

CENTRO DE TECNOLOGIA DA INDÚSTRIA QUÍMICA E TÊXTIL
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA SENAI: CENTRO DE TECNOLOGIA DA
INDÚSTRIA QUÍMICA E TÊXTIL

Lucas Zozimo Cardoso Barboza

**Análise estatística de parâmetros do tratamento da água de caldeiras em sistemas
*offshore***

Rio de Janeiro
2023

Lucas Zozimo Cardoso Barboza

**Análise estatística de parâmetros do tratamento da água de caldeiras em sistemas
*offshore***

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de graduação em engenharia química, da Faculdade de Engenharia Química SENAI CETIQT, como requisito parcial para obtenção do título de bacharel em engenharia química.

Orientador(a): Alex Vazzoler

Rio de Janeiro

2023

FICHA CATALOGRAFICA

ZOZIMO CARDOSO BARBOZA, LUCAS.

ANÁLISE ESTATÍSTICA DE PARÂMETROS DO TRATAMENTO DA
ÁGUA DE CALDEIRAS EM SISTEMAS OFFSHORE / Lucas
Zozimo Cardoso Barboza. – 2023.
f.68 ; 30 cm.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em
Engenharia Química) – SENAI CETIQT, Rio de Janeiro,
2023.

1.Água de caldeira. 2.parâmetros. 3.análise
estatística. I. VAZZOLER, ALEX (Orientadora). II.
SENAI CETIQT. III. Título.

Lucas Zozimo Cardoso Barboza

**Análise estatística de parâmetros do tratamento da água de caldeiras em sistemas
*offshore***

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de graduação em engenharia química, da Faculdade de Engenharia Química SENAI CETIQT, como requisito parcial para obtenção do título de bacharel em engenharia química.

Aprovada em:

Aprovado por:

Orientador: Alex Vazzoler, D.Sc, SENAI/CETIQT

Banca Examinadora:

Héctor Napoleão Cozendey da Silva, D.Sc, SENAI/CETIQT

Marta Cristina Picardo da Silva, D.Sc, SENAI/CETIQT

Elene de Souza Freitas, M.Sc, UFRJ

Rio de Janeiro

2023

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, quero agradecer a minha mãe, Marina, e meu pai, Alexandre, pelo apoio em toda a minha jornada acadêmica e na vida. Sem vocês, nada disso seria possível. Gratidão eterna. As minhas irmãs, Valéria e Ana Clara por me ensinarem muito e sempre estarem ao meu lado.

A minha namorada e futura esposa, Ana Carolina, que me ensina mais a cada dia que passa e tenho certeza que se não fosse por ela e sua incrível família, eu teria passado por muitas dificuldades durante a faculdade.

A minha família, especialmente ao meu dindo Beto e minha tia Andresa que me deram duas primas maravilhosas. Vocês têm um carinho e orgulho por mim que é difícil de entender e descrever, obrigado por tudo.

Aos incríveis professores e equipe do SENAI/CETIQT, como o Alex, Tanise, André, Luciano, Geneci, Gilliani, Hector, Michelle, Elene, Marta, e todos os outros que foram extremamente fundamentais para meu crescimento profissional. Vocês fizeram a faculdade ser muito melhor.

Ao meu orientador Alex, que já foi citado, minha gratidão por ter sempre aberto as portas e me ajudado incansavelmente para entregar esse projeto. Você é incrível e um exemplo para mim.

RESUMO

Para garantir a integridade mecânica da caldeira e elementos associados deve-se ter uma ótima qualidade do tratamento de água e deve ser feito um monitoramento adequado e, para tal fim, certos parâmetros-chave devem ser monitorados, como: hidrazina, dosagem de sequestrante de oxigênio, condutividade, cloretos, extrações de fundo, extrações de superfície, alcalinidade, fosfatos e dosagem de inibidor de corrosão. Para tal, foram utilizadas análises estatísticas avançadas, incluindo Matriz de Covariância, Teste de Shapiro-Wilk, ANOVA e Teste de Tuckey, para checar se o tratamento de três clientes diferentes em duas situações, estão seguindo um tratamento satisfatório para o tratamento da água da Caldeira que, quando bem feita, protege o Sistema de processos corrosivos, formações de depósitos e incrustações. A Matriz de Covariância permitiu examinar as relações entre os diferentes parâmetros, identificando possíveis correlações e padrões de comportamento. O Teste de Shapiro-Wilk foi aplicado para verificar a normalidade dos dados, garantindo a validade das análises estatísticas subsequentes. Além disso, os resultados das análises estatísticas indicaram diferenças significativas nos parâmetros de tratamento de água da caldeira. A ANOVA revelou diferenças estatisticamente significativas nas médias dos parâmetros avaliados ($p < 0,05$). O Teste de Tuckey foi aplicado para identificar quais parâmetros apresentavam diferenças significativas entre si. Em conclusão, por meio das análises estatísticas realizadas, foi possível avaliar a variabilidade dos parâmetros de tratamento de água da Caldeira. Os resultados destacaram a importância de monitorar e controlar esses parâmetros para garantir a qualidade da água de caldeira e prevenir problemas operacionais. Essas informações fornecem uma base sólida para aprimorar as práticas de tratamento de água e otimizar a eficiência e a segurança da operação da caldeira.

Palavras-chave: água de caldeira, parâmetros, análise estatística

ABSTRACT

To ensure the mechanical integrity of the boiler and associated elements, optimal water treatment quality must be maintained, and proper monitoring should be conducted. For this purpose, certain key parameters need to be monitored, such as hydrazine, oxygen scavenger dosage, conductivity, chlorides, bottom blowdown, surface blowdown, alkalinity, phosphates, and corrosion inhibitor dosage. To accomplish this, advanced statistical analyses were employed, including Covariance Matrix, Shapiro-Wilk Test, ANOVA, and Tukey's Test, to assess whether the treatment of three different clients in two situations is following a satisfactory water treatment for the boiler. A well-executed treatment protects the system from corrosive processes, deposit formations, and scaling. The Covariance Matrix allowed the examination of relationships between different parameters, identifying potential correlations and behavioral patterns. The Shapiro-Wilk Test was applied to verify data normality, ensuring the validity of subsequent statistical analyses. Furthermore, the results of the statistical analyses indicated significant differences in the boiler water treatment parameters. ANOVA revealed statistically significant differences in the means of the evaluated parameters ($p < 0.05$). Tukey's Test was employed to identify which parameters showed significant differences among themselves. In conclusion, through the conducted statistical analyses, it was possible to assess the variability of boiler water treatment parameters. The results highlighted the importance of monitoring and controlling these parameters to ensure boiler water quality and prevent operational issues. This information provides a solid foundation for improving water treatment practices and optimizing boiler operation efficiency and safety.

Keywords: boiler water, parameters, statistical analysis

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Caldeira Flamotubular de três passes.....	22
Figura 2 -	Esquema de uma Caldeira Aquatubular de dois tambores.....	23
Figura 3 –	Geradores de vapor tipo D, O e A.....	24
Figura 4 –	Relação entre os pesos específicos de água líquida e vapor saturado...	25
Figura 5 –	Elevação das temperaturas em razão da presença das incrustações.....	26
Figura 6 –	Célula de corrosão clássica.....	28
Figura 7 –	Exemplo de corrosão localizada.....	28
Figura 8 –	Tubo de uma caldeira que sofreu ataque cáustico.....	29
Figura 9 –	Tubo que sofreu corrosão sob depósito.....	30
Figura 10 –	Fluxograma da metodologia.....	38
Figura 11 –	Diagrama de blocos representando o tratamento estatístico dos dados.	44
Figura 12 –	Valores tabelados de $a_{(n-1+1)}$ para o teste de SHAPIRO e WILK (1959).	48
Figura 13 -	Dados da tabela de Tuckey.....	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Classificação das caldeiras quanto a pressão de operação.....	21
Tabela 2 -	Parâmetros básicos de tratamentos de caldeiras.....	32
Tabela 3	Primeira série de dados.....	40
Tabela 4	Primeira série de dados (continuação).....	41
Tabela 5	Primeira série de dados (continuação).....	42
Tabela 6	Segunda série de dados.....	42
Tabela 7	Segunda série de dados (continuação).....	43
Tabela 8	Segunda série de dados (continuação).....	44
abela 9 -	Coeficientes limites (W_α) tabelados para o teste de Shapiro e Wilke para graus de confiança de 1 e 5%.....	46
Tabela 10 -	Exemplo de obtidos para a primeira série de dados do ANOVA de dois parâmetros.....	49
Tabela 11 -	Matriz de Covariância para o estudo de caso 1.....	54
Tabela 12 -	Matriz de Covariância para o estudo de caso 2.....	55
Tabela 13 -	Resultados para o teste de Shapiro e Wilk, primeira série de dados.....	56
Tabela 14 -	Resultados para o teste de Shapiro e Wilk, segunda série de dados.....	56
Tabela 15 -	Dados obtidos para a primeira série de dados do ANOVA de dois parâmetros.....	57
Tabela 16 -	Dados obtidos para a primeira série de dados do ANOVA de dois parâmetros.....	57
Tabela 17 -	Parâmetros para o teste de Tuckey.....	58
Tabela 18 -	Resultados para o teste de Tuckey – Primeira série de dados.....	58
Tabela 19 -	Resultados para o teste de Tuckey – Segunda série de dados.....	59

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA	Análise de Variância
DMS	Diferença Mínima Significativa

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	13
1.1. INTRODUÇÃO	13
1.2. OBJETIVOS	15
1.2.1. Objetivo Geral.....	15
1.2.2. Objetivos Específicos	15
1.3. JUSTIFICATIVA.....	15
1.4. DELIMITAÇÃO	16
CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	18
2.1. CONCEITOS INICIAIS	18
2.2. Fatores de Deterioração de Caldeiras.....	24
2.2.1. Incrustação	24
2.2.2 Arraste	25
2.2.3 Corrosão	25
2.2.3.4 - Corrosão sob depósitos	29
2.4. Controle do Tratamento de Água	35
2.4.1. Monitoramento Manual	35
2.4.2. Monitoramento Automático	35
CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA.....	37
3.1. Levantamento Bibliográfico	37
3.2. Levantamento dos Dados	38
3.3 - Tratamento estatístico de dados	43
3.3.1. Matriz de Covariância	44
3.3.2. Teste de Shapiro Wilk	45
3.3.3. Análise de variância (ANOVA)	48
3.3.4. Teste de Tuckey.....	49
3.3 - Resultados a serem obtidos	51

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	53
4.1. Matriz de covariância	53
4.2. Teste de Shapiro Wilk	55
4.3. Análise de Variância (ANOVA)	56
4.4. Teste de Tuckey.....	57
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÃO	62
5.1 CONCLUSÃO.....	62
5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	63
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO



Fonte: Autor (arte gerada no software DALL.E2-OPEN AI).

Neste capítulo são apresentados os conceitos iniciais do trabalho, objetivo geral, objetivo específico e delimitação do tema.

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1.1. INTRODUÇÃO

As primeiras máquinas inventadas pelo homem utilizavam vapor d'água como fonte de produção de trabalho. Devido a sua alta capacidade de armazenar energia, o vapor foi a base da revolução industrial no século XIX. Era usado em diversas fábricas, locomotivas e navios da época, porém com o advento do motor de combustão interna no século XX, o vapor perdeu um pouco de sua importância. Ainda assim, os equipamentos de geração de vapor se desenvolveram, tornando-se mais leves, resistentes, seguros e eficientes. Por isto, ainda são largamente utilizados em várias indústrias e de diversas formas diferentes, como nas indústrias de bebidas, madeira, papel e celulose, laticínios, vulcanização, têxtil, metalúrgica e de petróleo (FLUIDCONTROLS, 2012).

A escolha da água como fluido gerador de energia se dá porque, além de ser uma substância de fácil obtenção e baixo custo, possui uma alta capacidade de se expandir ao evaporar, ocupando um volume até 1.600 vezes maior sob pressão atmosférica. Portanto, a água na forma de vapor, consegue armazenar uma grande quantidade de energia que, quando mantida sob pressão, pode ser usada na geração de trabalho mecânico, energia elétrica e em sistemas de aquecimento.

Contudo, a água é uma solução que contém uma série de impurezas, tais como sólidos (solúveis e insolúveis), líquidos contaminantes, microrganismos e gases. Logo, antes de ser aproveitada, ela precisa ser tratada adequadamente para obter níveis de pureza de acordo com a finalidade pretendida.

No contexto industrial de seu uso podemos separar o tratamento em duas partes. Primeiramente, toda a água captada deve passar pelo que chamamos de tratamento externo, onde a água começa a ser preparada visando um determinado fim. E depois, quando a água chega no sistema gerador de vapor, começa o tratamento interno.

No tratamento externo inicialmente são retiradas as impurezas mais grosseiras, tais como turbidez, sólidos em suspensão e material orgânico. Depois, dependendo da atividade fim, é retirado o material dissolvido.

A água utilizada na indústria deve possuir determinadas características de forma a evitar problemas na sua utilização. Dentre essas características estão: a menor quantidade possível de sólidos dissolvidos, uma faixa de pH adequada, ser isenta de materiais em suspensão e não possuir oxigênio ou quaisquer outros gases dissolvidos. É função do tratamento interno manter a água nesses padrões e facilitar o percurso da mesma através do gerador de vapor.

O uso de água fora dos padrões apropriados em um sistema gerador de vapor causa complicações como a formação de depósitos e incrustações, diminuindo a eficiência de troca térmica, além de acelerar os processos corrosivos, deteriorando tubos e equipamentos. Logo, um tratamento conduzido de forma efetiva traz benefícios a longo prazo, como aumento do tempo de vida útil e do intervalo entre a limpeza dos equipamentos, além de reduzir o consumo de energia e aumentar a eficiência.

Um gerador de vapor é composto de uma ou mais caldeiras e outros equipamentos auxiliares. Devido a diversidade de tipos de caldeiras encontradas, existem vários tratamentos diferentes. Basicamente, o ponto mais importante na escolha do tratamento é a pressão de operação da caldeira. Pressões muito altas requerem equipamentos específicos, mais complexos, e também estão mais propensos a processos corrosivos e formação de depósitos por causa das condições mais extremas. Os tratamentos internos disponíveis consistem no uso de aditivos e a manutenção de padrões pré-estabelecidos. Os principais problemas encontrados em geradores de vapor estão relacionados à corrosão, mas incrustações e formação de depósitos são muito comuns nesses sistemas.

O presente estudo teve o intuito de avaliar o efeito dos inibidores de corrosão utilizados no tratamento de águas de caldeiras sobre os seus parâmetros físico-químicos, analisando a forma exata do controle de cada um desses parâmetros para que o controle da caldeira esteja próximo do ideal. Será feita uma revisão bibliográfica para apresentar os fenômenos que ocorrem em caldeiras aquatubulares como corrosão, deposição de incrustações e formação de depósitos. Não obstante, são apontados os modelos de caldeiras aquatubulares mais utilizadas nas indústrias. Para tal fim é utilizado um estudo de caso com dados obtidos da indústria.

1.2. OBJETIVOS

1.2.1. Objetivo Geral

Avaliar o efeito dos inibidores de corrosão utilizados no tratamento de águas de caldeiras com base em um tratamento estatístico de dados de parâmetros físico-químicos obtidos de clientes da indústria. Para avaliar a relação entre variáveis e verificar a variabilidade de dados entre variáveis e os clientes da empresa.

1.2.2. Objetivos Específicos

- Apresentar os fenômenos que ocorrem em caldeiras como corrosão, deposição de incrustações e formações de depósitos;
- Apontar os modelos de caldeiras mais utilizadas nas indústrias off-shore;
- Realizar um estudo de caso com análise estatística com dados obtidos da indústria;
- Avaliar o efeito de um tratamento com inibidor de corrosão e rotina de extrações sobre os parâmetros de tratamento de água de caldeira (tratamento interno), sendo estes as concentrações de algumas substâncias: Alcalinidade hidróxida, fosfato, hidrazina, condutividade elétrica e cloretos.

