

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA
CURSO DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO**

MAIQUEL RODRIGUES MARTINS

**ANÁLISES DA CORROSÃO EM TUBOS DE CALDEIRA NO TRATAMENTO DE
ÁGUA DE MAKE-UP**

**BAGÉ
2014**

MAIQUEL RODRIGUES MARTINS

**ANÁLISES DA CORROSÃO EM TUBOS DE CALDEIRA NO TRATAMENTO DE
ÁGUA DE MAKE-UP**

Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia de Produção da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Produção.

Orientador: Prof. Me. Maurício Nunes Macedo de Carvalho

**BAGÉ
2014**

MAIQUEL RODRIGUES MARTINS

**ANÁLISES DA CORROSÃO EM TUBOS DE CALDEIRA NO TRATAMENTO DE
ÁGUA DE MAKE-UP**

Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia de Produção da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Produção.

Area de concentração: Engenharia de produção

Dissertação defendida e aprovada em: 25 de agosto de 2014.
Banca examinadora:

Prof. Me. Mauricio Nunes Macedo de Carvalho
Orientador
Unipampa

Prof. Dr. Flavio André Pavan
Unipampa

Prof. Me. Andressa da Rocha Lhamby
Unipampa

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus por me dar saúde e sabedoria para poder alcançar meus objetivos.

Agradeço aos meus pais, minha esposa e filhos; meus familiares e amigos por me dar incentivos e compreender a minha ausência em alguns momentos.

Agradeço ao meu orientador Maurício Carvalho pelas orientações e o tempo disponibilizado na contribuição para esta obra.

Agradeço ao Engenheiro chefe do Departamento de Operação da CGTEE, Rodrigo Bertoluzzi e aos demais colegas de trabalho que contribuíram para a realização deste estudo.

Aos demais professores, agradeço pelo apoio e incentivo para esta conquista.

RESUMO

A qualidade da água é um importante fator inerente ao processo de geração de vapor, elemento fundamental para a transformação de energia mecânica em energia elétrica por meio de turbinas. A água requer cuidados especiais, em toda linha de tratamento desde a captação até o ciclo de geração de vapor. O presente estudo realizou-se em uma usina termoeletrica a carvão situada na metade sul do Rio Grande do Sul na cidade de Candiota, a qual possui três estações de tratamento de água e cinco turbogeradores com capacidade total de 796 MW. Desenvolveu-se no setor de tratamento de água da fase B no qual realizou-se uma análise de corrosão por imersão de amostra de tubos de caldeiras aquotubulares bem como a verificação da variabilidade das variáveis do processo por meio do controle estatístico com o objetivo de analisar a qualidade da água de alimentação de caldeira através dos dados obtidos por meio de análises químicas, tais como potencial de hidrogênio-pH, condutividade, concentrações de ferro, hidrazina e oxigênio dissolvido-O₂ em meio aquoso e a taxa de corrosão por meio de ensaios. As cartas de controles geradas evidenciaram a alta variabilidade do processo e por meio de ensaios de imersão de corpos de prova, colorimetria e análise de espectrometria por infravermelho constatou-se uma taxa de corrosão severa de 5 mpy frente às altas concentrações de O₂ de 40 µg L⁻¹. A metodologia aplicada caracteriza-se por ser uma pesquisa teórica experimental e quantitativa.

Palavras-chave: Tratamento de água. Controle estatístico. Disponibilidade de equipamentos. Caldeiras. Corrosão.

ABSTRACT

Water quality is an important factor inherent in the generation of steam, fundamental to the transformation of mechanical energy into electrical energy through turbines element process. The water requires special care, in every line of treatment from abstraction to the cycle steam generation. The present study was performed in a thermal coal plant located in the southern half of Rio Grande do Sul in the city of Candiota, which has three stations and five water treatment turbogenerators with total capacity of 796 MW. Developed in the water treatment phase B was held in which an analysis of corrosion by immersing sample tubes aquotubulares boilers as well as verification of the variability of process variables through statistical control with the aim of analyzing sector the quality of boiler feed water through the data obtained through chemical analysis, such as hydrogen potential, pH, conductivity, concentration of iron, hydrazine and dissolved oxygen O_2 -in aqueous media and the corrosion rate by tests . The letters generated controls showed the high variability of the process and through immersion tests of specimens, colorimetry and infrared spectrometry analysis evidenced a severe of 5 mpy corrosion rate in the face of high concentrations of O_2 $40 \mu\text{g L}^{-1}$. The methodology is characterized by being a quantitative experimental and theoretical research.

Key words: Water treatment. Statistical control. Availability of equipment. Boiler corrosion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01- Controle de nível da barragem e abertura de comportas	25
Figura 02 – Processo de captação e pré-tratamento de água	26
Figura 03 – Vista lateral da torre de refrigeração úmida.....	28
Figura 04 – Funcionamento da torre de resfriamento.....	29
Figura 05 – Planilha parcial de análises do setor de polimento de condensado.....	33
Figura 06 – Tela de controle do sistema de amostragem	33
Figura 07 – Circuito de geração de vapor.....	34
Figura 08 – Componentes principais de uma caldeira aquotubular.....	36
Figura 09 – Circulação de água na caldeira.....	38
Figura 10 – Elementos de um circuito de água de caldeira	39
Figura 11 – Plano de desenvolvimento das análises e discussões.....	55
Figura 12- Corpo de prova para cálculo da taxa de corrosão	56
Figura 13 – Kit de análise de Oxigênio CHEMetrics – O _{2(g)}	57
Figura 14 – Sistema de alimentação e make-up de água de caldeira	57
Figura 15 - Painel de Amostragem do sistema SIR.....	58
Figura 16 - Painel de ensaio de corrosão	59
Figura 17 – Haste de polipropileno para prender o corpo de prova	60
Figura 18 – Corte longitudinal (amostra) da parede em espiral da caldeira.....	61
Figura 19 - Balança de precisão utilizada do experimento.....	62
Figura 20 - Painel de ensaio conectado no ponto de amostragem do ATE.....	63
Figura 21 – Processo de determinação de concentração química por espectroscopia.....	63
Figura 22 – Espectrômetro para determinação de concentração química	64
Figura 23 – Analisador de Condutividade e pH	64
Figura 24 – Determinação de Oxigênio dissolvido- O ₂	65
Figura 25 – Comparação colorimétrica da concentração de O _{2 (g)}	65
Figura 26 – Microscopia M.E.V versus Microscopia óptica.....	66

Figura 27 – Espectrômetro FT- IR	67
Figura 28 - Sistema óptico de um espectrômetro de Infravermelho FTIR.....	67
Figura 29 – Indicação de linhas tracejadas nos gráficos de controle.....	68
Figura 30 - Corte longitudinal da tubulação da caldeira (ataque por cavitação).....	95
Figura 31 – Fissura na tubulação da caldeira	96
Figura 32 - Ataque por corrosão no corpo de prova GE	96
Figura 33 – Ataque por corrosão no corte longitudinal (amostra) da caldeira.....	97
Figura 34 – Aspecto da corrosão formada após ensaio no corpo de prova GE.....	97
Figura 35 – Aspecto da corrosão após ensaio na amostra da tubulação.....	98
Figura 36 – Tanque de armazenagem de reagente (Hidróxido de Amônia).....	99
Figura 37 – Bomba pneumática de extração do tanque de armazenagem de NH ₄ OH.....	102
Figura 38 – Tanques intermediários de preparo de solução	103
Figura 39 – Tanque de preparo de solução.....	103
Figura 40- Bombas dosadoras de solução de hidróxido de amônia	104
Figura 41 – Modelagem conceitual de automatismo para o sistema de injeção de reagentes.	105
Figura 42 – Fluxograma lógico para o preparo automático nos tanques de soluções	106

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 01- Concentração de Fe^{3+} no ano de 2010	69
Gráfico 02- Índice de capacidade do Ferro ³⁺ 2010	69
Gráfico 03 – Concentração de Hidrazina no ano de 2010.....	70
Gráfico 04 – Histograma de Capacidade da Hidrazina 2010.....	71
Gráfico 05- Variação do pH no ano de 2010.....	72
Gráfico 06- Histograma do índice de Capacidade do pH do ano de 2010.....	73
Gráfico 07 – Faixa de controle e desvio padrão de concentração de ferro no ano 2011.....	73
Gráfico 08 – Capacidade de $\mu\text{g/L}$ de Fe^{3+} no mês de Maio a Setembro de 2011	74
Gráfico 09 - Faixa de controle e desvio padrão de hidrazina ano de 2011.....	75
Gráfico 10 - Capacidade de $\mu\text{g/L}$ de Fe^{3+} no mês de Maio a Setembro de 2011.....	75
Gráfico 11 - Faixa de controle e desvio padrão do pH Ano 2011	76
Gráfico 12 - Capacidade do pH no período de Maio a Setembro de 2011	76
Gráfico 13 – Limites de Controle e Desvio Padrão de Fe^{3+} do ano de 2012.....	77
Gráfico 14 - Capacidade de $\mu\text{g/L}$ de Fe^{3+} no período de Janeiro a Dezembro de 2012	77
Gráfico 15 – Limites de Controle e Desvio Padrão de Hidrazina no ano de 2012.....	78
Gráfico 16 - Capacidade de Hidrazina no período de Janeiro a Dezembro de 2012	79
Gráfico 17 - Limites de controle e desvio padrão do pH Ano 2012.....	79
Gráfico 18 – Capacidade de pH no período de Janeiro a Dezembro de 2012	80
Gráfico 19 – Limites de controle e Desvio Padrão de Fe^{3+} do ano de 2013	80
Gráfico 20 – Capacidade de Fe^{3+} no período de Janeiro a Junho de 2013.....	81
Gráfico 21 – Limites de controle e desvio padrão da Hidrazina no ano de 2013.....	82
Gráfico 22 - Capacidade de Hidrazina no período de Janeiro a Maio de 2013	82
Gráfico 23 - Faixa de controle e desvio padrão do pH Ano 2013	83
Gráfico 24 – Capacidade do pH do período de Janeiro a Maio de 2013	83
Gráfico 25 - Faixa de Controle e desvio padrão do Fe^{3+} do ano de 2014	84
Gráfico 26 - Capacidade de Fe^{3+} no período de Abril a Julho de 2014	85

Gráfico 27 – Faixa de controle e desvio padrão da Hidrazina do ano de 2014.....	85
Gráfico 28 – Capabilidade de Hidrazina no período de Abril a Julho de 2014.....	86
Gráfico 29 – Limites de controle e desvio padrão do pH Ano 2014.....	87
Gráfico 30 – Capabilidade do pH no período de Abril a Julho de 2014.....	87
Gráfico 31 – Limites de controle e desvio padrão da condutividade de 2014.....	88
Gráfico 32 – Capabilidade da Condutividade do período de Abril a Julho de 2014.....	89
Gráfico 33 – Limites de controle e desvio padrão de Fe^{3+} do período de 2010 – 2014.....	89
Gráfico 34 – Capabilidade geral do Fe^{3+} (2010-2014).....	90
Gráfico 35 – Limites de controle e desvio padrão de hidrazina (2010-2014).....	91
Gráfico 36 - Capabilidade geral de hidrazina (2010- 2014).....	92
Gráfico 37- Limites de controle e desvio padrão de pH (2010-2014).....	92
Gráfico 38 – Capabilidade pH (2010-2014).....	93
Gráfico 39 – Espectro gerado da oxidação na amostra do tubo da caldeira.....	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 01– Empreendimentos em operação, construção e outorgados	16
Tabela 02 – Padrões de análises	31
Tabela 03 - Relação entre as variáveis, efeito e limites de controle especificados	46
Tabela 04 – Comparativo entre os resultados obtidos nos gráficos de controle.....	93
Tabela 05 - Classificação de corrosividade	94

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANEEL – Agência Nacional de Energia Elétrica

ASME – American Society of Mechanical Engineers

CEP – Controle Estatístico do Processo

CEQ- Controle Estatístico da Qualidade

CEEE – Companhia Estadual de Energia Elétrica

CGTEE – Companhia de Geração Termoelétrica de Energia

CLP – Controlador Lógico Programável

DTCO – Departamento Técnico de Operação

ECO – Economizador

EDTA – Etileno Diamante Tetra-Acético

HTS – High Temperature Superheater

HTR – High Temperature Heater

ITS – Intermediate Temperature Superheater

LSC – Limite Superior de Controle

LIC – Limite Inferior de Controle

SPTA – Sistema de Pré-tratamento de Água

SRI – Sistema Fechado de Água de Refrigeração

UTE – Usina Termoelétrica

LISTA DE SIMBOLOS

Δp – Diferencial de Pressão

3σ – Três Sigma (desvio padrão da distribuição amostral da estatística Q)

χ^2 – Qui Quadrado

\hat{p} – Tipo de gráfico de controle

\bar{x} – Média (gráfico de controle)

pH – Potencial de Hidrogênio

psig – Libras por polegada quadrada manométrica

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
1.1 Contextualização	17
1.2 Questão de pesquisa	18
1.3 Justificativa.....	18
1.4 Objetivos	19
1.4.1 Objetivo principal	19
1.4.2 Objetivos específicos	19
1.5 Estrutura do trabalho	19
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	21
2.1 Energia termoelétrica.....	21
2.2 Classificação das usinas termoelétricas quanto aos tipos de combustíveis.....	21
2.2.1 Carvão mineral.....	21
2.2.2 Óleo combustível	22
2.2.3 Gás Natural	23
2.2.4 Combustível nuclear	23
2.2.5 Biomassa.....	24
2.3 Usina Termoelétrica Presidente Médici	24
2.3.1 Sistema de captação de água da barragem e setor de pré tratamento	25
2.3.2 Torres de eliminação de dióxido de carbono (CO ₂)	26
2.3.3 Decantadores.....	27
2.3.4 Filtragem.....	27
2.3.5 Torre de resfriamento	28
2.3.6 Desmineralização fase A e B	29
2.3.7 Polimento de condensado	30
2.4 Processo de Geração de Energia.....	33
2.4.1 Caldeira 35	
2.4.2 Dispositivos e superfícies da caldeira.....	36
2.4.3 Considerações referentes a tubulações industriais.....	37
2.4.4 Funcionamento do fluxo de água/vapor no interior do tubo de caldeira	38
2.5 Mecanismos de desgastes em caldeiras	39
2.5.1 Desgastes externos as tubulações	40
2.5.2 Desgastes internos as tubulações	40
2.6 Processo de oxidação (formação da magnetita)	41
2.7 Corrosão	41
2.7.1 Tipos de corrosão em caldeiras.....	42
2.7.2 Corrosão cáustica.....	42
2.7.3 Corrosão por oxigênio dissolvido (O ₂)	42
2.7.4 Principais locais de ataque por corrosão.....	43
2.7.5 Proteção de caldeiras contra corrosão.....	43
2.8 Controle Químico da água de reposição de Caldeira	44
2.8.1 Controle de pH.....	44
2.8.2 Remoção do oxigênio dissolvido O ₂ (g).....	45

2.8.3	Tratamento do condensado	45
2.8.4	Incrustações	46
2.8.5	Controle de Condutividade	46
2.9	Controle Estatístico do Processo (CEP)	47
2.9.1	Gráficos de Controle	47
2.9.2	Gráficos por variáveis	48
2.9.3	Gráficos por atributos	48
2.9.4	Classificação de gráficos de controle	49
2.9.4.1	Gráficos de controle \hat{p}	49
2.9.4.2	Gráficos de controle \bar{x} e S.....	49
2.9.4.3	Gráficos de controle três-sigma (3σ).....	50
2.9.4.4	Gráficos \bar{x} e R	51
2.9.4.5	As distribuições qui-quadrado.....	52
2.9.4.6	Capabilidade do Processo.....	52
3	METODOLOGIA.....	54
3.1	Método da pesquisa	54
3.2	Seleção da Abordagem da pesquisa	54
3.3	Coleta e Análise de Dados.....	55
3.4	Amostragem	56
3.5	Limitações do Método.....	58
3.6	Procedimentos experimentais.....	59
3.6.1	Determinação da taxa de corrosão	59
3.6.2	Determinação de Fe^{3+} , $N_2 H_4$, pH e Condutividade.....	63
3.6.3	Ensaio por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	66
3.6.4	Medição por Infravermelho	66
4	ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	68
4.1	Controle Estatístico do Processo – CEP do Tratamento de Água de Reposição.....	68
4.1.1	Análise do CEP considerando causas especiais (turbina parada, sistema em condicionamento)	68
4.1.1.1	Gráficos de Controle do ano de 2010.....	68
4.1.1.2	Gráficos de Controle do ano de 2011	72
4.1.1.3	Gráficos de Controle do ano de 2012.....	77
4.1.1.4	Gráficos de controle do ano de 2013.....	81
4.1.1.5	Gráficos de controle do ano de 2014.....	84
4.1.2	Análises e discussões gerais do CEP sem causas especiais.....	88
4.2	Análises dos resultados obtidos com o experimento de imersão de corpo de prova.....	94
4.2.1	Teste de Infravermelho	98
5	Considerações Finais	100
5.1	Limitações da pesquisa.....	101
5.2	Sugestões para pesquisas futuras e melhorias	102
	Bibliografia.....	107
	Anexo	110

1 INTRODUÇÃO

Segundo Lora e Nascimento (2004), o sistema elétrico brasileiro apresenta um parque gerador predominantemente hidrelétrico. Isto justifica-se devido a grande representação deste setor de geração na participação do sistema interligado nacional.

No entanto, de acordo com informações da Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL) em momentos de baixo nível dos recursos hídricos, a energia termoeétrica torna-se importante devido a estabilidade e disponibilidade energética.

Segundo informações da ANEEL, o Brasil contava, em Novembro de 2008, com 1768 usinas em operação, que correspondiam a uma capacidade instalada de 104816 MW sem contar com a participação paraguaia na usina de Itaipu. Deste total, 73,60% eram hidrelétricas; 0,26% centrais geradoras eólicas; 24,22% usinas termoeétricas e 1,92% usinas termonucleares conforme Tabela 01.

Tabela 01– Empreendimentos em operação, construção e outorgados

Empreendimentos em Operação			
Tipo	Quantidade	Potência Outorgada (kW)	%
Central Geradora Hidrelétrica	227	120.009	0,11
Central Geradora Eolielétrica	17	272.650	0,26
Pequena Central Hidrelétrica	320	2.399.598	2,29
Central Geradora Solar Fotovoltaica	1	20	0
Usina Hidrelétrica de Energia	159	74.632.627	71,20
Usina Termoeétrica de Energia	1042	25.283.920	24,22
Usina Termonuclear	2	2.007.000	1,92
Total	1768	104815824	100
Empreendimentos em Construção			
Tipo	Quantidade	Potência Outorgada (kW)	%
Central Geradora Hidrelétrica	1	848	0,01
Central Geradora Eolielétrica	22	463.330	6,26
Pequena Central Hidrelétrica	67	1.090.070	14,73
Usina Hidrelétrica de Energia	21	4.317.500	58,34
Usina Termoeétrica de Energia	19	1.528.898	20,66
Total	130	7.400.646	100

Fonte: adaptado de ANEEL (2008)

A geração de vapor exige estudo aprofundado de conhecimentos das diversas etapas do processo incluindo o estudo dos componentes químicos no tratamento de água.

O tratamento de água eficiente justifica-se pelas consequências que componentes indesejáveis no processo podem ocasionar, tais como corrosão e incrustações danificando os equipamentos, aumentando os custos de manutenção e aumentando o número de paradas.

Torna-se necessária uma atenção especial com os custos de manutenção de uma usina termoeétrica. Segundo Santos e Nascimento (2009), deve ser considerada a tendência de elevação dos custos de manutenção que podem variar de 5 a 15% do custo do investimento no sistema de geração termoeétrico por ano.

De acordo com Junior (2010) o custo da energia gerada engloba os custos de investimentos, custos de combustível e os custos de operação e manutenção que são relacionados com a mão de obra, tratamento químico, peças e materiais.

Verifica-se a importância da minimização de custos em manutenção com uma melhor disponibilidade dos equipamentos sendo o tratamento químico um dos mais importantes aspectos para a qualidade do vapor gerado.

1.1 Contextualização

O presente estudo desenvolveu-se na usina termoeétrica a carvão mineral Companhia de Geração Termoeétrica – CGTEE, sociedade de economia mista pertencente ao grupo Eletrobrás situada na metade sul do Rio Grande do Sul, na cidade de Candiota.

De acordo com Centeno (2011) a usina termoeétrica presidente Médici foi inaugurada pelo presidente João Goulart no dia 22 de dezembro de 1961, sendo chamada de Candiota I localizada no extremo sudoeste do Rio Grande do Sul. Foi erguida por um consórcio entre as empresas francesas Alstom, Stein e Roubaix e primeiramente pertenceu a Companhia Estadual de Energia Elétrica – CEEE.

A usina termoeétrica presidente Médici vem sendo ampliada para atender a demanda de energia na Região Sul do Brasil.

A usina Termoeétrica é abastecida pelo carvão mineral extraído na região pela CRM – Companhia Riograndense de Mineração. A cidade de Candiota é considerada como berço do carvão mineral do Brasil por ser a protagonista em toneladas de jazida.

Segundo Centeno (2011) o Brasil possui 32 bilhões de toneladas de carvão mineral sendo que deste total 89,25% situa-se no Rio Grande do Sul sendo Candiota a maior em capacidade de produção.

Em 1974 foi inaugurada a fase A pelo general Emílio Garrastazu Médici com duas unidades de 63 MW cada, construída pelo consórcio Italiano Grupo Industrie Elettro

Meccaniche per Impiati All'Estero – GIE e foi integrada no Sistema Interligado Brasileiro. No final de 1986 entrou em operação a Fase B com duas unidades de 160 MW cada, sendo as fases A e B chamadas de Candiota II.

De acordo com Centeno (2011) em Dezembro de 1996, com as privatizações, aconteceu a reestruturação societária da Companhia Estadual de Energia Elétrica resultando na venda de parte da companhia para empresas privadas e originando na CGTEE. Em 1997 a CGTEE foi constituída como subsidiária integral da CEEE e em Dezembro do ano seguinte seu controle acionário foi transferido para a União. Desde julho de 2000 está integrada ao sistema Eletrobrás.

Em janeiro de 2011, entrou em operação candiota III inserida no Programa de Aceleração do Crescimento - PAC, com aportes do grupo Chinês Cetic.

Neste estudo busca-se a utilização do controle estatístico do processo (CEP) como ferramenta de controle estatístico na obtenção de informações que possam contribuir para a melhoria do processo de tratamento de água de alimentação de caldeira por meio do estudo dos comportamentos físico-químicos das variáveis relacionadas com geração de vapor.

1.2 Questão de pesquisa

Com este estudo pretendeu-se responder a seguinte questão: A água de alimentação da caldeira em estudo é agressiva em termos da taxa de corrosão em relação às especificações do material das tubulações e o controle químico?

1.3 Justificativa

O estudo de tratamento de água contribuirá para a redução de custos em manutenção, melhoria da disponibilidade dos equipamentos, aumento na vida útil, melhor controle de abrasividade e corrosão nas tubulações da caldeira maximizando a transferência de calor e eficácia na utilização da energia.

Qualquer anormalidade que possa ocorrer com caldeiras em operação, devido à qualidade de suas águas, poderá implicar na paralisação de todo o processo industrial, fato que justifica a especial atenção a este assunto (FILHO, 1976 p.9).

Segundo Lora e Nascimento (2004), o tratamento de água na geração de vapor tem com objetivo evitar fenômenos negativos tais como:

- a) incrustações e deposições na superfície de aquecimento de caldeira;
- b) formação de lodos na caldeira;
- c) corrosão das superfícies internas;
- d) deposição nas superfícies dos tubos de condensador, trocadores de calor e nas tubulações dos sistemas de cogeração;
- e) deposição na seção de fluxo da turbina.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo principal

Analisar a qualidade da água de reposição de uma caldeira aquotubular por meio de ensaios de corrosão bem como verificar a variabilidade dos dados de controle químico com o auxílio de ferramenta de Controle Estatístico do Processo.

1.4.2 Objetivos específicos

Para alcançar o objetivo principal, será necessário atingir os seguintes objetivos específicos:

- a) Verificar as variações físico-químicas por meio de análises da água de reposição da caldeira por meio do CEP e realizar ensaios de corrosão em corpos de prova para a obtenção de informações relacionadas a qualidade do tratamento químico em termos de capacidade do processo;
- b) Utilizar os dados fornecidos por histórico de análises químicas dos setores de tratamento de água do processo e através destes, implementar cartas de controle do processo;
- c) Sugerir melhorias no processo de tratamento de água de caldeira.

1.5 Estrutura do trabalho

O referente estudo está organizado no formato subsequente.

O primeiro capítulo apresenta uma breve introdução a respeito do tema do trabalho, acompanhado do objetivo geral e específicos, justificativas e problemática dentro do contexto da empresa em estudo.

O segundo capítulo apresenta o referencial teórico que aborda o processo de geração de energia, as variáveis físico-químicas, o funcionamento da caldeira, o controle estatístico, as cartas de controle estatístico, as classificações de gráficos de controle.

O terceiro capítulo apresenta a metodologia implementada, o estudo da pesquisa, o planejamento da pesquisa, os meios de coletas de dados e as limitações na aplicação da metodologia.

O quarto capítulo aborda as análises e discussões a respeito dos gráficos de controle estatísticos gerados e os resultados obtidos através dos ensaios de imersão de corpo de prova, colorimetria e espectrometria por infravermelho FTIR.

O quinto capítulo finaliza o trabalho abordando as considerações finais e sugestões de melhorias tanto para a empresa quanto sugerindo a continuidade de temas que contribuam para trabalhos futuros ao meio acadêmico.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo apresenta-se o referencial teórico o qual aborda os aspectos físico-químicos em geração de energia e a fundamentação do controle estatístico do processo.

2.1 Energia termoelétrica

Segundo Lora e Nascimento (2004) as perspectivas de consumo e expansão do sistema elétrico no mundo indicam uma projeção de queda das participações de óleo combustível, hidreletricidade e energia nuclear nos próximos 20 a 25 anos, porém, tendem a crescer a participações de gás natural, fontes renováveis e uma participação constante do carvão mineral.

Para atender ao crescimento da demanda, além da hidreletricidade, cujo o potencial remanescente é expressivo – o Brasil só utiliza 25% de sua capacidade, novas opções de geração termoelétrica, especialmente o gás natural e carvão mineral, podem se revelar atrativas diante das disponibilidades (LORA E NASCIMENTO, 2004, p.9).

Embora muitos estudos questionem o impacto ambiental que usinas termoelétricas podem ocasionar, a estabilidade de geração e novas tecnologias tem contribuído para investimentos neste setor.

2.2 Classificação das usinas termoelétricas quanto aos tipos de combustíveis

Existem variados tipos de usinas termoelétricas que caracterizam-se conforme o tipo de combustível utilizado que pode ser carvão mineral, gás natural, óleo combustível, biomassa, cana-de açúcar, entre outros.

2.2.1 Carvão mineral

Segundo Lora e Nascimento (2004), o carvão mineral é rico em carbono, contendo menores quantidades de oxigênio, enxofre e nitrogênio. É a fonte de energia primária mais utilizada no mundo depois do petróleo.

O carvão mineral vem sendo muito criticado em razão do grau de agressividade ao meio ambiente e da opção por fontes renováveis. De acordo com Lora e Nascimento (2004), a combustão do carvão mineral implica na emissão de fuligem, óxidos sulfurosos, metais

tóxicos e compostos orgânicos carcinogênicos, necessitando-se de métodos de controle ambiental para a sua utilização.

O carvão nacional caracteriza-se por um baixo poder calorífico e elevado teor de cinzas e enxofre, a presença destes componentes é indesejada devido as consequências geradas. No caso do enxofre se combinado com o vapor de água, causa ácido sulfúrico, atacando as partes mais frias geradora de vapor e pode ocasionar também chuva ácida. A cinza dependendo da temperatura na câmara de combustão pode fundir e se aglomerar junto às superfícies de aquecimento da caldeira prejudicando a transferência de calor (LORA E NASCIMENTO, 2004,p.48).

Verifica-se a necessidade da implantação de tecnologias que minimizem os efeitos nocivos ao meio ambiente, pois, embora o Brasil possua uma jazida imensa desta fonte energética, os componentes deste combustível são de alto impacto ambiental.

2.2.2 Óleo combustível

Segundo Lora e Nascimento (2004) entende-se por óleo combustível o produto destinado à geração de energia em caldeiras e fornos que são constituídos de hidrocarbonetos de peso molecular elevado (asfaltenos e resinas cujas proporções dependem do petróleo e dos processos utilizados.

De acordo com Petrobrás (2014), as principais características dos óleos combustíveis são:

- a) Aspecto escuro, líquido viscoso;
- b) Ponto de fulgor de 66° C,
- c) Densidade de 1,030;
- d) Viscosidade de 960 Cst à 60°c;
- e) Solúvel em solventes orgânicos.

A utilização do óleo combustível requer um preparo antes da ignição. De acordo com Lora e Nascimento (2004) o prévio aquecimento serve para reduzir a viscosidade, favorecendo o escoamento e a nebulização. São utilizados neste processo queimadores que realizam a atomização para facilitar a mistura das gotículas de óleo com o ar.

2.2.3 Gás Natural

De acordo com a Portaria de nº 009 da Agência Nacional do Petróleo – ANP o gás natural é todo hidrocarboneto ou mistura de hidrocarbonetos que permanecem em estado gasoso nas condições atmosféricas normais, resultantes da decomposição da matéria orgânica fóssil no interior da terra.

No estado bruto o gás natural é composto principalmente por metano, com proporções variadas de etano, propano, butano, hidrocarbonetos mais pesados e também CO₂, N₂, H₂S, água, ácido clorídrico, metanol e outras impurezas (GASNET,2010).

O uso do gás já é realidade no Brasil e pode ser encontrado também na região Sul.

Em parceria com a iniciativa privada, está sendo construído, como parte do projeto de importação de gás natural da Argentina, o Gasoduto Uruguaiana - Porto Alegre, com 615 quilômetros de extensão e capacidade para transportar até 12 milhões de metro cúbicos/dia de gás natural. O gasoduto deverá entrar em operação no final do ano 2000 e será interligado ao Gasoduto Bolívia –Brasil nas proximidades de Porto Alegre (MME, 1999).

O gás natural possui um baixo impacto na emissão de poluentes devido a suas características. Segundo Lora e Nascimento (2004), devido ao fato de que gás natural já se encontra no estado gasoso, não precisa ser atomizado para queimar. Isso resulta numa combustão limpa, com reduzida emissão de poluentes e melhor rendimento térmico, o que possibilita redução de despesas com a manutenção e melhor qualidade de vida para a população.

2.2.4 Combustível nuclear

Segundo Lora e Nascimento (2004), o elemento físsil é erroneamente denominado de combustível nuclear. No entanto apesar da reação que resulta na liberação de energia pela fissão do núcleo não manter qualquer similaridade com o processo de combustão, a utilização deste elemento em reatores nucleares, que são equivalentes às caldeiras, fez com que surgisse uma associação do elemento físsil com os demais combustíveis.

De acordo com Da Silva (2006), uma das atividades complexas que mais requer conhecimento tecnológico é o enriquecimento de urânio para o ciclo de combustível nuclear.

O urânio, segundo Lora e Nascimento (2004), é utilizado no processo de fissão nuclear em reator na forma dos isótopos U235 e U238.

2.2.5 Biomassa

De acordo com Lora e Nascimento (2004), o termo biomassa engloba a matéria vegetal gerada através da fotossíntese e os seus derivados, tais como resíduos florestais e agrícolas, resíduos animais e a matéria orgânica contida nos resíduos industriais, domésticos, municipais, etc.

Uma das fontes alternativas mais utilizadas dentro da classificação de biomassa tem sido a cana de açúcar que é aproveitada como combustível em caldeiras, mas outras fontes, tais como vegetais, podem ser utilizados.

Barrera (1993) menciona que enquanto existir vida, existirá a biomassa, pois homens, plantas e animais constituem a biomassa do planeta. Através da utilização do sol como fonte de energia, as plantas combinam com as diferentes substâncias produzindo outras novas. No entanto a utilização da biomassa deve ser avaliada quanto ao custo, benefício e a viabilidade tanto econômica quanto ambiental.

Quando se busca determinar a disponibilidade de biomassa energética em um país ou região, é importante considerar as restrições de ordem ecológica. Somente assim toda a biomassa potencialmente disponível (recurso) pode assumir o conceito de reserva, a partir da qual se determina o potencial anual de produção (LORA E NASCIMENTO 2004 p.77).

2.3 Usina Termoeletrica Presidente Médici

A UTE Presidente Médici é formada atualmente por cinco unidades geradoras sendo classificada de acordo com fases de construção chamadas de fase A, fase B e fase C com uma capacidade nominal de geração de 796 MW.

