetita (Fe₃O₄) encontrada fixada ao metal base.

Em caldeiras aquatubulares a formação de óxido de ferro ocorre tanto no lado externo junto aos tubos como no lado interno dos tubos. No lado do fogo (parte externa), a temperatura chega aproximadamente a 800°C, provocando a formação dos óxidos de ferro. Segundo Neves (2002) já no lado da água (parte interna) a temperatura é menor e possui o pouco oxigênio sendo a camada de óxido de ferro formada conhecida como magnetita, esta camada protetora surge através da água de alimentação e de produtos químicos acrescentados à mesma, porém para que isso ocorra à temperatura deve estar acima de 220°C.

É necessário salientar que a formação da camada de magnetita quando o aço é exposto à atmosfera é diferente da que se forma no interior dos tubos das caldeiras, pois esta última sua formação é dada de uma forma proposital tendo como objetivo proteger o aço contra os processos corrosivos. O que facilita o desenvolvimento dessa camada de proteção são alguns produtos colocados na água de caldeiras como, por exemplo, a Hidrazina um inibidor de corrosão muito utilizado.

2.10.2 Formação e características da magnetita em caldeiras aquatubulares

Segundo Neves (2002) o aço carbono é a matéria-prima mais usada construção das caldeiras. O ferro material constituinte desse tipo de aço, quando entra em contato com a água em temperaturas superiores a 220°C, apresenta uma instabilidade termodinâmica na falta de oxigênio, isso faz com que ocorra a seguinte reação:



O que acontece nesta reação é uma oxidação direta pelo vapor, a água reage com o ferro formando a magnetita e hidrogênio. A oxidação do ferro faz com que haja a formação do filme de magnetita que se fixa na superfície do metal dando-o proteção.

Nesta reação há bastante liberação de hidrogênio, e por este motivo pode-se monitorar a formação da camada de magnetita por meio de um analisador contínuo de hidrogênio, fixado no balão superior da unidade onde sai o vapor saturado.

Esta técnica de análise contínua de hidrogênio é muito utilizada, porém deve-se ter muito cuidado ao interpretar os resultados, pois o hidrogênio pode se formar pela decomposição da hidrazina que é usada na água de alimentação das caldeiras para sequestrar o oxigênio.

Para que se forme e seja preservada a camada protetora de magnetita algumas condições são necessárias, por exemplo, o teor de oxigênio presente na água deve se manter a níveis muito baixos. Os desaeradores são componentes das caldeiras são utilizados para diminuir o teor de oxigênio. Outra condição que deve ser observada são os ciclos térmicos de aquecimento e resfriamento onde estes devem ser mantidos lentos para que não ocorra a ruptura da camada.

Braga (2009) *apud* Dantas (1988) afirma que nas caldeiras o filme passivo do ferro deve ser formado por duas camadas, sendo na interface do metal-óxido a magnetita (Fe_3O_4), já na interface óxido-solução a maghematita ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$), esta última foi considerada por muito tempo como uma camada protetora em água de caldeira, devido a semelhança com a magnetita, pois também é magnética e de cor preta.

2.11 Utilização da Espectroscopia Raman para identificação dos produtos de corrosão do ferro

Richard et al., 1978, coloca que a Espectroscopia Raman pode ser usada para análise *in situ* de filmes de produtos de corrosão do ferro em superfícies metálicas em ambientes aquosos e gasosos. A técnica pode fornecer uma identificação rápida e inequívoca de compostos presentes filmes de superfícies tão fina quanto 50 Å. Desde que água e a maioria dos gases apresentem fracos espectros Raman, há pouca interferência espectral no ambiente corrosivo e as amostras podem ser examinadas sem perturbações enquanto prossegue a corrosão.

A fim de identificar os componentes resultantes da oxidação do metal, é necessário dispor dos espectros dos componentes puros disponíveis para referências. Há possibilidade de haver uma considerável variação na intensidade de espalhamento Raman a partir de um composto para o outro. No estudo de processos corrosivos é uma técnica útil para identificação de filmes finos e produtos de corrosão. Há muitos poucos espectros de estruturas de óxidos publicados, pois geralmente os espectros disponíveis são aqueles dos compostos específicos de interesse de cada trabalho.

O ferro é um dos metais mais importante para as pesquisas de corrosão. A película fina de óxido se forma em diversos ambientes permitindo sua utilização em diferentes meios, no entanto, a composição de tais filmes não é bem compreendida. Há evidências experimentais de que os produtos de oxidação do ferro no ar e no oxigênio puro são FeO , Fe_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-FeOOH}$, e $\gamma\text{-FeOOH}$.

Segundo Shebanova (2003) os óxidos de ferro, são bons absorvedores na gama dos comprimentos de onda de excitação de lasers, e pertencem a materiais onde cuidados devem

ser tomados para a realização dos experimentos em Raman. Isto se aplica principalmente a estudos de Raman em óxidos contendo ferro bivalente, por exemplo, wustita e magnetita, os quais são facilmente oxidados a altas temperaturas (também decompõe-se), e quando estudados ao ar livre contendo unidade.

De acordo com Colomban (2011) a gravação do sinal dos espectros Raman dependem da cor fase, ou seja, sua estrutura de banda eletrônica- que determina a penetração de luz e intensidade da dispersão do sinal bem como sobre a estrutura da fase: quanto maior a simetria, mais baixos os números de picos Raman. A Figura 2.6 mostra os espectros Raman das fases principais encontradas nas camadas de corrosão.

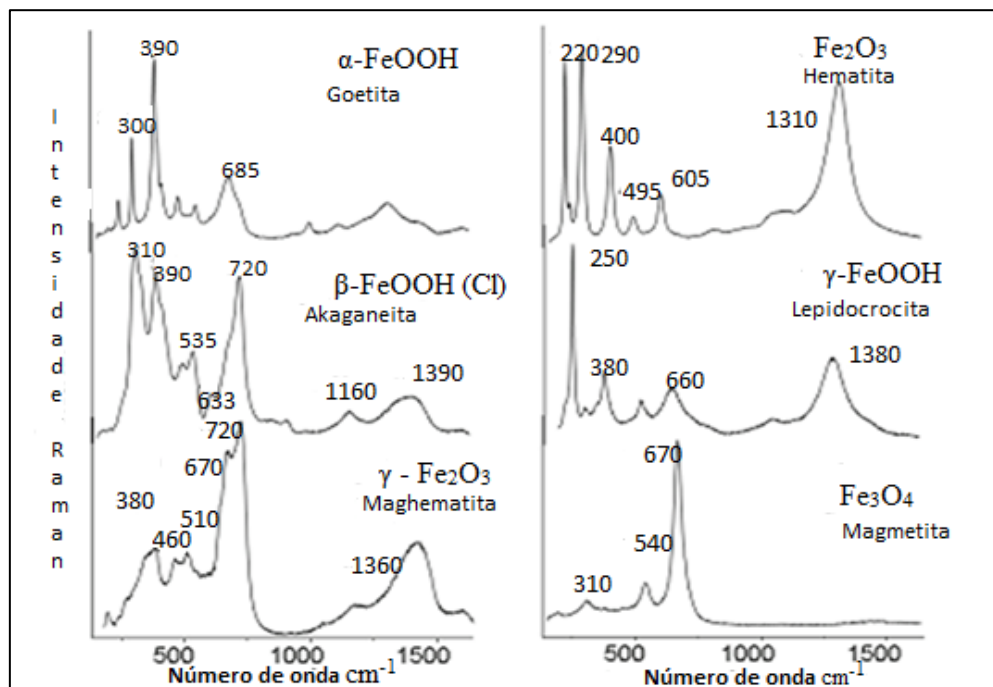


FIGURA 2.6 - Espetros Raman das principais fases do ferro observados em filmes de corrosão.

(Fonte: Colomban, 2011).

2.12 Análise Espectroquímica

Segundo, Ramanathan (s.d), todas as técnicas espectroquímica utilizam o mesmo método para analisar as amostras, onde estas são volatilizadas e atomizadas, para que assim uma fração de átomos livres são levados a um estado excitado, geralmente esta excitação é

realizada por meio de uma descarga elétrica, e em seguida as radiações emitidas são armazenadas, espalhadas e registradas fotoeletricamente ou fotograficamente. E a obtenção da composição química elementar da amostra é dada através da posição das linhas do espectro.