1.3. JUSTIFICATIVA

O presente trabalho foi escolhido devido ao potencial de pesquisar maneiras de controlar processos corrosivos, visto que 1-5% do PIB dos países é consumido pela corrosão do aço. Portanto, é de suma importância avaliar como um tratamento eficiente de sistema de geração de vapor influencia no desempenho e na prevenção de problemas para as indústrias em ambientes off-shore.

1.4. DELIMITAÇÃO

Este trabalho irá analisar apenas o efeito de inibidores de corrosão sobre alguns parâmetros chave do tratamento de água de caldeiras aquatubulares na indústria. Por uma questão de escopo, não serão abordados os mecanismos de formação de incrustações e/ou depósitos, integridade mecânica da caldeira (e demais componentes), fadiga térmica ou funcionamento dos sistemas de controle e instrumentação. Não obstante, a corrosão por gases ácidos e demais mecanismos de degradação da estrutural serão somente citados ao longo do texto.

CAPÍTULO II

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA



Fonte: Autor (arte gerada no software DALL.E2-OPEN AI).

Neste capítulo são apresentados os principais preceitos sobre controle de qualidade de água desmineralizada e seus impactos na operação da caldeira

CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Este capítulo visa reunir assuntos abordados na literatura sobre o tema do presente trabalho. Como os conceitos iniciais para entender o tratamento da água do sistema de geração de vapor, os químicos utilizados, indicadores de eficiência e os problemas decorrentes da presença destes materiais. Também é discutido o funcionamento dos diferentes tipos de caldeiras e como o tratamento da água prolonga seu tempo de utilização.

2.1. CONCEITOS INICIAIS

2.1.1. – O vapor na Indústria

Dependendo da sua aplicação, o vapor poder ser saturado ou superaquecido. A maioria dos processos industriais envolve o emprego de vapor saturado à baixas pressões. Por outro lado, serviços de acionamento mecânico envolvem o emprego de vapor superaquecido e as pressões de trabalho são normalmente maiores, em alguns casos alcançando valores supercríticos (BAZZO, 1995).

O vapor saturado tem a grande vantagem de manter temperatura constante durante a condensação a pressão constante. O controle de pressão, por ser um controle mecânico de ação direta é conseguido muito mais facilmente que o controle direto de temperatura. Por isso usamos a pressão de condensação do vapor saturado para controlar indiretamente a temperatura dos processos. A faixa de temperaturas até 170 °C utiliza vapor saturado até 10 bar, cuja temperatura de saturação é 183 °C. Nesta faixa está a grande maioria de pequenos e médios consumidores de vapor. Maiores temperaturas são possíveis às custas do aumento da pressão de saturação, o que implica em um maior custo de investimento devido a necessidade de aumento da resistência mecânica e requisitos de fabricação e inspeção do gerador de vapor. O limite da temperatura de vapor saturado é o ponto crítico, a 374 °C e 218 atmosferas. Não é vantajoso utilizar-se vapor superaquecido para processos de aquecimento a temperaturas mais altas, já que perderíamos a facilidade de controle de temperatura e diminuiríamos drasticamente a disponibilidade de energia por unidade de massa ou volume de vapor (BIZZO, 2003).

Vapor superaquecido é utilizado e produzido para geração de energia elétrica ou mecânica em ciclos termodinâmicos, e neste caso a limitação de temperaturas de trabalho fica

por conta dos materiais de construção empregados (BIZZO, 2003). A necessidade do uso de vapor superaquecido em turbinas é decorrente das elevadas velocidades que são encontradas nestes dispositivos. Caso fosse usado o vapor saturado, qualquer gotícula de água que se formaria na tubulação provocaria um forte processo de abrasão na turbina (TROVATI, 2011).

2.1.2. – Água e suas impurezas

Deve-se tomar certos cuidados com a água utilizada como fonte na obtenção do vapor. Pois, à medida que a água percorre seu ciclo, absorve impurezas que refletem a composição da atmosfera ou crosta terrestre. Os constituintes geralmente encontrados junto com a água são sais dissolvidos inorgânicos e orgânicos, matéria orgânica em suspensão, material coloidal, gases dissolvidos e microrganismos (MASCIA LTDA, 2008).

A presença de todas estas impurezas muitas vezes causa problemas no uso da água para geração de vapor, podendo formar incrustações e/ ou acelerar os processos corrosivos. Devido a tendência da água em apresentar impurezas, é extremamente importante a qualidade da água disponível para alimentação da mesma para obtermos uma operação segura e eficiente de uma caldeira (TROVATI, 2011).

De acordo com Trovati (2011), as impurezas normalmente encontradas em águas superficiais e subterrâneas que são usadas nos processos industriais são:

- a) Dureza, representada basicamente pelos íons cálcio e magnésio (Ca^{2+} e Mg^{2+}), principalmente os sulfatos (SO_4^{2-}), carbonatos (CO_3^{2-}) e bicarbonatos (HCO_3^-);
- b) Sílica solúvel (SiO_2) e silicatos (SiO_3^{2-}) associados a vários cátions;
- c) Óxidos metálicos (principalmente de ferro), originados de processos corrosivos.
- d) Diversas outras substâncias inorgânicas dissolvidas;
- e) Material orgânico, óleos, graxas, açúcares, material de processo, contaminantes de condensados, etc.; O_2 , CO_2 , NH_3 , NO_2 , SO_2 .
- f) Gases, como oxigênio, gás carbônico, amônia, óxidos de nitrogênio e enxofre.
- g) Materiais em suspensão, como areia, argila, lodo, etc.

Afim de eliminar essas impurezas o tratamento da água é indispensável, para garantir durabilidade e segurança do equipamento. Toda a caldeira dispõe de dispositivos de drenagem

para eliminação sistemática de sulfatos, carbonatos, silicatos, lodo e sólidos em suspensão. A ocorrência de incrustações nas superfícies de aquecimento aumenta a resistência térmica imposta ao fluxo de calor. Além de isolante térmico, as incrustações têm coeficientes de dilatação diferenciados, que provocam deformações ou trincas no material dos tubos. No caso de incrustações generalizadas, o problema é ainda maior, ao expor a tubulação sob temperatura acima dos limites normais de resistência e, em vista de sua porosidade, criar condições propícias à corrosão, aumentando os riscos de explosão (BAZZO, 1995)

2.1.3 – Tipos de Caldeiras

Caldeiras a vapor são equipamentos destinados a produzir e acumular vapor sob pressão superior à atmosférica, usando qualquer fonte de energia. O vapor produzido pode ser saturado ou superaquecido, dependendo da finalidade do mesmo. Elas podem operar em diferentes pressões de trabalho, como mostra a Tabela 1.

Tabela 1 - Classificação das caldeiras quanto a pressão de operação

Caldeira	Bar
Baixa Pressão	7-28
Média Pressão	28-57
Alta Pressão	57-212
Pressão Supercrítica	> 212

FONTE: MASCIA LTDA, 2008

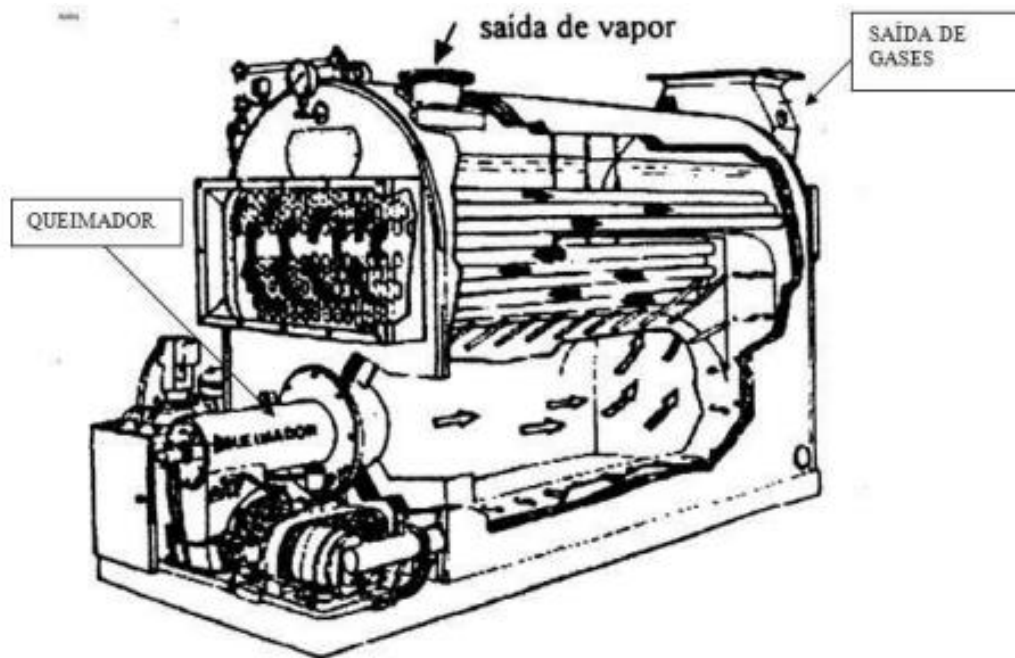
De acordo com Martinelli Jr. (2013), existem caldeiras de dois tipos básicos: flamotubulares, onde os gases de combustão circulam por dentro de tubos, vaporizando a água que fica por fora dos mesmos e aquatubulares, onde os gases circulam por fora dos tubos, e a vaporização da água se dá dentro dos mesmos.

2.1.3.1 – Caldeiras Flamotubulares

As caldeiras flamotubulares são construídas de forma que a água circule ao redor de diversos tubos, na forma de um único feixe tubular. Os gases de combustão circulam por dentro dos tubos, em duas ou mais passagens, em direção da chaminé, por onde são lançados ao meio ambiente. A troca de calor com a água se desenvolve por ação combinada de convecção e radiação gasosa e o nível de água que circula dentro da caldeira deve permanecer sempre acima

da tubulação (BAZZO, 1995). A Figura 1 mostra uma representação de uma caldeira flamotubular horizontal.

Figura 1 - Caldeira Flamotubular de três passes



Fonte - LEITE, 2008

As caldeiras flamotubulares são empregadas, por questão de segurança, para pequenas capacidades de produção de vapor (até 15 ton/h) e quando se quer apenas vapor saturado de baixa pressão (entre 10 e 20 bar). Por outro lado, possuem baixo custo de construção quando comparado a uma caldeira aquatubular de mesma capacidade, tem alta eficiência térmica (de 80 a 90%) e respondem bem a súbitas flutuações na demanda de vapor sem queda de pressão. A eficiência térmica só não atinge valores maiores por causa da dificuldade de se acrescentar equipamentos adicionais de recuperação de calor (BIZZO, 2003).

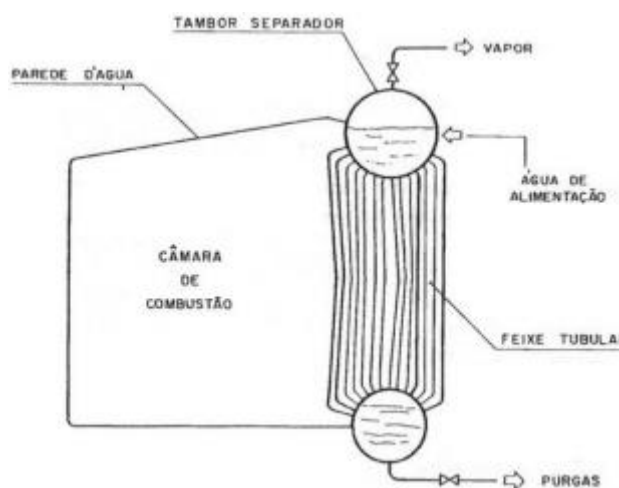
2.1.3.2 – Caldeiras Aquatubulares

Dada a sua maior complexidade construtiva, são usadas preferencialmente para instalações de maior porte e na obtenção de vapor superaquecido. Essas caldeiras tem a produção de vapor dentro de diversos tubos de pequeno diâmetro que interligam 2 ou mais reservatórios cilíndricos horizontais: o tubulão superior, onde se dá a separação da fase líquida e do vapor, e o tubulão inferior, onde é feita a decantação e purga dos sólidos em suspensão.

As capacidades de produção de vapor dessas caldeiras variam da ordem de 15 a 150 t/h, com pressões até 90-100 bar (BIZZO, 2003).

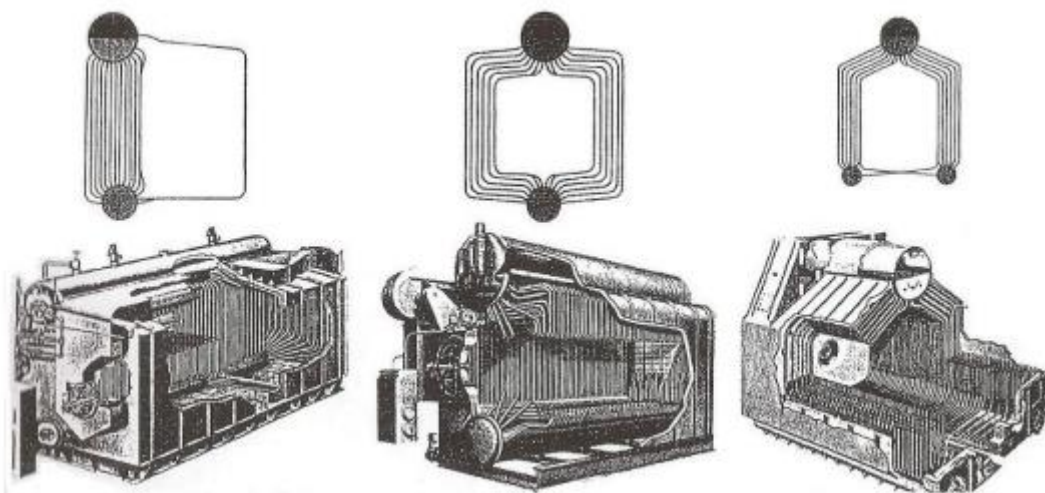
Em relação ao modo de transferência de calor no interior de caldeira existem normalmente duas secções, visualizadas na Figura 2: a seção de radiação, onde a troca de calor se dá por radiação direta da chama aos tubos de água, os quais geralmente delimitam a câmara de combustão, e a seção de convecção, onde a troca de calor se dá por convecção forçada, dos gases quentes que saíram da câmara de combustão atravessando um banco de tubos de água (BIZZO, 2003).

Figura 2 - Esquema de uma Caldeira Aquatubular de dois tambores



Fonte: BAZZO, 1995

Os tubos geradores de vapor, localizados na área mais quente da caldeira, onde os gases de combustão passam primeiro, são denominados ascendentes. Eles arrastam a mistura vapor-água para cima, até o tubulão superior, onde o vapor é libertado. A água flui então do tubulão superior e, através dos tubos mais frios, em direção ao tubulão inferior. Estes tubos são chamados de descendentes (DREW, 1979). Três tipos básicos de unidades compactas são apresentados na Figura 3.