Antes do estudo das fases do processo, torna-se necessário um prévio conhecimento do sistema de captação e o pré-tratamento de água da usina, uma vez que a água é um dos principais recursos para a geração de vapor.

2.3.1 Sistema de captação de água da barragem e setor de pré tratamento

O Arroio Candiota é a fonte de água para o provimento da produção de vapor, refrigeração e águas de serviço e potável armazenada em dois reservatórios formados pela Barragem Candiota I e Barragem Candiota II.

O controle de nível da barragem é feita manualmente pelo operador verificando visualmente a régua de medição de nível ilustrada na figura 01. A partir do nível é operada a comporta abrindo ou fechando a mesma.

Conforme a Figura 01, quando ocorrem chuvas torrenciais aumenta rapidamente o nível da barragem, então, é aberta a comporta imediatamente causando uma descarga de água e arrastando muitas partículas em suspensão que são descarregadas para o lago de captação onde encontra-se as bombas submersas que realizam o bombeamento de água bruta para o lago de pré-tratamento.

Figura 01- Controle de nível da barragem e abertura de comportas



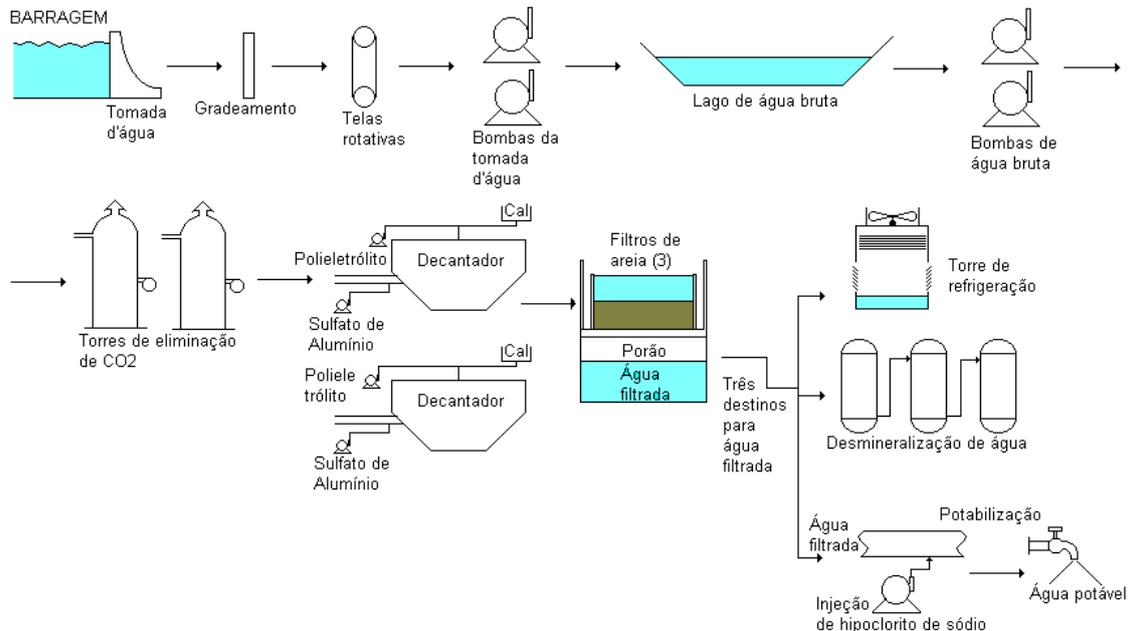
Fonte: Manual de operação DTCCO CGTEE (2013)

Denomina-se água bruta o efluente contendo muitos sólidos em suspensão que devem ser retirados no primeiro setor de tratamento chamado de SPTA (Sistema de Pré-tratamento de Água) para então tornar-se água decantada através do processo de floculação representado no diagrama da figura 02.

Após a captação (tomada d'água), onde a água passa por gradeamento de telas rotativas e bombas de tomada d'água, é enviada para um lago de água bruta com capacidade

para 5700 m³ para suprimento do sistema de pré- tratamento de água, torre de resfriamento e água potável conforme a Figura 02.

Figura 02 – Processo de captação e pré-tratamento de água



Fonte: Manual de operação DTCO CGTEE (2013)

A Figura 02 ilustra o processo de pré-tratamento de água desde a captação até o envio para o setor de desmineralização que será apresentado nos próximos tópicos. A potabilização não será discutida por não ser objeto deste estudo.

2.3.2 Torres de eliminação de dióxido de carbono (CO₂)

A água bruta captada do lago, recebe o primeiro tratamento ao passar pela torre de eliminação de CO₂ onde a água passa por um recheio composto por anéis de rushing, estes em formas cilíndricas que formam um leito filtrante, geralmente usados em sistemas de filtragem, sendo recolhida em um reservatório na parte inferior da torre onde ar é insuflado por meio de um ventilador passando por todo o leito de anéis e arrastando o CO₂ contido na água que está descendo em contra-corrente (MANUAL DE OPERAÇÃO DTCO CGTEE, 2013).

2.3.3 Decantadores

Os decantadores são responsáveis pela clarificação da água. Após a eliminação do CO₂, a água é bombeada para dentro destes equipamentos também chamados de clarificadores. Nesta etapa é injetado o policloreto de alumínio (PAC) que é um complexante que agrega ao seu redor as partículas que estão suspensas na água formando um floco que torna-se mais denso e decanta para o fundo do decantador sob a forma de lama sendo retirado periodicamente. A água sai clarificada e recolhida em canaletas na parte superior do decantador. De acordo com normas operacionais da empresa, o pH ideal para que ocorra uma decantação eficaz está na faixa de 5,8 a 6,0 (MANUAL DE OPERAÇÃO DTCCO CGTEE, 2013)

Também é utilizado o carbonato de Sódio e o Polieletrólito adicionados no decantador. O carbonato de Sódio (Na₂CO₃) é utilizado visando fornecer alcalinidade suficiente para que o PAC possa reagir, o que é feito monitorando-se o pH.

O operador do SPTA efetua análises periódicas na qualidade da água produzida pelo decantador e através dos resultados, aumenta ou diminui os produtos adicionados na água.

2.3.4 Filtragem

De acordo com Bernardo (2002), a filtração é o processo de remoção de impurezas que são retidas ao longo do meio filtrante em contraposição à ação superficial, sendo a retenção significativa apenas no topo do meio filtrante. A filtragem exige lavagens periódicas para remoção das partículas retidas no leito.

A água decantada no sistema de pré-tratamento da usina termoeletrica passa por filtros que funcionam por gravidade e com capacidade de filtragem de 300 m³/h cada. O leito filtrante é composto por seis camadas diferentes, sendo constituída por uma camada de areia, duas de areião e três de seixo, estando dispostas da menor para a maior granulometria, no sentido de cima para baixo. Depois de filtrada, a água é denominada “água filtrada” e é recolhida na parte inferior dos filtros em um reservatório chamado de “porão”, com capacidade para 300 m³. O porão possui saídas para a torre de resfriamento, plantas de desmineralização fase A e fase B e para a água potável. A água potável não é objeto deste

estudo, portanto, não foi feita ênfase a mesma (MANUAL DE OPERAÇÃO DTCCO CGTEE, 2013).

Segundo o Manual de Operação, o porão deve ser mantido com níveis mais altos possíveis, pois uma diminuição drástica do nível do porão pode devolver material decantado do fundo, elevando a condutividade da água filtrada, colocando em riscos as unidades desmineralizadoras subsequentes.

2.3.5 Torre de resfriamento

A torre de resfriamento é utilizada para o resfriamento da água e a refrigeração de condensadores da Fase A, dos mancais dos principais ventiladores da fase A e do sistema SRA da fase B. A torre de resfriamento, conforme ilustrado na figura 03, é composta por oito células com um ventilador em cada, sendo que na parte superior, aspira o ar, que entra pelas laterais da torre.

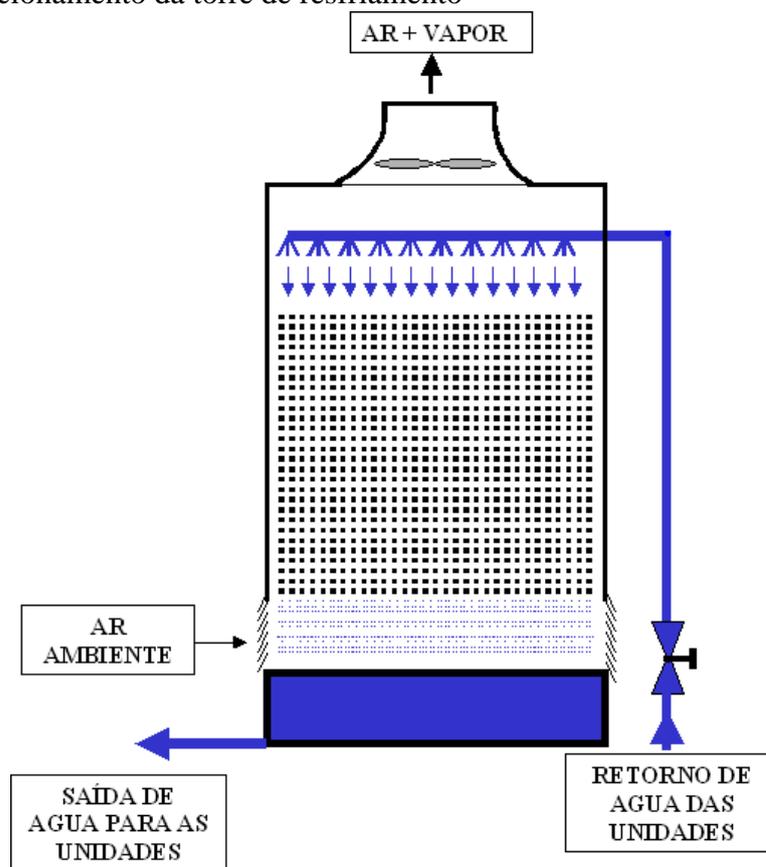
Figura 03 – Vista lateral da torre de refrigeração úmida



Fonte: Manual de operação DTCCO CGTEE (2013)

Em contra-corrente desce água que retorna do processo aquecida, e se divide várias vezes no interior da torre, objetivando um aumento na superfície de contato para o processo de troca térmica que se dá por transferência de massa conforme Figura 04. As células 1 e 2 são destinadas para a refrigeração dos equipamentos da fase B (MANUAL DE OPERAÇÃO DTCCO CGTEE, 2013).

Figura 04 – Funcionamento da torre de resfriamento



Fonte: Manual de operação da DTCCO CGTEE (2013).

O operador monitora o pH da torre, que segundo o manual de operação, quando o valor chega a 7,5 deve ser corrigido colocando um saco de 25 Kg de soda cáustica (NaOH) (MANUAL DE OPERAÇÃO DTCCO CGTEE, 2013).

2.3.6 Desmineralização fase A e B

Existem três unidades desmineralizadoras que são abastecidas com água filtrada do sistema de pré-tratamento, uma na fase C, uma na fase B e outra na fase A. Como o presente estudo foi desenvolvido na fase B, daremos ênfase para esta unidade.

A unidade de desmineralização tem por objetivo a retirada de íons, principalmente a Sílica da água filtrada proveniente do Sistema de pré Tratamento de água (SPTA), com a utilização de resinas de troca iônica. Cada trocador possui um leito de resina por onde passa a água e são retirados os íons. A resina de troca catiônica substitui o íon H^+ (Hidrogênio) pelos cátions que se deseja retirar dessa água filtrada. Assim, da mesma maneira a resina de troca

aniônica substitui o ânion OH^- (Hidroxila) pelos ânions presentes na água (MANUAL DE OPERAÇÃO DTCCOGTEE, 2013).

A estação é composta por duas linhas, ambas com uma vazão nominal de $30 \text{ m}^3/\text{h}$. Cada uma delas é composta por um trocador catiônico, um trocador aniônico e um trocador de leito misto respectivamente. A água que passa pelo leito misto é armazenada no tanque de estocagem de água desmineralizada e posteriormente será enviada para caldeira para produção de vapor.

Os trocadores da estação são do tipo cilíndrico vertical com um jogo de crepinas em propileno na parte inferior. Há uma separação intermediária de PVC com sistema (câmara de separação, tubo sifão, proteção e câmara de injeção) para regeneração (MANUAL DE OPERAÇÃO DTCCO CGTEE, 2013). A estação possui também dois tanques para estocagem de ácido sulfúrico, um tanque para estocagem de soda cáustica (NaOH) e um tanque para o preparo de solução de Amônia.

2.3.7 Polimento de condensado

Esta etapa do processo visa condicionar quimicamente o fluido condensado proveniente do vapor que passa pela turbina. O tratamento consiste na passagem do condensado por filtros de pré-camadas, carregados com microresinas catiônicas e aniônicas (MANUAL DE OPERAÇÃO DTCCO CGTEE, 2013).

A planta de polimento de condensado está localizada na descarga das bombas de extração. As micro-resinas são depositadas sobre uma malha de polipropileno (velas) formando vários filtros dentro de cada tanque. Os dois tipos de resinas misturados formam flocos que ao serem introduzidos no tanque se depositam sobre as velas. O fluido condensado entra pela parte inferior do equipamento, passa pelas velas onde é filtrado através de pré-camadas e sai pela parte superior. O condensado é filtrado quimicamente para diminuir a concentração de íons para retornar a caldeira novamente (MANUAL DE OPERAÇÃO DTCCO CGTEE, 2013).

O processo de troca química é dos íons OH^- (resina aniônica) e H^+ ou NH_4^+ (resina catiônica), aderidos aos radicais das respectivas resinas, pelos íons que são necessários retirar, principalmente sílica e ferro (MANUAL DE OPERAÇÃO DTCCO CGTEE, 2013).

De acordo com o manual de operação DTCO CGTEE (2013) as unidades de polimento possuem dois filtros em forma de vaso cilíndrico vertical compostas por duas placas suporte (uma para cada filtro) colocadas na parte superior sustentando 220 velas.

Segundo o manual de operação DTCO CGTEE (2013) são realizadas análises do condensado antes e após filtragem rotineiramente a cada duas horas conforme a tabela 02 com o objetivo de determinar os valores de concentração de sílica, ferro, condutividade e pH dentro de limites pré-estabelecidos.

Os valores estabelecidos como limites para as condições da água de alimentação na entrada da caldeira podem ser observadas na tabela 02.

Tabela 02 – Padrões de análises

Análise	Máximo admitido
Condutividade total	0,2 S/cm
pH	9,1-9,5
Oxigênio dissolvido (O ₂)	5-10 µg/L
Hidrazina (N ₂ H ₄)	50-100 µg/L
sílica	< 20 µg/L
ferro total	< 20 µg/L
cobre total	< 3 µg/L
CO ₂ dissolvido	< 1000 µg/L

Fonte: Manual de operação DTCO CGTEE (2013)

O diferencial de pressão dos filtros também é controlado para não exceder 1,5 bar, pois valores superiores podem ocasionar a ruptura de alguma vela promovendo a passagem de resina para a caldeira e causando danos.

Os filtros são lavados para a retirada da micro-resina saturada e são recobertos novamente com micro-resinas novas toda vez que os valores admissíveis analisados ultrapassam o limite. O recobrimento de velas é chamado de empastamento.

Na retomada de marcha do sistema, após paradas periódicas para manutenção, são adotados procedimentos de empastamentos que se diferenciam dos procedimentos durante a operação normal da caldeira, (MANUAL DE OPERAÇÃO DTCO CGTEE, 2013).

De acordo com o manual de operação DTCO CGTEE (2013) são efetuados empastamentos nos filtros para condicionamento do ciclo térmico para retomada de marcha com um objetivo de Sílica e ferro < 100 µg/L.

Permanecendo as concentrações estabelecidas de sílica e ferro, a água encontra-se em condições para enchimento do tanque de alimentação. Logo após o enchimento do tanque é feito novo empastamento e novas análises com os mesmos parâmetros adotados. Após atestada a qualidade da água pelo químico responsável, o enchimento da caldeira é liberado. Na sequência após enchimento da caldeira, é realizado novo empastamento e análises. Caso esteja conforme os valores, então é liberada a caldeira para acendimento. Após o acendimento, a água estando dentro dos parâmetros aceitáveis, é realizado o sincronismo para a entrada da turbina em funcionamento, sendo realizado novo empastamento e análises. Com a turbina em funcionamento, são adotados os valores admissíveis da tabela 02.

A rotina de operação do setor de polimento de condensado consiste em analisar e controlar as concentrações dos pontos de amostragem da caldeira em marcha ilustrados na figura 05 que foi obtida a partir da folha de leitura de análises e são classificadas como:

- a) ATI 001 e ATI 002 (entrada e saída da planta de polimento de condensado) – são analisadas as concentrações de sílica e pH;
- b) ATI 003 (entrada ECO O1) – ponto situado no economizador no qual são obtidas as amostras para análise de pH, sílica(SiO_2), N_2H_4 e Fe^{+2} ;
- c) ATI 004 (separador) - ponto de amostragem do separador da caldeira;
- d) ATI 005 (ITS- *Intermediate Temperature Superheater*) – ponto de amostragem da região de vapor superaquecida intermediária;
- e) ATI 006 (HTS- *High temperature superheater*) – ponto de amostragem da região de vapor superaquecido de alta temperatura;
- f) ATI 007 (HTR- *High temperature reheater*) – ponto de amostragem da região de vapor reaquecido de alta temperatura (no momento encontra-se em manutenção);
- g) ATI 008 (SRI) - ponto de amostragem do sistema fechado de água de refrigeração (não é objeto do estudo);
- h) ATI 010 e ATI 011 – pontos de amostragem na entrada e saída de cada filtro, no momento estão desativados;
- i) ATI 012 (CRF) – ponto de amostragem do sistema de água de circulação (não é objeto do estudo);

- j) Filtros 01 e 02 (Δp) – diferencial dos filtros, controlados visualmente por meio da indicação dos manômetros situados nos filtros.

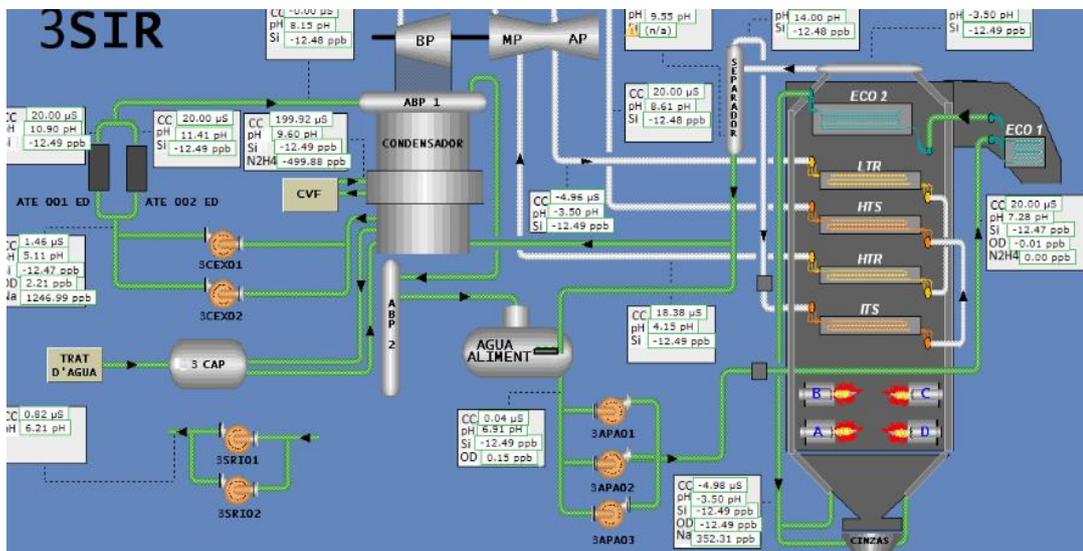
Figura 05 – Planilha parcial de análises do setor de polimento de condensado

ATI 001 ENTRADA ATE				ATI002 SAÍDA ATE				ATI 003 ECO					
pH	SiO ₂ (µg/L)	Condutividade (µS)		Na (µg/L)	pH	SiO ₂ (µg/L)	Condutividade (µS)		pH	SiO ₂ (µg/L)	Condutividade (µS)		Na
		Total	Cátion				Total	Cátion			Total	Cátion	
ATI 004 SEPARADOR				ATI 005 ITS				ATI 006 HTS					
pH	SiO ₂ (µg/L)	Condutividade (µS)		Na (µg/L)	pH	SiO ₂ (µg/L)	Condutividade (µS)		pH	SiO ₂ (µg/L)	Condutividade (µS)		Na
		Total	Cátion				Total	Cátion			Total	Cátion	

Fonte: Folha de leitura de análises – anexo A.

Estes pontos são constituídos de tubulações que estão interligados entre as regiões de coleta de amostra da caldeira e o painel de amostragem situado no laboratório, interligando aos pontos ECO 01, separador, ITS e HTS e conforme ilustrado na figura 06.

Figura 06 – Tela de controle do sistema de amostragem



Fonte: Programa online de monitoramento do sistema de amostragem – CGTEE

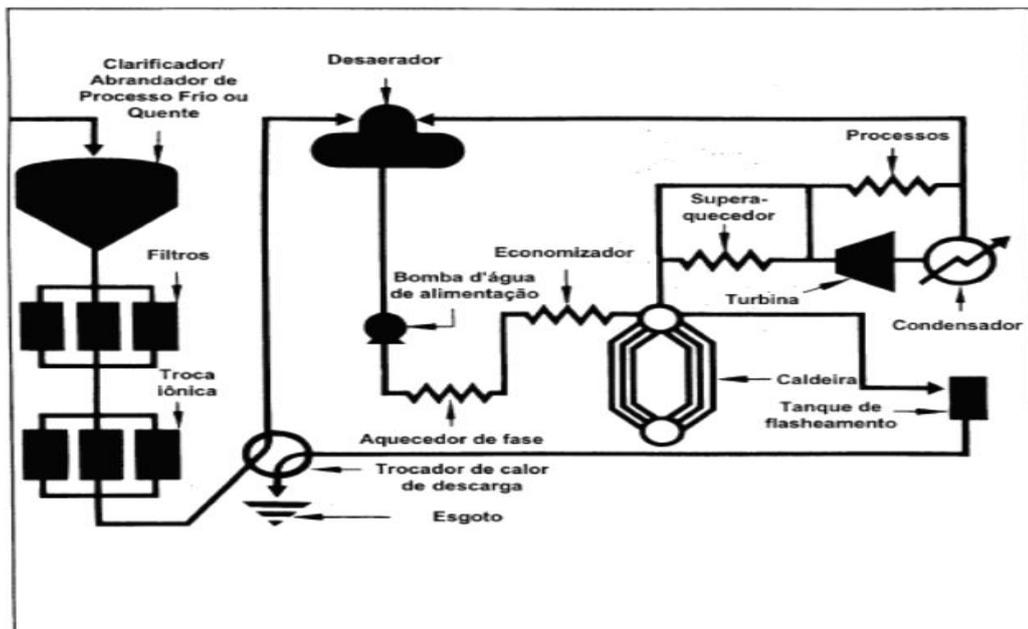
2.4 Processo de Geração de Energia

Em um sistema de geração de energia, o vapor exerce papel fundamental, pois é ele que realiza o trabalho de geração de movimento na rotação do eixo da turbina para produzir a energia nos alternadores.

O processo de geração de energia envolve uma quantidade de equipamentos e etapas de diferentes funções conforme figura 07.

Segundo GE Betz (2003), o processo de clarificação da água relaciona-se com o pré-tratamento do efluente bruto, do qual é retirado os sedimentos por meio de precipitação em decantador, através de coagulação, floculação e decantação e para a retirada dos sólidos dissolvidos. Esta etapa é extremamente importante, pois, garante a remoção de materiais que se não tratados, podem depositar-se nos equipamentos de geração de vapor formando incrustações.

Figura 07 – Circuito de geração de vapor



Fonte: GE Betz (2003)

A etapa subsequente é a desmineralização que segundo GE Betz (2003), é um processo de reação química de troca iônica para a remoção de todos os sais inorgânicos da solução aquosa em tratamento, por meio da utilização de resinas catiônicas e aniônicas. Também pode ser utilizado o abrandamento que segundo Altafini (2002), consiste na remoção total ou parcial dos sais de cálcio e magnésio presentes na água, ou seja, consiste na redução da dureza. O desaerador tem a finalidade de remover os gases do sistema. Esse processo funciona com o aquecimento da água com vapor em contracorrente com os gases tais como oxigênio e CO₂ reduzindo a solubilidades destes na água.

Segundo GE Betz (2003), os desaeradores são utilizados no preparo de água de alimentação da caldeira e são garantidos por fornecedores valores de menos de 0,005 cm³/L de oxigênio e praticamente livre de dióxido de carbono.

A turbina é um dos principais equipamentos utilizados na cadeia de geração de energia. Segundo Lora e Nascimento (2004), a turbina é um motor rotativo no qual a energia térmica do vapor, medida pela entalpia, é transformada em energia cinética devido a sua expansão através dos bocais, sendo transformada em energia mecânica de rotação devido à força do vapor agindo nas pás rotativas.

O vapor que não realiza trabalho é recebido em um condensador. Segundo GE Betz (2003), depois que o vapor executou seu trabalho nas turbinas, ele transfere calor e volta à fase líquida sendo chamado de vapor condensado. O condensado é normalmente retomado ao desaerador, onde se mistura com a água de reposição, tomando-se água de alimentação e fechando o ciclo.

2.4.1 Caldeira

Uma caldeira é basicamente um trocador de calor que trabalha com pressão superior à pressão atmosférica, produzindo vapor a partir da energia térmica fornecida por uma fonte qualquer (CENTRAIS ELÉTRICAS BRASILEIRAS, FUPPAI/EFF, 2005). O vapor é obtido por transferência de calor das paredes dos tubos para a água que necessita de uma alta pureza, ou seja, desmineralizada.

Um dos principais cuidados em termos de tratamento de água está relacionado com a corrosão em caldeiras. Segundo Lora e Nascimento (2003), a corrosão pode ocorrer nos tubos de uma caldeira de vapor na parte externa dos tubulões e está relacionado com a combustão de produtos do combustível e também na parte interna do tubo relacionando-se a agentes corrosivos presentes no fluido.

De acordo com Trovati (2007), quanto ao fluxo de água as caldeiras podem ser classificadas como:

- a) Aquotubulares: a água ocupa o interior dos tubos enquanto que o fogo e os gases quentes ficam por fora;

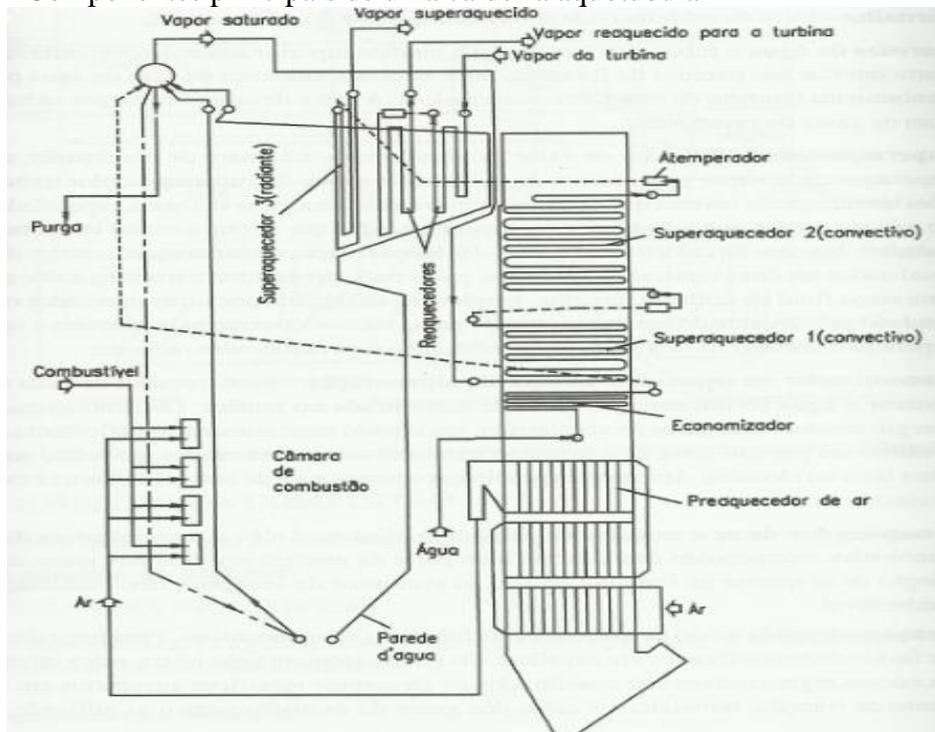
- b) Fogotubulares (ou flamatubulares): o fogo e os gases quentes da combustão circulam no interior dos tubos e a água a ser vaporizada circula pelo lado de fora.

2.4.2 Dispositivos e superfícies da caldeira

De acordo com a Figura 08 são representados os principais componentes de uma caldeira aquotubular utilizadas em centrais termelétricas (LORA E NASCIMENTO, 2004).

- a) Tambor Separador - De acordo com Lora e Nascimento (2004) a finalidade do tambor separador é de promover a separação do vapor saturado da água, mas possui outras finalidades como permitir o controle local, o tratamento químico da água, purgas para controlar o conteúdo de sais bem como armazenar água, a fim de suportar variações bruscas de carga e prevenir o arraste de líquido com sais dissolvidos para o superaquecedor e turbina;
- b) Superaquecedores e reaquecedores - Segundo Lora e Nascimento (2004) os superaquecedores são trocadores de calor que têm a função de superaquecer o vapor saturado, proveniente do tambor superior da caldeira;

Figura 08 – Componentes principais de uma caldeira aquotubular



Fonte: Lora e Nascimento *apud* Bazzo (1995)

- c) Economizadores - De acordo com Lora e Nascimeto (2004), os economizadores têm a função de elevar a temperatura da água de alimentação antes de ser injetada no tambor;

- d) Preaquecedores de Ar - Segundo Lora e Nascimento (2004), os preaquecedores de ar são trocadores de calor destinados ao preaquecimento do ar de combustão;
- e) Sistemas de Controle de água de alimentação - Segundo Altafini (2013), os sistemas de controle de água de alimentação tem a função de regular o abastecimento de água ao tubulão de evaporação para manter o nível entre limites desejáveis;
- f) Sopradores de fuligem - Partes dos componentes externos às tubulações servem como removedores de fuligens. De acordo com Altafini (2013), os sopradores de fuligem são instalados em pontos estratégicos e servem para remover os depósitos de cinzas das superfícies de aquecimento e funcionam com vapor seco.

2.4.3 Considerações referentes a tubulações industriais

Para um melhor entendimento referente aos mecanismos de desgastes de tubulações, torna-se necessário um breve estudo sobre as propriedades físico-químicas das tubulações industriais.

Inicialmente, todo o projeto de instalações de tubulações indústrias é regido por normas de regulamentação, entre as quais podemos citar a norma Americana ASME B 31 que segundo Telles (2008) são incluídos exigências e recomendações relativos à fabricação, montagem e inspeções de tubulações.

As interações entre os produtos, tanto externos quanto internos às tubulações, causam desgastes previstos por projetistas ao longo da vida útil da caldeira, mas devem ser inspecionados e monitorados quanto a quaisquer mudanças nos materiais e operações anormais.

Os aços e outros materiais estão sujeitos a uma forma de trinca chamada trinca de corrosão sobtensão. Quando sobtensões de tração altas, que podem ser de pressão ou residuais oriundas de trabalho a frio, os aços inoxidáveis austeníticos são susceptíveis à esse tipo de trinca se expostos à soluções aquosas contendo cáusticos e sais, particularmente, cloretos (LORA E NASCIMENTO, 2004 p. 627).

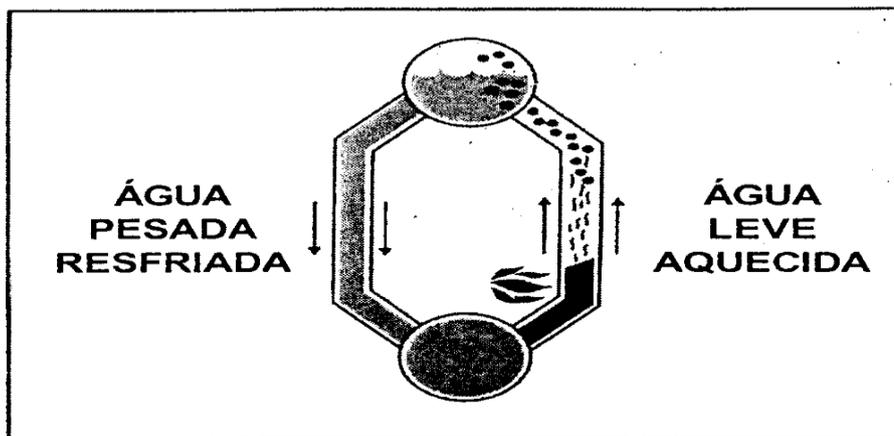
2.4.4 Funcionamento do fluxo de água/vapor no interior do tubo de caldeira

No interior das tubulações de uma caldeira é onde ocorrem as primeiras transformações de água em vapor. As paredes das tubulações são o meio de transferência de calor, por isso, é necessário que o calor recebido nas superfícies de contato seja transferido de maneira eficaz, sem causar aumentos excessivos na temperatura do aço, pois, o processo de vaporização ocorre a temperaturas constantes na água.

