

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia

Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

PPGE3M

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO ENTALHE EM CORPOS DE PROVA
ENSAIADOS A BAIXA TAXA DE DEFORMAÇÃO EM MEIO ETANOL

Joseane Ortiz Breitenbach

Dissertação para obtenção do Título de
Mestre em Engenharia

Porto Alegre
2012

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia

Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

PPGE3M

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO ENTALHE EM CORPOS DE PROVA
ENSAIADOS A BAIXA TAXA DE DEFORMAÇÃO EM MEIO ETANOL

JOSEANE ORTIZ BREITENBACH
Engenheira Industrial Química

Trabalho realizado no Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos materiais.

Porto Alegre,
2012

II

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração em Ciência e Tecnologia dos Materiais, e aprovada em sua forma final, pelo orientador e pela Banca Examinadora do Programa de Pós-Graduação.

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker
Orientador

BANCA EXAMINADORA:

Dr. Giovani Dalpiaz
CENPES/PETROBRAS

Prof. Dr. Paulo Henrique Sanchez Cardoso
PPMec/FURG

Profa. Dra. Célia de Fraga Malfatti
PPGE3M/UFRGS

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker
Coordenador do PPGE3M

Dedico esta dissertação a minha mãe Maria Odete, que sempre me incentivou, apoiou e batalhou para que eu pudesse atingir meus sonhos.

AGRADECIMENTOS

A Deus.

A minha mãe Maria Odete, que sempre foi meu exemplo e incentivo. O muito é pouco para dizer o quanto te amo.

Ao meu irmão Jerri, que também sempre me incentivou e apoiou.

Aos meus amigos que sempre estiveram ao meu lado.

Aos meus colegas do Laboratório de Metalurgia Física, em especial aos colegas do GECOR, pela ajuda neste trabalho e em muitos outros.

Aos professores do LAMEF, especialmente aos Profs. Telmo Strohaecker, Carlos Eduardo Fortis Kwietniewski e Afonso Regulý, pela orientação e apoio no desenvolvimento deste trabalho.

Ao apoio do Cenpes/Petrobras pela oportunidade de divulgação dos dados deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	IX
LISTA DE TABELAS.....	XV
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	XVI
RESUMO	XVIII
ABSTRACT	XIX
1.0 INTRODUÇÃO.....	1
2.0 REVISÃO DA LITERATURA.....	3
2.1 História do Etanol.....	3
2.2 Incentivos para o uso de Etanol como combustível.....	5
2.3 Procedência do etanol.....	8
2.4 Etanol no Brasil - hidratado e anidro.....	10
2.5 Etanol combustível simulado NACE, PRCI e ASTM.....	12
2.6 Logística de transporte de etanol no Brasil.....	13
2.7 Corrosão.....	15
2.8 Ensaios em meios alcoólicos.....	16
2.9 Ensaios de baixa taxa de deformação (BTD).....	19
3.0 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	22
3.1 Caracterização do material.....	22
3.1.1 Composição química.....	22
3.1.2 Tenacidade ao impacto.....	22
3.1.3 Propriedades de tração.....	23

3.1.4	Microdureza.....	23
3.2	Preparação dos corpos de prova.....	23
3.2.1	Concentração de tensões no entalhe.....	24
3.2.2	Análise Dimensional.....	25
3.3	Preparação da solução de etanol combustível simulado (SFGE).....	26
3.4	Sistema de ensaio.....	27
3.5	Parâmetros de ensaio.....	29
3.6	Análise do teor de umidade.....	29
3.7	Análise de Fratura.....	29
4.0	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	30
4.1	Caracterização do material.....	30
4.1.1	Composição química.....	30
4.1.2	Tenacidade ao impacto.....	30
4.1.3	Propriedades de tração.....	31
4.1.4	Microdureza.....	32
4.2	Ensaio de Baixa Taxa de Deformação.....	32
4.2.1	Corpos de prova sem entalhe.....	32
4.2.2	Corpos de prova com entalhe “intermediário”.....	33
4.2.3	Corpos de prova com entalhe “menos severo”.....	34
4.2.4	Corpos de prova com entalhe da norma NACE TM 0111.....	34
4.2.5	Comparação entre os três tipos de entalhes (curvas tensão x deformação).....	36
4.2.6	Corpos de prova sem entalhe x corpos de prova com entalhes.....	36
4.3	Fractografias.....	36
4.3.1	Fractografias na lupa.....	36
4.3.1.1	Sem entalhe.....	36
4.3.1.2	Entalhe “intermediário”.....	37

4.3.1.3 Entalhe “menos severo”.....	38
4.3.1.4 Entalhe da norma.....	39
4.3.2 Fractografias no MEV.....	40
4.3.2.1 Sem entalhe.....	40
4.3.2.2 Entalhe “intermediário”.....	46
4.3.2.3 Entalhe “menos severo”.....	52
4.3.2.4 Entalhe da norma.....	57
4.3.2.5 Corpos de prova ensaiados ao ar x no meio etanol PRCI SFGE.....	62
4.4 Tabelas e gráficos com comparação entre os ensaios realizados.....	63
5.0 CONCLUSÕES.....	68
6.0 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	69
7.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	70

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Exigências de alterações em veículos para diferentes teores de etanol na gasolina.....	5
Figura 2.2: Evolução das emissões de veículos no Brasil.....	7
Figura 2.3: Produtividade média de bioetanol por hectare de diferentes fontes.....	9
Figura 2.4: Logística da gasolina e do etanol no Brasil.....	13
Figura 3.1: Desenho do corpo de prova com entalhe da norma.....	23
Figura 3.2: Análise por elementos finitos com tensão no entalhe da norma.....	24
Figura 3.3: Simulação numérica indicando o efeito de concentração de tensões na região do entalhe para diferentes configurações, isto é, raio da norma (0,075mm), “intermediário” (0,125mm) e “menos severo” (0,250mm).....	25
Figura 3.4: Imagem dos três tipos de entalhe (raio de fundo de 0,075mm, 0,125mm e 0,25mm respectivamente), observados no projetor de perfil.....	25
Figura 3.5: Cuba de ensaio fixada na máquina.....	28
Figura 3.6: Representação esquemática do sistema de ensaio.....	28
Figura 3.7: Equipamento Karl Fischer.....	28
Figura 4.1: Comparação entre os CPs sem entalhe no meio etanol PRCI SFGE e ao ar.....	33
Figura 4.2: Comparação entre os CPs com entalhe “intermediário” no meio etanol PRCI SFGE e ao ar.....	33
Figura 4.3: Comparação entre os CPs com entalhe “menos severo” no meio etanol PRCI SFGE e ao ar.....	34
Figura 4.4: Comparação entre os CPs com entalhe da norma no meio etanol PRCI SFGE e ao ar.....	35
Figura 4.5: CP ET BTD 001 – Ao ar.....	37
Figura 4.6: CP ET BTD 002 – SFGE.....	37
Figura 4.7: CP ET BTD 003 – Ao ar.....	37
Figura 4.8: CP ET BTD 004 – SFGE.....	37
Figura 4.9: CP ET BTD 005 – SFGE.....	37

Figura 4.10: CP ET BTD 006 – Ao ar.....	38
Figura 4.11: CP ET BTD 007 – SFGE.....	38
Figura 4.12: CP ET BTD 008 – SFGE.....	38
Figura 4.13: CP ET BTD 009 – SFGE.....	38
Figura 4.14: CP ET BTD 010 – Ao ar.....	38
Figura 4.15: CP ET BTD 011 – Ao ar.....	39
Figura 4.16: CP ET BTD 012 – SFGE.....	39
Figura 4.17: CP ET BTD 013 – SFGE.....	39
Figura 4.18: CP ET BTD 014 – SFGE.....	39
Figura 4.19: CP ET BTD 015 – Ao ar.....	39
Figura 4.20: CP ET BTD 016 – Ao ar.....	40
Figura 4.21: CP ET BTD 017 – SFGE.....	40
Figura 4.22: CP ET BTD 018 – SFGE.....	40
Figura 4.23: CP ET BTD 019 – SFGE.....	40
Figura 4.24: CP ET BTD 020 – Ao ar.....	40
Figura 4.25: Superfície de fratura (25X) do CP ET BTD 001 (sem entalhe) ensaiado ao ar. Observa-se uma redução de área significativa (deformação plástica).....	41
Figura 4.26: Superfície de fratura (200X) do CP ET BTD 001 (sem entalhe) ensaiado ao ar.....	41
Figura 4.27: Superfície de fratura (600X) do CP ET BTD 001 (sem entalhe) ensaiado ao ar. Observa-se a presença predominantemente de <i>dimples</i> , caracterizando uma fratura de comportamento dúctil.....	42
Figura 4.28: Superfície de fratura (25X) do CP ET BTD 003 (sem entalhe) ensaiado ao ar. Observa-se uma redução de área significativa (deformação plástica).....	42
Figura 4.29: Superfície de fratura (200X) do CP ET BTD 003 (sem entalhe) ensaiado ao ar.....	42
Figura 4.30: Superfície de fratura (600X) do CP ET BTD 003 (sem entalhe) ensaiado ao ar. Observa-se a presença predominante de <i>dimples</i> , caracterizando uma fratura de comportamento dúctil.....	43
Figura 4.31: Superfície de fratura (25X) do CP ET BTD 002 (sem entalhe) ensaiado no meio etanol PRCI SFGE. Observam-se várias trincas na lateral do CP.....	43

Figura 4.32: Superfície de fratura (200X) do CP ET BTM 002 (sem entalhe) ensaiado no meio etanol PRCI SFGE.....	43
Figura 4.33: Superfície de fratura (600X) do CP ET BTM 002 (sem entalhe) ensaiado no meio etanol PRCI SFGE. Fratura por quase-clivagem. Observa-se a presença de facetas intergranulares seguida de dimples rasos.....	44
Figura 4.34: Superfície de fratura (25X) do CP ET BTM 004 (sem entalhe) ensaiado no meio etanol PRCI SFGE.....	44
Figura 4.35: Superfície de fratura (200X) do CP ET BTM 004 (sem entalhe) ensaiado no meio etanol PRCI SFGE. Observa-se a presença de trincas secundárias e algumas facetas intergranulares.....	44
Figura 4.36: Superfície de fratura (600X) do CP ET BTM 004 (sem entalhe) ensaiado no etanol PRCI SFGE. Fratura por quase-clivagem. Observa-se a presença de algumas facetas intergranulares.....	45
Figura 4.37: Superfície de fratura (25X) do CP ET BTM 005 (sem entalhe) ensaiado no meio etanol PRCI SFGE.....	45
Figura 4.38: Superfície de fratura (200X) do CP ET BTM 005 (sem entalhe) ensaiado no meio etanol PRCI SFGE. Observa-se a presença de trincas laterais, trincas secundárias na superfície da fratura e algumas facetas intergranulares.....	45
Figura 4.39: Superfície de fratura (600X) do CP ET BTM 005 (sem entalhe) ensaiado no meio etanol PRCI SFGE. Fratura por quase-clivagem com presença de algumas facetas intergranulares.....	46
Figura 4.40: Superfície de fratura (25X) do CP ET BTM 006 (com entalhe “intermediário”) ensaiado ao ar.....	47
Figura 4.41: Superfície de fratura (200X) do CP ET BTM 006 (com entalhe “intermediário”) ensaiado ao ar.....	47
Figura 4.42: Superfície de fratura (600X) do CP ET BTM 006 (com entalhe “intermediário”) ensaiado ao ar. Fratura predominantemente dúctil, se observa a presença de microcavidades (<i>dimples</i>), mesmo próximo ao entalhe.....	47
Figura 4.43: Superfície de fratura (25X) do CP ET BTM 010 (com entalhe “intermediário”) ensaiado ao ar.....	48
Figura 4.44: Superfície de fratura (200X) do CP ET BTM 010 (com entalhe “intermediário”) ensaiado ao ar.....	48
Figura 4.45: Superfície de fratura (600X) do CP ET BTM 010 (com entalhe) ensaiado ao ar. Observa-se a presença predominante de <i>dimples</i> mesmo próximo ao entalhe, caracterizando uma fratura dúctil.....	48
Figura 4.46: Superfície de fratura (25X) do CP ET BTM 007 (com entalhe “intermediário”) ensaiado no meio etanol PRCI SFGE. Observam-se trincas secundárias na fratura.....	49

Figura 4.47: Superfície de fratura (200X) do CP ET BTD 007 (com entalhe “intermediário”) ensaiado no meio etanol PRCI SFGE. Não se observa a existência de microcavidades (<i>dimples</i>) próximo ao entalhe.....	49
Figura 4.48: Superfície de fratura (600X) do CP ET BTD 007 (com entalhe “intermediário”) ensaiado no meio etanol PRCI SFGE. Fratura por quase-clivagem próximo ao entalhe. Presença de algumas facetas intergranulares.....	49
Figura 4.49: Superfície de fratura (25X) do CP ET BTD 008 (com entalhe “intermediário”) ensaiado no meio etanol PRCI SFGE. Observa-se a presença de trincas secundárias.....	50
Figura 4.50: Superfície de fratura (200X) do CP ET BTD 008 (com entalhe “intermediário”) ensaiado no meio etanol PRCI SFGE. Fratura por quase-clivagem próximo ao entalhe. Presença de trincas secundárias e de algumas facetas intergranulares.....	50
Figura 4.51: Superfície de fratura (600X) do CP ET BTD 008 (com entalhe “intermediário”) ensaiado no meio etanol PRCI SFGE. Fratura por quase-clivagem com algumas facetas intergranulares.....	50
Figura 4.52: Superfície de fratura (25X) do CP ET BTD 009 (com entalhe “intermediário”) ensaiado no meio etanol PRCI SFGE. Presença de trincas secundárias e fratura com característica mais frágil mesmo na região central do corpo de prova.....	51
Figura 4.53: Superfície de fratura (200X) do CP ET BTD 009 (com entalhe “intermediário”) ensaiado no meio etanol PRCI SFGE. Presença de trincas secundárias.....	51
Figura 4.54: Superfície de fratura (600X) do CP ET BTD 009 (com entalhe “intermediário”) ensaiado no meio etanol PRCI SFGE. Fratura por quase-clivagem.....	51
Figura 4.55: Superfície de fratura (25X) do CP ET BTD 011 (entalhe “menos severo”) ensaiado ao ar.....	52
Figura 4.56: Superfície de fratura (200X) do CP ET BTD 011 (entalhe “menos severo”) ensaiado ao ar. Observa-se junto ao entalhe a presença predominante de <i>dimples</i>	52
Figura 4.57: Superfície de fratura (600X) do CP ET BTD 011 (entalhe “menos severo”) ensaiado ao ar. Fratura predominantemente dúctil.....	53
Figura 4.58: Superfície de fratura (25X) do CP ET BTD 015 (entalhe “menos severo”) ensaiado ao ar.....	53
Figura 4.59: Superfície de fratura (200X) do CP ET BTD 015 (entalhe “menos severo”) ensaiado ao ar. Fratura dúctil.....	53
Figura 4.60: Superfície de fratura (600X) do CP ET BTD 015 (entalhe “menos severo”) ensaiado ao ar. Observa-se a presença predominante de <i>dimples</i> mesmo próximo ao entalhe, caracterizando uma fratura dúctil.....	54

Figura 4.61: Superfície de fratura (25X) do CP ET BTD 012 (entalhe “menos severo”) ensaiado no meio etanol PRCI SFGE. Observa-se a presença de trincas secundárias.....	54
Figura 4.62: Superfície de fratura (200X) do CP ET BTD 012 (entalhe “menos severo”) ensaiado no meio etanol PRCI SFGE. Micromecanismo de fratura de quase-clivagem com trincas secundárias.....	54
Figura 4.63: Superfície de fratura (600X) do CP ET BTD 012 (entalhe “menos severo”) ensaiado no meio etanol PRCI SFGE. Fratura por quase-clivagem próximo ao entalhe. Presença de algumas facetas intergranulares.....	55
Figura 4.64: Superfície de fratura (25X) do CP ET BTD 013 (entalhe “menos severo”) ensaiado no meio etanol PRCI SFGE. Observam-se trincas secundárias na fratura.....	55
Figura 4.65: Superfície de fratura (200X) do CP ET BTD 013 (entalhe “menos severo”) ensaiado no meio etanol PRCI SFGE.....	55
Figura 4.66: Superfície de fratura (600X) do CP ET BTD 013 (entalhe “menos severo”) ensaiado no meio etanol PRCI SFGE. Fratura por quase-clivagem próximo ao entalhe. Presença de trincas secundárias e de algumas facetas intergranulares.....	56
Figura 4.67: Superfície de fratura (25X) do CP ET BTD 014 (entalhe “menos severo”) ensaiado no meio etanol PRCI SFGE. Presença de trincas secundárias e fratura com característica mais frágil mesmo na região central do corpo de prova.....	56
Figura 4.68: Superfície de fratura (200X) do CP ET BTD 014 (entalhe “menos severo”) ensaiado no meio etanol PRCI SFGE. Presença de trincas secundárias e algumas facetas intergranulares.....	56
Figura 4.69: Superfície de fratura (600X) do CP ET BTD 014 (entalhe “menos severo”) ensaiado no meio etanol PRCI SFGE. Fratura por quase-clivagem.....	57
Figura 4.70: Superfície de fratura (25X) do CP ET BTD 016 (entalhe da norma) ensaiado ao ar.....	57
Figura 4.71: Superfície de fratura (200X) do CP ET BTD 016 (entalhe da norma) ensaiado ao ar. Observa-se a presença predominante de <i>dimples</i> mesmo próximo ao entalhe, caracterizando uma fratura dúctil.....	58
Figura 4.72: Superfície de fratura (600X) do CP ET BTD 016 (entalhe da norma) ensaiado ao ar.....	58
Figura 4.73: Superfície de fratura (25X) do CP ET BTD 020 (entalhe da norma) ensaiado ao ar.....	58
Figura 4.74: Superfície de fratura (200X) do CP ET BTD 020 (entalhe da norma) ensaiado ao ar. Observa-se a presença predominante de <i>dimples</i> mesmo próximo ao entalhe, caracterizando uma fratura dúctil.....	59
Figura 4.75: Superfície de fratura (600X) do CP ET BTD 020 (entalhe da norma) ensaiado ao ar.....	59