Para a análise quantitativa, as intensidades das linhas são obtidas através de procedimentos apropriados de calibração.

Já nas análises de superfícies as técnicas baseiam-se na incidência de um feixe da radiação ou partículas. Então, a composição da amostra é determinada através da análise das radiações ou partículas emitidas.

2.13 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica fotônica que permite em poucos segundos a informação química e estrutural de materiais orgânicos e inorgânicos. Com a espectroscopia Raman é possível detectar a maior parte dos óxidos, porém esta técnica apresenta uma instabilidade à mudança das fases de óxidos, isto ocorre porque o laser se aquece o que acarreta em uma identificação imprecisa das fases.

Baseado, em Sala (2008), o espectro Raman dá-se através da dispersão inelástica de uma radiação monocromática no qual incide sobre uma molécula. Em cada método de espectroscopia há diferentes modos de transferência de energia a molécula e de revelação do comportamento dessas. No caso Raman apesar da molécula passar de um estado vibracional para outro, o fenômeno físico não é igual da absorção de radiação e os critérios às vezes podem ser diferentes do que são usados no infravermelho.

No efeito Raman, o qual deu à origem do nome da espectroscopia Raman, a atividade está relacionada ao quanto varia o momento dipolo induzido na molécula pelo campo elétrico que chega da radiação incidente. Isso não acontece no infravermelho, pois este leva em conta a variação deste momento com a vibração. Este efeito pode ser explicado através da colisão não elástica entre a molécula e o fóton incidente. Assim, há uma mudança nos níveis de energias

de rotação e/ ou vibração da molécula que são incrementados. Então, verifica-se pela lei da conservação da energia que a energias fótons espalhados serão diferentes dos espalhados.

Segundo Fatobene (2008), as linhas anti Stokes dos espectros são aquelas que representam a perda de energia da molécula (ΔE é negativa), e as linhas Stokes do espectro, são representadas pela absorção de energia (ΔE positivo).

No espalhamento Rayleigh que é elástico, as frequências são iguais para a luz espalhada e incidente, isto porque a interação da molécula com o fóton não modificada os níveis de energias rotacional e/ou vibracional da molécula.

A Figura 2.7 a seguir mostra as linhas anti Stokes e Stokes, espalhamento Raman em ambos os lados da linha Rayleigh.

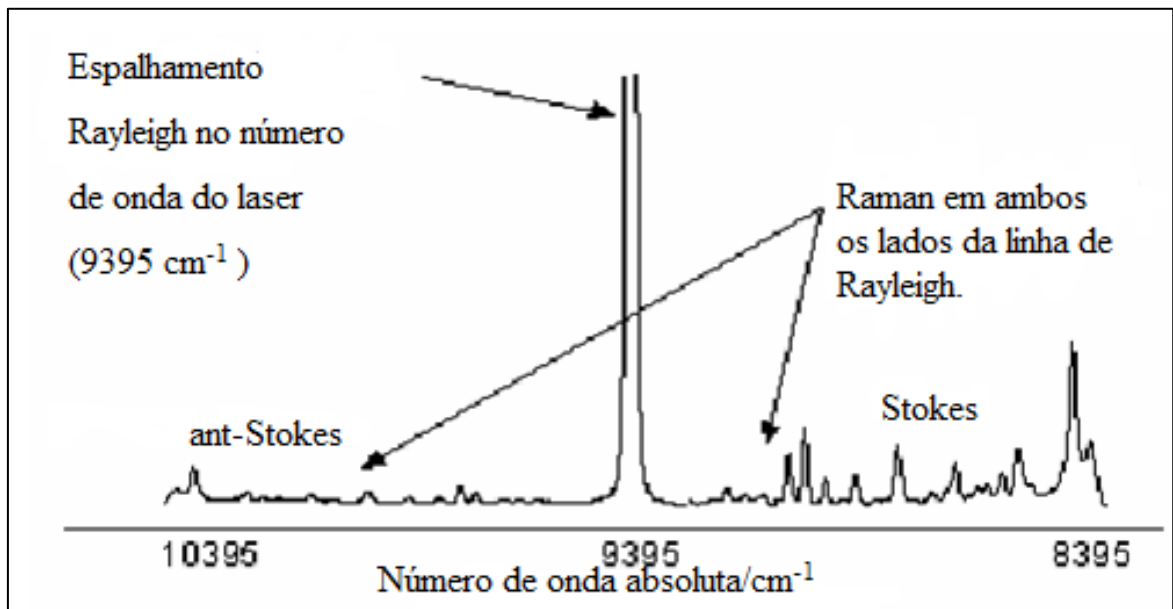


FIGURA 2.7- Espalhamento Raman. (Fonte: www.metalmat.ufrj.br, 2008).

2.14 Microscopia

Conforme Padilha e Filho (2004), as técnicas experimentais principalmente a microscopia encontram-se em constante aperfeiçoamento, devido à necessidade do conhecimento das

análises quantitativas da microestrutura dos materiais, as quais geralmente apresentam defeitos dentro de uma vasta faixa de dimensões.

Entre as técnicas microscópicas mais utilizadas para estudos de materiais, três tipos destacam-se: microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Na maioria dos casos estas técnicas são complementares, cada uma tem uma aplicação específica. Por exemplo, a microscopia ótica é de simples utilização, barata, rápida e ainda permite análises de grandes áreas. Para as análises são usados dois tipos de microscópio ótico: de transmissão e de reflexão. O microscópio ótico de reflexão é muito utilizado nos metais e semicondutores onde a penetração da luz é muito pequena, devido sua interação com os elétrons de condução. E para análises de materiais poliméricos e cerâmicos, quando se deseja determinar as frações cristalizada nos plásticos e vidros utiliza-se muito o microscópio ótico de transmissão.

Quando se deseja estudar camadas de óxidos com espessuras maiores que $1\mu m$, na secção transversal ou no plano, a microscopia ótica é bastante usada. Sendo que na secção transversal permite o estudo da uniformidade da espessura da camada de óxidos, e no plano permite estudar a uniformidade da camada de óxido. Este tipo de microscópio ótico tem uma resolução de até 1000 X.

Quando há necessidades de aumento na resolução recomenda-se o uso da microscopia eletrônica de varredura (MEV) onde esta permite análises de superfícies que apresentam faturamento, ou seja, superfícies que possuem irregularidades, devido a uma boa qualidade de profundidade de foco. Com o MEV tem-se imagens dos elétrons secundários ou retro espalhados gerados pela amostra, isto já não acontece na microscopia eletrônica de transmissão, pois seu princípio é obtenção das imagens do elétrons transmitidos. E esta técnica é voltada na análise de defeitos e fases internas dos materiais (falhas de empilhamento, discordâncias) e também permite a visualização de pequenas partículas de outra fase.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia experimental constituiu em analisar amostras de tubos de uma caldeira (gentilmente fornecidas pela Usina Termelétrica Presidente Médici, Candiota-RS), as quais foram limpas utilizando-se agentes de limpeza com composição química distinta.

Para completar as análises desenvolvidas na empresa, realizou-se ensaios de perda de massa, e caracterizou-se o óxido formado no interior dos tubos. Para caracterização utilizou-se duas técnicas, sendo uma espectroscopia (Raman) e a outra microscópica (eletrônica de varredura). Na espectroscopia Raman utilizou-se o laser He-Ne de 632.82 nm de comprimento de onda com uma potência de 12mW, abertura de 600 microns e 1 acumulação de 100 segundos sem filtro.

A composição nominal do aço (% em peso), é mostrado na Tabela 3.1 abaixo.

TABELA 3.1. Composição nominal do aço (% em peso).

Teor (% em peso)	C	S	Mo	Mn	P	Si	Cr	Fe
	0,10- 0,20	0,025	0,44- 0,55	0,30- 0,61	0,025	0,10- 0,30	0,50- 0,81	Bal.