A água de alimentação da caldeira, que é pré-aquecida, antes de ser bombeada ao tambor de vapor, deve substituir a água que está sendo submetida a ebulição. Uma circulação natural da água e da mistura água/vapor ocorre a medida que a água de reposição mais pesada tende a cair e água mais leve contendo bolhas de vapor sobe pelos tubos, conforme ilustrado na figura 09, (GE Betz , 2003).

O ponto crítico na parede do tubo é onde toda a água é transformada em vapor. A formação de bolhas de vapor pode ocasionar em um isolamento térmico da parede da fornalha em relação a água da caldeira. Nesta região crítica o tubo fica exposto a temperaturas bem mais altas.

Figura 09 – Circulação de água na caldeira



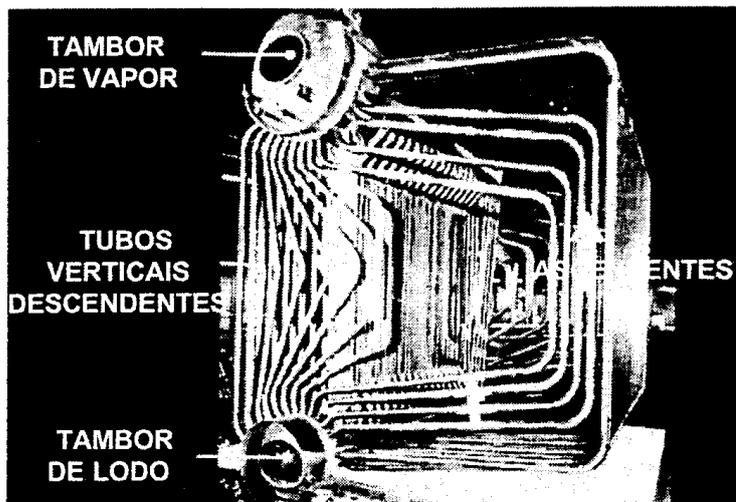
Fonte GE Betz (2003)

A alta geração de vapor dentro do tambor pode gerar condições indesejadas que podem afetar a pureza do vapor.

Alto nível de água no tambor de vapor reduz o espaço necessário para a separação vapor-água. Aumentos bruscos na demanda de vapor podem diminuir a pressão do header de vapor e, por sua vez, a pressão do tambor da caldeira, causando rápida expansão do vapor na

caldeira, podendo assim elevar significativamente o nível de água do tambor e causar arraste. Deve-se fazer o máximo para evitar mudanças repentinas na operação da caldeira. Em uma fábrica, onde mais de uma caldeira está em operação, a caldeira mais suscetível ao arraste deve ser operada a uma carga segura e constante, que permita às outras acomodar variações na carga. (GE Betz 2003, p.131)

Figura 10 – Elementos de um circuito de água de caldeira



Fonte: GE Betz (2003)

Segundo Altafani (2013), a alta produção de vapor a pressões elevadas causa a decomposição da água com o desprendimento de oxigênio e hidrogênio. O hidrogênio difunde-se na estrutura do aço atuando sobre a cementita – Fe_3C que confere dureza ao aço-carbono, decompondo em ferrita e carbono que reduz a resistência do aço. Pode ocorrer também o empolamento do aço (formação de protuberâncias superficiais) com a produção de gás metano durante a reação do hidrogênio com o carbono.

2.5 Mecanismos de desgastes em caldeiras

Os desgastes podem ocorrer por abrasão, erosão ou corrosão nos diversos tipos de composição de materiais na caldeira, por isso, torna-se necessário o conhecimento apurado da estrutura química e de condições mecânicas em que os materiais estão expostos.

A erosão é a remoção de material de superfícies de peças através do impacto de partículas sólidas que se movem através de um fluido podendo ocorrer em baixas ou altas temperaturas.

O grau de desgastes em caldeira pode ser associado á vários fatores que variam desde o projeto da caldeira, da qualidade das especificações dos materiais, das inspeções até a maneira como a mesma é operada.

2.5.1 Desgastes externos as tubulações

O desgaste externo estudado refere-se ao processo de erosão que ocorre nas superfícies das tubulações das caldeiras por influência do ataque abrasivo de SiO_2 presente na combustão do carvão. De acordo com Vicenzi (2002), o efeito erosivo diminui a vida útil dos componentes.

Segundo Bushan e Gupta (1997), deve-se levar em consideração fatores como o ângulo de impacto das partículas, a resiliência final da superfície, a velocidade das partículas, a temperatura e a energia de ligação metálica da superfície.

No entanto, pode-se verificar em alguns casos a ocorrência de ataque por corrosão nas paredes externas dos tubos. A corrosão a alta temperatura, ocorre nas paredes de água e nos superaquecedores. O agente corrosivo é o sulfeto de hidrogênio (H_2S), presente nos gases formado a partir do enxofre presente na composição elementar do combustível (LORA E NASCIMENTO 2004, p.223).

2.5.2 Desgastes internos as tubulações

Os desgastes internos às tubulações podem estar relacionados tanto com causas operacionais quanto ataques por corrosão ou incrustações, por isso, é importante o estudo destes fatores para uma minimização dos efeitos nocivos à manutenção destes equipamentos.

De acordo com Altafini (2002) fatores operacionais físico-químicos podem causar o superaquecimento alterando as propriedades dos materiais das tubulações de uma caldeira tais como:

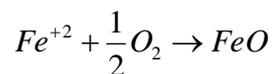
- a) Incrustações: deposição de sólidos nas superfícies das tubulações;
- b) operação em marcha forçada: operação acima da potência máxima projetada;
- c) falta de água nas regiões de transmissão de calor: por circulação deficiente de água e a falhas operacionais relacionada com o sistema de controle automático.

Ainda de acordo com Altafini (2002), os choques térmicos podem ocorrer por falhas operacionais quando após uma redução excessiva do nível de água por um motivo qualquer e com parte da superfície de aquecimento sem refrigeração, o operador ejeta água com a finalidade de restabelecer o nível normal.

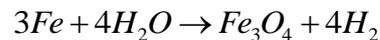
2.6 Processo de oxidação (formação da magnetita)

O processo de formação da magnetita consiste no ataque do ferro na presença do oxigênio, sendo intensificado à medida que as temperaturas do processo aumentam.

De acordo com LEONARD apud COLLONGES (1953), a reação entre o oxigênio e o ferro do aço numa atmosfera oxidante a temperaturas acima de 570°C resulta na oxidação do aço de acordo com a seguinte reação



Segundo GE Betz (2003) quando o oxigênio não está presente, a reação fundamental de corrosão da caldeira em operação é



2.7 Corrosão

A corrosão é um processo de transformação de um material metálico por meio de uma reação eletroquímica com seu meio ambiente. Na maioria das vezes, a corrosão metálica está associada à exposição do metal em meio aquoso na presença de O₂ ou íons de hidrogênio em meio condutor ocorrendo a reversão do metal refinado novamente ao seu estado químico anterior.

A corrosão é uma das principais causas de desgastes verificada pela diminuição de espessura de tubulações em caldeiras com superfícies submetidas a pressões.

Segundo Altafini (2002), a corrosão pode ocorrer tanto nas partes internas da caldeira (em contato com a água) quanto nas partes externas (em contato com os gases).

2.7.1 Tipos de corrosão em caldeiras

A corrosão em caldeiras ocorre uniformemente na forma de pite ou alvéolo sendo uma das formas mais perigosas, podendo ocorrer até mesmo em tubulações novas, acarretando na parada do sistema para trocas.

Segundo Moura e Filho (2013), os fatores aceleradores do processo de corrosão em caldeiras estão associados ao pH ácido, oxigênio dissolvido, teores elevados de hidróxido de Na, sólidos em suspensão, presenças de Cu^{2+} e Ni^{2+} , alta concentração de cloretos, presença de depósitos porosos, gás sulfídrico, presença de quelantes ou complexantes, mas também pode ser originado por correntes de fuga e choques térmicos.

2.7.2 Corrosão cáustica

A soda cáustica (NaOH), é utilizada como um dos controles de filme protetor de magnetita no processo, com a finalidade de elevar o pH, porém, quando esta concentração é extrapolada pode ocasionar os problemas a seguir apresentados.

De acordo com Moura (2013), altas concentrações de hidróxido de sódio, acima de 5%, podem migrar para fendas ou locais onde a magnetita foi removida reagindo diretamente com o ferro formando o produto sódio ferrite (Na_2FeO_2).

A corrosão cáustica é controlada pela adição de fosfato no sistema. Condições de caldeiras operando a altas temperaturas na ordem de 1500 psig e o constante aumento das proporções de transferência de calor produz condição favorável para a corrosão caustica.

Segundo GE Betz (2003), a introdução de controle fosfato/pH pode inibir a fragilização em caldeiras de alta pressão evitando a concentração localizada de cáustico dentro da caldeira e ajudar na prevenção da corrosão cáustica.

2.7.3 Corrosão por oxigênio dissolvido (O_2)

Segundo Filho (1976), uma unidade com caldeira de alta pressão em funcionamento possui uma concentração entre 0,002 e 0,006 ppm de O_2 (g) dissolvido mesmo na presença de N_2H_4 .

De acordo com GE Betz (2003), o oxigênio influencia a taxa de corrosão participando das reações anódicas e catódicas nas superfícies metálicas variando esta taxa de acordo com a concentração de oxigênio na água.

A corrosão por $O_2(g)$ deve ser considerada em duas situações diferentes. A primeira durante o funcionamento da caldeira e durante paradas para manutenção. Nos períodos de paradas de unidade, quando se despressuriza a caldeira, a concentração de $O_2(g)$ dissolvido na água aumenta e então criam-se condições para que haja o ataque do metal da caldeira por $O_2(g)$ (FILHO, 1997 p.130).

2.7.4 Principais locais de ataque por corrosão

A presença nos vapores de gases dos elementos amônia, gás sulfídrico, oxigênio, gás carbônico e dióxido de enxofre podem acarretar em um ambiente corrosivo em condensadores. Segundo Filho (1976), o gás carbônico é altamente corrosivo ao ferro das tubulações, aquecedores, condensadores, rotores de bombas, etc. e pode ser removido das águas brutas ou de alimentação por degaseificadores e desmineralizadores.

De acordo com GE Betz (2003), o calor e a pressão da caldeira desdobram a alcalinidade da água para formar o gás CO_2 que quando transportado para o vapor condensado se dissolve nele formando o ácido carbônico ou H_2CO_3 , esse ácido diminui o pH e causa a corrosão.

2.7.5 Proteção de caldeiras contra corrosão

Proteger a caldeira contra corrosão consiste em evitar a entrada de $O_2(g)$ no processo, isso pode ser conseguido enchendo o sistema com água de alimentação. Pode ser realizado também um selo com gás nitrogênio ($N_2(g)$).

Por outro lado, o tratamento de água é uma das principais ações no combate a corrosão no sistema de caldeira evitando incrustações visando obter o máximo de pureza de vapores.

A magnetita é um importante óxido de ferro formado a partir de processos na presença de oxigênio à altas temperaturas, que no interior das tubulações de caldeiras forma um filme protetor que reveste os tubos. Essa deposição de magnetita deve ser controlada, pois um excesso de magnetita é prejudicial devido a formação de obstruções e deficiências nas trocas

térmicas funcionando como isolante térmico. Para esse controle, são utilizados quelantes EDTA (etileno diamante tetra-acético) e dispersantes.

Contudo, GE betz (2003), afirma que o uso do reagente complexante EDTA pode complexar os depósitos de ferro, porém, são eliminados por reações competitivas. Experiências atestam que a dependência do EDTA não é o método mais satisfatório. Um dos principais elementos utilizados para favorecer a formação de magnetita é o hidrazina (N_2H_4) que é injetado junto a água de alimentação da caldeira.

2.8 Controle Químico da água de reposição de Caldeira

2.8.1 Controle de pH

O pH expressa a concentração de íons H^+ e OH^- em uma solução determinando se a mesma é ácida ou básica . Uma solução é considerada ácida quando se encontra uma grande concentração de Íons H^+ e básica quando se encontra uma concentração maior de íons OH^- solúveis . De acordo com Altafini (2002), esta variação de concentração ocorre dentro de uma faixa que vai de 1 a 14 sendo que quando a solução atinge um valor de concentração acima de 7 é classificada como básica e abaixo de 7 é ácida.

Richther e Netto (1991, p. 29) diz que “[...] águas de pH baixo tendem a ser corrosivas ou agressivas a certos metais, paredes de concreto e superfícies de cimento-amianto, enquanto que águas de alto pH tendem a formar incrustações”.

Baixos valores de pH no sistema indicam uma corrosão ácida generalizada nas superfícies internas da caldeira, quanto mais acidez na água, maior é a corrosão. Quando se perde o controle deste indicador, em muitos casos pode ocorrer o surgimento de uma camada de magnetita multilaminada não protetora da parede da tubulação.

GE Betz (2003), afirma que o descontrole do pH no sistema pode estar relacionado muitas vezes com questões operacionais tais como a entrada de água pré-tratada com valores de pH abaixo de 6 ou o próprio escape de ácido proveniente de regeneração de desmineralização.

O pH da água pode ser alterado na presença de alguns produtos químicos. São utilizados para controle de pH a soda a 50% (quando esta se dissolve na água, lança íons OH^- tornando a água bastante alcalina).

2.8.2 Remoção do oxigênio dissolvido O_2 (g)

Um dos mais importantes ensaios no controle de qualidade de água é a determinação da concentração de oxigênio que segundo Ritcher e Netto (1991), a presença de O_2 na companhia de CO_2 constitui em significativo fator a ser considerado na prevenção da corrosão de metais ferrosos (canalizações e caldeiras).

De acordo com Moura e Filho (2013), os três métodos de eliminação de O_2 aplicados consistem na desaeração por sulfito de Sódio, desaeração com N_2H_4 a neutralização de dióxido de Carbono.

Segundo Filho (1976), traços de gases presentes na água devem ser combatidos para se reduzirem a um mínimo a corrosão no ciclo de água, sendo que o O_2 e o CO_2 remanescentes na água desaerada, são tratados somente com a injeção de produtos químicos adequados.

2.8.3 Tratamento do condensado

Esta etapa do processo consiste no tratamento do vapor condensado após ter passado pela turbina. Afirma GE Betz (2003), depois que o vapor executou seu trabalho nas turbinas da fábrica ou processos industriais, ele transfere calor e volta à fase líquida onde é chamado de vapor condensado.

Segundo Filho (1976), as unidades polidoras de condensado são dispositivos que são capazes de remover os contaminantes que atingem o ciclo e os produtos de corrosão dos metais tais como óxidos de Fe^{3+} e Cu^{2+} .

De acordo com GE Betz (2003), os sistemas de condensado podem ser tratados quimicamente com o uso de aminas neutralizantes, fílmicas ou uma combinação de ambas para reduzir a perda de metal causada pela corrosão por O_2 e CO_2 .

2.8.4 Incrustações

As incrustações em tubulações de caldeiras não permitem com que a água mantenha refrigeradas as superfícies de aquecimento reduzindo a transferência de calor do aço para a água elevando a temperatura do aço de forma proporcional ao calor recebido.

De acordo com GE Betz (2003), todos os depósitos formados tanto no lado interior quanto no lado externo aos tubos da caldeira impõem resistência à transferência efetiva de calor sendo necessária a aplicação de calor adicional para gerar vapor podendo ocasionar superaquecimento dos tubos da caldeira e conduzindo a eventuais falhas.

As incrustações não interferem somente em relação à desgastes, mas também interferem nas questões de segurança da caldeira. De acordo com Altafini (2013), quando o aço da caldeira é submetido a temperaturas maiores que às admissíveis, ocorre à redução da resistência do aço aumentando o risco de explosão. Contudo, antes deste efeito crítico, pode haver danos de empenamentos, envergamentos e abaulamentos.

2.8.5 Controle de Condutividade

Condutividade ou condutância específica de uma solução eletrolítica, a uma dada temperatura, é definida como sendo o inverso da resistência oferecida à passagem da corrente alternada pelo, pelo volume de 1 cm³ dessa solução (FILHO, 1976 p.03).

Segundo GE Betz (2003), no teste de condutividade obtemos a quantidade de material iônico presente numa solução medindo-se a quantidade de eletricidade que os íons podem transportar.

De acordo com Filho (1976), a medição de condutividade da água é importante para o controle de qualidade da água quando se tem o conhecimento prévio, pois quaisquer alterações no valor de condutividade fornecem indicações de possíveis poluições da água.

A Tabela 03 apresenta a relação entre as variáveis de controle químico estudadas com seus respectivos limites (faixas de trabalho) especificados, bem como uma breve descrição de cada uma das análises.

Tabela 03 - Relação entre as variáveis, efeito e limites de controle especificados

Variáveis de controle	Efeito	Limites de controle especificados
Hidrazina	Reage com o O _{2(g)} evitando a corrosão	50 a 100 µg/L
Ferro	Indica a concentração de Fe ³⁺ em	0 a 20 µg/L

	solução, valores altos são sinônimos de desprendimento de Magnetita	
pH	Indica o potencial hidrogênico da solução (solução ácida ou básica)	9 a 9,3
Condutividade	Indica o quanto a solução a ser analisada é eletrocondutiva.	2 a 10 μ S

Fonte: elaborado pelo autor (2014)

2.9 Controle Estatístico do Processo (CEP)

As empresas buscam constantemente uma melhoria dos seus processos e também uma otimização eficiente na aplicação dos recursos para obter resultados satisfatórios. O CEP pode ser uma ferramenta útil neste sentido, uma vez que permite uma melhor análise de dados estatísticos dos processos que podem trazer informações cruciais para a tomada de decisão.

Segundo Moore (2005), é necessário satisfazer consistentemente padrões apropriados para um produto ou serviço.

Para Ribeiro (2000), CEP consiste em uma ferramenta estatística que é utilizada na redução de variabilidade nas características de qualidade em questão que contribui para a melhoria da qualidade, produtividade, confiabilidade e custo de um processo.

Segundo Moore (2005), o CEP visa tornar o processo estável ao longo do tempo e mantê-lo estável tomando como base padrões de variação.

Deseja-se em qualquer processo ou serviço que os parâmetros analisados estejam sempre sob controle.

Uma variável que continua a ser descrita pela mesma distribuição ao ser observada ao longo do tempo é considerada sob controle estatístico, ou simplesmente sob controle (MOORE, 2005 p.573).

2.9.1 Gráficos de Controle

A maneira de verificar variações no sistema pode ser realizada por meio de gráficos de Controle.

Segundo Ramos (2000), a estabilidade do processo pode ser verificada por meio de gráficos de controle atentando para ocorrências de causa especiais, bem como a necessidade de atuar sobre o sistema permitindo também o aprimoramento do processo mediante a redução de sua variabilidade.

De acordo com Moore (2005), os gráficos de controle são ferramentas estatísticas que alertam e monitoram indicando quando o processo foi perturbado e está fora de controle sinalizando a necessidade de uma intervenção em caso de distúrbio.

Um gráfico de controle é composto por uma linha central, refere à média dos valores amostrais, e outras duas linhas paralelas, chamadas de limite superior de controle (LSC) e limite inferior de controle (LIC). Um processo está sob controle estatístico quando a variação nos subgrupos apresentados no gráfico é pequena, oscilando em volta do limite de controle central, sem exceder os limites de controle superior e inferior. Essa variação é decorrente de causas aleatórias, intrínsecas ao processo (COSTA; EPPRECHT; CARPINETTI, 2008, p.26).

De acordo com Montgomery (2009), os gráficos de controle podem ser classificados como gráficos por variáveis ou gráficos por atributos.

2.9.2 Gráficos por variáveis

Segundo Montgomery (2009), a característica da qualidade é chamada de variável quando pode ser expressa como um número em alguma escala contínua de medida sendo caracterizada como tendência central e uma medida de variabilidade para obtenção de gráficos de controle por variáveis.

Os processos são controlados por meio de dados que quando bem gerenciados podem trazer informações importantes quanto ao desempenho dos mesmos. Um processo estável pode ser considerado como aquele que possui menores variações possíveis.

A ideia principal do Controle Estatístico de Qualidade (CEQ) é que processos de produção com menos variabilidade propiciam níveis melhores de qualidade nos resultados da produção (SAMOHYL, 2009 p.9).

2.9.3 Gráficos por atributos

De acordo com Montgomery (2009), os gráficos por atributos são constituídos por avaliações que não podem ser mensuráveis e representadas numericamente e, em tais casos, usualmente são classificadas como conforme ou não conforme em relação às especificações de qualidade.

Por exemplo, enquanto todas as características de um parafuso comum podem ser mensuradas, peso, comprimento, dureza, diâmetro etc., é

raro nessa indústria gastar em equipamentos de alta precisão, treinamento exaustivo dos funcionários, e passar preciosos minutos fazendo mensurações minuciosas de um produto cujo custo inicial é irrisório. Nesses casos, o gráfico de controle por atributos é o mais apropriado, pela facilidade de uso, e pela sua eficiência a baixos custos (SAMOHYL,2009, p.130).

Em muitos casos a utilização de gráficos por atributos torna-se necessária em detrimento aos gráficos por variáveis, depende muito do que se quer avaliar.

2.9.4 Classificação de gráficos de controle

2.9.4.1 Gráficos de controle \hat{p}

Segundo Moore (2005), o gráfico- \hat{p} baseia-se na representação de proporções amostrais a partir de um processo contra a ordem na qual as amostras foram extraídas.

Este tipo de gráfico é utilizado na aplicação por atributos, pois é usualmente adequado em amostras de objetos considerados “defeituosos” ou “não defeituosos”.

De acordo com Montgomery (2009), os princípios estatísticos subjacentes ao gráfico de controle para uma fração não-conforme se baseiam na distribuição binomial, ou seja, em um sistema de amostragem estável, caso a probabilidade de que uma unidade esteja não conforme seja \hat{p} e que as unidades produzidas sejam independentes, cada unidade é uma variável aleatória de Bernoulli com parâmetro \hat{p} .

2.9.4.2 Gráficos de controle \bar{x} e S

Segundo Samohyl (2009), o gráfico \bar{x} é o mais utilizado no controle estatístico hoje em dia e foi desenvolvido por Shewhart nos anos 20. Sua utilização tem sido eficiente para monitorar o processo e melhorar o resultado numa maneira contínua e permanente.

De acordo com Moore (2005), o estágio de implantação do gráfico ocorre quando em uma situação do sistema fora de controle, ainda não se compreende o seu comportamento sendo necessária a remoção de causas especiais e posteriormente quando o processo estiver sob controle, monitora-se o mesmo.

Ainda segundo Moore (2005), para o monitoramento do processo deve-se medir uma variável quantitativa x que tenha uma distribuição normal. O processo deve estar operando

sob controle por um período de tempo de modo que a média do processo μ e o desvio-padrão do processo σ descrevam a distribuição de x desde que o processo permaneça sob controle.

Embora os gráficos \bar{x} e R sejam bastante usados, algumas vezes torna-se desejável estimar diretamente o desvio padrão do processo em vez de indiretamente através do uso da amplitude R. Isso leva aos gráficos \bar{x} e S, onde S é o desvio padrão amostral (MONTGOMERY, 2005 p.148).

Na escolha entre os modelos de gráficos devem ser considerados alguns critérios. Segundo Montgomery (2005), são preferidos os gráficos \bar{x} e S quando ou o tamanho da amostra n é moderadamente grande ($n > 12$) ou o tamanho da amostra n é variável.

Segundo Montgomery (2009), os gráficos de controle do tipo \bar{x} e S são obtidos pelas equações 01, 02 e 03.

$$LSC = B_6\sigma \tag{01}$$

$$Linhacental = C_4\sigma \tag{02}$$

$$LIC = B_5\sigma \tag{03}$$

Onde c_4 é uma constante que depende do tamanho da amostra n .

$$B_5 = c_4 - 3\sqrt{1 - C_4^2} \tag{04}$$

$$B_6 = c_4 + 3\sqrt{1 - C_4^2} \tag{05}$$

2.9.4.3 Gráficos de controle três-sigma (3σ)

De acordo com Moore (2005), a implantação geral do gráfico de controle para uma estatística amostral Q (abreviação “característica de qualidade”) deve-se desenhar a reta central na altura, " μ_Q " a média da estatística quando o processo estiver sob controle. Na sequência desenha-se os limites de controle inferior e superior no gráfico a distancia de três desvio-padrões de Q acima e abaixo da média conforme equação 06 e 07.

$$LSC = \mu_Q + 3\sigma_Q \tag{06}$$

$$LIC = \mu_Q - 3\sigma_Q \tag{07}$$

O desvio padrão da distribuição amostral da estatística Q quando o processo está sob controle é " σ_Q ".

A largura dos limites de controle é inversamente proporcional ao tamanho da amostra n para um dado múltiplo de sigma (MONTGOMERY,2009 p.98).

2.9.4.4 Gráficos \bar{x} e R

Segundo Moore (2005), este tipo de gráfico combina o gráfico \bar{x} de centro com um gráfico de controle para a dispersão baseado na amplitude das amostras e não do desvio padrão amostral. A amplitude R de uma amostra é a diferença entre a menor e a maior observação.

De acordo com Montgomery (2009), ao lidarmos com variáveis é necessário monitorar tanto o valor médio da característica da qualidade como a sua variabilidade. O controle da média é usualmente feito através do gráfico de média \bar{x} e a variabilidade do processo é verificada por meio do gráfico de amplitude R.

Ainda segundo Montgomery (2009), os limites de controle para o gráfico \bar{x} são obtidos segundo a equação 08, 09 e 10.

$$LSC = \bar{x} + A_2R \quad (08)$$

$$LC = \bar{x} \quad (09)$$

$$LIC = \bar{x} - A_2R \quad (10)$$

Sendo A_2 a constante tabulada para vários tamanhos de amostra.

Os limites de controle para o gráfico R são obtidos segundo a equação 11, 12 e 13.

$$LSC = D_4R \quad (11)$$

$$LC = \bar{R} \quad (12)$$

$$LIC = D_3R \quad (13)$$

Sendo as constantes D_3 e D_4 tabuladas para vários valores de n.

2.9.4.5 As distribuições qui-quadrado

As distribuições qui-quadrado representam uma família de distribuições que assumem apenas valores positivos e são assimétricas para a direita. Uma dada distribuição qui-quadrado é especificada dando-se seu número de graus de liberdade (MOORE, 2005 p.460).

Segundo Samohyl (2009), chi-quadrado ou distribuição x^2 é a soma de variáveis quadradas que seguem a distribuição normal padronizada (Z), podendo ser representada pela equação 14.

$$x^2 = \sum_i^k z^2 \quad (14)$$

Onde k é o grau de liberdade de variáveis de z.

2.9.4.6 Capabilidade do Processo

A capacidade do processo é definida como índice estatístico de Capabilidade (Cp) pode ser mensurada como Desempenho do Processo (Pp) que expressa o percentual de variabilidade do processo em relação à variabilidade aceitável. Este índice é dado pela equação (15)

$$Pp = 100\left(\frac{1}{Cp}\right) \quad (15)$$

Estes índices são de suma importância, pois expressam o quanto o processo é capaz em termos de estabilidade dos dados em torno de padrões pré-estabelecidos. Sustentando esta afirmativa Samohyl (2009), define o índice de Capabilidade como um processo centrado entre o limite de especificação superior (LSC) e o limite de especificação inferior (LIC) dividido pela variabilidade natural do processo igual a seis desvios-padrões.

Ainda de acordo com Samohyl (2009) para processos não centrados é utilizado o Índice de capacidade Cpk, sendo calculado pela distância entre a média do processo e um dos limites de especificação. A obtenção dos valores de Cp e Cpk é obtida por meio da equação (16) e (17)

$$Cp = \frac{(LSC - LIC)}{6\sigma} = \frac{(LSC - LIC)}{(6R/d_2)} \quad (16)$$

$$Cpk = \frac{(LSC - X)}{3\sigma} = \frac{(X - LIC)}{(3R/d_2)} \quad (17)$$

Onde LSC é o Limite superior de Controle, LIC é Limite inferior de Controle, 6σ são seis desvios-padrões em relação ao valor médio, R/d_2 é a estimativa de σ e X é o valor médio.

3 METODOLOGIA

3.1 Método da pesquisa

Segundo Gerhardt e Silveira (2009), a pesquisa qualitativa preocupa-se com o aprofundamento da compreensão de um grupo social, de uma organização, etc. e desconsidera a representatividade numérica.

Para Minayo (2007), a pesquisa qualitativa se utiliza de motivos, aspirações, crenças, valores, universo de significados e atitudes que correspondem a um espaço mais profundo das relações, dos processos e dos fenômenos que não podem ser reduzidos à operacionalização de variáveis.

Em contrapartida, segundo Fonseca (2002) a pesquisa quantitativa difere da qualitativa devido a possibilidade de ser quantificada. Os resultados são tomados como se constituíssem um retrato real de toda a população alvo da pesquisa.

De acordo com Gil (1991), desenvolve-se uma pesquisa a partir dos conhecimentos disponíveis e a utilização de procedimentos científicos ao longo de várias etapas desde a formulação do problema até a apresentação dos resultados.

3.2 Seleção da Abordagem da pesquisa

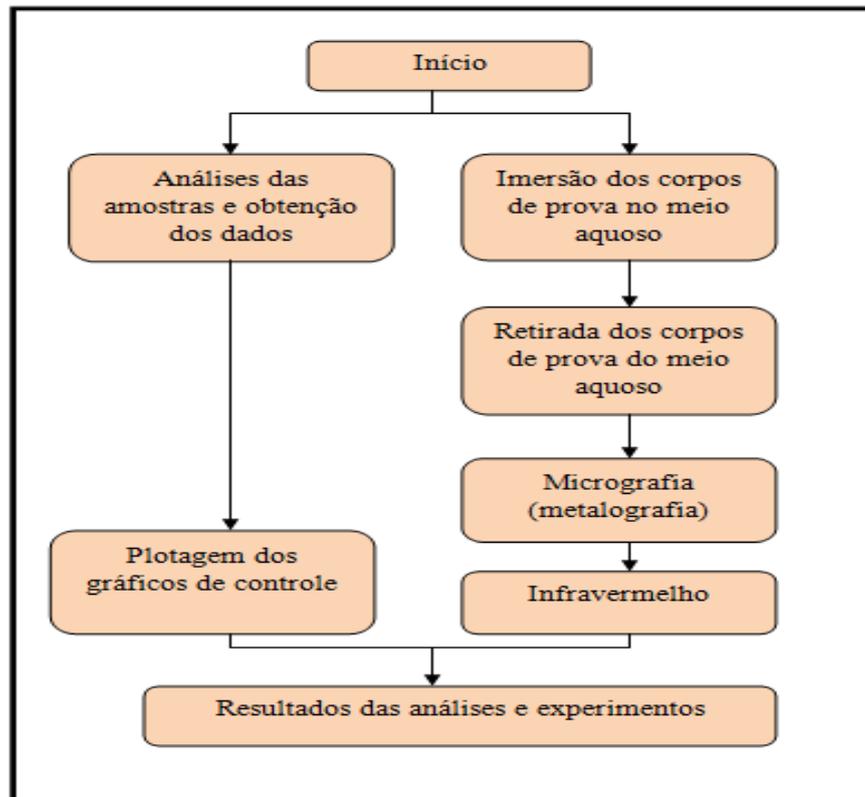
O presente estudo caracteriza-se como uma pesquisa teórico-experimental que segundo Lüdorf (2004), trata-se de uma pesquisa bibliográfica que contém também coleta de dados na fonte do problema com obtenção de informações para a análise e estudos de causas. Porém, é classificado quanto à abordagem do problema como pesquisa quantitativa, pois se concentra na busca por resultados a partir da obtenção de dados.

A presente pesquisa pode ser caracterizada também como experimental, pois, segundo Gil (2009), a pesquisa experimental consiste em determinar um objeto de estudo, selecionar as variáveis que seriam capazes de influencia-lo e definir as formas de controle e de observação dos efeitos que a variável produz.