Figura 4.76: Superfície de fratura (25X) do CP ET BTD 017 (entalhe da norma) ensaiado no meio etanol PRCI SFGE. Observa-se a presença de trincas secundárias.....	59
Figura 4.77: Superfície de fratura (200X) do CP ET BTD 017 (entalhe da norma) ensaiado no meio etanol PRCI SFGE.....	60
Figura 4.78: Superfície de fratura (600X) do CP ET BTD 017 (entalhe da norma) ensaiado no meio etanol PRCI SFGE. Observa-se a presença de trincas secundárias e facetas intergranulares.....	60
Figura 4.79: Superfície de fratura (25X) do CP ET BTD 018 (entalhe da norma) ensaiado no meio etanol PRCI SFGE. Presença de trincas secundárias.....	60
Figura 4.80: Superfície de fratura (200X) do CP ET BTD 018 (entalhe da norma) ensaiado no meio etanol PRCI SFGE.....	61
Figura 4.81: Superfície de fratura (600X) do CP ET BTD 018 (entalhe da norma) ensaiado no meio etanol PRCI SFGE. Observa-se a presença de algumas facetas intergranulares. Micromecanismo de fratura predominantemente de quase-clivagem.....	61
Figura 4.82: Superfície de fratura (25X) do CP ET BTD 019 (entalhe da norma) ensaiado no meio etanol PRCI SFGE. Fratura com característica frágil, com presença de trincas secundárias.....	61
Figura 4.83: Superfície de fratura (200X) do CP ET BTD 019 (entalhe da norma) ensaiado no meio etanol PRCI SFGE.....	62
Figura 4.84: Superfície de fratura (600X) do CP ET BTD 019 (entalhe da norma) ensaiado no meio etanol PRCI SFGE. Presença de algumas facetas intergranulares.....	62
Figura 4.85: Comparação de relação da deformação da região elástica+plástica (Etanol/Ar).....	64
Figura 4.86: Comparação de relação da deformação da região plástica (Etanol/Ar).....	64
Figura 4.87: Comparação de relação de tensão máxima (Etanol/Ar).....	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Produção global estimada de etanol em 2010 (bilhões de litros).....	5
Tabela 2.2: Comparação entre fontes de etanol.....	8
Tabela 2.3: Relação de energia para diferentes fontes para produção de bioetanol.....	10
Tabela 2.4: Especificações do AEAC e do AEHC (Regulamento Técnico ANP 3/2011 em anexo da Resolução ANP n° 7/2011).....	11
Tabela 2.5: Composição do Etanol Combustível Simulado por norma.....	12
Tabela 2.6: Propriedades aços API (API 5L).....	15
Tabela 3.1: Dados do ensaio e corpos-de-prova do ensaio de impacto Charpy.....	22
Tabela 3.2: Dimensional dos CPs.....	26
Tabela 4.1: Composição química do material.....	30
Tabela 4.2: Ensaio de impacto Charpy.....	31
Tabela 4.3: Dados dos corpos de prova cilíndricos dos ensaios de tração.....	31
Tabela 4.4: Propriedades de tração do material.....	31
Tabela 4.5: Microdureza do material do duto.....	32
Tabela 4.6: Resultados dos ensaios dos CPs sem entalhe.....	63
Tabela 4.7: Resultados dos ensaios dos CPs com entalhe "intermediário".....	65
Tabela 4.8: Resultados dos ensaios dos CPs com entalhe "menos severo".....	66
Tabela 4.9: Resultados dos ensaios dos CPs com entalhe da norma.....	67

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas;

AEAC: Álcool etílico anidro combustível;

AEHC: Álcool etílico hidratado combustível;

ANP: Agência Nacional do Petróleo;

API: *American Petroleum Institute*;

ASTM: *American Society for Testing Materials*;

BNDES: Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social;

BTD: Baixa taxa de deformação;

CGEE: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos;

CO₂: Dióxido de carbono;

CP: Corpo de prova;

CPs: Corpos de prova;

EPA: *Environment Protection Agency*;

EUA: Estados Unidos da América;

FGE: Etanol combustível (*Fuel-grade ethanol*);

GEE: Gases de Efeito Estufa;

Kt: Fator de concentração de tensões;

MAPA: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento;

MBTE: Metil-terci-butil eter;

NACE: National Association of Corrosion Engineers;

nº: Número;

N-SSRT: *Notch slow strain rate test*;

°C: Graus Celsius;

PMP: Polimetilpenteno;

PRCI: Pipeline Research Council International;

PTFE: Politetrafluoretileno;

PVC: Cloreto de vinila;

SCC: Corrosão sob tensão (*Stress corrosion cracking*);

SFGE: Etanol combustível simulado (*Simulated fuel-grade ethanol*);

SSRT: *Slow strain rate test*;

v: Volume.

RESUMO

O aumento de demanda por combustíveis menos poluentes e de fontes renováveis faz com que o Etanol se destaque como uma alternativa as fontes convencionais de energia. O crescente aumento no consumo deste produto, para os próximos anos, exigirá meios de transporte e estocagem eficientes e seguros, desde os diversos produtores até os terminais de distribuição. O transporte por dutos é, sem dúvida, a forma mais econômica de transporte deste produto, porém, há evidências de que esses dutos de transporte e fundo de tanques de armazenamento de etanol poderiam ser susceptíveis ao fenômeno de corrosão sob tensão. Este fenômeno pode ser avaliado, por exemplo, por ensaios de baixa taxa de deformação (BTD) com corpos de prova com ou sem entalhe. Este trabalho tem por objetivo avaliar a influência da severidade do entalhe em corpos de prova ensaiados a baixa taxa de deformação no meio etanol combustível simulado (PRCI SFGE). Foram preparados quatro tipos de corpos de prova de aço API X70: sem entalhe, com entalhe da norma NACE TM 0111, com entalhe “intermediário” (severidade 18,9% menor que o da norma) e com entalhe “menos severo” (redução de 37,2% na severidade do entalhe, segundo concentração de tensões, quando comparado com o da norma). Os resultados mostram que os quatro tipos de corpos de prova apresentaram susceptibilidade ao meio (etanol PRCI SFGE). Nos corpos de prova sem entalhe esta susceptibilidade foi evidenciada somente nas imagens fractográficas. Já nos CPs com entalhe, mesmo com redução de concentrações de tensões no entalhe, observou-se resultados bem semelhantes, ficando evidenciada a susceptibilidade ao meio tanto nas imagens fractográficas (fratura frágil), quanto pela diminuição da ductilidade.

Palavras-chave: Etanol combustível simulado, corpos de prova entalhados, baixa taxa de deformação.

ABSTRACT

The increasing demand for cleaner fuels and renewable sources makes the ethanol rise as an alternative to conventional energy sources. The increasing consumption rate of this product, predicted for the upcoming years, will require safer and more efficient methods for transportation and storage through the entire transport cycle. Pipelines are the most economical way to transport it. However, there is evidence that pipeline transportation and the bottom of the storage tanks for ethanol might be susceptible to the stress corrosion cracking phenomenon. This phenomenon can be assessed by slow strain rate tests (SSRT) using smooth or notched specimen. This work aims to evaluate the influence of notch severity in specimens submitted to SSRT technique in simulated fuel-grade ethanol (PRCI SFGE). Four types of specimens of steel API X70 were prepared: unnotched, notched according to standard NACE TM 0111, notched with “intermediate” severity (severity 18.9% lower than the standard) and “less severe” notched (reduction of 37.2% on severity of the notched when compared with the standard). The results show that both sample types presented susceptibility in the solution (ethanol PRCI SFGE). For the unnotched specimens this susceptibility was observed only in fractographic images. In the notched specimens, despite the reduction of stress concentrations in the notch, the results were very similar. In this case the susceptibility can be observed in fractographic images (brittle fracture) as well as by decrease in the ductility.

Key-Words: Simulated fuel-grade ethanol (SFGE), notch specimens, slow strain rate test (SSRT).

1.0 INTRODUÇÃO

A partir de 1975, com a implementação do Proálcool ou, Programa Nacional do Álcool, houve um aumento significativo da produção de etanol como combustível veicular no Brasil. Este programa, criado pelo governo brasileiro, teve como objetivo a utilização de biomassa para produção de energia, sendo incentivado o uso de um combustível alternativo a um dos derivados de petróleo, a gasolina (AVELAR e BARBEIRA, 2005) (Biodieselbr, 2011). O etanol no Brasil é oriundo da cana-de-açúcar, um dos principais produtos agrícolas do país, sendo cultivada desde a época da colonização. Devido ao seu clima, geografia e terras disponíveis o país se tornou nos últimos anos, o maior produtor de cana-de-açúcar e um dos maiores produtores e exportadores de etanol do mundo (EMBRAPA, 2011) (AMBROZIN et al., 2009). Em outros países, como os Estados Unidos da América, nos últimos anos, tem-se investido na produção de etanol por ser de fonte renovável e um substituto ecologicamente correto ao MBTE (metil-terci-butil eter), empregado como aditivo à gasolina para aumentar a octanagem. (AVELAR e BARBEIRA, 2005) (VEDENOV e WETZSTEIN, 2008). Além disso, o etanol tem sido reconhecido como uma possibilidade de solução para problemas ambientais, como as emissões de CO₂ geradas pela combustão de biocombustíveis que são compensadas pela absorção de CO₂ durante o crescimento das plantas empregadas como fontes de etanol e contribuindo assim com o Protocolo de Quioto (AVELAR e BARBEIRA, 2005) (AMBROZIN et al., 2009) (QUINTERO et al., 2008) (PETROBRAS Biocombustíveis, 2007).

O crescente aumento do uso do etanol, para os próximos anos, exigirá meios de transporte e estocagem eficientes e seguros, desde os diversos produtores até os terminais de distribuição. Transporte por dutos é, sem dúvida, a forma mais econômica de transporte em grandes quantidades por grandes distâncias deste produto. Porém, há evidências de que tubulações de transporte e fundo de tanques de armazenamento de etanol poderiam ser susceptíveis ao fenômeno de corrosão sob tensão (SCC), devido ao seu potencial corrosivo associado a esforços mecânicos. A presença de oxigênio dissolvido, íons cloretos e acidez (ácido acético) presentes no etanol combustível (ASTM D4806, 2011), são os principais fatores que afetam a corrosão sob tensão do aço neste meio (AVELAR e BARBEIRA, 2005) (AMBROZIN et al., 2009).

O ensaio a baixa taxa de deformação (BTD) é um método rápido e prático de avaliar a susceptibilidade de corrosão sob tensão em materiais metálicos em um meio específico (ASTM G129) (NACE TM 0111).

Este trabalho tem por objetivo avaliar a influência do entalhe em corpos de prova ensaiados a baixa taxa de deformação no meio etanol combustível simulado (SFGE).

Foram preparados corpos de prova de aço API X70 (utilizado em tubulações de transporte de etanol) sem entalhe e com três diferentes tipos de entalhe, variando somente o raio de fundo em cada tipo de entalhe, o qual é um dos principais responsáveis pela concentração de tensões no entalhe (K_t). Os resultados foram avaliados através das curvas tensão x deformação e análise de fratura.

2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 História do Etanol

O uso do etanol no Brasil como combustível iniciou em 1931, tornou-se obrigatório a adição de 5% (v/v) de álcool etílico anidro combustível (AEAC) à gasolina. A partir de 1966 esta quantidade aumentou para 10%. (AMBROZIN et al., 2009) (ECEN – Economia e Energia, 2011)

Em 1975 foi criado o Programa Nacional do Álcool (Proálcool), como uma resposta a crise mundial do petróleo, propondo o uso de etanol hidratado como combustível (AEHC). Este programa, criado pelo governo brasileiro, teve como objetivo a utilização de biomassa para produção de energia, sendo incentivado, o uso de um combustível alternativo a um dos derivados de petróleo, a gasolina. (AVELAR e BARBEIRA, 2005) (Biodieselbr, 2011)

De 1975 a 2000 foram produzidos cerca de 5,6 milhões de veículos a etanol hidratado, além disso, o programa Proálcool adicionou uma parte de etanol anidro à gasolina, evitando assim a importação de aproximadamente 550 milhões de barris de petróleo. (Biodieselbr, 2011)

Pela década de 80, foi proposta a adição de 22% de AEAC à gasolina, pois a produção de etanol combustível excedia o consumo.

Apartir de 1986 houve uma mudança no cenário internacional do mercado petrolífero e os preços dos barris caíram cerca de 54%. Os baixos preços pagos aos produtores de etanol impediram a elevação de produção interna do produto, com isso se afetou a credibilidade do programa Proálcool o que provocou nos anos seguintes uma queda da demanda de vendas de veículos movidos por este combustível. (Biodieselbr, 2011)

No início da década de 90 houve uma redução na produção de etanol, diminuindo este percentual de 22% de AEAC adicionado à gasolina, para 13%. Em 1994 o percentual voltou a ser 22%, aumentado em 1997 para 24% e em 2003 para 25%, conforme portaria MAPA nº 554 de 27/05/2003 e atual resolução MAPA nº 37 de 27/06/2007. (TAKESHITA, 2006) (Portaria MAPA nº 554, 2003) (Resolução MAPA nº37, 2007)

Alguns outros países também adicionam etanol à sua gasolina, como a China, Tailândia, Austrália, Canadá, Peru, Colômbia, Paraguai e Venezuela que adicionam 10%, Japão 3%, Estados Unidos de 5,6-10% dependendo do estado, Índia 5% e países membros da União Européia até 5%. (IEA – Instituto de Economia Agrícola, 2011)

Nos Estados Unidos, a aditivção da gasolina com etanol é limitada até 10%, também conhecida por E10, e este teor passou a ser considerado pela indústria automobilística como padrão máximo para esta mistura gasolina/etanol sem haver necessidade de alterações de materiais, componentes ou recalibrações de motor. A adição de etanol na gasolina a 10% atua como aditivo melhorando a qualidade da gasolina (octanagem) e reduzindo as emissões poluentes. O etanol vem substituindo o chumbo tetraetila e outros aditivos oxigenantes que apresentam restrição ambiental, como o MTBE. (BNDES e CGEE, 2008) (ECEN – Economia e Energia, 2011) (CRAGO et al., 2010)

A Figura 2.1 apresenta como variam as exigências de alterações nos veículos em função da concentração de etanol na gasolina. Observe que os veículos a gasolina no Brasil (importados ou fabricados no país) foram projetados para utilizar concentrações de até 25% de etanol na gasolina, ou seja, já possuem algumas modificações em relação ao veículo para gasolina pura. Já no caso dos motores flex, observa-se que a versão utilizada nos Estados Unidos e Canadá é mais simples do que a brasileira. Estes utilizam misturas com até 85% de etanol na gasolina (conhecido como E85), e não possuem sistema auxiliar de partida a frio, o qual é necessário nos motores que podem operar com etanol puro. (BNDES e CGEE, 2008)



Figura 2.1: Exigências de alterações em veículos para diferentes teores de etanol na gasolina.

Fonte: BNDES e CGEE, 2008.

Em 2004, o Brasil produziu 15,2 bilhões de litros de etanol, em 2006, foram produzidos 51 bilhões de litros de etanol no mundo, destes 35% foram produzidos no Brasil (quase 18 bilhões de litros), 37% nos Estados Unidos, 8% na China, 4% na Índia e 16% em outros países. (BNDES e CGEE, 2008) (IEA – Instituto de Economia Agrícola, 2011)

Estima-se que em 2010 a América do sul produziu quase 27 bilhões de litros de etanol, sendo destes, 26,2 bilhões de litros produzidos no Brasil, Tabela 2.1. (RFA – Renewable Fuels Association, 2012)

Tabela 2.1: Produção global estimada de etanol em 2010 (bilhões de litros)

Continentes	África	Asia	Australia	Europa	América do Norte e Central	Oceania	América do Sul
2010	0,165	2,975	0,250	4,574	51,934	0,250	26,955

Fonte: Elaborado com base em RFA – Renewable Fuels Association, 2012.

O Instituto de Economia Agrícola (IEA, 2011) também estimou que em 2010 o Brasil produziria cerca de 26 bilhões de litros de etanol. Em 2015, a projeção é que a produção brasileira seja de 36 bilhões de litros, dos quais 28 bilhões de litros para o mercado interno e cerca de 8 bilhões de litros para exportação.

Na projeção das exportações brasileiras de etanol, foram utilizadas as seguintes variáveis: adição de etanol à gasolina por parte de outros países, mudança na matriz energética fóssil internacional, preço do açúcar e do etanol nos mercados interno e externo, suprimento da demanda nacional de etanol, melhoria na infraestrutura de escoamento, câmbio e barreiras técnica, entre outras. (IEA – Instituto de Economia Agrícola, 2011)

2.2 Incentivos para o uso de etanol como combustível

Fatores como a sustentabilidade energética e questões ambientais têm promovido a busca por combustíveis alternativos renováveis e menos poluentes que os derivados do petróleo. Com isso, o Brasil na década de 70 começou a utilizar o etanol proveniente da cana-de-açúcar como combustível de veículos leves. Recentemente também começou com o uso de biodiesel, biocombustível produzido através de óleos vegetais ou gorduras animais, utilizado em motores ciclo diesel. (AMBROZIN et al., 2009)

O biodiesel encontra-se registado na EPA (*Environment Protection Agency* - EUA) como combustível e aditivo para combustíveis, podendo ser utilizado puro ou em misturas com o diesel sem necessidade de modificação no motor. Algumas das suas vantagens sobre os combustíveis derivados do petróleo são menor emissão de CO e CO₂ e

biodegradabilidade. Foi constatado, porém, que este apresenta alta viscosidade, limitando sua aplicação direta nos motores. Visando reduzir a viscosidade, diferentes alternativas têm sido consideradas, tais como diluição, microemulsão com metanol ou etanol e reação de transesterificação (processo no qual ocorre a transformação de triglicerídeos em moléculas menores de ésteres de ácidos graxos) com metanol ou etanol. (Biodieselbr, 2011) (FERRARI et al., 2005) (SANTOS e PINTO, 2009) (FETRANSPOR, 2011)

Em 23 de janeiro de 2005 foi aprovada a Lei nº 11.097 que estabelece obrigatoriedade da adição de 2% (v/v) de biodiesel ao diesel comercializado no Brasil a partir de janeiro de 2008. Em julho de 2008 o percentual de biodiesel adicionado ao diesel subiu para 3%, em julho de 2009 para 4%, e em janeiro de 2010 para 5%. (Biodieselbr, 2011) (HANSEN et al., 2005) (Lei nº11.097) (FETRANSPOR, 2011)

Assim como o biodiesel, o etanol puro ou mesmo quando adicionado à gasolina diminui as emissões de CO₂, CO, SO₂ e hidrocarbonetos além de aumentar a octanagem da gasolina. (PEREIRA et al., 2006) (TAKESHITA, 2006) (UNICA – União da Indústria de Cana-de-Açúcar)

No Brasil o etanol é utilizado de duas formas: forma hidratada (AEHC – álcool etílico hidratado combustível) como combustível e forma anidro (AEAC - álcool etílico anidro combustível), adicionado a gasolina brasileira tipo A para formar gasolina tipo C, sendo solúvel em quaisquer proporções.