Figura 3 - Geradores de vapor tipo D, O e A

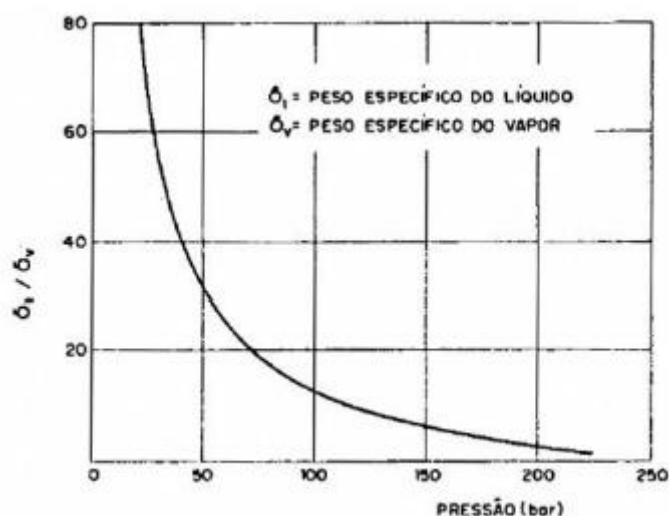
Fonte – DREW, 1979

O fluxo do vapor e da água dentro de uma caldeira aquatubular é denominado circulação. A maioria das caldeiras aquatubulares opera por circulação normal; alguns utilizam circulação forçada, induzida por bombas. A circulação decorre da convecção graças a diferença de densidade entre o vapor e a água. Em tubos geradores de vapor, a mistura de vapor e água apresenta densidade menor que a da água nos tubos não-geradores. Assim, num circuito gerador de vapor, o fluxo de vapor e água é dirigido para cima nos tubos geradores, mais quentes, e para baixo nos tubos não-geradores, mais frios (DREW, 1979).

Caldeiras de pressão próxima ao ponto crítico (218 atm), ou maior, necessitam de circulação assistida, devido à pouca diferença entre as densidades de líquido e vapor. A água de alimentação é forçada por bombas centrífugas de alta pressão e, necessariamente, com vazão sempre superior à capacidade de produção de vapor da caldeira. A Figura 4 mostra um gráfico que nos fornece a relação entre os pesos específicos do líquido e vapor saturado em função da pressão de saturação, comprovando a necessidade da circulação assistida. O volume de água no seu interior deve ser controlado de modo que a bomba seja ativada sempre que baixar o nível de água no interior do tambor separador. Uma eventual falta de água provocará o superaquecimento localizado dos tubos, seguido de explosão (BAZZO, 1995).

Além dos componentes já explicados, podemos encontrar nas caldeiras aquatubulares equipamentos auxiliares que aumentam sua eficiência pela recuperação de calor, e formam o sistema gerador de vapor, como os economizadores e os superaquecedores.

Figura 4 – Relação entre os pesos específicos da água líquida e vapor saturado, em função da pressão da saturação



Fonte – BAZZO, 1995

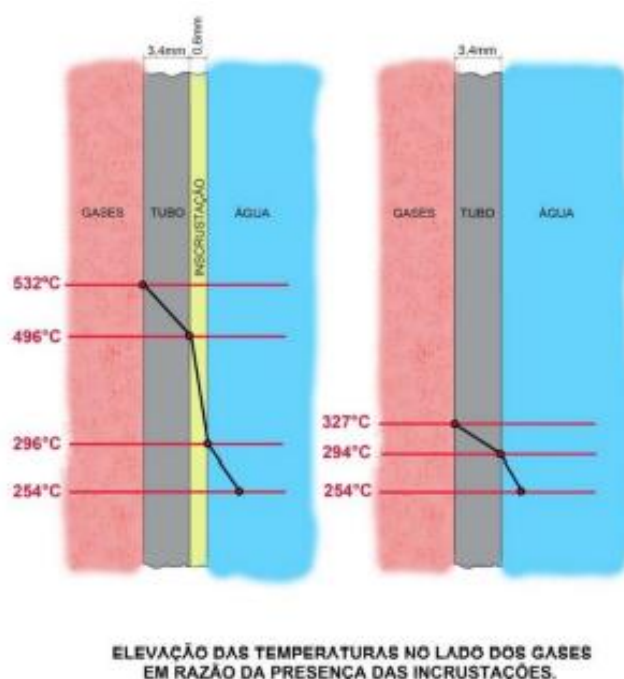
2.2. Fatores de Deterioração de Caldeiras

Caso a qualidade da água empregada nas caldeiras não seja apropriada, pode rapidamente acarretar em problemas. Neste item serão abordados os três principais fatores de deterioração oriundos da utilização de água fora dos padrões necessários.

2.2.1. Incrustação

Consiste na deposição de material nas paredes dos tubos, consequência de impurezas ainda presentes na água. Principalmente relacionado a dureza, sais de cálcio e magnésio, que tem a solubilidade diminuída com o aumento da temperatura. As incrustações se comportam como isolantes térmicos e reduzem a transferência de calor dos gases de combustão para a água. Com isso a temperatura do aço do tubo se eleva, podendo causar distorções no aço, rompimentos e até explosões (GYURKOVITS, 2004). Uma visualização da diminuição nas taxas de troca térmica, onde a temperatura de operação foi aumentada para manter a água na temperatura de ebulição, é demonstrada na Figura 5.

Figura 5 – Elevação das temperaturas no lado dos gases em razão da presença das incrustações



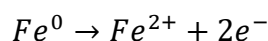
Fonte - FERREIRA, 2013

2.2.2 Arraste

É quando partículas de água são carregadas para o vapor. Essas por sua vez podem causar problemas de corrosão da seção pós-caldeira devido as impurezas dissolvidas nas gotículas de água. Normalmente causado por excesso de sólidos dissolvidos, alcalinidade elevada, matéria orgânica em suspensão e em alguns casos devido a variação brusca na carga de vapor (DIAS, 2009).

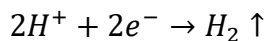
2.2.3 Corrosão

A corrosão é um processo eletroquímico de oxirredução onde, devido a uma diferença de potencial entre dois materiais, cria-se uma passagem de corrente entre eles gerando reações químicas. Esse processo funciona a partir de duas células; o anodo, uma área de baixo potencial que é corroída devido à perda de elétrons e o catodo, região de potencial mais alto. A reação de corrosão comum da região anódica é a oxidação do ferro (DREW, 1979).

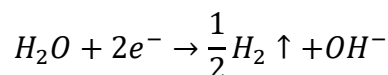


Enquanto no catodo as reações mais comuns são:

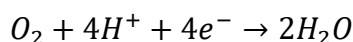
- a) Redução do íon hidrogênio em meio ácido;



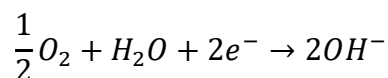
- b) Redução do hidrogênio da água;



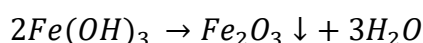
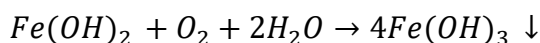
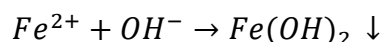
- c) Redução do oxigênio em meio ácido e aerado;



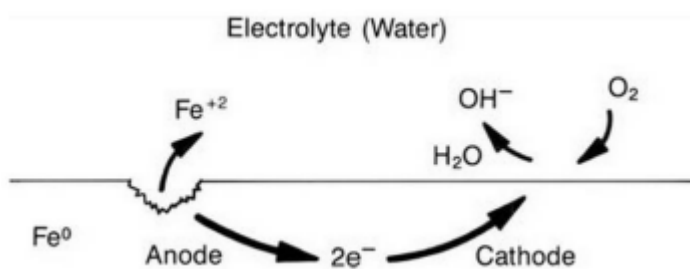
- d) Redução do oxigênio em meio aerado.



Os íons oriundos dessas reações se movimentam em direção um ao outro e podem provocar reações adicionais como a formação do hidróxido ferroso que se deposita ao redor da área anódica. Este é facilmente oxidado a hidróxido férrico e depois decomposto a óxido férrico, também conhecido como ferrugem vermelha (TROVATI, 2011).



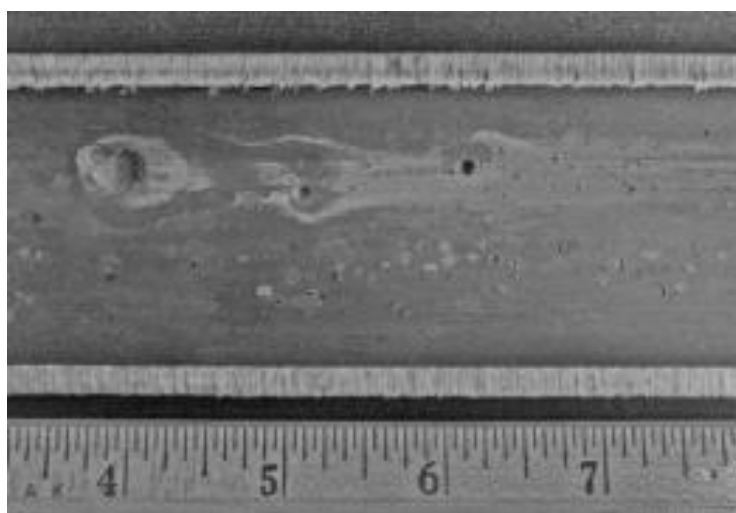
A reação de redução que ocorrerá no catodo dependerá do meio em que os elementos se encontram. Por exemplo, a primeira e a terceira reações catódicas tornam o ferro um elemento que é facilmente corroído em meio ácido. Já em pH acima de 4,0 essas reações não são mais observadas em consequência da baixa concentração de íons hidrogênio presentes na solução. Também podemos analisar essas reações através do deslocamento do equilíbrio químico onde as duas primeiras reações irão se deslocar no sentido da produção do hidrogênio, e as duas últimas no sentido a consumir o oxigênio dissolvido na solução até atingir um equilíbrio. Com base nisso, verifica-se que em águas naturais a forma mais comum de corrosão é pela presença de oxigênio dissolvido, que entra na água por convecção e por difusão chega a superfície do metal (DREW, 1979). Uma representação do processo é vista na Figura 6.

Figura 6 – Célula de corrosão clássica

Fonte – FLYNN, 2009

2.2.3.1 Corrosão Puntiforme Localizada

É uma corrosão pontual e profunda, provocada pelo ataque do oxigênio. É normalmente encontrada sob depósitos, em falhas na estrutura cristalina do metal e em locais submetidos a tensões (TROVATI, 2011). Nessas regiões há a formação de pontos de célula anódica altamente ativos, resultado de concentrações de íons desiguais ou de células de oxigenação diferencial. Outro fator agravante desse tipo de corrosão é a existência de grande área relativa entre o catodo e o anodo. Uma pequena área anódica e uma grande área catódica resulta em uma dissolução concentrada do ferro no anodo para prover elétrons para o catodo maior, o que aumenta as taxas de corrosão no anodo (DREW, 1979). Ocorrências desse tipo de corrosão, como visto na Figura 7, se não tratadas adequadamente pode levar a perfuração do equipamento.

Figura 7 – Exemplo de corrosão localizada

Fonte – FLYNN, 2009

2.2.3.2 – Corrosão Galvânica

Ocorre quando materiais de potenciais de oxidação distintos estão conectados através de um eletrólito. Nesse tipo de corrosão o metal menos nobre na série galvânica se torna um anodo e é corroído pelo metal mais nobre. Esses casos são encontrados mais frequentemente quando são usados na construção dos equipamentos auxiliares metais diferentes daqueles utilizados na caldeira (MASCIA, 2008).

2.2.3.3 – Corrosão Cáustica

Em tubos de caldeiras de alta pressão que sofram grande transferência de calor ou que tenham depósitos aderidos, pode ocorrer a concentração de soda cáustica nas paredes, devido a vaporização da água. Nesses lugares, a soda reage com o ferro da superfície metálica, transformando-o em um óxido e causando a corrosão (TROVATI, 2011). Um tubo que sofreu tal tipo de corrosão é visto na Figura 8.

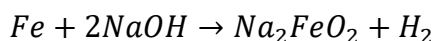


Figura 8 – Tubo de uma caldeira que sofreu ataque cáustico



Fonte - TROVATI, 2011

2.2.3.4 - Corrosão sob depósitos

Quando um depósito é formado, se ele for do tipo poroso, cria-se uma separação entre duas regiões; a região acima do mesmo contém oxigênio dissolvido, mas a região sob o depósito é deficiente em oxigênio. Acontece que áreas com alta concentração de oxigênio no meio ao seu redor tem o potencial eletroquímico do metal aumentado, ao passo que áreas com baixa concentração diminuem o potencial. Isso torna a superfície sob o depósito em um anodo. Esse sistema é chamado de célula de aeração diferencial e acelera o processo corrosivo (DREW, 1979). Na Figura 9 vemos o resultado de um grave processo corrosivo causado por depósito.

Figura 9 – Tubo que sofreu corrosão sob depósito



Fonte – SILVA, 2008

2.3 – Tratamento da água

Dado tamanha importância da utilização de caldeiras para a geração do vapor que é utilizado na produção de energia elétrica e em diversos processos industriais, este capítulo faz a abordagem desse tema para a avaliação dos riscos já demonstrados anteriormente inerentes à operação desse equipamento sob a ótica do seu principal fluido de trabalho, a água, e propõe tratamentos para evitá-los.

2.3.1 – Tratamento Externo da água

Devido a impossibilidade da obtenção de uma água isenta de contaminantes, é necessário que por intermédio de métodos de tratamento se alcance os valores mínimos de impurezas mediante os parâmetros de trabalho das caldeiras estabelecidos no projeto, tais como: pressão, temperatura, volume, demanda nominal de geração de vapor, entre outros, para possibilitar uma operação satisfatória, eficiente e, acima de tudo, que garanta a segurança do sistema e dos operadores envolvidos. (CENTRAIS ELÉTRICAS BRASILEIRAS, 2018).

As caldeiras aquatubulares, devido os níveis elevados de pressão e temperatura em que operam, necessitam de tratamentos mais severos, incluindo desaeração e tratamentos internos como fostatização e quelante, explicados mais adiante. Já no caso das flamotubulares que trabalham em faixas de pressão mais baixas, em determinadas condições, um programa de tratamento de água mais simples, com retirada apenas da turbidez através da clarificação, pode ser adotado (CENTRAIS ELÉTRICAS BRASILEIRAS, 2018). Para isso, existem tecnologias de tratamento que devem ser cuidadosamente definidas mediante esses parâmetro e objetivos do sistema. Os tratamentos podem variar de acordo com o tipo da caldeira, que vai de baixa e média pressões até as de alta pressão, conforme limites estabelecidos na Tabela 2.

Após estas análises e definição da faixa de pressão que a caldeira irá operar, conforme a Tabela 2, são definidos os seguintes métodos para tratamento nas águas de alimentação: clarificação, remoção de dureza, desmineralização e remoção de gases, detalhados a seguir.

2.3.1.1 – Clarificação

Envolve as etapas de coagulação, floculação, decantação e filtração, e tem como objetivo primordial a remoção de sólidos suspensos e parte dos sólidos dissolvidos (LIBÂNIO, 2010). Este processo é de fundamental importância na redução da turbidez e cor da água evitando o aumento de depósitos nas superfícies da caldeira.

No processo de clarificação, o tratamento deve seguir uma sequência lógica para que os sólidos possam ser removidos adequadamente:

Tabela 2 – Parâmetros básicos de tratamentos de caldeiras de baixa, média e alta pressões.

Parâmetro	Valores Limite							
Pressão (kgf/cm²)	0 – 21,1	21,1 -31,6	31,6 – 42,2	42,2 – 52,7	52,7 – 63,3	63,3-70,3	70,3 – 105,5	105,5-140,6
Qualidade na água de alimentação								
OD (mg/L)	< 0,007							
Ferro total (mg/L)	≤ 0,1	≤ 0,05	≤ 0,03	≤ 0,025	≤ 0,02		≤ 0,01	
Cobre total (mg/L)	≤ 0,05	≤ 0,025	≤ 0,02		≤ 0,015		≤ 0,01	
Dureza total (mg/L)	≤ 0,3		≤ 0,2		≤ 0,1	≤ 0,05	0	
pH (a 25°C)	8,3 – 10						8,8 – 9,6	
COT (mg/L)	< 1			< 0,5			< 0,2	
OG (mg/L)	< 1			< 0,5			< 0,2	
Qualidade na água da caldeira								
Silica (mg/L)	≤ 150	≤ 90	≤ 40	≤ 30	≤ 20	≤ 8	≤ 2	≤ 1
AT (mg/L)	≤ 350	≤ 300	≤ 250	≤ 200	≤ 150	≤ 100	NE	NE
Condutividade	5,4 – 1,1	4, 6 – 0,9	3,8 – 0,8	1,5 – 0,3	1,2 – 0,2	1 – 0,2	≤ 0,150	≤ 0,080
STD	4,32-0,88	3,68 – 0,63	3,04 – 0,56	1,2 – 0,21	0,96 – 0,14	0,7 – 1,14	≤ 0,105	≤ 0,048

NE – Não especificado OD – oxigênio dissolvido AT – Alcalinidade total OG – Oxigênio gasoso STD – Sólidos totais dissolvidos

Fonte: AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS, 2009.