3.3 Coleta e Análise de Dados

Como ferramenta de monitoramento e configuração de dados de controle foi utilizado o programa de computador proprietário para fins estatísticos Minitab® versão 16.1.0. Os dados amostrais foram obtidos a partir dos históricos de análises das planilhas de controle levantados junto ao setor de polimento de condensado de água de reposição, bem como o levantamento de paradas de caldeira por furos em tubulações.

Figura 11 – Plano de desenvolvimento das análises e discussões



Fonte: Elaborado pelo autor (2014)

Conforme a Figura 11, a pesquisa seguiu duas linhas dentro de atividades planejadas para obtenção dos resultados e discussões das análises e experimentos realizados no setor de polimento de condensado da CGTEE. Inicialmente foi realizado o ensaio de corrosão através do método de imersão de corpo de prova em água de reposição (condensado) iniciado em 31 de Maio de 2014 e concluído no dia 07 de Julho de 2014, a partir do qual foi obtida a taxa de corrosão por diferença de massa. Simultaneamente foi realizado o levantamento de dados das análises químicas objetos de estudo referente ao período do ano de 2010 até a data de conclusão do experimento e plotados os gráficos de controle estatísticos.

Após o período de imersão dos corpos de prova, foram realizadas as determinações da taxa de corrosão e análise da composição química por infravermelho no laboratório de Engenharia química da Universidade Federal do Pampa – UNIPAMPA (CAMPUS Bagé) e enviado os corpos de provas para testes de micrografia (MEV) no laboratório de ensaios da Universidade Federal do Pampa – UNIPAMPA (Campus Alegrete).

Para o ensaio de taxa de corrosão por diferença de massa foi utilizado corpo de prova da General Elétrics – GE com especificações similares aos da liga metálica das tubulações da caldeira conforme Figura 12 e amostras de tubulações atacadas por corrosão

Figura 12- Corpo de prova para cálculo da taxa de corrosão



Fonte: Elaborado pelo autor (2014)

3.4 Amostragem

Segundo Moore (2005), a análise exploratória de dados visa descobrir e descrever o que os dados dizem usando gráficos e resumos numéricos.

As amostras de água de reposição foram obtidas por meio de coletas realizadas a cada 2 horas no sistema de amostragem, a partir das quais foram determinadas as concentrações de Ferro- Fe^{2+} , Hidrazina- N_2H_4 , condutividade e pH.

A determinação de oxigênio dissolvido foi realizada por análise colorimétrica com o uso de um oxímetro da marca CHE Metrics conforme figura 13.

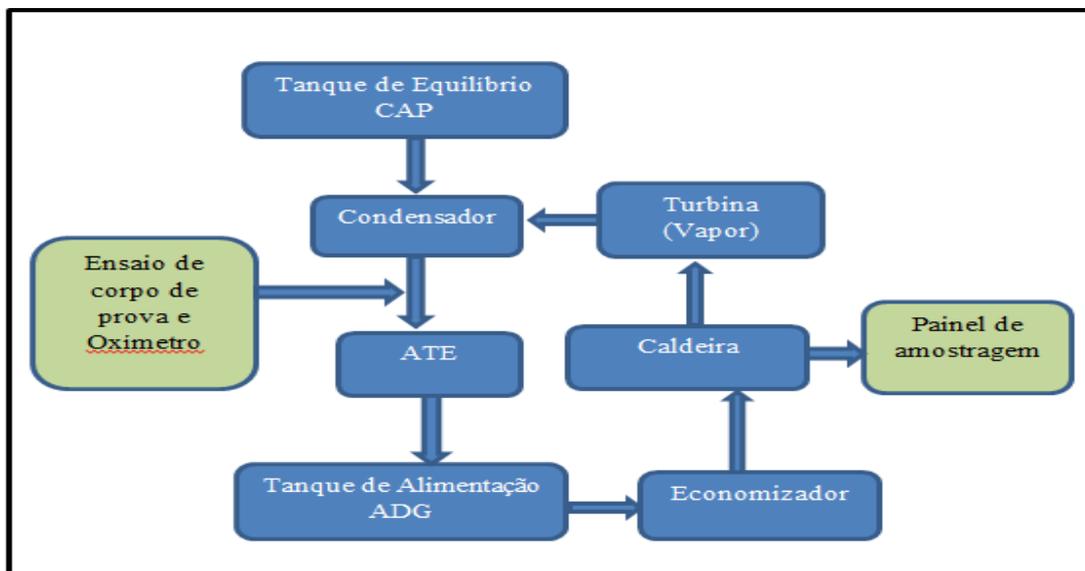
Figura 13 – Kit de análise de Oxigênio CHEMetrics – O_{2(g)}



Fonte: elaborado pelo autor (2014)

De acordo com GE Betz (2003) uma amostra deve refletir rigorosamente o corpo de água de onde foi retirada. A melhor amostra de água é retirada em pontos onde se tem linhas de vazão contínua que devem refletir rapidamente as mudanças mais importantes na química da água.

Figura 14 – Sistema de alimentação e make-up de água de caldeira



Fonte: elaborado pelo autor (2014)

A Figura 14 demonstra os locais de amostragem e ensaio dentro do sistema de alimentação de água desmineralizada através do tanque de equilíbrio (CAP) ao condensador que recebe também a realimentação de vapor condensado da turbina. Este condensado, depois de tratado no ATE (polimento de condensado), passa para o tanque de alimentação e é realimentado novamente à caldeira por meio do economizador.

Os dados amostrais coletados para o estudo em questão são gerados a partir das análises diárias realizadas em laboratório. A empresa possui um setor de amostragem específico, acondicionado e com fluxo de vazão contínua conforme Figura 15 e que interliga-se aos pontos de coleta das tubulações da caldeira ilustrados na Figura 05 garantindo uma eficiente amostragem

Figura 15 - Painel de Amostragem do sistema SIR



Fonte: elaborado pelo autor (2014)

As amostras são coletadas diariamente no painel de amostragem a cada duas horas pelos operadores de laboratório e são levadas ao laboratório para serem analisadas e na sequência são preenchidas as planilhas das quais foram obtidos os dados amostrais conforme o anexo 1.

3.5 Limitações do Método

Segundo Junior e Souza (2008), em um processo de medição deve ser levado em consideração a definição do mensurando, o procedimento de medição, as condições ambientais, a atuação do operador e o sistema de medição.

O mensurando são as concentrações dos elementos amostrais (Fe^{3+} , N_2H_4 , condutividade, pH, corrosão) que dependem das seguintes condições para um resultado preciso:

- a) precisão na concentração dos reagentes utilizados para o preparo das análises;

- b) calibração correta dos equipamentos de medição utilizados (phmetros, condutivímetros, espectrofotômetro);
- c) atuação dos laboratoristas;
- d) condições ambientais estáveis;
- e) conhecimento dos procedimentos de medição por todos os laboratoristas.

A abordagem do contexto teórico de tratamento de água de caldeira é bastante ampla e depende de muitas variáveis que vão desde as características da composição dos materiais da caldeira até os componentes e equipamentos utilizados na geração de energia, pois cada processo possui peculiaridades diferentes e, portanto deve ser analisado em particular.

3.6 Procedimentos experimentais

3.6.1 Determinação da taxa de corrosão

O ensaio de corrosão foi desenvolvido na planta de polimento de condensado da unidade 4 da usina termoeletrica por meio da disposição dos corpos de prova em um painel específico confeccionado para o ensaio conforme a figura 16. O painel de ensaio foi conectado ao sistema de amostragem da planta de polimento que recebe o condensado (água que sai condensador) para o tratamento, fazendo a água circular de forma contínua no interior das tubulações contendo os corpos de prova.

Figura 16 - Painel de ensaio de corrosão



Fonte: elaborado pelo autor (2014)

Foram utilizados dois corpos de provas de aço carbono imersos no fluxo de amostra de entrada do polimento período de 38 dias, com vazão contínua de 2 l/h e com temperatura de aproximadamente 55°C.

No primeiro tubo do painel de ensaio foi colocado o corpo de prova de aço carbono da marca GE, fixando o material em uma haste rosqueada que foi colocada na conexão conforme a Figura 17.

Figura 17 – Haste de polipropileno para prender o corpo de prova



Fonte: manual de procedimento operacional – CGTEE (2014)

No outro cilindro foi colocada uma amostra de um corte longitudinal dos tubos laterais da parede em espiral da caldeira que foi retirada na última parada ocasionada no mês de Maio ilustrada na Figura 18. Pode ser melhor verificada a região específica, no anexo 2 (planta da caldeira da fase B) na cor laranja.

O corpo de prova ilustrado na Figura 18 apresenta por Norma ASTM as seguintes composições químicas em sua liga metálica, conforme desenho da caldeira da fase B, anexo 2:

- a) carbono - 0,10 a 0,20 %;
- b) sílica- 0,10 a 0,30%;

- c) manganês – 0,30 a 0,61%;
- d) fósforo- 0,045%;
- e) enxofre – 0,045%;
- f) cromo – 0,50 a 0,81%;
- g) fósforo- 0,045%;
- h) enxofre – 0,045%;
- i) cromo – 0,50 a 0,81%;
- j) molibdênio – 0,44 a 0,65%;
- k) fósforo- 0,045%;
- l) enxofre – 0,045%;
- m) cromo – 0,50 a 0,81%;
- n) molibdênio – 0,44 a 0,65%;
- o) temperatura máxima admissível- 550° C;
- p) espessura do tubo- 5,6 mm;
- q) diâmetro do tubo – 33,mm.

Figura 18 – Corte longitudinal (amostra) da parede em espiral da caldeira



Fonte: elaborado pelo autor(2014)

Segundo Lora e Nascimento (2004) a resistência à corrosão é obtida com a presença de Cromo em teor igual ou superior a 12%.

O experimento permite a determinação de taxa de corrosão T_c em mpy e Taxa de deposição T_d em mpd por meio das equações (18) e (19).

$$T_c = \frac{(P_i - P_f)22 \times 10^3}{d \times A \times t} \quad (18)$$

$$T_d = \frac{(P_i - P_f) \times 10^3}{A \times t} \quad (19)$$

Onde A é a área do corpo de prova ($2,824 \text{ in}^2$) ($1 \text{ in} = 2,54 \text{ cm}$; $\text{in} = \text{inch} = \text{polegada}$), d é a densidade da liga, em g/cm^3 (daço carbono = $7,86 \text{ g/cm}^3$, dcobre = $8,96 \text{ g/cm}^3$), t é o tempo de exposição, em dias, mpy é o milésimo de polegada de penetração por ano e mpd é as miligramas depositadas por polegada quadrada por dia.

Geralmente os cupons são fornecidos lubrificados com óleo protetor, por isto foram removidos com álcool isopropílico e com benzeno e posteriormente colocado em dessecador para evitar o contato com o ar ambiente.

O cupom foi pesado ao décimo de miligrama e foi manuseado com pinça e vidro de relógio evitando o contato das mãos para não ocorrer contaminação superficial. O peso inicial – P_i obtido ($10,5482\text{g}$) foi registrado antes da instalação do corpo de prova no painel de ensaio conforme ilustrado na figura 19.

Figura 19 - Balança de precisão utilizada do experimento



Fonte: elaborado pelo autor (2014)

Na sequência, o cupom foi colocado no suporte com rosca e inserido na linha de vazão de água conforme a figura 20 onde o corpo de prova permaneceu por 38 dias.

Figura 20 - Painel de ensaio conectado no ponto de amostragem do ATE



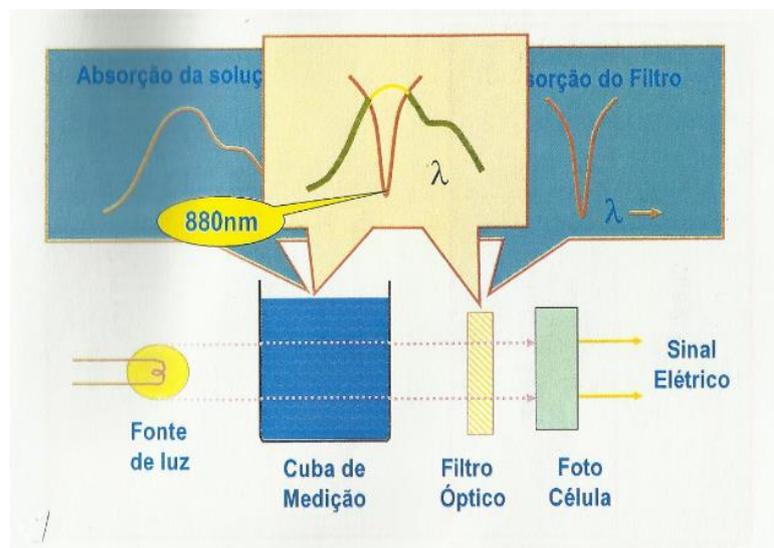
Fonte: elaborado pelo autor (2014)

3.6.2 Determinação de Fe^{3+} , N_2H_4 , pH e Condutividade

A determinação da concentração de Ferro – Fe^{3+} , Hidrazina - N_2H_4 são realizadas por meio da utilização de um espectrômetro que realiza uma medição colorimétrica de uma amostra colocada em uma cubeta.

Uma fonte de luz é emitida sobre a cuba de medição e absorvida por um filtro óptico em lado oposto a fonte, que será captado por uma foto – célula gerando um sinal elétrico para determinação da concentração da amostra de acordo com comparação de comprimento de onda padrão de cada elemento químico entre a foto-célula e a amostra, conforme Figura 21.

Figura 21 – Processo de determinação de concentração química por espectroscopia



Fonte: elaborado pelo autor

As análises são previamente preparadas adicionando os reagentes necessários para a formação de tonalidade da amostra. Depois de realizadas as reações e preparações das amostras, a solução é colocada no interior da cuba de medição no interior do espectro para posterior análise da concentração conforme a Figura 22.

Figura 22 – Espectrômetro para determinação de concentração química



Fonte: elaborado pelo autor (2014)

As determinações de condutividade e pH são realizadas por meio da utilização de um equipamento da marca AZ[®] representado na figura 23.

Figura 23 – Analisador de Condutividade e pH



Fonte: elaborado pelo autor (2014)

Figura 24 – Determinação de Oxigênio dissolvido- O₂



Fonte: elaborado pelo autor(2014)

A quantificação dos resultados foi realizada visualmente através de comparador colorimétrico que forneceu uma concentração acima 40 µg/L no ponto de ensaio e na entrada do ECO (alimentação da caldeira) conforme a Figura 25.

Figura 25 – Comparação colorimétrica da concentração de O₂ (g)



Fonte: elaborado pelo autor (2014)

De acordo com o código da *American Society of Mechanical Engineers* – ASME , o O₂ dissolvido antes da adição de reagente de captura deve ser de menor que 0,007 ppm ou 7 µg/L de O₂ dissolvido em águas de caldeiras.

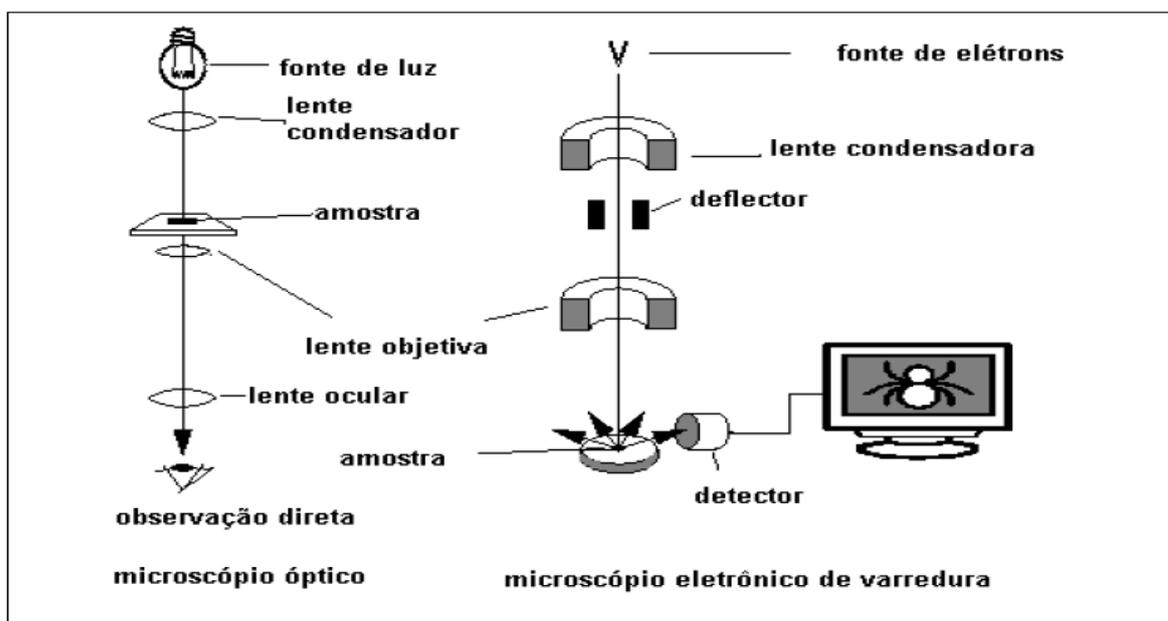
3.6.3 Ensaio por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Neste ensaio, foi submetido o corpo de prova referente à amostra da tubulação atacada pela oxidação após o ensaio por imersão.

O princípio desta análise consiste na submissão do metal a ser verificado a um bombardeamento com um feixe de elétrons produzindo elétrons secundários.

Segundo Ramanathan (2002), a quantidade de elétrons secundários varia com o ângulo de incidência do feixe de elétrons e com a topografia. A microscopia Eletrônica de Varredura M.E.V combina alta resolução, com profundidade de campo o que torna vantajosa frente a processos convencionais como a microscopia óptica. A Figura 26 mostra o princípio de funcionamento de ambas microscopia e um comparativo entre os métodos.

Figura 26 – Microscopia M.E.V versus Microscopia óptica



Fonte: Centro de Microscopia e micro-análise do IDEIA – PUCRS (2007)

3.6.4 Medição por Infravermelho

A medição por infravermelho foi realizada em um espectrômetro FT – IR ilustrado na Figura 27 utilizando uma pequena quantidade de amostra que foi obtida por meio de raspagem do óxido formado sobre os corpos de prova após o ensaio.

Segundo Haack (2010) quando o espectro está em funcionamento, a radiação infravermelha contendo todos os comprimentos de onda é separada em dois feixes, um percorrendo uma distância fixa, e o outro, uma distância variável de acordo com a figura 28.

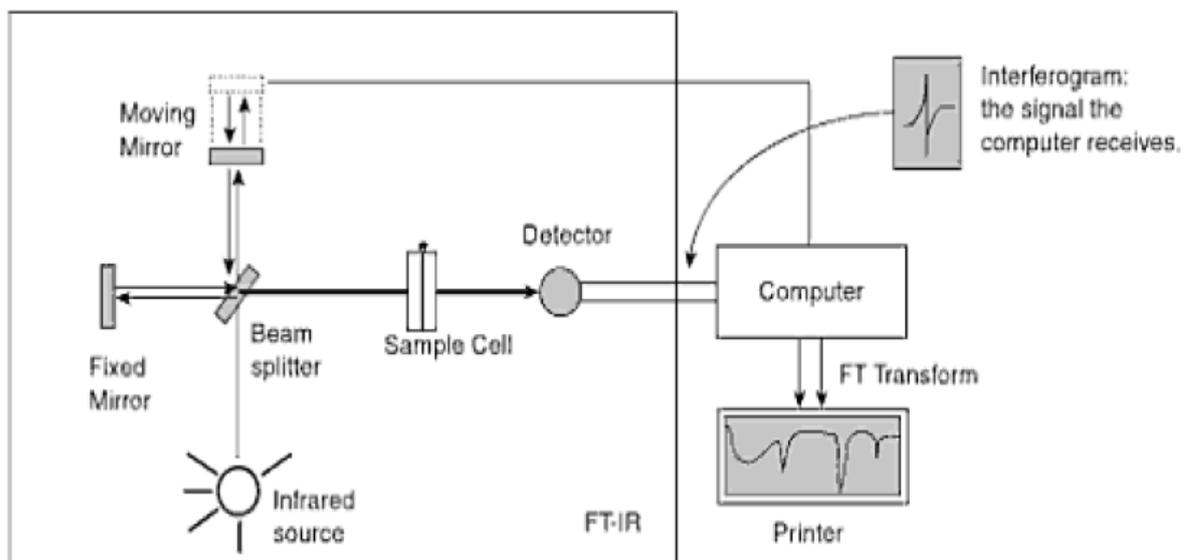
Figura 27 – Espectrômetro FT- IR



Fonte: elaborado pelo autor (2014)

O espectrômetros FT-IR funciona por espectroscopia em infravermelho por transformada de Fourier em que as radiações são guiadas através de um interferômetro. Depois de passar pela amostra o é sinal medido em um interferograma.

Figura 28 - Sistema óptico de um espectrômetro de Infravermelho FTIR



Fonte: Haad *apud* Paiva (2009)

4 ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 Controle Estatístico do Processo – CEP do Tratamento de Água de Reposição

4.1.1 Análise do CEP considerando causas especiais (turbina parada, sistema em condicionamento)

A confecção dos gráficos de controle foi gerada a partir dos dados amostrais do processo de análise laboratorial reunidos em planilha excel respeitando a frequência estabelecida nas planilhas de controle que estão ilustrados no anexo C.

Para a análise e discussão dos resultados foram gerados os gráficos de controle juntamente com a avaliação de capacidade.

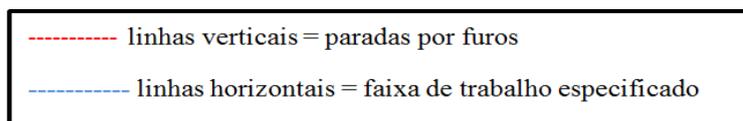
Após a coleta e análise dos dados, os gráficos de controle foram representados de acordo com o período histórico de 2010 até 2014.

Torna-se importante salientar que os gráficos gerados nestas seções, levam em consideração também as condições de condicionamento e aquecimentos da caldeira.

4.1.1.1 Gráficos de Controle do ano de 2010

Os gráficos listados possuem linhas tracejadas horizontais azuis que representam os limites de controle estabelecidos pela empresa e as linhas tracejadas verticais na cor vermelha representam as paradas ocorridas no ano representado.

Figura 29 – Indicação de linhas tracejadas nos gráficos de controle



Fonte: elaborado pelo autor

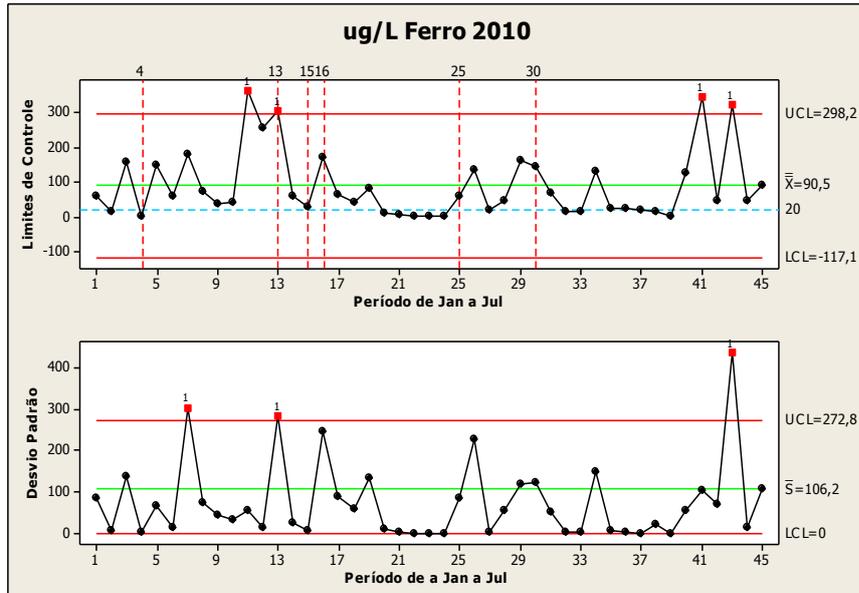
No gráfico de controle da concentração de ferro pode-se verificar uma variação entre os resultados obtidos com alguns pontos fora dos limites de controle superior de $UCL = 272,8$ gerados pelo software, porém, os limites teóricos e práticos estabelecidos para o controle de Fe^{3+} em caldeiras é de no máximo $20 \mu g/L$ em condições de marcha normal.

Deve-se levar em consideração que nos dados amostrais estão inclusos valores de concentração de Fe^{+3} em momentos de condicionamento e aquecimento de caldeira que

podem se elevar nestas condições. No gráfico de desvio padrão verificam-se pontos fora dos limites evidenciando-se um processo fora de controle.

Verifica-se também através do gráfico 01 a ocorrência de seis paradas no período em questão por furos ocorridos em paredes de tubos helicoidais e verticais verificados através das linhas tracejadas azuis próximas aos picos de variação de Fe^{3+} .

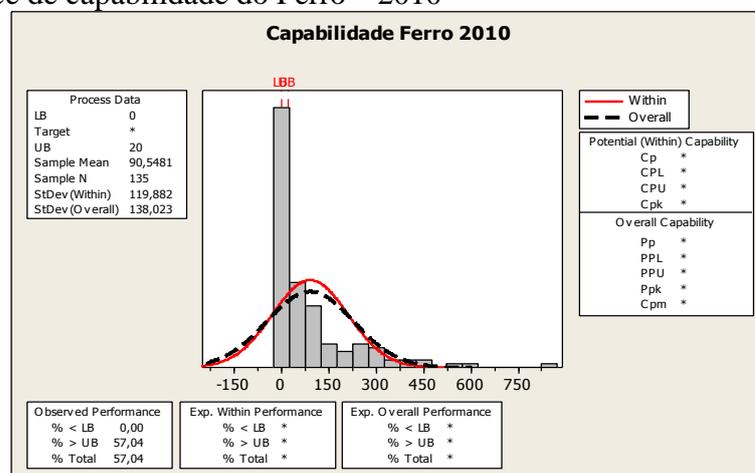
Gráfico 01- Concentração de Fe^{3+} no ano de 2010



Fonte: elaborado pelo autor (2014)

O gráfico 02 representa o índice de capacidade no qual se verifica que em 135 amostras (Sample N) encontrou-se um valor médio de 90,5 $\mu g/L$ de Fe^{3+} com desvio padrão (StDev (Whitin)) de 119,88 e desvio padrão (StDev (Overall)) de 138,02 sendo que 57% dos dados encontram-se fora dos limites de controle.

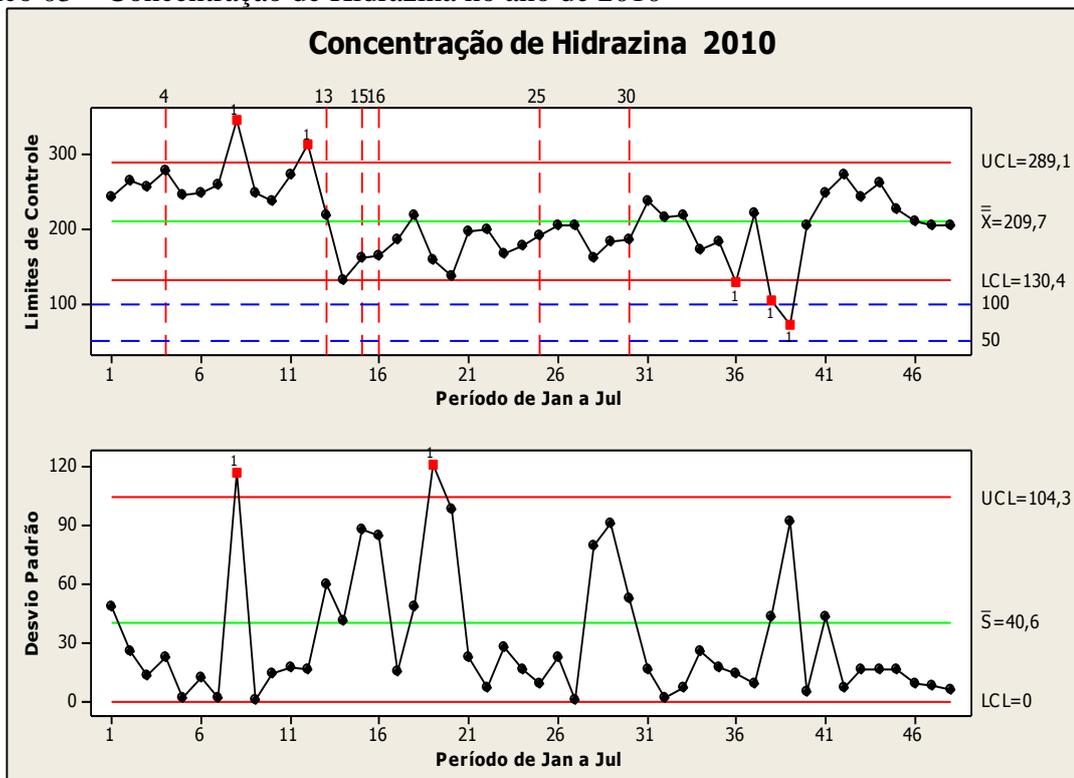
Gráfico 02- Índice de capacidade do Ferro³⁺ 2010



Fonte: elaborado pelo autor (2014)

Conforme o gráfico 03 verifica-se os pontos 8 e 12 fora do limite superior e os pontos 36, 38 e 39 fora do limite inferior de controle, porém, para os indicadores da empresa, de acordo com a linha tracejada azul, apenas os pontos 38 e 39 encontram-se na faixa ideal de trabalho. Os valores altos de Hidrazina acima de 100 µg/L não chegam a ser prejudiciais à caldeira, pois um excesso de hidrazina poderia provocar um desperdício de produto desnecessário no processo ou influência no aumento do pH durante a sua decomposição de N_2H_4 para NH_4OH . O desvio padrão verificado mostra os pontos 8 e 20 fora dos limites de amplitude ideais.

Gráfico 03 – Concentração de Hidrazina no ano de 2010

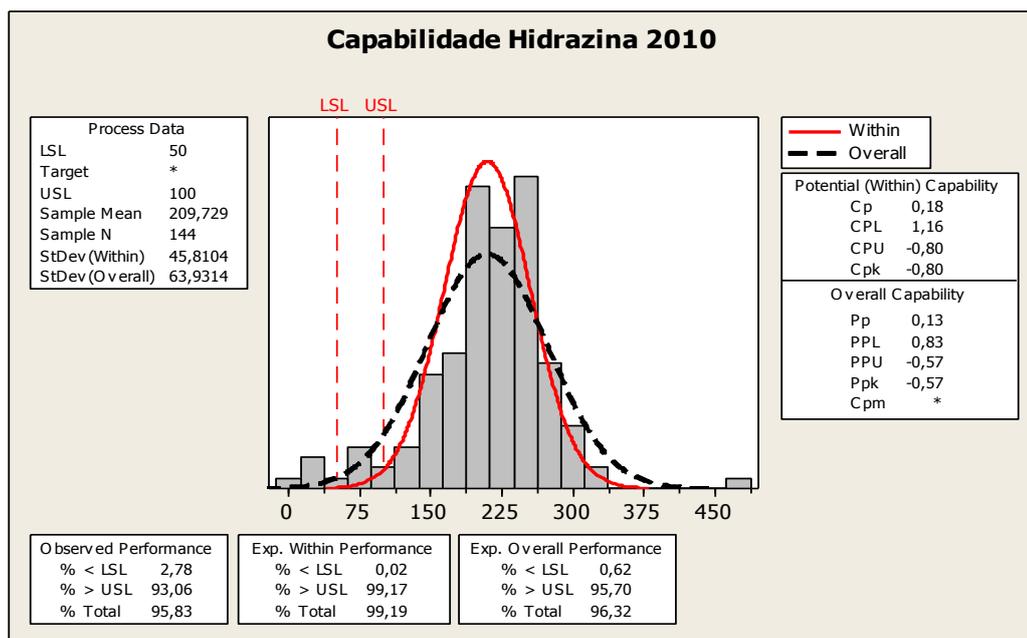


Fonte: elaborado pelo autor (2014)

De acordo com o Gráfico 04, verifica-se uma baixa capacidade de 0,18% sendo que das 144 amostras analisadas, 93 % estão acima do limite de controle estabelecido pela empresa e possuem um valor médio de 209 µg/L. Esta situação não chega a ser prejudicial para o tratamento, mas valores abaixo do limite inferior de 50 µg/L poderiam ser extremamente prejudiciais, pois não haveria concentração suficiente de N_2H_4 para reagir com o O_2 (g).

