



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA
DE MATERIAIS**

**Estudos Eletroquímicos do aço AISI 403 em meios
salinos simulando a Corrosão em Palhetas de Turbinas a
Vapor**

Dissertação submetida à Universidade Federal de Santa Catarina para
obtenção do grau de mestre em Ciência e Engenharia de Materiais

DENISE SANTANA PACHECO

Florianópolis, junho de 2008.

Estudos Eletroquímicos do aço AISI 403 em meios salinos simulando a Corrosão em Palhetas de Turbinas a Vapor

DENISE SANTANA PACHECO

Esta dissertação foi julgada **aprovada** para obtenção do título de **Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais** em sua forma final pelo orientador e membros da banca examinadora.

Prof. Carlos Augusto de Oliveira, Dr. (Coordenador do Curso)

Prof. César Vítório Franco, Ph.D. (Orientador)

Banca Examinadora:

Prof. César Vítório Franco, Ph.D. (Orientador)

Prof^a. Isolda Costa, Dr^a.

Prof. Pedro Amedeu Nannetti Bernardini, Dr.

Prof^a. Ângela Beatriz Coelho Arnt, Dr^a.

Prof. Carlos Enrique Niño Bohórquez, Dr. (suplente)

**A meus pais,
Ivo e Valentina.**

AGRADECIMENTOS

- A toda a minha família, principalmente aos meus pais, Ivo e Valentina, que me deram a oportunidade de estudar e aos meus irmãos, Fernando e Paulo, por estarem sempre presentes na minha vida prestando apoio, carinho e incentivo.

- Ao prof. César Vitório Franco, pela grande oportunidade de trabalho, pelos importantes ensinamentos e contribuições, pela confiança e amizade.

- A toda a equipe da Usina Termoelétrica Jorge Lacerda – Tractebel Energia S.A., em especial ao eng. Luiz Augusto, Vilmar e Rita, pelo apoio técnico, pelas valiosas sugestões e contribuições.

- Aos colegas do Laboratório de Síntese Inorgânica e Corrosão e Eletroquímica (LSE-LSI), Rosi, Karen, Anelise, Joanna, Marcelo Medeiros, Eric, Rodrigo, Gabriela, Danilo, Raphael e Walter, pela amizade, pelos momentos de descontração e apoio constante.

- Aos eng. Ivan Hubert e Giovani Lopes pela concessão de materiais.

- Ao eng. Luiz Reddin pelo auxílio na confecção das amostras.

- Aos professores do Curso de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, que foram importantes no meu desenvolvimento intelectual.

- Aos amigos Tatiana Leitzke e Jean Senise, por tornarem os momentos de estudo mais agradáveis, com os quais eu aprendi muito sobre soldagem e metalurgia física e pelos quais eu tenho profunda admiração.

- Ao eng. Robson Marquardt pelo apoio na última fase do trabalho, pelo carinho e paciência.

- Aos meus amigos Alexandre, Ana Paula, Cristine, Ludmila, Rachel, Thaís, Vivian, que tornaram a minha vivência em Florianópolis mais agradável.

- Ao CNPq, pela concessão da bolsa de estudos.

- À Tractebel Energia S.A. e ANEEL, pelo apoio financeiro e por tornar possível o desenvolvimento e conclusão deste trabalho.

ÍNDICE

LISTA DE ABREVIATURAS.....	vii
ÍNDICE DE FIGURAS	viii
ÍNDICE DE TABELAS	xi
RESUMO.....	xii
ABSTRACT.....	xiii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Relevância do Tema da Dissertação	1
2. REVISÃO DA LITERATURA	2
2.1. Turbinas a Vapor	2
2.1.1. Componentes do ciclo a vapor e seu funcionamento	2
2.2. Controle Químico da Qualidade da Água	5
2.2.1. Processos de Tratamento.....	5
2.3. Mecanismos de Concentração de Impurezas no Vapor.....	9
2.4. Corrosão em Turbinas a Vapor	12
2.4.1. Formas de corrosão.....	13
2.5. ELETROQUÍMICA	17
2.5.1. Potencial Eletroquímico	17
2.5.2. Eletrodos de Pseudo-Referência	19
2.5.3. Técnicas Eletroquímicas.....	20
2.6. Eletrodos Rotativos	31
2.6.1. Teoria de Difusão e a lei de Fick	33
3. DESCRIÇÃO DO PROBLEMA	35
3.1. Sobre o Complexo Termoelétrico Jorge Lacerda – CTJL.....	35
3.2. Fatos Relevantes Sobre Falha Ocorrida no Sistema em 2002	35
4. OBJETIVOS	38
4.1. Objetivo Geral	38
4.2. Objetivos Específicos	38

5. METODOLOGIA	39
5.1. Análises do Vapor e Condensado da Turbina de Baixa Pressão	39
5.1.1. Coleta e análise das amostras	39
5.1.2. Planejamento de coletas de condensado e vapor	40
5.1.3. Análises químicas de condensado e vapor	41
5.2. Análises dos Filtros Coletores de Depósitos	41
5.2.1. Análises químicas e microscópicas dos filtros coletores de depósitos.	42
5.3. Estudos Eletroquímicos	43
5.3.1. Técnica do Menisco	45
5.3.2. Parâmetros utilizados nos Estudos Eletroquímicos	47
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	48
6.1. Análises de Sódio das Amostras de Vapor e Condensado por CI e ICP - MS	48
6.2. Análises MEV/EDX, ICP e pH das Amostras dos Filtros Coletores... 55	
6.2.1. MEV/ EDX.....	55
6.2.2 Análise por ICPMS	58
6.2.3. Análise do pH	59
6.3. Estudos Eletroquímicos	59
6.3.1. Estudos preliminares	59
6.3.2. Estudos Eletroquímicos de Tafel	62
6.3.3. Polarização Potenciodinâmica.....	65
6.3.4. Análises por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	68
7. CONCLUSÕES	71
ANEXOS	78

LISTA DE ABREVIATURAS

AISI = American Iron and Steel Institute
ANEEL = Agência Nacional de Energia Elétrica
AP = alta pressão
ASTM - American Society for Testing and Materials Standards
BP = baixa pressão
CI = Cromatografia Iônica
COT = Compostos Orgânicos Totais
CST = Corrosão Sob Tensão
CTJL = Complexo Termoelétrico Jorge Lacerda
EIE – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
HP = high pressure
ICP-MS = Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado
IP = intermediate pressure
LABMAT = Laboratório Interdisciplinar de Materiais
LEC = Laboratório de Eletroquímica e Corrosão
LIMA = Laboratório Integrado de Meio Ambiente
LP = low pressure
MEV = Microscopia Eletrônica de Varredura
MP = média pressão
MW = megawatt
NACE = National Association of Corrosion Engineers
ppb = parte por bilhão

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema do ciclo de vapor de uma unidade de geração de energia elétrica.	3
Figura 2 – Esquema das etapas de pré-tratamento da água utilizada no sistema de geração de vapor. (FONTE: Tractebel Energia)	6
Figura 3 - Processo de desmineralização da água. (FONTE: Tractebel Energia)	7
Figura 4 - Troca catiônica. (FONTE: Tractebel Energia)	8
Figura 5 - Troca aniônica. (FONTE: Tractebel Energia)	8
Figura 6 – Diagrama de Mollier para um ciclo de vapor com regiões de concentração de impurezas e corrosão.	10
Figura 7 – Corte transversal da turbina de baixa pressão e os locais onde ocorrem os processos físico-químicos.....	11
Figura 8 - Célula eletroquímica ilustrando as reações de corrosão.	13
Figura 9 – Substituição de íons protetores por íons agressivos.	14
Figura 10 – Ilustração de uma camada em estado de equilíbrio dinâmico. 17	
Figura 11 - Representação esquemática da formação da dupla camada elétrica.....	18
Figura 12 - Curva de polarização potenciodinâmica.....	22
Figura 13 – Gráfico de Tafel.	23
Figura 14 - Curva de Lissajous.	28
Figura 15 - Diagrama de Nyquist.	29
Figura 16 – Circuito equivalente simples com uma constante de tempo. ..	29
Figura 17 - Diagrama de Bode.	30
Figura 18 – Esquema representando um eletrodo de trabalho. (1) eletrodo de trabalho; (2) haste de <i>teflon</i> ; (3) eixo do eletrodo e (4) fluxo do eletrólito produzido pela rotação do eletrodo.	31
Figura 19 – Estágio onde ocorreu fratura e trincamento de palhetas, salientando os detalhes da palheta fraturada no círculo vermelho.	36

Figura 20 - Rede de amostragem do condensado.	40
Figura 21 – Instalação dos filtros coletores de depósitos.	43
Figura 22 - Local de instalação dos filtros.....	43
Figura 23 – Foto ilustrativa da célula eletroquímica e do eletrodo rotativo (Pine Instruments Company – modelo ASR) utilizada nos testes.	44
Figura 24 – Foto ilustrativa do corpo de prova de AISI 403 e eixo suporte confeccionado em aço SAE 1045.	45
Figura 25 – Foto ilustrativa do corpo de prova de AISI 403 montado no eixo suporte rotativo para posterior encaixe no modelo (Pine Instruments Company – modelo ASR).....	45
Figura 26 – Esquema da preparação do corpo de prova, utilizando o método do menisco.	46
Figura 27 - Vista lateral dos filtros de aço inox 316L após o final do teste. Respectivamente filtro grande e pequeno, com a formação da camada óxida.	57
Figura 28 - Imagem de MEV e resultado da EDX da amostra AM1_01 obtida do topo do filtro pequeno (ampliação de 200x).....	57
Figura 29 - Imagem de MEV e resultado da EDX da amostra AM2_03 obtida do topo do filtro pequeno (ampliação de 200x).....	57
Figura 30 - Imagem de MEV e resultado da EDX da amostra AM2_03 obtida do topo do filtro grande (ampliação de 200x).....	58
Figura 31 - Imagem de MEV e resultado da EDX da amostra AM1_01 obtida do topo do filtro grande (ampliação de 200x).....	58
Figura 32 - Tafel de uma solução de 25% de NaCl com eletrodo esmaltado em rotação de 1500 rpm.	63
Figura 33 - Tafel de uma solução a 40% de NaOH com eletrodo em rotação de 1500 rpm.	63
Figura 34 - Gráfico de Tafel de uma solução de 25% de NaCl com eletrodo sem rotação.	64
Figura 35 - Gráfico de Tafel de uma solução de 40% de NaOH com eletrodo sem rotação.	65

Figura 36 – Gráficos sobrepostos do ensaio potenciodinâmico em NaOH 40% (preto) e NaCl 25% (azul).	66
Figura 37 – Corpo de prova (AISI 403) após teste potenciodinâmico em solução de NaCl 25%, (a) aumento de 50 x (b) aumento de 1000x.	66
Figura 38 – Corpo de prova (AISI 403) após teste potenciodinâmico em solução de NaOH 40%. (a) aumento de 50 x (b) aumento de 100x.	67
Figura 39- Gráfico Nyquist de impedância de uma solução de NaCl 25% com eletrodo de trabalho rotativo em repouso, em azul e o eletrodo rotativo a 1500 rpm em rosa.	68
Figura 40 - Gráfico Bode – ângulo de fase e módulo de Z imaginário de uma solução de NaCl 25% com eletrodo de trabalho sem rotação, em azul e o eletrodo rotativo (1500 rpm), em rosa.	69
Figura 41 - Gráfico Nyquist de impedância de uma solução de 40% de NaOH com eletrodo de trabalho sem rotação, em azul e o eletrodo rotativo (1500 rpm), em rosa).	69
Figura 42 - Gráfico Bode - ângulo de fase e módulo de Z imaginário de uma solução de NaOH 40% com eletrodo de trabalho sem rotação, em azul e o eletrodo em rotativo (1500 rpm), em rosa.....	70
Gráfico ilustrando o comportamento da operação da polidora e concentração de sódio obtida pelo analisador <i>on-line</i> no período de 21/12/05 até 31/01/06.	78
Gráfico ilustrando o comportamento da operação da polidora e concentração de sódio obtida pelo analisador <i>online</i> no período de 01/02/06 até 28/02/06.	79
Gráfico com dados do comportamento da operação da polidora e concentração de sódio obtida pelo analisador <i>online</i> no período de 28/02/06 até 30/03/06.	80

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I – Composições químicas dos aços AISI 410 e 403.	3
Tabela II – Resistência relativa à corrosão de materiais	24
Tabela III – Parâmetros utilizados nos estudos eletroquímicos.....	47
Tabela IV – Resultados obtidos pela técnica de ICP-MS.....	48
Tabela V – Resultados obtidos pela técnica de Cl.....	49
Tabela VI - Dados registrados durante as coletas de amostras.	50
Tabela VII - Dados coletados após término do teste.	55
Tabela VIII - Resultados da análise elementar por EDX das amostras de filtros coletores.	56
Tabela IX - Resultados da análise por ICPMS dos filtros coletores.	58
Tabela X - Teste com corpo de prova rotativo, esmaltado e não-esmaltado, mergulhado em meio NaCl 25% e NaOH 40%.....	60
Tabela XI - Teste com corpo de prova sem rotação, esmaltado e não- esmaltado, mergulhado em meio NaCl 25% e NaOH 40%.....	60
Tabela XII - Teste com corpo de prova rotativo, esmaltado e não-esmaltado, formando menisco em meio NaCl 25% e NaOH 40%.	61
Tabela XIII - Teste com corpo de prova sem rotação, esmaltado e não- esmaltado, formando menisco em meio NaCl 25% e NaOH 40%.	61
Tabela XIV – Estudos Eletroquímicos de Tafel em eletrodo esmaltado rotativo.	63
Tabela XV – Estudos eletroquímicas de Tafel em eletrodo esmaltado sem rotação.	64
Tabela XVI – Estudos Eletroquímicos de polarização potenciodinâmica em eletrodo esmaltado rotativo.	67

RESUMO

Durante os sucessivos ciclos de uma turbina a vapor, se concentram na superfície das palhetas e rotores, impurezas como, por exemplo, os íons sódio, sulfato, fosfato, cálcio e cloreto. Em vista da ação deletéria que esses íons causam sobre o sistema, o controle da qualidade da água deve ser minucioso, pois mesmo a presença de impurezas em níveis de ppb, quando associadas aos concentradores de tensões, provoca trincas que podem se propagar e levar à fratura do material, por meio do processo de corrosão-fadiga. As falhas dos componentes da turbina geram prejuízos e aumento nos custos de manutenção, além da perda da confiabilidade do equipamento. Neste estudo foram coletadas amostras de vapor no ponto de entrada na turbina de baixa pressão de uma usina termoelétrica e do condensado polido, em períodos de operação normal e partida da máquina. As amostras foram analisadas por meio de cromatografia iônica, com sensibilidade em níveis de ppb, possibilitando verificar a qualidade da água. Além disso, foram instalados filtros coletores de depósitos de impurezas do vapor, que posteriormente foram analisados por MEV/EDX, fornecendo mais subsídios para correlacionar os resultados das análises, possibilitando o monitoramento da qualidade da água e dos processos corrosivos no ciclo de vapor. Estudos com eletrodos rotativos de AISI 403 formando menisco em meios de alta concentração salina, com e sem proteção de esmalte, foram realizados visando obter condições semelhantes à do condensado nas palhetas (NaCl 25%). Estes estudos foram feitos com auxílio das técnicas de Polarização Eletroquímica, Tafel e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica e mostraram que em eletrodos mergulhados e com formação de menisco, a utilização do esmalte nas amostras de AISI 403 foi eficiente na delimitação da área estudada, apresentando menor taxa de corrosão em relação às amostras não esmaltadas, apenas em alguns casos. Da mesma forma, o estudo com eletrodos rotativos, nem sempre apresentou a maior taxa de corrosão. No entanto, a técnica de Polarização Potenciodinâmica demonstrou a agressividade da solução de NaCl 25% ao aço AISI 403.

Palavras-chave: corrosão, palhetas de turbinas a vapor, usina de geração de energia, eletroquímica.

ABSTRACT

During several steam cycle on a steam turbine, the moisture droplet nucleation cause strong effect due to concentration of steam impurities like sodium, sulphate, phosphate, calcium and chloride. This fact demands a chemical control of the condensation processes as well a rigorous water treatment at a ppb level. Subsequent corrosion effects are the main cause of the presence of impurities which associate with stress causes stress crack corrosion and fatigue corrosion. This paper will give a critical assessment of a systematic water analysis to investigate the composition of the condensate in steam turbines. In this sense, steam samples were collected at steam turbine of Power Plant Jorge Lacerda at south of Santa Catarina state on the inlet point of low pressure turbine and from the polishing condensate, at periods of normal operation and start up. The samples were analyzed by ionic chromatography, at a ppb level. Additionally, it was installed steam deposit collector filters that were further analyzed using SEM/ EDX. All data's were correlated given new insight to better asses the corrosion on the blades on the steam cycle. Studies with electrodes rotating AISI 403 of forming a meniscus means high concentration of salt were used aiming to achieve similar conditions in the reeds of condensate (NaCl 25). These studies were done using the techniques of Polarization Electrochemistry, Tafel and Electrochemistry Impedance Spectroscopy and showed that plunged into electrodes and the formation of meniscus, the use of enamel in samples of AISI 403 was efficient in the demarcation of the area studied, showing lower rate of corrosion for samples not enamel, only in some cases. Similarly, the rotating electrodes study, not always showed the highest rate of corrosion. However, the technique of Potentiodynamic Polarization demonstrated the aggressiveness of NaCl 25% environment of the steel AISI 403.

Keywords: corrosion, steam turbine blades, power plants, electrochemistry.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Relevância do Tema da Dissertação

Estima-se que bilhões de toneladas de vapor podem passar ao longo da vida útil de uma turbina. Mesmo os níveis rigorosamente baixos das impurezas no vapor podem, eventualmente, causar sérios danos na forma de corrosão por erosão devido às partículas sólidas ou por processos de corrosão sob tensão, no qual compostos químicos deletérios e tensões atuam conjuntamente de forma perigosa culminando com eventos derradeiros e catastróficos. Mais de 15% da perda da capacidade de geração de energia elétrica pode ser causada pela erosão e acúmulo de depósitos de corrosão nas palhetas de turbinas a vapor. ¹

Processos corrosivos e erosivos conduzem ao aumento dos custos de manutenção, podendo inclusive levar à interrupção de produção, causando prejuízos por lucro cessante, além de reduzir a confiabilidade e disponibilidade da planta. As perdas por lucro cessante por parada de uma unidade geradora de energia elétrica podem ser até muitas vezes maior do que os custos em reparos, além de causar sérios transtornos para a sociedade como um todo. ^{2,3}

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Turbinas a Vapor

Há muitos anos tem-se estabelecido que grande parte dos problemas de operação das turbinas a vapor, por exemplo, corrosão-erosão, pites, trincas, acúmulo de depósitos e perdas de eficiência, estão relacionados às impurezas no vapor. Em consequência, estudos sobre a química da água e do vapor têm sido conduzidos por muitas décadas e mostram que impurezas tais como cloreto, sódio, fosfato, sulfato, cálcio, dióxido de carbono e oxigênio podem estar presentes na composição do condensado e se depositam na superfície de discos, rotores e palhetas da turbina⁴. O acúmulo desses depósitos traz consequências indesejáveis para as unidades de geração de energia.

2.1.1. Componentes do ciclo a vapor e seu funcionamento

Os aços inoxidáveis martensíticos são empregados na confecção de algumas peças que compõem o sistema a vapor, entre eles estão as classes 410 e 403. Apresentam um teor de cromo que varia de aproximadamente 11,5 a 18%, onde o limite inferior (Cr 11.5%) pode prejudicar a resistência à corrosão⁵.

A classe 410 contém aproximadamente 12% de cromo, sendo utilizada em bombas hidráulicas, parafusos e peças variadas que requerem resistência à corrosão e resistência mecânica moderada até 540°C. Essa classe possui uma composição química que representa a base de onde derivam os outros aços da família dos martensíticos.

A classe 403 apresenta uma quantidade de silício inferior à classe 410, sendo que esse elemento auxilia no aumento da resistência à oxidação em altas temperaturas. A classe 403 é usada extensivamente em palhetas de turbinas a vapor e a gás e peças altamente tensionadas, que operam em temperaturas até 480°C^{5, 6, 7}.

A Tabela 1 mostra as composições químicas nominais desses aços.

Tabela I – Composições químicas dos aços AISI 410 e 403. ⁵

Classes	Composição (% em peso)					
	C	Mn	Si	Cr	P	S
410	0,15	1,00	1,00	11,5-13,5	0,04	0,03
403	0,15	1,00	0,50	11,5-13,0	0,04	0,03

Nos aços martensíticos, a passivação causada pelo filme de óxido de cromo na superfície do metal, só é obtida completamente com teores de cromo maiores ou iguais a 12%. O filme óxido deve ser contínuo, não poroso, insolúvel e auto-regenerável se quebrado na presença do oxigênio. Os filmes passivos existem sob determinadas condições ambientais.

Quando o meio é favorável, os aços inoxidáveis apresentam taxas de corrosão extremamente baixas. Se o meio é desfavorável, como em ambientes alcalinos e de cloretos, o filme passivo pode ser destruído sob condições que não permitem a restauração da película passiva, então o aço inoxidável sofrerá corrosão^{7, 8}.

Considerando todo o sistema a vapor, os principais componentes do ciclo são os seguintes: caldeira, turbinas e condensador. A Figura 1 ilustra o ciclo de vapor de uma unidade geradora de energia elétrica.

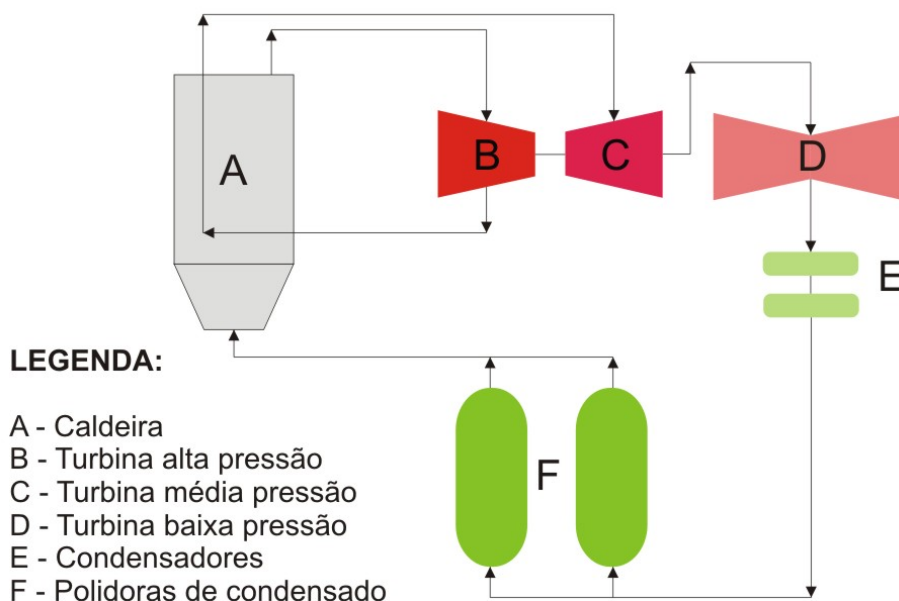


Figura 1 - Esquema do ciclo de vapor de uma unidade de geração de energia elétrica.