- Coagulação - consiste na desestabilização das partículas coloidais e suspensas com o uso de ações físicas e reações químicas. Neste processo são utilizados coagulantes – usualmente sais de alumínio ou de ferro – os quais se dissociam em íons de forte ligação e com auxílio de uma unidade de mistura rápida promove o contato com as impurezas formando flocos de maior diâmetro que poderão ser removidos mais facilmente após a decantação. Com isso, espera-se remover a turbidez, material orgânico, substâncias tóxicas e microrganismos em geral (LIBÂNIO, 2010);
- Flocculação - é uma operação unitária que envolve apenas fenômenos físicos para a aglutinação das partículas anteriormente desestabilizadas (LIBÂNIO, 2010). Além de um processo de coagulação satisfatório é necessário um tempo específico para que haja a aglutinação das partículas e formação dos flocos até atingirem o tamanho desejado para a decantação das impurezas. Os polímeros sintéticos podem ser usados para auxiliar na flocculação e são administrados juntamente com os coagulantes. São produtos com peso molecular muito grande que facilitam a aglomeração de pequenos flocos, favorecendo a decantação (AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS, 2009);

- Decantação - os flocos formados na etapa anterior são direcionados, juntamente com a água, para o tanque de decantação onde são sedimentados no fundo pela ação da gravidade. Desta forma, a saída do flocculador conecta-se diretamente à entrada do decantador, dando sequência ao processo de clarificação. O resíduo gerado no fundo dos tanques, comumente chamado de lodo, é retirado periodicamente e destinado para tratamento ou descarte em estações de tratamento de esgoto (LIBÂNIO, 2010);
- Filtração - é o processo onde as partículas não removidas após a decantação passam por um filtro onde ficam retidas e se completa a etapa de clarificação da água. Na maioria dos filtros, o meio filtrante, areia ou carvão ativado, fica sobre camada de cascalho, pedregulhos ou seixos (LIBÂNIO, 2010). A limpeza dos filtros é feita através do processo de retrolavagem com fluxo ascendente e a periodicidade depende da qualidade da água filtrada.

2.3.1.2 – Remoção da Dureza

A dureza da água, representada de forma geral pela presença de íons de cálcio e magnésio, é um dos fatores mais preocupantes na qualidade da água de alimentação das caldeiras. Isto porque implica diretamente na deposição de precipitados e geração incrustações nas tubulações, dificultando a troca térmica e gerando problemas subsequentes de grandes proporções e dispêndio para as indústrias.

- Abrandamento - ou amolecimento da água, consiste na retirada total ou parcial dos íons de cálcio e magnésio, normalmente na forma de bicarbonatos, sulfatos e cloretos. Existem três processos de abrandamento, dois por precipitação, utilizando cal soldada a frio ou a quente e cal com fosfato, pouco utilizado, e um terceiro por troca iônica com resinas. São resinas catiônicas que trocam o Na por Ca e Mg eliminando a possibilidade de incrustações (LIBÂNIO, 2010);
- Osmose Reversa - trata-se de uma técnica de filtração com o uso de membranas. Na osmose reversa, devido ao micro tamanho da porosidade da membrana, é possível remover íons – incluindo Ca^{+2} e Mg^{+2} responsáveis pela dureza da água, sais dissolvidos e praticamente toda matéria orgânica com peso molecular inferior a 200 g/mol (LIBÂNIO, 2010). Com esse tratamento reduz-se a condutividade com a retirada dos íons e evita a formação de espuma com a

remoção dos outros contaminantes, mitigando assim os riscos de arraste e retira a dureza evitando a formação de depósitos e incrustações nas superfícies metálicas para que não haja superaquecimento. Com esse tratamento é possível eliminar/reduzir diversos problemas causados pela água. Quase 100% dos íons são removidos, Fe^{+2} , Ca^{+2} , Mg^{+2} , deixando a água mais pura, porém, necessita de equipamentos de alto custo de aquisição e manutenção, o que requer uma análise do custo x benefício para a sua implementação (TOGAWA, 2004);

- Desmineralização - é mais uma técnica utilizada para remoção de íons presentes na água, porém, não apenas Ca e Mg mas qualquer íon, seja ele cátion ou ânion. Isto é possível pois na desmineralização a água passa por uma coluna de resinas catiônicas e em seguida em outra coluna de resinas aniônicas (AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS, 2009). Como em todo sistema de troca iônica, as resinas ficam saturadas e faz-se necessário à sua regeneração com a utilização de soluções preparadas para este fim.

2.3.1.3 – Remoção de Gases

A presença de oxigênio e gás carbônico dissolvidos associado a fatores, como: pH ácido, sólidos suspensos, hidróxido de sódio, gás sulfídrico e outros gases, funcionam como aceleradores do processo de corrosão em caldeiras (GENTIL, 2011). Desta forma, são empregadas técnicas e uso de produtos químicos com o intuito de remover todos os gases dissolvidos na água. A remoção de oxigênio e outros gases que podem causar corrosão pode ser feita com o uso de desaeradores mecânicos (AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS, 2009).

- Desaeração - esse processo baseia-se na solubilidade dos gases que é inversamente proporcional a temperatura, chegando a zero no ponto de ebulição. Com isso, a água passa por um equipamento chamado desaerador, onde injeta-se vapor em contracorrente com o líquido e os gases dissolvidos são arrastados (AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS, 2009);
- Hidrazina - é usada em tratamentos químicos de desgaseificação como sequestrante de oxigênio e inibidor de corrosão. É também indicada para caldeiras de alta pressão pois converte o óxido de ferro em uma camada protetora magnetita (Fe_3O_4), que impede a ação de agentes corrosivos (MARTINELLI, 2017).

2.3.2 – Tratamento Interno da água

Esse procedimento é adotado em água de baixa dureza adicionando produtos químicos no interior da caldeira. Com a impossibilidade de remoção total das impurezas presentes na água de alimentação, o condensado de retorno traz consigo níveis de impureza que tendem a se acumular a cada ciclo de geração de vapor. Portanto, esse tratamento é indispensável para evitar problemas de incrustações, corrosão, carreamento de partículas junto ao vapor e volatilização da sílica, mantendo a eficiência térmica, aumentando a vida útil e garantindo mais segurança aos equipamentos (AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS, 2009).

- Fosfatização - com a ação dos fosfatos é possível transformar os sais de cálcio e magnésio, responsáveis pela dureza, em lodos que não aderem às superfícies das tubulações e são facilmente removidos por extrações. Esse processo se torna mais eficaz quando realizado em níveis de alcalinidade elevados e são utilizados os compostos químicos: fosfato de sódio e a sua mistura com fosfatos ácidos e fosfato de amônia (LORA, 2004);
- Descargas - apesar de um tratamento rigoroso é impossível eliminar todos os sais dissolvidos. Na medida que o vapor vai sendo produzido, os sais remanescentes vão se concentrando na água do processo de modo que, quando ultrapassam o limite de saturação, começam a precipitar formando incrustações e gerando arraste. As descargas são fundamentais para manter a concentração desses sais dentro dos limites admissíveis, pois através dela são eliminados os excessos de contaminante que se acumulam nas partes inferiores das caldeiras (PERA, 1990). É um passo importante no tratamento da água da caldeira quando tem recirculação. As purgas são realizadas através de válvulas dreno instaladas no tubulão de água inferior. Vale salientar que o excesso de descargas gera desperdício de energia, e o déficit, incrustações;
- Quelante - tratamento que visa a complexação dos íons de cálcio e magnésio formando compostos solúveis para evitar a incrustação na caldeira. Nesse processo não há formação de lama eximindo os componentes de possíveis consequências. Os agentes mais usados são EDTA (Etileno Diamino Tetra Acetato) e o NTA (Nitrilo Acetato) (TROVATI, 2011).

2.4. Controle do Tratamento de Água

Os tratamentos de água são operações dinâmicas que podem sofrer alterações constantemente devido as mudanças sazonais dos constituintes da água captada. Por causa disto, é fundamental que haja um controle de forma sistemática para assegurar que o tratamento ocorra adequadamente (GENERAL ELETRIC COMPANY, 2012).

O monitoramento pode ser feito com métodos manuais ou contínuos com o uso de instrumentação automatizada.

2.4.1. Monitoramento Manual

Geralmente realizado em caldeira de baixa e média pressão, envolve técnicos da planta para coleta de amostras e realizações de testes químicos para comparação dos resultados com os limites especificados para a caldeira. A frequência varia de acordo a qualidade da água e parâmetros de trabalho das unidades e a partir dos resultados são ajustadas a bomba de alimentação química ou a válvula de purga. Podem ser verificados pH, condutividade, sólidos suspensos, alcalinidade, dureza e outros (GENERAL ELETRIC COMPANY, 2012).

2.4.2. Monitoramento Automático

Essa prática garante maior confiabilidade e qualidade do acompanhamento, alcançando um maior grau de precisão em relação ao método manual. Isto é possível pois o monitoramento é feito online e os parâmetros são acompanhados através de supervisórios continuamente (GENERAL ELETRIC COMPANY, 2012).

CAPÍTULO III

METODOLOGIA



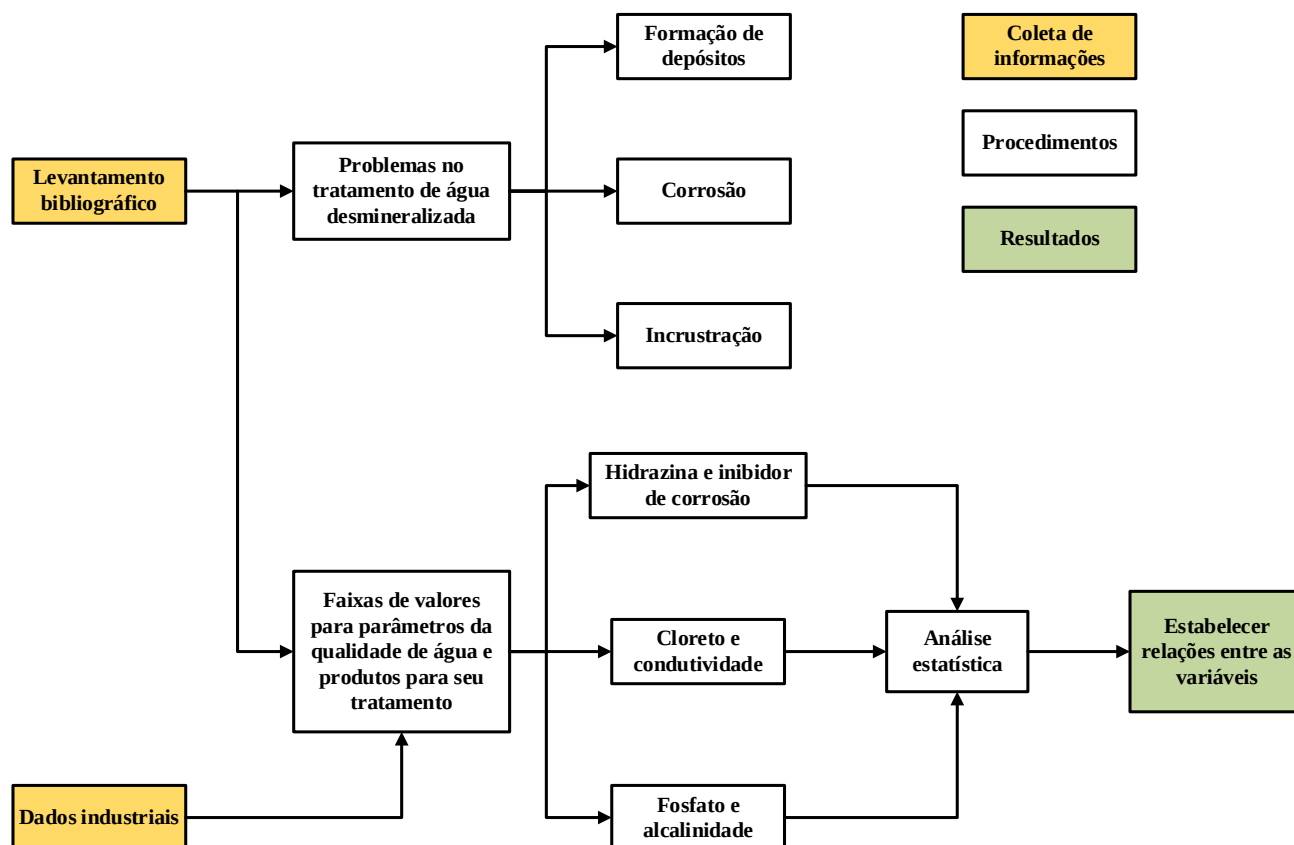
Fonte: Autor (arte gerada no software DALL.E2-OPEN AI).

Neste capítulo é apresentada a estruturação do trabalho, apresentando a forma da coleta de dados e os respectivos tratamentos estatísticos

CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA

O presente capítulo tem como objetivo apresentar a estrutura metodológica utilizada para a realização deste trabalho. Será descrito um fluxograma para visualização do processo de pesquisa adotado.

Figura 10 – Fluxograma da metodologia



Fonte: Autor

3.1. Levantamento Bibliográfico

Para a realização deste trabalho, foi necessário um levantamento bibliográfico acerca dos fenômenos que ocorrem em caldeiras, bem como sobre os modelos mais utilizados na indústria. Para tal, foram realizadas pesquisas nas bases de dados ScienceDirect, SciELO e Google Academics, as quais resultaram na coleta de 25 artigos relevantes para a fundamentação teórica do trabalho. A partir desses estudos, foi possível compreender o funcionamento de cada

variável dentro de um tratamento de água de caldeiras, permitindo a definição dos parâmetros físico-químicos a serem analisados e controlados.

3.2. Levantamento dos Dados

Os dados utilizados neste trabalho foram fornecidos por seis navios que aplicaram produtos de tratamento de uma empresa que comercializa produtos de tratamento de caldeira em sistemas off-hore durante o mês de abril de 2023. Para preservar o sigilo da empresa e de navios, não serão divulgadas informações específicas sobre os mesmos.

Os dados das concentrações de 5 parâmetros diferentes (Alcalinidade Hidróxida, Fosfatos, Hidrazina, Condutividade e Cloretos) e dos tratamentos desses parâmetros (dosagem de inibidor de corrosão, dosagem de sequestrante de oxigênio e rotina de extrações), foram coletados através de análises realizadas em amostras de água de caldeira. Essas amostras foram submetidas a ensaios físico-químicos no próprio navio pela tripulação e enviado para a empresa analisar a obtenção dos resultados. Foram realizadas réplicas dos dados, para avaliar com maior qualidade a sua variabilidade nas análises.

As correções feitas por cada cliente, como as dosagens de Hidrazina, inibidor de corrosão e as extrações de superfície e topo, são feitas de acordo com o resultado adquirido nos testes diários dos navios. Para analisar esses dados, foram feitas planilhas no Excel utilizando uma Matriz de Covariância, Teste de Shapiro Wilk, o suplemento ANOVA e Teste de Tuckey.

Portanto, é analisado se os 30 testes de cada cliente durante o período seguem um padrão correto de acordo com a análise estatística e, dessa maneira, estão protegendo seus sistemas da maneira correta, livre de processos corrosivos, formação de depósitos e incrustações.