Conforme o gráfico do histograma da Gráfico 04 vê se que no período de Janeiro a Julho de 2010 houve uma distribuição normal praticamente dentro dos limites de controle estabelecidos pelo programa e indicando um desvio padrão (Whitin) de 45,81 e um desvio padrão (Overall) de 63,93 oque demonstra uma tendência a estabilidade dentro das faixas de controle.

Gráfico 04 – Histograma de Capabilidade da Hidrazina 2010



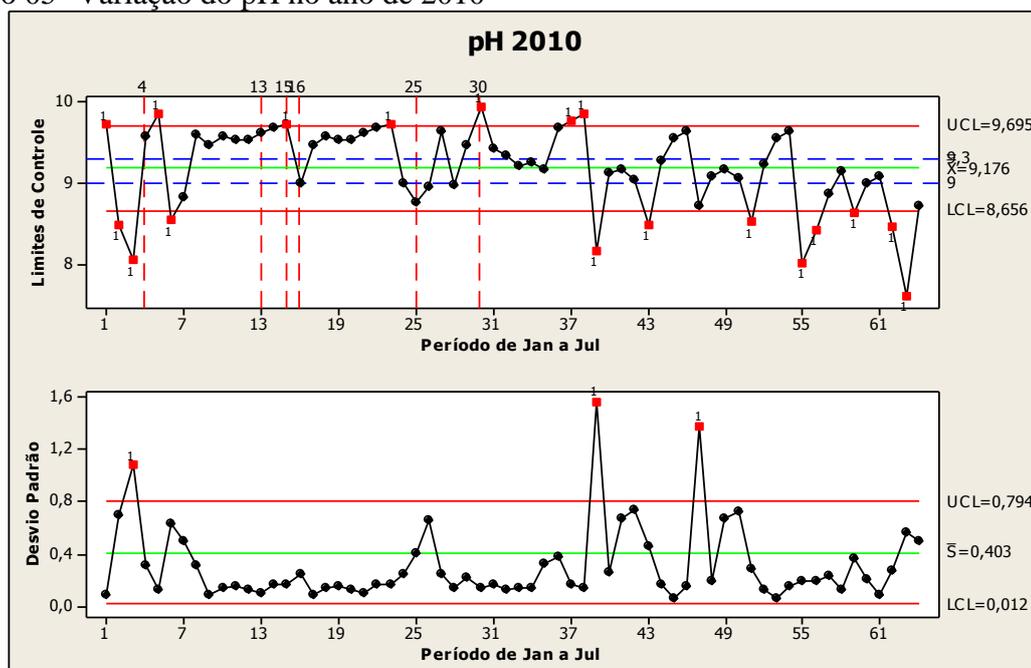
Fonte: elaborado pelo autor (2014)

Conforme o Gráfico 05 o pH, o período de Janeiro a Julho de 2010 apresentou variabilidade alta dos pontos de 38 a 65 que representam os meses de Junho e Julho, pois os valores de pH neste período estão abaixo do padrão estabelecido (9,0) com alguns pontos muito próximos a 8,0 sendo que no ponto 63 está abaixo deste valor. Um pH baixo pode ser extremamente nocivo as tubulações da caldeira, pois pode passivar na presença de íons H^+ . Verificou-se durante a coleta dos dados que em alguns períodos de recirculação de água em paradas, os valores de pH estiveram muito baixos, possivelmente por algum problema de falta ou baixa injeção de NH_4OH no sistema.

Ainda conforme o Gráfico 05, o gráfico de desvio padrão confirma a alta variabilidade dos limites de controle por existirem pontos fora dos limites de desvio padrão de $UCL = 0,79$ a $LCL = 0,012$.

No gráfico de capacidade referente ao pH em 2010 pode se verificar um processo incapaz com 27,86 % das amostras abaixo do limite inferior de controle e 49,48% das amostras com valores acima do limite UB superior especificado. O valor médio é de 9,17 de 384 amostras.

Gráfico 05- Variação do pH no ano de 2010

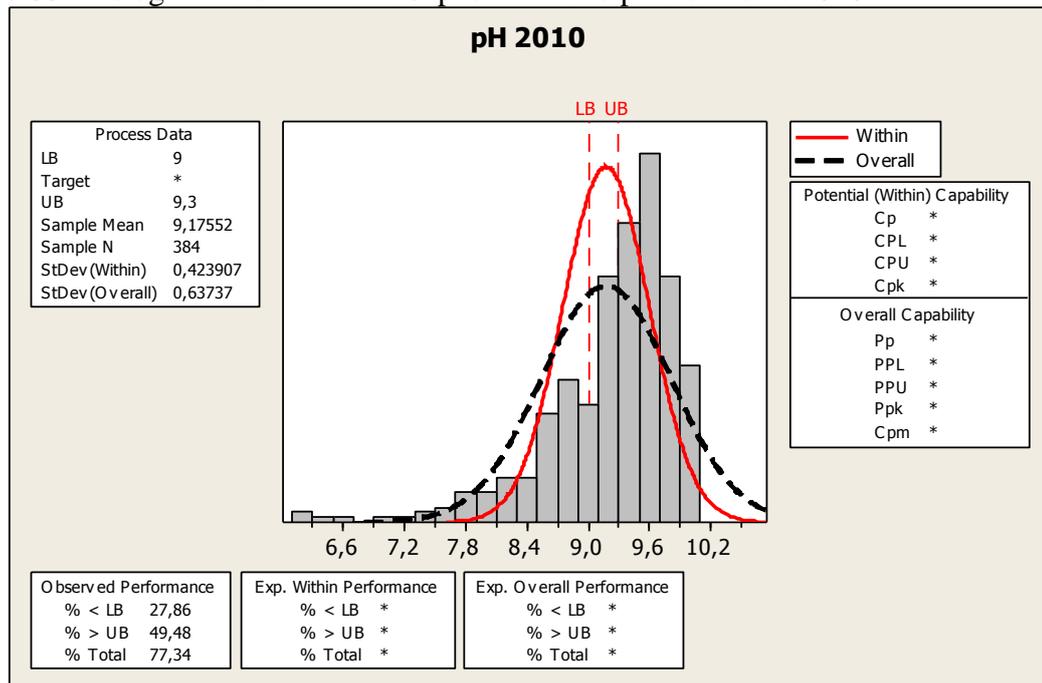


Fonte: elaborado pelo autor (2014)

4.1.1.2 Gráficos de Controle do ano de 2011

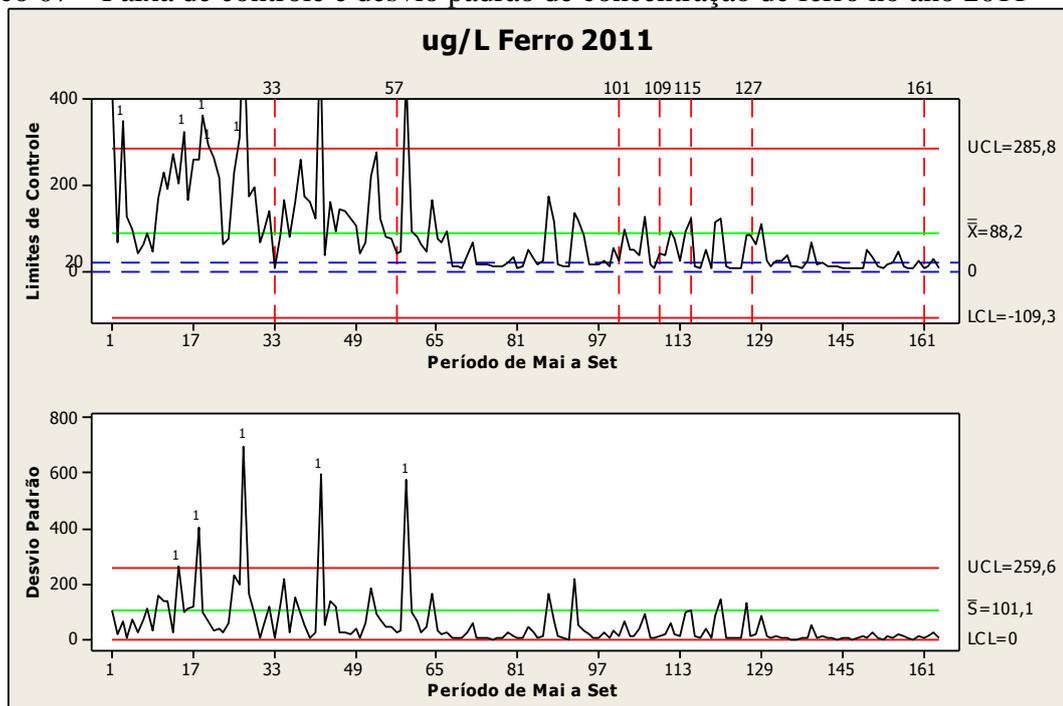
Conforme verificado no Gráfico 06, dos pontos 01 a 65 que representam o período de Maio a Setembro houve grande variação na concentração de Fe^{3+} com duas paradas por furo em tubulações do LTR, parede esquerda e paredes posteriores helicoidais conforme linhas tracejadas verticais. Nos pontos 66 a 98 e dos 129 a 162 verifica-se uma tendência à estabilidade com pontos dentro dos limites de controle, porém, é importante ressaltar que os limites estabelecidos do processo que indicam um bom desempenho são de 0 a 20 conforme linha tracejada horizontal azul. Verifica-se notadamente um alto desvio padrão no período de Maio a Setembro justificando altas variações.

Gráfico 06- Histograma do índice de Capabilidade do pH do ano de 2010



Fonte: elaborado pelo autor (2014)

Gráfico 07 – Faixa de controle e desvio padrão de concentração de ferro no ano 2011



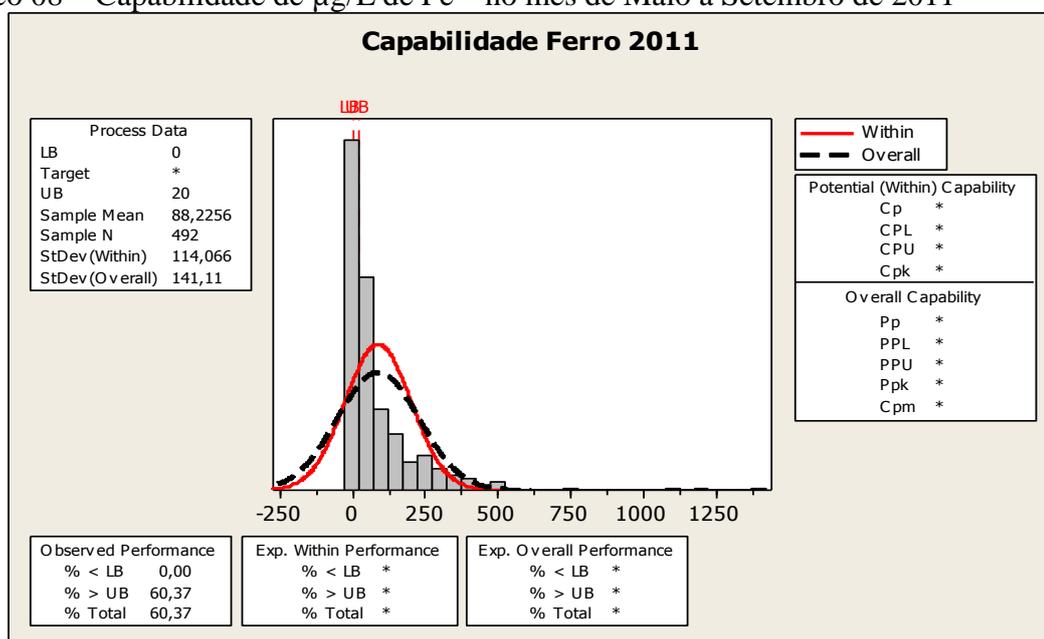
Fonte: elaborado pelo autor (2014)

Conforme verificado no gráfico 07, dos pontos 01 a 65 que representam o período de Maio a Setembro houve grande variação na concentração de Fe^{3+} com duas paradas por furo em tubulações do LTR, parede esquerda e paredes posteriores helicoidais conforme linhas tracejadas verticais. Nos pontos 66 a 98 e dos 129 a 162 verifica-se uma tendência à

estabilidade com pontos dentro dos limites de controle, porém, é importante ressaltar que os limites estabelecidos do processo que indicam um bom desempenho são de 0 a 20 conforme linha tracejada horizontal azul. Verifica-se notadamente um alto desvio padrão no período de Maio a Setembro justificando altas variações.

No gráfico 08 considerando o intervalo de 0 a 20 µg/L de Fe³⁺, de 492 amostras verificadas, 88 encontram-se dentro do limite de confiança enquanto 60,37% das amostras estão fora do padrão adotado, portanto o sinal de * sinaliza que o processo não é capaz.

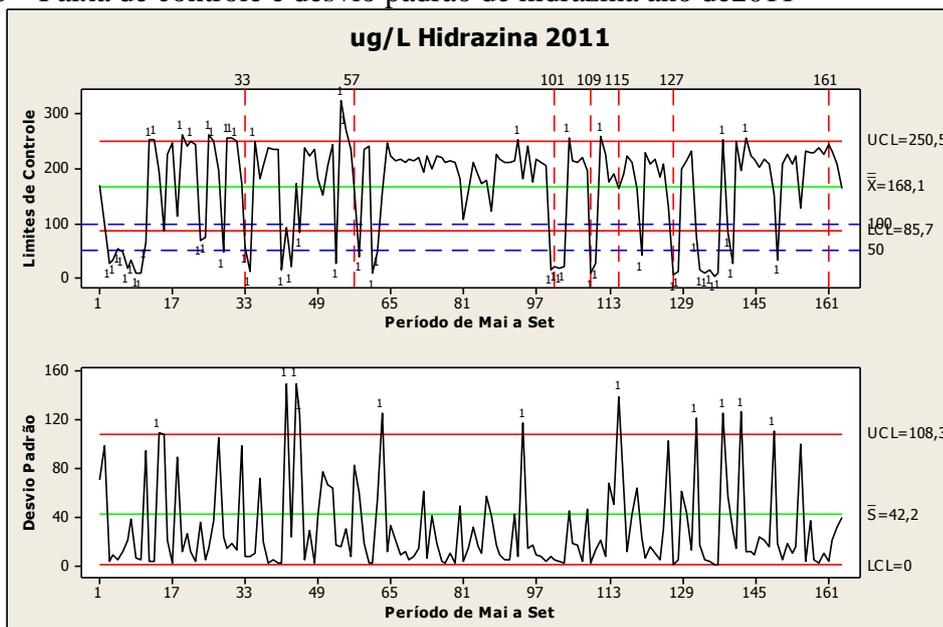
Gráfico 08 – Capabilidade de µg/L de Fe³⁺ no mês de Maio a Setembro de 2011



Fonte: elaborado pelo autor (2014)

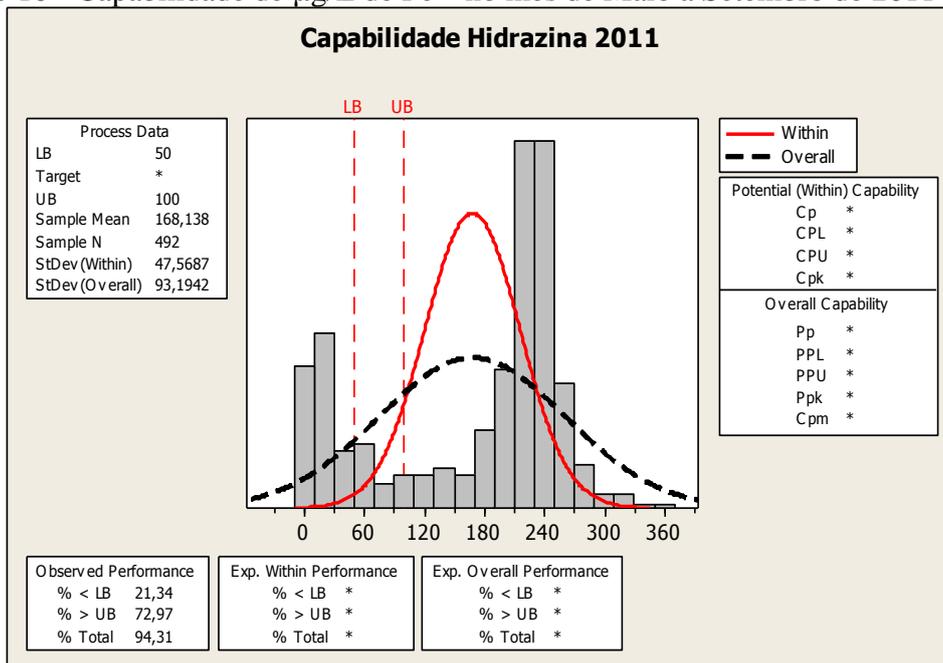
No gráfico 09 verifica-se que o processo é extremamente instável com muitos pontos fora dos limites de controles superior e inferior. Os limites superiores não causam problemas ao processo. Os pontos abaixo da linha azul tracejada de 50 (quantidade mínima exigida de hidrazina no processo) são extremamente danosos em qualquer circunstância, pois não garantem a captura de O₂ dissolvido.

Gráfico 09 - Faixa de controle e desvio padrão de hidrazina ano de 2011



Fonte: elaborado pelo autor (2014)

Gráfico 10 - Capabilidade de $\mu\text{g/L}$ de Fe^{3+} no mês de Maio a Setembro de 2011



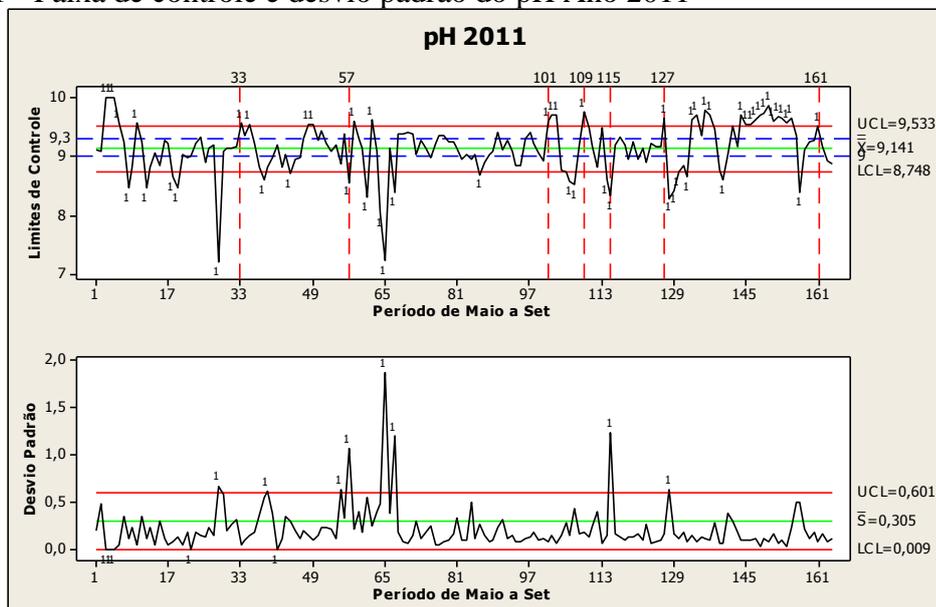
Fonte: elaborado pelo autor (2014)

Verifica-se no gráfico 10 que em 492 dados amostrais em um intervalo de LB= 50 e UB= 100 , 27% das amostras estão abaixo limite inferior e 72% acima do limite de Superior indicando um processo não capaz.

No gráfico 11 verifica-se pontos abaixo da linha inferior de controle que extrapolam o LCL de 8,75 sendo que dois pontos estão próximos do pH 7,0 causando um ambiente propício

a corrosão somado a condição de baixa concentração de hidrazina em solução. Os picos de desvio padrão justificam a instabilidade dos valores em alguns instantes.

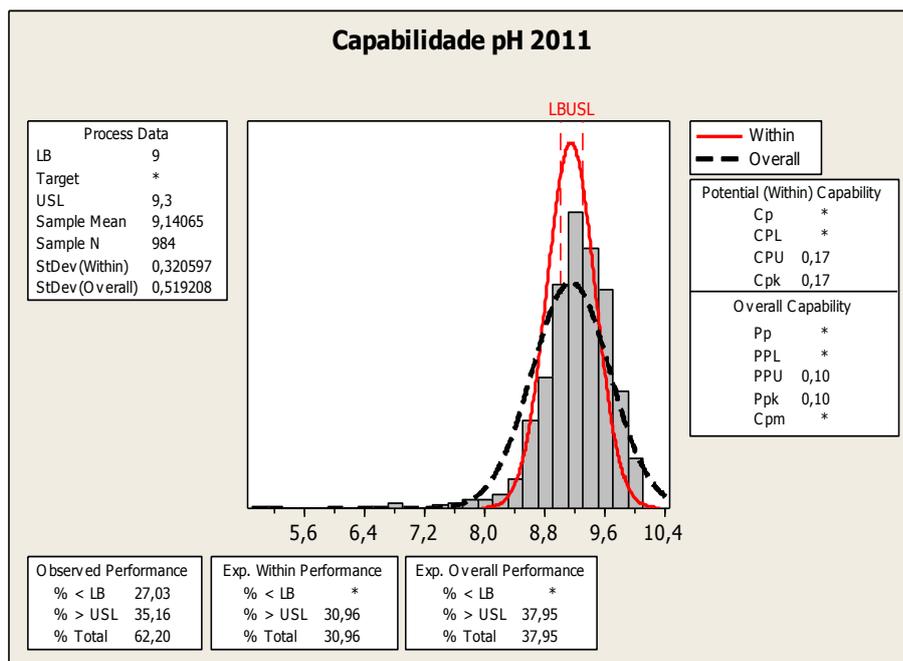
Gráfico 11 - Faixa de controle e desvio padrão do pH Ano 2011



Fonte: elaborado pelo autor (2014)

Verifica-se no gráfico 12 que se 984 amostras, 27,03 % estão abaixo do limite inferior de 9,0; o gráfico segue uma distribuição normal, porém, não é capaz devido a condição de muitos pontos estarem com desvio padrão fora da condição ideal para um processo capaz.

Gráfico 12 - Capacidade do pH no período de Maio a Setembro de 2011

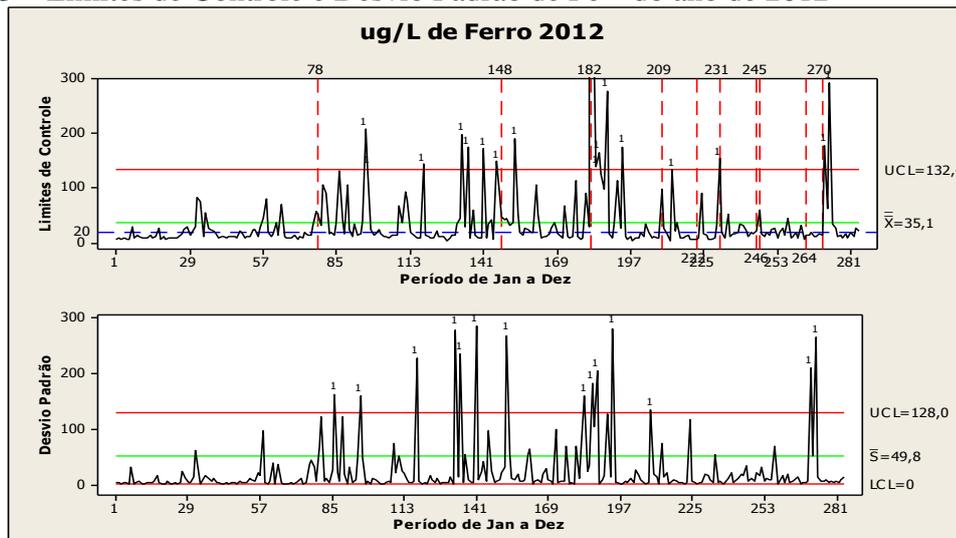


Fonte: elaborado pelo autor (2014)

4.1.1.3 Gráficos de Controle do ano de 2012

No gráfico 13 verificam-se muitos pontos acima do objetivo de 20 µg/L de Fe³⁺, inclusive acima de 128 µg/L caracterizando uma condição nociva do processo, que pode indicar o desprendimento de magnetita e como consequência a corrosão das tubulações da caldeira. As linhas verticais em vermelho indicam 10 paradas por furos em tubulações que coincidem com os picos de altas concentrações de Fe³⁺.

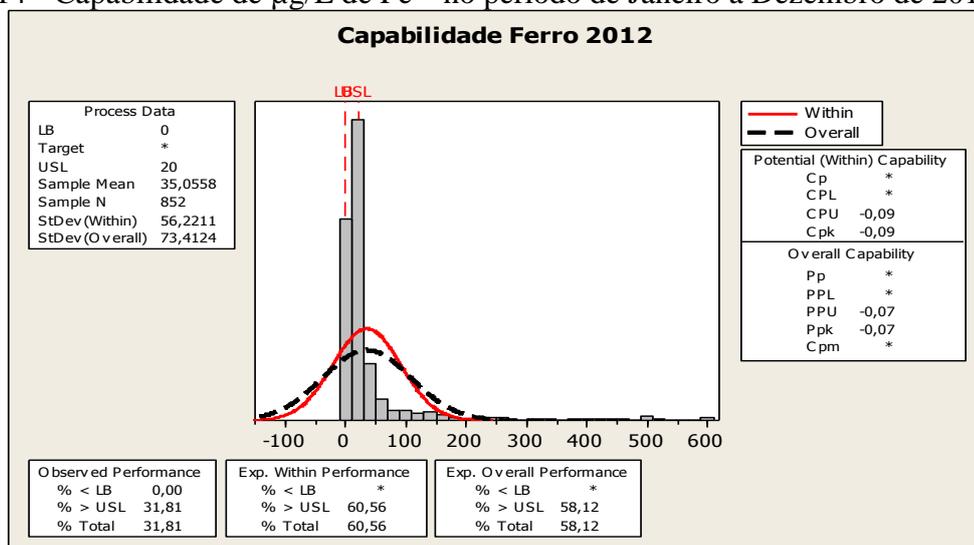
Gráfico 13 – Limites de Controle e Desvio Padrão de Fe³⁺ do ano de 2012



Fonte: elaborado pelo autor (2014)

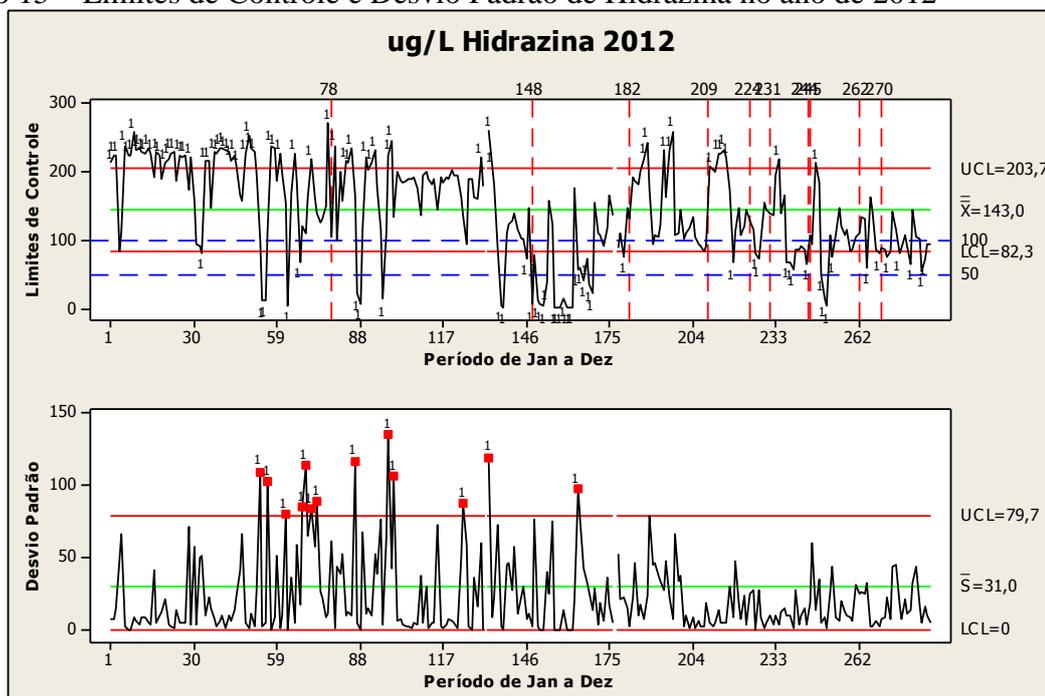
No gráfico 14 verifica-se através do histograma da capacidade de Fe³⁺ que de 852 amostras, 32,81% encontram-se acima do limite superior de 20 µg/L com média de 35 µg/L e desvios padrão (Within) de 56,22 e (Overall) de 73,41 indicando um processo não capaz.

Gráfico 14 - Capacidade de µg/L de Fe³⁺ no período de Janeiro a Dezembro de 2012



Fonte: elaborado pelo autor (2014)

Gráfico 15 – Limites de Controle e Desvio Padrão de Hidrazina no ano de 2012

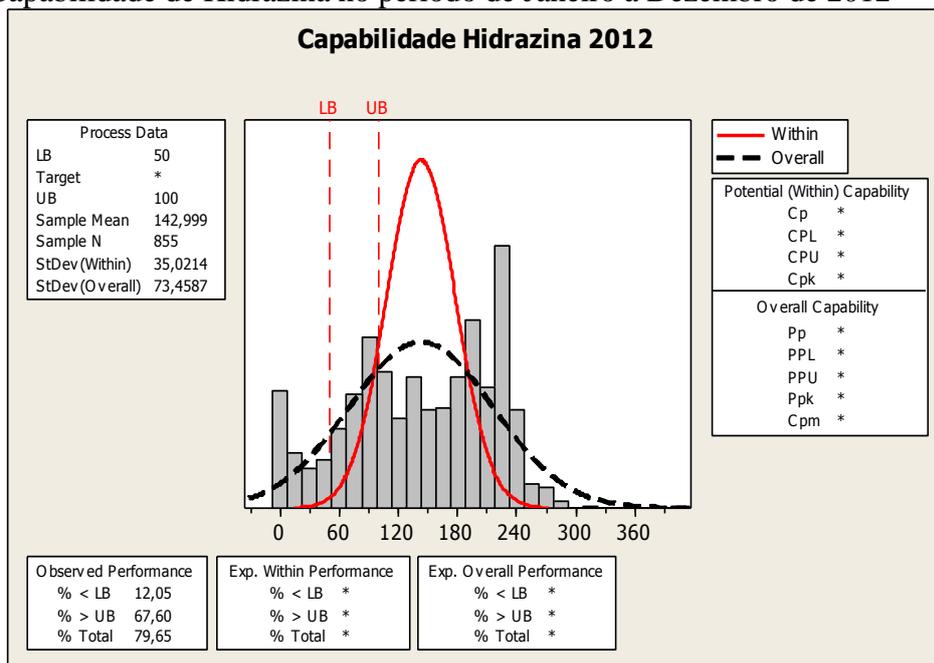


Fonte: elaborado pelo autor (2014)

Por meio do gráfico 15 pode-se verificar pontos críticos de baixa concentração de Hidrazina abaixo do LCL= 82,3 $\mu\text{g/L}$ e principalmente abaixo do valor objetivo de 50 $\mu\text{g/L}$, onde verifica-se uma maior concentração no intervalo dos pontos 140 a 160 do gráfico. Esta condição é extremamente danosa, pois não garante a reação da Hidrazina com o O_2 dissolvido tornando-se condição potencial para a corrosão. Percebe-se através das linhas verticais tracejadas que após este evento, ocorreram 9 paradas em intervalos menores por furos nas tubulações. As altas taxas de desvio padrão evidenciam o processo instável dos dados do processo.

De acordo com o gráfico 16, verifica-se que das 855 amostras de Hidrazina, 12% encontram-se abaixo do limite inferior e 67% acima do limite superior estabelecido tornando a média de $\mu\text{g/L}$ afastada do valor objetivo e evidenciando um processo incapaz.