Exatamente por ter toda a gasolina aditivada com etanol, o Brasil foi um dos primeiros países do mundo a abolir totalmente o chumbo tetraetila e MTBE. (BNDES e CGEE, 2008) (GOLDEMBERG et al., 2008)

A adição de etanol na gasolina de diversas regiões dos Estados Unidos, a partir dos anos 1990, foi exatamente pela melhoria da qualidade do ar e em substituição ao MTBE (metil-terci-butil éter). O etanol em substituição ao MTBE é vantajoso, pois apresenta as mesmas características antidetonantes, mas possui uma toxicidade menor e quando misturado a gasolina apresenta uma menor emissão de monóxido de carbono para a atmosfera que a mistura com MTBE. (BNDES e CGEE, 2008) (TAKESHITA, 2006) (USDA – U.S. Department of Agriculture, 2012)

Os modelos mais antigos de automóveis são os mais poluentes, e quanto mais antigos, maior é o potencial de vantagens ambientais proporcionadas pela adição do etanol à gasolina. Na Figura 2.2 mostra quanto reduziu a emissão dos veículos produzidos no Brasil ao longo das últimas décadas devido ao desenvolvimento tecnológico dos motores e a adição do etanol. (BNDES e CGEE, 2008)

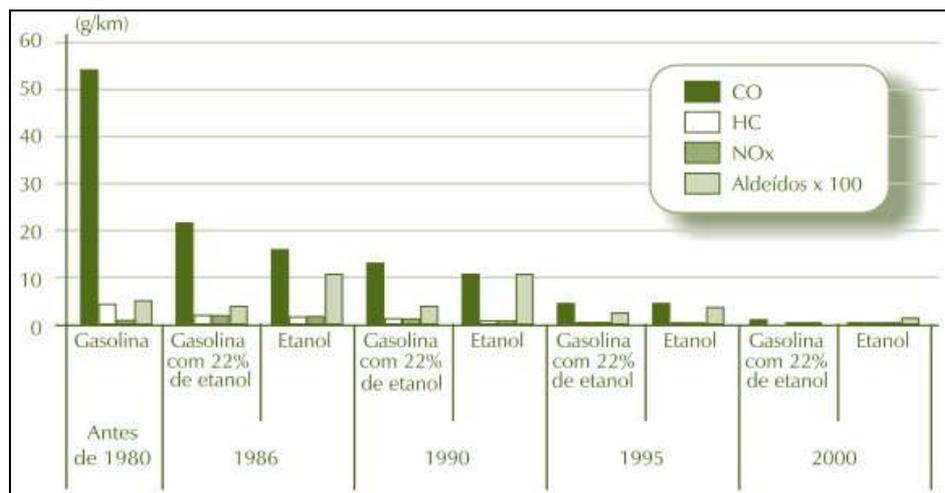


Figura 2.2: Evolução das emissões de veículos no Brasil

Fonte: BNDES e CGEE, 2008.

Com a tecnologia *flex fuel*, misturas gasolina-etanol com concentrações variadas, assim como puros, podem ser utilizadas. Atualmente 85% dos carros produzidos no Brasil são equipados com esta tecnologia. Os carros *flex* são equipados com sensores de detecção da concentração da mistura de gasolina e etanol hidratado ajustando automaticamente o motor sem perdas no desempenho. (DELGADO et al., 2007)

No Canadá, Suécia e Estados Unidos também são comercializados automóveis com motores flex, mas estes operam numa faixa de teores de etanol que vai desde gasolina pura, sem etanol, até uma mescla com 85% de etanol anidro e 15% de gasolina. Este tipo de combustível, E85, está disponível em uma quantidade limitada de postos ainda, mas está crescendo a quantidade de postos que oferecem o mesmo. (BNDES e CGEE, 2008) (COELHO et al., 2006)

O etanol hidratado também tem sido utilizado como combustível aeronáutico no interior do Brasil, o que confirma o desempenho desse em motores alternativos. A Embraer, empresa aeronáutica brasileira, produz o Ipanema, avião agrícola especificamente preparado e regulamentado para utilizar etanol hidratado, desde 2005. Esta também fornece kits para adaptação de aviões agrícolas a gasolina para etanol e atualmente está desenvolvendo sistemas *flex fuel* para motores aeronáuticos, focando aviões agrícolas e de pequeno porte com motor a pistão. O uso de etanol hidratado reduz em mais de 40% o custo por quilômetro voado e incrementa em 5% a potência útil do motor. (BNDES e CGEE, 2008)

A tendência de aumento da produção de etanol no Brasil ocorre por vários fatores, além dos citados acima como o aumento de frota de carros e aviões bi-combustíveis, tem

ainda o aumento do preço do petróleo, Protocolo de Quioto, entre outras. (IEA – Instituto de economia Agrícola, 2011)

Uma desvantagem importante a ser considerada no etanol com potencial relevância é a sua corrosividade, o oxigênio é aproximadamente dez vezes mais solúvel do que na água, assim a disponibilidade de oxigênio para reação de corrosão é maior neste. Outro aspecto importante quanto à corrosividade do etanol é a sua natureza hidrosscópica em relação a outros combustíveis, quanto maior o teor de água, mais corrosivo este se torna. (KANE, MALDONATO e KLEIN, 2004) (GUI, SRIDHAR e BEAVERS, 2009)

2.3 Procedência do etanol

O etanol no Brasil é oriundo da cana-de-açúcar, um dos principais produtos agrícolas do país, sendo cultivada desde a época da colonização. Devido ao seu clima, geografia e terras disponíveis o país se tornou nos últimos anos, o maior produtor de cana-de-açúcar e um dos maiores produtores e exportadores de etanol do mundo. (EMBRAPA, 2011) (AMBROZIN et al., 2009)

Em alguns países se utilizam outras fontes para produção de etanol, como nos Estados Unidos o milho é responsável por 98% da produção do etanol, nos países asiáticos a mandioca é a principal proposta para produção de etanol, na China e Tailândia esta já é utilizada para fabricação de etanol para bebidas. Alguns países europeus como Alemanha e Inglaterra, têm utilizado trigo nos últimos anos. A beterraba também tem sido utilizada como fonte de açúcar ou etanol. Nestes países, o custo do etanol é de duas a quatro vezes mais elevado do que no Brasil, porém subsídios internos e barreiras alfandegárias protegem as indústrias locais dificultando a importação de etanol do Brasil. A Tabela 2.2 mostra mais algumas vantagens do uso da cana-de-açúcar para produção de etanol. (BNDES e CGEE, 2008)

Tabela 2.2: Comparação entre fontes de etanol

Biocombustível	Matéria-prima	Redução na emissão de gases de efeito estufa	Custo de produção	Produção de biocombustível por hectare
Etanol	Grãos (trigo, milho)	Moderado a baixo	Moderado	Moderado
Etanol	Cana-de-açúcar	Alto	Baixo	Alto

Fonte: Adaptado de BNDES e CGEE, 2008.

Uma comparação da média do índice de produtividade entre as diferentes fontes de etanol por hectare é apresentada na Figura 2.3. Os resultados correspondem a lavouras em boas condições de produtividade e de tecnologias industriais para conversão de açúcares e amido em etanol, exceto as referentes à hidrólise de materiais lignocelulósicos, em desenvolvimento, para obtenção de etanol da parte celulósica da cana. (BNDES e CGEE, 2008)

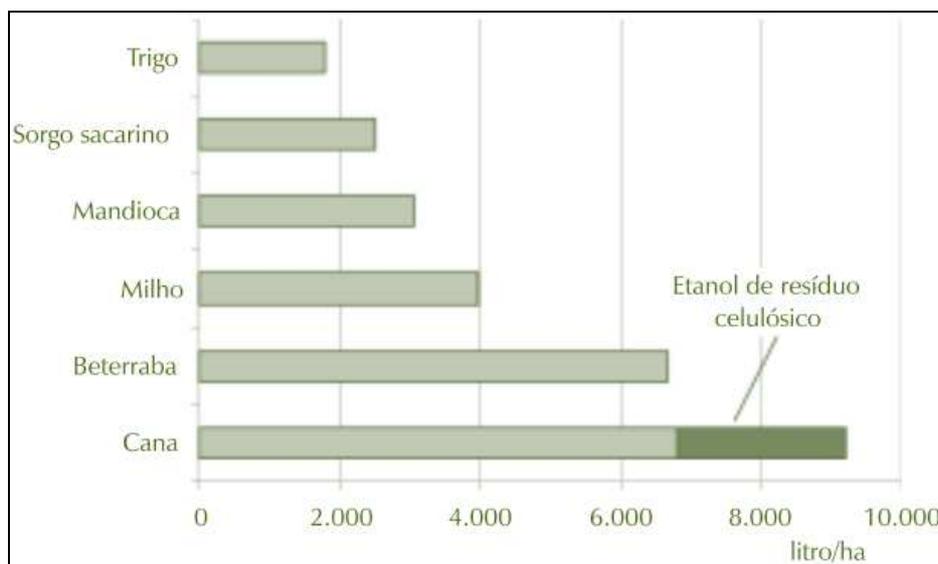


Figura 2.3: Produtividade média de etanol por hectare de diferentes fontes
Fonte: BNDES e CGEE, 2008.

Existem alguns grupos que contestam se o uso do etanol reduz as emissões de gases de efeito estufa (GEE), porém quando se refere ao uso de etanol de cana-de-açúcar pode-se afirmar que reduz. Esse é praticamente renovável, uma vez que o bagaço da cana supre a energia necessária para a fase industrial da produção do etanol. (BNDES e CGEE, 2008) (COELHO et al., 2006)

Como todas as tecnologias de produção de etanol envolvem o uso de recursos fósseis, o benefício associado ao uso de um biocombustível depende da relação de energia, que representa a relação de energia renovável que ele proporciona dividida pela quantidade de energia não-renovável utilizada em sua produção. As energias envolvidas no processo de produção agroindustrial consideradas são emissões de GEE (gases de efeito estufa) resultantes da queima de combustíveis fósseis pelos tratores nas operações agrícolas e produção/uso de fertilizantes. A análise de ciclo de vida visa determinar os gastos de energia e as emissões de GEE desde a produção da matéria-prima até o uso final do combustível. Um dado importante é notar que, a princípio, todo o CO₂ liberado na queima de produtos da biomassa é “reciclado” pela fotossíntese no crescimento da biomassa no próximo ciclo produtivo, mas a quantidade gerada pelos combustíveis fósseis consumidos

na produção do etanol significa um aumento líquido na quantidade desses gases na atmosfera.

No etanol de milho, ainda existem algumas dúvidas sobre os benefícios ambientais do uso do mesmo em substituição à gasolina. O benefício do milho é bem inferior ao conseguido pelo etanol da cana, isso se deve ao fato de que toda a energia utilizada para conversão do milho em etanol é proveniente de fontes fósseis. O vapor necessário é produzido em caldeiras a gás natural e a eletricidade é suprida pela rede pública que nos EUA depende muito de recursos fósseis. Considerando outras fontes para produção de etanol como a beterraba, o trigo e a mandioca, a situação não é muito diferente, como apresentado na Tabela 2.3 na qual as relações de emissões evitadas não são tão significativas como para a cana (emissões evitadas nesta Tabela correspondem à redução percentual das emissões com relação as emissões da gasolina). Assim um dos fatores mais importante associados ao etanol de cana-de-açúcar é a redução das emissões de gases de efeito estufa (GEE). (BNDES e CGEE, 2008) (GOLDEMBERG et al., 2008)

Tabela 2.3: Relação de energia para diferentes fontes para produção de bioetanol

Matéria-prima	Relação de energia	Emissões evitadas
Cana	9,3	89%
Milho	0,6 - 2,0	-30% a 38%
Trigo	0,97 - 1,11	19% a 47%
Beterraba	1,2 - 1,8	35% a 56%
Mandioca	1,6 - 1,7	63%
Resíduos lignocelulósicos*	8,3 - 8,4	66% a 73%

* estimativa teórica, processo em desenvolvimento.

Fonte: BNDES e CGEE, 2008.

2.4 Etanol no Brasil - hidratado e anidro

A Agencia Nacional do Petróleo (ANP), através da resolução nº 7/2011, estabelece que o Álcool Etílico Anidro Combustível (AEAC) e o Álcool Etílico Hidratado Combustível (AEHC) comercializados, deverão atender às especificações relacionadas na no Regulamento Técnico ANP nº 3/2011 (ver Tabela 2.4). Os ensaios para verificar a conformidade do combustível são efetuados segundo as normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) ou normas da ASTM (*American Society for Testing and Materials*). (AVELAR e BARBEIRA, 2005) (ANP 7/2011)

Tabela 2.4: Especificações do AEAC e do AEHC (Regulamento Técnico ANP 3/2011 em anexo da Resolução ANP nº 7/2011)

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE		MÉTODO	
		AEAC	AEHC	NBR	ASTM
Aspecto	-	Límpido e Isento de Impurezas (LII)		Visual	
Cor	-	Incolor*	Incolor	Visual	
Acidez total, máx.(em miligramas de ácido acético)	mg/L	30		9866	-
Condutividade elétrica, máx.	µS/m	350		10547	-
Massa específica a 20°C	kg/m ³	791,5 máx.	807,6 a 811,0	5992 e 15639	D4052
Teor alcoólico	% volume	99,6 mín.	95,1 a 96,0	5992 e 15639	-
	% massa	99,3 mín.	92,5 a 93,8		
Potencial hidrogeniônico (pH)	-	-	6,0 a 8,0	10891	-
Teor de etanol, mín.	% volume	98,0	94,5	-	D5501
Teor de água, máx.	% volume	0,4	4,9	15531 e 15888	E203
Teor de metanol, máx.	% volume	1		cromatografia	
Resíduo por evaporação, máx.	mg/100 mL	5		8644	-
Goma Lavada	mg/100 mL	5		-	D381
Teor de hidrocarbonetos, máx.	% volume	3		13993	-
Teor de cloreto, máx.	mg/kg	1		10894	D7328 D7319
Teor de sulfato, máx.	mg/kg	4		10894	D7328 D7319
Teor de ferro, máx.	mg/kg	5		11331	-
Teor de sódio, máx.	mg/kg	2		10422	-
Teor de cobre, máx.	mg/kg	0,07	-	11331	-

*laranja após adição do corante.

Em janeiro de 2006 iniciou-se a adição de corante laranja pelos produtores no etanol anidro, o corante é adicionado antes da comercialização para evitar adição de água no etanol para venda como etanol hidratado. O corante deve ser solúvel em etanol anidro combustível e insolúvel em água, sendo que as especificações do corante se encontram no Regulamento Técnico nº 3/2011. (SOUZA, 2007) (ANP 7/2011)

2.5 Etanol combustível simulado NACE, PRCI e ASTM

Para facilitar a comparação de resultados entre laboratórios, uma solução sintética padrão de etanol combustível foi desenvolvido por diferentes órgãos. Estes padrões são baseados nas misturas de reagentes de grau analítico, Tabela 2.5.

A adição de desnaturante no etanol combustível é para tornar este impróprio para o consumo humano. Os demais componentes encontrados neste, como ácido acético, metanol, água... são impurezas encontradas no etanol formadas ou incorporadas durante o processo de produção ou transporte. (ASTM D 4806)

Tabela 2.5: Composição do Etanol Combustível Simulado por norma.