A faixa de cada parâmetro segue a faixa definida pela empresa. Portanto, segue abaixo a faixa ideal que cada navio deve seguir para estar com o tratamento satisfatório:

PARÂMETROS	FAIXAS DETERMINADAS
Alcalinidade Hidróxida	35 a 60 ppm
Fosfatos	10 a 80 ppm
Hidrazina	0,03 a 0,1 ppm
Condutividade	Até 700 $\mu\text{S}/\text{cm}$
Cloretos	Até 300 ppm

A Alcalinidade Hidróxida e o Fosfato são controlados pela dosagem de inibidor de corrosão (diária), a Hidrazina é controlada pela dosagem de sequestrante de oxigênio (diária) e a Condutividade e Cloretos são controlados pela rotina de extração de fundo (semanal) e superfície (diária) na Caldeira. Os dados são apresentados nas Tabelas 3 a 8.

Tabela 3 – Primeira série de dados.

Dias de coleta	Tréplica	Clientes	Hidrazina (ppm)	Dosagem (L)	Condutividade (uS*1000)	Cloretos (100*ppm)	Extração de Superfície (min)	Extração de Fundo (min)
1	1	Cliente A	0,03	0,5	0,6	0,3	5	0
	2	Cliente B	0,03	0,5	0,6	0,3	5	0
	3	Cliente C	0,05	0,5	0	0	0	0
2	1	Cliente A	0,03	0,5	2	2	2	2
	2	Cliente B	0,03	0	1	1	1	1
	3	Cliente C	0,05	0,5	0	0	0	0
3	1	Cliente A	0,03	0	0	0	0	0
	2	Cliente B	0,03	0	0,5	0,5	0,5	0,5
	3	Cliente C	0,05	0,5	1	1	1	1
4	1	Cliente A	0,02	0	2	2	2	2
	2	Cliente B	0,03	0	0	0	0	0
	3	Cliente C	0,05	0,5	0	0	0	0
5	1	Cliente A	0,02	0	0	0	0	0
	2	Cliente B	0,03	0,5	1	1	1	1
	3	Cliente C	0,05	0,5	0	0	0	0
6	1	Cliente A	0,01	1	0	0	0	0
	2	Cliente B	0,03	0	0,5	0,5	0,5	0,5
	3	Cliente C	0,05	0,5	0	0	0	0
7	1	Cliente A	0,05	0,5	0	0	0	0
	2	Cliente B	0,03	0	1	1	1	1
	3	Cliente C	0,05	0	0	0	0	0
8	1	Cliente A	0,05	0	0	0	0	0
	2	Cliente B	0,03	0	0	0	0	0
	3	Cliente C	0,05	0	0	0	0	0
9	1	Cliente A	0,04	0,5	0	0	0	0
	2	Cliente B	0,03	0,5	0	0	0	0
	3	Cliente C	0,03	0,5	0	0	0	0
10	1	Cliente A	0,04	0,5	3,5	3,5	3,5	3,5
	2	Cliente B	0,03	0	0,5	0,5	0,5	0,5
	3	Cliente C	0,03	0	1	1	1	1
11	1	Cliente A	0,04	0,5	2	2	2	2
	2	Cliente B	0,03	0	1	1	1	1
	3	Cliente C	0,03	0	1	1	1	1
12	1	Cliente A	0,04	0,5	2	2	2	2
	2	Cliente B	0,03	0	0,5	0,5	0,5	0,5
	3	Cliente C	0,03	0	0	0	0	0
13	1	Cliente A	0,04	35	2	2	2	2
	2	Cliente B	0,03	40	0,5	0,5	0,5	0,5
	3	Cliente C	0,01	40	0	0	0	0

Tabela 4 – Primeira série de dados (continuação).

Dias de coleta	Tréplica	Clientes	Hidrazina (ppm)	Dosagem (L)	Condutividade (uS*1000)	Cloretos (100*ppm)	Extração de Superfície (min)	Extração de Fundo (min)
14	1	Cliente A	0,02	35	2	2	2	2
	2	Cliente B	0,03	40	1	1	1	1
	3	Cliente C	0,01	40	0	0	0	0
15	1	Cliente A	0,03	20	2	2	2	2
	2	Cliente B	0,03	40	0,5	0,5	0,5	0,5
	3	Cliente C	0,01	40	0	0	0	0
16	1	Cliente A	0,02	20	2	2	2	2
	2	Cliente B	0,03	40	0,5	0,5	0,5	0,5
	3	Cliente C	0,01	40	1	1	1	1
17	1	Cliente A	0,02	20	2	2	2	2
	2	Cliente B	0,03	40	0,5	0,5	0,5	0,5
	3	Cliente C	0,01	40	1,5	1,5	1,5	1,5
18	1	Cliente A	0	20	2	2	2	2
	2	Cliente B	0,03	40	0,5	0,5	0,5	0,5
	3	Cliente C	0,01	40	0	0	0	0
19	1	Cliente A	0,06	20	1	1	1	1
	2	Cliente B	0,01	40	0,5	0,5	0,5	0,5
	3	Cliente C	0,01	40	0	0	0	0
20	1	Cliente A	0,06	20	2,5	2,5	2,5	2,5
	2	Cliente B	0,01	40	1	1	1	1
	3	Cliente C	0,01	40	0	0	0	0
21	1	Cliente A	0,06	20	2	2	2	2
	2	Cliente B	0,01	40	1	1	1	1
	3	Cliente C	0,01	40	1	1	1	1
22	1	Cliente A	0,06	30	2	2	2	2
	2	Cliente B	0,01	40	0	0	0	0
	3	Cliente C	0,03	40	1	1	1	1
23	1	Cliente A	0,05	30	2	2	2	2
	2	Cliente B	0,01	40	0	0	0	0
	3	Cliente C	0,03	40	1	1	1	1
24	1	Cliente A	0,04	30	2	2	2	2
	2	Cliente B	0,03	40	0	0	0	0
	3	Cliente C	0,05	40	1	1	1	1
25	1	Cliente A	0,04	30	2	2	2	2
	2	Cliente B	0,03	40	0	0	0	0
	3	Cliente C	0,05	40	1	1	1	1
26	1	Cliente A	0,04	30	2	2	2	2
	2	Cliente B	0,03	40	0	0	0	0
	3	Cliente C	0,05	40	1	1	1	1
27	1	Cliente A	0,02	25	2	2	2	2
	2	Cliente B	0,03	40	0	0	0	0
	3	Cliente C	0,03	40	1,5	1,5	1,5	1,5
28	1	Cliente A	0,02	25	2	2	2	2
	2	Cliente B	0,03	40	0	0	0	0
	3	Cliente C	0,03	40	1	1	1	1

Tabela 5 – Primeira série de dados (continuação).

Dias de coleta	Tréplica	Clientes	Hidrazina (ppm)	Dosagem (L)	Condutividade (uS*1000)	Cloretos (100*ppm)	Extração de Superfície (min)	Extração de Fundo (min)
29	1	Cliente A	0,05	25	2	2	2	2
	2	Cliente B	0,03	40	1	1	1	1
	3	Cliente C	0,03	40	1	1	1	1
30	1	Cliente A	0,05	25	2	2	2	2
	2	Cliente B	0,03	40	1	1	1	1
	3	Cliente C	0,03	40	1	1	1	1

Tabela 6 – Segunda série de dados.

Dias de coleta	Tréplica	Clientes	Alcalinidade (ppm)	Fosfatos (ppm)	Dosagem de Inibidor (L)
1	1	Cliente D	40	20	2
	2	Cliente E	40	40	1
	3	Cliente F	50	40	0
2	1	Cliente D	40	20	2
	2	Cliente E	45	40	1
	3	Cliente F	50	40	0
3	1	Cliente D	35	15	0
	2	Cliente E	45	40	0,5
	3	Cliente F	45	40	1
4	1	Cliente D	40	15	2
	2	Cliente E	55	40	0
	3	Cliente F	45	40	0
5	1	Cliente D	30	5	0
x	2	Cliente E	45	40	1
	3	Cliente F	50	40	0
6	1	Cliente D	30	5	0
	2	Cliente E	50	40	0,5
	3	Cliente F	45	40	0
7	1	Cliente D	25	0	0
	2	Cliente E	50	40	1
	3	Cliente F	45	40	0
8	1	Cliente D	20	0	0
	2	Cliente E	55	40	0
	3	Cliente F	45	40	0
9	1	Cliente D	25	0	0
	2	Cliente E	55	40	0
	3	Cliente F	45	40	0
10	1	Cliente D	20	0	3,5
	2	Cliente E	55	40	0,5
	3	Cliente F	45	40	1
11	1	Cliente D	50	45	2
	2	Cliente E	50	40	1
	3	Cliente F	45	40	1
12	1	Cliente D	50	45	2
	2	Cliente E	55	40	0,5
	3	Cliente F	45	40	0

Tabela 7 – Segunda série de dados (continuação).

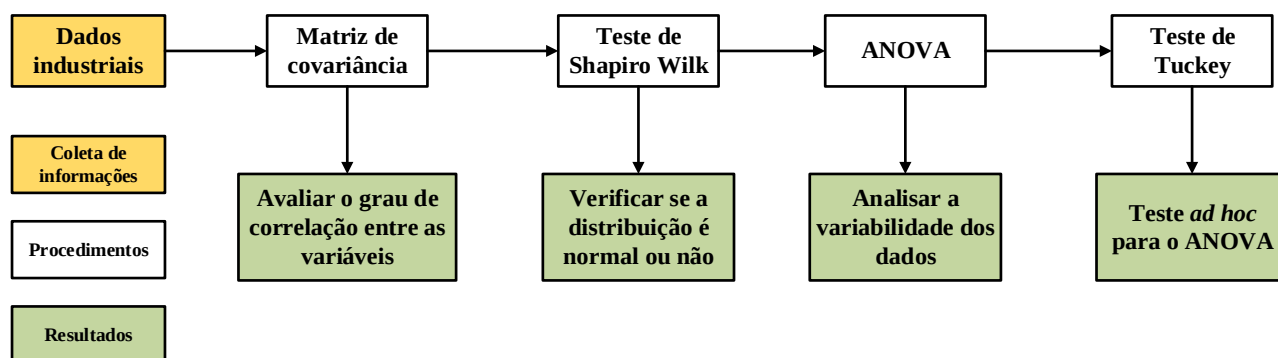
Dias de coleta	Tréplica	Clientes	Alcalinidade (ppm)	Fosfatos (ppm)	Dosagem de Inibidor (L)
13	1	Cliente D	50	35	2
	2	Cliente E	50	40	0,5
	3	Cliente F	45	40	0
14	1	Cliente D	50	35	2
	2	Cliente E	45	40	1
	3	Cliente F	45	40	0
15	1	Cliente D	40	20	2
	2	Cliente E	40	40	0,5
	3	Cliente F	45	40	0
16	1	Cliente D	50	20	2
	2	Cliente E	45	40	0,5
	3	Cliente F	45	40	1
17	1	Cliente D	50	20	2
	2	Cliente E	45	40	0,5
	3	Cliente F	40	40	1,5
18	1	Cliente D	50	20	2
	2	Cliente E	45	40	0,5
	3	Cliente F	45	40	0
19	1	Cliente D	45	20	1
	2	Cliente E	45	40	0,5
	3	Cliente F	45	40	0
20	1	Cliente D	35	20	2,5
	2	Cliente E	45	40	1
	3	Cliente F	45	40	0
21	1	Cliente D	35	20	2
	2	Cliente E	45	40	1
	3	Cliente F	40	40	1
22	1	Cliente D	55	30	2
	2	Cliente E	40	40	0
	3	Cliente F	40	40	1
23	1	Cliente D	50	30	2
	2	Cliente E	50	40	0
	3	Cliente F	40	40	1
24	1	Cliente D	50	30	2
	2	Cliente E	50	40	0
	3	Cliente F	45	40	1
25	1	Cliente D	50	30	2
	2	Cliente E	50	40	0
	3	Cliente F	45	40	1

Tabela 8 – Segunda série de dados (continuação).

Dias de coleta	Tréplica	Cientes	Alcalinidade (ppm)	Fosfatos (ppm)	Dosagem de Inibidor (L)
26	1	Cliente D	40	30	2
	2	Cliente E	50	40	0
	3	Cliente F	50	40	1
27	1	Cliente D	40	25	2
	2	Cliente E	50	40	0
	3	Cliente F	40	40	1,5
28	1	Cliente D	40	25	2
	2	Cliente E	50	40	0
	3	Cliente F	45	40	1
29	1	Cliente D	40	25	2
	2	Cliente E	45	40	1
	3	Cliente F	45	40	1
30	1	Cliente D	40	25	2
	2	Cliente E	45	40	1
	3	Cliente F	45	40	1

3.3 - Tratamento estatístico de dados

Os dados serão avaliados conforme o fluxograma apresentado na Figura 11.

Figura 11 – Diagrama de blocos representado o tratamento estatísticos dos dados.

Fonte: Autor.

A partir das tréplicas dos dados será avaliada a correlação entre as variáveis por meio da matriz de covariância. A seguir deve-se utilizar o Teste de Shapiro Wilk para verificar-se se a distribuição é normal ou não. Visto que diversos métodos estatísticos, não podem ser utilizados em distribuições não normais. Após este ponto é utilizado a Análise de Variância

(ANOVA) e o teste de Tuckey para avaliar se a variabilidade dos dados é representativa, ou não, no ANOVA.

3.3.1. Matriz de Covariância

A matriz de covariância é uma ferramenta estatística usada para avaliar a relação entre múltiplas variáveis em um conjunto de dados. Ela é uma matriz quadrada que contém as covariâncias entre cada par de variáveis. A covariância é uma medida estatística que indica a tendência de duas variáveis variarem juntas. Valores positivos indicam uma relação direta, enquanto valores negativos indicam uma relação inversa. Na equação 1 é apresentada a matriz de covariância, em que seus elementos (σ_{ij}) representam os coeficientes de correlação entre as variáveis da linha “i” e da coluna “j” (MONTGOMERY, 2017).

$$M^C = \begin{bmatrix} 1 & \sigma_{12} & \dots & \sigma_{1m} \\ \sigma_{21} & 1 & \dots & \sigma_{2m} \\ \dots & \dots & 1 & \dots \\ \sigma_{n1} & \sigma_{n2} & \dots & 1 \end{bmatrix} \quad (1)$$

Em que é estabelecida a seguinte faixa de valores em módulo, conforme MONTGOMERY (2019):

$\sigma_{ij} = 0$ $\therefore$ Não há correlação entre as variáveis

$0 < \sigma_{ij} \leq 0,2$ $\therefore$ Correlação muito fraca

$0,2 < \sigma_{ij} \leq 0,4$ $\therefore$ Correlação fraca

$0,4 < \sigma_{ij} \leq 0,6$ $\therefore$ Correlação moderada

$0,6 < \sigma_{ij} \leq 0,8$ $\therefore$ Correlação forte

$0,8 < \sigma_{ij} < 1,0$ $\therefore$ Correlação muito forte

$\sigma_{ij} = 1,0$ $\therefore$ Perfeitamente correlacionadas

Tal ferramenta fornece informações valiosas sobre a relação linear entre as variáveis. Ela pode ajudar a identificar quais variáveis estão altamente relacionadas e quais têm pouca ou nenhuma relação. Além disso, a matriz de covariância é usada para calcular a matriz de correlação, uma vez que a correlação é a covariância normalizada. Portanto, a matriz de covariância é uma etapa inicial importante na análise exploratória de dados.

3.3.2. Teste de Shapiro Wilk

O teste de Shapiro-Wilk é um teste estatístico utilizado para verificar a normalidade de uma amostra de dados. Ele é frequentemente utilizado para verificar se os dados seguem uma distribuição normal, que é um pressuposto comum em muitos testes estatísticos paramétricos. O teste de Shapiro-Wilk é especialmente adequado para amostras de tamanho pequeno a moderado.