O fluido de trabalho utilizado no sistema é a água, sendo esta aquecida na caldeira (A), utilizando o carvão como combustível. A água é aquecida até se tornar vapor superaquecido. O vapor passa primeiramente pela turbina de alta pressão (B), onde irá expandir-se e gerar energia. O vapor resultante da turbina de alta pressão volta para a caldeira e é reaquecido até ficar superaquecido novamente, após esse processo, o vapor entra na turbina de média pressão (C), onde irá expandir-se novamente, gerar energia elétrica e nas condições em que sai da turbina de média pressão, passa então para a turbina de baixa pressão (D), também gerando energia. O vapor úmido resultante da expansão do vapor nas turbinas segue para o condensador (E), passando posteriormente pelas polidoras de condensado (F).

Este é um ciclo fechado. Porém, há perdas de água por evaporação. Essas perdas são compensadas pela água de reposição que, antes de entrar no sistema, passa por tratamentos que são importantes para manter o ciclo livre de impurezas e manter os componentes protegidos dos processos corrosivos.

Dois dos tipos de sistemas vapor-água mais usuais são: sistema *drum* e sistema *once-through* (para um único uso).

A diferença entre esses dois sistemas é que o primeiro opera a pressões subcríticas, ou seja, abaixo de 220 bar e possui um tambor com líquido e vapor saturado na caldeira. O vapor seco passa para o superaquecedor, onde a temperatura é elevada até o nível desejado. Uma das características desse sistema é que o estágio da separação do vapor e água no tambor permite uma flexibilidade maior em termos de aditivos que podem ser usados para o tratamento de água e a separação das impurezas. Estes compostos podem ser dispersos e removidos pela purga.⁴

O segundo sistema, *once-through*, opera por conversão direta líquido-vapor, acima da pressão crítica. Consiste em uma tubulação por onde a água é bombeada e recebe o calor transferido. A vantagem deste sistema, que trabalha a temperaturas e pressões mais elevadas numa unidade supercrítica, é que a eficiência térmica da geração de energia é maior quando comparada com as unidades que trabalham em condições subcríticas. Uma característica desse sistema é o cuidado com a qualidade do condensado, uma vez que no momento em que a água é convertida completamente em vapor, as impurezas podem se depositar na caldeira, no superaquecedor, ou

na turbina. Mesmo que o tratamento da água utilizada no sistema seja minucioso, o condensador representa sempre uma fonte possível de contaminação. Sendo assim, o polimento - nome pelo qual é chamado o tratamento do condensado nos tanques de resinas iônicas, passando pelo processo de desmineralização - 100% do condensado é necessário em sistemas com caldeira do tipo *once-through*.⁴

2.2. Controle Químico da Qualidade da Água

Independentemente de fatores externos como, por exemplo, os decorrentes de contaminações, as águas são naturalmente corrosivas. Um número de fatores químicos, eletroquímicos e físicos, determina a extensão dos problemas associados à corrosão em meio aquoso: composição da água, pH, gases, matéria orgânica, sais dissolvidos e suspensos e organismos microbiológicos³.

Quantidades relativamente pequenas de impurezas no vapor podem formar soluções aquosas contaminadas, potencialmente corrosivas aos materiais da turbina. Quando o condensado formado encontra as superfícies aquecidas, este irá reevaporar e os sais presentes, por exemplo, cloreto de sódio e hidróxido de sódio, permanecem na superfície metálica. Com os sucessivos ciclos, os depósitos se acumulam e no decorrer destes ciclos, os depósitos de impurezas tendem a absorver água e formar soluções altamente agressivas ao material metálico.¹

Diante deste fato, é necessário um controle rigoroso da qualidade da água que é utilizada no sistema, de forma a minimizar as conseqüências negativas provocadas pelos agentes corrosivos.

2.2.1. Processos de Tratamento

Os processos de tratamento da água são divididos em duas etapas: a primeira é chamada de pré-tratamento, que envolve a clarificação, e a segunda etapa é a desmineralização.

2.2.1.1. Pré-tratamento

As etapas de pré-tratamento da água utilizada num sistema de geração de vapor seguem o fluxograma apresentado na Figura 2.

A clarificação é um tipo de tratamento físico-químico, no qual produtos químicos (floculantes e coagulantes) são adicionados à água para reduzirem os sólidos em suspensão e diminuir a turbidez da mesma.

As etapas da clarificação são as seguintes:

Coagulação: adição de sais inorgânicos para neutralizar a carga das partículas que causam a turbidez da água, formando precipitados insolúveis. Sulfato de alumínio e policloreto de alumínio.

Decantação: na decantação, os flocos formados anteriormente separam-se da água, sedimentando-se no fundo dos tanques.

Filtração: nesta fase, a água passa por várias camadas filtrantes, onde ocorre a retenção dos flocos menores que não ficaram na decantação. Todas as partículas de impurezas são removidas, deixando a água límpida. ^{3,9}

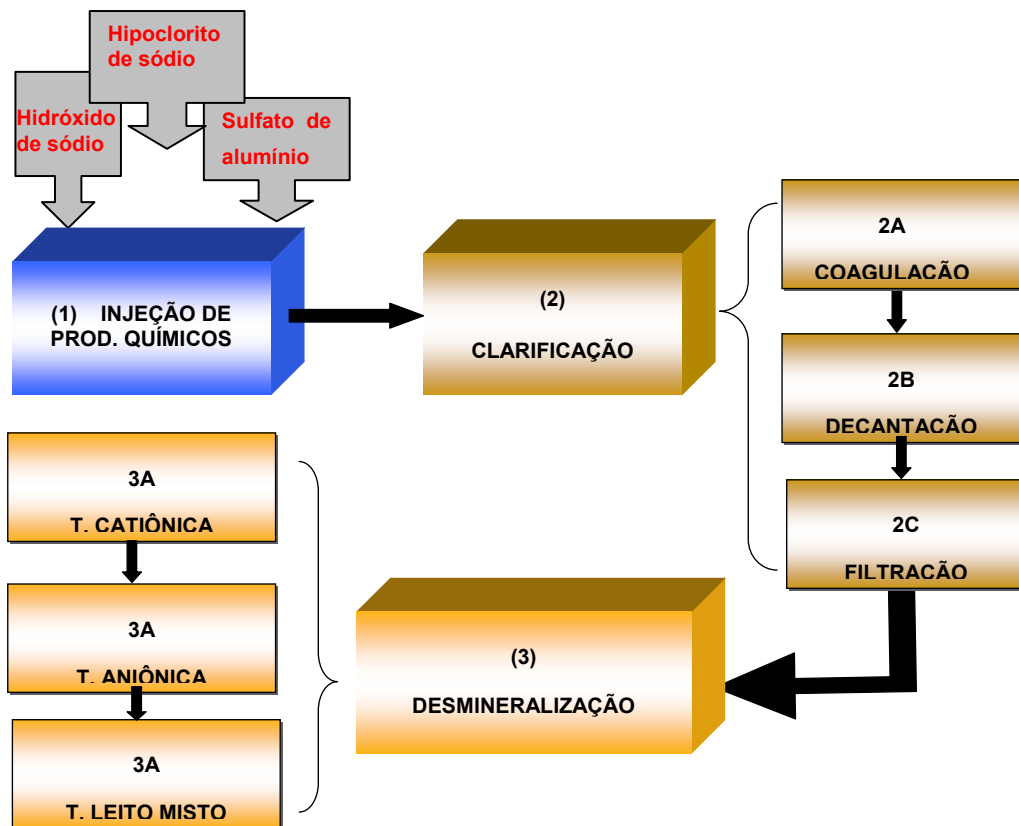


Figura 2 – Esquema das etapas de pré-tratamento da água utilizada no sistema de geração de vapor. (FONTE: Tractebel Energia)

Após a etapa de pré-tratamento, a água então passa para a etapa de desmineralização.

2.2.1.2. Desmineralização

A desmineralização da água pré-tratada, ou água industrial, é um processo de remoção praticamente total dos íons presentes através da utilização de resinas catiônicas e aniônicas, podendo ser efetuados através de passagem por vasos de troca iônica, como mostrado na Figura 3. No processo de desmineralização da água industrial, esta passa por trocadores catiônico, aniônico e leito misto. ⁹

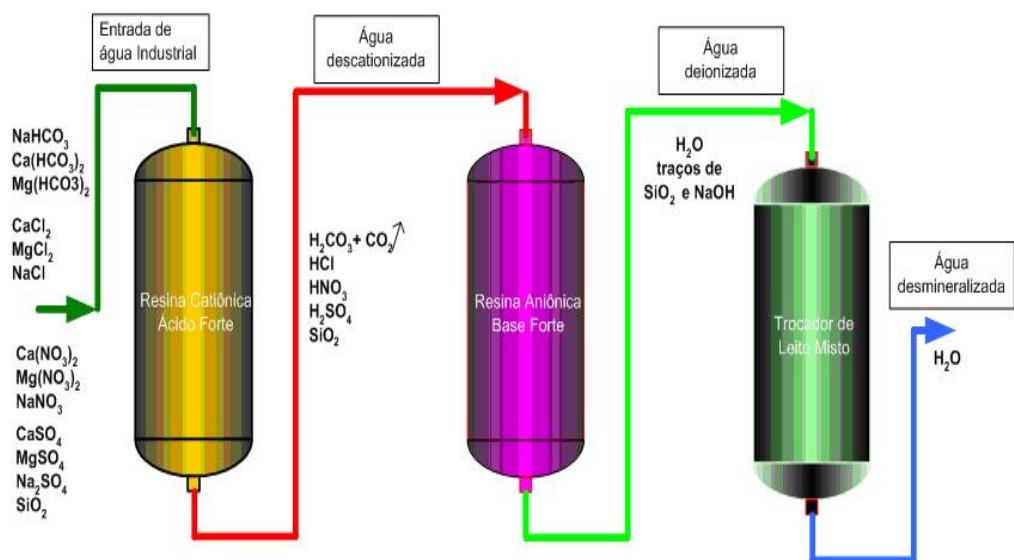


Figura 3 - Processo de desmineralização da água. (FONTE: Tractebel Energia)

Durante a troca catiônica, íons catiônicos (Na^+ , Mg^{2+} , Ca^+ , entre outros) são atraídos pela resina H^+ , como ilustrado na Figura 4.

A reação (1) exemplifica uma reação catiônica:



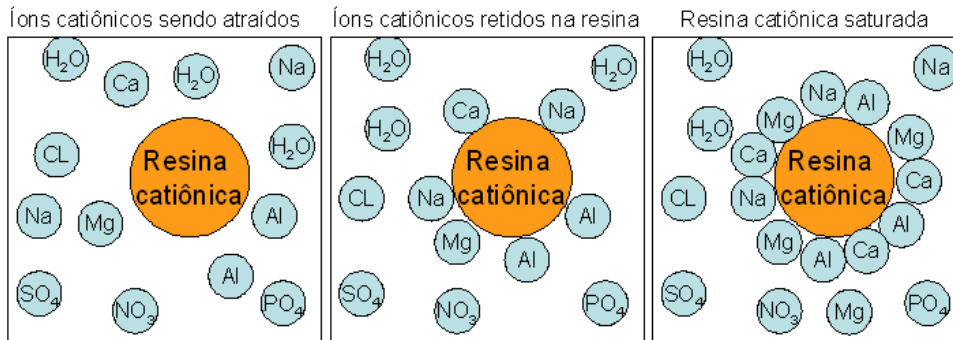


Figura 4 - Troca catiônica. (FONTE: Tractebel Energia)

Já na troca aniônica, os íons aniônicos (Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻ e outros) são atraídos pela resina OH⁻, como ilustrado na Figura 5.

A reação (2) exemplifica uma reação aniônica:

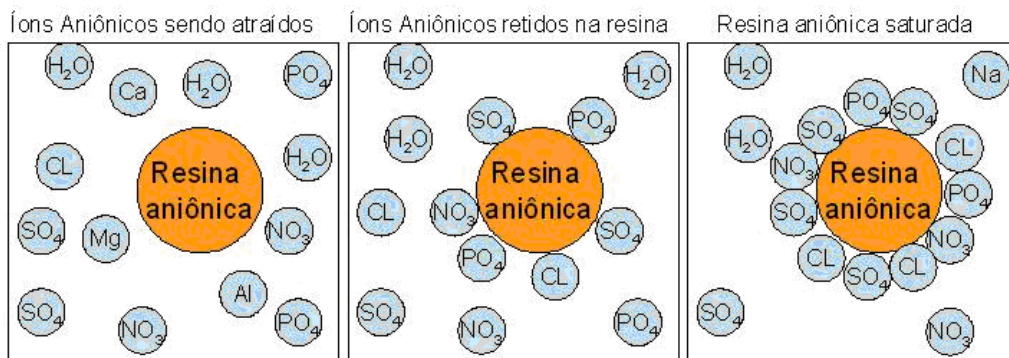


Figura 5 - Troca aniônica. (FONTE: Tractebel Energia)

O trocador de leito misto possui as resinas catiônicas e aniônicas misturadas e auxilia na remoção de íons que não tenham sido retidos pelos dois outros polidores.

2.2.1.3. Polimento do condensado

O processo de polimento do condensado, assim como a desmineralização da água industrial, consiste na retirada de íons presentes no fluido, através de resinas. A localização das polidoras de condensado no sistema pode ser visualizada na Figura 1, indicadas pela letra (F). Esse

processo garante a qualidade do condensado e preserva, dessa forma, os componentes da turbina, resultando nos seguintes benefícios:

- Melhoria da confiabilidade e disponibilidade da unidade;
- Redução da manutenção da turbina relacionada à pureza do vapor;
- Partida da máquina mais rápida e economia do combustível;
- Melhoria da eficiência da turbina;
- Operação continuada da unidade nos períodos de grande demanda;
- Parada programada controlada; e
- Redução dos custos com manutenção. ¹⁰

2.3. Mecanismos de Concentração de Impurezas no Vapor

Conforme apresentado anteriormente no texto (item 2.2.), o controle do tratamento da água e condensado em um sistema a vapor evita a concentração de impurezas que se depositam na turbina, e que são responsáveis por uma série de danos ao sistema.

São atribuídos alguns mecanismos responsáveis pela concentração dos depósitos, entre eles:

- Condensação do vapor e deposição de partículas salinas e gotículas ácidas, formando soluções aquosas concentradas em níveis de ppb ($\mu\text{g/l}$);
- Evaporação da umidade (filmes líquidos) em superfícies abaixo da temperatura de saturação e retenção de resíduos salinos;
- Depósito de óxidos de metais formados em outra parte do ciclo do vapor e
- Adsorção de gases e dissolução de impurezas em vapores superaquecidos e úmidos em superfície oxidada. ^{2, 11}

Os elementos químicos reativos (sais, ácidos, hidróxidos) causam várias formas de corrosão e, além disso, interagem com as impurezas sólidas e óxidos esfoliantes, causando erosão no material. ^{11, 12}

O diagrama de Mollier (Figura 6), através da linha de expansão de vapor, ilustra as regiões onde as impurezas se concentram e promovem a corrosão. Seguindo a linha de expansão do vapor pelo Diagrama de Mollier (Figura 6), é possível perceber que entre as turbinas de alta, média e baixa pressão, esta última apresenta as maiores consequências devido à concentração dos agentes corrosivos no vapor. Isso se deve ao fato de que na turbina de baixa pressão, o vapor supersaturado inicia a formação das

primeiras gotículas de condensado na região de transição de vapor seco/úmido, formando com as impurezas, uma solução extremamente agressiva ao material da turbina.

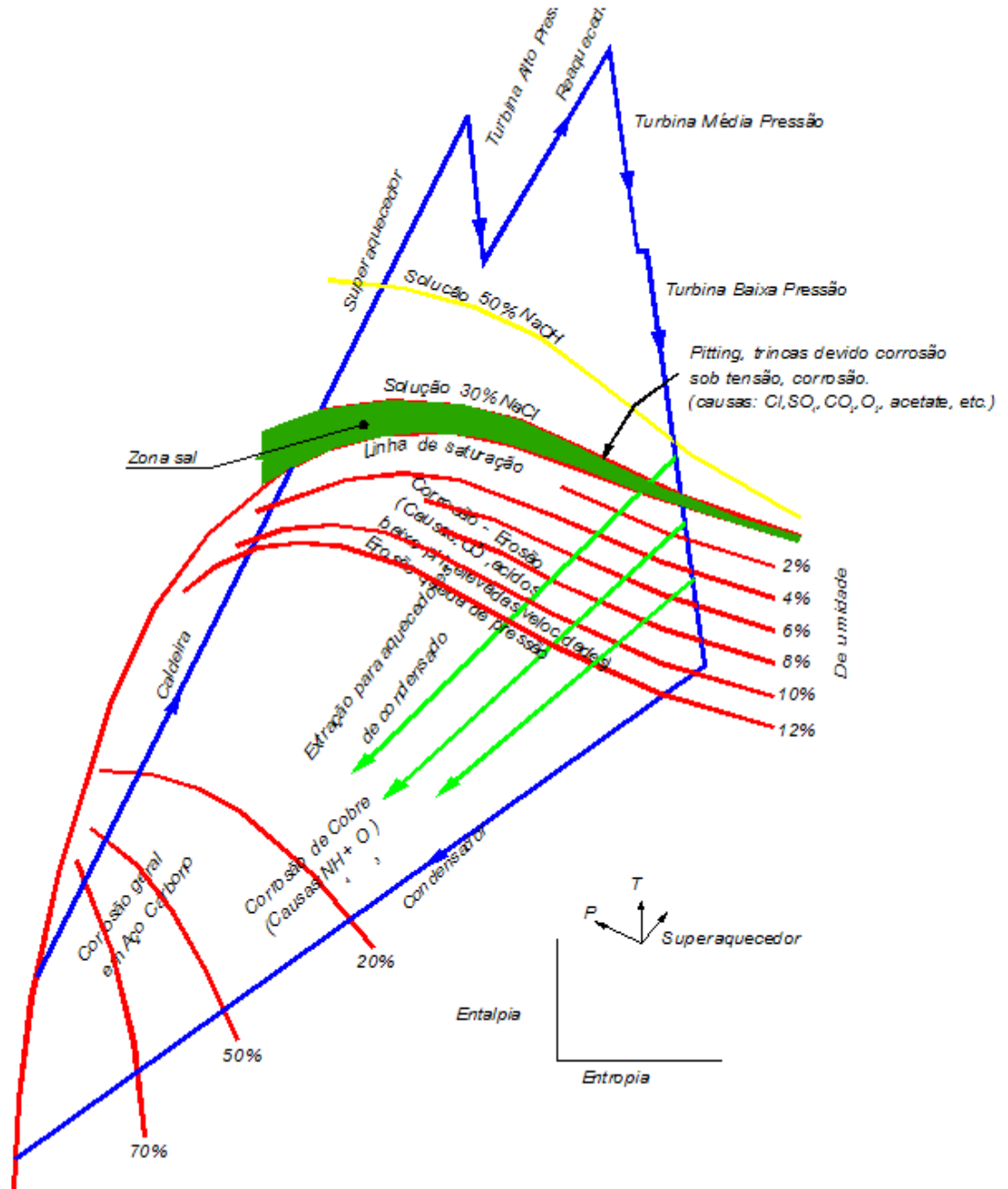


Figura 6 – Diagrama de Mollier para um ciclo de vapor com regiões de concentração de impurezas e corrosão. ²

Jonas² propõe o mecanismo físico-químico que ocorre em turbinas de baixa pressão, mostrado na Figura 7. Na região de vapor superaquecido, impurezas dissolvidas no vapor podem precipitar e se depositar, pois sua

solubilidade no vapor diminui à medida que o vapor expande. Nas zonas salinas, sais e ácidos podem apresentar as maiores concentrações corrosivas na solução. O hidróxido de sódio é estável termodinamicamente como uma solução concentrada em qualquer lugar na região de vapor superaquecido. Na região de vapor úmido, há impurezas distribuídas entre o vapor e a umidade que, a pH baixo e alta velocidade, causam corrosão-erosão. Algumas superfícies que são cercadas por vapor úmido podem ser aquecidas por transferência de calor na estagnação do fluxo, resultando numa evaporação da umidade e na concentração de impurezas na superfície.^{2, 11}

Semenov e colaboradores¹³ realizaram através de dois métodos diferentes - análise condutimétrica e com sensores elétricos – a medida da condutividade dos filmes líquidos formados em locais da turbina, para verificar a concentração de impurezas. Os resultados mostraram que o vapor contém partículas líquidas, com uma concentração elevada (próximo de 30%) dos sais perto da linha de saturação. O aumento da condutividade demonstrou claramente a concentração das impurezas próximo da linha de saturação. A condutividade da solução líquida nas superfícies do metal da turbina, quando cercados pelo fluxo do vapor úmido, tem um impacto considerável na intensidade dos processos eletroquímicos da corrosão.¹³

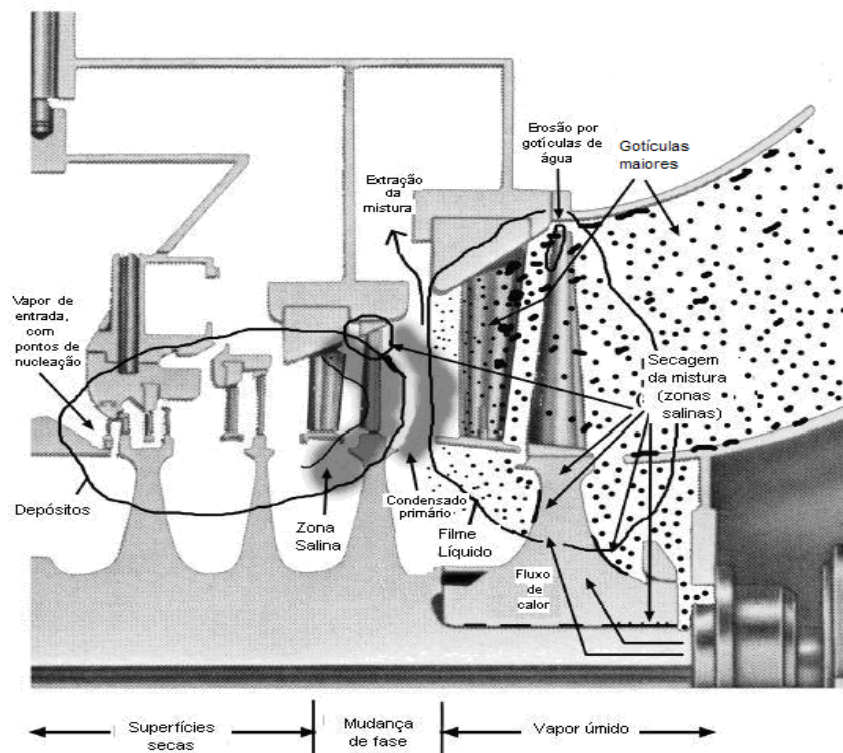


Figura 7 – Corte transversal da turbina de baixa pressão e os locais onde ocorrem os processos físico-químicos.²

2.4. Corrosão em Turbinas a Vapor

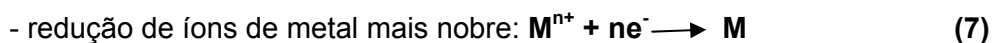
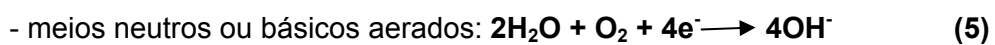
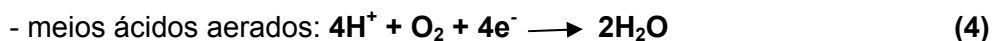
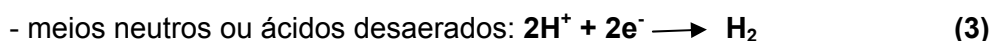
A região de transição de vapor superaquecido para vapor úmido numa turbina a vapor, como descrito anteriormente, é considerada a mais propícia à corrosão.¹⁴ Nessa região se desencadeiam uma série de processos corrosivos, como: corrosão por pites, corrosão-fadiga, corrosão sob tensão e corrosão-erosão, que serão descritos posteriormente.