Reagentes	ASTM D 4806		PRCI	NACE TM 0111
	Mínimo	Máximo		
Etanol, vol. (%)	92,1	-	-	-
Metanol, vol. (%)	-	0,5	0,5	0,5
Água, vol. (%)	-	1,0	1,0	1,0
Desnaturante (gasolina tipo A), vol. (%)	1,96	5	3,75	3,75*
Cloreto, ppm	-	10	5	32
Cobre, mg/kg	-	0,1	-	-
Ácido Acético, mg/L	-	56	50	56
pH	6,5	9,0	-	-
Enxofre, ppm	-	30	-	-
Sulfato, ppm	-	4	-	-

* a adição de desnaturante é opcional na norma NACE TM 0111

2.6 Logística de transporte de etanol no Brasil

A Figura 2.4 mostra a logística do transporte do etanol dos produtores até o consumidor final no Brasil. O etanol produzido pelas usinas é recebido por meio rodoviário e enviado aos terminais ou bases primárias das distribuidoras de combustível (onde é realizada a mistura etanol/gasolina) através de meios de transporte mais econômicos, tais como: fluvial, ferroviário ou dutoviário. A gasolina com etanol é então distribuída para as

bases secundárias ou diretamente para os postos revendedores sendo transportado pela forma mais conveniente ou disponível. (BNDES e CGEE, 2008)

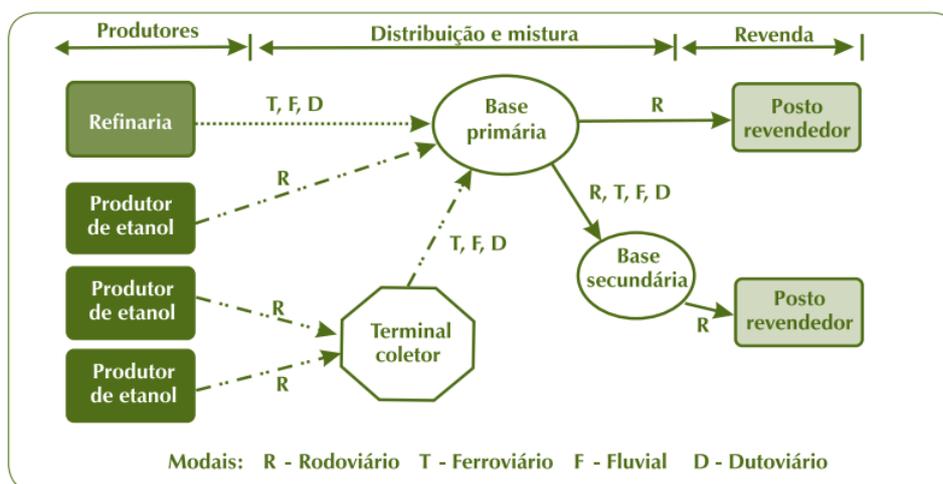


Figura 2.4: Logística da gasolina e do etanol no Brasil

Fonte: BNDES e CGEE, 2008.

No Brasil, as refinarias produzem a gasolina, as usinas o etanol anidro e as companhias de distribuição de combustíveis preparam a mistura etanol/gasolina. As distribuidoras são as responsáveis por avaliar o produto que recebe (etanol e gasolina) e também pela qualidade do produto que entrega.

As misturas de etanol e gasolina nas bases de distribuição ocorre em tanques de grande capacidade sob alimentação contínua, com controle de mistura e qualidade ou ainda no próprio caminhão tanque, cuja movimentação durante o transporte garante a homogeneidade do combustível. (BNDES e CGEE, 2008)

Para movimentação de grandes volumes de transporte de etanol e da gasolina com etanol, o uso de dutos é o mais recomendável, embora ainda alguns operadores afirmem ser inadequado o uso de dutos com etanol. O etanol é potencialmente mais corrosivo que a gasolina, e atua como solvente seletivo além de absorver mais água, por isso este impõe cuidados adicionais como inspeção e limpeza dos dutos. Contudo, essas dificuldades têm sido superadas e estes vêm sendo crescentemente utilizados com etanol no Brasil e Estados Unidos. (BNDES e CGEE, 2008)

Atualmente, vários projetos estão em desenvolvimento no Brasil para expandir a capacidade dutoviária para etanol, prevendo inclusive dutos de longa distância dedicados exclusivamente ao etanol para exportação. A companhia *Williams Energy Services*, grande companhia operadora de oleodutos nos Estados Unidos, informa ter conduzido

regularmente e sem problemas gasolina com etanol em suas linhas enquanto tem lançado projetos para dutos exclusivos para etanol nos Estados Unidos. (BNDES e CGEE, 2008)

Dutos de etanol no Brasil

Dutos são tubulações desenvolvidas e construídas de acordo com normas internacionais de segurança para transporte de petróleo e seus derivados como o etanol, gás e produtos químicos diversos, sendo portanto chamados de oleodutos ou gasodutos. Nos oleodutos são transportados petróleo, derivados líquidos de petróleo e gás liquefeito de petróleo. A operadora no Brasil é a Transpetro que opera mais de quatorze mil quilômetros de oleodutos e gasodutos. (Logística na Veia, 2012) (Petróleo e Energia, 2012) (ANP N° 2/2011)

No Brasil, o transporte de etanol por dutos iniciou em 1980, em São Paulo, com a utilização do duto OSPLAN 24, entre a Replan, Refinaria de Paulínia, e o terminal de Guararema. Posteriormente, a região metropolitana do Rio de Janeiro também passou a ser abastecida por dutos, através da operação do duto OSRIO. Na mesma década, no Sul, passou a operar com etanol os dutos OPASC (Paraná-Santa Catarina) e OLAPA (Araucária-Paranaguá). (GOMES, 2008)

Atualmente, as operações de transporte e armazenamento de etanol são realizadas através do OSRIO no sudeste, SUAPE e ORSUB no nordeste e pelo duto OPASC no sul. (GOMES, 2008)

O transporte por dutos tem algumas vantagens sobre as demais: menor possibilidade de perda ou roubo do produto, o processo de carga e descarga é simplificado, alta confiabilidade, baixo custo operacional e baixo consumo de energia. A previsão é que com o aumento da demanda de etanol e gás natural nos próximos anos deve se aumentar a quantidade de oleodutos e gasodutos no Brasil, a qual é pequena ainda quando comparada a de outros países como o Canadá, que tem mais de 250 mil, e a Rússia com mais de 300 mil quilômetros de dutos para diferentes tipos de produtos. (Logística na Veia, 2012) (Petróleo e Energia, 2012)

Aço API

Os aços microligados são constituídos por baixos teores de carbono e elementos de liga tais como o nióbio, titânio e vanádio, resultando nos chamados aços de alta resistência e baixa liga. Os aços microligados da classe API possuem características de boa

soldabilidade, resistência mecânica e tenacidade elevada, tornando-os aptos para a fabricação de dutos. (BELTRÃO, 2005)

A norma API 5L classifica os aços empregados na fabricação de dutos para indústrias de gás natural e petróleo, em função de sua composição química e resistência mecânica. De acordo com a norma, os algarismos identificam o aço em função do limite de escoamento mínimo aceitável, em *psi* (lb/in^2), Tabela 2.6.

Tabela 2.6: Propriedades aços API (API 5L)

Grau	Limite de escoamento (<i>psi</i>)		Resistência a tração (<i>psi</i>)	
	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo
X42	42.000	72.000	60.000	110.000
X46	46.000	76.000	63.000	110.000
X52	52.000	77.000	66.000	110.000
X56	56.000	79.000	71.000	110.000
X60	60.000	82.000	75.000	110.000
X65	65.000	87.000	77.000	110.000
X70	70.000	90.000	82.000	110.000
X80	80.000	100.000	90.000	120.000

Os dutos de transporte de etanol anidro, etanol hidratado e a mistura combustível brasileira E25 (25% de etanol e 75% de gasolina tipo A) são construídos com aço API 5L X65 e/ou API 5L X70. (MOREIRA et al., 2010) (LANDIM et al., 2011b)

2.7 Corrosão

Corrosão metálica é a deteriorização do material metálico ou liga metálica por ação química ou eletroquímica de um determinado meio, aliada ou não a esforços mecânicos. Esta deteriorização representa alterações prejudiciais indesejáveis sofridas pelo material, podendo torná-lo inadequado para o uso. (GENTIL, 1996)

O processo de corrosão eletroquímica ocorre frequentemente na natureza, envolvendo um meio e a transferência de elétrons. Este processo ocorre espontaneamente devido a diferença de potencial químico entre o metal e o meio, envolvendo a reação desses materiais com substâncias não-metálicas como oxigênio, dióxido de carbono, sulfeto de hidrogênio. (AMBROZIN et al., 2009)

Um dos maiores problemas da utilização do etanol anidro ou hidratado (como combustível) é o seu potencial corrosivo, o qual somado a tensões trativas no material

(resíduais, externas...) podem gerar SCC nos dutos ou tanques de armazenamento, diminuindo sensivelmente a vida destes componentes. (AVELAR e BARBEIRA, 2005).

Corrosão sob tensão

Corrosão sob tensão (SCC) é um fenômeno associado a combinação de tensão trativa e um meio corrosivo. A origem da tensão de tração pode ser por forças externas, tensões térmicas ou tensões resíduais. Em geral, o aumento destas tensões diminui o tempo requerido para iniciar a SCC. A cinética da SCC também depende do estado químico e metalúrgico do material (composição química, condição térmica, tamanho do grão, presença de fase secundária, precipitados, etc), das condições do meio (composição do meio, temperatura, pressão, pH, potencial eletroquímico, mistura, etc) e da geometria e estado de tensão (uniaxial ou triaxial).

Normalmente a maior parte da superfície permanece inatacada, apenas finas trincas penetram no material. Macroscopicamente as fraturas de SCC possuem aparência frágil, microscopicamente pode ocorrer por fratura intergranular ou transgranular, dependendo da liga, estrutura e meio. Fraturas transgranulares são menos comuns que as intergranulares, mas ambas podem existir no mesmo sistema, dependendo das condições. A fratura intergranular pode sugerir algumas heterogeneidades nos contornos de grão, por exemplo, segregação de enxofre e fósforo nos contornos de grão tem sido sugerida como causa deste modo de fratura em aços de baixa liga. (ELIAZ et al., 2002) (NACE Resource Center, 2012)

Muitos mecanismos têm sido propostos para SCC, entre esses mecanismos estão a fragilização por hidrogênio, ruptura do filme, túnel de pite, mecanismo de deformação plástica localizada... Existem evidências que a solução dentro do microvolume da trinca começa a acidificar, provavelmente por reações de hidrólise similar à aquelas que ocorrem em pites. (ELIAZ et al., 2002)

Relatórios da API (American Petroleum Institute) mostram evidências de SCC em componentes de aço, como tanques e tubulações, fornecidas por vários usuários de etanol combustível. (KANE, MALDONATO e KLEIN, 2004)

2.8 Ensaios em meios alcoólicos

A associação brasileira de normas técnicas (ABNT) estabelece algumas normas para avaliação de corrosão em meios alcoólicos: NBR 8265:1983, NBR 8645:1984 e NBR 10517:1988. Em geral são descritos testes de imersão (com ou sem o uso de inibidores de

corrosão) para avaliação, baseadas no procedimento da norma ASTM G31. Técnicas eletroquímicas, como espectroscopia de impedância e polarização também podem ser utilizadas. (AMBROZIN et al., 2009) (ABNT, 2011) (ASTM G31, 2004) (WOLYNEC, 2003)

A avaliação pode ser realizada ainda através de testes de bancada com motores ou outros componentes, chamados testes de campo, ou ainda através de ensaios cíclicos. (AMBROZIN et al., 2009)

A norma ASTM G129 estabelece ensaios a baixa taxa de deformação, muito utilizada por permitir uma rápida avaliação da susceptibilidade de materiais metálicos a corrosão sob tensão ou fragilização por hidrogênio, esta pode ser utilizada em meios alcoólicos também.

Efeito do meio etanol no material

No início da utilização do etanol como combustível, vários estudos de compatibilidade de materiais foram realizados. A composição (qualidade) do etanol é um fator muito importante sendo que, em geral, a corrosão ocasionada pelo etanol combustível está associada a algumas impurezas presentes neste. Os primeiros estudos realizados investigaram a relação entre impurezas presentes no etanol e sua corrosividade em diferentes metais. Estes foram geralmente avaliados por ensaios de imersão e evidenciaram como principais fontes associadas ao processo corrosivo à acidez, o oxigênio dissolvido e a presença de íons cloreto, sulfato e água. A presença destes agentes ocorre tanto pelos processos de fermentação e destilação do etanol, quanto por contaminantes. (AVELAR e BARBEIRA, 2005) (AMBROZIN et al., 2009) (HANSEN et al., 2005)

A partir desses estudos, houve a substituição de vários materiais metálicos ou de seu revestimento, com isso os problemas de corrosão diminuíram. O emprego de inibidores de corrosão também foi sugerido para diminuir a corrosão. (AMBROZIN et al., 2009)

HANSEN 2005, ainda comenta que componentes não metálicos, como elastômeros, também são afetados pelo etanol, esses tendem a inchar e endurecer. Já no artigo BNDES 2008, cita que materiais poliméricos mais antigos, utilizados em mangueiras e vedações como a borracha sintética butílica e a natural tendem a se degradar mais rapidamente quando o etanol está presente, porém desde 1980 esses materiais têm sido substituídos por elastômeros fluorados, o que resolveu o problema. Este ainda cita outros polímeros

adequados ao uso com etanol, como polietileno de alta densidade, cloreto de vinila (PVC), polipropileno, policarbonato, polietileno convencional e polimetilpenteno (PMP).

Ainda através de ensaios de imersão em condições estagnadas, MOREIRA et al. 2010 constatou que a gasolina brasileira (25% de etanol e 75% de gasolina tipo A) não causa corrosão em corpos de prova de aço API X46, já nas mesmas condições no etanol anidro se observou uma leve corrosão generalizada e em etanol hidratado ocorreu corrosão localizada (por pites). MOREIRA et al. ainda realizou ensaios de imersão em condição não estagnada (com agitadores mecânicos) em etanol hidratado e gasolina brasileira e concluiu que não houve corrosão no aço API em ambas soluções, resultado diferente do ensaio conduzido em condição estagnada no caso do etanol hidratado. MOREIRA et al. comenta que este comportamento é típico de materiais passiváveis onde a movimentação realimenta a superfície do metal com oxigênio, favorecendo a manutenção da camada passiva.

Além de testes de imersão, também foram realizados ensaios eletroquímicos para avaliação da corrosão no meio etanol. Em geral medidas eletroquímicas em meios com baixa condutividade, ou seja, com alta queda ôhmica, tais como o etanol, são bastante trabalhosas. Vários autores investigaram corrosão sob tensão (SCC) por técnicas eletroquímicas no meio alcoólico. Determinou-se que a concentração de oxigênio, água, cloretos e ácido acético são os principais fatores que afetam a corrosão sob tensão do aço neste meio. Pesquisadores acreditam que estes constituintes podem participar da desestabilização do filme superficial do aço, que juntamente com a tensão local ou global aplicada causam a ruptura do filme com a qual a dissolução anódica do aço ocorre. (AMBROZIN et al., 2009) (GOODMAN e SINGH, 2011)

JIANG 2006 verificou por SSRT (*slow strain rate test*) que liga de Titânio no meio alcoólico também sofre SCC por dissolução anódica com formação de ácido acético (produto da oxidação do processo anódico).

TORKKELI et al. 2011 evidenciou SCC nos materiais SA106 e ST35 no meio FGE (*fuel-grade ethanol*) com corpos de prova N-SSRT (*notch slow strain rate test*) e constatou que o corpo de prova neste meio agressivo rompe rapidamente depois que atinge a região plástica. Este ainda cita que inclusões no metal podem catalizar a oxidação, pois estas sofrem dissolução na superfície e dentro das trincas da SCC, facilitando a nucleação ou mesmo a propagação destas. GOODMAN e SINGH, 2011 apresentam conclusões semelhantes em seu artigo, estes constatam através de imagens em MEV dos corpos de prova (CPs) de testes SSRT interrompidos, API X65 no meio FGE com contaminantes (cloretos, água e ácido acético), que não há iniciação de trinca aparente no regime elástico,

as trincas iniciam no regime plástico a partir de inclusões de Sulfetos, podendo ter Cálcio, Alumínio e Magnésio existentes na superfície da amostra.

LANDIM et al. 2011a ensaiou à baixa taxa de deformação corpos de prova de aço API X80 sem e com entalhe no meio SFGE (*Simulated fuel-grade ethanol*) e concluiu que os CPs entalhados apresentam uma diferença significativa no alongamento quando comparado o CP ensaiado no meio ao ensaiado no ar, queda de 46% no alongamento do CP no meio SFGE. Já os CPs sem entalhe apresentaram uma diferença pequena entre o ensaiado no meio e o ao ar, apenas 15%. Este comenta também que as imagens fractográficas do MEV evidenciam SCC em ambos tipos de CPs, ou seja, nos CPs com entalhe o SCC fica evidenciado na queda do alongamento, já nos CPs sem entalhe é necessário o uso do MEV em todas as amostras para evidenciar o SCC.

Em outro trabalho, LANDIM et al. 2011b investigou a relação entre a razão do limite plástico (meio/ar) com SCC e o efeito de impurezas no SFGE, em ambos casos utilizou CPs N-SSRT de aço API X70. Na relação entre a razão do limite plástico e SCC, este realizou ensaios em diferentes meios etanólicos e através da análise da fratura em MEV concluiu que em razões próximas a 1,0, a fratura é dúctil, ou seja, não há SCC. Quando esta razão é baixa, a fratura é frágil, o que indica SCC, e em alguns casos quando a relação é entre 0,80 e 0,95 pode se visualizar no MEV uma mistura entre fratura frágil e dúctil. Quanto ao efeito de impurezas no SFGE, este realizou testes com oxigênio, cloretos e ácido acético. A presença de oxigênio com impurezas, como ácido acético e cloretos, causa SCC neste aço, já com a remoção do oxigênio do SFGE (com nitrogênio ultra puro) não ocorre SCC, mesmo com a presença de impurezas no meio.

DELGADO et al. 2007, com base na tecnologia flex-fuel do Brasil, onde é possível a adição de etanol hidratado na gasolina tipo C (gasolina com 25% de etanol anidro) em qualquer proporção, realizou ensaios com adição de 20 a 80% de etanol hidratado na gasolina tipo C e observou que com o aumento do etanol hidratado na mistura o pH diminui e a condutividade aumenta, mas ambos parâmetros ficaram em conformidade com a especificação da ANP em todas proporções.

2.9 Ensaio de baixa taxa de deformação (BTD)

Ensaio a baixa taxa de deformação (BTD) envolve a aplicação de taxas de deformação muito lentas, que são obtidas por uma taxa de deslocamento trativa constante sobre a amostra. Geralmente os resultados dos ensaios realizados no ambiente de teste são

comparados com os resultados dos ensaios realizados em um ambiente inerte (ao ar, normalmente).

A taxa de deformação deve ser lenta o suficiente para permitir tempo para os processos de corrosão e rápida o suficiente para produzir falha no CP em um tempo razoável. As taxas de deformação são geralmente entre 10^{-7} e $10^{-8}/s^{-1}$.