O teste avalia a hipótese nula de que os dados foram retirados de uma população com distribuição normal. A estatística de teste é calculada com base nas diferenças entre os valores observados e os valores esperados em uma distribuição normal. Se o valor-p resultante do teste for maior que um nível de significância predefinido, geralmente 0,05, a hipótese nula de normalidade não é rejeitada, indicando que os dados podem ser considerados normalmente distribuídos. No entanto, se o valor-p for menor que o nível de significância, a hipótese nula (H_0) é rejeitada, sugerindo que os dados não seguem uma distribuição normal (H_1). Em suma, se H_0 for validada a distribuição é normal, se H_0 for invalidada a distribuição não é normal, hipótese H_1 (MONTGOMERY, 2017).

$$W = \frac{(\sum_{t=2}^n a_t y_t)^2}{\sum_{t=1}^n (x_t - \bar{y})^2} \quad (2)$$

em que, n é o número de amostras, y_t é o valor do dado amostral e a_t é o valor do coeficiente tabelado. Os coeficientes tabelados dependem do grau de confiança, 1 ou 5% (α) e são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Coeficientes limites (W_α) tabelados para o teste de Shapiro e Wilke para graus de confiança de 1 e 5%.

n	$\alpha=0,01$	$\alpha=0,05$	n	$\alpha=0,01$	$\alpha=0,05$	n	$\alpha=0,01$	$\alpha=0,05$
5	0.686	0.762	12	0.805	0.859	19	0.863	0.901
6	0.713	0.788	13	0.814	0.866	20	0.868	0.905
7	0.730	0.803	14	0.825	0.874	25	0.888	0.918
8	0.749	0.818	15	0.835	0.881	30	0.900	0.927
9	0.764	0.829	16	0.844	0.887	35	0.910	0.934
10	0.781	0.842	17	0.851	0.892	40	0.919	0.940
11	0.792	0.850	18	0.858	0.897	50	0.930	0.947
12	0.805	0.859						

Para calcular o valor estatístico W deve-se realizar o seguinte procedimento:

1. A amostra de tamanho n ($x_1, x_2, \dots, x_n$) deve ser classificada em ordem crescente, a amostra classificada resultante será designada por $y_1, y_2, \dots, y_n$ ($y_1 < y_2 < \dots < y_n$).

Calcule-se então a soma,

$$S^2 = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \quad (3)$$

2. Se n é par, então b é calculado utilizando-se $k = n/2$,

$$b = \sum_{i=1}^k a_{n-1+1} (y_{n+i-1} - y_i) \quad (4)$$

3. Se n é ímpar, b é calculado utilizando-se $k = (n - 1)/2$, e a mediana não deve ser incluída no cálculo. Os parâmetros a_{n-1+1} dependem do tamanho da amostra e devem ser retirados de uma tabela publicada por SHAPIRO e WILK (1959) e cuja os valores são apresentados na Figura 12.

4. Fazer o teste estatístico,

$$W = \sqrt{\frac{b^2}{S^2}} \quad \text{se} \quad \begin{array}{ll} W < W_\alpha & \rightarrow \text{A distribuição não é normal} \\ W > W_\alpha & \rightarrow \text{A distribuição pode ser normal} \end{array} \quad (5)$$

Por isso, é amplamente utilizado em diversas áreas, como ciências sociais, biologia, economia e engenharia, onde a normalidade dos dados é um pressuposto importante para a aplicação de testes estatísticos paramétricos, como t-testes, análise de variância (ANOVA) e regressão linear. Ele fornece uma ferramenta útil para os pesquisadores avaliarem a adequação da distribuição dos dados e, se necessário, aplicarem abordagens estatísticas alternativas adequadas para dados não normais.

Figura 12 – Valores tabelados de a_{n-1+1} para o teste de SHAPIRO e WILK (1959).

$n \backslash p$	0.01	0.02	0.05	0.1	0.5	0.9	0.95	0.98	0.99
3	0.753	0.756	0.767	0.789	0.959	0.998	0.999	1.000	1.000
4	0.687	0.707	0.748	0.792	0.935	0.987	0.992	0.996	0.997
5	0.686	0.715	0.762	0.806	0.927	0.979	0.986	0.991	0.993
6	0.713	0.743	0.788	0.826	0.927	0.974	0.981	0.986	0.989
7	0.730	0.760	0.803	0.838	0.928	0.972	0.979	0.985	0.988
8	0.749	0.778	0.818	0.851	0.932	0.972	0.978	0.984	0.987
9	0.764	0.791	0.829	0.859	0.935	0.972	0.978	0.984	0.986
10	0.781	0.806	0.842	0.869	0.938	0.972	0.978	0.983	0.986
11	0.792	0.817	0.850	0.876	0.940	0.973	0.979	0.984	0.986
12	0.805	0.828	0.859	0.883	0.943	0.973	0.979	0.984	0.986
13	0.814	0.837	0.866	0.889	0.945	0.974	0.979	0.984	0.986
14	0.825	0.846	0.874	0.895	0.947	0.975	0.980	0.984	0.986
15	0.835	0.855	0.881	0.901	0.950	0.975	0.980	0.984	0.987
16	0.844	0.863	0.887	0.906	0.952	0.976	0.981	0.985	0.987
17	0.851	0.869	0.892	0.910	0.954	0.977	0.981	0.985	0.987
18	0.858	0.874	0.897	0.914	0.956	0.978	0.982	0.986	0.988
19	0.863	0.879	0.901	0.917	0.957	0.978	0.982	0.986	0.988
20	0.868	0.884	0.905	0.920	0.959	0.979	0.983	0.986	0.988
21	0.873	0.888	0.908	0.923	0.960	0.980	0.983	0.987	0.989
22	0.878	0.892	0.911	0.926	0.961	0.980	0.984	0.987	0.989
23	0.881	0.895	0.914	0.928	0.962	0.981	0.984	0.987	0.989
24	0.884	0.898	0.916	0.930	0.963	0.981	0.984	0.987	0.989
25	0.888	0.901	0.918	0.931	0.964	0.981	0.985	0.988	0.989
26	0.891	0.904	0.920	0.933	0.965	0.982	0.985	0.988	0.989
27	0.894	0.906	0.923	0.935	0.965	0.982	0.985	0.988	0.990
28	0.896	0.908	0.924	0.936	0.966	0.982	0.985	0.988	0.990
29	0.898	0.910	0.926	0.937	0.966	0.982	0.985	0.988	0.990
30	0.900	0.912	0.927	0.939	0.967	0.983	0.985	0.988	0.990
31	0.902	0.914	0.929	0.940	0.967	0.983	0.986	0.988	0.990
32	0.904	0.915	0.930	0.941	0.968	0.983	0.986	0.988	0.990
33	0.906	0.917	0.931	0.942	0.968	0.983	0.986	0.989	0.990
34	0.908	0.919	0.933	0.943	0.969	0.983	0.986	0.989	0.990
35	0.910	0.920	0.934	0.944	0.969	0.984	0.986	0.989	0.990
36	0.912	0.922	0.935	0.945	0.970	0.984	0.986	0.989	0.990
37	0.914	0.924	0.936	0.946	0.970	0.984	0.987	0.989	0.990
38	0.916	0.925	0.938	0.947	0.971	0.984	0.987	0.989	0.990
39	0.917	0.927	0.939	0.948	0.971	0.984	0.987	0.989	0.991
40	0.919	0.928	0.940	0.949	0.972	0.985	0.987	0.989	0.991
41	0.920	0.929	0.941	0.950	0.972	0.985	0.987	0.989	0.991
42	0.922	0.930	0.942	0.951	0.972	0.985	0.987	0.989	0.991
43	0.923	0.932	0.943	0.951	0.973	0.985	0.987	0.990	0.991
44	0.924	0.933	0.944	0.952	0.973	0.985	0.987	0.990	0.991
45	0.926	0.934	0.945	0.953	0.973	0.985	0.988	0.990	0.991
46	0.927	0.935	0.945	0.953	0.974	0.985	0.988	0.990	0.991
47	0.928	0.936	0.946	0.954	0.974	0.985	0.988	0.990	0.991
48	0.929	0.937	0.947	0.954	0.974	0.985	0.988	0.990	0.991
49	0.929	0.939	0.947	0.955	0.974	0.985	0.988	0.990	0.991
50	0.930	0.938	0.947	0.955	0.974	0.985	0.988	0.990	0.991

3.3.3. Análise de variância (ANOVA)

A análise estatística ANOVA (Análise de Variância) com fator duplo de repetição é uma ferramenta usada para analisar dados experimentais que possuem dois fatores independentes, cada um com múltiplos níveis, e os dados são coletados repetidamente ao longo do tempo ou em diferentes condições. Essa técnica é útil em estudos que envolvem experimentos em que os sujeitos são expostos a diferentes tratamentos ou condições em várias ocasiões.

Nesse tipo de análise, os dados são organizados em uma matriz, onde as linhas representam os sujeitos ou unidades experimentais, as colunas representam os níveis dos dois fatores e as células contêm os valores observados para cada combinação de fatores. A ANOVA com fator duplo de repetição permite avaliar o efeito de cada fator individualmente, bem como a interação entre eles.

Uma vez que a ANOVA com fator duplo de repetição é aplicada, são calculadas várias estatísticas, como a soma dos quadrados, os graus de liberdade, as médias quadráticas e os valores F. Com base nesses resultados, é possível determinar se existem diferenças estatisticamente significativas entre os níveis dos fatores e se há uma interação significativa entre eles. Essa análise fornece informações valiosas sobre como cada fator afeta as variáveis dependentes e se há alguma influência conjunta entre eles.

Tabela 10 – Exemplo de obtidos para a primeira série de dados do ANOVA de dois parâmetros.

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>GL</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>Valor - P</i>	<i>F crítico</i>
Amostra						
Colunas						
Interações						
Dentro						
Total						

Em que, SQ é a Soma de quadrados, GL são os Graus de liberdade, MQ é a média quadrada, F é a variância entre os grupos, P é a probabilidade e o F crítico é o valor crítico para o valor de F. Sendo adotados os seguintes critérios:

1. Toda a vez que o F for maior que o F crítico há uma diferença significativa entre as amostras.

2. Para ser significativo, o valor de P deve ser menor do que 0,05 (grau de confiança de 5%).

3.3.4. Teste de Tuckey

O teste de Tuckey, também conhecido como teste de comparações múltiplas de Tuckey, é uma técnica estatística amplamente utilizada para realizar comparações entre todas as combinações possíveis de médias de diferentes grupos em um experimento. É especialmente útil quando se deseja identificar quais grupos diferem entre si após a realização de uma análise de variância (ANOVA) ou um modelo de regressão.

O Teste de Tuckey, a priori, é um método utilizado para analisar os parâmetros fornecidos pelo ANOVA, para uma distribuição normal. Entretanto, este pode ser utilizado para eliminação de dados com baixa variância. Todavia, os dados que ele aponta com alta variabilidade necessitam de um teste adicional, denominado teste de Siegel–Tukey. Este não foi realizado devido a maior complexidade e escopo deste trabalho. Sendo apontado como uma sugestão para trabalhos futuros.

O método de Tukey usa a distribuição de Student. Supondo-se uma amostra de tamanho n de cada uma das k populações com a mesma distribuição normal $N(\mu, \sigma^2)$ é suposto que $\bar{y}_{min}$ é o menor dentre os valores amostrais e $\bar{y}_{max}$ é o maior dentre os valores amostrais. Portanto, a variável aleatória terá uma distribuição de t-student. O Cálculo da Diferença Mínima Significativa (DMS) conforme a equação 6:

$$DMS = q \sqrt{\frac{MQ}{NR}} \quad (6)$$

Este valor de DMS é calculado a partir da Média dos Quadrados (MQ), o Número de repetições (NR é 3, por serem usadas tréplicas) e os valores da amplitude total estudentizada (q) obtida a partir da Figura 13. Para obter-se o valor de q é necessário verificar nos resultados do ANOVA o número de grau de liberdade da amostra (GL) e o número de tratamentos (n), o último sendo 30 para ambos os estudos de caso.

A distribuição de q foi tabelada e pode ser encontrada em diversas referências. E na Figura 13 é disponibilizada a tabela utilizada para obter-se o valor de q (MONTGOMERY, 2017).

Figura 13 – Dados da tabela de Tuckey.

TABELA 4 – Valores da amplitude total estudentizada (q), para uso no teste de Tukey, ao nível de 5% de probabilidade.

I = número de tratamentos

n' = número de graus de liberdade do resíduo

n' \ I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
1	17,97	26,98	32,82	37,08	40,41	43,12	45,40	47,36	49,07	50,59	51,96	53,20	54,33	55,36	56,32	57,22	58,04	58,83	59,56
2	6,09	8,33	9,80	10,88	11,74	12,44	13,03	13,54	13,99	14,39	14,75	15,08	15,33	15,65	15,91	16,14	16,37	16,57	16,77
3	4,50	5,91	6,83	7,50	8,04	8,48	8,85	9,18	9,46	9,72	9,95	10,15	10,35	10,53	10,69	10,84	10,98	11,11	11,24
4	3,93	5,04	5,76	6,29	6,71	7,05	7,35	7,60	7,83	8,03	8,21	8,37	8,53	8,66	8,79	8,91	9,03	9,13	9,23
5	3,64	4,60	5,22	5,67	6,03	6,33	6,58	6,80	7,00	7,17	7,32	7,47	7,60	7,72	7,83	7,93	8,03	8,12	8,21
6	3,46	4,34	4,90	5,31	5,63	5,90	6,12	6,32	6,49	6,65	6,79	6,92	7,03	7,14	7,24	7,34	7,43	7,51	7,59
7	3,34	4,17	4,68	5,06	5,36	5,61	5,82	6,00	6,16	6,30	6,43	6,55	6,66	6,76	6,85	6,94	7,02	7,10	7,17
8	3,26	4,04	4,53	4,89	5,17	5,40	5,60	5,77	5,92	6,05	6,18	6,29	6,39	6,48	6,57	6,65	6,73	6,80	6,87
9	3,20	3,95	4,42	4,76	5,02	5,24	5,43	5,60	5,74	5,87	5,98	6,09	6,19	6,28	6,36	6,44	6,51	6,58	6,64
10	3,15	3,88	4,33	4,65	4,91	5,12	5,31	5,46	5,60	5,72	5,83	5,94	6,03	6,11	6,19	6,27	6,34	6,41	6,47
11	3,11	3,82	4,26	4,57	4,82	5,03	5,20	5,35	5,49	5,61	5,71	5,81	5,90	5,98	6,06	6,13	6,20	6,27	6,33
12	3,08	3,77	4,20	4,51	4,75	4,95	5,12	5,27	5,40	5,51	5,62	5,71	5,80	5,88	5,95	6,02	6,09	6,15	6,21
13	3,06	3,74	4,15	4,45	4,69	4,89	5,05	5,19	5,32	5,43	5,53	5,63	5,71	5,79	5,86	5,93	6,00	6,06	6,11
14	3,03	3,70	4,11	4,41	4,64	4,83	4,99	5,13	5,25	5,36	5,46	5,55	5,64	5,71	5,79	5,85	5,92	5,97	6,03
15	3,01	3,67	4,08	4,37	4,60	4,78	4,94	5,08	5,20	5,31	5,40	5,49	5,57	5,65	5,72	5,79	5,85	5,90	5,96
16	3,00	3,65	4,05	4,33	4,56	4,74	4,90	5,03	5,15	5,26	5,35	5,44	5,52	5,59	5,66	5,73	5,79	5,84	5,90
17	2,98	3,63	4,02	4,30	4,52	4,71	4,86	4,99	5,11	5,21	5,31	5,39	5,47	5,54	5,61	5,68	5,73	5,79	5,84
18	2,97	3,61	4,00	4,28	4,50	4,67	4,82	4,96	5,07	5,17	5,27	5,35	5,43	5,50	5,57	5,63	5,69	5,74	5,79
19	2,96	3,59	3,98	4,25	4,47	4,65	4,79	4,92	5,04	5,14	5,23	5,32	5,39	5,46	5,53	5,59	5,65	5,70	5,75
20	2,95	3,58	3,96	4,23	4,45	4,62	4,77	4,90	5,01	5,11	5,20	5,28	5,36	5,43	5,49	5,55	5,61	5,66	5,71
24	2,92	3,53	3,90	4,17	4,37	4,54	4,68	4,81	4,92	5,01	5,10	5,18	5,25	5,32	5,38	5,44	5,49	5,55	5,59
30	2,89	3,49	3,85	4,10	4,30	4,46	4,60	4,72	4,82	4,92	5,00	5,08	5,15	5,21	5,27	5,33	5,38	5,43	5,48
40	2,86	3,44	3,79	4,04	4,23	4,39	4,52	4,64	4,74	4,82	4,90	4,98	5,04	5,11	5,16	5,22	5,27	5,31	5,36
60	2,83	3,40	3,74	3,98	4,16	4,31	4,44	4,55	4,65	4,73	4,81	4,88	4,94	5,00	5,06	5,11	5,15	5,20	5,24
120	2,80	3,36	3,69	3,92	4,10	4,24	4,36	4,47	4,56	4,64	4,71	4,78	4,84	4,90	4,95	5,00	5,04	5,09	5,13
∞	2,77	3,31	3,63	3,86	4,03	4,17	4,29	4,39	4,47	4,55	4,62	4,69	4,74	4,80	4,85	4,89	4,93	4,97	5,01

Fonte: Montgomery (2017)

O passo final é o cálculo do desvio absoluto, equação 7, e comparar este valor com o DMS.

$$\text{Desvio absoluto} = \text{Max}|y_i - \bar{y}| \quad (7)$$

Se Desvio absoluto é maior do que DMS, há grande variabilidade nos dados.