3.1 Amostras metálicas

As amostras utilizadas são de três tubos selecionados de uma caldeira aquatubular, que apresenta as seguintes características:

- Localização: Caldeira IV da Fase B da Usina Presidente Médici da CGTEE.
- Tipo de Caldeira: Once Through Boiler.
- Capacidade de produção de vapor: 530 t/h de vapor superaquecido.

- Pressão de trabalho: 175 Kgf/cm².
- Combustível principal: Carvão Mineral.
- Combustíveis auxiliares: GLP, Óleo Diesel e Óleo Combustível A1.
- Potência Instalada: 160 MWh.
- Volume de água: 150 m³.
- Qualidade da água utilizada: Água desmineralizada com parâmetros de controle conforme projeto.
- Fabricante: Alstom.

A Figura 3.1 mostra caldeira da fase B de Candiota da qual os tubos foram retirados e submetidos ao processo de limpeza química.



Figura 3.1- Caldeira fase B Candiota (Fonte: Rodrigues, 2005)

3.2 Soluções de limpeza

As amostras foram limpas em duas soluções distintas cuja composição consistia basicamente de ácido cítrico e ácido fluorídrico. Analisou-se também uma amostra que não foi limpa com nenhuma das soluções (“branco”). Os corpos de prova foram colocados em béquer contendo água da caldeira coletada na usina Termoelétrica, onde permaneceram por quarenta e cinco dias para a realização do ensaio de perda de massa. As Figuras 3.2 e 3.3 a seguir mostram a coleta da água da caldeira, economizador, condensador, saída do vapor reaquecido, desaerador saída, vapor saturado, vapor superaquecido, e os três corpos de provas utilizados, respectivamente.



FIGURA 3.2- Coleta da água de alimentação da caldeira. (Fonte: Acervo da autora).



FIGURA 3.3- Amostras utilizadas para os testes. (Fonte: Acervo da autora).

Da mesma forma que Rodrigues (2006), os corpos de prova foram submetidos ao processo de remoção dos produtos de corrosão, conforme a norma técnica ASTM G1-90 usando-se a solução de Clarke, cuja esta é composta por 1L de ácido clorídrico (HCl) adicionado de 20g de óxido de antimônio (Sb_2O_3) e 50g de cloreto de estanho ($SnCl_2$). As amostras eram mergulhadas na solução de Clarke por dez minutos, logo após eram retiradas com uma pinça e submetidas ao processo de lavagem com água destilada, secadas a frio por um secador da marca Britânia e pesadas por uma balança da marca Marte UX420H.

Os dados obtidos com a pesagem da massa foram trabalhados no Programa Origin para a obtenção do gráfico $\Delta m \cdot \text{área}^{-1} / \text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Mediu-se ainda a condutividade e o pH da água da caldeira, condensador, economizador, saída do vapor reaquecido, vapor superaquecido e do vapor saturado. Mostrados na Figura 3.4 a seguir. A condutividade foi medida pelo condutivímetro da marca Hanna HI9835 EC/TDS/NaCl Meter. E o pH pelo pHmetro da marca Lutron PH-221. Do qual podem ser visualizados pela Figura 3.5 a seguir.



FIGURA 3.4- Água da caldeira utilizada para os testes. (Fonte: Acervo da autora).



FIGURA 3.5- pHmetro e condutímetro utilizados para as medições. (Fonte: Acervo da autora).

3.3 Análise comparativa dos tubos selecionados

Foram realizados dois procedimentos para uma simulação de limpeza química em bancada, uma utilizando ácido fluorídrico, e outro com ácido cítrico e ácido fórmico como agentes de limpeza. Para a realização dos testes foi construída uma estrutura no laboratório da Usina. Esta estrutura foi montada para que a solução usada na limpeza química e passivação pudesse recircular nas amostras de tubos. Os dados desta análise comparativa como os procedimentos com ácido cítrico e fluorídrico e fotos dos testes foram fornecidos pela Usina termelétrica. A Figura 3.6 a seguir mostra a estrutura de uma bancada montada para a realização dos testes.



FIGURA 3.6- Sistema montado para testes de procedimentos de limpeza química. (Fonte: Acervo técnico CGTEE).

3.4 Procedimento com ácido cítrico e ácido fluorídrico

O procedimento com ácido cítrico foi realizado por meio da recirculação de uma solução contendo 4% (p/p) de ácido cítrico, 1% de (p/p) ácido fórmico e 0,2% de inibidor de corrosão para ácido orgânico por 6 horas e a 85°C (± 5), através da amostra do tubo da caldeira identificada com o número 1 o qual corresponde ao procedimento com o ácido cítrico.

O procedimento com ácido fluorídrico também consistiu na recirculação de uma solução, porém contendo 1,5 (p/p) de ácido fluorídrico e 0,5% de inibidor de corrosão para ácido fluorídrico por 6 horas e a uma temperatura de 55°C (± 5) através de uma amostra do tubo da caldeira identificada com número 2 correspondente ao procedimento com o ácido fluorídrico.

3.5 Realização dos testes

Na empresa, foram realizados três testes com amostras de tubos diferentes, durante a análise dos procedimentos. Para a fase ácida dos procedimentos foi feito os testes 1 e 2. No teste 1 as amostras passaram por um processo de passivação por imersão após o corte com a solução Nitrito Borato a 1,5%, 300 ppm de hidrazina e 300mL de Hidróxido de Amônio. O mesmo procedimento foi realizado para a mostra 2 e 3. Logo após as amostras 1 e 2 foram limpadas com uma escova , para remover depósitos, e novamente foram passivadas por imersão. Ao final de cada procedimento ou passivação, os tubos eram secados em estufa a 100°C.

Para a realização dos testes as amostras dos tubos foram cortadas longitudinalmente, com uma serra circular refrigerada com fluidos, o corte visava facilitar a análise visual. A seguir, estão descritas detalhadamente as etapas dos procedimentos de limpeza, testes, 1,2,3, e mostradas as respectivas amostras resultantes desse procedimentos nas Figuras 3.7, 3.8, 3.9.

Teste 1:

- Amostra- tubo de parede reta com excesso de corrosão.
- Área da seção reta média da amostra- 315 mm².
- Área interna da amostra-25.133 mm².
- Comprimento da amostra-400 mm.



FIGURA 3.7– Amostras dos tubos após o corte do primeiro teste. (Fonte: Acervo técnico da CGTEE).

Teste 2:

- Amostra- tubo suporte com baixa corrosão.
- Área da seção reta média da amostra- 573 mm².
- Área interna da amostra- 25.447 mm².
- Comprimento da amostra-300 mm.



FIGURA 3.8 – Amostras dos tubos após o corte do segundo teste. (Fonte: Acervo técnico da CGTEE).

Os ensaios realizados neste trabalho são referentes às amostras do teste 3.

Teste 3:

- Amostra- tubo de parede reta com excesso de corrosão.
- Área da seção reta média da amostra- 315 mm².
- Área interna da amostra- 18.850 mm².
- Comprimento da amostra-300 mm.



FIGURA 3.9 – Amostras dos tubos após o corte do terceiro teste. (Fonte: Acervo técnico da CGTEE).

3.6 Técnica espectroscópica

Utilizou-se a técnica de Espectroscopia Raman para a identificação dos produtos de corrosão. Para análise em Raman foi necessário raspar a parte interna dos tubos para uma identificação das camadas de óxidos.

As medidas de espalhamento Raman foram realizadas em um espectrômetro micro-Raman usando a linha do laser para excitação de 532nm. Todas as medidas foram realizadas na geometria backscattering, utilizando-se lentes objetivas de 50X com abertura numérica de 0,75, provendo áreas de espalhamento de ca. 1 mm² e o espectro foi registrado no intervalo de frequências 100-4000 cm⁻¹.

3.7 Técnica microscópica

As análises em microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas em um equipamento da marca JEOL JSM 6060. Foi realizada a análise da seção transversal e superficial. Para a análise da seção transversal as amostras foram embutidas em resina epóxi para facilitar a visualização da camada de óxido formada sobre o aço. Após, foram lixadas e polidas, tomou-se cuidado para não remover a camada de óxido. Antes da análise microscópica recobriram-se as amostras uma fina camada condutora de carbono.