A norma ASTM G129 abrange os procedimentos para confecção, preparação e utilização de corpos de prova de tensão, ou pré-trincados por fadiga (mecânica da fratura), para o uso em ensaios à baixa taxa de deformação para investigar a resistência de materiais metálicos a meios possivelmente corrosivos, como aquosos, não aquosos e gasosos, em ampla faixa de temperaturas e pressões que podem causar trincamento assistido (como corrosão sob tensão e fragilização por hidrogênio) em materiais susceptíveis. Ou seja, o ensaio de BTM é uma avaliação comparativa relativamente rápida do meio ou variáveis metalúrgicas, ou ambas, que podem afetar a resistência de um material por trincamento assistido. Este ensaio tem sido utilizado, por exemplo, para avaliar a resistência de materiais a tratamentos térmicos, componentes químicos no ambiente, temperatura e inibidores químicos.

Devido à natureza acelerada deste ensaio, os resultados não são destinados a representarem, necessariamente, o desempenho em serviço, mas sim realizar uma avaliação comparativa dos efeitos das variáveis metalúrgicas e ambiental.

Baixa taxa de deformação em Etanol

A norma NACE TM 0111 (baseada na norma ASTM G129) estabelece ensaio de baixa taxa de deformação (BTM) para avaliar a susceptibilidade de corrosão sob tensão (SCC) em aços carbono no meio etanol. Como já comentado, SCC tem sido observado em equipamentos envolvidos no manuseio, transporte e principalmente armazenamento (tanques) de etanol. Amostras de campo de etanol combustível ou etanol combustível simulado (preparado em laboratório) podem ser usados com este método.

Dois tipos de corpos de prova são permitidos nesta norma, corpos de prova cilíndricos de tração entalhados e não entalhados.

O ensaio é resumido da seguinte forma: é imposta à amostra uma taxa de deformação lenta e constante na presença de um meio etanólico até a fratura, havendo assim um aumento contínuo de tensão de tração uniaxial.

Os resultados incluem:

- Determinação da resistência à tração;
- Determinação do alongamento plástico;
- Classificação da fratura baseado na análise da superfície de fratura.

Outra amostra é tracionada em condições idênticas a anterior porém em um ambiente inerte (geralmente ao ar) para determinar os valores de referência.

Os valores de resistência a tração e alongamento determinado no meio alcoólico (etanol), em relação a média dos ensaios no meio inerte e a classificação do modo de fratura servem como indicadores da susceptibilidade de SCC do material ao meio. Valores da relação (etanol/ar) próximos de 1,0, indicam alta resistência a SCC, enquanto que valores mais baixos indicam algum grau de susceptibilidade à SCC.

Efeito do entalhe no corpo de prova

HERTZBERG 1989, comenta sobre os efeitos de entalhes e defeitos em um material. Este explica que um corpo de prova entalhado, pela abordagem convencional, deveria suportar um carregamento inferior quando comparado a um corpo de prova liso, diferença dada pelo valor de K_t (fator de concentração de tensões) associado. Esta afirmação é correta para ligas de altíssima resistência mecânica, porém para ligas de baixa resistência mecânica, de maior ductilidade, não é necessariamente válida.

O efeito do entalhe age no sentido de restringir a deformação plástica em materiais com maior tenacidade, podendo até aumentar a carga admissível. Esta restrição a deformação plástica tem como principal efeito a mudança do modo de fratura fazendo esta ser controlada por tensão e não por deformação.

Junto ao entalhe surge uma nova componente de tensão que age contra a deformação plástica do corpo de prova, levando a um estado triaxial de tensões, fazendo que o alongamento seja menor. Este fenômeno de restrição à deformação plástica explica a “capacidade” de aumentar a resistência do corpo de prova, com entalhe, de um aço com boa ductilidade.

3.0 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Caracterização do material

Para a fabricação dos corpos de prova foi disponibilizado um segmento de duto. Este duto (material) foi caracterizado conforme a norma API 5L – requisitos PSL 2. Os ensaios realizados foram:

- Composição química;
- Tenacidade ao impacto;
- Propriedades de tração.

Além destes ensaios previstos pela norma, foi realizada uma avaliação de microdureza do material.

3.1.1 Composição química

A análise química do aço foi determinada via espectrometria de emissão óptica no equipamento Espectrômetro Spectro, modelo Spectrolab, conforme procedimento baseado na norma ASTM E415.

3.1.2 Tenacidade ao impacto

O ensaio de impacto Charpy foi realizado no laboratório SENAI-CETEMP, baseado na norma ASTM A 370. Dados do ensaio e corpos-de-prova encontram-se na Tabela 3.1. São corpos de prova de seção reduzida (sub-size) devido a espessura do duto.

Tabela 3.1: Dados do ensaio e corpos-de-prova do ensaio de impacto Charpy.

CP	Dimensões (mm)	Entalhe	Temperatura (°C)	Energia Potencial (kpm)
01	10,02 x 7,51 x 55,02	V	0	30
02	10,01 x 7,49 x 55,02	V	0	30
03	10,03 x 7,54 x 55,03	V	0	30

3.1.3 Propriedades de tração

O ensaio de tração foi realizado na Máquina de Ensaio Eletromecânica Instron, modelo 5585H, conforme procedimento baseado na norma ABNT NBR ISO 6892, com velocidade de deslocamento de 0,2 mm/min.

3.1.4 Microdureza

As medições de dureza Vickers foram realizadas em microdurômetro Wilson Instruments, modelo TUKOM-2100B, conforme procedimento baseado na norma ABNT NBR ISO 6507-1, com carga de 300g.

3.2 Preparação dos corpos de prova

Foram usinados em torno CNC da marca Romi e modelo G240L conforme a norma NACE TM 0111 quatro tipos de corpos de prova, sendo fabricados cinco corpos de prova de cada tipo. Os tipos são:

- sem entalhe;
- entalhe da norma (raio de fundo 0,075);
- entalhe “intermediário” (raio de fundo de 0,125);
- entalhe “menos severo” (raio de fundo de 0,25).

O desenho do corpo de prova com entalhe da norma, com todas as medidas, encontra-se na Figura 3.1, nos demais corpos de prova foram utilizadas as mesmas medidas, variando somente o raio de fundo de entalhe.

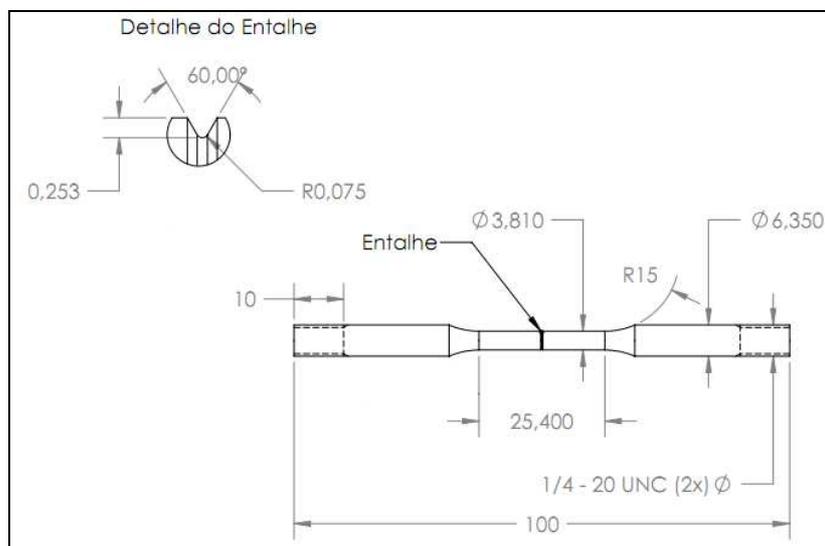


Figura 3.1: Desenho do corpo de prova com entalhe da norma.

3.2.1 Concentração de tensões no entalhe

Para avaliação da redução do fator de concentração de tensões nos entalhes foi realizada uma análise qualitativa por elementos finitos levando em consideração o regime linear-elástico do material.

Para o cálculo do K_t (fator de concentração de tensões) do entalhe da norma (0,075mm) foram utilizadas as seguintes fórmulas:

$$K_t = \sigma_e / \sigma_n \quad \sigma_n = F/A \quad A = \pi D^2/4$$

Onde,

K_t = fator de concentração de tensões;

σ_e = tensão no entalhe (MPa);

σ_n = tensão nominal (MPa);

F = força (N);

A = área da seção circular sem entalhe (mm²);

D = diâmetro (mm).

Como o diâmetro nominal é de 3,81mm $\rightarrow A = 11,40 \text{ mm}^2$

Supondo à aplicação de uma carga suficientemente pequena para que a amostra não atinja tensões da ordem do escoamento, por exemplo 1140 N, temos que: $\sigma_n = 100 \text{ MPa}$

O cálculo de σ_e (tensão no entalhe) foi realizado por simulação numérica conforme Figura 3.2.

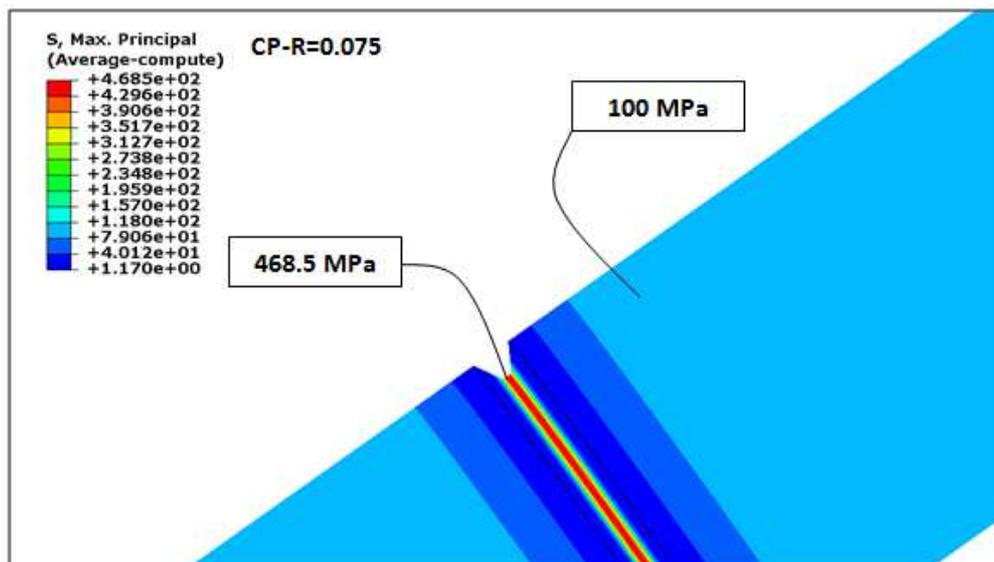


Figura 3.2: Análise por elementos finitos com tensão no entalhe da norma.

Logo, $K_t = 4,685$

Na Figura 3.3 estão apresentados os K_t dos diferentes entalhes. Pode-se observar uma redução em torno de 18,9% da tensão máxima no entalhe para a condição “intermediária” (0,125mm) e de 37,2% para a condição “menos severa” (0,250mm).

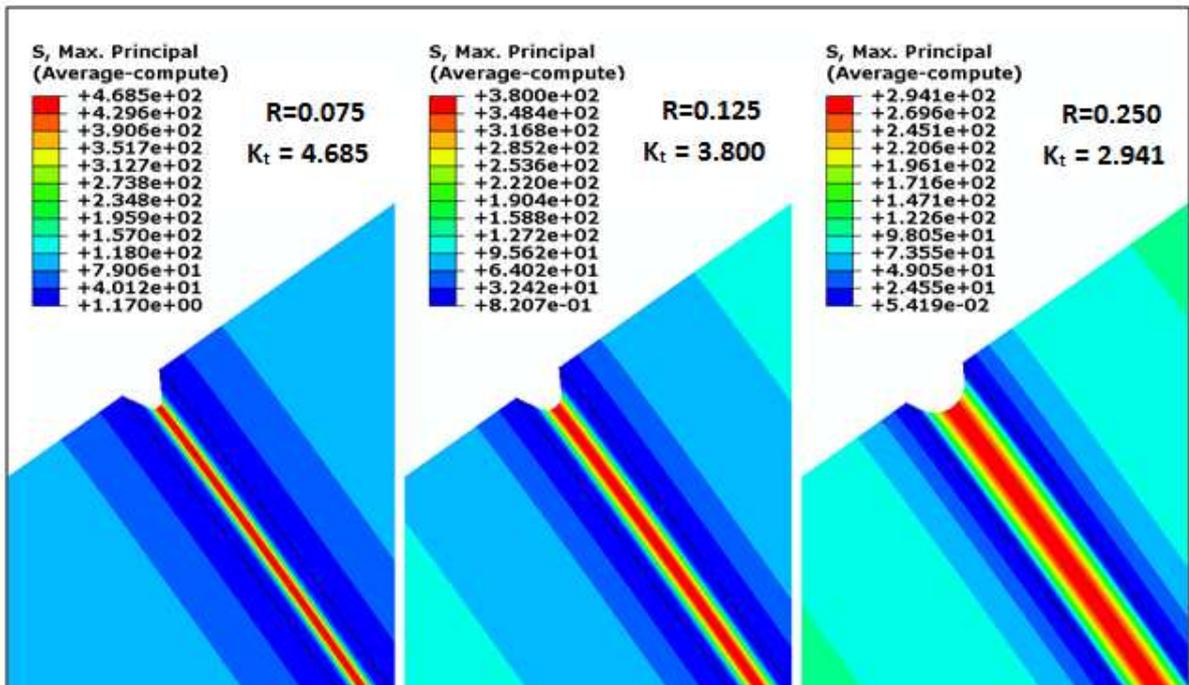


Figura 3.3: Simulação numérica indicando o fator de concentração de tensões na região do entalhe para diferentes configurações, isto é, raio da norma (0,075mm), “intermediário” (0,125mm) e “menos severo” (0,250mm).

3.2.2 Análise Dimensional

As análises dimensionais dos corpos de prova foram realizadas em um perfilômetro da marca Insize e modelo ISP-Z3015. Na Figura 3.4, encontram-se as imagens dos três tipos de entalhes ensaiados, observados no projetor de perfil e na Tabela 3.2 tem-se a análise dimensional dos CPs e o meio ensaiado.

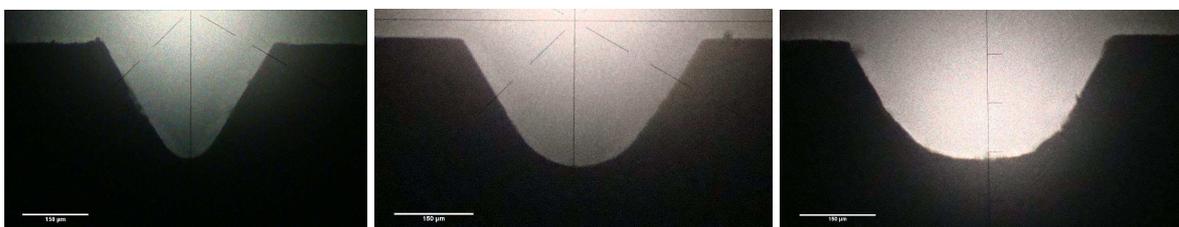


Figura 3.4: Imagem dos três tipos de entalhe (raio de fundo de 0,075mm, 0,125mm e 0,25mm, respectivamente), observados no projetor de perfil.

Tabela 3.2: Dimensional dos CPs.

Corpo de Prova	Meio	Diâmetro (mm)	Comprimento útil (gage length) (mm)	Abertura do Entalhe em V (mm)	Ângulo	Profundidade do entalhe (mm)	Raio fundo de entalhe
Sem entalhe	---	3,81	25,40	---	---	---	---
ET BTD 001	Ao ar	3,80	26,30	---	---	---	---
ET BTD 002	SFGE	3,78	27,20	---	---	---	---
ET BTD 003	Ao ar	3,78	27,25	---	---	---	---
ET BTD 004	SFGE	3,74	27,30	---	---	---	---
ET BTD 005	SFGE	3,73	27,27	---	---	---	---
Entalhe “intermediário”	---	3,81	25,40	0,44	60°	0,253	0,125
ET BTD 006	Ao ar	3,80	25,58	0,47	60°06'	0,27	0,13
ET BTD 007	SFGE	3,73	25,49	0,50	60°22'	0,30	0,16
ET BTD 008	SFGE	3,70	25,34	0,47	60°17'	0,27	0,14
ET BTD 009	SFGE	3,73	25,41	0,46	60°11'	0,27	0,15
ET BTD 010	Ao ar	3,72	25,38	0,48	60°13'	0,28	0,14
Entalhe “menos severo”	---	3,81	25,40	0,58	60°	0,253	0,250
ET BTD 011	Ao ar	3,79	25,03	0,53	59°50'	0,23	0,23
ET BTD 012	SFGE	3,79	25,40	0,53	60°06'	0,24	0,23
ET BTD 013	SFGE	3,79	25,02	0,56	60°40'	0,26	0,24
ET BTD 014	SFGE	3,80	24,96	0,53	59°51'	0,25	0,23
ET BTD 015	Ao ar	3,78	25,17	0,50	61°00'	0,24	0,23
Entalhe da norma	---	3,81	25,40	0,38	60°	0,253	0,075
ET BTD 016	Ao ar	3,80	25,00	0,37	59°00'	0,26	0,064
ET BTD 017	SFGE	3,79	25,17	0,41	59°29'	0,28	0,070
ET BTD 018	SFGE	3,80	25,41	0,38	60°38'	0,26	0,065
ET BTD 019	SFGE	3,79	25,16	0,37	60°03'	0,25	0,065
ET BTD 020	Ao ar	3,79	25,35	0,38	58°54'	0,26	0,064

3.3 Preparação da solução de etanol combustível simulado (SFGE)

Em laboratório químico foram preparados 6L de solução de etanol combustível simulado conforme norma PRCI. Foram preparados 2L de cada vez, utilizando balão volumétrico de 2L e as seguintes quantidades de cada reagente:

- 10 mL de metanol;
- 75 mL de gasolina tipo A (sem adição de etanol);
- 0,01325 g de NaCl;
- 0,1 mL ácido acético;
- Aproximadamente 20 mL de água destilada e deionizada;

- Preenchido o restante do volume com álcool etílico absoluto (baixo teor de água).