Se Desvio absoluto é menor do que DMS, não há grande variabilidade nos dados.

Essa ferramenta controla o erro de tipo I, que é a probabilidade de rejeitar falsamente uma hipótese nula verdadeira, ajustando os intervalos de confiança para as diferenças entre as médias dos grupos. Ele compara as diferenças entre todas as combinações possíveis de médias, fornecendo informações detalhadas sobre quais grupos são estatisticamente diferentes uns dos outros. Essa abordagem ajuda a evitar comparações múltiplas não planejadas, reduzindo a chance de obter resultados falsamente significativos.

3.3 - Resultados a serem obtidos

Visto que foram descritos os métodos a serem utilizados, os resultados deste trabalho consistem em uma análise da correlação entre os parâmetros físico-químicos do tratamento de água de caldeiras e a dosagem de produtos de inibição de corrosão utilizados. Em ordem, será feito a análise através da matriz de covariância, o teste de Shapiro-Wilk, o ANOVA com fator duplo com repetição e o teste de Tuckey.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO



Fonte: Autor (arte gerada no software DALL.E2-OPEN AI).

Neste capítulo são apresentados os dados amostrais, os resultados obtidos das análises e a respectiva discussão

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Ao longo deste capítulo serão apresentados os resultados das análises com a respectiva discussão.

Os dados de cada navio foram divididos em duas situações, onde na 1 contém os dados sobre a Hidrazina e a dosagem de sequestrante de oxigênio, a Condutividade, Cloretos e a extração de fundo e superfície realizada na Caldeira. Já na situação 2, contém os dados sobre Alcalinidade Hidróxido, Fosfatos e a dosagem do inibidor de corrosão. Foi dividido assim para melhor visualização dos resultados obtidos.

4.1. Matriz de covariância

Na Matriz de Covariância os dados foram dispostos em colunas através da fórmula utilização da fórmula ‘CORREL’ marcando todos os valores da tabela, o EXCEL dá uma matriz de covariância dos valores. A matriz de covariância é apresentada na Tabela 11 para o estudo de caso 1.

Tabela 11 – Matriz de covariância para o estudo de caso 1.

	Hidrazina (ppm)	Dosagem (l)	Condutividade (uS.1000)	Cloretos (ppm.100)	Extração de Superfície (min)	Extração de Fundo (min)
Hidrazina (ppm)	1,00	-0,08	0,06	-0,04	-0,03	0,09
Dosagem (L)	-0,08	1,00	-0,02	-0,09	-0,28	-0,20
Condutividade (uS)	0,06	-0,02	1,00	0,85	0,02	-0,02
Cloretos	-0,04	-0,09	0,85	1,00	0,00	0,00
Extração de Superfície (min)	-0,03	-0,28	0,02	0,14	1,00	0,52
Extração de Fundo (min)	0,09	-0,20	-0,02	0,00	0,52	1,00

Para o caso 1, pode-se destacar três principais pontos:

1. a Hidrazina não esteve correlacionada com a sua dosagem e nem com nenhum outro parâmetro, portanto, caracteriza-se que os navios estão realizando a dosagem de maneira inadequada, podendo expor o sistema a

processos corrosivos (*pittings*) devido à falta de controle no tratamento proposto;

2. a Condutividade e Cloretos estiveram altamente relacionadas entre si, já com as extrações de superfície e de fundo, obtiveram baixíssimos valores, até negativos no caso da Condutividade com a extração de fundo. Tais resultados podem ser interpretados da maneira que as extrações, que devem ser a principal maneira de controlar esses parâmetros, estão sendo feitas sem um controle preciso do processo, o que pode levar o sistema a processos corrosivos, incrustações e formações de depósitos, gerando danos irreparáveis.
3. as extrações tiveram valor moderado de relação entre si, caracterizando que, ao invés de serem feitas baseadas nos valores de Condutividade e Cloretos, conforme destacado no item 2, estão sendo realizadas de maneira imprópria para o tratamento de água da Caldeira.

Para o segundo estudo de caso, a matriz de covariância é apresentada na Tabela 12.

Tabela 12 – Matriz de covariância para o estudo de caso 2.

	Alcalinidade (ppm)	Fosfatos (ppm)	Dosagem de Inibidor (L)
Alcalinidade (ppm)	1,00	0,85	0,80
Fosfatos (ppm)	0,85	1,00	0,84
Dosagem de Inibidor (L)	0,80	0,84	1,00

Já na Situação 02 (Tabela 12) a Alcalinidade e os Fosfatos estiveram diretamente relacionados a dosagem de inibidor de corrosão, caracterizando um tratamento correto dos parâmetros. Entretanto, como a Caldeira se trata de um sistema instável que trabalha com altas pressões e temperaturas, é de suma importância que esse tratamento seja o mais correto possível para que problemas como a corrosão, gerando grandes problemas mecânicos para o Sistema e também financeiros para a empresa.

4.2. Teste de Shapiro Wilk

Na matriz de Shapiro Wilk, espera-se determinar se os dados fornecidos dos clientes seguem uma distribuição normal e, assim, seguir com as outras estratégias predefinidas. No caso da Situação 01 e 02, apenas a série de dados de Hidrazina seguem uma distribuição normal, portanto, não há evidências para rejeitar a hipótese nula. Com isso, pode-se dizer que os valores reportados dos navios da Condutividade, Cloretos, Fosfatos, Alcalinidade Hidróxido, dosagem de inibidor, da dosagem de Hidrazina e das extrações, revelaram que a série de dados analisada não segue uma distribuição normal.

Tabela 13 – Resultados para o teste de Shapiro e Wilk, primeira série de dados, para um valor tabelado de α_{n-i+1} de 0,927.

Variáveis	W	Hipótese nula
Hidrazina (ppm)	0,936	Distribuição normal
Dosagem (L)	0,775	Distribuição não-normal
Condutividade (uS)	0,876	Distribuição não-normal
Cloretos	0,770	Distribuição não-normal
Extração de Superfície (min)	0,404	Distribuição não-normal
Extração de Fundo (min)	0,383	Distribuição não-normal

Tabela 14 – Resultados para o teste de Shapiro e Wilk, segunda série de dados, para um valor tabelado de α_{n-i+1} de 0,927.

Variáveis	W	Hipótese nula
Dosagem de Inibidor de Corrosão (L)	0,775	Distribuição não-normal
Alcalinidade (ppm)	0,890	Distribuição não-normal
Fosfatos (ppm)	0,192	Distribuição não-normal

Esse resultado de W menos que 0,927 sugere que a suposição de normalidade não é adequada para esses dados específicos, exceto para a Hidrazina. Essa não conformidade com a distribuição normal pode ter várias implicações, pois muitos métodos estatísticos assumem essa premissa para fornecer estimativas precisas e inferências válidas. Portanto, ao interpretar e

analisar os resultados deste estudo, é importante considerar as limitações impostas pela ausência de normalidade nos dados.

A falta de normalidade nos dados pode ser atribuída a várias razões, como uma amostra pequena, que pode ser aplicado ao estudo de caso. É importante destacar que a não normalidade não invalida necessariamente os resultados, mas pode exigir o uso de métodos estatísticos alternativos que sejam mais adequados para dados não normais. Nesse sentido, recomenda-se a utilização de técnicas robustas ou não paramétricas, que não dependem da suposição de normalidade, ou a transformação dos dados, se apropriado. Além disso, é fundamental realizar uma análise exploratória detalhada dos dados e considerar a interpretação dos resultados com cautela, levando em conta as possíveis distorções introduzidas pela não normalidade dos dados.

4.3. Análise de Variância (ANOVA)

Tabela 15 – Dados obtidos para a primeira série de dados do ANOVA de dois parâmetros.

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>GL</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>Valor - P</i>	<i>F crítico</i>
Amostra	4848,8	29	167,2	19,8	$6,9 \cdot 10^{-58}$	1,5
Colunas	31571,6	5	6314,3	749,4	$8,1 \cdot 10^{-188}$	2,2
Interações	21739,9	145	149,9	17,8	$5,6 \cdot 10^{-5}$	1,3
Dentro	3033,5	360	8,4			
Total	61193,7	539				

As amostras são referentes a cada cliente, as colunas referentes aos parâmetros e as interações quanto aos três clientes juntos. Para a primeira série de dados (Tabela 15), todos os valores de P são inferiores a 0,05, o que significa que todas as linhas (amostras, colunas e interações) apresentaram variação significativa. Não obstante, todos os valores de F foram superiores aos valores de F crítico, o que corrobora a variação significativa dos dados. Nesse caso, tanto cada cliente, quanto os parâmetros avaliados, estiveram com uma grande variação.

Com isso, temos que os tratamentos para controlar a Hidrazina, Condutividade e Cloretos por esses três navios estão sendo feitas de maneira diversa, pois o valor de P dos clientes está muito inferior a 0,05 e o F crítico muito menor que o F. Provavelmente, os clientes da primeira série de dados, estão realizando os testes de maneira que não estão seguindo de

acordo com o tratamento, sendo assim, expondo o sistema a diversos problemas que já foram citados ao longo do texto como processos corrosivos, formação de depósitos e incrustações.

Tabela 16 – Dados obtidos para a segunda série de dados do ANOVA de dois parâmetros.

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Amostra	1379,7	29	47,6	0,6	0,9	1,5
Colunas	92448,0	2	46224,0	602,3	$1,8 \cdot 10^{-80}$	3,1
Interações	850,0	58	14,7	0,2	1	1,4
Dentro	13814	180	76,7			
Total	108491,7	269				

Para a segunda série de dados (Tabela 16), apenas os valores de P das colunas são inferiores a 0,05. Bem como o valor de F é inferior ao valor crítico. Portanto, há variação significativa de dados das colunas, que representam os parâmetros. Por outro lado, não há grande variabilidade nas amostras e nas interações. Isso representa que os clientes estão realizando os testes e tendo resultados condizentes entre si do tratamento aplicado.

De uma certa forma, as colunas, que representam os parâmetros, terão sempre valores abaixo de 0,05, pois apresentam faixas distintas de valores, como na Situação 02 que a faixa de Alcalinidade tem que ficar entre 40 a 65 ppm, a de Fosfatos entre 10-80 ppm e a de dosagem de Inibidor varia, podendo chegar a mais de 2,5L. Portanto, é normal que tenha essa variabilidade, visto que, os valores de cada um dos parâmetros são bem distintos entre si.

4.4. Teste de Tuckey

Para o Teste de Tuckey, foi calculado o DMS, que é a Diferença Mínima Significativa para cada uma das Séries de Dados (Tabela 17). Com esse valor, será calculada a média de cada um dos clientes (A, B e C para a Série 1, D, E e F para a Série 2) e subtraída entre os clientes para verificar se essa diferença é maior que o DMS e, caso seja, haverá uma grande variação nos dados para os parâmetros em questão de cada série.

Tabela 17 – Parâmetros para o teste de Tuckey.

Parâmetros	Série 1	Série 2
MQ	8,4	76,7
nº de tratamentos	3	3
Graus de liberdade	360	180
nº de repetições	30	30
<i>q</i> (tabelado)	3,31	3,31
DMS	5,54	5,29

Tabela 18 – Resultados para o teste de Tuckey – Primeira série de dados.

Hidrazina (ppm)	Média 1	Média 2	Média 3	Desvio absoluto	Grau de significância
Cliente A - Cliente B	0,036	0,027	-	0,009	Não significativo
Cliente A - Cliente C	0,036	-	0,031	0,005	Não significativo
Cliente B - Cliente C	-	0,027	0,031	0,005	Não significativo
Dosagem (L)	Média 1	Média 2	Média 3	Desvio absoluto	
Cliente A - Cliente B	0,383	0,117	-	0,267	Não significativo
Cliente A - Cliente C	0,383	-	0,150	0,233	Não significativo
Cliente B - Cliente C	-	0,117	0,150	0,033	Não significativo
Cloretos (100.ppm)	Média 1	Média 2	Média 3	Desvio absoluto	
Cliente A - Cliente B	0,383333	0,533333	-	0,150	Não significativo
Cliente A - Cliente C	0,383333	-	0,3	0,083	Não significativo
Cliente B - Cliente C	-	0,533333	0,3	0,233	Não significativo
Extração de Superfície (min)	Média 1	Média 2	Média 3	Desvio absoluto	
Cliente A - Cliente B	5,667	4,333	-	1,333	Não significativo
Cliente A - Cliente C	5,667	-	4,000	1,667	Não significativo
Cliente B - Cliente C	-	4,333	4,000	0,333	Não significativo
Extração de Fundo (min)	Média 1	Média 2	Média 3	Desvio absoluto	
Cliente A - Cliente B	0,033	0,067	-	0,033	Não significativo
Cliente A - Cliente C	0,033	-	0,032	0,002	Não significativo
Cliente B - Cliente C	-	0,067	0,032	0,035	Não significativo

Acima na Tabela 18, temos os resultados para as interações entre cada cliente sobre os parâmetros da série de dados 1. Os resultados obtidos indicaram que nenhum valor de desvio absoluto dos parâmetros de tratamento de água da caldeira para os clientes A, B e C foi superior ao valor do DMS estabelecido em 5,54. Isso sugere que esses clientes apresentaram uma estabilidade satisfatória nos parâmetros analisados ao longo do tempo. A consistência observada nesses parâmetros é um indicativo positivo, pois demonstra que as práticas de tratamento de água estão sendo eficientes na manutenção dos níveis desejados para esses

clientes, entretanto, também pode ser que os clientes estão sendo constantes quanto a metodologia aplicada entre eles.

Tabela 19 – Resultados para o teste de Tuckey – Segunda série de dados.