A corrosão é, em geral, um processo espontâneo que ocorre por meio de reações químicas e eletroquímicas que se passam na superfície do metal, podendo ser de maneira uniforme ou não¹⁵.

As reações que ocorrem nos processos de corrosão eletroquímica são reações de oxidação e redução. São representadas em termos de uma célula eletroquímica com a oxidação ocorrendo em um eletrodo e a redução em outro eletrodo, sendo assim, essas reações são normalmente definidas como reações catódicas e anódicas.^{3, 16}

Quando a corrosão de um metal ocorre, íons metálicos (M^{n+}) deixam a superfície do metal e vão para o meio reacional. Para cada M^{n+} liberado, um elétron é deixado para trás na superfície metálica, formando assim, sítios catódicos. Estes sítios são eliminados pela absorção deste elétron por espécies eletricamente ativas presentes no meio reacional, resultando em redução. Desta maneira, de acordo com a composição do meio, o processo catódico ocorrerá de forma diferente.

As principais reações catódicas são:^{3, 15, 17}



Os sítios anódicos são as regiões metálicas que perdem o M^{n+} para o meio. Em meios isentos de oxigênio, os elétrons se combinam com os íons hidrogênio produzindo hidrogênio molecular. Já na presença de oxigênio, os elétrons se combinam com o oxigênio e o hidrogênio produzindo água.

As reações anódicas resultam em oxidação, sendo que a reação mais importante e responsável pelo desgaste do material é a de passagem do metal da forma reduzida para a iônica, como indica a equação (8), que é responsável pelo desgaste do metal:^{3, 15}



É possível perceber através das equações e da Figura 8, que há perda de elétrons durante as reações de oxidação e ganho de elétrons nas reações de redução, de forma que tanto a oxidação quanto a redução, numa reação eletroquímica, ocorrem juntas e são interdependentes.¹⁷

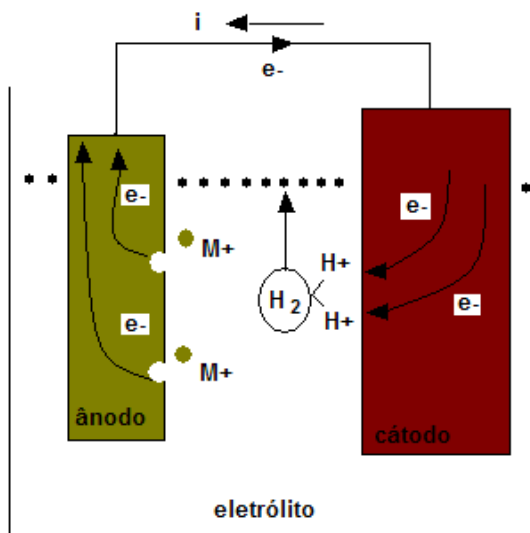


Figura 8 - Célula eletroquímica ilustrando as reações de corrosão.¹⁷

2.4.1. Formas de corrosão

Como descrito anteriormente, os tipos de corrosão com ocorrência típica em turbinas de baixa pressão são: corrosão por pites, corrosão-fadiga, corrosão sob tensão e corrosão-erosão.^{3, 15, 16}

2.4.1.1. Corrosão por pites

A corrosão por pites é um tipo de corrosão localizada que consiste na formação de cavidades de pequena extensão e razoável profundidade. Essas cavidades iniciam-se através de dois ou três átomos e dependendo de alguns fatores podem aumentar e comprometer toda a estrutura. Ocorre em determinados pontos da superfície, enquanto que o restante pode permanecer praticamente sem ataque. Há quebra do filme passivo pela ação de íons halogenetos, como o cloreto, e conseqüentemente, a dissolução

localizada da película gera uma área mais propícia à corrosão intensa e localizada ^{15, 18}.

A cinética da corrosão por pites é formada por nucleação e crescimento: na primeira etapa, o haleto é adsorvido e com aumento do potencial, o filme, fragilizado na região onde houve a incorporação do haleto ao filme passivo, não resiste à tensão aplicada e quebra localizadamente. Elementos presentes na película, como os OH⁻ são substituídos pelos haletos, como mostra a Figura 9 ^{18, 19}.

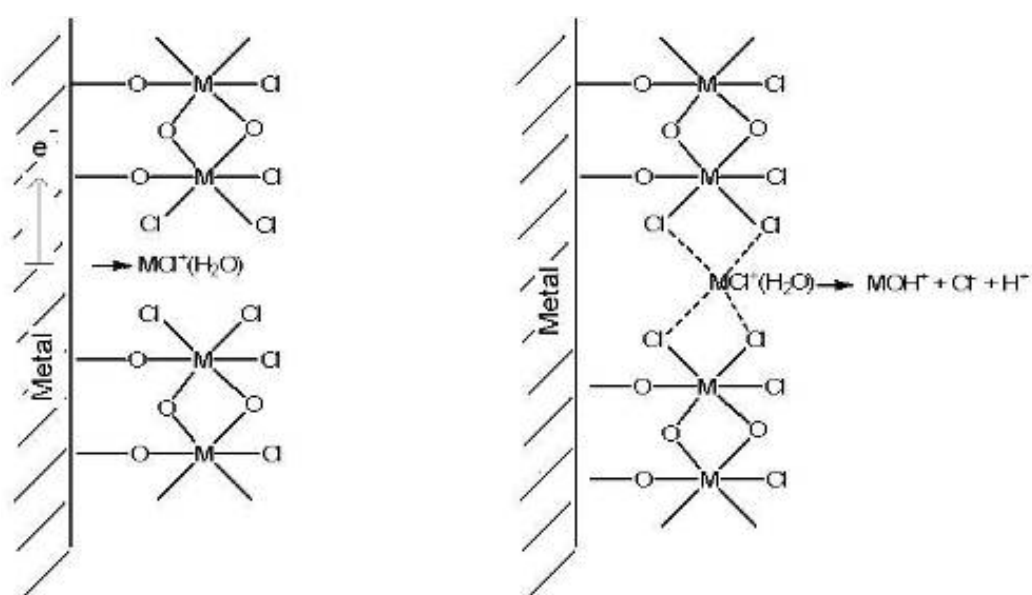
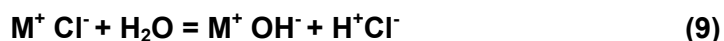


Figura 9 – Substituição de íons protetores por íons agressivos. ¹⁹

A adsorção do haleto na película aumenta a capacidade da camada de conduzir cargas elétricas, o que a torna mais condutora. Ocorre, então, remoção de cátions do material, como mostra a equação 9.



O pite ocorre quando o tamanho da região na interface película/solução atinge um valor crítico.

A etapa de crescimento ocorre após a nucleação do pite, onde o metal fica em contato com a solução em caráter ácido (equação 9), identificado pelo baixo pH. Com aplicação do potencial, o metal se oxida conforme a equação 10, sendo que os elétrons são consumidos na vizinhança do pite em reação

de redução, tal como a redução do oxigênio, mostrada na equação 11, formando OH⁻.



O íon metálico (carga positiva) formado atrai o haleto (carga negativa) da solução, diminuindo o pH ainda mais e consumindo cada vez mais o metal presente na liga (equação 10), tornando o crescimento do pite autocatalítico^{18, 19, 20, 21}.

2.4.1.2. Corrosão-fadiga

A fadiga de um material é a progressão de uma trinca a partir da superfície até a fratura, quando o material é submetido a solicitações mecânicas cíclicas.

A fadiga inicia-se em uma imperfeição superficial, que é um ponto de concentração de tensões e progride perpendicularmente à tensão. A progressão da trinca dá-se pela deformação plástica verificada na base da trinca, associada ao constante aumento de concentração de tensões. Após a trinca atingir um tamanho crítico, este se rompe bruscamente causando a falha por fadiga do componente.^{22, 23}

A resistência à fadiga dos materiais é determinada através das curvas de fadiga. Nestas curvas relaciona-se a tensão aplicada como o número de ciclos para ocorrência de fadiga¹⁵.

Um processo corrosivo pode ser a causa do surgimento da trinca superficial por onde se inicia a fadiga. A base da trinca é uma região tensionada e encruada que age como área anódica em relação ao restante do material, logo a presença de um eletrólito no interior da trinca provoca corrosão e acelera a progressão da mesma.

A associação dos dois efeitos causa a falha do material em um número muito menor de ciclos do que se os fenômenos de fadiga ou corrosão ocorressem isoladamente.

O acoplamento corrosão-fadiga, induzido por substâncias químicas (sais) presentes no vapor, levam ao processo corrosivo no material das palhetas^{4, 10,15}.

2.4.1.3. Corrosão sob tensão

A ocorrência de falhas por corrosão sob tensão (CST) em palhetas de turbinas a vapor, em particular nos estágios de baixa pressão, é um fato relatado na literatura por mais de trinta anos⁴. A corrosão sob tensão acontece quando um material submetido a tensões de tração (aplicadas ou residuais) é colocado em contato com um meio corrosivo específico. As condições metalúrgicas do material, como dureza, encruamento, fases presentes, são fatores freqüentemente decisivos. A tensão de tração deve, necessariamente, ser superior a certo valor limite. Neste tipo de corrosão formam-se trincas no material, sendo a perda de espessura muitas vezes desprezível. A propagação de trinca por corrosão sob tensão é geralmente lenta, até atingir o tamanho crítico para uma ruptura brusca¹².

2.4.1.4. Corrosão-erosão

A erosão é um fenômeno puramente mecânico, em que ocorre a deterioração de materiais metálicos pela ação abrasiva de fluidos em movimento. Geralmente, é acelerada pela presença de partículas sólidas em suspensão. Em palhetas de turbinas, a erosão é causada pela ação das gotículas de água^{15, 23}.

Fluidos corrosivos escoando a alta velocidade de podem causar corrosão-erosão. A baixa velocidade de fluxo pode haver uma modesta taxa de corrosão, já a alta velocidade o fluido corrosivo pode remover o filme protetor formado pelos produtos de corrosão, expondo a superfície a novo desgaste corrosivo. O resultado final será de um desgaste muito maior do que se apenas o processo corrosivo ou erosivo agisse isoladamente^{10, 15, 23}.

2.5. ELETROQUÍMICA

Neste item serão apresentados alguns conceitos fundamentais sobre eletroquímica para facilitar a compreensão do trabalho na seqüência.

2.5.1. Potencial Eletroquímico

Quando um metal é imerso em uma solução eletrolítica, ocorre uma diferença de potencial entre as duas fases, sólida e líquida. Usualmente, a oxidação inicial é de natureza química e elétrica e envolve a diferença de potencial eletroquímico.^{15, 24}

No eletrólito ocorre a condução de corrente elétrica, existindo a oxidação no anodo e redução no catodo.

Nesse sistema constituído pelo metal e a solução eletrolítica, ocorre uma reação espontânea ($\Delta G < 0$), atingindo um estado de equilíbrio ($\Delta G = 0$) (como mostrado na Figura 10),²⁴ com a formação de uma dupla camada elétrica na interface metal/solução responsável por manter a diferença de potencial entre as duas fases, de maneira que as duas reações continuem a ocorrer normalmente com os potenciais iniciais, apesar de estarem em equilíbrio, como representado pela reação (12) abaixo.¹⁵

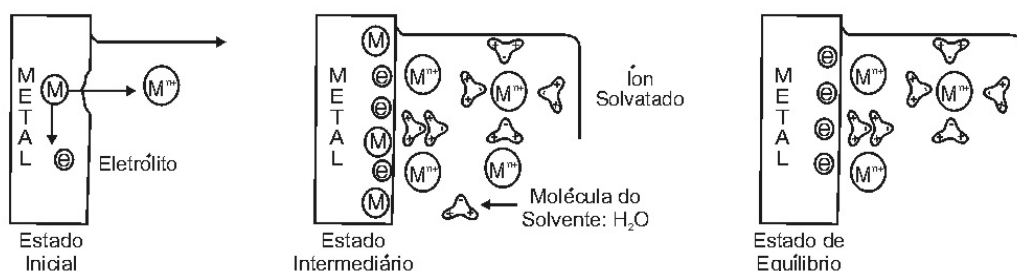


Figura 10 – Ilustração de uma camada em estado de equilíbrio dinâmico.²⁴

Essa diferença de potencial da dupla camada chama-se de potencial eletroquímico e é ilustrada na Figura 11.

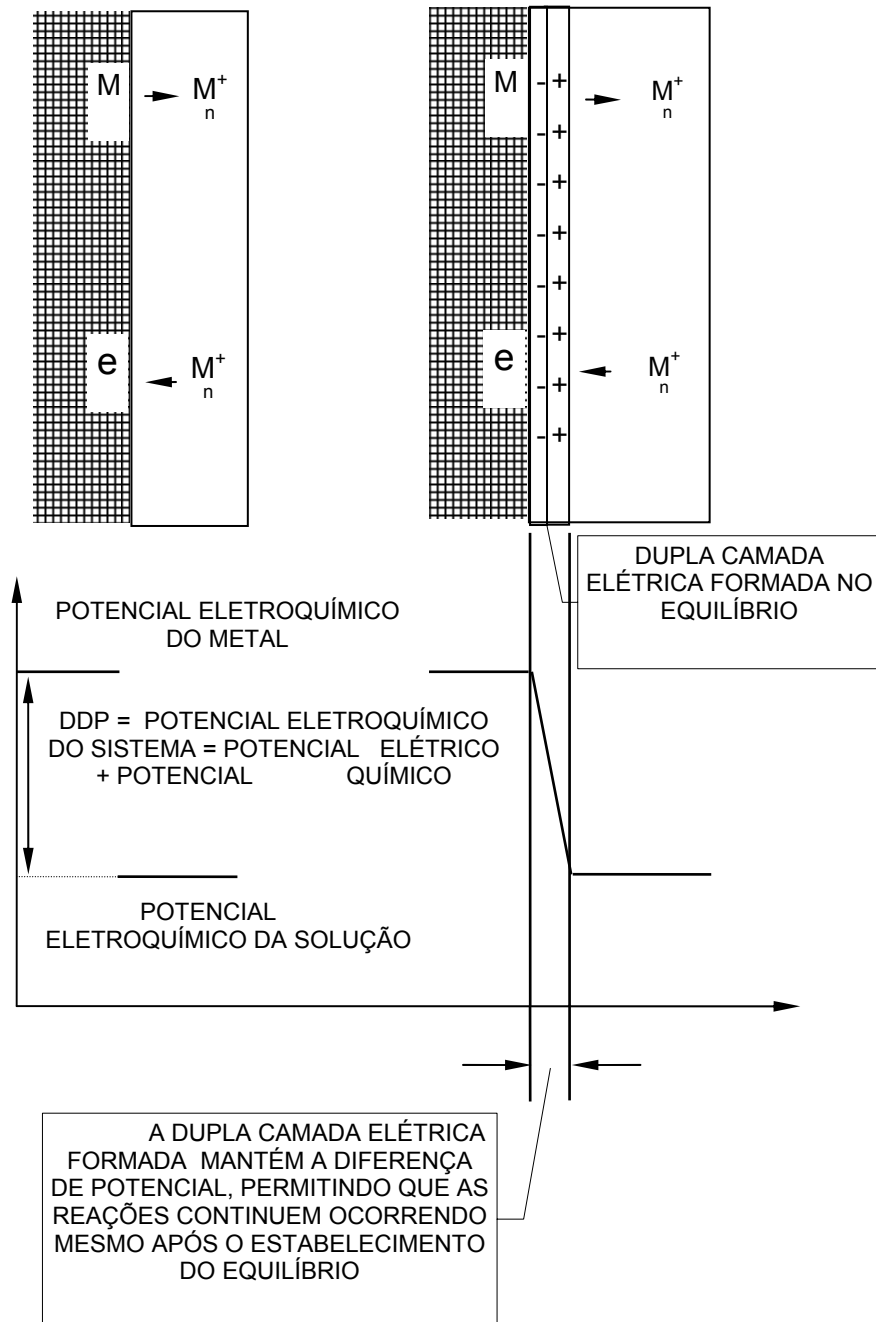


Figura 11 - Representação esquemática da formação da dupla camada elétrica.

A medida do potencial eletroquímico de um eletrodo pode fornecer várias informações importantes sobre as características de um sistema metal/solução, entre elas, a tendência à corrosão do metal e o tipo de polarização a que o metal está sujeito.

Entretanto a medida desse potencial é praticamente impossível de ser feita sem que se crie uma nova interface metal/solução o que causará uma modificação do valor real do potencial eletroquímico que se deseja medir.

Com base nesse fato, utiliza-se uma maneira artificial para se determinar o potencial eletroquímico de um eletrodo, usando-se outro eletrodo como referência. Assim, o valor do potencial medido com relação a outro eletrodo tomado como referência é chamado de potencial de eletrodo.

2.5.2. Eletrodos de Pseudo-Referência

Dependendo da aplicação utiliza-se como referência eletrodos diferentes, para a determinação do potencial de eletrodo. Entretanto, todos os eletrodos de referência utilizam como referência básica eletrodo padrão de hidrogênio, que por isso é chamado de eletrodo de referência primário.

O eletrodo de referência ideal deve oferecer um potencial estável e reprodutível, livre de flutuações e baixa polarizabilidade, isto é, o potencial do eletrodo deve ser pouco influenciado por pequenas correntes que nele passem e devem minimizar ao máximo o efeito do potencial de junção líquida. O eletrodo também deve obedecer à equação de Nernst que relaciona o potencial de pilha, ou eletrodo, com um valor padrão E^0 , temperatura e concentrações de reagentes: ^{8, 23, 25}

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{est.Red}}{a_{est.Oxid}} \quad (13)$$

Onde,

E: potencial observado [V]

E^0 : potencial padrão [V]

R: constante dos gases perfeitos [8,31 J (mol.K)⁻¹]

T: temperatura absoluta [K]

n: número de elétrons envolvidos

Dentre os eletrodos de pseudo-referência, destacam-se como os mais comuns:

Eletrodo de Calomelano (Mercúrio/Cloreto Mercuroso)

É o eletrodo de referência mais usado em virtude da facilidade de preparação e da constância do seu potencial. É constituído por um fio de

platina em contato com calomelano (cloreto de mercúrio I) e uma solução de cloreto de potássio de concentração definida; esta concentração pode ser 0,1 mol/L, 1 mol/L ou a da solução saturada.

O eletrodo de calomelano saturado possui efeito supressor dos potenciais de junção líquida proporcionado pela solução de cloreto de potássio saturada. No entanto, este eletrodo tem a desvantagem de o seu potencial variar significativamente com a alteração da temperatura, em virtude das modificações da solubilidade do cloreto de potássio e de ser lenta a restauração de um potencial estável diante das perturbações do equilíbrio entre o calomelano e o cloreto de potássio.^{15, 24}

Eletrodo de Prata/Cloreto de Prata

O eletrodo de prata-cloreto de prata é constituído por um fio de prata, ou por um fio de platina, revestida eletroliticamente com uma delgada camada de cloreto de prata; o fio é mergulhado em uma solução de cloreto de potássio, com concentração conhecida, saturada por cloreto de prata.^{15, 24}

2.5.3. Técnicas Eletroquímicas

O meio mais usual para o estudo das reações eletroquímicas de um corpo de prova imerso numa solução é pela utilização do potenciostato, sendo importante no estudo do comportamento eletroquímico de aços inoxidáveis. O potenciostato é um circuito elétrico capaz de manter constante uma diferença de potencial entre o corpo de prova em estudo (eletrodo de trabalho) e um eletrodo inerte (contra-eletrodo). O eletrodo de referência permite a leitura do potencial a que está submetido o eletrodo de trabalho. Essa informação associada à corrente registrada no sistema permite caracterizar as reações eletroquímicas.²⁵

Método potenciostático

Este método é caracterizado pelo fato de ter como variável de controle o potencial. No método potenciostático é possível determinar o potencial de nucleação e o potencial de passivação e os tempos de incubação dos pites em cada potencial. Um potencial constante é aplicado ao corpo de prova, enquanto é registrada a densidade de corrente (i) em função do tempo (t).

Quando i aumenta continuamente, indica que houve nucleação de pite e, dessa forma, o potencial aplicado é maior que o potencial de pite.¹⁸

Método potenciodinâmico

No método potenciodinâmico, o potencial é variado continuamente no sentido anódico, ou seja, com uma velocidade de varredura do potencial, a partir do potencial de corrosão. O potencial de nucleação é determinado no momento em que a densidade de corrente sofre um aumento brusco, em relação ao potencial aplicado. Ao atingir certo valor de densidade de corrente, o potencial é revertido nas mesmas condições de velocidade de varredura, dependendo do tipo de ensaio. Quando o pite nucleia na primeira etapa, torna-se passivo, então a corrente apresenta-se nula e tem-se o potencial de passivação^{18, 19, 23}.

O método potenciodinâmico é usado para determinar as características ativa/ passiva de um sistema metal/ solução. Consiste de uma varredura de potencial, partindo geralmente de E_{corr} (potencial de circuito aberto) em direção a potenciais anódicos, ou seja, na direção positiva onde este potencial é capaz de oxidar o eletrólito.

A velocidade de varredura varia entre $0,1 \text{ mV.s}^{-1}$ a 5 mV.s^{-1} , dependendo das características do material. Quanto mais baixa a velocidade de varredura, os resultados são obtidos com melhor precisão. O gráfico obtido é formado pelo potencial aplicado (E) vs. o logaritmo da densidade de corrente medida (i/A) e pode-se observar o comportamento da corrosão na amostra. As principais características são:

- Determinar se a espécie sofre passivação espontânea ou não em uma determinada solução eletrolítica;
- Determinar a faixa de potencial, onde o metal permanece passivo; e
- Determinar a taxa de corrosão na região passiva.

Através do traçado gráfico determinam-se valores de E e i na região passiva e ativa e fornecem informações a respeito das tendências de passivação do corpo de prova em um determinado meio corrosivo. Quanto mais baixa a corrente anódica crítica ($i_{critica}$), mais rapidamente a espécie é passivada.²⁶

Os valores do potencial (E_{pp}) e da densidade de corrente no pico (i_{crit}) fornecem informações sobre a tendência de passivação do sistema. Valores

de E_{PP} baixos, quando comparados com o potencial de circuito aberto do sistema, sugerem grande tendência à passivação. Baixas densidades de corrente na região passiva indicam um alto grau de passivação. Quanto mais alto estiver o potencial de início da região de transpassivação, maior será a estabilidade do filme passivo. ²⁵

A Figura 12 ilustra uma curva de polarização típica de potencial versus densidade de corrente e as respectivas zonas de ativação, passivação e transpassivação.