O NaCl foi dissolvido em 10 mL de água para posterior transferência para o balão, pois o mesmo não dissolve diretamente em álcool. Depois foram adicionados os demais reagentes até quase completar o volume. A água, após os 10 mL, foi adicionada aos poucos, sendo realizado o controle da quantidade na solução pelo Karl Fisher até a concentração de aproximadamente 1,0%. Só então foi completado o volume restante do balão volumétrico com álcool etílico absoluto.

3.4 Sistema de ensaio

Foi projetada e fabricada uma cuba de ensaio com volume de aproximadamente 400mL em vidro com os suportes superior e inferior de Teflon® para se evitar corrosão galvânica com os CPs (API X70). Após o desengraxe dos CPs e a limpeza da cuba com etanol PA, o CP é fixado na cuba e a mesma é adaptada na máquina de ensaios EMIC, Figura 3.5. Para a desumidificação do sistema de ensaio a cuba tem ligação com a linha de ar sintético. A Figura 3.6 mostra o desenho esquemático do painel com as linhas e válvulas para a realização do ensaio. O ar sintético utilizado foi fornecido pela empresa White Martins e tem composição 20% O₂ e 80% N₂ ± 0,5% e com teor de impureza de H₂O menor que 3 ppm, CO₂ menor que 2 ppm e CO menor que 1 ppm.

Após a limpeza e fixação da cuba, o recipiente pulmão (garrafa de vidro vazia) é desumidificado por 5 minutos (abrindo as válvulas 1, 4 e 5). A seguir, as linhas e a cuba são desumidificadas por 5 minutos (fechando a válvula 5 e abrindo as válvulas 3 e 7) . Logo depois, desumidifica-se o etanol PRCI SFGE por 10 minutos (abrir válvula 5 e fechar a 3) e então a solução é transferida para a cuba (fechar a válvula 5 e abrir a 3). Com este procedimento, evita-se que o etanol fique em contato com o ar do ambiente. Finalizada a transferência, mais uma etapa de desumidificação é realizada, novamente por 5 minutos (coloca-se o recipiente pulmão no lugar do recipiente com etanol). Assim, quando o sistema está pronto para o ensaio, uma alíquota de etanol é retirada (abrindo-se a válvula 6), medindo-se numa balança de precisão a massa desta, realizando-se em seguida a análise de Karl Fischer para se obter o teor de água presente no etanol, Figura 3.7. Após a retirada da alíquota de etanol, fecham-se todas as válvulas, garantindo que o ensaio não seja contaminado com o ambiente externo. A partir deste momento o ensaio de baixa taxa de deformação em meio contendo etanol PRCI SFGE está pronto para ser iniciado.

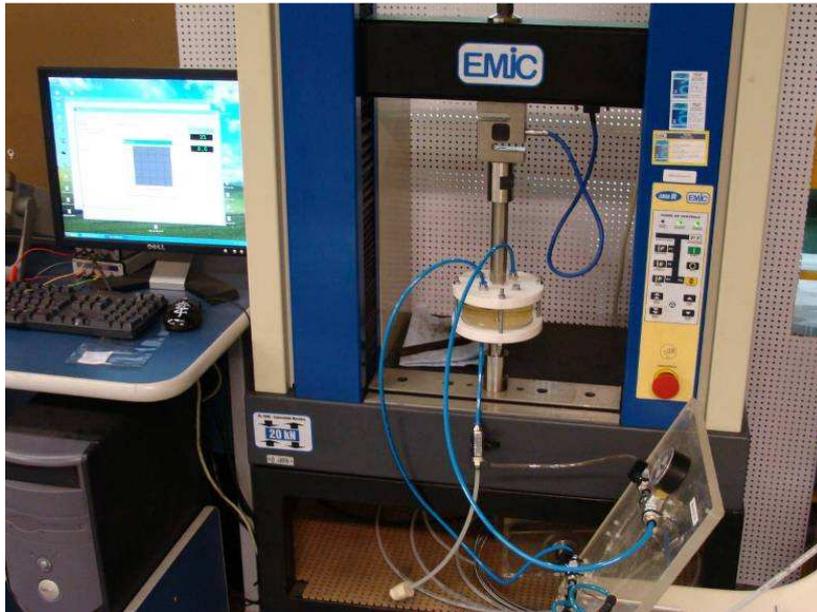


Figura 3.5: CUBA de ensaio fixada na máquina.

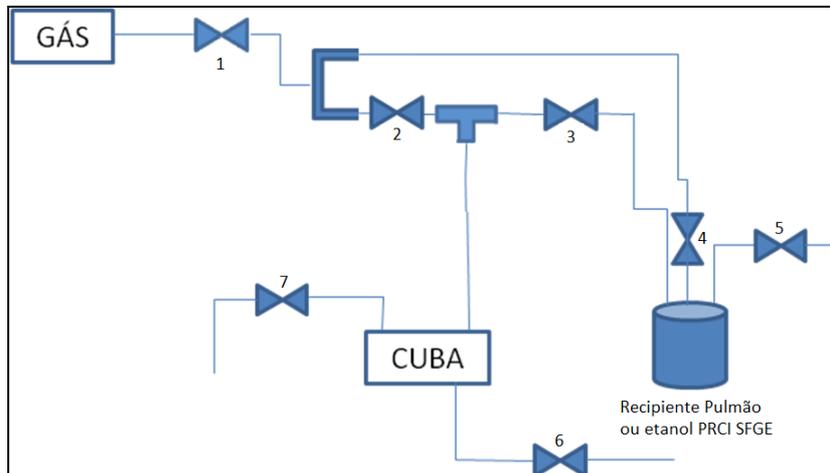


Figura 3.6: Representação esquemática do sistema de ensaio.



Figura 3.7: Equipamento Karl Fischer.

3.5 Parâmetros de ensaio

Foram ensaiados 20 corpos de prova, sendo cinco sem entalhe, cinco com entalhe de norma, cinco com entalhe “intermediário” e cinco com entalhe “menos severo”, destes dois ensaiados ao ar e três no meio PRCI SFGE. Os ensaios foram realizados com uma velocidade de deslocamento de 1×10^{-5} mm/s resultando numa taxa de deformação em torno de $3,93 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ para a base de medida de 25,4mm. Para o cálculo das tensões foi utilizada a área do entalhe nos CPs entalhados.

3.6 Análise do teor de umidade

O teor de umidade foi analisado antes e depois do ensaio, sendo que a tolerância da medida inicial para a final de +0,1%. Este ensaio foi realizado em equipamento Karl Fischer Coulométrico automático KF 831 da Metrohm.

3.7 Análise de Fratura

Após a realização dos ensaios de BTM, as superfícies de fratura foram limpas em acetona no Ultrassom da marca Unique e modelo USC 700 por 10 minutos, analisadas em lupa de baixo aumento (marca Olympus e modelo SZ-CTV) e microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca Shimadzu e modelo SS-550, para se observar os micromecanismos de fratura.

4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização do material

4.1.1 Composição química

Na Tabela 4.1 se encontram a concentração dos elementos químicos no metal, estes são a média de três medidas (queimas).

Tabela 4.1: Composição química do material.

Elemento	Material disponibilizado (duto) (%)	API 5L (X70)
Carbono	0,17	≤0,24
Manganês	1,48	≤1,40
Fósforo	0,018	≤0,025
Enxofre	0,0026	≤0,015
Titânio	0,015	≤0,06
Outros (nióbio+vanádio+titânio)	0,09	≤0,15
Silício	0,21	
Cromo	0,0051	
Molibdeno	<0,005	
Níquel	0,015	
Alumínio	0,024	
Cobalto	<0,01	
Cobre	<0,01	
Nióbio	0,041	
Vanádio	0,034	
Tungstênio	<0,01	
Chumbo	<0,002	
Estanho	<0,001	
Ferro	98	
CE (IIW)*	0,427	<0,43

*CE (IIW) = $C + Mn/6 + (Cr + Mo + V)/5 + (Ni + Cu)/15$

4.1.2 Tenacidade ao impacto

Os resultados apresentados são referentes à média dos três corpos-de-prova, Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Ensaio de impacto Charpy.

Material disponibilizado (duto) (J)	API 5L (X70) exigido em Norma
63,3	≥ 53

4.1.3 Propriedades de tração

Na Tabela 4.3 encontram-se as medidas dos corpos de prova ensaiados e na Tabela 4.4 estão apresentadas as médias (das triplicatas) das propriedades de tração do material.

Tabela 4.3: Dados dos corpos de prova cilíndricos dos ensaios de tração.

CP	L _o (mm)	L _f (mm)	D (mm)	A (mm ²)	Carga de escoamento (N)	Carga Máxima (N)	Alongamento (%)	Tensão de escoamento (MPa)	Limite de Resistência (MPa)
01	25,00	29,98	4,79	18,02	9390,00	11502,22	19,92	521,08	638,29
02	25,00	30,08	4,86	18,55	9659,05	11900,79	20,32	520,68	641,52
03	25,00	30,56	4,80	18,10	9502,55	11777,40	22,24	525,13	650,84
Média							20,83	522,30	643,55

L_o – Comprimento Inicial;

L_f – Comprimento Final;

D – Diâmetro;

A – Área.

Tabela 4.4: Propriedades de tração do material.

Propriedade	Material disponibilizado (duto)	API 5L (X70)
Limite de resistência (MPa)	643,6	565 – 758
Tensão de escoamento (MPa)	522,3	483 – 621
Alongamento á ruptura (%)	20,8	14,9*

* Conforme equação: $e = 1944 * A^{0,2} / U^{0,9}$

Onde,

e – alongamento mínimo (%);

A – Área (mm²) - especificada na norma com base no tipo de corpo de prova de tração utilizado;

U – Limite mínimo de resistência a tração especificado (MPa).

Logo: $e = 1944 * 65^{0,2} / 565^{0,9}$

e = 14,9

4.1.4 Microdureza

Na Tabela 4.5 se encontra o valor da microdureza do material, este valor é a média de onze pontos medidos.

A norma API 5L não especifica dureza para caracterização, porém dos pontos medidos, nenhum foi superior a 327 HV, conforme limitação da norma para “pontos duros”.

Tabela 4.5: Microdureza do material do duto.

Microdureza (HV)	
Material disponibilizado (duto)	API 5L
206	<327

Com base em todos os ensaios realizados, o material do duto foi classificado como API 5L X70.

4.2 Ensaaios de Baixa Taxa de Deformação

As curvas tensão x deformação ao ar e no meio contendo etanol PRCI SFGE encontram-se nas Figuras 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4, sem entalhe e com entalhes “intermediário”, “menos severo” e da norma, respectivamente.

4.2.1 Corpos de prova sem entalhe

Os CPs sem entalhe, Figura 4.1, ensaiados em etanol PRCI SFGE, apresentaram um alongamento em torno de 15%, próximo do alongamento dos CPs ET BTD 001 e 003 (ao ar), que apresentaram 16,3 e 16,5% de alongamento, respectivamente. Embora o modo de fratura (conforme imagens fractográficas no MEV) demonstre a susceptibilidade do material ao meio, a diferença de deformação plástica dentre estes CPs sem entalhe, meio agressivo (etanol PRCI SFGE) e meio inerte (ao ar), não evidenciou isto.

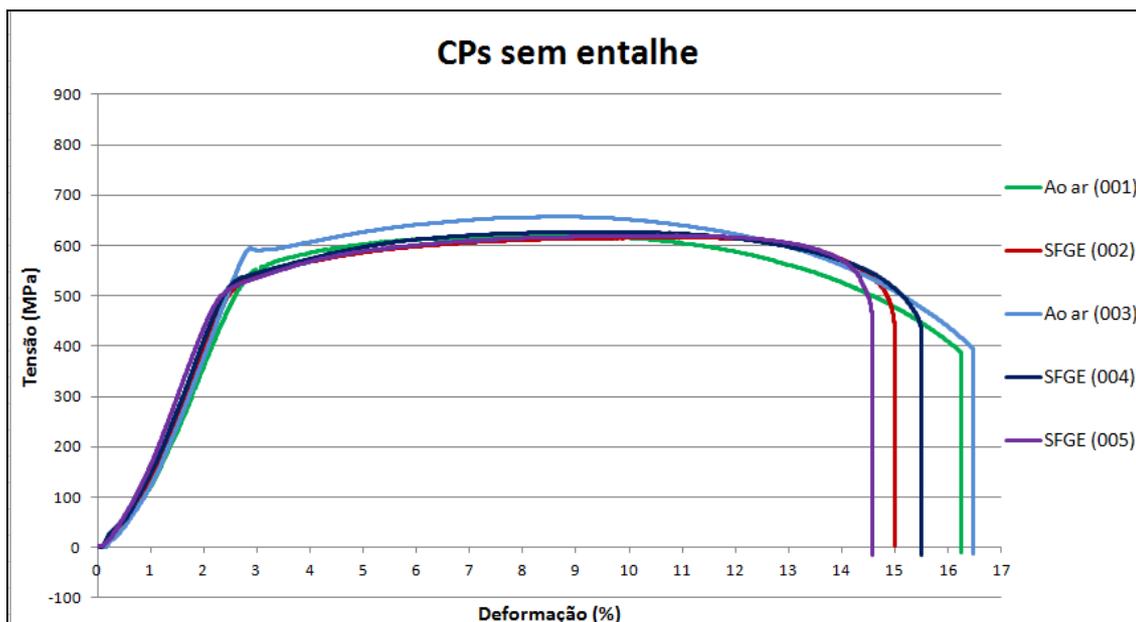


Figura 4.1: Comparação entre os CPs sem entalhe no meio etanol PRCI SFGE e ao ar.

4.2.2 Corpos de prova com entalhe “intermediário”

Conforme a Figura 4.2, os CPs com entalhe “intermediário” (raio de fundo de 0,125mm) apresentaram uma diferença significativa de deformação quando comparados os ensaiados no meio etanol PRCI SFGE (alongamento em torno de 4,2%) e os ao ar (alongamento em torno de 8,1%), evidenciando a susceptibilidade do material ao meio.

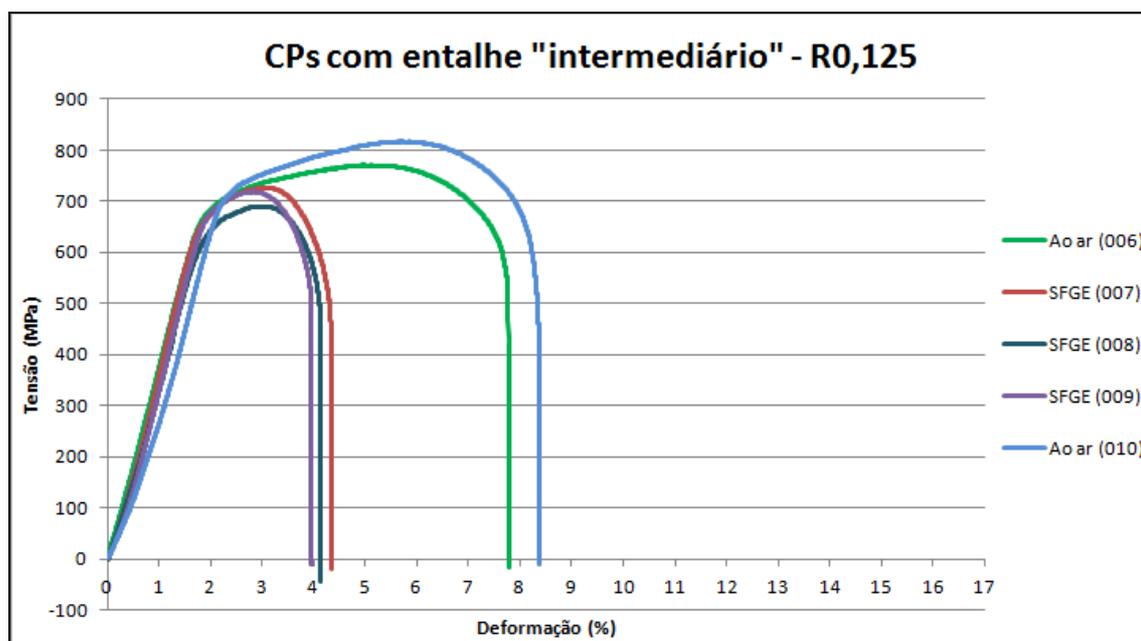


Figura 4.2: Comparação entre os CPs com entalhe “intermediário” no meio etanol PRCI SFGE e ao ar.

4.2.3 Corpos de prova com entalhe “menos severo”

Os ensaios com os CPs com entalhe “menos severo” (raio de fundo de 0,250mm), conforme mostra a Figura 4.3, ensaiados no meio etanol PRCI SFGE, apresentaram alongamento em torno de 3,8% e os CPs ET BTD 011 e 015 (ao ar) apresentaram em torno de 8,5% de alongamento, também evidenciando a susceptibilidade do material ao meio. O modo de fratura (conforme imagens fractográficas no MEV) confirma esta susceptibilidade do material ao meio.