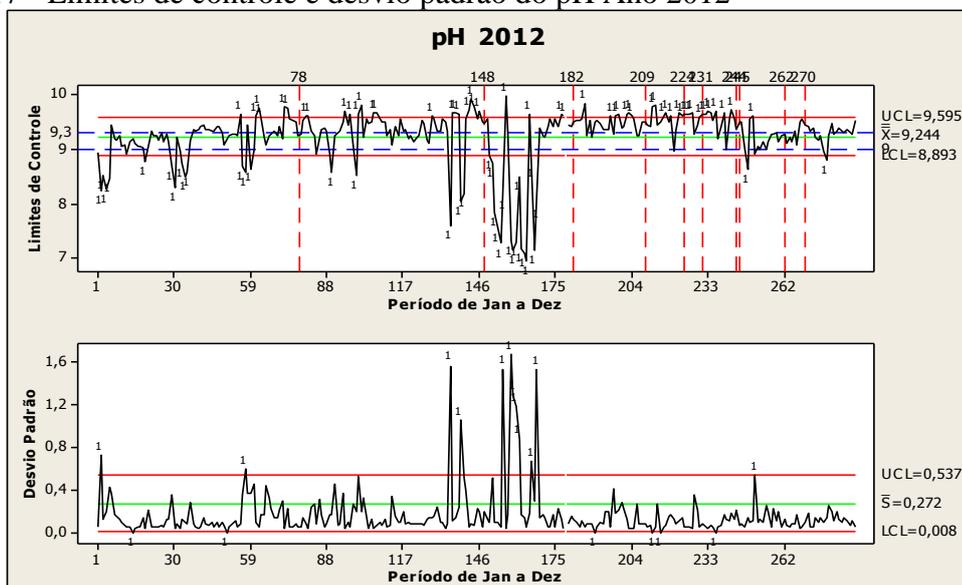
Gráfico 16 - Capacidade de Hidrazina no período de Janeiro a Dezembro de 2012



Fonte: elaborado pelo autor (2014)

No gráfico 17 que ilustra o pH do período de Janeiro a Dezembro de 2012, verifica-se um processo instável com pontos críticos de pH abaixo dos limites de controle de aprox. 9,0; principalmente na região dos pontos 140 a 160 com valores muito próximos a 7,0. Esta condição é nociva as tubulações da caldeira, pois observando o gráfico 15 de concentração de Hidrazina, nestes mesmos pontos, observa-se a baixa concentração de ambos reagentes, oque potencializa a condição de corrosão. O desvio padrão nestes pontos confirma a variação dos dados neste período caracterizando o processo instável.

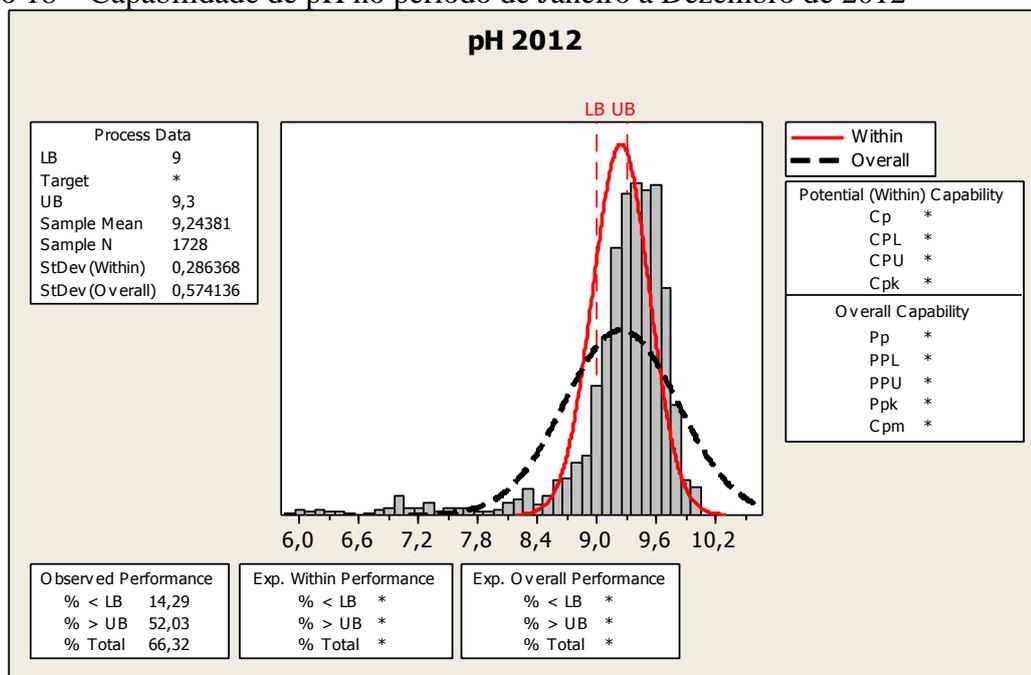
Gráfico 17 - Limites de controle e desvio padrão do pH Ano 2012



Fonte: elaborado pelo autor (2014)

Verifica-se que após o período citado, ocorreram paradas por furos nas tubulações em intervalos menores de tempo.

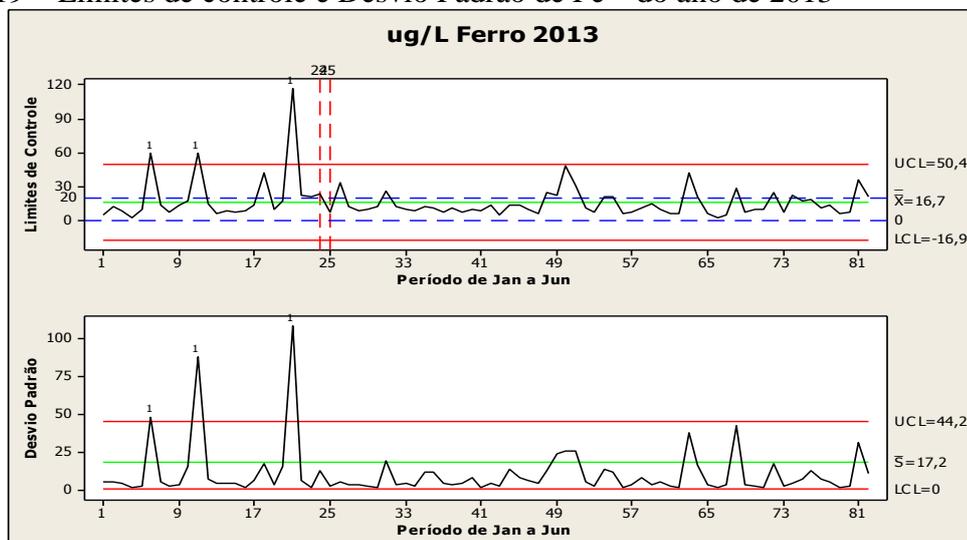
Gráfico 18 – Capabilidade de pH no período de Janeiro a Dezembro de 2012



Fonte: elaborado pelo autor (2014)

De acordo com o gráfico 18 pode-se verificar que 14% de 1728 amostras encontram-se abaixo do nível esperado e 52% acima do limite de 9,3 com desvios padrões (Whitin) de 0,28 e Overall de 0,57. O gráfico apresenta uma forma aproximadamente normal, porém, caracteriza-se como processo incapaz por estar com desvios muito afastados da média.

Gráfico 19 – Limites de controle e Desvio Padrão de Fe^{3+} do ano de 2013



Fonte: elaborado pelo autor (2014)

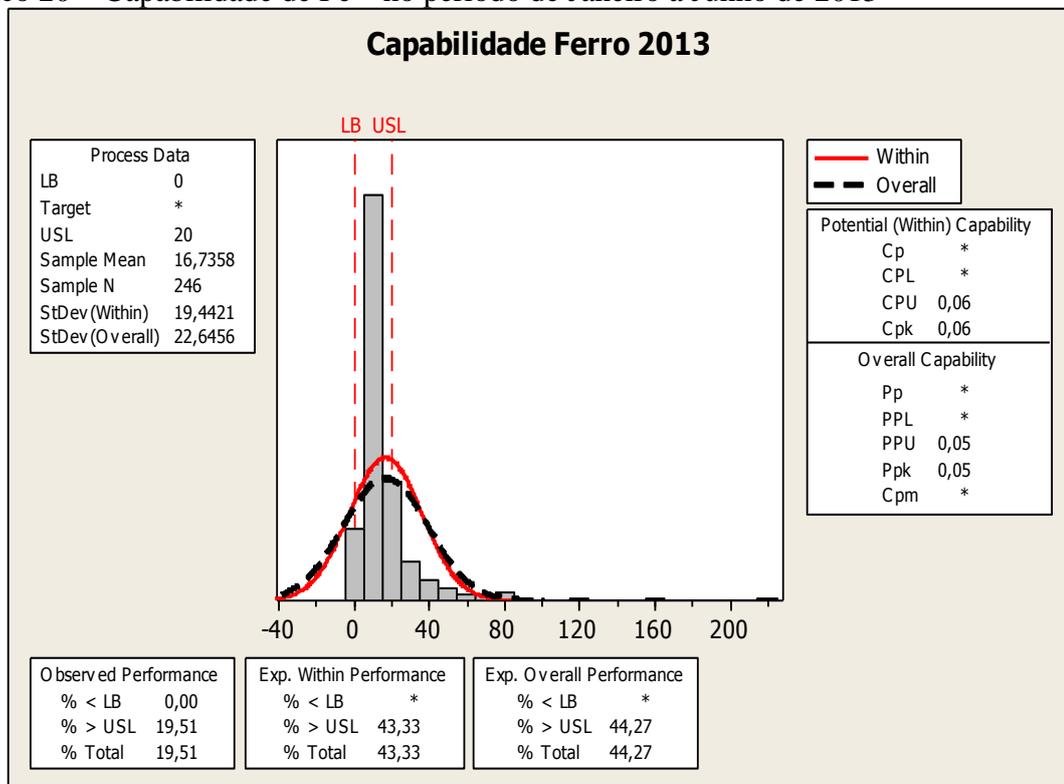
4.1.1.4 Gráficos de controle do ano de 2013

Verifica-se no gráfico 19 uma tendência à estabilidade do processo no período de Janeiro a Junho de 2013 com poucos valores acima do limite de controle superior de 50,4 $\mu\text{g/L}$ de Fe^{3+} com extrapolação nos pontos 7, 10 e 20 e com alguns valores entre 20 e 50,4 $\mu\text{g/L}$ e apenas duas paradas por furos após o pico máximo de Fe^{3+} do ponto 20. O processo apresenta um desvio padrão com apenas três pontos excedentes a linha de controle superior.

No gráfico 20 pode-se verificar que de 246 amostras de Fe^{3+} , 19,51% estão acima do limite superior de controle. A média de 16,7 $\mu\text{g/L}$ encontrando-se entre os valores objetivos de 0 a 20 $\mu\text{g/L}$ e com um Cpk de 0,06 demonstrando uma tendência a capacidade do processo.

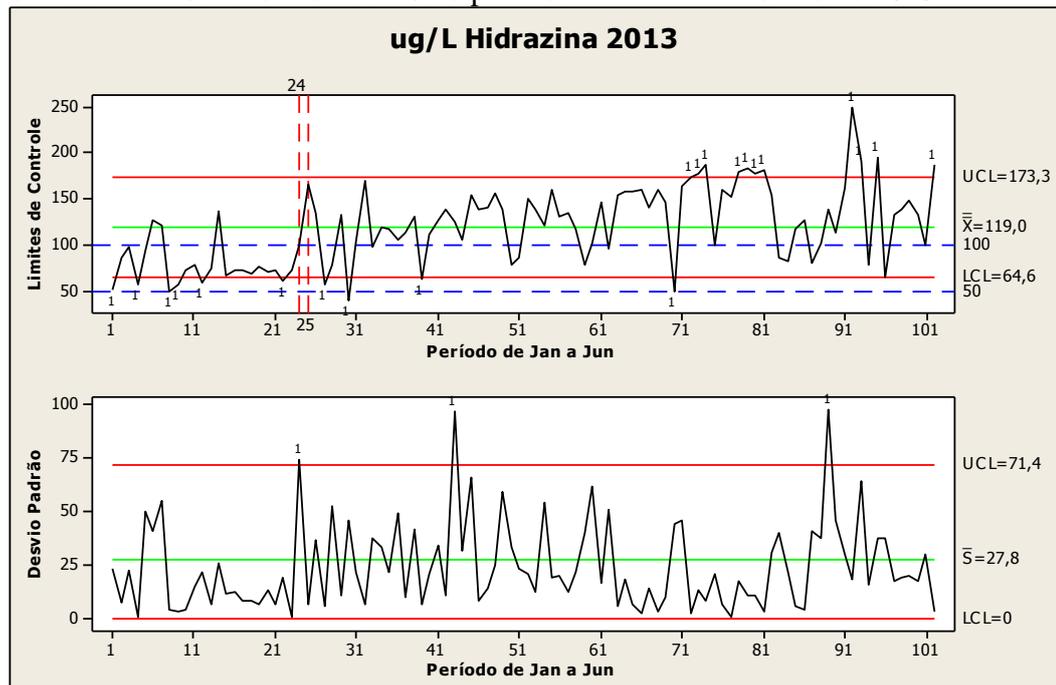
De acordo com o gráfico 21, pode-se verificar poucos pontos fora dos limites de controle, principalmente acima do limite superior, o que não configura nenhuma ameaça em termos de corrosão. Não ocorreu nenhum ponto abaixo do valor objetivo de 50 $\mu\text{g/L}$ de Hidrazina, portanto, tem-se uma condição mínima de concentração de solução que supostamente seja necessária para a reação com o O_2 dissolvido.

Gráfico 20 – Capacibilidade de Fe^{3+} no período de Janeiro a Junho de 2013



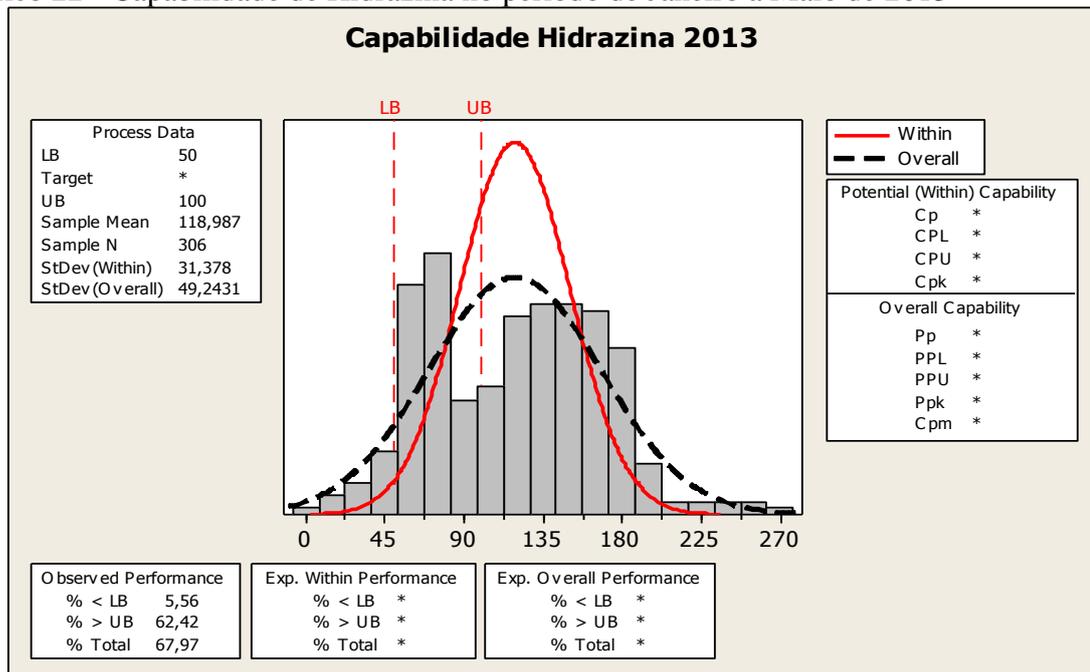
Fonte: elaborado pelo autor (2014)

Gráfico 21 – Limites de controle e desvio padrão da Hidrazina no ano de 2013



Fonte: elaborado pelo autor (2014)

Gráfico 22 - Capacidade de Hidrazina no período de Janeiro a Maio de 2013



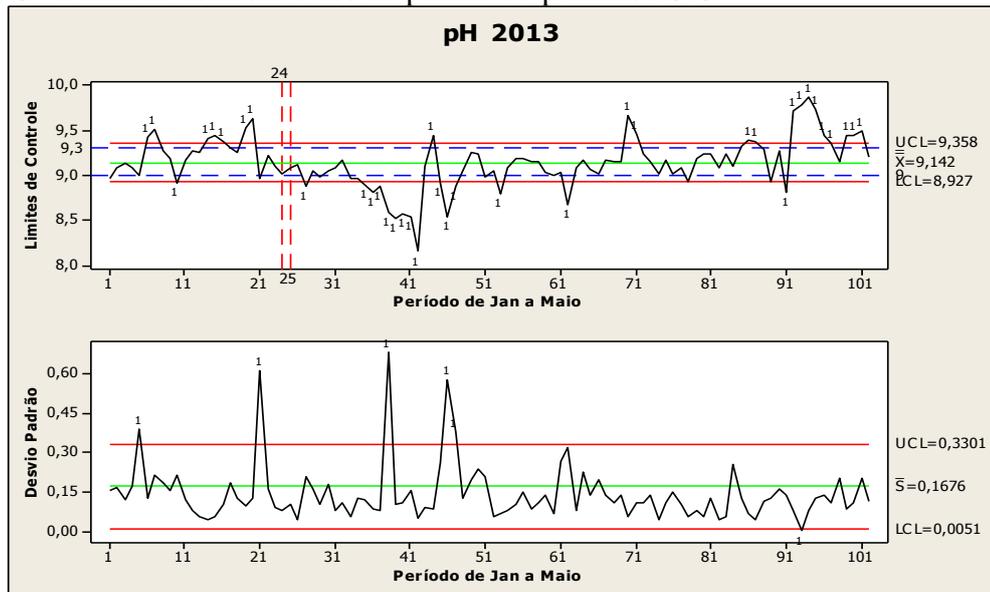
Fonte: elaborado pelo autor (2014)

De acordo com o gráfico 22 o processo é considerado incapaz, pois de 306 amostras 67,97% estão fora dos padrões de 50 a 100 $\mu\text{g/L}$ de Hidrazina em solução, porém, temos apenas 5,56% dos dados abaixo do limite inferior, portanto, comparando com os gráficos 10 e 16 de capacidade dos anos anteriores, pode-se verificar uma melhoria na performance observada em função da redução percentual de valores fora dos limites inferiores. Os valores

acima dos limites superior podem ser prejudiciais para o desperdício de material em excesso no sistema mas não chegam a ser prejudiciais em relação a corrosão.

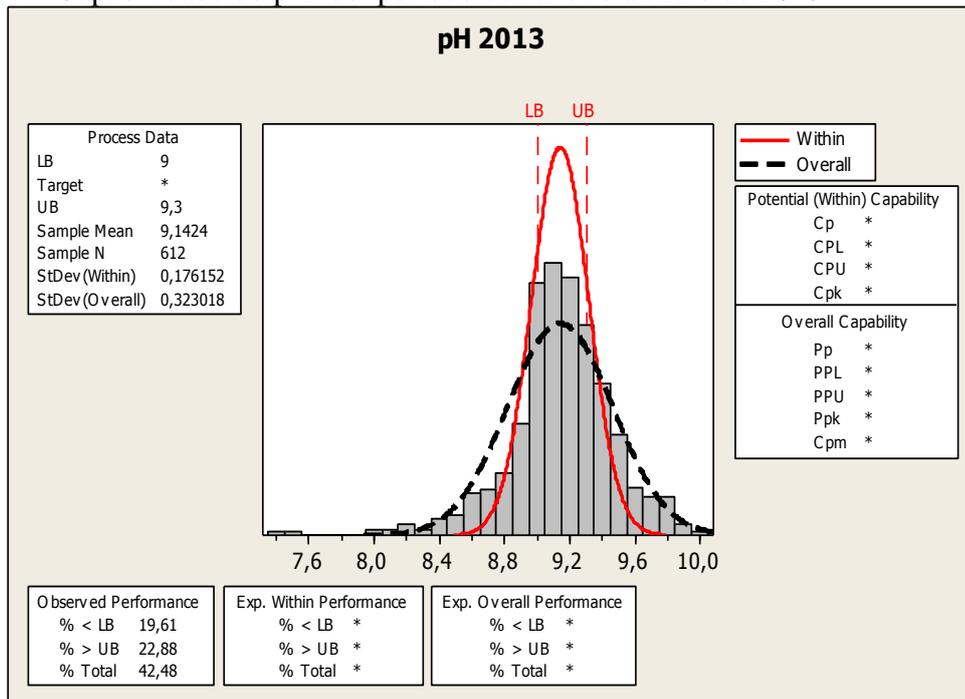
No gráfico 23 verifica-se pontos fora dos limites de controle, principalmente na região entre os pontos 35 a 42 com valores de pH bem abaixo de 8,9 que podem ser nocivos a condição da caldeira e com picos de desvio padrão superiores ao limite de UCL = 0,33 caracterizando um processo instável em termos de controle de Ph.

Gráfico 23 - Faixa de controle e desvio padrão do pH Ano 2013



Fonte: elaborado pelo autor (2014)

Gráfico 24 – Capabilidade do pH do período de Janeiro a Maio de 2013



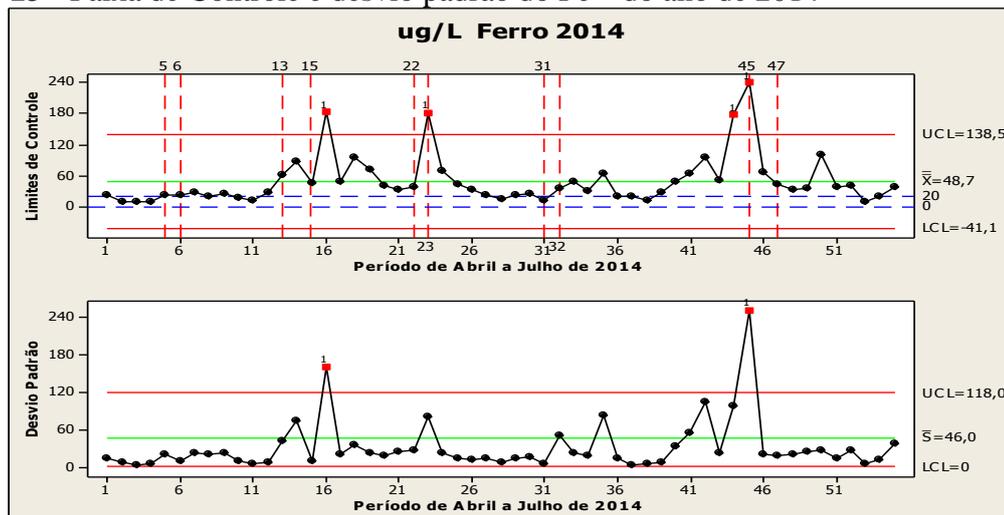
Fonte: elaborado pelo autor (2014)

No gráfico 24 verifica-se uma tendência a capacidade com valores inseridos dentro de uma distribuição normal ou gaussiana. Das 612 amostras analisadas, 19,61% encontram-se fora dos parâmetros estabelecidos de 9 a 9,3 de pH. As amostras estão situadas em uma média de 9,1 caracterizando um processo com tendência a estabilidade.

4.1.1.5 Gráficos de controle do ano de 2014

Verifica-se através do gráfico 25 somente 3 pontos acima do limite superior de controle UCL = 138,1µg/L , porém, vários pontos acima de 20 µg/L ,que pode evidenciar um constante desprendimento de magnetita deixando as tubulações expostas a corrosões. Verifica-se no desvio padrão apenas dois picos acima do limite superior de 135,9 mostrando um potencial a estabilidade do processo.

Gráfico 25 - Faixa de Controle e desvio padrão do Fe³⁺ do ano de 2014

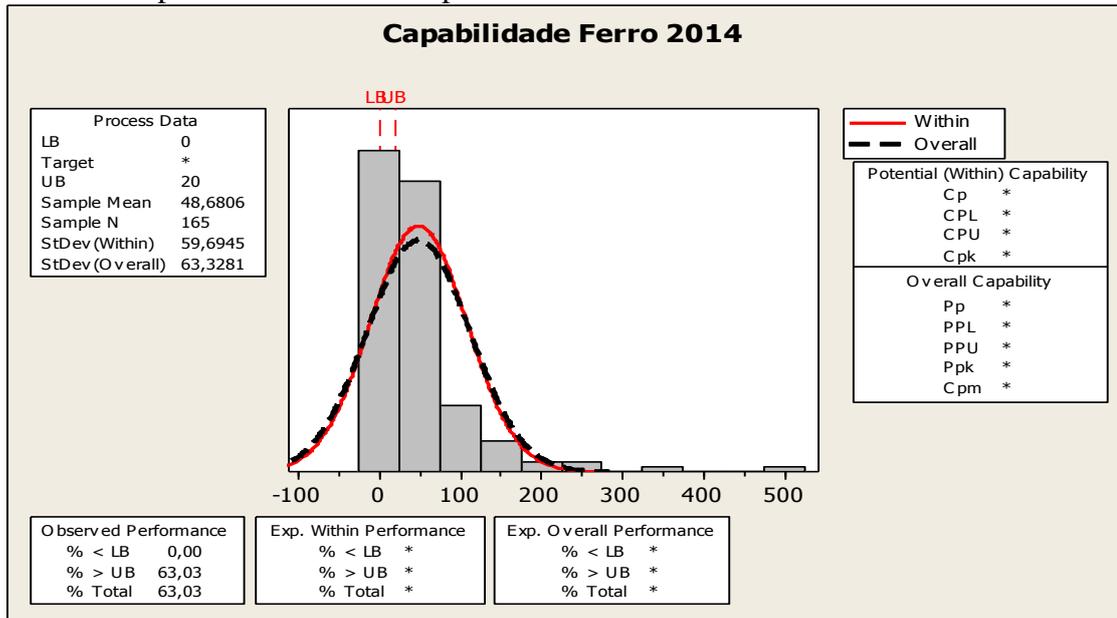


Fonte: elaborado pelo autor (2014)

Através do gráfico 26 verifica-se que o processo é incapaz para a concentração de Fe³⁺ no período de Abril a Julho de 2014. De 165 amostras , 63,03 encontram-se acima dos limites de controle. Este alto índice de valores acima do limite superior de controle pode estar associado as condições de parada de caldeiras que sempre apresentam concentrações elevadas de Fe³⁺ durante o processo de condicionamento e aquecimento de caldeira.

O gráfico 27 ilustra um processo instável com alguns valores de hidrazina fora dos limites de controles e com elevado desvio padrão.

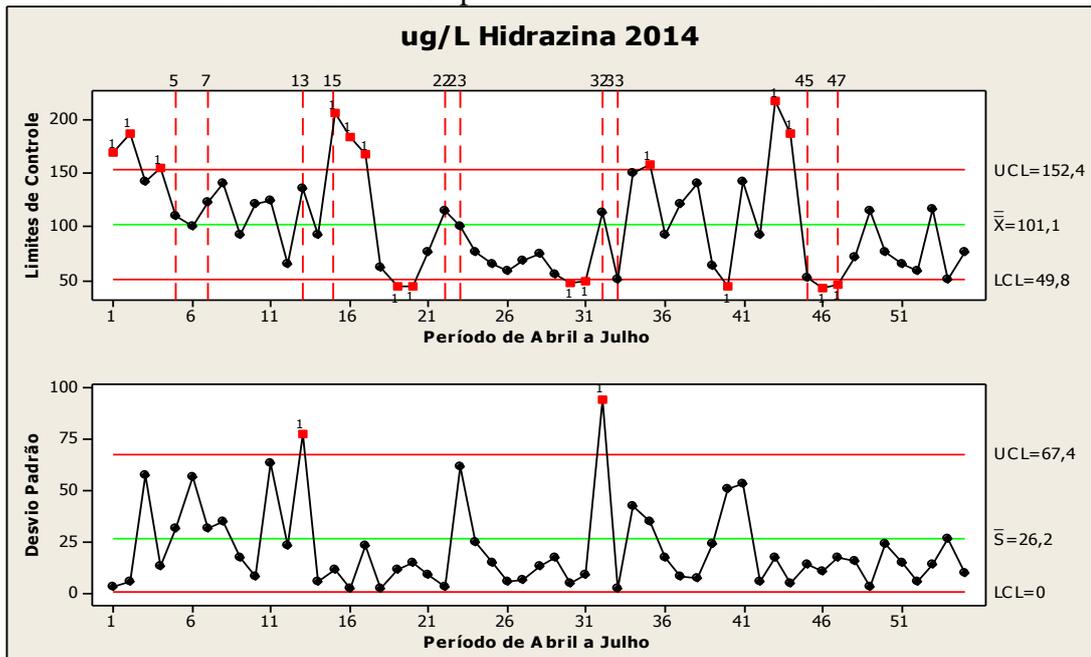
Gráfico 26 - Capabilidade de Fe³⁺ no período de Abril a Julho de 2014



Fonte: elaborado pelo autor (2014)

Este alto desvio pode estar associado a alterações bruscas nas injeções da Hidrazina com a tentativa de permanecer entre os limites de controle. Mesmo com o alto desvio padrão, verifica-se um melhor controle operacional em busca da padronização dentro dos limites especificados, pois verificou-se poucos pontos fora do limite inferior, mas muito próximo de 50 µg/L.

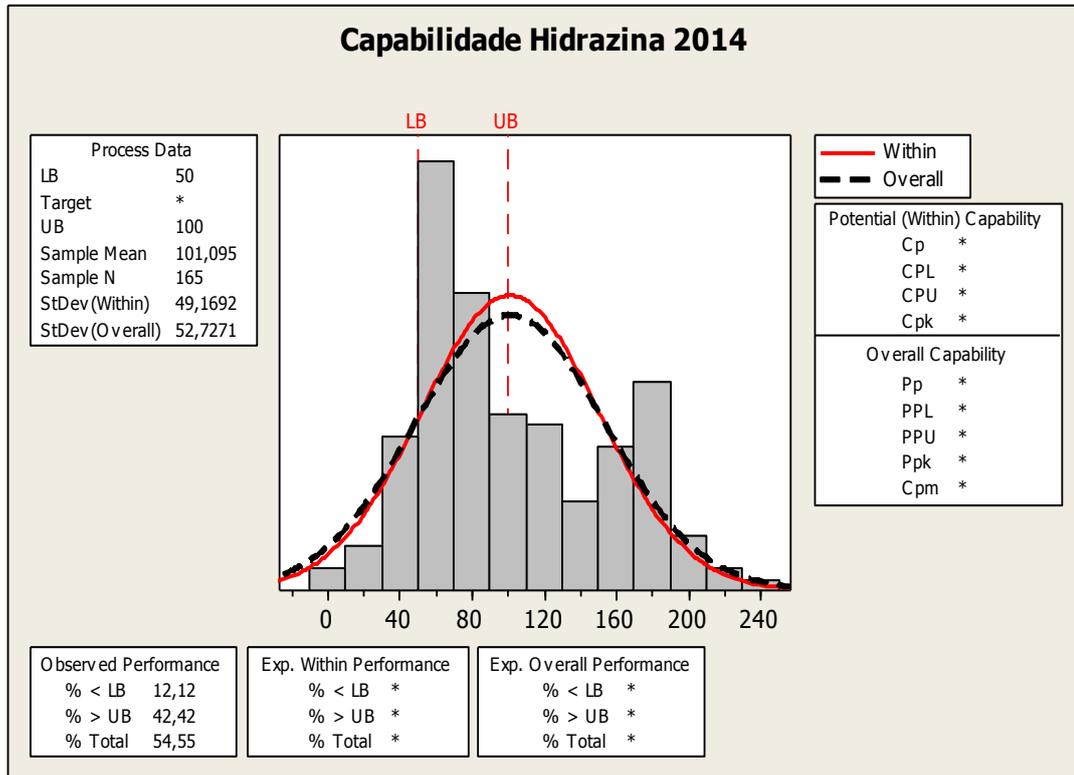
Gráfico 27 – Faixa de controle e desvio padrão da Hidrazina do ano de 2014



Fonte: elaborado pelo autor (2014)

Mesmo com existência de picos acima de 100 µg/L de Hidrazina, pode-se verificar uma condição favorável, pois os limites superiores de Hidrazina não constituem uma situação nociva à caldeira.