A análise microscópica foi realizada no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização por espectroscopia Raman

Dubois et al., (2008) analisaram pós de óxidos de ferro comerciais para observar o espectro de óxidos de ferro puro, como mostrado na Figura 4.1 a seguir. Os espectros são suficientemente diferentes para permitir uma detecção clara de cada óxido através da espectroscopia Raman. Goethita e lepidocrocita tem uma banda intensa e estreita a 250 e 390 cm^{-1} , respectivamente, enquanto maghemita e akaganeita têm bandas largas, respectivamente, entre 650 e 750 cm^{-1} . O último óxido tem também duas bandas grandes em 300 e 400 cm^{-1} . A forma $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ da hematita é o único composto que tem uma banda estreita de 220 cm^{-1} .

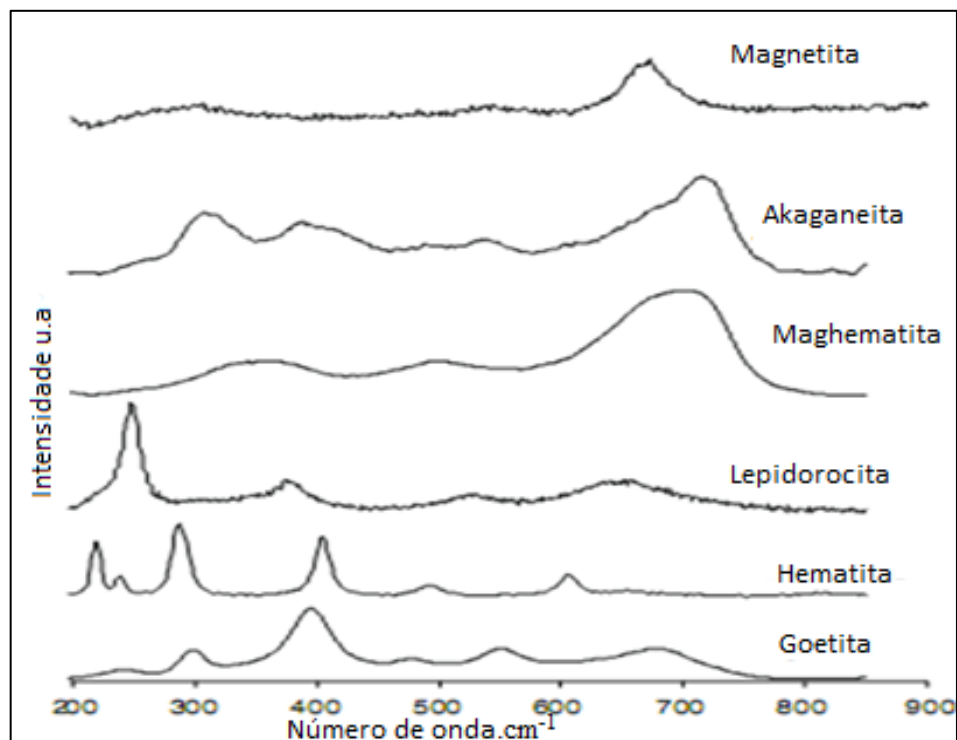


FIGURA 4.1 - Espectros Raman dos óxidos puros (Fonte: ELSEVIER, 2008)

Ainda verifica-se pela literatura segundo Carmona *apud* Oh; Cook; Townsend (1998) bandas Raman cm^{-1} para os óxidos de ferro, mostradas na Tabela 4.1 a seguir.

TABELA 4.1-Bandas Raman cm^{-1} dos óxidos de ferro. Sendo F (forte).

γ - FeOOH	α -FeOOH	δ -FeOOH	β -FeOOH	α -Fe ₂ O ₃	γ - Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄
219	205	297	314 F	226 F	381 F	532
252	247	392	380	245	486	667
311	300 F	666 F	549	292	670	
349	386		722	411	718 F	
379 F	418			497		
528	486			612		
648	549					

Fonte: Carmona, 2005.

As Figuras 4.2, 4,3 e 4.4 respectivamente mostram os espectros obtidos pela análise da camada de óxido formada sobre o tubo da caldeira após o processo de limpeza com ácido cítrico, ácido fluorídrico e uma amostra em branco.

Observa-se a presença de magnetita nas camadas internas dos tubos, com bandas de bastante intensidade, aproximadamente 3100 u.a, na amostra processada com ácido cítrico. E na amostra em branco no qual a presença da magnetita foi detectada com uma intensidade de 3000 u.a. Na limpeza do ácido fluorídrico a presença da magnetita tornou-se notável em uma intensidade de aproximadamente 2800 u.a. Também foram detectados picos de hematita (300-400 u.a).

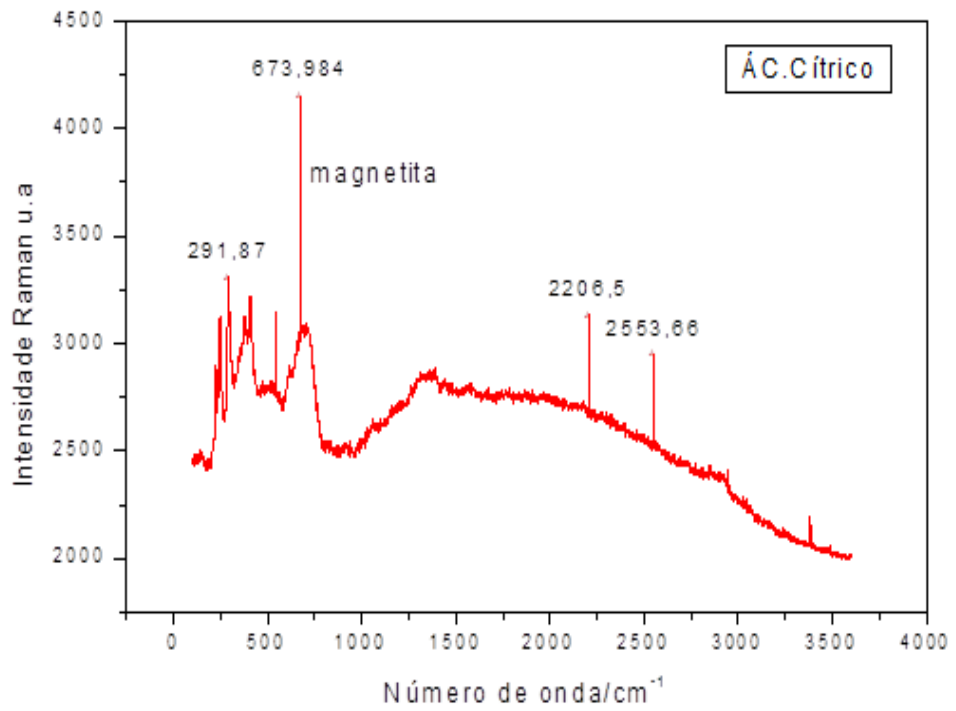


FIGURA 4.2- Espectros Raman da amostra processada com ácido cítrico.

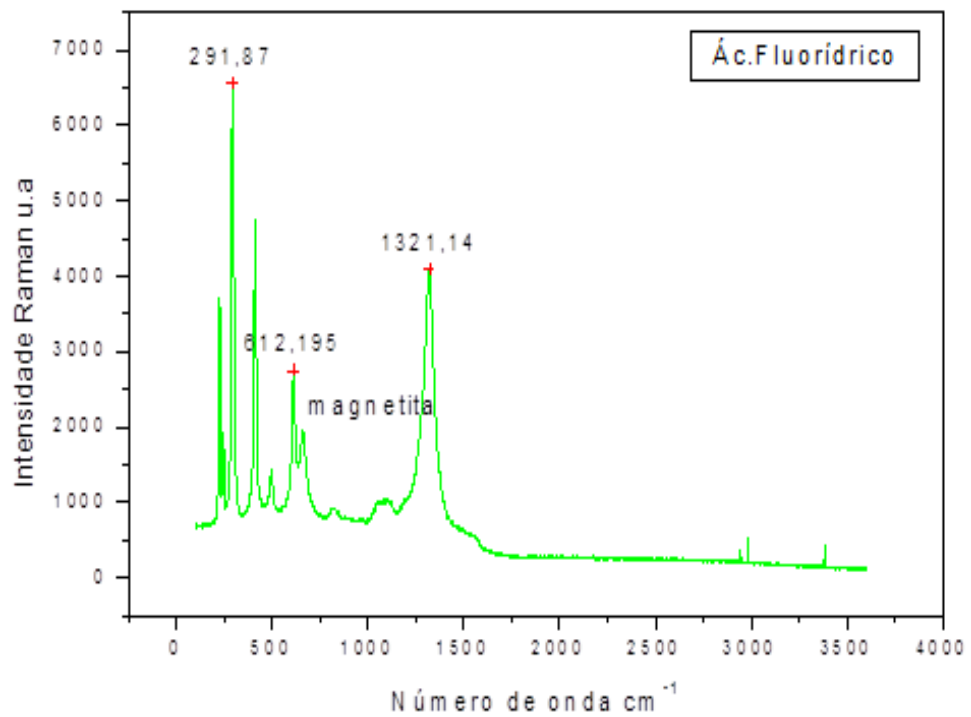


FIGURA 4.3- Espectros Raman da amostra processada com ácido fluorídrico.