Alcalinidade	Média 1	Média 2	Média 3	Desvio absoluto	Grau de significância
Cliente D - Cliente E	40,5	44,9	-	4,4	Não significativo
Cliente D - Cliente F	40,5	-	43,8	3,3	Não significativo
Cliente E - Cliente F	-	44,9	43,8	1,1	Não significativo
Fosfatos (ppm)	Média 1	Média 2	Média 3	Desvio absoluto	
Cliente D - Cliente E	21,0	40,0	-	19,0	Significativo
Cliente D - Cliente F	21,0	-	40,0	19,0	Significativo
Cliente E - Cliente F	-	40,0	40,0	0,0	Não significativo
Dosagem de Inibidor (L)	Média 1	Média 2	Média 3	Desvio absoluto	
Cliente D - Cliente E	1,6	0,5	-	1,1	Não significativo
Cliente D - Cliente F	1,6	-	0,5	1,1	Não significativo
Cliente E - Cliente F	-	0,5	0,5	0,0	Não significativo

Por outro lado, na segunda série de dados, foi identificado um desvio absoluto significativo para o cliente D em relação aos clientes E e F no parâmetro de fosfatos. O desvio absoluto de 19,0 observado no cliente D, em comparação ao valor de DMS de 5,29, indica uma diferença substancial nos níveis de fosfatos entre esses clientes. Esse resultado sugere que o cliente D pode estar enfrentando desafios específicos no controle dos níveis de fosfatos na água da caldeira.

No caso, para o tratamento de água com esse inibidor de corrosão específico, a Alcalinidade é a prioridade, ou seja, o parâmetro-chave a ser controlado pelo tratamento. Portanto, uma sugestão que pode ter ocorrido para que houvesse essa variação por parte do Cliente D, é que a Alcalinidade estivesse dentro da faixa limite, mas os Fosfatos não e, por isso, houve essa variação. Um dos motivos pelo qual os Fosfatos podem estar abaixo do desejado, é o alto teor de Condutividade.

A relação entre a alta condutividade da água e a diminuição dos níveis de fosfatos pode ser explicada pelo processo conhecido como precipitação ou formação de incrustações. A condutividade é uma medida da capacidade de uma solução conduzir eletricidade, que está diretamente relacionada à presença de íons dissolvidos na água.

Quando a água apresenta uma alta condutividade, significa que há uma concentração elevada de sais dissolvidos, como íons de cálcio (Ca^{2+}), magnésio (Mg^{2+}), sódio (Na^+), entre outros. Esses íons podem reagir com os fosfatos presentes na água, formando compostos

insolúveis, como fosfato de cálcio ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) ou fosfato de magnésio ($\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$). Esses compostos insolúveis são conhecidos como incrustações ou precipitados.

A formação de incrustações pode levar à diminuição dos níveis de fosfatos na água, uma vez que esses compostos insolúveis removem os fosfatos da solução, convertendo-os em precipitados que se depositam nas superfícies das tubulações, trocadores de calor e outros componentes do sistema de tratamento de água. Esse processo de precipitação pode reduzir a concentração de fosfatos na água, afetando negativamente a eficácia do tratamento e resultando em problemas operacionais, como a formação de incrustações.

Portanto, a alta condutividade da água pode desencadear a precipitação dos fosfatos, diminuindo seus níveis na água tratada. Para evitar esse problema, é necessário adotar estratégias de controle da condutividade e tratamento adequado, como o uso de agentes dispersantes ou inibidores de incrustação, que ajudam a prevenir a formação de precipitados e mantêm os níveis de fosfatos dentro dos limites desejados.

No entanto, é importante notar que, em relação aos parâmetros de alcalinidade e dosagem de inibidor de corrosão, todos os clientes (D, E e F) apresentaram desvios absolutos abaixo do valor de DMS de 5,29. Isso indica que, nessas duas variáveis, os clientes estão mantendo uma consistência relativa em relação aos níveis desejados.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES



Fonte: Autor (arte gerada no software DALL.E2-OPEN AI).

Neste capítulo são apresentadas as principais discussões do trabalho

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÃO

5.1 CONCLUSÃO

O monitoramento do tratamento da análise estatística dos dados, permite verificar que há grande variabilidade de dados além de permitir a comparação com a forma que os clientes estão utilizando seus produtos para tratamento de água da Caldeira.

A Matriz de Covariância demonstrou que para a Série de Dados do caso 1 que a Hidrazina não apresentou correlação significativa com sua dosagem nem com nenhum outro parâmetro, indicado que a dosagem está sendo realizada de forma inadequada, o que pode expor o sistema a processos corrosivos. Já a Condutividade e os Cloretos apresentam uma alta correlação entre si, indicando uma relação próxima entre esses parâmetros. As extrações de superfície e de fundo apresentaram valores baixos e até negativos em relação à Condutividade, o que sugere que as extrações estão sendo realizadas de forma inadequada, sem um controle preciso do processo. As extrações também apresentaram uma alta correlação entre si, indicando que estão sendo realizadas de forma imprópria, sem basear-se nos valores de Condutividade e Cloretos.

Já para a Série de Dados do caso 2, A Alcalinidade e os Fosfatos apresentaram uma correlação direta com a dosagem de inibidor de corrosão, o que indica um tratamento adequado desses parâmetros. É importante ressaltar que, mesmo com a correlação adequada, é fundamental manter um tratamento correto devido à instabilidade do sistema da Caldeira, que trabalha com altas pressões e temperaturas.

No teste de Shapiro-Wilk, foi verificado que os dados do caso 1 e caso 2 não seguem uma distribuição normal. Essa falta de normalidade pode ser atribuída a diversas razões, como amostragem pequena, presença de valores extremos ou as características desse fenômeno a ser estudado. Isso acaba implicando em limitação impostas pela ausência de normalidade nos dados. No caso desse trabalho, devido a falta de normalidade, foi feita a ANOVA e Teste de Tuckey para complementar a análise.

A ANOVA para a Série de Dados 1 trouxe que todos os valores de P foi menores que 0,05, implicando que havia uma grande variabilidade dos dados tanto para os clientes quanto

para o valor dos parâmetros, com isso, pode-se dizer que os dados desses clientes estão inconsistentes durante o período analisado, tendo uma variedade muito grande. Entretanto, para a Série de Dados 2, os valores de P, F e F crítico para os valores dos clientes foram consistentes durante o mês, isso se dá devido à um melhor planejamento experimental, seguindo melhor os testes dos parâmetros e as correções durante o período analisado.

O Teste de Tuckey foi feito para analisar a diferença médias entre os clientes. No caso da Série de Dados 1, os valores dos Clientes A, B e C não foram maiores que a sua Diferença Mínima Significativa, calculada através de parâmetros obtidos de acordo com o ANOVA e os dados da tabela de Tuckey. Com isso, verifica-se que os clientes tem uma média de dados sem variações significativas entre si, sendo assim, nenhum dos grupos são estaticamente diferentes uns dos outros.

No caso das Séries de Dados 2, os valores de Clientes D, E e F, não obtiveram variações significativas para os dados de Alcalinidade e Dosagem de Inibidor. Entretanto, para os Fosfatos, o Cliente D teve uma variação (19) muito maior que seu DMS (5,29), portanto os valores de Fosfatos desse Cliente variaram muito quanto comparado ao E e F. Mas, como o Fosfato não é o parâmetro chave para o tratamento com o inibidor de corrosão, entende-se que os valores estiveram diferentes devido aos altos valores de Condutividade que desencadeia na precipitação dos fosfatos, diminuindo seus níveis na água da Caldeira.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Propor realmente um planejamento de experimentos é crucial para investigar as variáveis que podem impactar o fenômeno de tratamento da água das Caldeiras. Ao estabelecer um plano estruturado, é possível controlar as condições e manipular as variáveis independentes para analisar sua influência nos resultados. Dessa forma, é viável avaliar se determinadas variáveis têm um efeito significativo em outras e se essa análise pode levar a uma distribuição normal dos dados.

Ao realizar um planejamento de experimentos adequado, é possível identificar as principais variáveis de interesse e determinar as condições em que elas serão avaliadas. Isso permite estabelecer grupos de controle e experimentais, garantindo que as diferenças observadas sejam atribuídas às variáveis manipuladas. Com base nos resultados obtidos, é

possível avaliar se há uma distribuição normal dos dados, o que é fundamental para uma análise estatística confiável.

A utilização de um planejamento de experimentos adequado proporciona uma abordagem sistemática e robusta para investigar as relações causais entre variáveis. Ao controlar os fatores externos e manipular as variáveis independentes de forma cuidadosa, é possível obter dados mais confiáveis e uma distribuição mais próxima do ideal. Isso contribui para a produção de resultados significativos e replicáveis, permitindo uma compreensão mais precisa dos fenômenos estudados.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. **Manual de Conservação e Reuso de Água na Agroindústria Sucroenergética**. Federação das Indústrias do Estado de São Paulo. União da Indústria da Cana-de-açúcar. Centro de Tecnologia Canavieira. Brasília, 2009

ASME, T. A. S. O. M. E. **ASME VI Boiler & Pressure Vessel Code - Recommended Rules for the Care and Operation of Heating Boilers**. New York. 2015.

BAZZO, E. **Geração de vapor**. 2ª. ed. Florianópolis: Editora da UFSC, 1995.

BIZZO, W. A. **Geração, utilização e distribuição de vapor**. UNICAMP. Campinas, p. 163. 2003.

BOTELHO, M. H. C.; BIFANO, H. M. **Operação de caldeiras - gerenciamento, controle e manutenção**. 2ª. ed. São Paulo: Blucher, 2015.

CAMPOS, M. A. **Estudo das instalações e operação de caldeiras e vasos de pressão de uma instituição hospitalar, sob análise da NR 13**. Universidade do Extremo Sul Catarinense. Criciúma, p. 81. 2011.

CENTRAIS ELÉTRICAS BRASILEIRAS. **Eficiência Energética no Uso de Vapor**. Rio de Janeiro, 2005.

DIAS, F. **Apostila de Inspeção em Caldeiras Marítimas**. TRANSPETRO/ DTM/ TM/ TLOG/ TEC, Setembro 2009. 297 p.

DREW PRODUTOS QUÍMICOS LTDA. **Drew princípios de tratamento de água industrial**. São Paulo: Câmara Brasileira do Livro, 1979. 331 p.

FERREIRA, C. C. **Inspeção de Equipamentos: Incrustação em Caldeiras**, 25 de Agosto de 2013.

FLUIDCONTROLS. **História do vapor.** [2012]. Disponível em: <http://www.fluidcontrols.com.br/site/upload/pdf/Historia_do_Vapor.pdf>. Acesso em: 10 de nov. 2022.

FLYNN, D. J. **The Nalco water handbook.** Nalco Company, 3. ed. McGraw-Hill, 2009. 1346 p.

GENERAL ELETRIC COMPANY. **Handbook of industrial water treatment.** 1997-2012.

GENTIL, Vicente. **Corrosão.** 6^a, Rio de Janeiro: LTC, 2011

GYURKOVITS, J. L. **Caldeiras.** IFBA, 2004. Disponível em: <<http://www.ifba.edu.br/professores/armando/SMS/Unid%20I%20HST/Gyurkovits%20apostila%20caldeiras.pdf>>. Acesso em: 11 de nov. de 2022.

INDUSTRIA QUÍMICA MASCIA LTDA. **Curso de tratamento de águas.** Caxias do Sul. [2008]. Disponível em: <http://www.mascia.com.br/cms/arquivos/curso_tratamento_aguas.pdf>. Acesso em: 11 de nov. 2022.

INSTITUTO BRASILEIRO DE PETRÓLEO E GÁS. **Inspeção de caldeira.** Rio de Janeiro, p. 72. 2020.

LEITE, N. R.; MILITÃO, R. A. **Tipos e aplicações de caldeiras.** Belém: UFPA, 2008. 15 p. Escola Politécnica, Depto. de Eng. Mecânica.

LIBÂNIO, MARCELO, **Fundamentos de qualidade e tratamento de água.** 3^a, Campinas, SP: Editora Átomo, 2010.

LORA, E. S. Nascimento, M. A. R. **Geração Termelétrica: planejamento, projeto e operação.** Rio de Janeiro, RJ: Interciência, 2004.

MARETE, Karina Garcia. **ESTUDO DE CASO SOBRE A INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO DE ÁGUA DE UMA CALDEIRA FLAMOTUBULAR MISTA EM**

UMA INDÚSTRIA NO SETOR ALIMENTÍCIO. 2021. 47 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, 2021.

MARTINELLI Jr., L. C. **Introdução às Máquinas Térmicas – Caldeiras.** Disponível em: . Acesso em: 18 dezembro 2017.

SANTOS, Enock Jabes do Nascimento; FRAGA, Francisco Edson N.. **A IMPORTÂNCIA DO TRATAMENTO E CUIDADOS COM A ÁGUA DE CALDEIRA.** 2017. 10 f. TCC (Graduação) - Curso de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal Rural do Semiárido, Mossoró, 2017.

SILVA, J. O. M. Minicurso: Tratamento químico de águas de caldeiras. CRQ-IV Região. 2008. Disponível em: <http://www.crq4.org.br/sms/files/file/mini_caldeiras_2008.pdf>. Acesso em: 11 de nov. de 2022.

TOGAWA, Victor. **Tratamento de Água para Caldeira.** São Paulo, 2004.

TROVATI, J. **Tratamento de água para geração de vapor: caldeiras.** São Paulo. 2011.

Página de assinaturas



Alex Vazzoler
113.309.157-12
Signatário

Assinado eletronicamente

Héctor Silva
132.388.197-20
Signatário



Marta Picardo
084.224.917-61
Signatário



Elene Freitas
110.834.037-70
Signatário

HISTÓRICO

26 jun 2023 19:42:05		Alex Vazzoler criou este documento. (E-mail: vazzoleralex@hotmail.com, CPF: 113.309.157-12)
26 jun 2023 19:42:06		Alex Vazzoler (E-mail: vazzoleralex@hotmail.com, CPF: 113.309.157-12) visualizou este documento por meio do IP 177.38.98.94 localizado em Rio de Janeiro - Rio de Janeiro - Brazil
26 jun 2023 19:42:10		Alex Vazzoler (E-mail: vazzoleralex@hotmail.com, CPF: 113.309.157-12) assinou este documento por meio do IP 177.38.98.94 localizado em Rio de Janeiro - Rio de Janeiro - Brazil
27 jun 2023 19:10:30		Elene de Souza Freitas (E-mail: elenefreitas@yahoo.com.br, CPF: 110.834.037-70) visualizou este documento por meio do IP 191.57.15.118 localizado em Rio de Janeiro - Rio de Janeiro - Brazil
27 jun 2023 19:10:30		Elene de Souza Freitas (E-mail: elenefreitas@yahoo.com.br, CPF: 110.834.037-70) assinou este documento por meio do IP 191.57.15.118 localizado em Rio de Janeiro - Rio de Janeiro - Brazil
26 jun 2023 19:59:07		Marta Cristina Picardo (E-mail: mcpicardo@cetiqt.senai.br, CPF: 084.224.917-61) visualizou este documento por meio do IP 177.38.98.94 localizado em Rio de Janeiro - Rio de Janeiro - Brazil
26 jun 2023 19:59:39		Marta Cristina Picardo (E-mail: mcpicardo@cetiqt.senai.br, CPF: 084.224.917-61) assinou este documento por meio do IP 177.38.98.94 localizado em Rio de Janeiro - Rio de Janeiro - Brazil
26 jun 2023 19:55:37		Héctor Napoleão Cozendey da Silva (E-mail: hnsilva@cetiqt.senai.br, CPF: 132.388.197-20) visualizou este documento por meio do IP 189.94.116.88 localizado em Rio de Janeiro - Rio de Janeiro - Brazil



26 jun 2023
19:55:38



Héctor Napoleão Cozendey da Silva (E-mail: hnsilva@cetiqt.senai.br, CPF: 132.388.197-20) assinou este documento por meio do IP 189.94.116.88 localizado em Rio de Janeiro - Rio de Janeiro - Brazil