Gráfico 28 – Capabilidade de Hidrazina no período de Abril a Julho de 2014



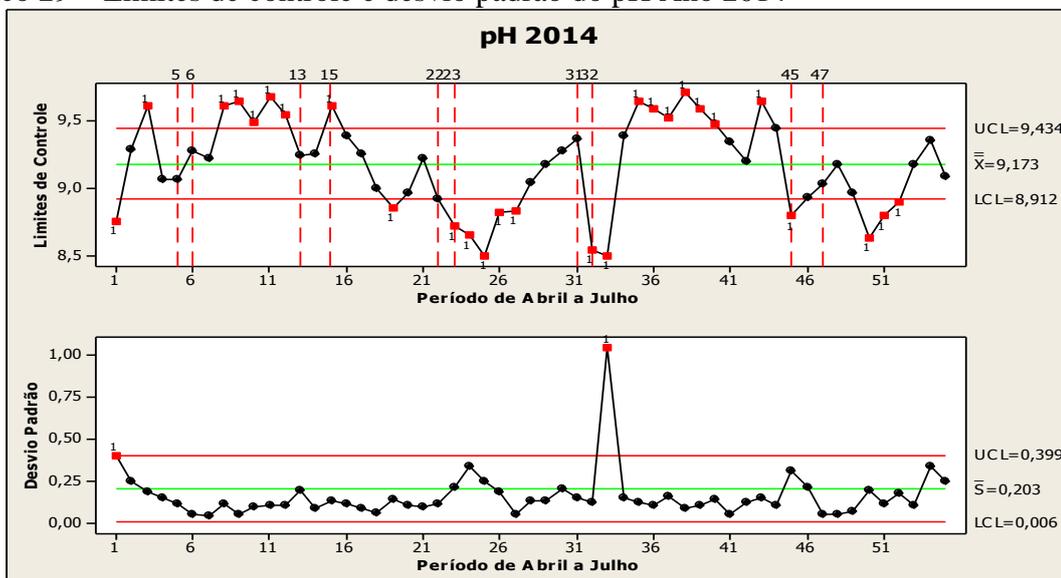
Fonte: elaborado pelo autor (2014)

No gráfico 28 observa-se que embora os valores estejam dentro dos limites de controle UCL e LCL do gráfico 27, 54,55% dos dados amostrais estão fora dos parâmetros especificados pela empresa, o que caracteriza uma incapacidade do processo. Porém, não existem valores abaixo de 50 µg/L de Hidrazina, permitindo com que o processo esteja com condições mínimas para reação da Hidrazina com o O₂ dissolvido.

Verificam-se através do gráfico 29 alguns pontos de pH fora do limite de controle, alguns abaixo do limite inferior de controle LCL= 8,9 mostrando uma condição nociva á caldeira. O desvio padrão segue um perfil estável com somente um ponto fora do limite superior UCL.

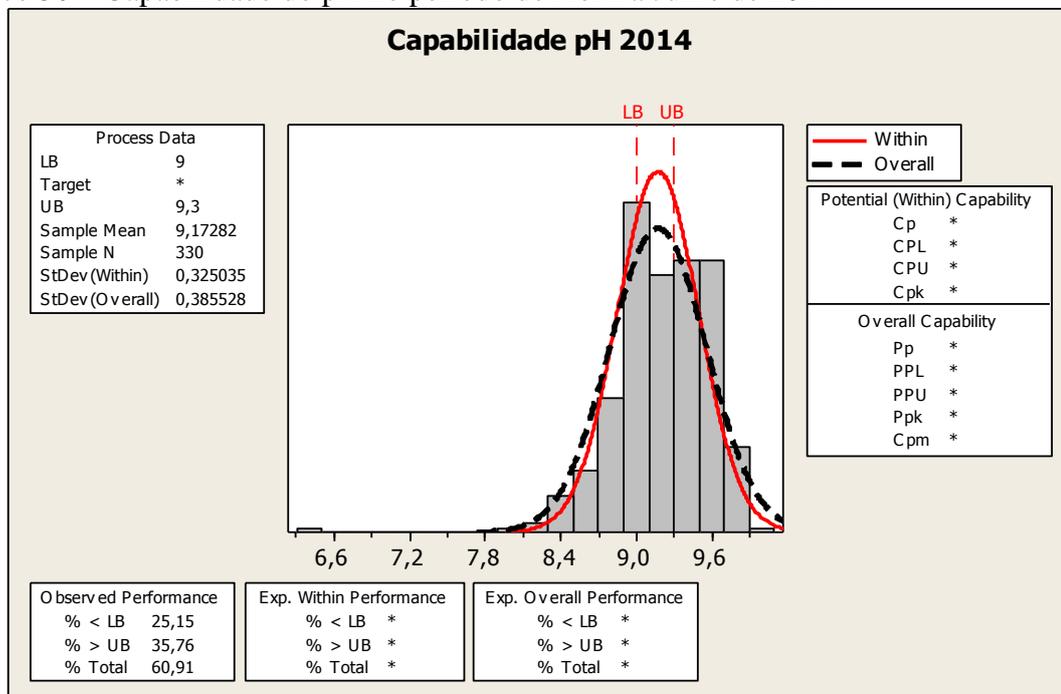
De acordo com o gráfico 30, verifica-se que de 330 amostras, 25,15% encontram-se abaixo dos padrões estabelecidos caracterizando o processo como incapaz devido obter muitos dados fora da região objetivo.

Gráfico 29 – Limites de controle e desvio padrão do pH Ano 2014



Fonte: elaborado pelo autor (2014)

Gráfico 30 – Capabilidade do pH no período de Abril a Julho de 2014

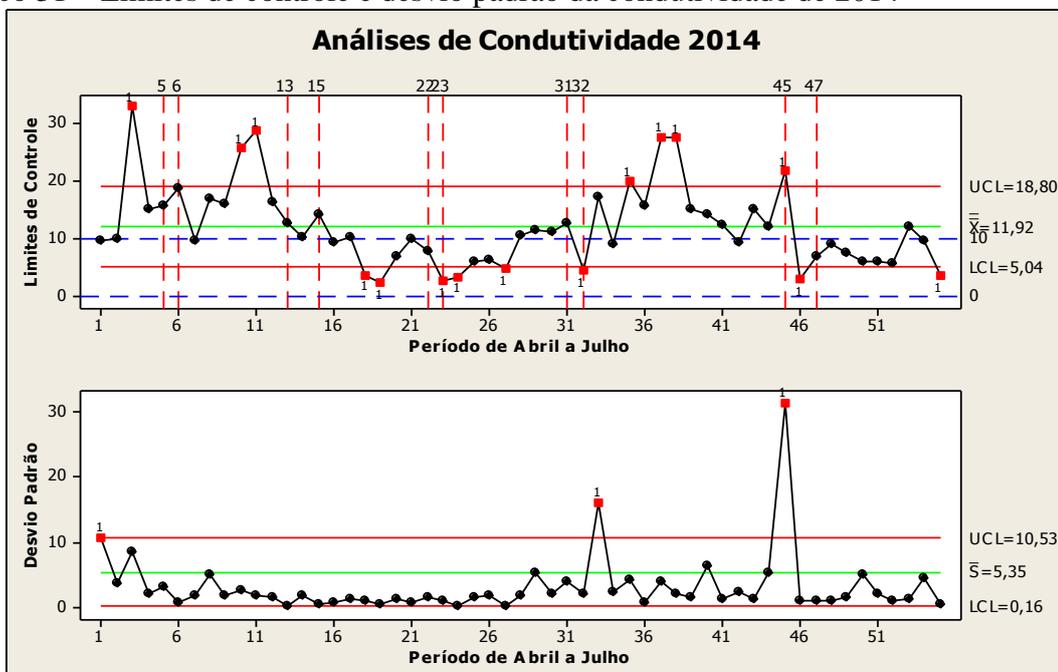


Fonte: elaborado pelo autor (2014)

O gráfico 31 ilustra um processo instável, com alguns pontos acima do limite de controle superior de 18,80 μ S e baixos desvios padrões.

A média está situada em 11,92 μS , porém, visualiza-se um perfil com oscilações próximas da média, o que representa um esforço em manter os resultados dentro dos limites especificados.

Gráfico 31 – Limites de controle e desvio padrão da condutividade de 2014



Fonte: elaborado pelo autor (2014)

A análise de condutividade foi retomada a partir do ano de 2014, pois havia sido extinguida anteriormente. Esta análise é importante, pois ela pode trazer informações cruciais a respeito do processo de corrosão das caldeiras, pois elementos condutivos podem estar presentes em amostragem, porém este parâmetro ainda está em desenvolvimento, pois outros elementos contidos nas amostras podem mascarar os resultados obtidos, tais como íons NH_3^+ , contidos em solução que elevam a condutividade.

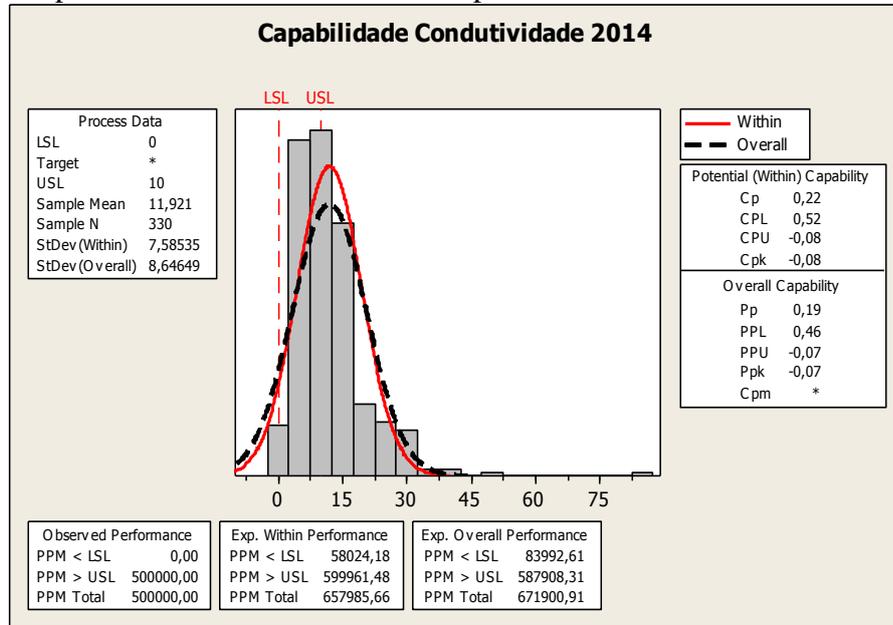
O gráfico 32 ilustra um processo com capacidade de 0,22 para a condutividade, o que demonstra uma condição desfavorável para este indicador, pois apresenta instabilidade do sistema com 2 pontos extrapolando o limite superior de controle. As amostras analisadas situam-se entre o valor médio de 11,9 μS e estão fora dos limites de controle de 0 a 10 μS .

4.1.2 Análises e discussões gerais do CEP sem causas especiais

Após executadas as análises e discussões anuais dos gráficos de controle considerando as causas especiais de variação (condicionamentos e aquecimentos antes de entradas da

turbina), verificou-se a pertinência de plotar novos gráficos de todo o período estudado considerando apenas os dados gerados apenas no momento de geração de energia, ou seja, todo o circuito em funcionamento, para somente então chegar a conclusões consistentes.

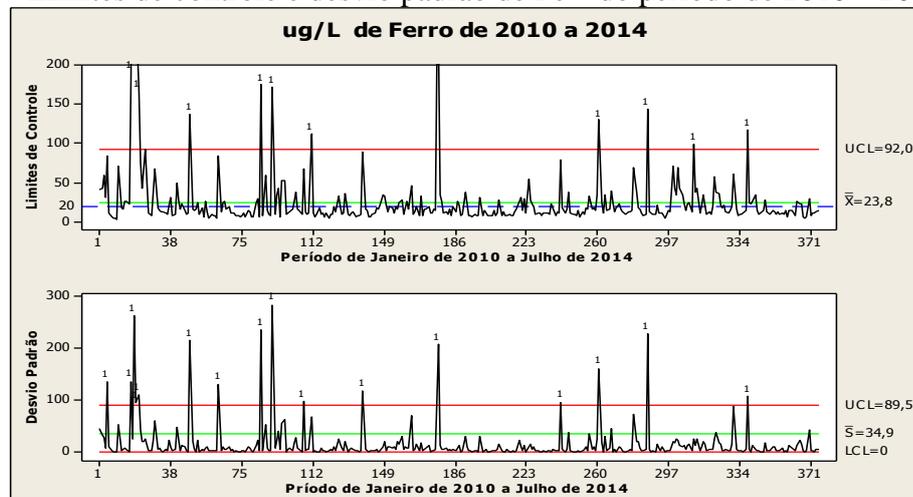
Gráfico 32 – Capacibilidade da Condutividade do período de Abril a Julho de 2014



Fonte: elaborado pelo autor (2014)

Observa-se através do gráfico 33 que mesmo com a retirada das causas especiais, considerando o sistema em geração, a média de 23,8 µg/L durante todo o período de 2010 a 2014 encontra-se acima do limite especificado indicando um processo instável e com limites superiores extrapolados.

Gráfico 33 – Limites de controle e desvio padrão de Fe³⁺ do período de 2010 – 2014

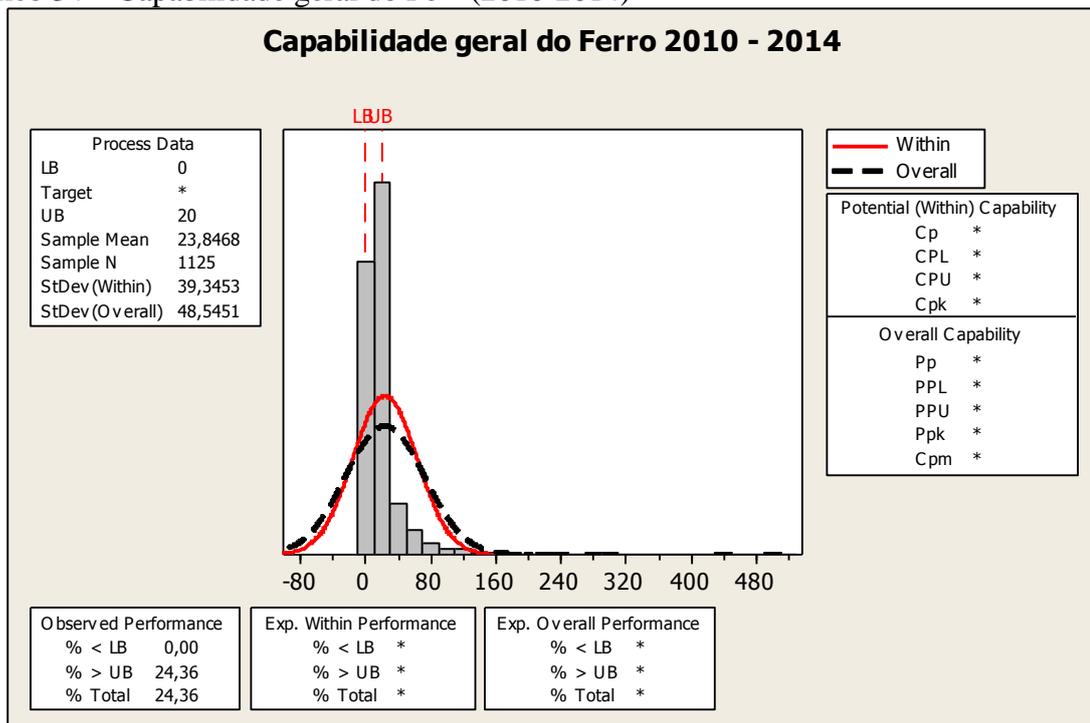


Fonte: elaborado pelo autor (2014)

Porém, verifica-se que a partir do ponto 260 (ano 2013), o processo passou a apresentar menos picos e de menor intensidade, isto indica uma tendência a uma condição melhor de controle.

Verifica-se através do gráfico 34 um processo incapaz devido à condição de pontos fora do limite superior especificado de 20 µg/L de Fe³⁺. De 1125 amostras analisadas no período em questão, 24,36% encontram-se fora dos limites de especificação.

Gráfico 34 – Capabilidade geral do Fe³⁺ (2010-2014)



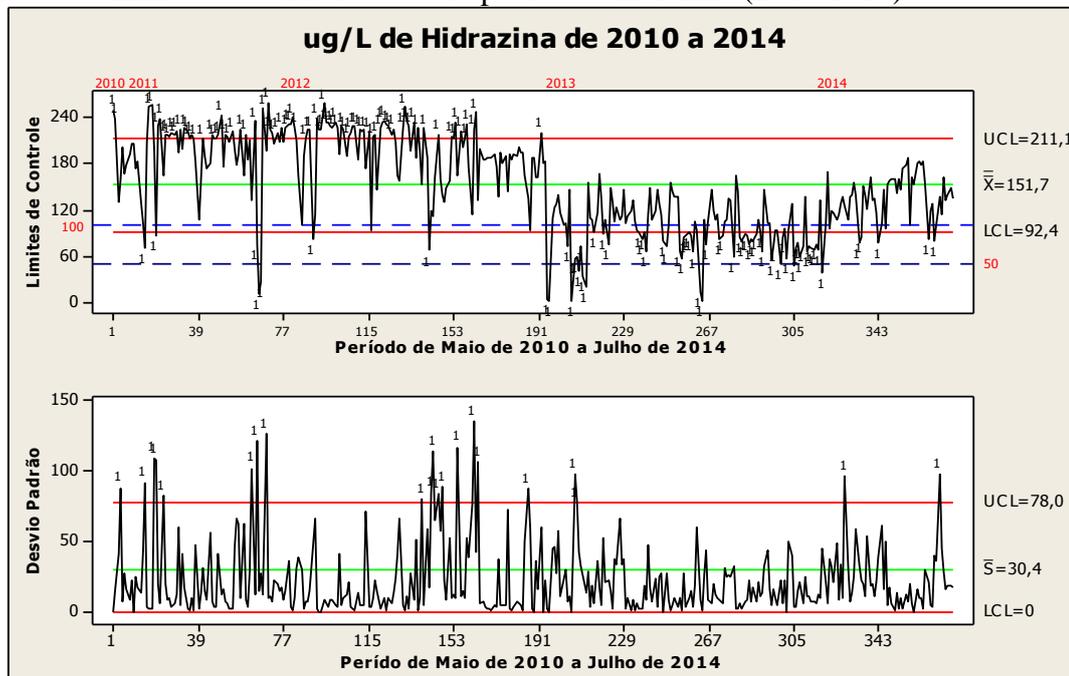
Fonte: elaborado pelo autor (2014)

Como observa-se no gráfico 35, no período de 2011 até grande parte de 2012 as faixas de concentrações de hidrazina estiveram acima do limite superior de controle e a partir do ponto 188 ainda em 2012 apresentaram concentrações abaixo da média de 151,7 com alguns pontos abaixo de 50 µg/L em 2013 (limite mínimo especificado). Percebe-se que a partir de 2014, ocorreu uma leve elevação das concentrações aproximando-as da média e mais próximas a uma condição estável, embora os números de paradas por furos estejam ocorrendo em maiores quantidades no período de 2014.

A ocorrência de uma quantidade maior de furos em 2014 pode ser influenciada pelas condições de baixas concentrações de hidrazina do período de 2013, mas talvez, pelas

condições de altas concentrações de $O_2(g)$ analisadas, pode ser que os limites de 50 a 100 $\mu\text{g/L}$ especificados não seja eficiente na captura de O_2 sendo necessário padrões mais elevados.

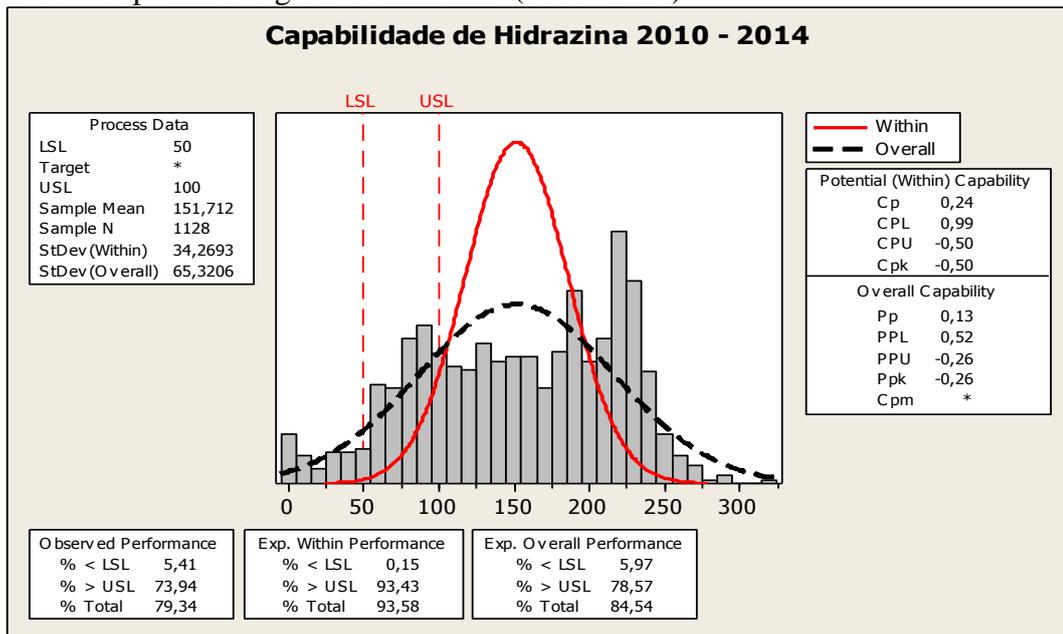
Gráfico 35 – Limites de controle e desvio padrão de hidrazina (2010-2014)



Fonte: elaborado pelo autor (2014)

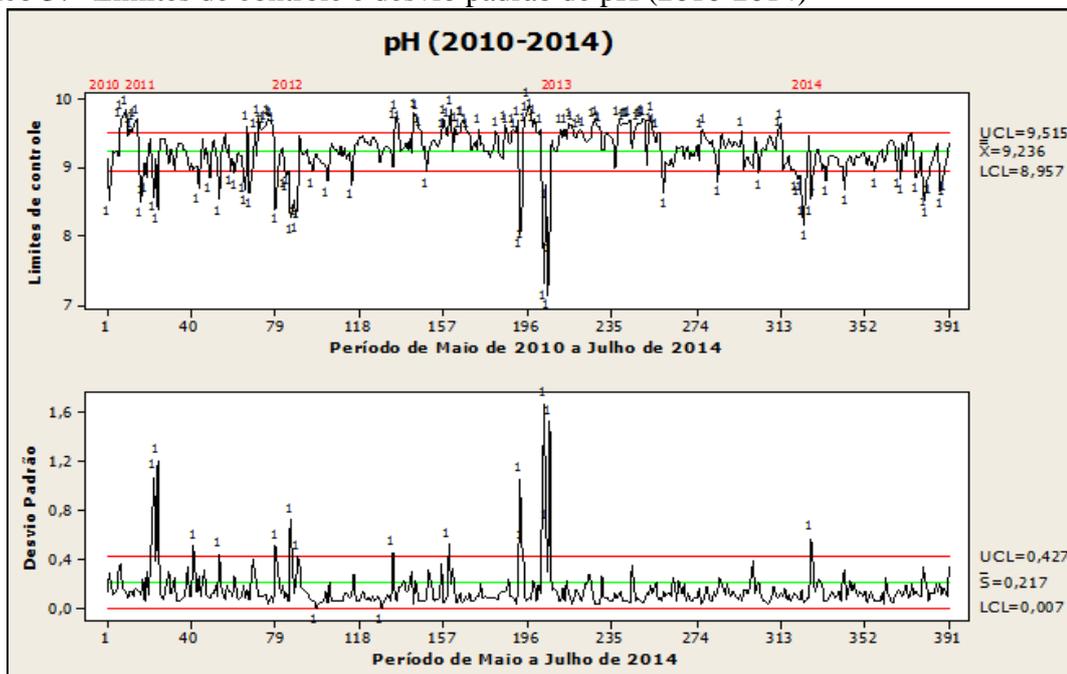
De acordo com o gráfico 36, verifica-se uma pequena capacidade de 0,24 para a hidrazina. A média encontrada foi de 151,71 de 1128 amostras. 73,94% dos dados analisados ficaram acima do limite especificado (100 $\mu\text{g/L}$) e apenas 5,41% dos dados ficaram abaixo do limite inferior especificado de 50 $\mu\text{g/L}$ demonstrando que a condição crítica de baixo controle da concentração de hidrazina é menor durante a geração de energia com a turbina sincronizada. Porém, através dos gráficos de causas especiais, verificou-se pontos com concentrações baixíssimas (durante condicionamentos e aquecimentos), este fato foi corrigido durante reuniões do quadro técnico, onde verificou-se a necessidade de atuar nos limites mínimos de controle de hidrazina a partir do momento que a água estiver circulando no sistema (CEX ligado).

Gráfico 36 - Capabilidade geral de hidrazina (2010- 2014)



Fonte: elaborado pelo autor (2014)

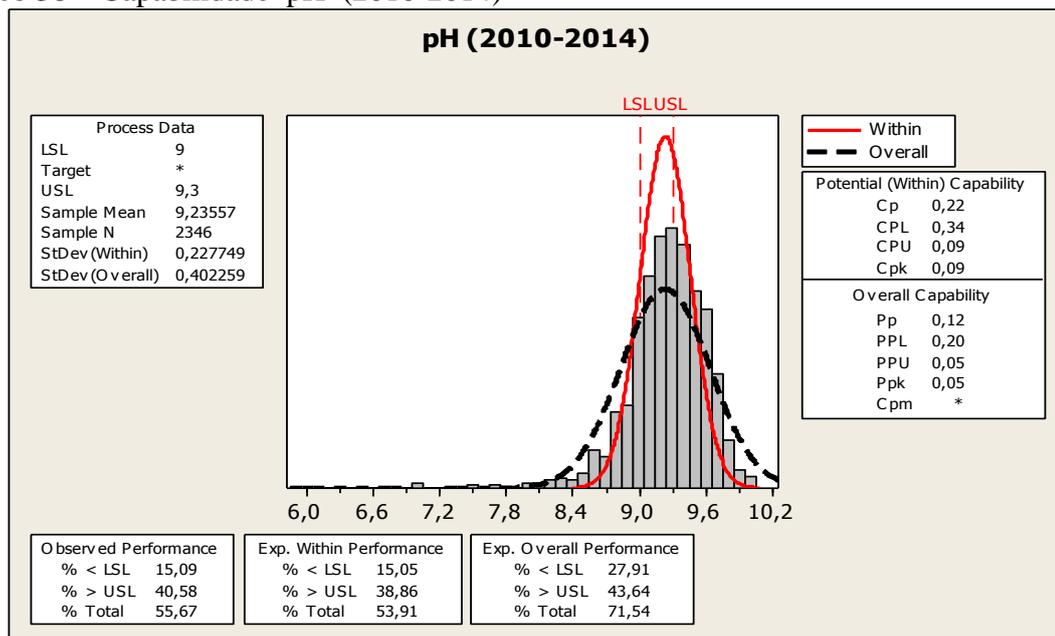
Gráfico 37- Limites de controle e desvio padrão de pH (2010-2014)



Fonte: elaborado pelo autor (2014)

Conforme o gráfico 37, mesmo com a remoção das causas especiais, verifica-se uma condição instável de pH com muitos pontos com valores abaixo do limite inferior de controle LCL= 8,96 principalmente nos anos de 2010 até o início de 2012 e no anos de 2014. No final do ano de 2012 verifica-se um pequeno período com valores muito baixos, que somados a valores alto de O₂ dissolvidos, aceleram o processo de corrosão nas tubulações.

Gráfico 38 – Capabilidade pH (2010-2014)



Fonte: elaborado pelo autor (2014)

Verifica-se através do gráfico 38, uma capacidade baixa de 0,22 com 2346 amostras analisadas em torno da média de pH= 9,23. Do total verificado, observa-se que 15,09% dos dados analisados encontram-se abaixo do limite inferior especificado caracterizando um processo instável. Apenas 44,63% dos dados encontram-se dentro dos limites de controle entre LSL =9,0 e USL= 9,3.

Após a plotagem dos gráficos de controle, foi realizado um comparativo entre os resultados obtidos por meio da tabela 04 reforçando as discussões anteriormente relatadas.

Tabela 04 – Comparativo entre os resultados obtidos nos gráficos de controle

Condições analisadas		Causas especiais					sem causas especiais
Variáveis	Limites de controle	2010	2011	2012	2013	2014	2010-2014
ferro	Valor médio	90,5	88,2	35,05	16,7	48,68	24
	USL - Limite superior	57%	60,40%	31,80%	19,50%	63,03%	24%
hidrazina	Valor médio	209	168	143	119	101	152
	LSL- Limite inferior	2,78%	21,30%	12,05%	5,56%	12,12%	5,41%
Ph	Valor médio	9,17	9,14	9,24	9,14	9,17	9,2
	LSL- Limite inferior	27,90%	27%	14,30%	19,60%	25%	15,09%
nº de dias /paradas		10	24	27	51	5,5	11

Fonte: elaborado pelo autor (2014)

Conforme se observa na tabela 04, removendo as causas especiais de condicionamento e aquecimento de caldeira, verificam-se valores percentuais menores comparados a causas não especiais, porém, mesmo nesta condição, verifica-se um processo instável em todas as

variáveis analisadas. O ano de 2013 apresentou melhores condições de controle estatístico com menos dados fora dos limites.

4.2 Análises dos resultados obtidos com o experimento de imersão de corpo de prova

O ensaio de imersão de corpo de prova foi realizado no período de 31 de Maio a 7 de Julho fechando 38 dias. Após este período, o cupom foi retirado do painel de ensaio e levado para o laboratório onde foi colocado em estufa a 150°C para retirada da umidade e na sequência no dessecador. Logo após foi pesado novamente obtendo-se a massa de deposição (Pd, no valor de 10,4841g).

Na sequência, foram removidos cuidadosamente com esponja macia todos os depósitos superficiais do corpo de prova e novamente tratado superficialmente com álcool isopropílico e removida a umidade. Posteriormente, o cupom foi novamente pesado obtendo-se o peso final (Pf, 10,3590 g).

Depois de realizados os cálculos com a aplicação das equações 18 e 19, foi encontrada a taxa de corrosão de 5,61 mpy e a taxa de deposição de 0,66 mpd que segundo a Norma NACE RP 0775 (2005) que estabelece a classificação para a taxa de corrosão, pode ser considerada como severa de acordo com a tabela 05.

Tabela 05 - Classificação de corrosividade

Taxa de corrosão uniforme (mm/ano)	Taxa de corrosão por pite (mm/ano)	Corrosividade
< 0,025	< 0,13	Baixa
0,025 a 0,12	0,13 a 0,20	Moderada
0,13 a 0,25	0,21 a 0,38	Alta
> 0,25	> 0,38	Severa

Fonte: NORMA NACE RP 0775 (2005)

Com a finalidade de uma melhor observação da corrosividade do processo, simultaneamente aos ensaios, foram realizadas três análises adicionais de hidrazina no ponto de amostragem (entrada da planta de tratamento de condensado) onde obteve-se o valor médio de 4 µg/L e 60 µg/L na água de alimentação da caldeira (ECO).

A inspeção visual pode auxiliar na obtenção de informações que auxiliem no diagnóstico correto dos agentes físico-químicos do processo. A figura 30 representa o corte longitudinal da amostra do tubo utilizado no ensaio. Os empolamentos apresentados

representam que o tubo sofreu possível cavitação com colapsos de bolhas em um líquido sujeito a variações de pressão rápidas e intensas.

Figura 30 - Corte longitudinal da tubulação da caldeira (ataque por cavitação)



Fonte: elaborado pelo autor (2014)

De acordo com Ramanathan (2002), o dano por cavitação está associado ao colapso de bolhas de vapor ou “cavidades” em líquidos em rápido movimento e com variações bruscas de pressão. Quando a água escoar rapidamente através de um tubo constrito, ela torna-se leitosa nesta região devido a formação de cavidades causadas por variações repentinas nas condições de fluxo.

As cavidades em colapso, segundo Ramanathan (2002), destroem as películas superficiais protetoras, o que pode acelerar o processo de corrosão por exposição do metal. Portanto, camadas de magnetitas formadas pela Hidrazina podem ser afetadas pelo processo de variações de pressão bruscas de fluxos expondo as tubulações a ataques corrosivos.

Um estado tensionado pode levar as tubulações à corrosão por fadiga que segundo Ramanathan (2002), podem levar a fratura como resultado da tendência de fadiga que ocorrem após muitas aplicações de tensões.

Segundo Ramanathan (2002) o teor de Oxigênio dissolvido influencia neste tipo de corrosão, pois causa a diminuição no limite de fadiga das amostras em soluções aeradas, mas outros fatores como pH, composição e temperatura devem ser levados em consideração. A figura 31 apresenta a trinca localizada no centro da amostra da tubulação.