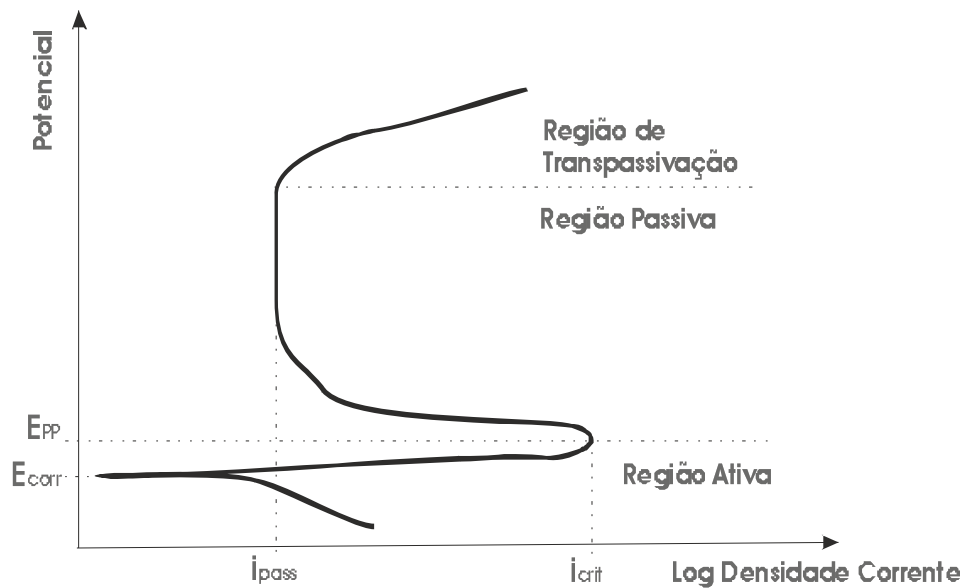


Figura 12 - Curva de polarização potenciodinâmica. ²⁵

Gráfico de Tafel

A relação entre a polarização de um metal e a densidade de corrente elétrica correspondente foi estabelecida por Tafel, que desenvolveu a seguinte equação: ¹⁵

$$E' - E = \eta = a + b \log i \quad (12)$$

Onde,

E' : potencial do metal no eletrólito, em dada condição [V]

E : potencial de equilíbrio do mesmo metal no mesmo eletrólito [V]

η : polarização, que pode ser anódica ou catódica [V]

a e b : constantes

i : densidade de corrente elétrica [$A \cdot cm^{-2}$]

Dentre as técnicas eletroquímicas para medição da taxa de corrosão a mais simples é a que utiliza o gráfico de Tafel.

O gráfico de Tafel é obtido através da polarização de uma amostra metálica numa célula eletrolítica adequada. A corrente resultante demonstrada no gráfico de log da densidade de corrente (i) versus potencial (E), como apresentado na Figura 13. ^{25, 27}

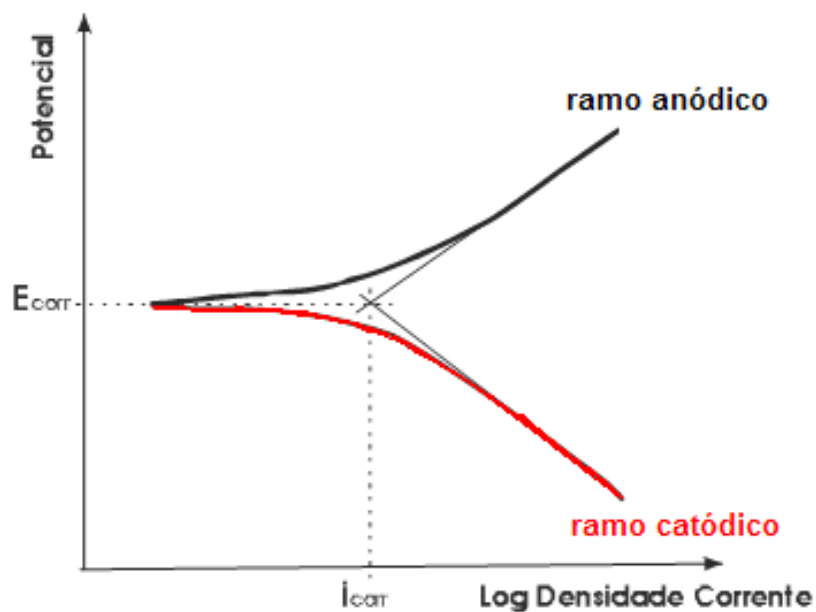


Figura 13 – Gráfico de Tafel. ²⁵

A interseção resultante da extrapolação das curvas anódica e catódica fornece experimentalmente o valor da corrente de corrosão i_{corr} . A partir do valor de i_{corr} obtido, aplica-se a Lei de Faraday que estabelece que as reações eletroquímicas produzem ou consomem elétrons. Dessa forma, a taxa do fluxo de elétrons numa superfície é uma medida da taxa da reação que ocorre nessa superfície, sendo que a Lei de Faraday fornece a taxa de corrosão do material analisado ^{25, 27}.

O fluxo de elétrons é medido como corrente elétrica (i), onde a proporcionalidade entre i e a massa (m) que sofreu reação eletroquímica é dada pela Lei de Faraday:

$$m = \frac{i.t.a}{n.F} \quad (14)$$

Onde,

m: é a massa que sofre a reação química [g]

i: é a corrente elétrica [A]

t: é o tempo que a corrente circula pelo eletrodo [s]

n: número de oxidação

a: massa atômica [g.mol⁻¹]

A taxa de corrosão (r), em gramas por segundo, é obtida dividindo-se a equação (14) por t e pela área da superfície A:

$$r = \frac{m}{t.A} = \frac{i.a}{n.F} \quad (15)$$

Assim, i substitui a parcela i/ A.

Dividindo-se os dois lados da equação (14) pela massa específica do material (ρ), obtém-se uma expressão para a taxa de penetração da corrosão no material (T_{corr}), em milímetros por ano:

$$T_{corr} = \frac{3,268 \times 10^3 . i . a}{\rho . n} \quad (16)$$

Baseado nas taxas de corrosão, Fontana²⁸ estabeleceu uma classificação de resistência relativa à corrosão nos materiais, como mostra a Tabela 2, a seguir:

Tabela II – Resistência relativa à corrosão de materiais²⁸

Resistência relativa à corrosão	mm/ano
Extraordinário	<0,02
Excelente	0,02-0,1
Bom	0,1-0,5
Razoável	0,5-1
Pobre	1-5
Inaceitável	5+

Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Esta técnica baseia-se na aplicação de uma pequena perturbação de potencial, ou de corrente, a uma determinada frequência e registro da correspondente variação de corrente, ou potencial. A perturbação de potencial é, geralmente, a mais empregada, sendo a de corrente mais útil nos casos em que a reação de interesse é muito rápida.

A espectroscopia de impedância eletroquímica permite separar e analisar independentemente os elementos resistivos e capacitivos da reação eletroquímica de corrosão.^{29,30}

Em geral, os processos que ocorrem em uma interface metal/solução podem ser separados em diversas etapas.

No caso onde ocorre a formação de uma camada de filme passivo na superfície do metal, devem ser considerados:

- 1 - O transporte de massa entre a interface metal/seio da solução;
- 2 - A adsorção de espécies químicas ativas na superfície do metal;
- 3 - A transferência de carga na interface metal/solução;
- 4 - A formação do filme passivo; e
- 5 - A queda ôhmica na solução e/ou no filme.

Métodos não-estacionários são muito utilizados para a caracterização desses processos de interface, como é o caso da impedância eletroquímica. Neste caso, estuda-se a resposta da interface metal/solução a uma perturbação, seja em potencial ou em corrente. Dessa forma, torna-se possível a análise do sistema em estudo, separando-se as etapas de 1 a 5, citadas acima.^{17, 31}

Em função da maior facilidade de análise, normalmente os sistemas corrosivos são estudados através das relações gráficas entre parâmetros dos circuitos obtidos em função das variações de impedância no sistema, considerando as relações entre componente real e imaginário, ângulo de fase e frequência. Os diagramas mais utilizados nas análises são Nyquist e os de Bode Fase e Bode Impedância, que serão apresentados posteriormente.³²

Cada tipo de gráfico oferece vantagens específicas e deverá ser escolhido com base no sistema a ser pesquisado, e, também no tipo de informação que se deseja obter. Até mesmo a forma das curvas permite discutir o comportamento do sistema.³⁰

Para uma melhor compreensão da técnica de impedância eletroquímica será introduzida, a seguir, uma breve descrição do chamado “degrau de potencial ou corrente”.^{17, 31}

O degrau de potencial ou corrente consiste em sobrepor à regulação potencioestática uma perturbação ΔE (E_2-E_1) em potencial ou, no caso da galvanostática, uma perturbação em corrente ΔI (I_1-I_2) observando-se a respectiva resposta em corrente ou potencial.

Se a perturbação aplicada no ΔE for de baixa amplitude (da ordem de aproximadamente 10mV)^{17, 33}, o sistema em torno de E_1 poderá ser considerado linear.

Nos métodos não-lineares o sistema muda consideravelmente suas características, sofrendo diversos processos eletroquímicos. Enquanto, que nos métodos lineares, estuda-se apenas o processo que ocorre em torno de um ponto em questão. Variando-se o ponto de estudo, é possível explorar todo o aspecto de uma determinada curva de polarização.

Quando a perturbação é do tipo linear, a impedância é calculada, efetuando-se a divisão da transformada de Laplace da perturbação (ΔE) pela transformada de sua resposta (ΔI), conforme a equação 17, em que $j = \sqrt{-1}$:

$$Z(\omega) = \frac{\int_0^{\infty} \exp(-j \omega t) \Delta E(t) dt}{\int_0^{\infty} \exp(-j \omega t) \Delta I dt} \quad (17)$$

De outra forma, pode-se chegar à expressão da impedância eletroquímica, fazendo-se uma analogia à Lei de Ohm.

O potencial expresso como função do tempo, tem a forma:

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t) \quad (18)$$

Onde,

$$\omega = 2 \pi f \text{ (rad.s}^{-1}\text{),}$$

f : frequência (Hz); e

E_0 : amplitude do potencial.

A resposta em corrente, em um sistema linear, é defasada em relação ao potencial e possui uma amplitude distinta sendo expressa por:

$$I(t) = I_0 \cos(\omega t - \varphi) \quad (19)$$

Onde,

I_0 : amplitude do sinal da corrente [V]; e

φ : ângulo de defasagem [°].

Conhecendo-se a Lei de Ohm,

$$R = \frac{V}{I} \quad (20)$$

é possível calcular a impedância de um sistema linear conforme a equação 21:

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \cos(\omega t)}{I_0 \cos(\omega t - \varphi)} = Z_0 \frac{\cos(\omega t)}{\cos(\omega t - \varphi)} \quad (21)$$

Utilizando-se a relação de Euler apresentada na equação 22,

$$\exp(jx) = \cos x + j \operatorname{sen} x \quad (22)$$

é possível representar a impedância como uma função complexa:

$$E(t) = E_0 \exp(j \omega t) \quad (23)$$

$$I(t) = I_0 \exp(j \omega t - j \varphi) \quad (24)$$

∴

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = Z_0 \exp(j \varphi) = Z_0 (\cos \varphi + j \operatorname{sen} \varphi) \quad (25)$$

Onde,

Z: impedância do eletrodo em função da frequência.

Os valores de Z podem ser correlacionados à resistência de polarização do eletrodo, quando a frequência tende a zero e o sistema é totalmente resistivo.^{17, 34}

Um método utilizado para avaliação da linearidade do sistema é a análise da Curva de Lissajous. Ao fazer a representação gráfica utilizando no eixo das abscissas a senóide referente ao potencial e , no eixo das ordenadas, a resposta senoidal referente a corrente, obtém-se uma elipse conhecida como Lissajous, representada de forma esquemática na Figura 14.

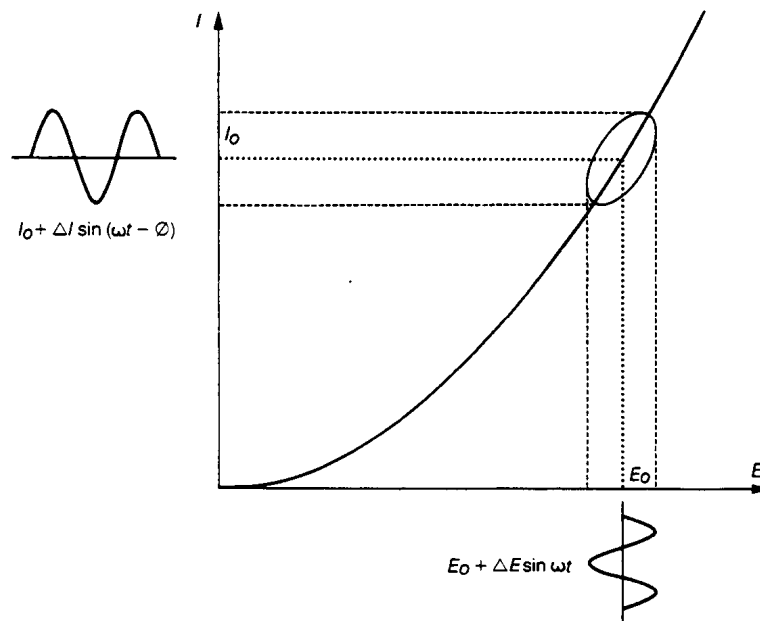


Figura 14 - Curva de Lissajous.¹⁷

O diagrama de Nyquist (Figura 15) é obtido pela representação gráfica da parte real da impedância no eixo das abscissas e do inverso da parte imaginária nas ordenadas. Cada ponto do diagrama representa um vetor impedância em uma dada frequência, de módulo $|Z|$, e ângulo de fase ϕ entre o vetor e o eixo x .

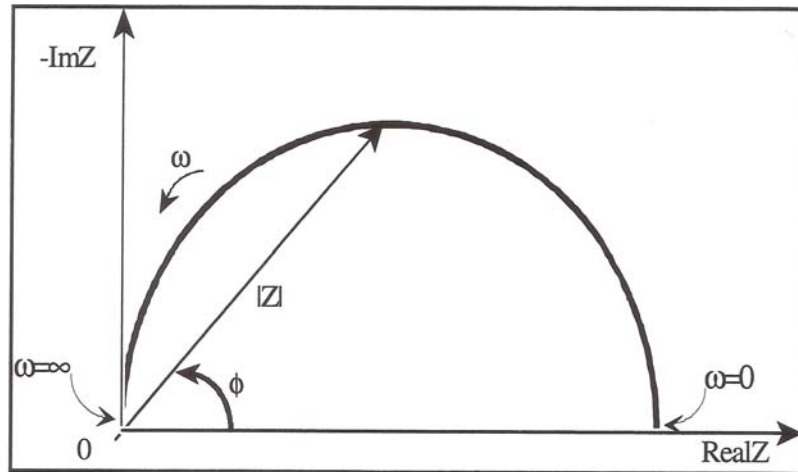


Figura 15 - Diagrama de Nyquist. ¹⁷

A figura acima mostra que as freqüências baixas estão do lado direito do gráfico e as freqüências mais altas estão do lado esquerdo. Isto é verdade para dados espectroscópicos de impedância eletroquímica, no qual geralmente a impedância cai enquanto a freqüência aumenta (o que não é verdade para todos os circuitos).

No gráfico Nyquist a impedância pode ser representada como um vetor de comprimento $|Z|$.

Gráficos Nyquist têm uma grande lacuna. Quando se analisa qualquer ponto no gráfico, não se pode definir qual freqüência utilizada para formar o ponto.

O gráfico Nyquist, na Figura 15, é formado a partir do circuito elétrico da Figura 16. O semicírculo é característico de uma única “tempo constante”. Gráficos eletroquímicos de impedância freqüentemente contêm muitas constantes de tempo. Freqüentemente, somente uma porção de um ou mais desses semicírculos é vista.

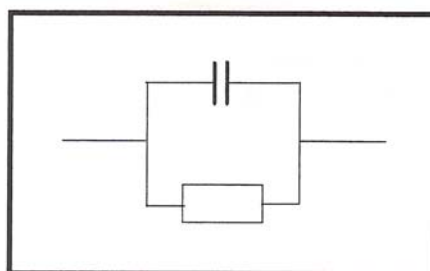


Figura 16 – Circuito equivalente simples com uma constante de tempo. ¹⁷

Outro método de apresentação é o gráfico de Bode. A impedância é plotada como log da freqüência no eixo x e o módulo da impedância ($|Z|=Z_0$) ou o ângulo de fase no eixo y.

Os gráficos de Bode para o circuito elétrico simples são mostrados na Figura 17. Diferentemente do gráfico Nyquist, o gráfico de Bode mostra explicitamente a freqüência.³⁵

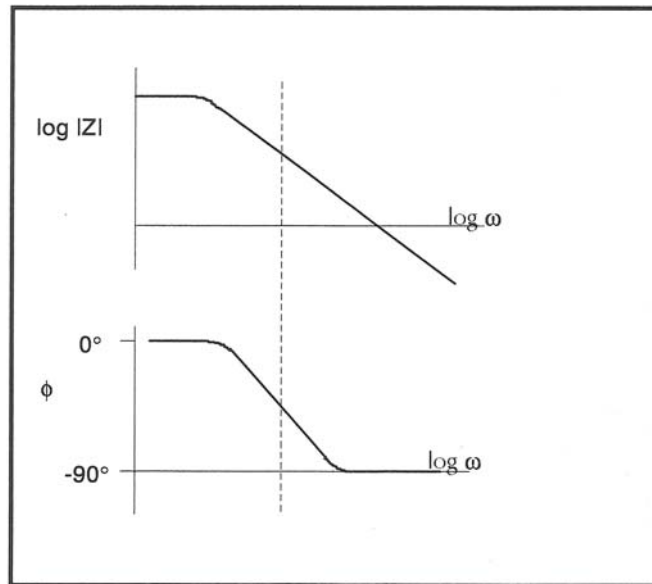


Figura 17 - Diagrama de Bode.³⁶

O formato do diagrama de Bode possibilita examinar a impedância absoluta, $|Z|$, como calculado na equação 26:

$$Z = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (26)$$

O diagrama de Bode tem algumas vantagens distintas sobre o diagrama de Nyquist. Desde que a freqüência apareça como um dos eixos é fácil compreender a partir do diagrama como a impedância depende da freqüência.

O diagrama usa o logaritmo da freqüência e permite que uma escala de freqüência muito larga seja traçada em um gráfico, com peso igual para cada década. Através do diagrama de Bode é possível também avaliar a influência de processos difusionais (transporte de massa).

O diagrama de Bode é uma alternativa útil ao diagrama de Nyquist, pois evita os tempos mais longos da medida associada com as determinações da resistência à polarização (R_p) da frequência baixa.

O formato Bode é também desejável quando a dispersão dos dados impede o encaixe adequado do semicírculo de Nyquist. Em geral, o diagrama de Bode fornece uma descrição mais clara do comportamento dependente da frequência do sistema eletroquímico do que o diagrama de Nyquist, em que os valores da frequência estão implícitos.³²

2.6. Eletrodos Rotativos

A metodologia utilizada para os estudos eletroquímicos de um determinado sistema deve se aproximar ao máximo do caso real estudado. Portanto, em alguns casos, a célula eletroquímica é composta por um eletrodo rotativo (eletrodo de trabalho) e outros dois eletrodos fixos (eletrodos de referência e contra eletrodo), imersos na solução eletrolítica.

Considerando a utilização de eletrodos rotativos, deve-se saber que o transporte de massa é melhorado e a polarização por concentração é diminuída no eletrodo de trabalho ativo pelo aumento da mistura. A repetibilidade do controle de convecção é alcançada abaixo do fluxo laminar, o qual é mais facilmente obtido experimentalmente por eletrodo rotativo.

Existem duas configurações que são utilizadas em eletroquímica, sendo elas: eletrodos de disco rotativo (EDR) e cilindro rotativo (ECR) (Figura 18).

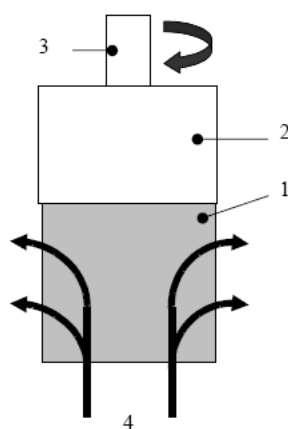


Figura 18 – Esquema representando um eletrodo de trabalho. (1) eletrodo de trabalho; (2) haste de *teflon*; (3) eixo do eletrodo e (4) fluxo do eletrólito produzido pela rotação do eletrodo.³⁷

O eletrodo cilíndrico rotativo é menos suscetível a análise matemática, mas é utilizado com sucesso em estudos de controle de concentração / polarização. A corrente limite é dada por:

$$i_L = 0.0791 nFC_B U (Ud/\nu)^{-0.30} (\nu/D_z)^{-0.644} \quad (27)$$

Onde,

D : diâmetro [cm]; e

U : velocidade (linear) periférica do eletrodo cilíndrico [cm/s] .

O eletrodo cilíndrico rotativo também faz um transporte de massa uniforme ao longo do comprimento de sua superfície, mas há um fluxo turbulento que se apresenta quando se abaixa a taxa de rotatividade, para menor que a rotação de um eletrodo de disco. Desta forma, utiliza-se para estudar o transporte de massa sob as condições do fluxo turbulento. O eletrodo cilíndrico rotativo é usado para simular corrosão-erosão com fluxo turbulento.²³

Outro componente importante é a transferência de massa. Devido às reações eletroquímicas que ocorrem na superfície do metal durante um processo corrosivo, um gradiente de concentração se forma desde o meio eletrolítico até a parede metálica. Este gradiente é bastante comprometido quando o meio é posto em movimento, pois deste modo há a facilitação do transporte de espécies químicas em direção à superfície. Assim, os processos corrosivos são fortemente favorecidos.^{17, 37}

Devido ao fato de que a velocidade da reação catódica é proporcional à concentração do reagente na superfície metálica, a velocidade da reação será limitada pela diminuição da concentração do oxidante, isto é, haverá polarização. Desse modo, o processo de corrosão será totalmente controlado pelo transporte de massa. Como a velocidade de corrosão é agora determinada pela velocidade de transporte dos reagentes até o local onde acontece a corrosão, este fluxo necessita de algum modo, ser calculado. Três mecanismos contribuem para o transporte de massa no interior do eletrólito: difusão, convecção e migração. Para espécies neutras, tais como o oxigênio dissolvido e para espécies iônicas presentes em pequenas quantidades no solo, as contribuições da migração e da convecção são desprezíveis. O transporte ocorre, basicamente, por difusão. A descrição do transporte por

difusão é feita, em geral, pelo modelo da camada de difusão de Nerst, uma simplificação da Equação de Fick.³⁸

2.6.1. Teoria de Difusão e a lei de Fick

A difusão consiste num processo de transporte de matéria resultante do movimento aleatório de partículas, onde o processo de difusão de uma substância é análogo ao processo de condução de calor. Fick constatou esse fato em 1855, conseguindo quantificar a difusão adotando a equação matemática da condução de calor previamente definida por Fourier.

A teoria matemática da difusão num meio isotrópico, em regime estacionário, é baseada na hipótese de que a velocidade de transferência da substância difundida através da unidade de área de uma secção é proporcional ao gradiente de concentração medido normalmente a essa secção, ou seja:

$$\text{Primeira Lei de Fick: } F = -D \cdot \frac{dC}{dx} \quad (27)$$

Onde,

F : velocidade de transferência da substância, por unidade de área (fluxo);

D : coeficiente de difusão (m^2/s);

C : concentração da substância difundida; e

X : ordenada normal à secção.

O sinal negativo na equação se deve a difusão ocorrer no sentido contrário ao aumento da concentração.³⁹ A equação é aplicável em meios isotrópicos, isto é, aqueles nos quais as propriedades da difusão são iguais em todas as direções na vizinhança, de qualquer ponto. Conseqüentemente, essa simetria proporciona o escoamento da substância difundida em qualquer ponto. Os meios anisotrópicos não apresentam esse comportamento, pois as propriedades da difusão dependem da direção na qual são medidas.⁴⁰

A maioria das situações práticas envolvendo difusão ocorre em condições de estado não-estacionário. Na difusão em estado não-estacionário, tanto o fluxo de difusão quanto o gradiente de concentração, numa dada posição x , variam com o tempo t .