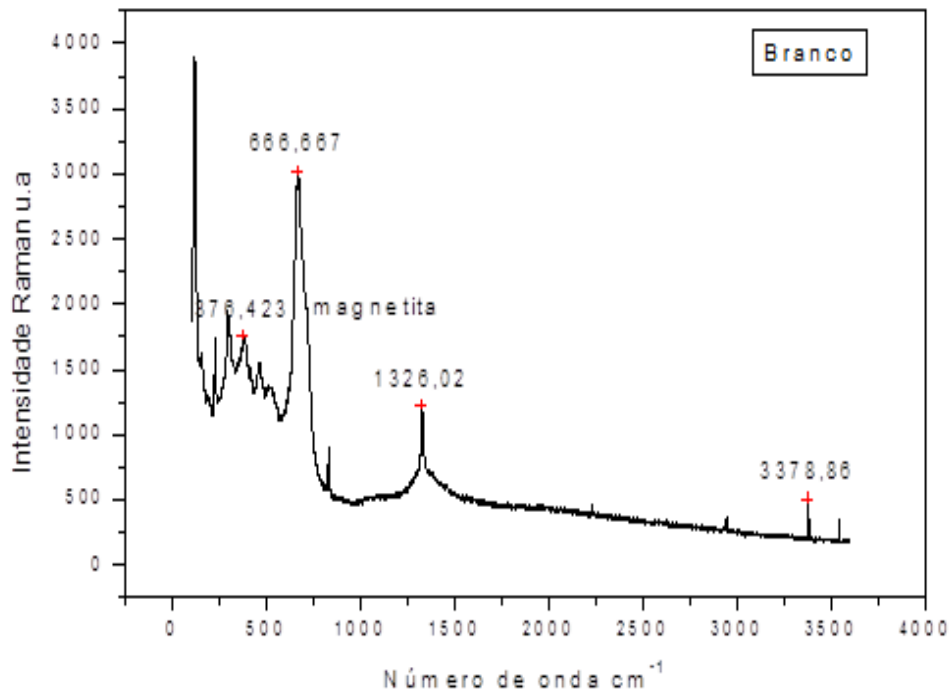


FIGURA 4.4- Espectros Raman da amostra em branco.

4.2 Microestrutura dos tubos da caldeira aquatubular.

As micrografias obtidas por MEV por imagem de elétrons secundários (SEI) foram realizadas pela análise da seção transversal e superficial. Mostradas nas Figuras 4.5, 4.6, 4.7, 4.8, 4.9 e 4.10. A seção transversal auxilia na avaliação da espessura da camada de óxido. Já a seção superficial permite a visualização da morfologia.

4.2.1 Análise da seção transversal

Observa-se uma camada de óxido de aproximadamente 50 μm formada sobre o metal base na limpeza com ácido cítrico.

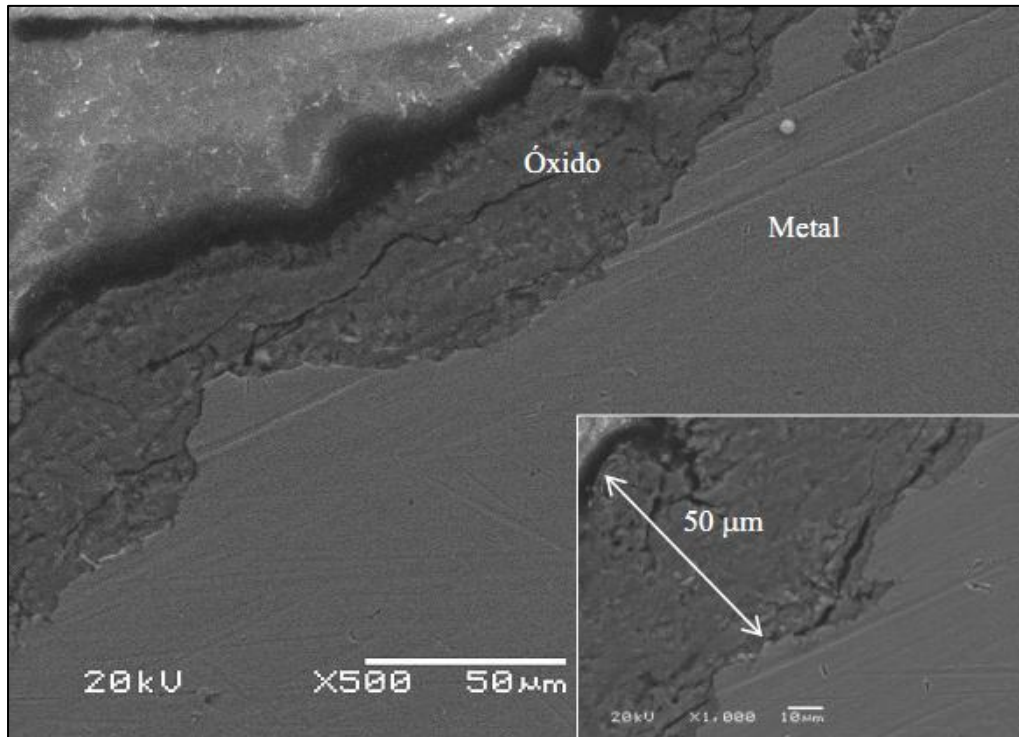


FIGURA 4.5- Microscopia (SEI) da seção transversal da amostra limpa com ácido cítrico.

Para a amostra cuja limpeza foi a base de ácido fluorídrico a camada formada foi de 12µm aproximadamente. Observa-se uma camada fina protetora.

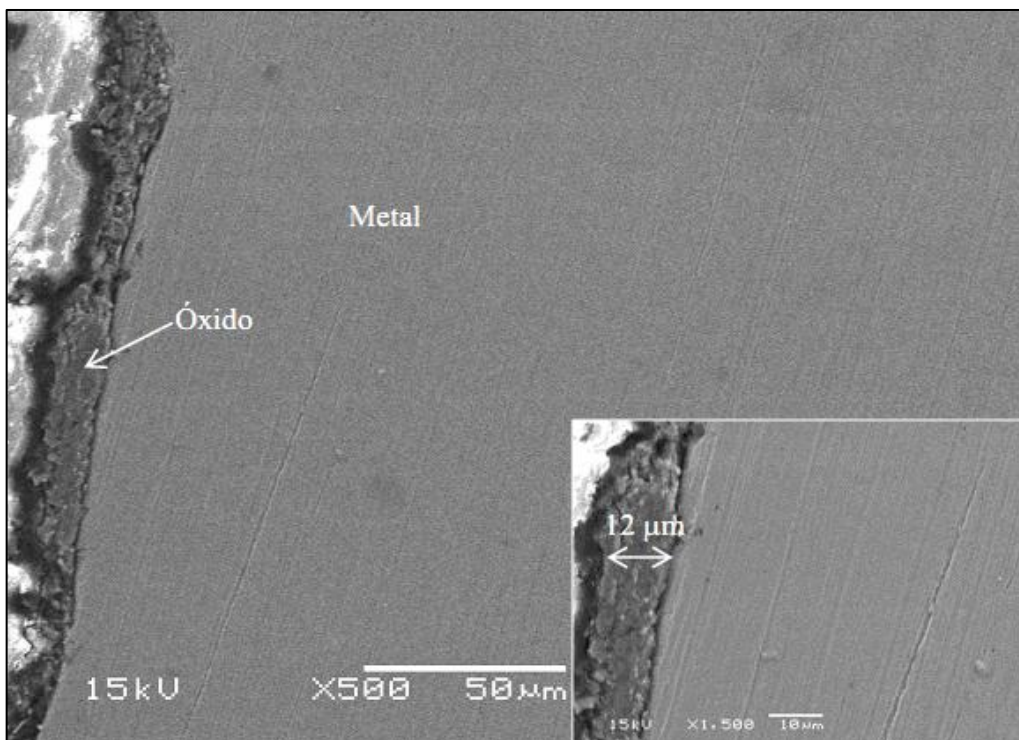


FIGURA 4.6- Microscopia (SEI) da seção transversal da amostra limpa com ácido fluorídrico.