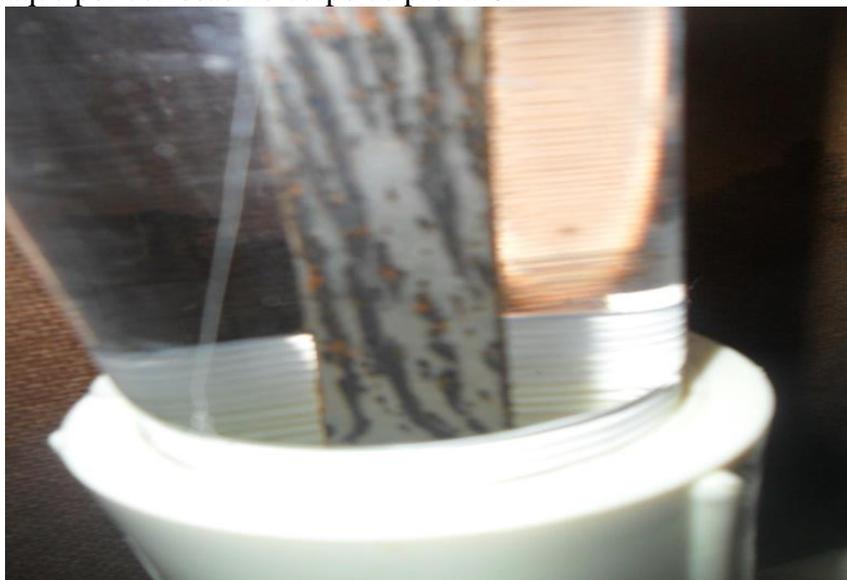
Figura 31 – Fissura na tubulação da caldeira



Fonte: elaborado pelo autor (2014)

A corrosão pode forma-se de forma intergranular podendo ser observada visualmente pela aparência da superfície corroída. Observando a figura 32 verifica-se uma tendência visual a este tipo de corrosão que segundo Dantas (1989) este tipo de ataque manifesta-se entre os grãos da rede cristalina expostos a meios corrosivos.

Figura 32 - Ataque por corrosão no corpo de prova GE



Fonte: elaborado pelo autor (2014)

A figura 32 ilustra o estado superficial do metal do corpo de prova sete horas após o início do ensaio.

De maneira análoga, foi observado o corpo de prova do corte longitudinal da tubulação que segundo a figura 33 mostra um princípio de corrosão mais acentuado na trinca, confirmando os aspectos teóricos deste estudo.

Figura 33 – Ataque por corrosão no corte longitudinal (amostra) da caldeira



Fonte: elaborado pelo autor (2014)

Posteriormente ao período de imersão dos corpos de prova, os metais foram retirados da imersão e foi realizada uma verificação visual dos aspectos das superfícies oxidadas que podem ser verificadas através das figuras 34 e 35.

Figura 34 – Aspecto da corrosão formada após ensaio no corpo de prova GE



Fonte: elaborado pelo autor (2014)

Figura 35 – Aspecto da corrosão após ensaio na amostra da tubulação



Fonte: elaborado pelo autor (2014)

O aspecto visual mostra um possível ataque por pites que segundo Ramanathan (2002), caracteriza-se por se altamente localizada, resultando em uma penetração profunda em pontos dispersos. Os produtos de corrosão podem se formar sobre as cavidades dos pites na forma de nódulos ou tubérculos e podem prover pontos para início de trincas, afetar a resistência ou mesmo penetrar o metal totalmente causando furos.

Ainda segundo Ramanathan (2002), este tipo de corrosão pode ser influenciado por fatores tais como relação variações em pH, diferenças de concentração, formação autocatalítica entre outros.

4.2.1 Teste de Infravermelho

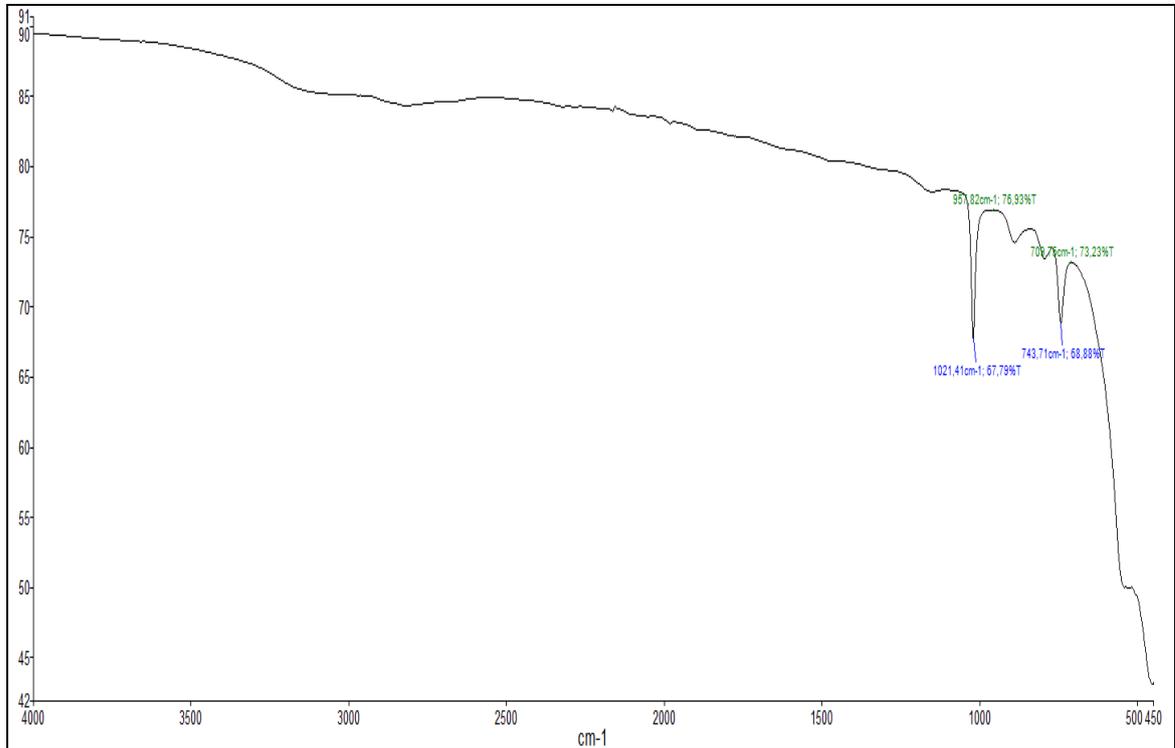
O teste de infravermelho FTIR foi realizado a partir da oxidação formada nos corpos de provas submetidos anteriormente ao ensaio por imersão no qual definiu-se a taxa de corrosão.

Foi realizada uma raspagem superficial dos óxidos formados na amostra do tubo da caldeira (figura 35) após o ensaio de imersão e analisado no espectrômetro de infravermelho FTIR que gerou o espectro do gráfico 39.

Segundo informações obtidas na biblioteca espectral da UNICAMP, a queda de reflectância em direção aos menores comprimentos de onda próximos a região de 470 a

650 cm^{-1} são características de FeO e íons férricos situados entre 680 a 890 cm^{-1} confirmando a presença destes elementos na amostra estudada.

Gráfico 39 – Espectro gerado da oxidação na amostra do tubo da caldeira.



Fonte: elaborado pelo autor (2014)

Os espectros próximos de 700 a 780 cm^{-1} indicam o alongamento do grupo (Quartzo) ou óxidos de sílica - Si-O dentro da estrutura cristalina. Próximos a bandas de 914 e 1080 é possível encontrar estiramento assimétricos das ligações sílica-oxigênio-alumínio – Si-O-Al.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Após as avaliações dos gráficos de controles e dos ensaios e análises verificados, pode-se concluir que:

- a) Os resultados das análises verificados pelo controle estatístico demonstraram instabilidade do sistema e baixíssima capacidade. Embora os gráficos de controles apontem para um sistema instável, verificou-se que ao longo do período estudado os valores apresentaram uma tendência a estabilidade muito próximos da média principalmente no ano de 2013 com um leve aumento de instabilidade no ano de 2014.
- b) Elevada concentração de $O_{2(g)}$ dissolvido no sistema. Os valores elevados de concentração de O_2 encontrados na linha de água de reposição (acima de $40 \mu\text{g/L}$) e nos pontos de alimentação da caldeira por meio das análises podem ter alguma relação com a inspeção visual (cavitação e pites) nas amostras dos tubos, na elevada taxa de corrosão verificada através do ensaio de diferença de massa e como consequência a instabilidade dos resultados das análises de ferro, pois o efeito de variações de pressão de fluxos somado a alta concentração de $O_{2(g)}$ podem causar o desprendimento frequente da película de Magnetita expondo os metais á ação corrosiva do O_2 , podendo ser agravado em condições de baixo pH e Hidrazina.
- c) Volatilização da hidrazina. Observou-se que a hidrazina possui valores muito baixos na saída do condensador em relação a água de alimentação da caldeira, provavelmente pela volatilização em altas temperaturas.

Após as análises e discussões abordadas dos ensaios e testes efetuados, concluiu-se que os objetivos do estudo foram atingidos, pois demonstraram que a água de reposição de caldeira possui grande potencial agressivo em termos de corrosão por apresentar grande concentração de $O_{2(g)}$ dissolvido em solução ($40\mu\text{g/L}$) e taxa de corrosão severa de 5 mpy e que quando somado as condições de variações dos parâmetros químicos apresentados pelo CEP com não capacidade e muitos pontos fora dos limites de controle especificados, podem causar um aumento na corrosividade dos tubos, sem desconsiderar causas operacionais, variações de fluxos e tensões mecânicas, paradas constantes por bloqueios entre outras causas que podem contribuir para a corrosão.

O teste de infravermelho indicou como composição da amostra o óxido de Sílica – SiO₂ que pode ter alguma relação com a eficiência na desmineralização, porém, este quesito não foi abordado no referente estudo, mas verifica-se uma oportunidade para estudos futuros.

5.1 Limitações da pesquisa

O resultado de taxa de corrosão obtido por meio do ensaio de corrosão por imersão de corpo de prova, em relação ao ponto de amostragem, revelou condições severas de corrosão. Neste ponto de medição encontrou-se baixa dosagem de hidrazina, pois provavelmente, quando o vapor condensa, a hidrazina já evaporou praticamente toda, por isso o valor de 5 mpy de taxa de corrosão na caldeira seria considerada em condições de baixíssimas concentrações de hidrazina, porém, mesmo em condições de alta dosagem, tem-se um alto potencial de O₂.

Também torna-se importante salientar que os valores de pressão, vazão e temperatura no interior das tubulações são bastante superiores as condições do ensaio. Mas sabe-se conceitualmente que as taxas de corrosões são proporcionais as condições de temperatura, pressão e vazão.

Em relação a altas concentrações de O₂ no sistema, verificou-se a oportunidade de um estudo em relação a eficiência do Desaerador, pois não mensurou-se a eficácia deste equipamento na retirada do O₂.

Não foi possível relacionar as paradas referentes a furos nas tubulações da caldeira ao longo do tempo com a condição do processo, pois para realizar este estudo, teria que partir de um processo em que os tubos estariam novos e somente então passar-se-ia a acompanhar o processo de uma condição inicial ótima até a ocorrência do primeiro furo ocorrido na região estudada.

As condições operacionais de caldeira tais como superaquecimento de tubos por falhas, condições de mau posicionamento de queimadores, fluxo excessivo, ciclos, variações de cargas entre outros, podem mascarar resultados, pois em muitos casos, a corrosão pode estar atribuída a falhas operacionais mesmo com uma boa qualidade de tratamento de água.

O teste de micrografia MEV que seria realizado pelo laboratório do curso de Engenharia Química da sede de Alegrete (UNIPAMPA) não pode ser realizado em função da

indisponibilidade no momento, mas deixa-se uma contribuição como sugestões para trabalhos futuros a serem desenvolvidos no meio acadêmico.

5.2 Sugestões para pesquisas futuras e melhorias

No transcorrer da pesquisa, em função da elevada concentração de O_2 dissolvido encontrada, verificou-se a necessidade de uma melhor avaliação no desempenho do Desaerador, já que os valores de Hidrazina encontram-se acima do limite mínimo especificado de $50 \mu\text{g/L}$, exceto poucos valores pontuais encontrados abaixo dos limites de controle de Hidrazina.

Sugere-se também uma implantação de um sistema automático de controle de injeção de amônia e Hidrazina que possa atuar conforme as flutuações de carga do sistema, pois como as variáveis de pH e Hidrazina dependem da carga gerada, devido ao aumento na vazão de água e pressão, as bombas acabam não acompanhando estas variações, pois são ajustadas manualmente pelo operador somente quando saem fora dos limites especificados, o que muitas vezes pode gerar o descontrole. O sistema de preparo de solução no tanque é manual, o que pode acarretar em alguns momentos o preparo de soluções com concentrações diferentes e como consequências resultados diferentes em solução analisada.

Para que possa ser sugestionada a melhoria do sistema de dosagem, torna-se importante a observação atual.

Figura 36 – Tanque de armazenagem de reagente (Hidróxido de Amônia)

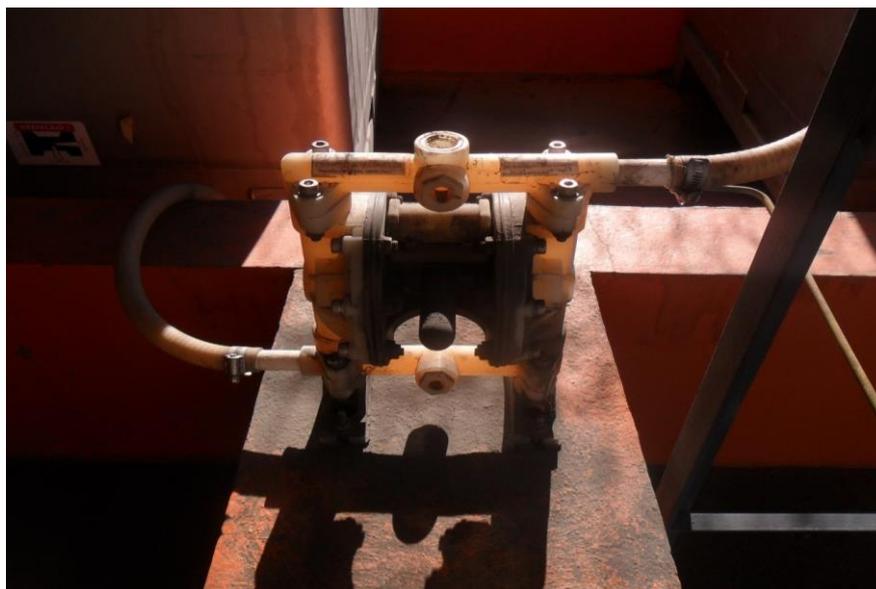


Fonte: elaborado pelo autor (2014)

Inicialmente, os reagentes químicos (hidrazina e Amônia) são recebidos em galões e armazenados em tanques independentes uma para cada reagente, conforme a figura 36.

Os reagentes são extraídos do tanque por um sistema pneumático composto por uma bomba pneumática para cada reagente, conforme ilustrado na figura 37. Sugere-se a instalação de uma bomba reserva, pois em caso de reparos, pode ocorrer a falta de reagente para preparo de solução.

Figura 37 – Bomba pneumática de extração do tanque de armazenagem de NH_4OH



Fonte: elaborado pelo autor (2014)

Figura 38 – Tanques intermediários de preparo de solução



Fonte: elaborado pelo autor (2014)

Os reagentes são bombeados para tanques intermediários conforme a figura 38 onde através de uma régua na lateral é realizada a medição do volume necessário para a diluição de

solução nos tanques de preparo de solução. Para otimização desta etapa, sugere-se a instalação de sensores de nível máximo e mínimo nos tanques de solução conforme a figura 41 de forma que os sensores comuniquem logicamente através de CLP com as bombas pneumáticas e válvula de abertura do tanque de água (figura 40) realizando a abertura e liga da bomba conforme a atuação dos sensores, desta forma, os tanques intermediários serão desnecessários, isto contribuirá para uma melhor padronização da concentração das soluções no tanques.

Figura 39 – Tanque de preparo de solução



Fonte: elaborado pelo autor (2014)

Conforme a figura 39 verifica-se que a visualização do nível do tanque é subjetiva, pois depende da interpretação do operador que fará a solução, como o tanque não pode ficar vazio, adota-se nova diluição quando o tanque estiver com nível de aproximadamente 20%. Um automatismo melhoraria estas diferenças de preparo de solução e contribuiria para a padronização e diminuição de causas de variabilidades no sistema.

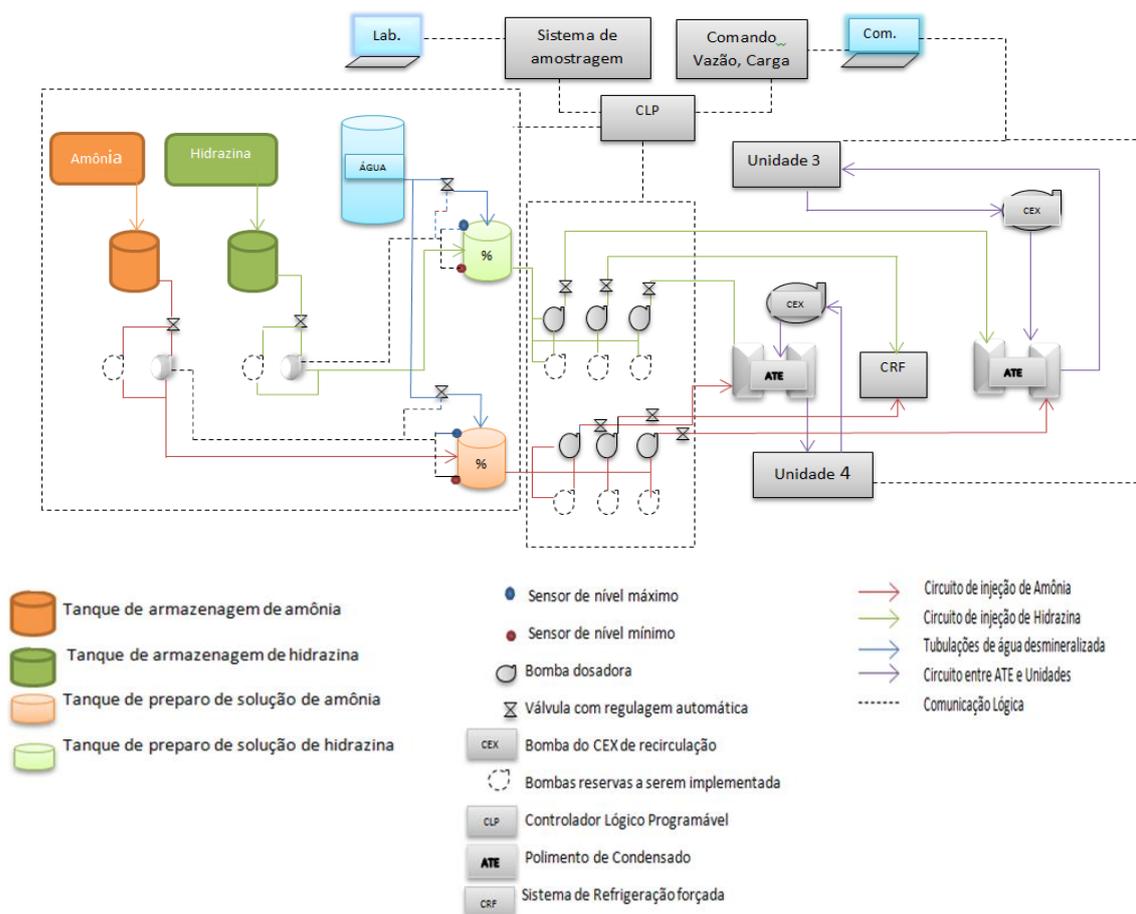
Figura 40- Bombas dosadoras de solução de hidróxido de amônia



Fonte: elaborado pelo autor (2014)

Na figura 40 visualiza-se o sistema de bombeamento (amônia) que realiza a extração da solução do tanque e ejeta-a na entrada da planta de tratamento de condensado (ATE). Este sistema é idêntico para a hidrazina. O conjunto é composto por 3 bombas dosadoras (uma bomba para cada unidade e uma terceira bomba para o CRF- Sistema de Refrigeração Forçada). As bombas são reguladas manualmente no local, de acordo com a necessidade, conforme o resultado obtido em laboratório (exemplo, se o pH analisado estiver abaixo do limite inferior, o operador vai até o local e ajusta a regulagem na bomba aumentando a vazão). Diante do exposto, sugere-se um sistema de lógica de automação através de CLP que seja alimentado com os dados do processo e atue nas válvulas do sistema de injeção, regulando-as para manter o sistema estável mantendo a padronização e estabilização do controle. O sistema proposto pode ser visualizado na figura 41.

Figura 41 – Modelagem conceitual de automação para o sistema de injeção de reagentes.

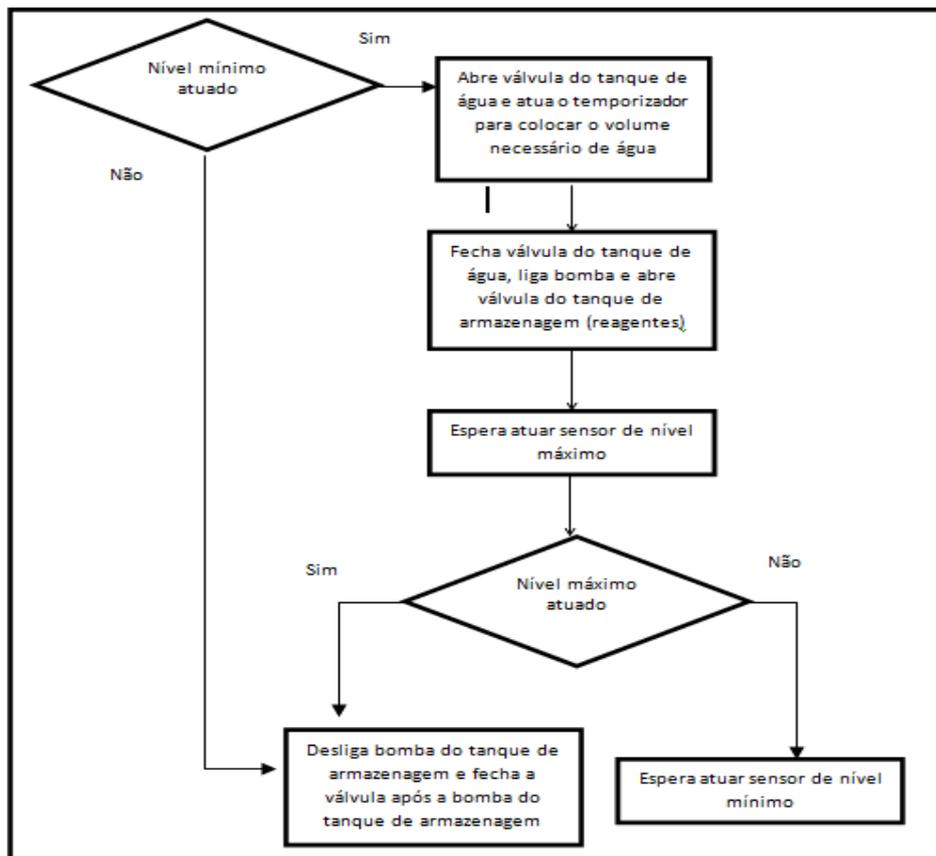


Fonte: elaborado pelo autor (2014)

A figura 42 mostra um exemplo de fluxograma lógico que poderia ser implementado para o preparo dos tanques de soluções do sistema automático de injeção de reagentes. Porém, sugere-se para pesquisas subseqüentes, a otimização do sistema lógico para o controle automático das variáveis. Pois ainda são desconhecidos os comportamentos das vazões e cargas geradas em relação às variáveis do processo (pH, Hidrazina , Ferro e condutividade) e as retroalimentações de águas desmineralizadas no circuito.

Ensaio eletroquímico não foram considerados no estudo em questão, deixa-se sugestões para futuros estudos acadêmicos no âmbito dos temas abordados.

Figura 42 – Fluxograma lógico para o preparo automático nos tanques de soluções



Fonte: elaborado pelo autor(2014)

BIBLIOGRAFIA

1. ALTAFINI, Carlos Roberto. Apostila sobre caldeiras. Disponível em: <<http://www.ebah.com.br/content/ABAAALrwAG/apostila-sobre-caldeiras>> 2002. Acesso em 24 ago de 2013.
2. ANEEL – Agência Nacional de Energia Elétrica. Atlas de Energia Elétrica do Brasil.
3. Brasília, 2008. Disponível em:< www.aneel.gov.br>. Acesso em 25 jul. 2013.
4. ASME - American Society of Mechanical Engineers. Disponível em: < <https://www.asme.org>> 2014 . Acesso em 23 jul de 2014.
5. BARRERA, Paulo. Biodigestores: energia, fertilidade e saneamento para a zona rural. São Paulo: Ícone, 1993.
6. BERNARDO, Luiz di; Bernardo, Angela di; Filho, Paulo Luiz Centrone. Ensaio de Tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água. Rima. São Carlos. 2002.
7. BIBLIOTECA ESPECTRAL DE MINERAIS E DE DEPÓSITOS BAUXÍTICOS BRASILEIROS. Disponível em: < https://www.ige.unicamp.br/espectrobauxita/depósitos_2.html. Acesso em 10 Agosto de 2014.
8. BUSHAN, B. e GUPTA, B.K. – “Tribology”, Krieger. Rio de Janeiro: Atlas, 1997.
9. CENTENO, Ayrton. Candiota 50 anos: carvão, energia e trabalho. Observatório Gráfico, Porto Alegre. 2011.
10. CENTRAIS ELÉTRICAS BRASILEIRAS, FUPAI/EFFICIENTIA. Eficiência Energética no Uso do Vapor. Rio de Janeiro: Eletrobrás, 2005.
11. COSTA, Antônio Fernando Branco; EPPRECH, Eugênio Kahn; CARPINETTI, Luiz Ribeiro Carpinetti. Controle estatístico de qualidade. 2 Ed. São Paulo: Atlas, 2008.
12. DA SILVA, Othon Luiz Pinheiro et al. Enriquecimento do Urânio no Brasil – Desenvolvimento da tecnologia por ultracentrifugação, 2006 – Disponível em : <http://ecen.com/eee54/eee54p/enriquec_uranio_brasil.htm> . Acesso em: 22 fevereiro de 2014, 15:20.
13. DANTAS, E. Geração de vapor e água de refrigeração. Falhas, Tratamento -Limpeza química (1989).
14. DEDAVID, B. A. GOMES, C. I. MACHADO. G. Microscopia Eletrônica de Varredura. Aplicações e preparação de amostras. Apostila do Centro de Microscopia e Análise do IDEIA- PUCRS . EDIPUCRS. Porto Alegre. 2007
15. FILHO, Davino Francisco dos Santos. Exemplar n 2732. ALMEIDA NEVES – EDITORES LTDA. Rio de Janeiro: ZC-00, 1976.
16. FONSECA, J. J. S. Metodologia da pesquisa científica. Apostila . Fortaleza: UEC . 2002.
17. GASNET. Disponível em: < <http://www.gasnet.com.br/>>. Acesso em: 20 set. 2013.
18. GE Betz. Boiler Water Treatment : Programa de treinamento para operadores de caldeiras. 2003.

19. GENHARDT, T. E. SILVEIRA, D. T. Métodos da Pesquisa. Planejamento e gestão para o Desenvolvimento rural da SAED/ UFRGS. Porto Alegre. Editora da UFRGS, 2009.
20. GIL, Antônio Carlos. Como elaborar projetos de pesquisa. 3. Ed. São Paulo: Atlas, 1991.159p.
21. Como elaborar projetos de pesquisa. 4 Ed. São Paulo: Atlas, 2009.
22. HAAK, M. S. Análise de materiais por espectroscopia no infravermelho dentro do sistema de gestão da qualidade conforme ABNT NBR ISO/IEC 17025. Disponível em: < <http://lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/28602/000>>. Acesso em: 20 set. 2014. Porto Alegre. 2010
23. JUNIOR, Ivo Chaves da Silva. Planejamento da operação de sistemas termoeletrônicos de geração. Disponível em: <http://www.ufjf.br/andre_marcato/files/2010/08/Prof-Ivo-Apresentação-2.pdf>. Acesso em 29 de março de 2014.
24. JUNIOR, Armando Albertazzi G. Jr.; SOUSA, André R. de. Fundamentos de Metrologia científica e industrial. Editora Manole. Ed 1. São Paulo. 2008.
25. LEONARD, E. Samuels. Optical Microscopy of Carbon Steels – Pg. 477 (ref.: R. Collonges, R. Sifferlen, and G. Chaudron , Rev. Mét, 1953, 50, 727)
26. LORA, Electro Eduardo Silva; NASCIMENTO, Marco Antônio Rosa do. Geração Termelétrica. Planejamento, projeto e operação. Ed. Interciência. Rio de Janeiro. 2004.
27. LÜDORF, S. M. A. Metodologia da Pesquisa do Projeto à Monografia: o passo a passo da construção do conhecimento. Rio de Janeiro: Shape, 2004.
28. MME – MINISTÉRIO DAS MINAS E ENERGIA. Portaria MME n 19 de 21/01/99.
29. MANUAL DE PROCEDIMENTOS DA DTCCO CGTEE, 2013.
30. MINAYO, M. C. S. O desafio do conhecimento. Pesquisa qualitativa em saúde. São Paulo: HUCITEC, 2007.
31. MONTGOMERY, D. C. Introdução ao controle estatístico da qualidade. 4. Ed., reimpresso Rio de Janeiro: LTC, 2009.
32. MOORE, D. S. A estatística básica e a sua prática. Rio de Janeiro. Ed. LTC, 2005
33. MOURA. J. P. de; FILHO, U. S. L. Prevenção de corrosão em caldeiras, 2011. Disponível em: < http://WWW.infobibos/Artigos/2011_2/caldeiras/index.htm> . Acesso em 24 de ago 2013.
34. NACE Standard RP0775, Preparation, Installation, Analysis and Interpretation of Corrosion Coupons in Oilfield Operations. April, 2005.
35. PAVIA. D L. et. Al. Introduction to Spetroscopy : Fundamentals and Applications. John Wiley & Sons, Ltd. 2004.
36. PETROBRÁS. Disponível em <http://www2.petrobras.com.br/portugues/index.asp>. Acessado em 06 de junho de 2014.
37. PORTARIA da ANP n 009 de 21 de janeiro de 2000 (PANP 009/2000).
38. RAMANATHAM. L. V. Corrosão e seu controle. Ed. Hemus. 2002
39. RAMOS, Albenides. CEP Para processos contínuos e em bateladas. São Paulo, Editora Edgard Blucher, 2000.

40. RIBEIRO, José L. D, Ten CATEN, Carla S. Controle Estatístico do Processo. Série Monográfica qualidade. Apostila do programa de pós-graduação em Engenharia de Produção – PPGEP- UFRGS, Porto Alegre, 2000.
41. RICHTER, C.A.; NETTO, J. M.A. Tratamento de água: tecnologia atualizada. 1ª Ed, São Paulo: Blucher, 1991.
42. SAMOHYL, R.W. Controle Estatístico de Qualidade. 1. Ed. São Paulo: Elsevier Campus, 2009.
43. SANTOS, E.C.; NASCIMENTO, M.A.R. - Method of Determination of Critical Components of Power Generation Systems , Proceedings of COBEM 2009, 20 th Internacional Congress of Mechanical Engeneering, Gramado – RS – Brasil. 2009.
44. TELLES. P. C. S. Tubulações Industriais. 9 ed. , Rio de Janeiro: LTC , 2008.
45. TROVATI, Joubert. Curso Online: Tratamento de água – geração de vapor. Disponível em: [http://www www.tratamentodeagua.com.br/curso](http://www.tratamentodeagua.com.br/curso). Acessado em 06 de Abril de 2014.
46. VICENZI, J., VILLANOVA, D., LIMA, L.M.D., TAKIMI, A.S., MARQUES, C.M., BERGMANN, C.P. – “Avaliação do desgaste erosivo à quente (~300°C) por cinzas de carvão mineral em revestimentos obtidos por aspersão térmica”. LACER, UFRGS (2002).

ANEXO

ANEXO A- folha de leitura do Sistema de amostragem



SISTEMA DE AMOSTRAGEM

D I A	H O R A	ATI 001 ENTRADA ATE				ATI 002 SAÍDA ATE				ATI 003 ECO				ATI 004 SEF					
		pH	SiO ₂ (ppb)	Condutividade (µS)	Ca ²⁺ Catião	Na (ppb)	pH	SiO ₂ (ppb)	Condutividade (µS)	Ca ²⁺ Catião	pH	SiO ₂ (ppb)	Mn (ppb)	Fe (ppb)	Condutividade (µS)	Ca ²⁺ Catião	Na (ppb)	pH	SiO ₂ (ppb)
	20:00																		
	21:00																		
	22:00																		
	23:00																		
	24:00																		
Média 24		***	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
	01:00																		
	02:00																		
	03:00																		
	04:00																		
	05:00																		
	06:00																		
	07:00																		
	08:00																		
	09:00																		
	10:00																		
	11:00																		
	12:00																		
	13:00																		
	14:00																		
	15:00																		
	16:00																		
	17:00																		
	18:00																		
	19:00																		
	20:00																		
	21:00																		
	22:00																		