Para descrever a difusão em estado não-estacionário é utilizada a equação diferencial, obtida a partir da Primeira Lei de Fick, considerando um elemento de volume paralelepípedo em que a difusão se dá segundo uma direção normal (x) a uma das faces desse elemento. Numa equação de balanço de massa, a Primeira Lei de Fick permite estabelecer a relação que descreve como a massa é transferida nos processos unidimensionais de difusão *fickiana*.^{39, 41, 42}

Nos casos em que o coeficiente de difusão é constante, a equação diferencial fundamental da difusão é simplificada para:

$$\text{Segunda Lei de Fick: } \frac{dC}{dt} = D \frac{d^2C}{dx^2} \quad (28)$$

Em que, a difusão é unidirecional e o gradiente de concentração segundo o eixo dos xx .⁴⁰

3. DESCRIÇÃO DO PROBLEMA

3.1. Sobre o Complexo Termoelétrico Jorge Lacerda – CTJL

Esta proposta de projeto de dissertação de mestrado é baseada em um estudo de corrosão e confiabilidade de equipamento no Complexo Termoelétrico Jorge Lacerda – Unidade C, que opera com combustível fóssil, localizado na cidade de Capivari de Baixo, SC. A turbina, modelo TCDF, 3600 rpm, sete estágios HP (Alta Pressão), cinco estágios IP (Pressão Intermediária) e 2x6 estágios LP (Baixa Pressão), foi fabricada pela empresa Italiana Ansaldo Spa e possui 1x363 MW de potência elétrica instalada. O CTJL pertence à Tractebel Energia, uma companhia do grupo Suez.

A Tractebel Energia possui atualmente 1.213 MW de potência instalada em plantas de geração termoelétrica e 5.779 MW em plantas hidroelétricas.

3.2. Fatos Relevantes Sobre Falha Ocorrida no Sistema em 2002

No ano de 2002, a unidade geradora de energia elétrica CTJL sofreu interrupção de produção de energia, devido ao trincamento e ruptura de uma única palheta da turbina de baixa pressão, após 43.000 horas de operação.

Além dessa falha, foram detectadas 39 trincas em outras palhetas. As palhetas do estágio L-1 (penúltimo estágio) foram substituídas, todavia com o mesmo desenho, e a unidade voltou à atividade. A causa da falha nas palhetas foi devido à presença de pites de corrosão na sua superfície e que pelo mecanismo de corrosão-fadiga levaram a trincamentos e ruptura.²²

Este tipo de falha por corrosão-fadiga na palheta L-1, na região do aro que une as palhetas, não é incomum. A palheta L-1 é mais susceptível a corrosão-fadiga, porque ela está localizada na região de transição de vapor seco para úmido e precipitação de sais. O desenho da palheta, como mostra a **Figura 19**, também contribuiu para a falha por alguns detalhes peculiares que agem conjuntamente:

1 - A palheta possui na parte superior, um furo, que pode ser visualizado na Figura 28 - entre as duas linhas brancas - por onde passa um aro, usado para manter unidas as palhetas. A alta concentração de tensão

residual nos furos de passagem do aro, associada ao aparecimento de pequenos pites causados por corrosão, nucleiam e propagam trincas, causando o dano final diagnosticado por corrosão-fadiga; e

2- O estágio onde ocorreu a falha é um estágio transônico (velocidades compreendidas em 0,8 e 1,2 Mach), em que choques de onda induzem vibrações. Estas vibrações podem dar início às trincas, pelo mecanismo corrosão-*fretting*, causada pelo movimento vibracional do aro com os furos de passagem, ou então, nuclear trincas a partir dos pites de corrosão.



Figura 19 – Estágio onde ocorreu fratura e trincamento de palhetas, salientando os detalhes da palheta fraturada no círculo vermelho.

Finalmente, devido a problemas de projeto no polidor de condensado, houve desvios na qualidade da água utilizada na caldeira, agravando o problema. Análises do condensado indicaram que a qualidade físico-química da água na saída do polidor de condensados estava fora dos padrões mínimos requeridos para a operação do sistema. No primeiro ano de operação da usina, a condutividade do condensado era de 2 $\mu\text{S}/\text{cm}$, muito alta em relação ao recomendado (menor que 0,3 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Após a correção do projeto da polidora, a condutividade foi ajustada dentro das recomendações, para se manter em menos de 0,2 $\mu\text{S}/\text{cm}$.²²

Assim, pode-se concluir que os danos por corrosão-fadiga foram oriundos da concentração elevada de tensão no local por onde passa o aro que une as palhetas e, também, desvios na qualidade da água utilizada no sistema.

Em setembro de 2005, após 21.000 horas de operação, desde a ruptura da palheta em 2002, foi executada uma inspeção da turbina de baixa pressão, com o objetivo de verificar a integridade das palhetas. Foram coletados e analisados depósitos de impurezas em diversos pontos ao longo das palhetas da turbina, para determinar a extensão da contaminação. Após a parada da Unidade, foi instalado no sistema um coletor/simulador de depósito de impurezas, para determinar as concentrações das impurezas no vapor.

As análises dos depósitos das palhetas indicaram presença de íons cloreto e sódio, que são conhecidos por causar corrosão e, conseqüentemente, o trincamento do material. ² O procedimento para tratamento do condensado foi melhorado, sendo trocados alguns produtos químicos, de forma a haver uma diminuição na concentração de sais, com conseqüente diminuição na condutividade do condensado. Após o sistema ter se estabilizado pela manutenção das condições químicas adequadas, a gerência da unidade CTJL optou por adotar métodos preventivos mais rigorosos e constantes, aliado a um aumento do conhecimento teórico do sistema. Dentro dessa abordagem os pesquisadores da UFSC foram contatados para participarem desse programa.

4. OBJETIVOS

4.1. Objetivo Geral

A presente proposta tem por objetivo o aumento da base de conhecimento sobre as causas e efeitos da corrosão nas palhetas e rotor de turbina de um sistema de geração de energia termoelétrica, em função das características físico-químicas do condensado e vapor.

4.2. Objetivos Específicos

- Monitorar a corrosão em pontos específicos da turbina de baixa pressão, possibilitando a compreensão dos mecanismos de corrosão, através de correlações com as análises físico-químicas da água empregada na geração de vapor e do condensado e comparar os resultados com os obtidos através de estudos eletroquímicos laboratoriais.

- Simular em laboratório, com auxílio de experimentos eletroquímicos em eletrodos rotativos, a corrosão por pites em meios de alta concentração salina semelhantes aos encontrados nos pontos do condensado nas palhetas (25% NaCl).¹²

- Reproduzir em laboratório as características químicas da água utilizada na turbina de baixa pressão (25% NaCl ou > 40% NaOH)¹², possibilitando verificar pelos ensaios eletroquímicos a taxa de corrosão do aço inoxidável AISI 403.

5. METODOLOGIA

5.1. Análises do Vapor e Condensado da Turbina de Baixa Pressão

Previamente, foram analisadas amostras coletadas do vapor de entrada da turbina de baixa pressão e do condensado, na saída da polidora. As amostras foram analisadas por Cromatografia Iônica (CI) e Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICPMS). Porém, para tornar possível a coleta dessas amostras, foi instalada uma rede de tubulações, como mostra a Figura 25. As análises químicas das amostras coletadas forneceram informações importantes sobre a concentração de sais e de outras impurezas na água tratada utilizada no sistema.

Os dados serviram como orientação para determinar a metodologia que seria utilizada a seguir. As análises para a detecção e quantificação de íons cloreto foram realizadas no laboratório químico da Unidade Termoelétrica de Charqueadas – RS, da Tractebel Energia S.A., e as análises de ICPMS no Departamento de Química da UFSC, no Laboratório de Química Analítica.

5.1.1. Coleta e análise das amostras

As amostras foram coletadas nas dependências da unidade CTJL em dois pontos previamente escolhidos, por serem os de acesso mais facilitado. Os pontos também sofreram adaptações visando facilitar a coleta das amostras. Assim, as amostras foram coletadas do ponto de coleta do *crossover* e da saída da polidora. O *crossover* é o local da coleta do vapor (condensado) que entra na turbina de baixa pressão, ilustrado na **Figura 20**, e a saída da polidora é o local onde foi coletado o condensado que sofreu polimento.

As amostras do vapor e condensado foram coletadas e armazenadas em frascos de polietileno, refrigeradas e, posteriormente, encaminhadas para análise em CI e ICPMS. A primeira análise foi realizada para verificar a presença de sódio, cloreto, sulfato, cálcio, fosfato e acetato e a segunda para

confirmar a concentração de sódio, ambas a níveis de detecção abaixo de 3 ppb.

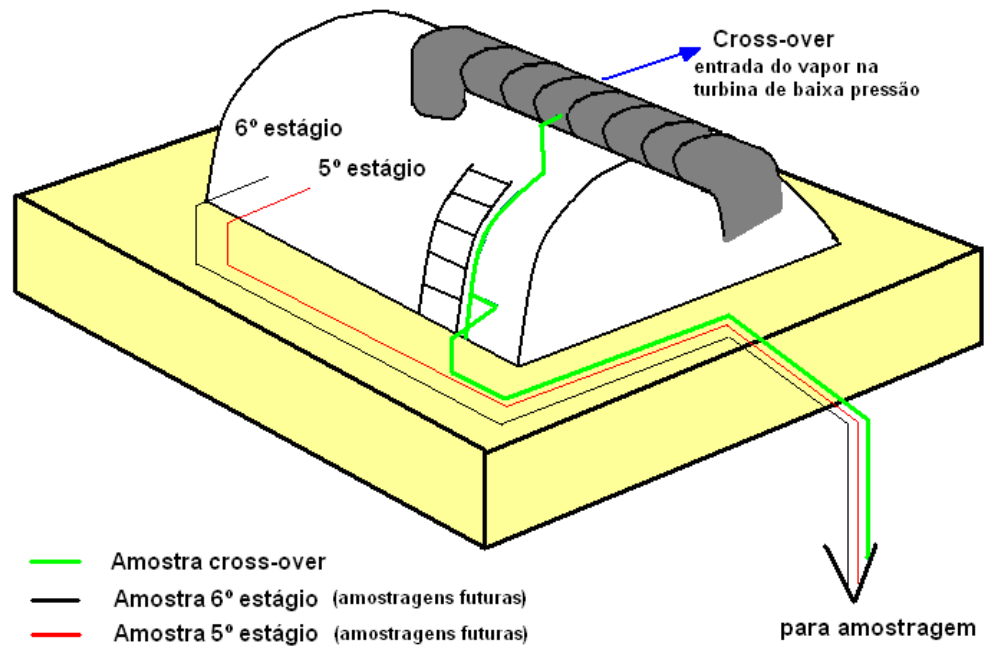


Figura 20 - Rede de amostragem do condensado.

5.1.2. Planejamento de coletas de condensado e vapor

Amostras foram coletadas simultaneamente na saída da polidora de condensado e na tomada de amostra no *crossover*, quando da colocação em operação da polidora com carga de resina regenerada, durante a operação normal e no final, quando as resinas estavam exauridas. Esta amostragem ocorreu em condições de mínima e máxima geração de energia na Unidade e também em condições de retorno operacional depois da parada para a manutenção do equipamento.

A amostragem seguiu o seguinte planejamento:

- Condensado:

No total foram coletadas oito amostras por campanha, onde:

a) duas amostras coletadas após entrada da polidora em operação:

- 1ª amostra: durante os primeiros 30 minutos de operação; e
- 2ª amostra: durante os 60 minutos após primeira amostra.

b) duas amostras coletadas durante operação normal do polidor:

- 3ª amostra: durante os primeiros 5 dias; e

- 4ª amostra: durante os 5 dias seguintes.

c) quatro amostras coletadas após atingir condutividade na faixa de 0,07 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 0,10 $\mu\text{S}/\text{cm}$:

- 5ª, 6ª, 7ª e 8ª amostras coletadas em espaços de 3 a 4 horas, entre as mesmas.

-Vapor:

Acompanhou a mesma coleta do condensado.

5.1.3. Análises químicas de condensado e vapor

A Cromatografia Iônica (CI) é utilizada para detectar os íons sódio, cloreto, sulfato, fosfato, acetato e cálcio, ao passo que a Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) é utilizada para análises de sódio das amostras de vapor e condensado, cujos resultados foram usados para checar possíveis desvios nos valores obtidos nas análises por cromatografia iônica. Isso, por tratar-se de amostras em concentrações muito baixas já que a técnica é bem adequada para essa situação.

5.2. Análises dos Filtros Coletores de Depósitos

A utilização dos filtros teve como objetivo simular a deposição das impurezas do vapor na turbina. Os filtros coletores são confeccionados em aço inoxidável 316L. O teste foi conduzido utilizando o vapor que passa pelo *crossover* e entra na turbina de baixa pressão. A **Figura 27** ilustra o ponto de instalação dos filtros.

Seguindo as recomendações do EPRI ¹⁰, os filtros coletores foram instalados na partida do equipamento e durante a operação normal da turbina, quando operando no modo estável. Os testes foram conduzidos por um período de seis meses.

5.2.1. Análises químicas e microscópicas dos filtros coletores de depósitos

Os filtros foram pesados antes da instalação e após a retirada para inspeção, de forma que foi possível verificar o acúmulo de impurezas pela diferença de massa inicial e final. Foram realizadas análises para identificação qualitativa e quantitativa das impurezas usando técnicas de microscopia acopladas a micro-sonda e cromatografia, respectivamente. Então, foram feitas imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (Laboratório de Materiais - LabMat/ UFSC - Microscópio Eletrônico de Varredura modelo PHILIPS XL 30) e cromatografia iônica, para detectar sulfato, cloreto, sódio, cálcio, acetato e fosfato (Laboratório da Unidade Termoelétrica de Charqueadas – TBLE - Cromatógrafo Iônico Dionex DX100). Finalmente, foram efetuadas medidas de pH em todas as operações.

Os íons sulfato, cloreto, sódio, cálcio, acetato e fosfato, foram analisados imergindo os filtros em 50 mL de água deionizada, com temperatura de aproximadamente 21°C por 12 horas, e então, as amostras foram analisadas por cromatografia iônica.

A análise química para a determinação da composição elementar (EDX), as variações do peso do filtro e as médias das taxas de fluxo do vapor feitas através do coletor, foram usadas para calcular as concentrações médias das impurezas no vapor durante os testes.

As datas de colocação e retirada dos filtros foram registradas, para que posteriormente, os dados obtidos das análises feitas nos depósitos fossem comparados com os dados do analisador de sódio, medidas de pH, condutividade e dados da operação da turbina no mesmo período.

Os filtros foram dispostos horizontalmente no local de instalação e o fluxo de vapor foi forçado a passar pelos filtros no sentido de fora para dentro, como ilustrado nas Figuras 21 e 22.

Ao final do teste, os filtros primeiramente foram encaminhados para análise no MEV/EDX e, somente então, foram preparadas as amostras para análise no ICPMS. Os filtros foram colocados separadamente em frascos esterilizados e imersos em 50 mL de água ultra-pura. Permaneceram em ultra-som por aproximadamente 14 horas, a uma temperatura de 53°C. Então, os filtros foram retirados dos frascos e o líquido analisado no ICPMS. ⁽¹⁾

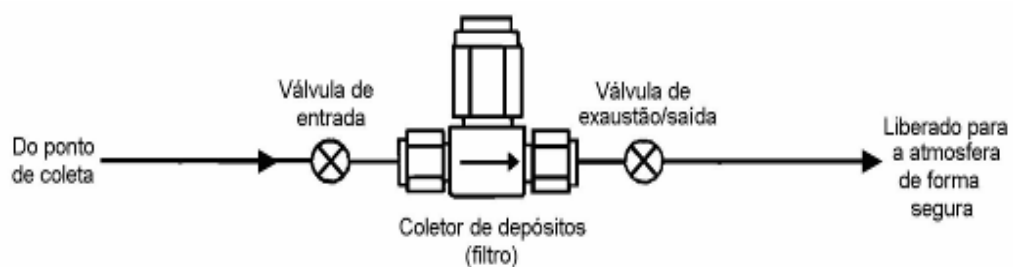


Figura 21 – Instalação dos filtros coletores de depósitos. ²²



Figura 22 - Local de instalação dos filtros.

Os filtros foram analisados em um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) acoplado à energia dispersiva de raio-X (EDX) e os resíduos em um Espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (ICPMS).

5.3. Estudos Eletroquímicos

Na montagem da célula eletroquímica, foram confeccionados eletrodos de referência e contra eletrodos cilíndricos em *Hastelloy C* e eletrodos de trabalho, também cilíndricos, mas com diâmetro maior em aço inoxidável AISI 403, utilizando a técnica de eletroerosão por penetração (ENGEMAC modelo EDM 700), na empresa Embraco S.A. Um eixo confeccionado em aço SAE 1045, serviu como suporte para os eletrodos de trabalho e este foi então fixado no rotor (*Pine Instruments Company* – modelo ASR).

Os métodos eletroquímicos utilizados nesse estudo foram: polarização potencioestática, potenciodinâmica, curvas de Tafel e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

Foram realizadas análises preliminares, para avaliar a possibilidade de se fazer uma correlação entre as condições do sistema de condensação de vapor e os resultados eletroquímicos obtidos, para então traçar o caminho a ser seguido, ou seja, definir quais as análises e técnicas mais efetivas para uma boa correlação do caso em estudo.

Antes do início desses testes foi feita a avaliação em relação à utilização de esmalte na lateral do eletrodo de trabalho, visando isolar a área da base do corpo de prova durante a condução do experimento. Foram feitos os testes eletroquímicos em corpos de prova esmaltados e não-esmaltados em dois meios eletrolíticos. Foram preparadas soluções estoque com sais e bases NaCl 25% (pH=7,29) e NaOH 40% (pH= 11,76), de grau de pureza analítico e em água Milli-Q. Os resultados serviram para determinar a metodologia a ser utilizada a seguir. Os estudos eletroquímicos, conduzidos em uma célula eletroquímica (Figura 23), simularam o meio corrosivo (NaCl 25% e NaOH 40%) da turbina de baixa pressão.

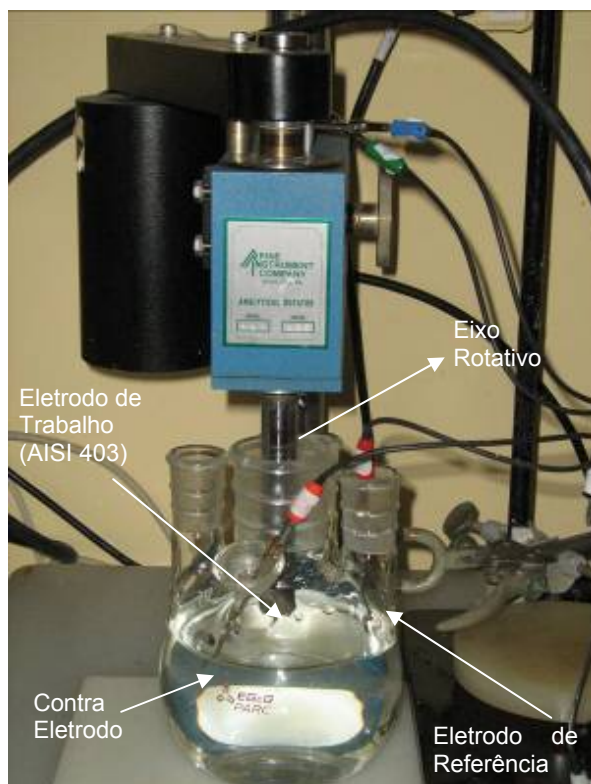


Figura 23 – Foto ilustrativa da célula eletroquímica e do eletrodo rotativo (Pine Instruments Company – modelo ASR) utilizada nos testes.

Os corpos de prova, confeccionados em AISI 403, foram fixados em um eixo rotatório, confeccionado em aço SAE 1045, que possibilitou realizar as análises no modo de eletrodo rotativo, simulando o movimento rotacional da turbina a vapor, como mostram as Figuras 24 e 25.

Os equipamentos utilizados nessa etapa foram: potenciostato/galvanostato *Gamry PC4 – ZRA* e rotator analítico *Pine Instruments Company – modelo ASR*. No tratamento dos dados foi utilizado o software *Gamry Framework 3.2*.



Figura 24 – Foto ilustrativa do corpo de prova de AISI 403 e eixo suporte confeccionado em aço SAE 1045.



Figura 25 – Foto ilustrativa do corpo de prova de AISI 403 montado no eixo suporte rotativo para posterior encaixe no modelo (Pine Instruments Company – modelo ASR).

5.3.1. Técnica do Menisco

Durante o processo de geração de vapor nas turbinas de baixa pressão, ocorre a deposição de sais em um filme bastante fino formado sobre a superfície das palhetas. Visando, unicamente, obter situações eletroquímicas semelhantes às encontradas nas gotículas de condensado sobre a superfície da palheta, propôs-se testar os experimentos eletroquímicos com a técnica do menisco.

Para se obter esta superfície curva no líquido entre o eletrodo de trabalho e a solução, apenas a base do corpo de prova ficou em contato com a solução, formando um menisco. Essa técnica é bastante incipiente com

poucas citações na literatura, mas tem demonstrado bons resultados em trabalhos anteriores ⁴⁴, de forma que o paralelismo entre o corpo de prova e a solução eletrolítica e confiabilidade na repetibilidade dos resultados. ⁴³

Assim, para efetivar a técnica em laboratório, o eletrodo foi inicialmente mergulhado no seio da solução corrosiva e, com o auxílio do mecanismo parafuso-cremalheira disponível no equipamento rotativo, foi lentamente puxado para cima da superfície do líquido, ficando levemente acima do nível da solução, formando um menisco como indicado na Figura 26.



Figura 26 – Esquema da preparação do corpo de prova, utilizando o método do menisco. ⁴³

Cada corpo de prova teve sua base polida com alumina antes de cada ensaio eletroquímico. O polimento foi feito no próprio sistema rotativo, com o eletrodo mergulhado na suspensão de alumina sob rotação de 1500rpm, e em seguida lavado com água Milli-Q e etanol.

Corpos de prova em AISI 403 foram utilizados como eletrodos de trabalho e como eletrodos de referência e contra-eletrodos, também foram utilizadas hastes cilíndricas de *Hastelloy C*.

As condições analisadas nos testes preliminares foram:

- eletroquímica em corpo de prova mergulhado na solução e corpo de prova com formação de menisco com a solução eletrolítica;
- corpo de prova sob rotação e sem rotação; e
- corpo de prova com as bordas esmaltadas e não esmaltadas.

Primeiramente, os estudos eletroquímicos foram conduzidos com os corpos de prova esmaltados e não-esmaltados, imersos nas soluções eletrolíticas de NaCl 25% e NaOH 40%.

Com o intuito de se aproximar ao máximo das condições do sistema estudado, foi utilizado como eletrodo de trabalho o aço inoxidável AISI 403, das palhetas da turbina que foram substituídas após a parada de 2002.

Os potenciais eletroquímicos dos materiais, *Hastelloy C* e aço inoxidável AISI 403, quando medidos na série galvânica em água do mar apresentam uma significativa diferença de potenciais e, por isso, o papel do *Hastelloy C*, por ser uma liga nobre, foi de servir como eletrodo de pseudo-referência.

5.3.2. Parâmetros utilizados nos Estudos Eletroquímicos

Na tabela III são mostrados os parâmetros utilizados nos estudos eletroquímicos.

Tabela III – Parâmetros utilizados nos estudos eletroquímicos.