No branco observa-se a presença de duas camadas de óxidos uma de 40 μm e outra de 36 μm formados sobre o aço.

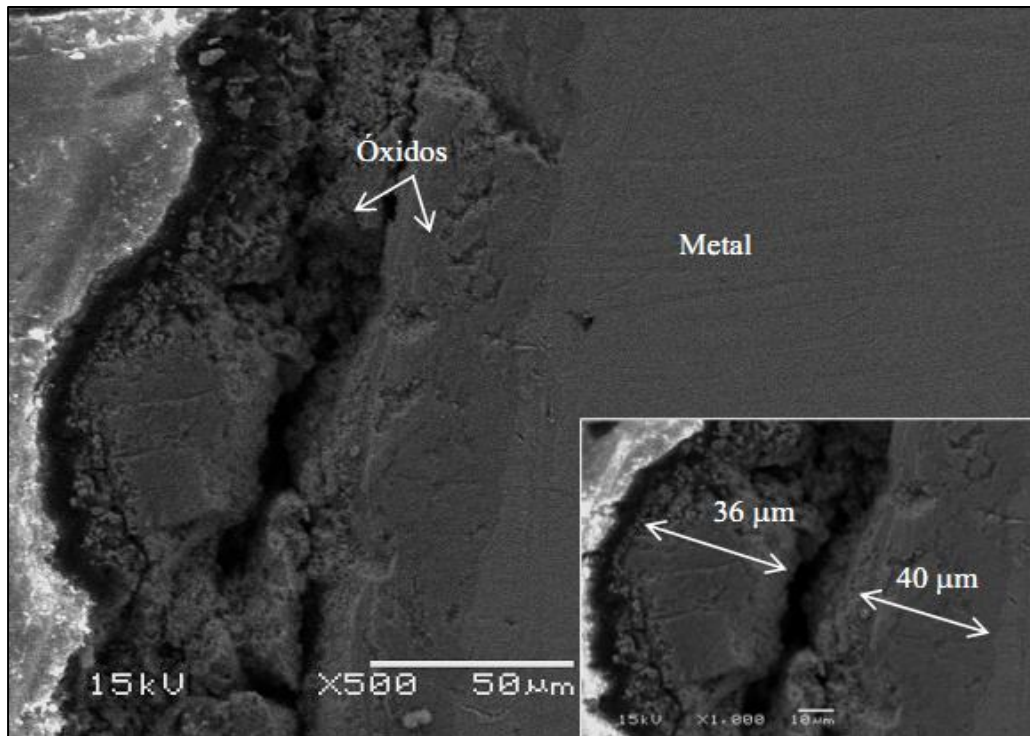


FIGURA 4.7- Microscopia (SEI) da seção transversal da amostra em branco.

4.2.2 Análise morfológica

Antunes, Costa e Faria (2003) descrevem que a morfologia da camada de óxidos formada sobre o aço carbono e aços patináveis tem sido observado por diversos autores. As fases frequentemente encontradas (lepidocrocita, goetita e magnetita) apresentam estruturas típicas. Por exemplo, a lepidocrocita aparece como pequenos glóbulos cristalinos (cristais de areia) ou como placas finas (estruturas florais). A goetita aparece como estruturas globulares, chamadas de bolas de algodão (goetita semicristalina), ou interconectadas em forma de ninhos. A magnetita sai nas regiões planas e escuras, com discos circulares.

Complementando-se os estudos de morfologia da camada de óxidos Carmona (2005) aborda que a magnetita aparece como partículas brilhantes de formas poligonais. Sendo possíveis também formas de esferas, cubos e balas. A goetita aparece com várias formas e tem uma vasta distribuição de tamanho de partículas. Normalmente, se forma em agrupamentos

crystalinos compactos e densos. Já a lepidocrocita apresenta-se com formações arenosas, e formas fibrosas, cubos e diamantes.

A morfologia dos óxidos formados sobre as três é mostrada nas Figuras 4.8, 4.9 e 4.10. Nota-se claramente distinções morfológicas nas amostras analisadas.

Através Figura 4.8 correspondente a amostra limpa com ácido cítrico a presença de magnetita é percebida na parte central da imagem, onde é melhor visualizada no canto inferior esquerdo através da ampliação nota-se partes escuras e planas. Também observa-se uma estrutura porosa indicando a presença de lepidocrocita.

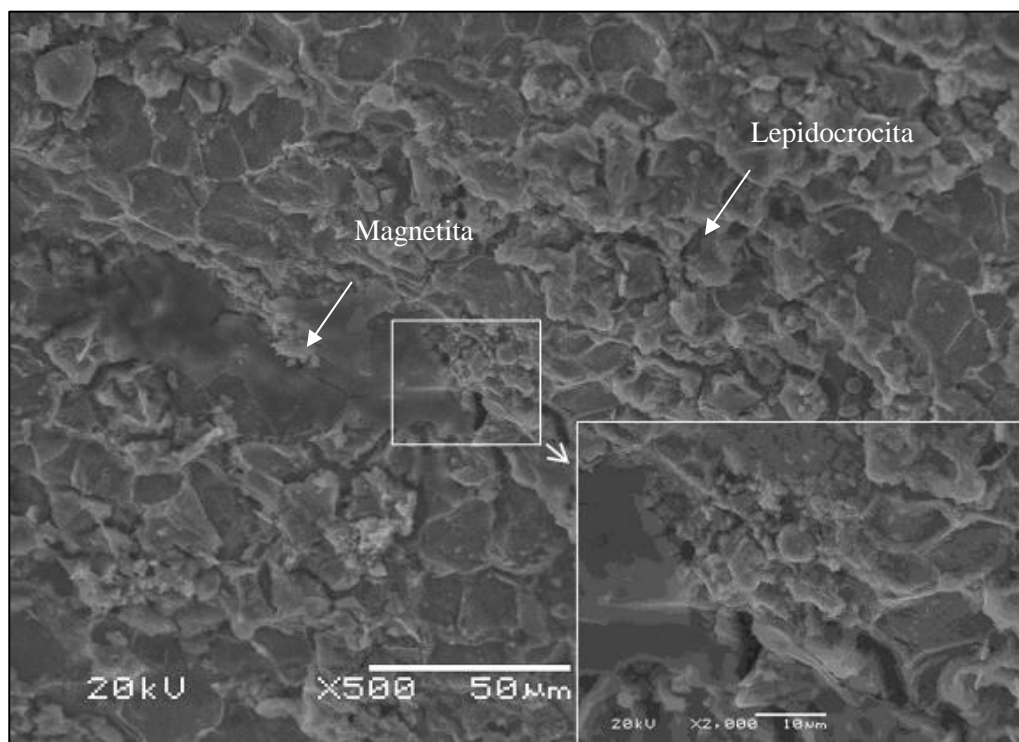


FIGURA 4.8- Micrografia (SEI) do óxido formado sobre a amostra limpa com ácido cítrico.

Na Figura 4.9 da amostra limpa com ácido fluorídrico observa-se uma estrutura mais 'heterogênea', apresenta formas de discos característicos da magnetita.