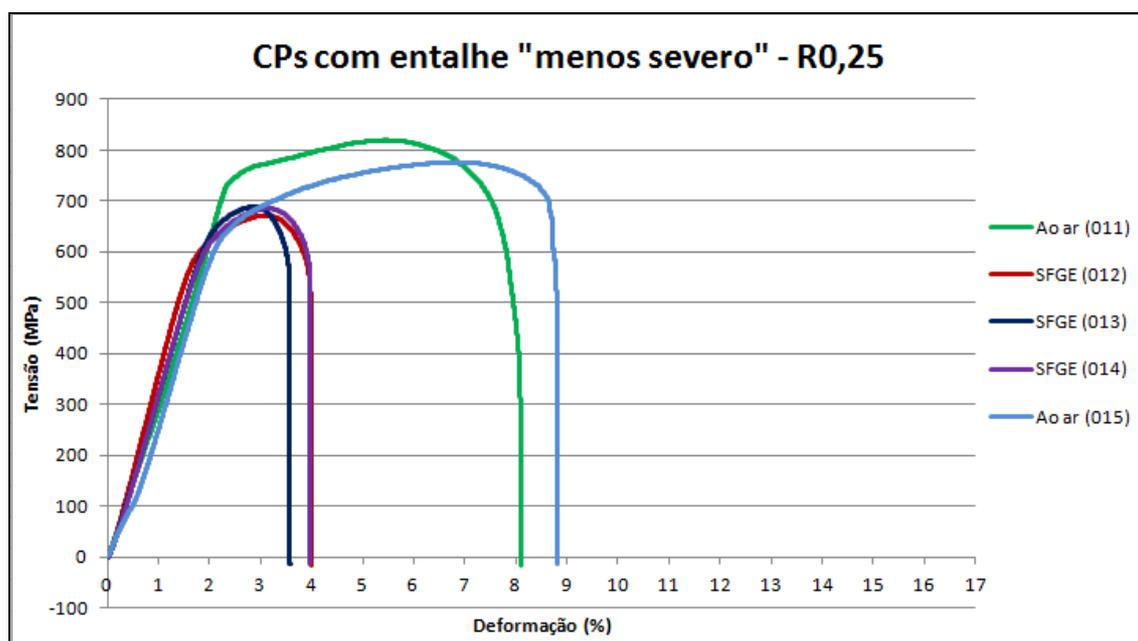


Figura 4.3: Comparação entre os CPs com entalhe “menos severo” no meio etanol PRCI SFGE e ao ar.

4.2.4 Corpos de prova com entalhe da norma NACE TM 0111

Conforme a Figura 4.4, CPs com entalhe da norma (raio de fundo de 0,075mm), observa-se alongamento de aproximadamente 3,7% no meio etanol PRCI SFGE e de 7,5% ao ar, evidenciando também SCC no material neste meio.

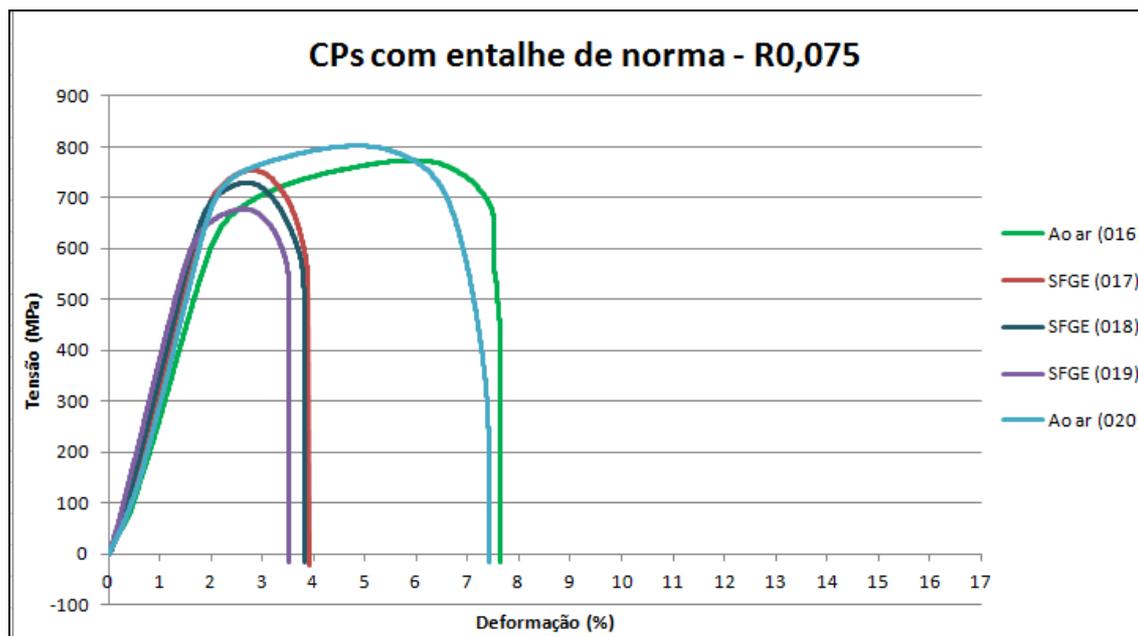


Figura 4.4: Comparação entre os CPs com entalhe da norma no meio etanol PRCI SFGE e ao ar.

Estes ensaios confirmam os resultados apresentados por GOODMAN e SINGH 2011, LANDIM et al. 2011b e TORKKELI et al. 2011 que afirmam que o meio etanol causa SCC em aço para tubulações. TORKKELI et al. 2011 ainda comenta que corpos de prova N-SSRT neste meio agressivo rompe rapidamente depois que atinge a região plástica, também visualizado nos ensaios aqui realizados.

Este trabalho aqui apresentado confirma ainda os resultados apresentados por LANDIM et al. 2011a, que afirma que corpos de prova sem entalhe de aço API X80 no meio etanol SFGE apresentam pequena perda de ductilidade, sendo necessário o uso do MEV para confirmar SCC no material, diferentemente dos CPs entalhados, os quais evidenciam SCC já na perda da ductilidade do material no meio. O autor justifica o resultado pelos CPs sem entalhe não apresentarem uma região preferencial para o surgimento e propagação da trinca. Pode-se dizer também que além de uma região preferencial, esta área entalhada ainda contribuiu para nucleação/propagação da trinca devido a exposição de uma maior área do material ao meio agressivo, conforme TORKKELI et al. 2011 e GOODMAN e SINGH, 2011, inclusões podem catalizar a oxidação, pois estas sofrem dissolução na superfície facilitando a nucleação ou mesmo a propagação da trinca.

4.2.5 Comparação entre os três tipos de entalhes (curvas tensão x deformação)

Quando comparadas as curvas tensão x deformação dos CPs com entalhes (“intermediário”, “menos severo” e da norma), observa-se que estas ficaram bem semelhantes, não apresentando uma diferença significativa entre as tensões máximas e alongamentos obtidos no mesmo tipo de meio. Nos CPs ensaiados ao ar, a tensão máxima ficou em torno de 790 MPa e o alongamento em torno de 8%, enquanto que nos CPs ensaiados no meio etanol PRCI SFGE, ficaram em torno de 700 MPa e 4% de alongamento, para os três tipos de entalhes ensaiados.

4.2.6 Corpos de prova sem entalhe x corpos de prova com entalhes

Quando comparados os resultados dos CPs sem entalhe com os CPs com entalhes (“intermediário”, “menos severo” e da norma), observa-se uma queda significativa do alongamento (em torno de 50% ao ar e de 73% no meio etanol PRCI SFGE) e um leve aumento na tensão (em torno de 22% ao ar e 13% no meio etanol PRCI SFGE). Conforme STROHAECKER 2012, a região entalhada restringe a deformação plástica devido a uma nova componente de tensão que surge junto ao entalhe, incentivando um estado triaxial de tensões e diminuindo, desta forma, o alongamento (deformação) e aumentando a resistência em materiais com boa ductilidade.

4.3 Fractografias

Após a fratura dos corpos de prova nos ensaios de baixa taxa de deformação, as superfícies de fratura foram analisadas na lupa e no microscópio eletrônico de varredura (MEV).

4.3.1 Fractografias na lupa

4.3.1.1 Sem entalhe

Nas Figuras 4.6, 4.8 e 4.9 observam-se os CPs sem entalhe ensaiados no meio etanol PRCI SFGE. Nestes CPs evidenciam-se várias trincas laterais próximas à superfície principal de fratura com uma redução de área pouco acentuada. Já nas Figuras 4.5 e 4.7, observam-se os CPs sem entalhe ensaiados ao ar, estes apresentam uma fratura dúctil característica, com redução significativa de área (como pode ser observado também nas Figuras 4.25 e 4.28).



Figura 4.5: CP ET BTD 001 – Ao ar



Figura 4.6: CP ET BTD 002 - SFGE



Figura 4.7: CP ET BTD 003 – Ao ar



Figura 4.8: CP ET BTD 004 – SFGE



Figura 4.9: CP ET BTD 005 – SFGE

4.3.1.2 Entalhe “intermediário”

As Figuras 4.10 a 4.14 apresentam as fraturas dos CPs com entalhe “intermediário”, sendo que as Figuras 4.11, 4.12 e 4.13 correspondem aos CPs ensaiados no meio etanol PRCI SFGE, e as Figuras 4.10 e 4.14 aos CPs ensaiados ao ar.

Apesar das restrições plásticas impostas pelo entalhe, fica evidente uma maior deformação plástica (maior redução de seção) nos CPs ensaiados ao ar quando comparados aqueles ensaiados no meio contendo etanol PRCI SFGE, para os três tipos de entalhes ensaiados.



Figura 4.10: CP ET BTD 006 – Ao ar



Figura 4.11: CP ET BTD 007 – SFGE



Figura 4.12: CP ET BTD 008 – SFGE



Figura 4.13: CP ET BTD 009 – SFGE



Figura 4.14: CP ET BTD 010 – Ao ar

4.3.1.3 Entalhe “menos severo”

Nas Figuras 4.15 e 4.19, observam-se os CPs com entalhe “menos severo” ensaiados ao ar e nas Figuras 4.16, 4.17 e 4.18 os ensaiados no meio etanol PRCI SFGE.



Figura 4.15: CP ET BTD 011 – Ao ar



Figura 4.16: CP ET BTD 012 – SFGE



Figura 4.17: CP ET BTD 013 – SFGE



Figura 4.18: CP ET BTD 014 – SFGE



Figura 4.19: CP ET BTD 015 – Ao ar

4.3.1.4 Entalhe da norma

As Figuras 4.20 a 4.24 apresentam as fraturas dos CPs com entalhe da norma. As Figuras 4.20 e 4.24 correspondem aos CPs ensaiados ao ar e as Figuras 4.21, 4.21 e 4.23 no meio etanol PRCI SFGE.



Figura 4.20: CP ET BTD 016 – Ao ar

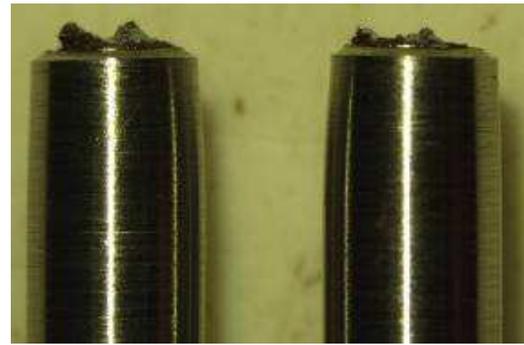


Figura 4.21: CP ET BTD 017 – SFGE

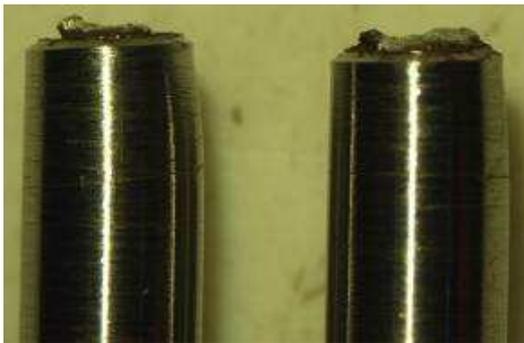


Figura 4.22: CP ET BTD 018 – SFGE

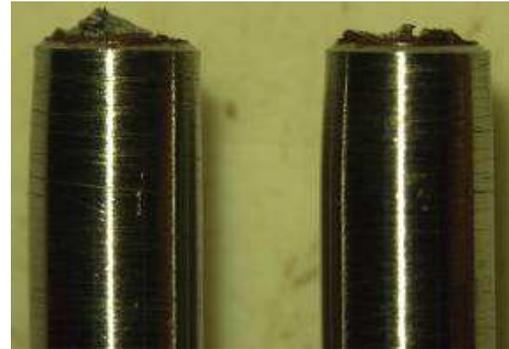


Figura 4.23: CP ET BTD 019 – SFGE



Figura 4.24: CP ET BTD 020 – Ao ar

4.3.2 Fractografias no MEV

4.3.2.1 Sem entalhe

As Figuras 4.25 a 4.27 mostram a superfície de fratura do CP ET BTD 001 (sem entalhe), ensaiado ao ar, com diferentes aumentos. Estas revelam um micromecanismo de fratura predominantemente por coalescimento de microcavidades (*dimples*), além de uma redução de área significativa, caracterizando uma fratura dúctil. Observou-se um comportamento semelhante no CP ET BTD 003 (sem entalhe), também ensaiado ao ar (ver Figuras 4.28 a 4.30).

Há uma mudança significativa no micromecanismo de fratura quando comparados os CPs ensaiados ao ar (sem entalhe) aos fraturados no meio etanol PRCI SFGE. De fato,

observa-se um comportamento mais frágil, com um micromecanismo dominado por quase-clivagem, contendo ainda algumas facetas intergranulares, conforme mostram as Figuras 4.31 a 4.39.

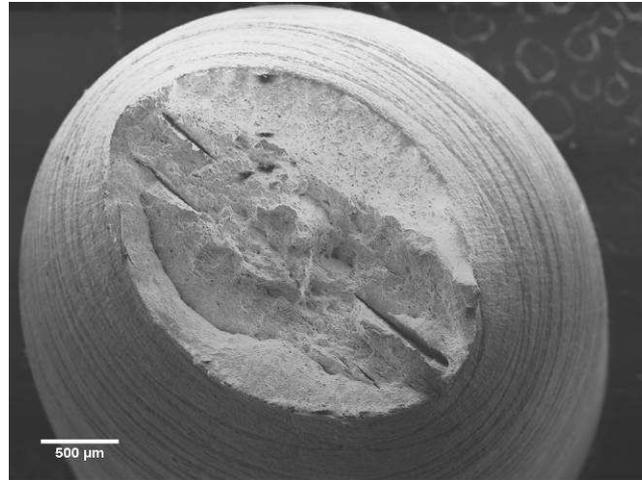


Figura 4.25: Superfície de fratura (25X) do CP ET BTD 001 (sem entalhe) ensaiado ao ar. Observa-se uma redução de área significativa (deformação plástica).

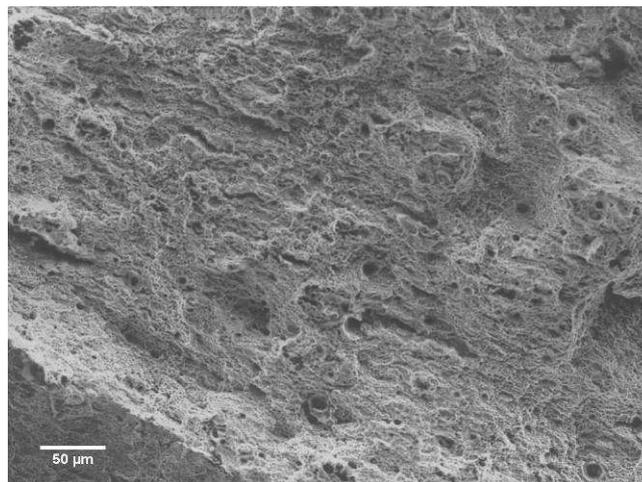


Figura 4.26: Superfície de fratura (200X) do CP ET BTD 001 (sem entalhe) ensaiado ao ar.

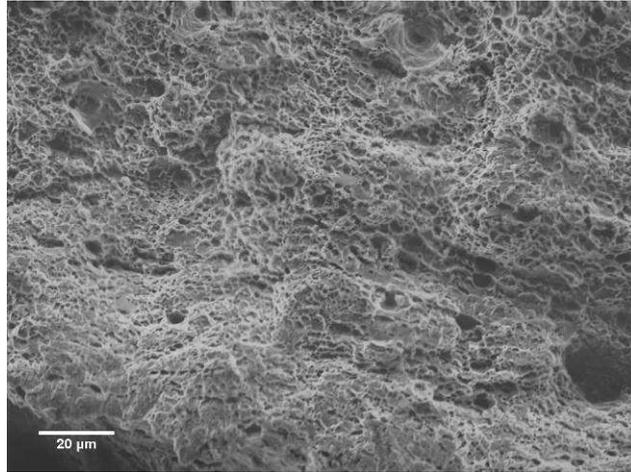


Figura 4.27: Superfície de fratura (600X) do CP ET BTD 001 (sem entalhe) ensaiado ao ar. Observa-se a presença predominantemente de *dimples*, caracterizando uma fratura de comportamento dúctil.

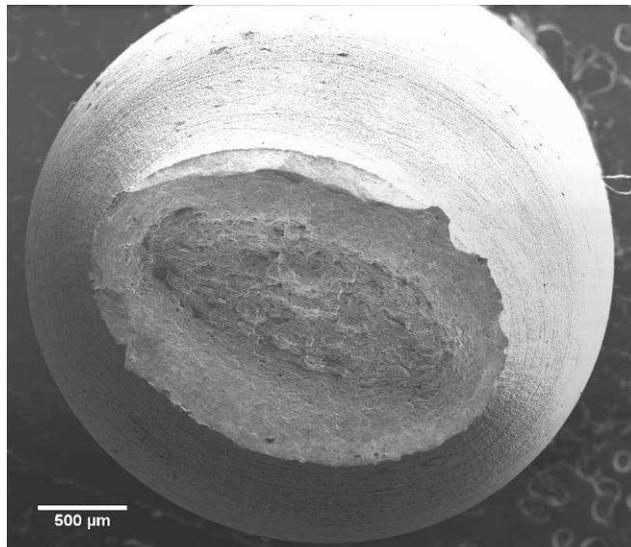


Figura 4.28: Superfície de fratura (25X) do CP ET BTD 003 (sem entalhe) ensaiado ao ar. Observa-se uma redução de área significativa (deformação plástica).