Parâmetros	Polarização Potenciodinâmica	Tafel	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
Potencial Inicial (V)	-0,5 vs E _{oc}	-0,25 vs E _{oc}	-
Potencial Final (V)	1,25 vs E _{oc}	0,25 vs E _{oc}	-
Taxa de varredura (mV/s)	5	1	-
Período de amostragem (s)	1	2	-
Área da amostra (cm ²)	1	1	1
Densidade (g/ cm ³)	7,87	7,87	7,87
Peso equivalente	27,92	27,92	27,92
Ápice E (V)	-	-	-
Ápice I (mA/ cm ²)	-	-	-
Freqüência inicial (Hz)	-	-	100000
Freqüência final (Hz)	-	-	0,2
Pontos/Década	-	-	10
Amplitude do potencial AC (mV rms)	-	-	10

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguir, são apresentados e discutidos os resultados obtidos na fase experimental do trabalho.

6.1. Análises de Sódio das Amostras de Vapor e Condensado por CI e ICP - MS

Antecedendo as análises dos íons pelos métodos cromatográficos de Cromatografia Iônica (CI) e Plasma (ICP-MS), os equipamentos foram calibrados para garantir a confiabilidade dos dados, já que as concentrações chegam a níveis abaixo de 3ppb. Da mesma forma, foi importante antes de cada análise verificar também os limites de detecção para cada íon nos respectivos equipamentos.

O CI apresentou os seguintes limites para os respectivos parâmetros em ppb sódio $2,1 \pm 0,6$; cálcio $14,1 \pm 0,4$; cloreto $2,7 \pm 1,3$ e sulfato $2,7 \pm 0,2$. Já o limite de detecção do equipamento ICPMS para análise de sódio chegou ao valor de 0,23 ppb.

Os resultados das análises de íons sódio por ICP-MS, apresentados na Tabela IV, indicaram que as concentrações ficaram abaixo do limite de detecção do equipamento para praticamente todas as amostras, com exceção da amostra 5P (a letra "P" representa o condensado coletado da polidora), que apresentou concentração de sódio igual a 2,8 ppb.

Tabela IV – Resultados obtidos pela técnica de ICP-MS.

Amostras	Concentração ($\mu\text{g/L}$)
1V	<LD
2V	<LD
3V	<LD
4V	<LD
5V	<LD
6V	<LD
7V	<LD
8V	<LD
1P	<LD
2P	<LD
3P	<LD
4P	<LD
5P	$2,80 \pm 0,02$
6P	<LD
7P	<LD
8P	<LD

* <LD = menor que o limite de detecção do equipamento.

As análises por CI também indicaram concentrações de sódio, cálcio, cloreto e sulfato abaixo do limite de detecção do equipamento, para todas as amostras, inclusive a 5P, como apresentado na Tabela V.

Tabela V – Resultados obtidos pela técnica de CI.

Amostras	Concentração (µg/L)			
	Sódio	Cálcio	Cloreto	Sulfato
1V	<LD	<LD	<LD	<LD
2V	<LD	<LD	<LD	<LD
3V	<LD	<LD	<LD	<LD
4V	<LD	<LD	<LD	<LD
5V	<LD	<LD	<LD	<LD
6V	<LD	<LD	<LD	<LD
7V	<LD	<LD	<LD	<LD
8V	<LD	<LD	<LD	<LD
1P	<LD	<LD	<LD	<LD
2P	<LD	<LD	<LD	<LD
3P	<LD	<LD	<LD	<LD
4P	<LD	<LD	<LD	<LD
5P	<LD	<LD	<LD	<LD
6P	<LD	<LD	<LD	<LD
7P	<LD	<LD	<LD	<LD
8P	<LD	<LD	<LD	<LD

* <LD = menor que o limite de detecção do equipamento.

A tabela VI, com os dados de operação, mostra todas as leituras feitas no analisador de sódio (*online*). Pode-se verificar que nenhuns dos registros de concentração de sódio foram superiores a 0,083 ppb e todos os outros parâmetros apresentados na tabela estão com valores dentro dos padrões normais de operação do sistema.

A amostra 5P foi coletada no período intermediário da campanha da polidora. Posterior a esta coleta, foram também coletadas as amostras 6, 7 e 8P que, segundo a análise por Cromatografia Iônica, apresentaram concentração de sódio abaixo de 0,23 ppb, que podem ser confirmadas pelos dados do analisador de sódio, como constam na Tabela V.

O resultado da amostra 5P, que apresentou um valor de concentração bem mais alto que as outras amostras, pode estar relacionado com a contaminação durante a coleta, ou durante a análise.

Tabela VI - Dados registrados durante as coletas de amostras.

Número da amostra	Data	Dados da polidora						Dados da operação da turbina de baixa pressão		
		Polidora	μ saída polidora (μs/cm ⁻¹)	μ saída catiônica (μs/cm ⁻¹)	Produção polidora (m ³ /dia)	[Na ⁺] (ppb)	Carga da resina	Fluxo do condensado (Ton/h)	Carga (potência ativa (MW/h))	Temperatura do vapor (°C)
1V	11/05/06	1	0,059	0,064	200	0,021	A	830	320	346 *
1P	11/05/06	1	0,059	0,064	200	0,021	A	830	320	346
2V	11/05/06	1	0,059	0,062	467	0,017	A	830	320	345
2P	11/05/06	1	0,059	0,062	467	0,017	A	830	320	345
3V	16/05/06	1	0,058	0,056	75.600	0,018	A	830	320	348
3P	16/05/06	1	0,058	0,056	75.600	0,018	A	830	320	348
4V	18/05/06	1	0,058	0,057	123.700	0,018	A	840	320	345
4P	18/05/06	1	0,058	0,057	123.700	0,018	A	840	320	345
5V	20/05/06	1	0,066	0,066	144.668	0,048	A	830	320	337
5P	20/05/06	1	0,066	0,066	144.668	0,048	A	830	320	337
6V	20/05/06	1	0,087	0,068	145.748	0,064	A	830	320	335
6P	20/05/06	1	0,087	0,068	145.748	0,064	A	830	320	335
7V	20/05/06	1	0,096	0,069	146.512	0,071	A	820	320	335
7P	20/05/06	1	0,096	0,069	146.512	0,071	A	820	320	335
8V	20/05/06	1	0,107	0,069	146.833	0,083	A	830	320	337
8P	20/05/06	1	0,107	0,069	146.833	0,083	A	830	320	337

* 346 saída da turbina – 540 vapor de entrada

6.2. Análises MEV/EDX, ICP e pH das Amostras dos Filtros Coletores

Foram coletados dados da operação do sistema no período em que os filtros estavam instalados. Os dados incluem informações relacionadas com a operação da turbina e tratamento da água.

- **Início do monitoramento:** 19/12/05
- **Término do monitoramento:** 22/03/06
- **Tempo de duração do monitoramento (h):** 2,118,3
- **Média de fluxo que passou pelo filtro (cm³/min):** 400
- **Quantidade total de vapor que passou pelo filtro (Kg)*:** 10483,04

No período de 19/12/05 a 22/03/06, houve duas paradas de unidade.

Após o término do período de monitoramento, os filtros foram pesados novamente. Através dos dados da Tabela VII, percebe-se que houve ganho de massa das amostras de 0,0557 g no filtro grande e de 0,1167 g no filtro pequeno. Este ganho de massa se deve ao acúmulo de impurezas e formação da camada óxida.

Tabela VII - Dados coletados após término do teste.

Filtro	Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	Ganho de Massa (g)	Taxa de deposição
Grande	13,8814	13,9371	0,0557	0,0263
Pequeno	6,1678	6,2854	0,1167	0,0551

6.2.1. MEV/ EDX

A análise por MEV/ EDX na amostra do conjunto de filtros (pequeno e grande) indicou presença de elementos em maior quantidade, como cromo, ferro, níquel e oxigênio, e elementos traço, como enxofre, alumínio, molibdênio e silício (< 3%).

O conjunto de filtros é fabricado em aço inoxidável 316 e a composição da liga inclui níquel, cromo e molibdênio. ⁽¹⁾ Portanto, os elementos Cr, Ni e Mo, presentes no resultado das análises, são provenientes do próprio material do filtro. Pode-se comprovar pela análise do “branco”, ou seja, o padrão. Os resultados de EDX indicaram a presença dos elementos F e O, na forma de magnetita. O oxigênio que foi bem evidenciado na camada óxida da Figura 27, provavelmente originou-se do condensado. Paralelamente, os elementos S e Si, foram encontrados em quantidades bastante pequenas, consideradas traços. O elemento S é proveniente do próprio meio que contém SO₂, devido à utilização do carvão no sistema, e o Si é proveniente da água utilizada no sistema.

A Tabela VIII apresenta os resultados das análises de EDX, incluindo análise dos filtros instalados (coletado) e branco.

Tabela VIII - Resultados da análise elementar por EDX das amostras de filtros coletores.

Identificação das amostras			Elementos (%)							
			Al	Cr	Fe	Mo	Ni	O	S	Si
1	Filtro pequeno – topo deitado	AM1_01 Coletado	-	4,26	77,54	-	1,10	17,10	-	-
		AM2_03 Branco	1,19	16,89	66,76	-	13,51	-	-	1,65
2	Filtro pequeno – centro deitado	AM1_02 Coletado	-	16,91	69,15	-	11,65	-	0,96	1,33
		AM2_02 Branco	0,78	18,53	67,45	-	12,28	-	-	0,96
3	Filtro pequeno – base deitado	AM1_03 Coletado	-	4,46	80,90	-	-	14,64	-	-
		AM2_01 Branco	-	18,27	68,50	-	12,46	-	-	0,76
4	Filtro grande – centro deitado	AM2_01 Coletado	-	15,35	67,18	-	9,82	6,18	0,81	0,67
		AM1_02 Branco	-	17,61	70,22	-	11,36	-	-	0,80
5	Filtro grande – base deitado	AM2_02 Coletado	-	16,32	63,78	-	11,51	6,64	0,91	0,84
		AM1_03 Branco	-	16,93	69,78	-	12,60	-	-	0,70
6	Filtro grande – topo deitado	AM2_03 Coletado	-	12,59	65,86	1,72	8,80	9,92	-	1,11
		AM1_01 Branco	-	18,85	68,84	-	12,00	-	-	0,31



Figura 27 - Vista lateral dos filtros de aço inox 316L após o final do teste. Respectivamente filtro grande e pequeno, com a formação da camada óxida.

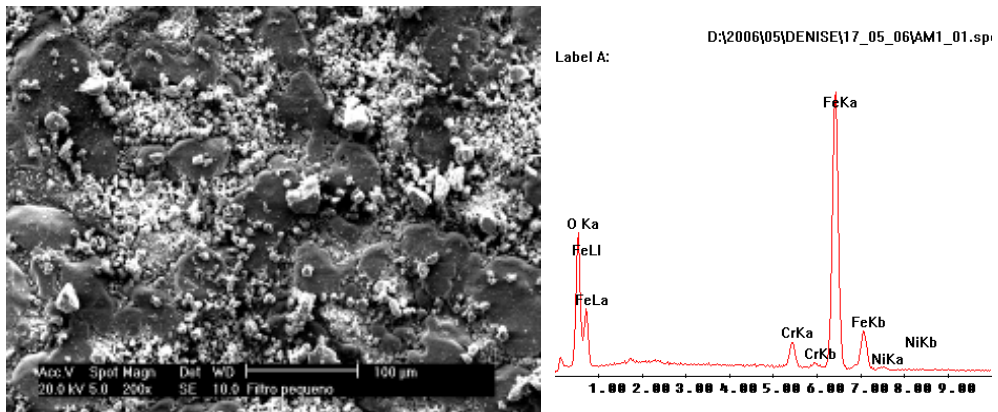


Figura 28 - Imagem de MEV e resultado da EDX da amostra AM1_01 obtida do topo do filtro pequeno (ampliação de 200x).

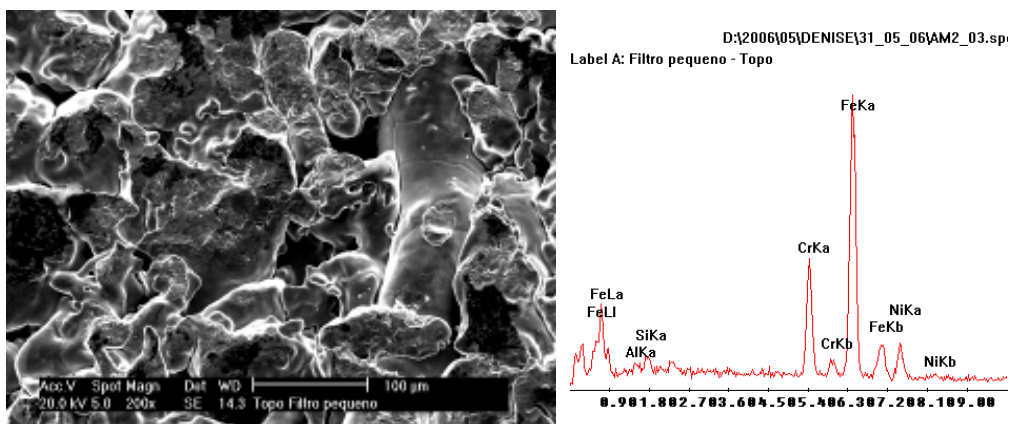


Figura 29 - Imagem de MEV e resultado da EDX da amostra AM2_03 obtida do topo do filtro pequeno (ampliação de 200x).

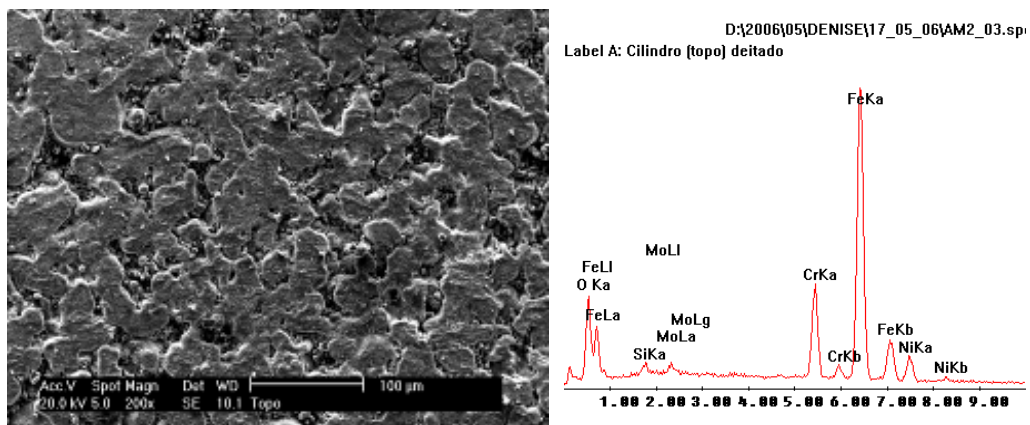


Figura 30 - Imagem de MEV e resultado da EDX da amostra AM2_03 obtida do topo do filtro grande (ampliação de 200x).

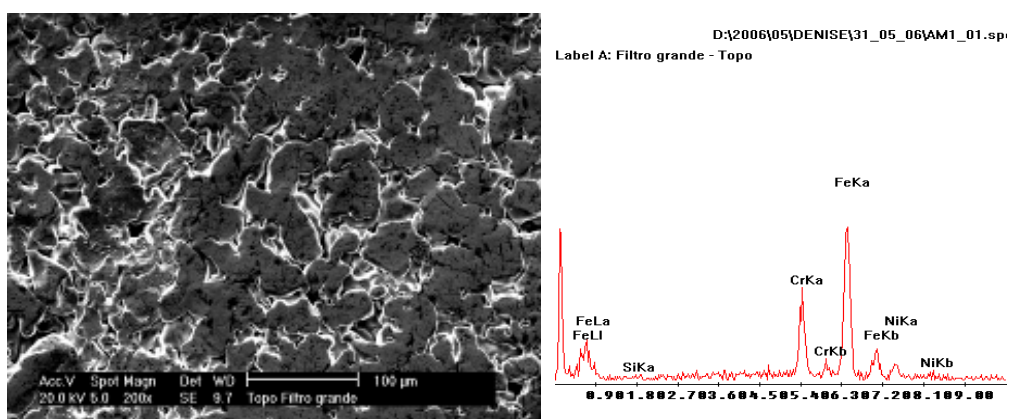


Figura 31 - Imagem de MEV e resultado da EDX da amostra AM1_01 obtida do topo do filtro grande (ampliação de 200x).

6.2.2 Análise por ICPMS

As análises por ICPMS não indicaram presença de sódio dentro dos limites de detecção do equipamento (0,23 ppb), como mostra a Tabela IX.

Tabela IX - Resultados da análise por ICPMS dos filtros coletores.

Filtro	Concentração de sódio (µg/L)
Grande	<LD
Pequeno	<LD

* <LD = menor que o limite de detecção do equipamento.

Os resultados das análises por ICPMS confirmam a baixa concentração de íons sódio durante o período de 19/12/2005 a 22/03/2006, demonstrando que a qualidade da água está dentro dos padrões recomendados pelo EPRI, ou seja, concentrações de sais abaixo de 3ppb. ^(1,2)

6.2.3. Análise do pH

Utilizando papel indicador, ambas as amostras apresentaram pH neutro, igual a 7,0.

6.3. Estudos Eletroquímicos

Como apresentado anteriormente na secção de metodologia, os estudos eletroquímicos realizados nesse trabalho foram:

- Polarização potencioestática;
- Polarização potenciodinâmica;
- Tafel; e
- Espectroscopia de impedância eletroquímica.

6.3.1. Estudos preliminares

Foram feitas algumas análises preliminares para determinação da melhor metodologia de análise eletroquímica. Os resultados das análises de Tafel mostram que o corpo de prova esmaltado apresenta menor taxa de corrosão, quando comparado ao corpo de prova não-esmaltado. Isso porque, a área analisada é delimitada pelo esmalte, não permitindo a interação do meio eletrolítico nas laterais cilíndricas do corpo de prova, apenas na face plana que foi preparada para a análise. Sem o esmalte ocorre contato da solução nas laterais do eletrodo de trabalho, aumentando assim a área de ação do eletrólito em condições não ideais. Também a área do eletrodo é alterada de forma não controlada e a determinação de parâmetros eletroquímicos relevantes fica comprometida. Portanto, foi importante a utilização do esmalte, delimitando a área para garantir a repetibilidade dos dados.

Quando comparados os dados referentes ao corpo de prova rotativo com o corpo de prova não-rotativo, ambos contendo esmalte (Tabela X) ou não (Tabela XI), é possível observar que os valores de i_{corr} são muito próximos.

Tabela X - Teste com corpo de prova rotativo, esmaltado e não-esmaltado, mergulhado em meio NaCl 25% e NaOH 40%.

Eletrodo Rotativo (1500 rpm) de AISI 403					
Solução	Corpo de prova	Tafel			Classificação *
		E _{corr} (V)	i _{corr} (A/cm ²)	TC (mm/ano)	
NaCl 25%	Esmaltado	0,089	1,981 x10 ⁻⁰⁷	0,002	Extraordinário
	Não esmaltado	-0,299	1,261 x10 ⁻⁰⁵	0,146	Bom
NaOH 40%	Esmaltado	-0,098	1,417 x10 ⁻⁰⁷	0,002	Extraordinário
	Não esmaltado	-0,044	2,947x 10 ⁻⁰⁶	0,034	Excelente

* classificação segundo M. G. Fontana ²⁸

Tabela XI - Teste com corpo de prova sem rotação, esmaltado e não-esmaltado, mergulhado em meio NaCl 25% e NaOH 40%.

Eletrodo de AISI 403 sem rotação					
Solução	Corpo de prova	Tafel			Classificação *
		E _{corr} (V)	i _{corr} (A/cm ²)	TC (mm/ano)	
NaCl 25%	Esmaltado	0,0204	1,706 x10 ⁻⁰⁷	0,002	Extraordinário
	Não esmaltado	-0,233	9,997 x10 ⁻⁰⁵	1,160	Pobre
NaOH 40%	Esmaltado	-0,124	1,062 x10 ⁻⁰⁷	0,001	Extraordinário
	Não esmaltado	-0,571	1.521 x10 ⁻⁰⁴	1,765	Pobre

Foram comparados também os dados entre as análises realizadas com eletrodos mergulhados em solução e eletrodos apenas com a base polida em contato com a solução eletrolítica, formando o menisco, como mostram as Tabelas XII e XIII.

Tabela XII - Teste com corpo de prova rotativo, esmaltado e não-esmaltado, formando menisco em meio NaCl 25% e NaOH 40%.

Eletrodo Rotativo (1500 rpm) de AISI 403					
Solução	Corpo de prova	Tafel			Classificação *
		E_{corr} (V)	i_{corr} (A/cm²)	TC (mm/ano)	
NaCl 25%	Esmaltado	-1.327	4.874x10 ⁻⁰⁶	0.057	Excelente
	Não esmaltado	-0.192	1.010x10 ⁻⁰⁴	1.175	Pobre
NaOH 40%	Esmaltado	-0.206	7.677x10 ⁻⁰⁸	0.001	Extraordinário
	Não esmaltado	-0.210	1.225x10 ⁻⁰⁶	0.014	Extraordinário

Tabela XIII - Teste com corpo de prova sem rotação, esmaltado e não-esmaltado, formando menisco em meio NaCl 25% e NaOH 40%.

Eletrodo Sem Rotação de AISI 403					
Solução	Corpo de prova	Tafel			Classificação *
		E_{corr} (V)	i_{corr} (A/cm²)	TC (mm/ano)	
NaCl 25%	Esmaltado	-0,331	3,980 x10 ⁻⁰⁶	0,046	Excelente
	Não esmaltado	0,028	1,699x10 ⁻⁰⁷	0,025	Excelente
NaOH 40%	Esmaltado	-0,282	1,885 x10 ⁻⁰⁷	0,002	Extraordinário
	Não esmaltado	-0,085	1,607 x10 ⁻⁰⁶	0,019	Extraordinário

A utilização da técnica do menisco remete ao fato de que nas palhetas da turbina a vapor, forma-se um filme muito fino e úmido, em que os sais e impurezas se depositam. Dessa forma, procurou-se encontrar uma máxima aproximação das condições reais de funcionamento de uma turbina a vapor.

A utilização de corpos de prova esmaltados, delimitando a área de estudo, mostra que a diferença entre os valores de i_{corr} pode chegar até duas ordens de

grandeza, quando comparados com os dados referentes aos corpos de prova não-esmaltados.

A vantagem adicional de se utilizar o corpo de prova esmaltado é que a variação entre os valores de i_{corr} de NaCl 25% e NaOH 40% será sempre a mesma, independente do bom posicionamento do menisco, ao passo que o corpo de prova não-esmaltado não nos dá certeza das variações de valores entre as taxas de corrosão em ambos os meios eletrolíticos, pois depende de um rígido controle do posicionamento do menisco.

Outro fator que afeta a variação de valores entre corpos de prova esmaltados e não-esmaltados é de que há chances de aparecerem falhas no recobrimento do corpo de prova com o esmalte, principalmente no caso da solução de NaOH 40%, que se trata de uma solução básica bastante concentrada, com a possibilidade de afetar o recobrimento. O aspecto visual do esmalte após o experimento era de um material esbranquiçado, demonstrando que houve alterações nas propriedades deste.

Segundo Denny ²³, em corpos de prova rotativos, há melhora do transporte de massa e a polarização por concentração é diminuída no eletrodo de trabalho ativo pelo aumento da mistura. Denny ²³ trata apenas de corpos de prova mergulhados, portanto, a técnica do menisco está sendo testada neste trabalho e em outros trabalhos, como os do grupo de pesquisa do Departamento de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da UTFPR, coordenado pelo prof. João Batista Floriano.