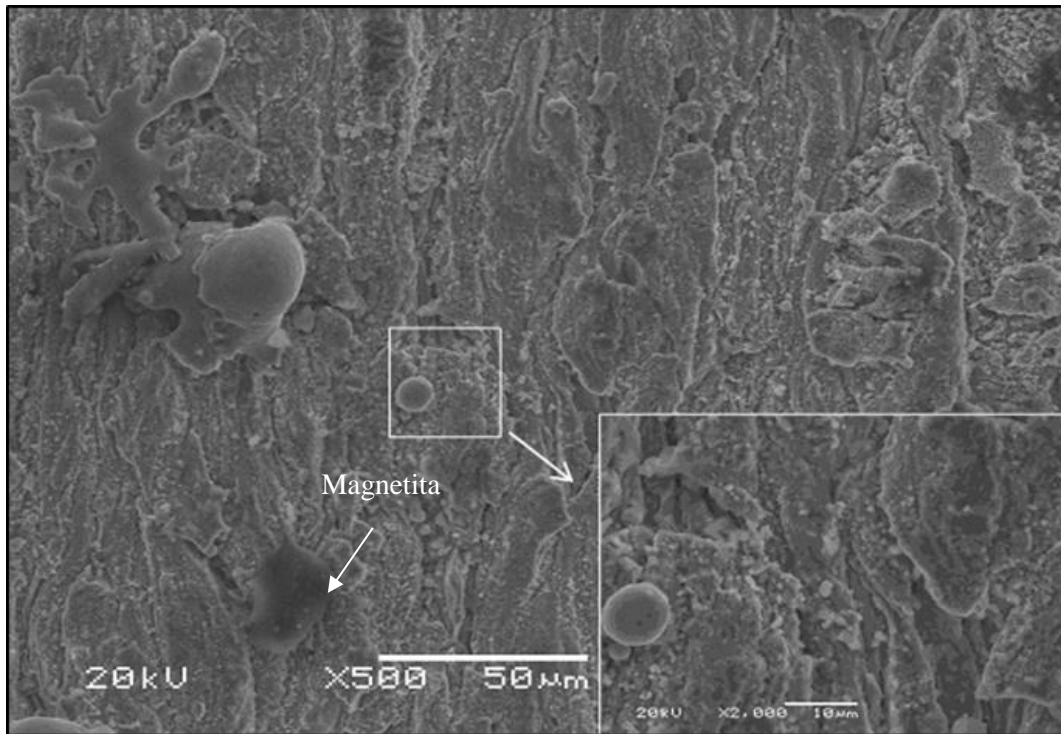


FIGURA 4.9- Micrografia (SEI) do óxido formado sobre a amostra limpa com ácido fluorídrico.

Na amostra em branco Figura 4.10, percebe-se diversas formas de estruturas como os cristais florais típicos da lepidocrocita, nota-se também a presença de magnetita e goetita.

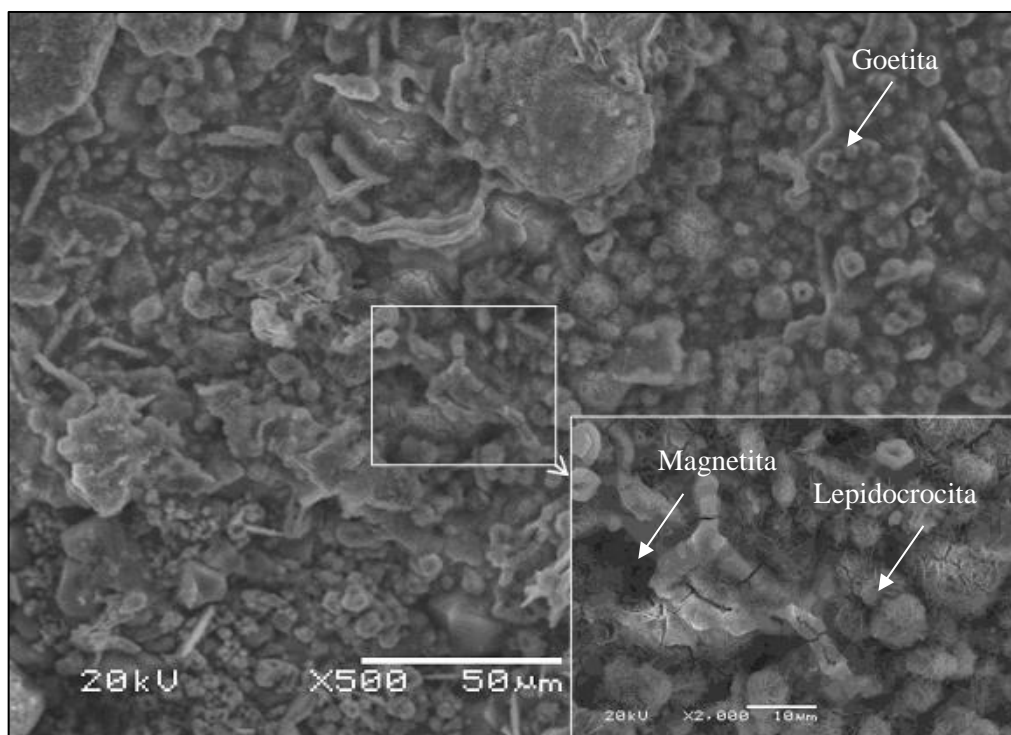


FIGURA 4.10- Micrografia (SEI) do óxido formado sobre a amostra em branco.

4.3 Análise química

A análise química da condutividade e pH das águas coletadas no processo da Usina são mostradas nas Tabelas 4.2 e 4.3 , respectivamente.

TABELA 4.2- Condutividade das águas coletadas.

CONDUTIVIDADE	μS
Economizador	22,30
Vapor superaquecido	18,30
Vapor saturado	18,60
Desaerador saída	20,60
Saída do vapor reaquecido	18,35
Caldeira	96,2
Condensador	17,00

TABELA 4.3- pH das águas coletadas.

pH	
Economizador	9,86
Vapor superaquecido	9,80
Vapor saturado	9,70
Desaerador saída	9,80
Saída do vapor reaquecido	9,60
Caldeira	10,40
Condensador	9,60

Pela análise dos dados das Tabelas, observa-se que a água da caldeira apresentou valores de pH e condutividade com valores superiores as demais. Isto é devido a adição de hidrazina (sequestrante de O_2 e CO_2).

4.4 Análise da perda de massa

A Figura 4.11 mostra o gráfico $\Delta m \cdot \text{área}^{-1} / \text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ das amostras processadas com ácido cítrico, fluorídrico e em branco. Com o tempo de exposição de quarenta e cinco dias.

Utilizou-se a Lei de Faraday para calcular a corrente de corrosão (i_{corr}), para obter o número de mols ($\text{mols}/\text{área}^{-1}$)/tempo, foi necessário que a inclinação da curva ($\Delta m.\text{área}^{-1}$ /tempo) fosse dividida pela massa molar do ferro. O resultado desse cálculo foi multiplicado pela carga Z.F (2×96.487), tendo assim os valores de correntes obtidos:

- Branco- $i_{\text{corr}} = 0,5928 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$
- Ácido fluorídrico- $i_{\text{corr}} = 0,7556 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$
- Ácido cítrico- $i_{\text{corr}} = 0,5194 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$

Nota-se que a menor corrente encontrada foi a do procedimento do ácido cítrico apresentando-se assim uma menor perda de área da amostra.

A Figura 4.11 a seguir mostra o gráfico da relação de Δ massa das amostras dos tubos vs. tempo de exposição quarenta e cinco dias.

Pela Figura 4.11 abaixo observa-se uma menor inclinação da curva no procedimento do ácido cítrico no qual este corresponde uma menor perda de massa.