Diante dos dados obtidos preliminarmente, as análises seguintes foram realizadas com eletrodos esmaltados em rotação e em repouso.

6.3.2. Estudos Eletroquímicos de Tafel

6.3.2.1. Menisco rotativo

Através da Tabela XIV, é possível observar que os valores de i_{corr} , obtidos pelo plote de Tafel, são relativamente próximos entre os dados obtidos na solução NaCl 25% e NaOH 40%, da Tabela XII. A diferença dos valores de i_{corr} entre as soluções de NaCl 25% e NaOH 40% na Tabela XIV, deve-se a susceptibilidade à corrosão do aço inoxidável em meios contendo cloreto. Apesar da concentração de cloreto ser menor do que a concentração de hidróxido, o íon cloreto age no aço inoxidável rompendo a camada passiva do material e deixando o mesmo exposto ao meio corrosivo.

Tabela XIV – Estudos Eletroquímicos de Tafel em eletrodo esmaltado rotativo.

Eletrodo esmaltado Rotativo (1500 rpm) de AISI 403				
Solução	Tafel			Classificação *
	E_{corr} (V)	i_{corr} (A/cm ²)	TC (mm/ano)	
NaCl 25%	-0.1327	6.806×10^{-06}	0.079	Excelente
NaOH 40%	-0.2105	1.011×10^{-08}	0.012	<i>Extraordinário</i>

As Figuras 32 e 33 mostram os gráficos de Tafel para cada uma das análises: em NaCl 25% e NaOH 40%.

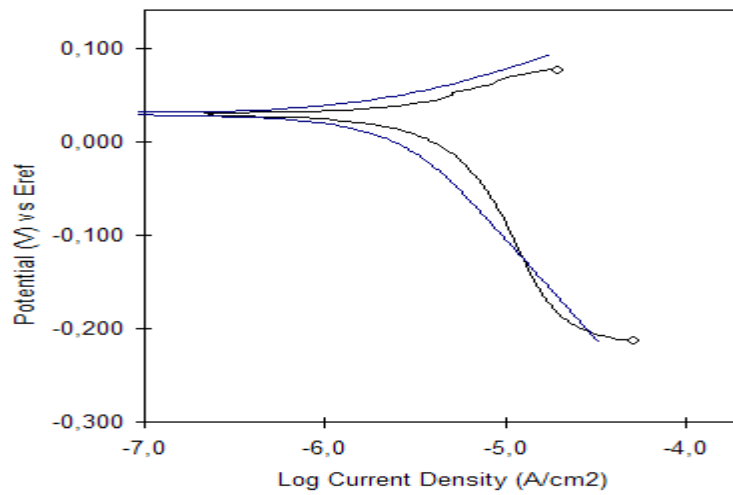


Figura 32 - Tafel de uma solução de 25% de NaCl com eletrodo esmaltado em rotação de 1500 rpm.

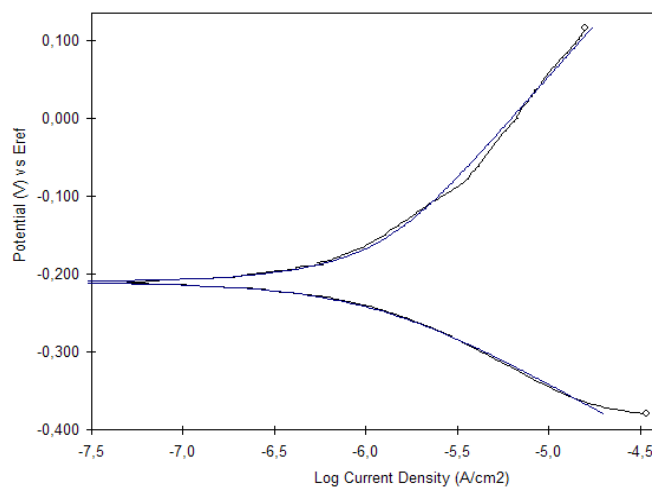


Figura 33 - Tafel de uma solução a 40% de NaOH com eletrodo em rotação de 1500 rpm.

Segundo a classificação de Fontana ²⁸, os dois casos analisados apresentam excelente resistência à corrosão em NaCl 25% e extraordinária resistência em NaOH 40%.

6.3.2.2. Menisco de eletrodo não-rotativo

A Tabela XV mostra os dados obtidos nas análises de Tafel em corpo de prova esmaltado não-rotativo. Assim, como no caso anterior, utilizando menisco rotativo, os valores de i_{corr} são bastante próximos, quando comparados os dois meios eletrolíticos (NaCl 25% e NaOH 40%) da Tabela XV com os correspondentes da Tabela XIII, sendo que em solução de NaCl 25%, os valores de i_{corr} são maiores em ambas as tabelas.

Tabela XV – Estudos eletroquímicas de Tafel em eletrodo esmaltado sem rotação.

Eletrodo Esmaltado Sem rotação de AISI 403				
Solução	Tafel			Classificação *
	E_{corr} (V)	i_{corr} (A/cm ²)	TC (mm/ano)	
NaCl 25%	0.030	2.379×10^{-06}	0.028	Excelente
NaOH 40%	-0.282	6.935×10^{-07}	0.008	<i>Extraordinário</i>

As Figuras 34 e 35 mostram os gráficos obtidos pelo estudo eletroquímico de Tafel. A classificação de Fontana ²⁸ em ambos os casos é de boa resistência à corrosão.

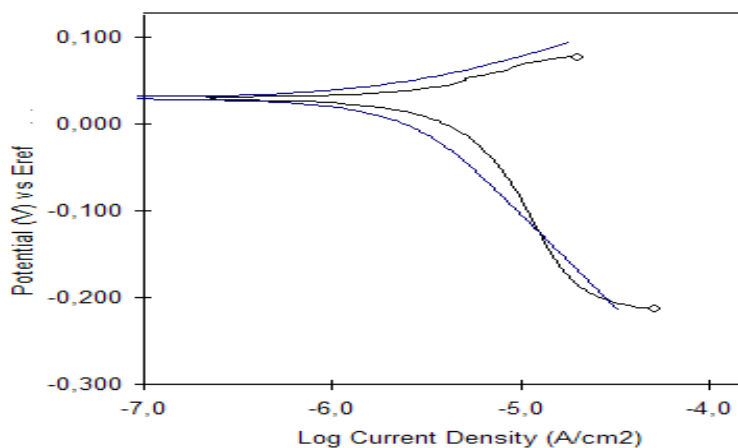


Figura 34 - Gráfico de Tafel de uma solução de 25% de NaCl com eletrodo sem rotação.

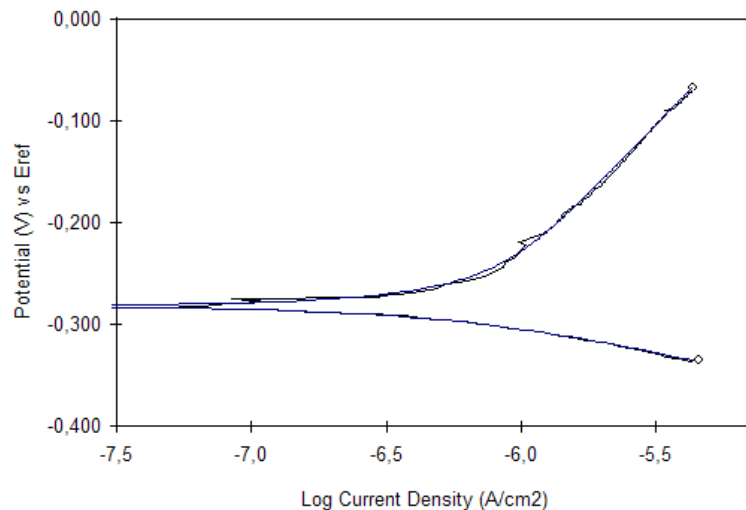


Figura 35 - Gráfico de Tafel de uma solução de 40% de NaOH com eletrodo sem rotação.

Quando comparados os dados das análises utilizando eletrodo rotativo em rotação e em repouso, é possível perceber que no primeiro caso a taxa de corrosão é sutilmente maior para o meio NaCl 25%, quando o corpo de prova está em rotação.

Outro componente importante é a transferência de massa. Devido às reações eletroquímicas que ocorrem na superfície do metal durante um processo corrosivo, um gradiente de concentração se forma desde o meio eletrolítico até a parede metálica. Este gradiente é bastante comprometido quando o meio é posto em movimento, pois deste modo há a facilitação do transporte de espécies químicas em direção à superfície. Assim os processos corrosivos são fortemente favorecidos.^{17, 38}

6.3.3. Polarização Potenciodinâmica

Nos estudos realizados em NaOH 40%, o gráfico (Figura 36 em preto) apresenta um perfil muito similar ao gráfico teórico mostrado no início do trabalho (Figura 12). Como pode ser visto na Figura, o perfil potenciodinâmico da amostra de AISI 403 em solução de NaOH 40% representa o comportamento de um material muito resistente à polarização anódica, pois o aço inoxidável geralmente apresenta-se passivado.

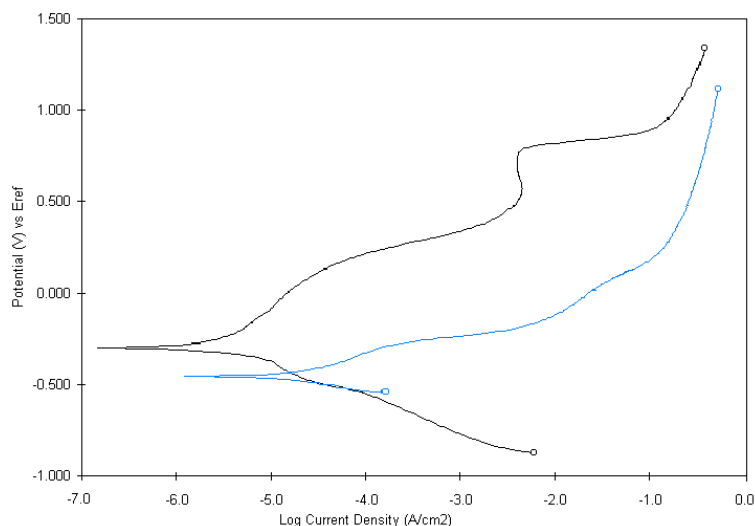


Figura 36 – Gráficos sobrepostos do ensaio potenciodinâmico em NaOH 40% (preto) e NaCl 25% (azul).

Já em meio de NaCl 25% (Figura 36 em azul), há uma sutil tendência a passivação, representado por um pequeno ombro em torno de -100 mV e -0,015 A/cm².

Na sobreposição dos gráficos resultantes de ambos os ensaios (Figura 43), em NaOH 40% e NaCl 25%, pode-se observar melhor resistência à corrosão do aço inoxidável em solução contendo NaOH 40%, quando comparado ao comportamento do mesmo material em solução contendo NaCl 25%. Através dos gráficos, é claramente observada a diferença dos valores de E_{corr} , sendo a resistência à corrosão do aço inoxidável reduzida devido a presença do cloreto.

Com o aumento do potencial ocorre perda do material - como mostram as fotos retiradas por microscópio eletrônico (Figuras 37 (a) e (b)) para o ensaio em NaCl 25% - dissolvendo até atingir a faixa de equilíbrio com a corrente estável mesmo em alto potencial.

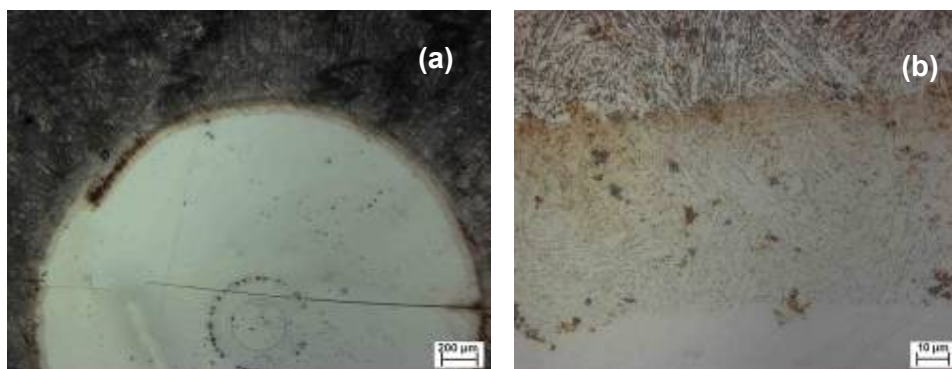


Figura 37 – Corpo de prova (AISI 403) após teste potenciodinâmico em solução de NaCl 25%, (a) aumento de 50 x (b) aumento de 1000x.

No ensaio realizado em solução de NaOH 40%, não é observada perda de material, tampouco produtos de corrosão (Figuras 38 (a) e (b)). Ao final do teste, o material se manteve nas mesmas condições iniciais.

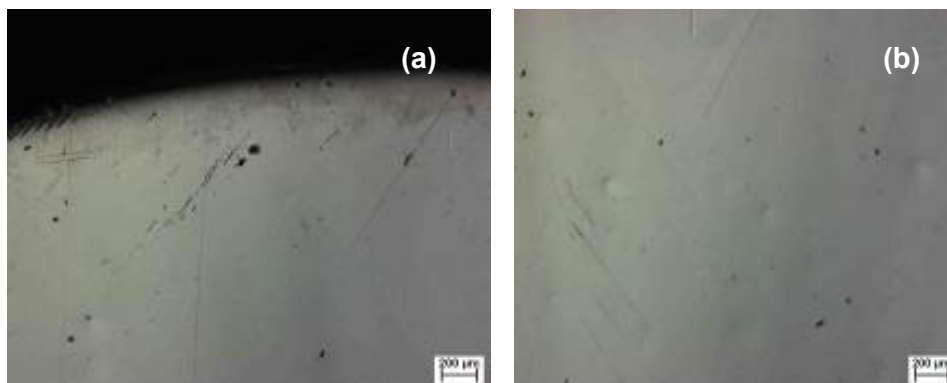


Figura 38 – Corpo de prova (AISI 403) após teste potenciodinâmico em solução de NaOH 40%. (a) aumento de 50 x (b) aumento de 100x.

O valor do potencial de circuito aberto é de -389 mV em solução de NaCl 25%, enquanto que em solução de NaOH 40% é de -31,38 mV. A diferença entre os valores indica que o material, quando em contato com a solução de NaOH 40% apresenta um comportamento passivante, enquanto que, o mesmo material em contato com a solução de NaCl 25%, mostra que o potencial atinge um valor muito negativo, indicando menor resistência do material à corrosão nestas condições.

Conseqüentemente, os valores de i_{corr} apresentam diferença de pouco mais de uma ordem de grandeza em NaOH 40%, indo de $7,735 \times 10^{-5}$ em NaCl 25% para $2,452 \times 10^{-6}$, como apresentado na Tabela XVI.

Tabela XVI – Estudos Eletroquímicos de polarização potenciodinâmica em eletrodo esmaltado rotativo.

Eletrodo Esmaltado Rotativo de AISI 403	Solução	E_{ocp} (V)	Tafel			Classificação *
			E_{corr} (mV)	i_{corr} (A/cm ²)	TC (mm/ano)	
	NaCl 25%	-0.3892	-472.9	7.735×10^{-5}	0.898	Excelente
	NaOH 40%	-0.0312	-268.6	2.452×10^{-6}	0.028	Excelente

Apesar da diferença entre os valores de i_{corr} , segundo a classificação de Fontana²⁸, em ambos os casos a resistência à corrosão no E_{corr} é excelente.

6.3.4. Análises por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Nessa etapa foram utilizados apenas eletrodos esmaltados rotativos e em repouso, formando menisco nas soluções eletrolíticas de NaCl 25% e NaOH 40%.

Os gráficos seguintes, obtidos em cada análise foram sobrepostos para facilitar a comparação entre eles.

NaCl 25%

Comparando ambos os casos na Figura 46, rotativo e em repouso, este último apresenta valores um pouco menores do que o eletrodo rotativo e ambos apresentam apenas um semi-arco aberto, indicando um sistema capacitivo. As curvas ascendentes indicam um processo de corrosão acelerado, corroborando com os dados da polarização potenciodinâmica (Figura 39), que mostra o comportamento do aço inoxidável na solução contendo cloretos.

Porém, em eletrodo não-rotativo, observa-se a tendência a formar um semicírculo, indicando o processo de passivação do material.³¹ Esses dados confirmam também a maior suscetibilidade à corrosão em eletrodos rotativos formando menisco, devido ao transporte de massa que é melhorado e a polarização por concentração é diminuída no eletrodo de trabalho ativo pelo aumento da mistura.

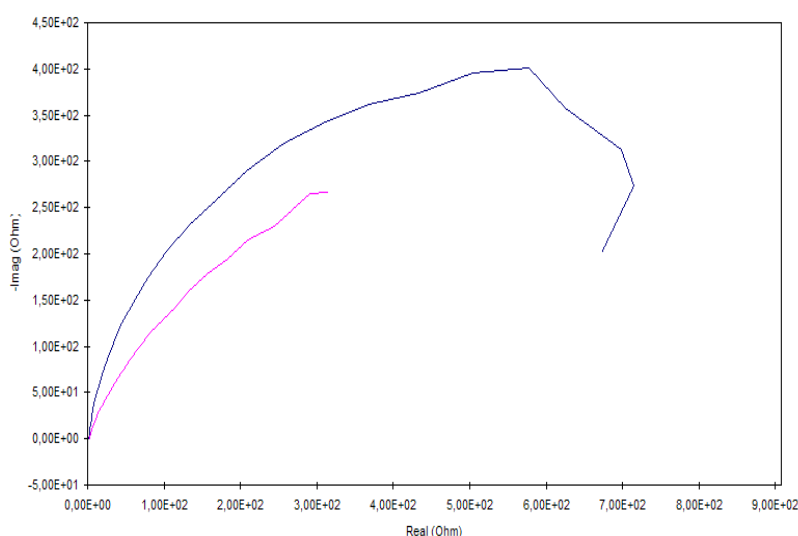


Figura 39- Gráfico Nyquist de impedância de uma solução de NaCl 25% com eletrodo de trabalho rotativo em repouso, em azul e o eletrodo rotativo a 1500 rpm em rosa.

Outro indicativo de que o sistema é capacitivo tanto em eletrodos rotativos quanto em não-rotativos na solução de NaCl 25%, é o fato de que os valores máximos de ângulo de fase (θ) no diagrama de Bode (Figura 40), encontram-se em torno de 80° (não-rotativo), sendo 90° o valor para capacitores ideais.

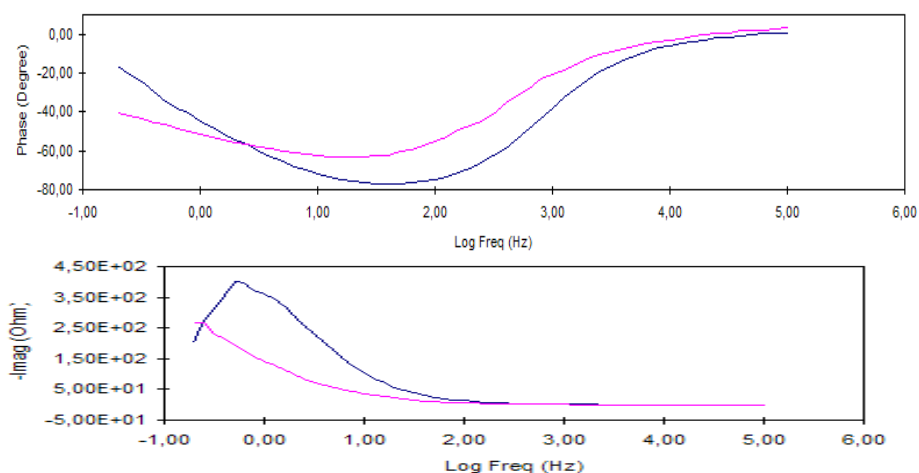


Figura 40 - Gráfico Bode – ângulo de fase e módulo de Z imaginário de uma solução de NaCl 25% com eletrodo de trabalho sem rotação, em azul e o eletrodo rotativo (1500 rpm), em rosa.

NaOH 40%

Assim como no caso descrito acima, o comportamento do material em contato com a solução de NaOH 40%, apresenta a formação de um semi-arco capacitivo, como mostram as duas curvas apresentadas na Figura 41.

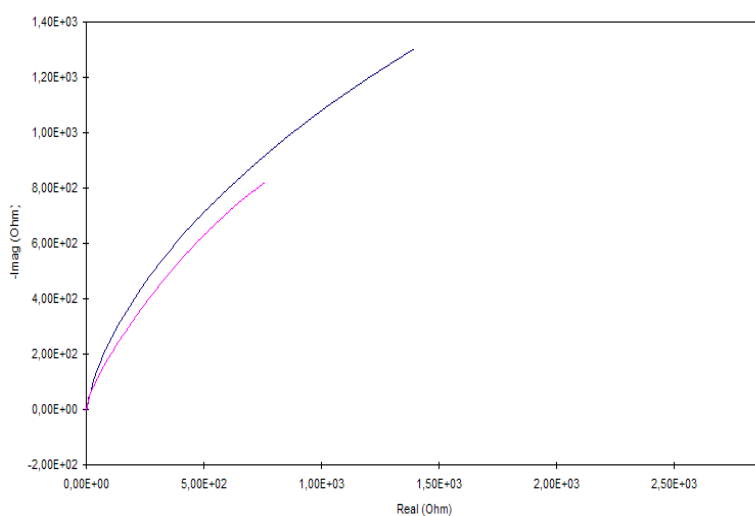


Figura 41 - Gráfico Nyquist de impedância de uma solução de 40% de NaOH com eletrodo de trabalho sem rotação, em azul e o eletrodo rotativo (1500 rpm), em rosa).

Os diagramas de Bode (Figura 42) comprovam que o sistema é capacitivo, sendo que os valores máximos do ângulo de fase se aproximam de 80° , assim como nos testes conduzidos em solução de NaCl 25%.

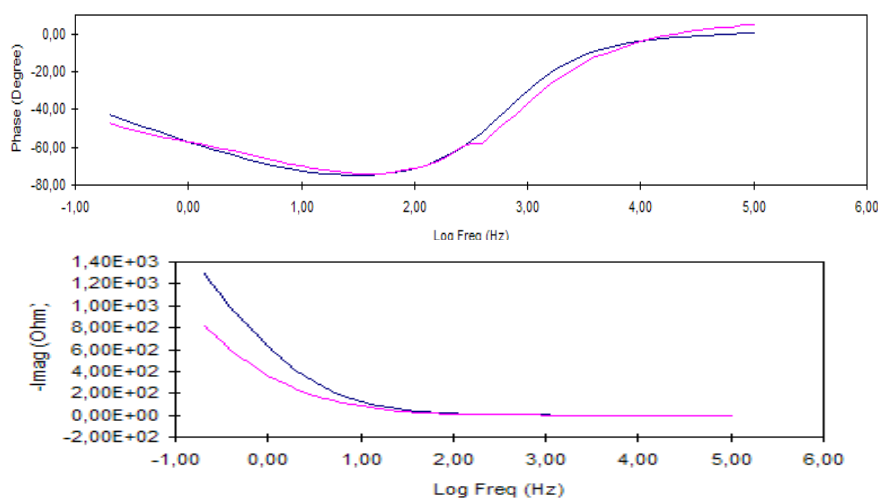


Figura 42 - Gráfico Bode - ângulo de fase e módulo de Z imaginário de uma solução de NaOH 40% com eletrodo de trabalho sem rotação, em azul e o eletrodo em rotativo (1500 rpm), em rosa

Pode-se observar também que a proximidade dos dados obtidos nos testes com eletrodos rotativos e não-rotativos é maior em solução de NaOH 40%.

Comparando os dados resultantes das análises em NaOH 40% e NaCl 25% de todos os ensaios realizados até então, é possível observar que a resistência do aço inoxidável AISI 403 à corrosão é alta e confirmada pela classificação de Fontana através dos valores obtidos. Os resultados apresentados em ambas as soluções eletrolíticas não mostraram variações tão expressivas em tempos curtos, já que estamos tratando de um material com boa resistência à corrosão, porém têm-se apresentado casos reais (como apresentado no item 3) de que ao longo do tempo o material sofre processo corrosivo acentuado, há formação de pites, fragilização e alta suscetibilidade à fratura.

7. CONCLUSÕES

Todo o monitoramento realizado por CI, ICPMS e MEV/ EDX mostrou que a qualidade da água coletada no ponto de entrada da turbina de baixa pressão e saída da polidora está de acordo com os níveis especificados pelo EPRI, que deve ser inferior a 3 ppb.

As análises dos filtros coletores de depósitos também indicaram que não existem impurezas em quantidades nocivas para a turbina de baixa pressão.

Os estudos em laboratório de Polarização Eletroquímica, Tafel e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, visando simular as condições da turbina de baixa pressão em soluções eletrolíticas de NaCl 25% e NaOH 40%, mostraram que:

- em eletrodos mergulhados: a corrosão foi maior (tanto em NaCl 25% quanto em NaOH 40%) nos corpos de prova não esmaltados. O resultado é o mesmo tanto para eletrodos rotativos quanto para eletrodos sem rotação. A etapa utilizando esmalte mostrou que este delimitou a área e foi efetivo em ambos os casos.
- em eletrodos com menisco: nos corpos de prova não esmaltados rotativos, a corrosão foi maior tanto em NaCl 25% quanto em NaOH 40%. O esmalte delimitou a área e foi efetivo em ambos os casos. Já nos corpos de prova sem rotação, em NaCl 25%, a corrosão foi maior no corpo de prova esmaltado e em NaOH 40% foi maior no não esmaltado (e em relação ao eletrodo rotativo, apresenta maior corrosão). Portanto, o esmalte delimitou a área e foi efetivo apenas para NaOH 40% e o eletrodo rotativo nem sempre apresentou a maior taxa de corrosão.
- no estudo por Polarização Potenciodinâmica: em solução de NaOH 40% apresenta região de passivação maior em relação ao NaCl 25%. O NaCl 25% é mais agressivo ao material do que o NaOH 40%.
- no estudo por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica: os eletrodos rotativos em solução de NaCl 25% apresentaram menor resistência em relação aos não rotativos. Enquanto que em solução de NaOH 40% mostraram que as resistências são bastante próximas entre rotativos e não rotativos. Comparando-se ambos os casos, os corpos de prova em NaOH 40% apresentaram maior resistência em relação ao NaCl 25%.

Futuramente, pretende-se dar continuidade a este trabalho avaliando-se a natureza química do esmalte quando se usa a técnica do menisco; repetindo-se em diferentes rotações os estudos eletroquímicos para esclarecer os resultados referentes

as taxas de corrosão e utilizando-se a variável tempo nos estudos de EIE e eletroquímicos em eletrodo rotativo para complementar os testes já realizados.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. LINDINGER, R. J.; CURRAN, R. M. **Effect of Steam Impurities on the Reliability of Large Modern Steam Turbines**. General Electric Large Steam Turbine Seminar. 1984.
2. JONAS, O.; MANCINI, J. M. **Plant life extension – Design Steam Cycles to Avoid Corrosion**. Power Magazine. 2004.
3. FÓFANO, S. **Avaliação de Técnicas Eletroquímicas na Monitoração de Corrosão por Sulfetos em Sistema de Água de Resfriamento Industrial**. Dissertação de mestrado - UFPR, 1999.
4. ZHOU, S.; TURNBULL, A. **Steam Turbine Operating Conditions, Chemistry of Condensates and Environment Assisted Cracking - a Critical Review**. NPL – National Physical Laboratory. MATC(A)95, 2002.
5. ASM Metals Handbook: **Properties and Selection: Irons Steels and High Performance Alloys**. ASM Internacional. v. 1, USA, 1993.
6. SEDRIKS, A. J. **Corrosion of Stainless Steels**. Wiley-Interscience:New York, 1996.
7. SOUZA, S. A. **Composição Química dos Aços**. Edgard Blücher, 1989.
8. ASM Metals Handbook: Corrosion. **ASM Internacional**. v. 13, USA, 1992.
9. <http://www.kurita.com.br/modules>, acessado em 30/09/06.
10. Electric Power Research Institute - EPRI. **Condensate Polishing Guidelines, TR-104422**, 2002.
11. JONAS, O. **Steam Turbine Corrosion**. Materials Performance. p. 9-18, 1985.
12. SVOBODA, R.; BODMER, M. **Investigations into the Composition of the Water Phase in Steam Turbines**. 14th International Conference on the Properties of Water and Steam in Kyoto, p. 594-601, 2004.

13. SEMENOV, V. N.; et al. **Measurement of the Conductivity of Liquid Films in the Turbine Flow Path**. PowerPlant Chemistry. v.4, n.1, p. 13-17, 2002.
- 14 ELLOWS, J. C. **Chemistry in the Moisture Transition Region of the Steam Turbine**. 14th International Conference on the Properties of Water and Steam in Kyoto. 2004.
15. GENTIL, V. **Corrosão**. LTC, ed. 3, 1996.
- 16 . MAREK, M. I. **Fundamentals of Corrosion – Introduction** .ASM HANDBOOK. 4^a impressão: Corrosion, v. 13:1992.
17. MOREIRA, R. M. **Avaliação da Resistência à Corrosão dos Aços Inoxidáveis 13Cr e 13Cr-5Ni-2Mo em Meios Úmidos de CO₂ e H₂S Presentes em Colunas de Produção de Petróleo**. Florianópolis, 2004. Tese de Doutorado – CPGQMC UFSC.
18. OLIVEIRA, G. H. L.; ALONSO, N. **Determinação do Potencial de Pite de Aço Inoxidável Ferrítico por Métodos Potenciodinâmicos e Potenciosatático**. PIC EPUSP. 2002.
19. ALONSO, N. **Análise do Método Potenciostático de Determinação do Potencial de Pite**. São Paulo, 1992. Tese de doutorado – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
20. IVES, M. B.; LUO, J. L. **Microscopic Transport Processes During Pitting Corrosion**. Florence, 1990, vol. 3. International Corrosion Congress.
21. PULINO, D.; ALONSO, N. **Métodos Eletroquímicos de Avaliação da Susceptibilidade de um Material à Corrosão por Pite**. BT/PMT 93/003. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
22. JONAS, O.; MACHEMER, L. M. Jorge **Lacerda C – LP Turbine Inspection and Deposit Analysis**. 2005.

23. JONES, D. A. **Principles and Prevention of Corrosion**. Prentice-Hall, ed. 2, 1996.
24. SOBRAL, A. V. C. **Caracterização Eletroquímica e Metalográfica de Aços Sinterizados e Nitretados**. Florianópolis, 1996. Dissertação de Mestrado – PGQMC UFSC.
25. PARANZINI, A. S. **Caracterização Superficial do Aço Inoxidável 316L Eletropolido Via Técnica Eletroquímica de Reativação Potenciodinâmica**. Florianópolis, 2005. Dissertação de Mestrado - PGMAT UFSC.
26. PRINCETON APPLIED RESEARCH. **Application Note Corr 4: Electrochemistry and Corrosion Overview and Techniques**. Princeton, 1989.
27. MARCCHIORI, R. **Resistência à Corrosão de Ferro Puro Enriquecido Superficialmente com Cromo, Níquel ou Titânio, Depositados Durante a Sinterização por Plasma**. Florianópolis, 2003. Dissertação de Mestrado – CPGEM UFSC.
28. FONTANA, M.G. **Corrosion Engineering**, McGraw –Hill, 3rd ed., p. 172, 1986.
29. MITTELSTADT, F. G. **Avaliação eletroquímica da resistência a corrosão do aço ABNT 4140 nitretado por plasma**. Florianópolis, 1993. Dissertação de Mestrado – CPGQMC UFSC.
30. BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. **Electroquímica: princípios, métodos e aplicações**. Coimbra: Livraria Almedina, 1996.
31. SILVA, P. R. **Estudo Laboratorial da Estabilidade de Filmes de Sulfeto de Ferro Visando ao Monitoramento da Corrosão em Unidades de Craqueamento Catalítico Fluido**. Curitiba, 2007. Tese de Doutorado – PIPE UFPR.
32. MATTOS, O. R. **Caracterização dos Processos de Eletrodo com Auxílio de Impedância Eletroquímica**; In: Anais do 9º Seminário Nacional de Corrosão, v. 1, Rio de Janeiro, 1982.

33. LOPES, E. J. **Estudo Eletroquímico de Tinta Anticorrosiva com Carga Mineral Lamelar**. Curitiba, 2006. Dissertação de Mestrado – PPGEM UTFPR.
34. CARDOSO, E. M. **Estudo do Processo de Permeação de Hidrogênio Via Método Clássico e Impedância Eletroquímica**. Rio de Janeiro, 2000. Dissertação de Mestrado - COPPE UFRJ
35. EPELBOIN, I., KEDDAM, M., TAKENOUTI, J. **Use of Impedance Measurements for the determination of Instant Rate of Metal Corrosion**. J. of Applied Electrochemistry, 2, 71-79, 1972.
36. PRINCETON APPLIED RESEARCH. **Application Note AC-1, Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)**. Princeton, 1989.
37. BISANG, J. M., GRAU, J. M. **Mass Transference Studies at Three-Dimensional Rotating Cylinder Electrodes**, 2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering and 4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering.
38. KANE, R. D., SRINIVASAN, S. **Experimental Simulation of Multiphase CO₂/H₂S Systems**. Corrosion 99 – 14, NACE International, 1999.
39. PANNONI, F. D. **Sobre a Durabilidade de Estacas Metálicas**. Gerdaul Açominas S.A.
40. BOCKRIS, J. O'M. **On hydrogen Damage and Electrical Properties of Interfaces**. NACE-5, SCC and HE of Iron-Base Alloys, 286, 1973.
41. COUTINHO, J. S. **Melhoria da Durabilidade dos Betões por Tratamento da Cofragem**. Porto, 1998. Dissertação para Doutorado - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
42. BARBOSA JÚNIOR, A. R., *et al.* **Métodos Diretos de Determinação do Coeficiente de Dispersão Longitudinal em Cursos D'água Naturais Parte 1 - Fundamentos teóricos**. Rev. Esc. Minas, v.58, n 1. Ouro Preto, 2005.

43. CRANK, J. **The Mathematics of Diffusion**. Oxford University Press. USA, 1975.
44. MORONA, M. T. **Ensaio Eletroquímico e Influência da Nitretação a Plasma na Resistência à Corrosão do Aço Inoxidável ISSO 5832-1**. Curitiba, 2007. Dissertação de Mestrado. PPGEM UTFPR.
45. NACE RP0775. **Preparation, Installation, Analysis, and Interpretation of Corrosion Coupons in Oilfield Operations**. Houston, April 1999.
46. ASTM G 1. **Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens**. New York, October 2003.
47. ASTM G 16. **Standard Guide for Applying Statistics to Analysis of Corrosion Data**. New York, Reapproved 2004, May 1995.
48. ASTM G 30. **Standard Practice for Making and Using U-Bend Stress-Corrosion Test Specimens**. New York, Reapproved 2003, April 1997.
49. TAYLOR, J. **Dicionário Metalúrgico**. ASM, ed. 2, 2004.
50. Metal Samples. **Catalog IX**. Texas, 2005.

ANEXOS

ANEXO I

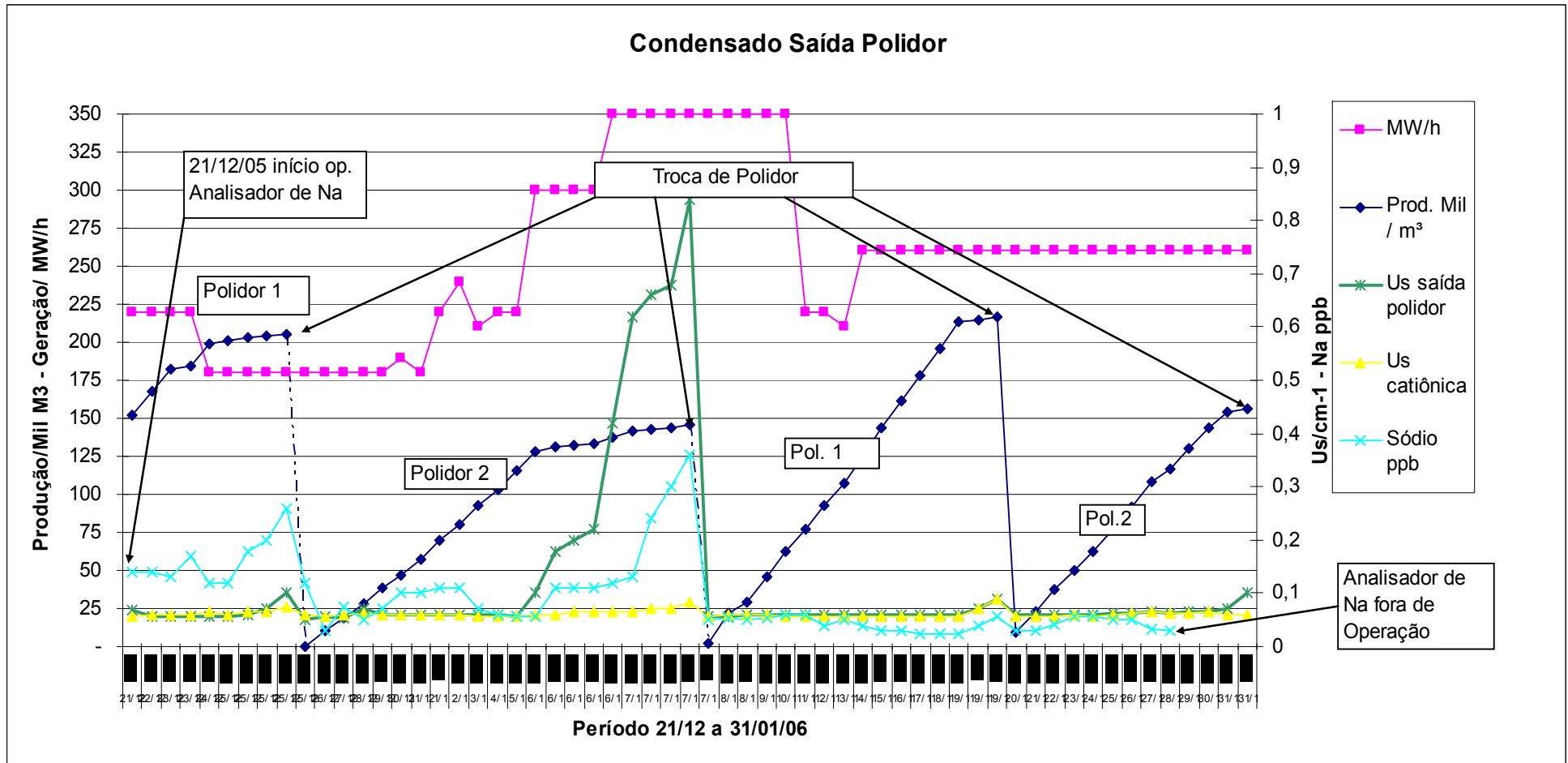


Gráfico ilustrando o comportamento da operação da polidora e concentração de sódio obtida pelo analisador *on-line* no período de 21/12/05 até 31/01/06.

ANEXO II

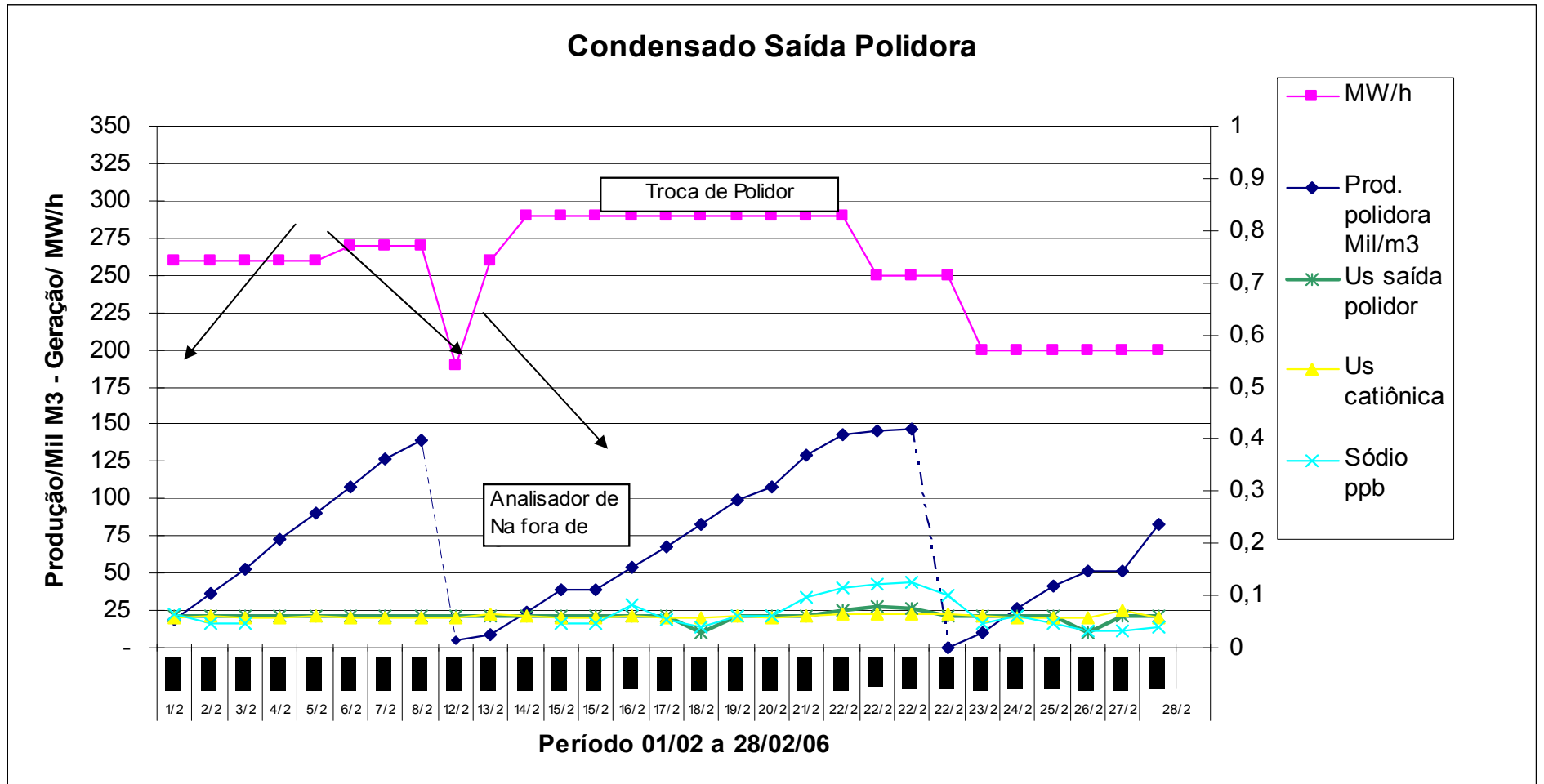


Gráfico ilustrando o comportamento da operação da polidora e concentração de sódio obtida pelo analisador *online* no período de 01/02/06 até 28/02/06.

ANEXO III

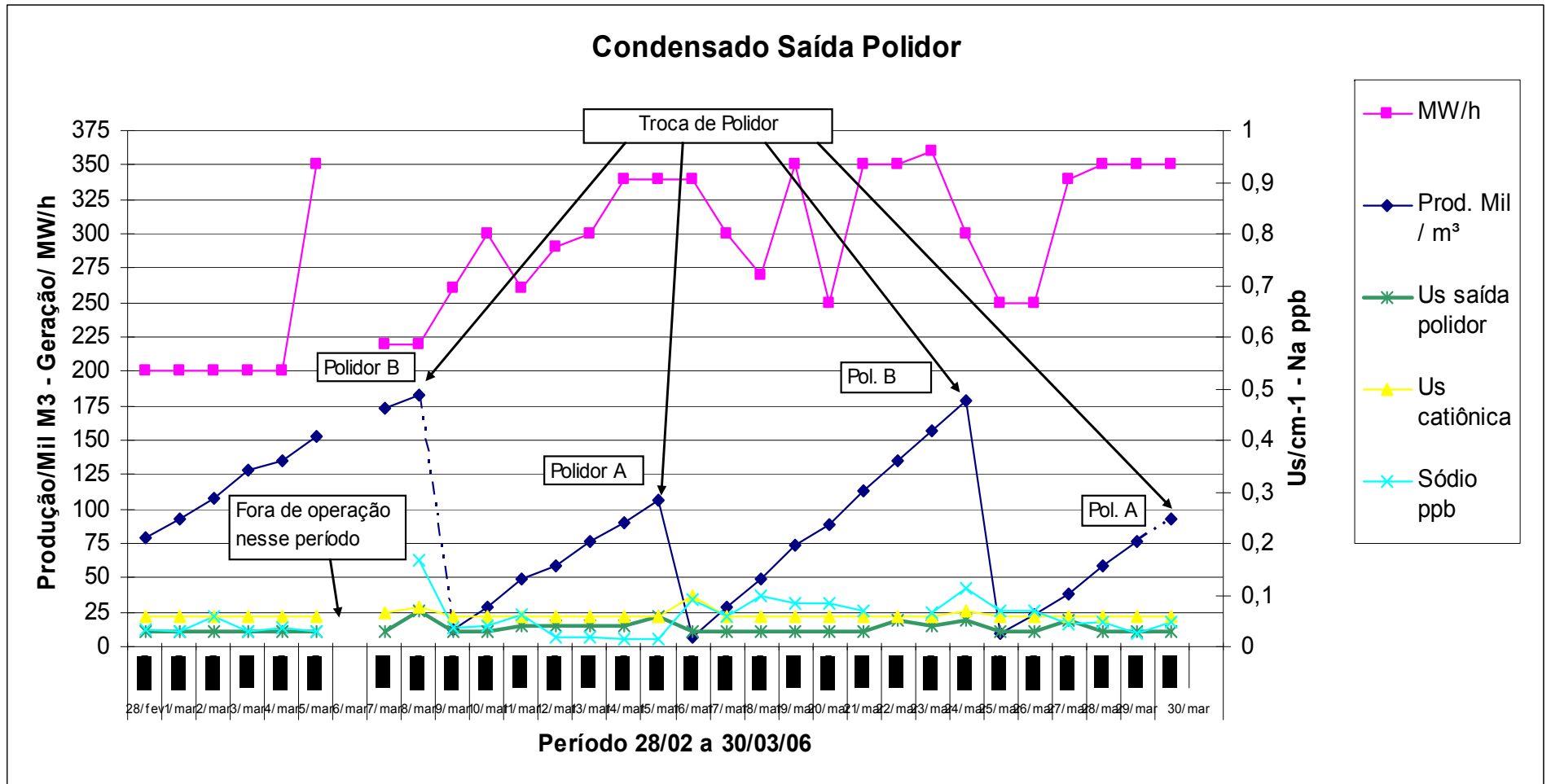


Gráfico com dados do comportamento da operação da polidora e concentração de sódio obtida pelo analisador *online* no período de 28/02/06 até 30/03/06.