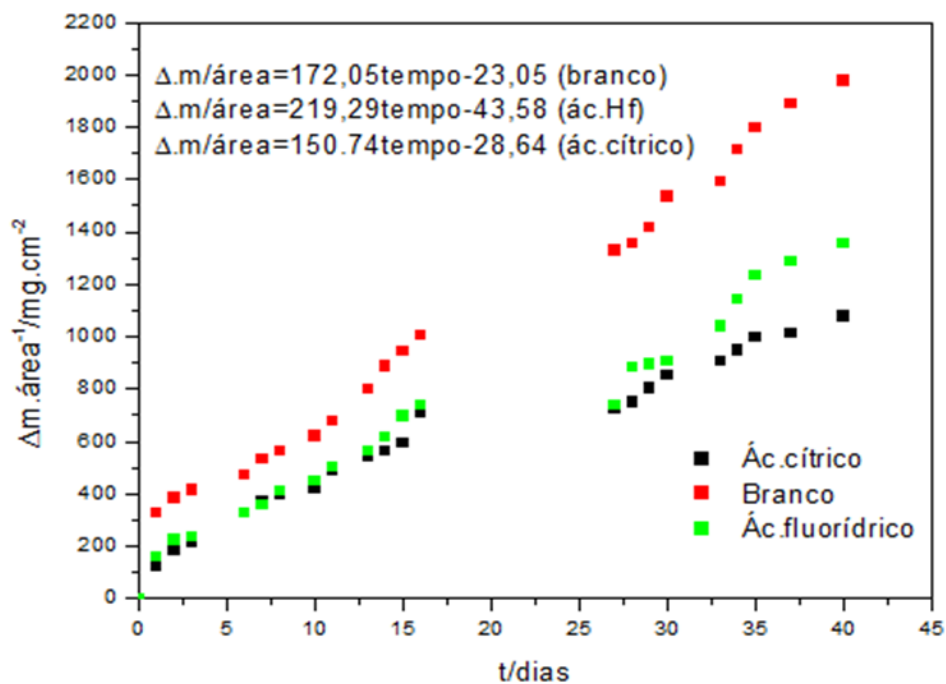


FIGURA 4.11- Gráfico das relações de Δ massa das amostras dos tubos vs. tempo (t/dias).

5. CONCLUSÃO

Observou-se pela análise visual que no primeiro teste teve-se uma maior remoção dos óxidos da amostra com o procedimento do ácido fluorídrico. O mesmo aconteceu para o segundo teste onde obteve-se uma remoção maior de óxido com o procedimento do ácido fluorídrico, verificou-se também neste teste que a camada de magnetita foi totalmente removida, já no procedimento com ácido cítrico houve uma remoção parcial.

No terceiro teste percebeu-se através da fase de passivação uma camada superficial interna nas amostras com uma cor acinzentada. E, assim como no primeiro e segundo teste obteve-se uma maior remoção dos óxidos pelo procedimento com ácido fluorídrico.

Pela espectroscopia Raman pode-se identificar e estudar as características dos óxidos. Com o uso desse método pode-se analisar a magnetita através dos espectros observando-se um pico com maior intensidade na amostra com ácido cítrico.

A microscopia indicou a formação de uma camada mais espessa e uniforme na amostra limpa com ácido cítrico. Esse óxido é mais rico em magnetita do que o óxido presente nas outras duas amostras analisadas, confirmando o resultado obtido por espectroscopia Raman.

Por microscopia e Raman pode-se identificar através da morfologia outros óxidos presentes na amostra como a lepidocrocita, hematita, magnetita e goetita.

Uma menor variação de massa durante os 45 dias de imersão foi observado no procedimento do ácido cítrico.

O procedimento no qual foi utilizado o ácido cítrico como agente de limpeza mostrou-se eficiente em todos os testes realizados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AZZOLINI, José Carlos; FRINHANI, Eduarda Magalhães Dias; ZARDO, Felipe. **Avaliação de tratamento interno e externo de água para sistemas geradores de vapor**: Disponível em: <<http://www.tratamentodeagua.com.br>> .Acesso em: 6 de Junho 2011.

ANTUNES, R.A; COSTA.I; FARIA, D.L.A. **Characterization of corrosion products formed on steels in the first months of atmospheric exposure**. Revista Matéria, vol 8, p.27-34, 2003.

ASTM G1-90 (1999) e1 Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens: Disponível em: <<http://www.astm.org/.htm>>.Acesso em: 5 de Julho 2011.

BRAGA, Rubem Manoel de. **Medição da camada de óxidos em tubos de superaquecedores de caldeiras aquatubulares por ultrassom**. 2009.115f. Tese (Doutorado em Engenharia)-Escola de Engenharia-UFRGS-Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre,2009.

CARMONA, Luz Marina Ocampo. **Influência dos elementos de liga na corrosão de aços patináveis**. 2005.161f. Tese (Doutorado em Engenharia)-UFRJ-Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro,2005.

CGTEE. **Limpeza química da caldeira**. Disponível em:

<<http://www.cgtee.gov.br>>.Acessado em: 3 de Abril 2012.

CHAUDHURI, Satyabrata. **Some aspects of metallurgical assesment of boiler tubes-Basic principles and case studies**, India, p.90-99, março. / maio./ junho.2006.

COLOMBAN, Philippe. **Potential and Drawbacks of Raman (Micro) Spectroscopy for the Understanding of Iron and Steel Corrosion**. LADIR,CNRS-Université Pierre-et-Marrie-Curie, França, 2011.

DUBOIS, F, et al. Elsevier. **Raman mapping of corrosion products formed onto spring steels during salt spray experiments. A correlation between the scale composition and the corrosion resistance**, França.p.3401-3409,março./setembro./outubro.2008.

FATOBENE, Thiago José. **Espectroscopia Raman**. Disponível em:

< http://www.metalmat.ufrj.br/seminarios/PERkinElmer_Raman_AGO2008.PDF>. Acessado em: 30 de Março 2012.

GENTIL, Vicente. **Corrosão**. 5ed. Rio de Janeiro: LTC editora, 2007.

LORA, Electro Eduardo Silva; NASCIMENTO, Marco Antônio Rosa do (Coord.). **Geração termelétrica**: planejamento, projeto e operação. Rio de Janeiro: Interciência, 2004. 1 v.

MASCIA INDÚSTRIA QUÍMICA LTDA **Curso de tratamento de Águas** Caixas do Sul: Gráfica UCS 1989 62p: Disponível em: <http://www.mascia.com.br/site_artigos.php>. Acesso em: 18 de junho 2011

MANHABOSCO, J.K. **Aspecto relevante da cogeração como alternativa para o suprimento de energia elétrica**. 2005.86 f. Trabalho de conclusão de curso (Curso de Engenharia Elétrica) – UNIJUÍ-Universidade Regional do Noroeste do Estado do Rio Grande do Sul de Ijuí, Rio Grande do Sul, 2005.

MARTINELLI, Luiz Carlos Jr. **Geradores de vapor**. Disponível em: <<http://saudeetrabalho.com.br/pdf>>. Acesso em: 12 de Junho 2011.

NR-13 Manual técnico de caldeiras e vasos de pressão. Disponível em: <<http://www.mte.gov.br/pdf>>. Acesso em: 17 de Junho 2011.

NEVES, Antonio Sergio Barbosa. **A formação da camada protetora de magnetita em caldeira**. 6ª COTEQ, Bahia, ago.2002.

PADILHA, Angelo Fernando; FILHO, Francisco Ambrozio. **Técnicas de análise micro estrutural**. São Paulo: Hemus, 2004.

RAMANATHAN, Lalgudi V. **Corrosão e seu controle**. São Paulo: Hemus.sd.

RICHARD J, et al. **Raman Spectra of Possible Corrosion Products of Iron, USA**.p.532-535.junho.1978.

RODRIGUES, Luciana Machado. **Estudo da corrosão do aço para dutos API 5L X56 em solos do RS**. 2006.97f. Tese (Doutorado em Engenharia)-Escola de Engenharia-UFRGS- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

RODRIGUES, Felipe Ferreira. **Simulador em regime transiente de alguns equipamentos de um ciclo Rankine regenerativo**. 2005.72f. Tese (Mestrado em Engenharia)- Escola de Engenharia- UFRGS- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

SALA, Oswaldo. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. São Paulo: Unesp, 2008. 2 ed.

SHEBANOVA, Olga N; LAZOR Peter. Journal of Raman spectroscopy. **Raman study of magnetite (Fe₃O₄): laser- induced thermal effects and oxidation**, Suécia.p.845-852, fevereiro./junho.2003.