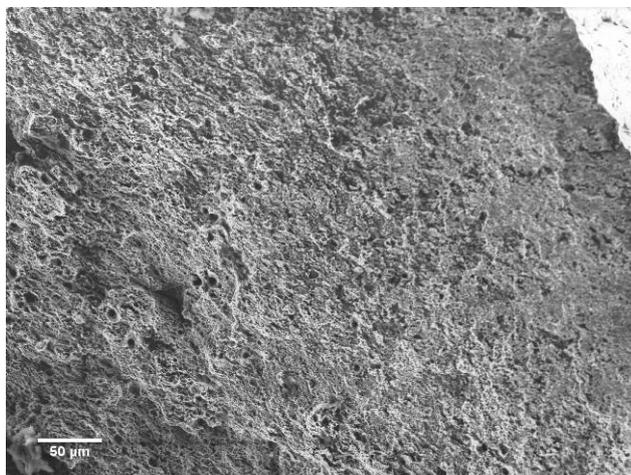


Figura 4.29: Superfície de fratura (200X) do CP ET BTD 003 (sem entalhe) ensaiado ao ar.

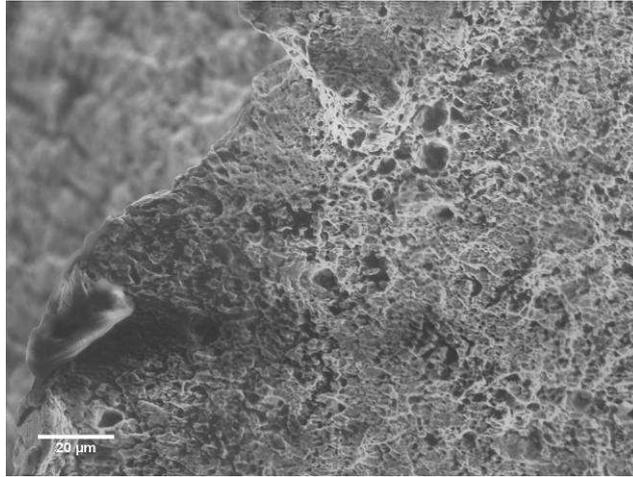


Figura 4.30: Superfície de fratura (600X) do CP ET BTD 003 (sem entalhe) ensaiado ao ar. Observa-se a presença predominante de *dimples*, caracterizando uma fratura de comportamento dúctil.

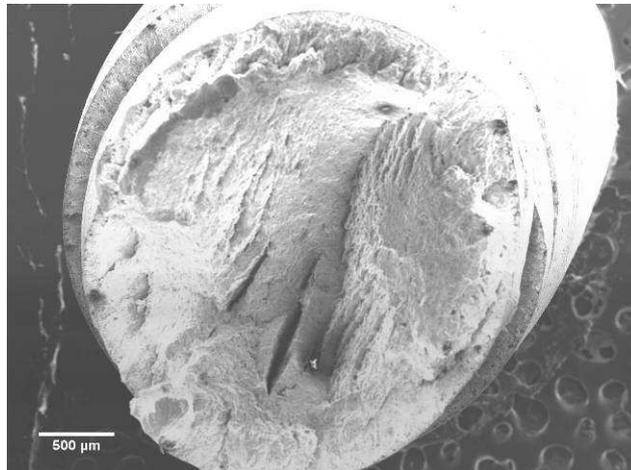


Figura 4.31: Superfície de fratura (25X) do CP ET BTD 002 (sem entalhe) ensaiado no meio etanol PRCI SFGE. Observam-se várias trincas na lateral do CP.

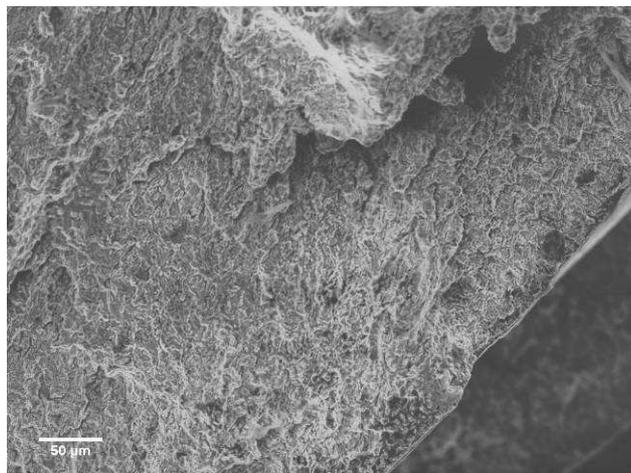


Figura 4.32: Superfície de fratura (200X) do CP ET BTD 002 (sem entalhe) ensaiado no meio etanol PRCI SFGE.

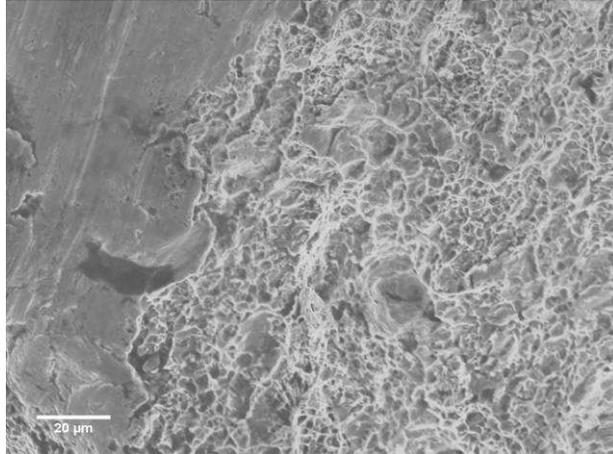


Figura 4.33: Superfície de fratura (600X) do CP ET BTD 002 (sem entalhe) ensaiado no meio etanol PRCI SFGE. Fratura por quase-clivagem. Observa-se a presença de facetas intergranulares seguida de dimples rasos.

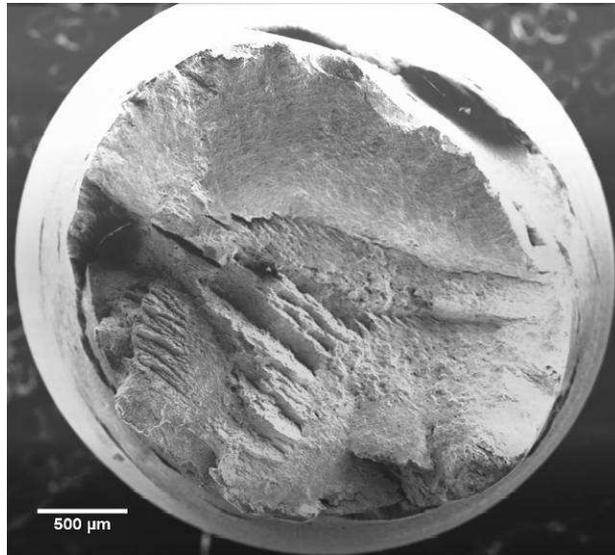


Figura 4.34: Superfície de fratura (25X) do CP ET BTD 004 (sem entalhe) ensaiado no meio etanol PRCI SFGE.

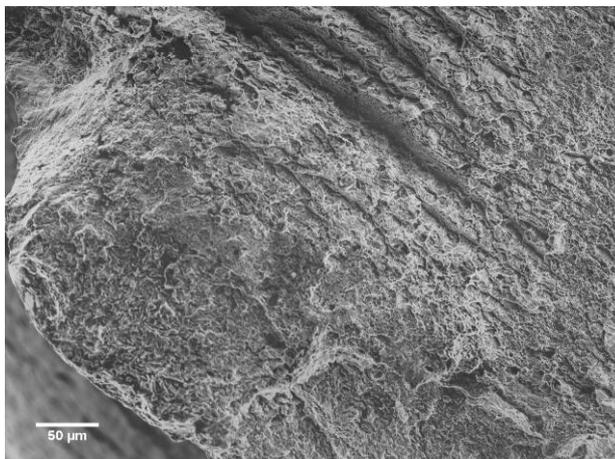


Figura 4.35: Superfície de fratura (200X) do CP ET BTD 004 (sem entalhe) ensaiado no meio etanol PRCI SFGE. Observa-se a presença de trincas secundárias e algumas facetas intergranulares.

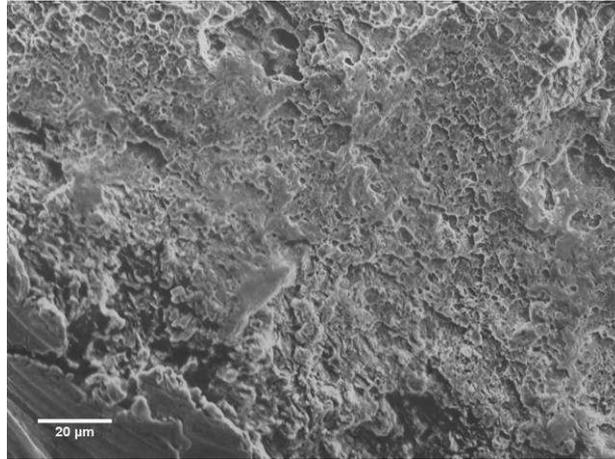


Figura 4.36: Superfície de fratura (600X) do CP ET BTD 004 (sem entalhe) ensaiado no etanol PRCI SFGE. Fratura por quase-clivagem. Observa-se a presença de algumas facetas intergranulares.

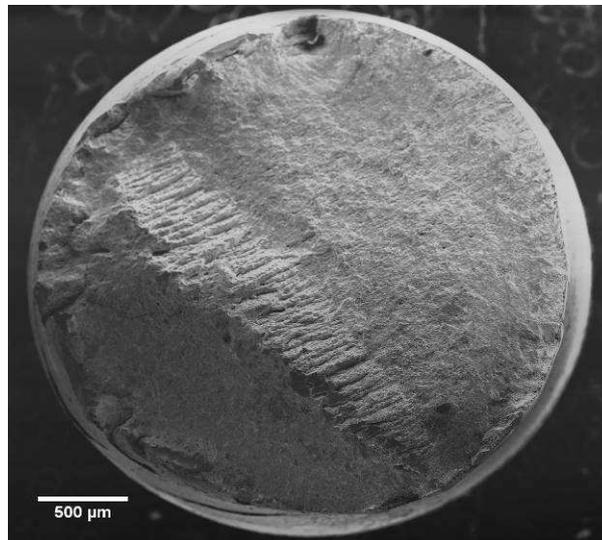


Figura 4.37: Superfície de fratura (25X) do CP ET BTD 005 (sem entalhe) ensaiado no meio etanol PRCI SFGE.

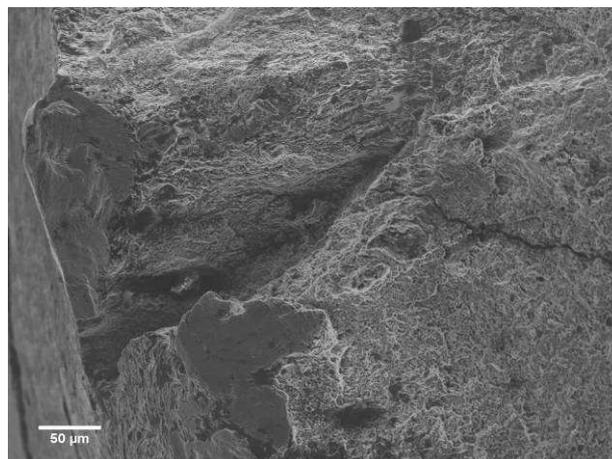


Figura 4.38: Superfície de fratura (200X) do CP ET BTD 005 (sem entalhe) ensaiado no meio etanol PRCI SFGE. Observa-se a presença de trincas laterais, trincas secundárias na superfície da fratura e algumas facetas intergranulares.

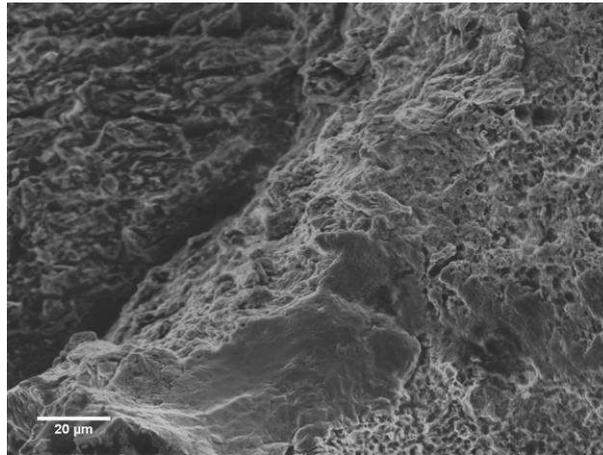


Figura 4.39: Superfície de fratura (600X) do CP ET BTD 005 (sem entalhe) ensaiado no meio etanol PRCI SFGE. Fratura por quase-clivagem com presença de algumas facetas intergranulares.

4.3.2.2 Entalhe “intermediário”

Os corpos de prova com entalhe “intermediário” fraturados no meio etanol PRCI SFGE também apresentaram micromecanismo predominante por quase-clivagem com algumas facetas intergranulares na região mais próxima ao entalhe, conforme mostram as Figuras 4.46 a 4.54. Observa-se, ainda, nas Figuras 4.46, 4.49 e 4.52 (com aumento de 25X) fraturas muito semelhantes, com aspecto predominantemente frágil onde se visualiza facetas intergranulares mesmo próximo ao centro da fratura, fratura esta bem diferenciada das encontradas nas Figuras 4.40 e 4.43 (ao ar), onde se visualiza um aspecto de fratura mais dúctil, evidenciado pela deformação do material mesmo próximo ao entalhe seguindo para o centro do corpo de prova.

As Figuras 4.40 a 4.45 mostram as fraturas dos CPs ET BTD 006 e 010 ensaiados ao ar, as quais apresentaram *dimples* mesmo na região próxima ao entalhe, caracterizando uma fratura dúctil.

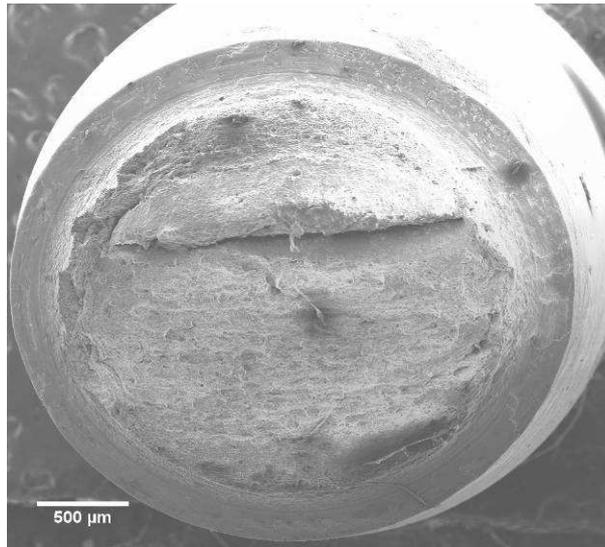


Figura 4.40: Superfície de fratura (25X) do CP ET BTD 006 (com entalhe “intermediário”) ensaiado ao ar.

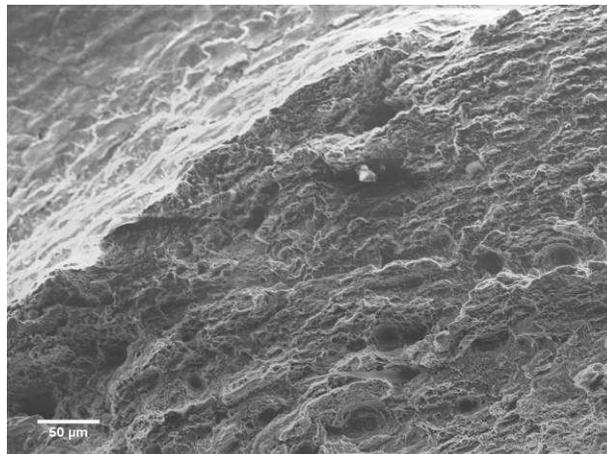


Figura 4.41: Superfície de fratura (200X) do CP ET BTD 006 (com entalhe “intermediário”) ensaiado ao ar.

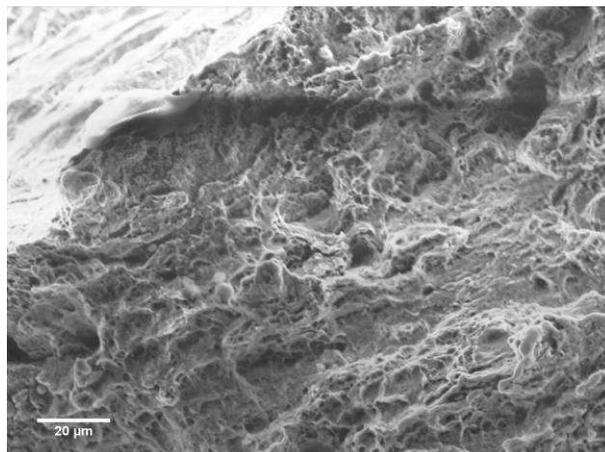


Figura 4.42: Superfície de fratura (600X) do CP ET BTD 006 (com entalhe “intermediário”) ensaiado ao ar. Fratura predominantemente dúctil, se observa a presença de microcavidades (*dimples*), mesmo próximo ao entalhe.

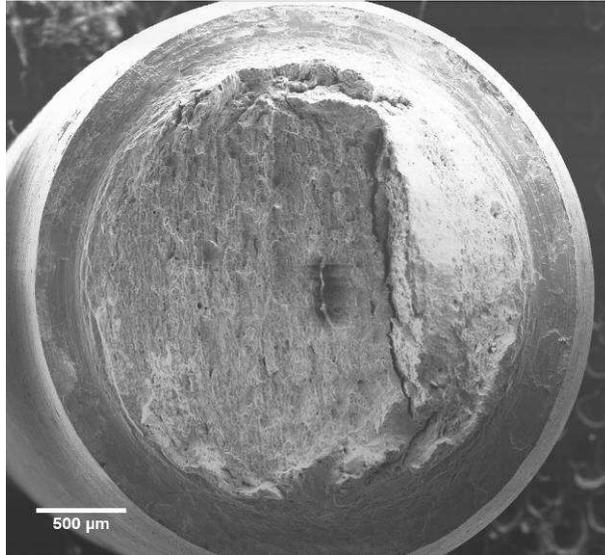


Figura 4.43: Superfície de fratura (25X) do CP ET BTD 010 (com entalhe “intermediário”) ensaiado ao ar.

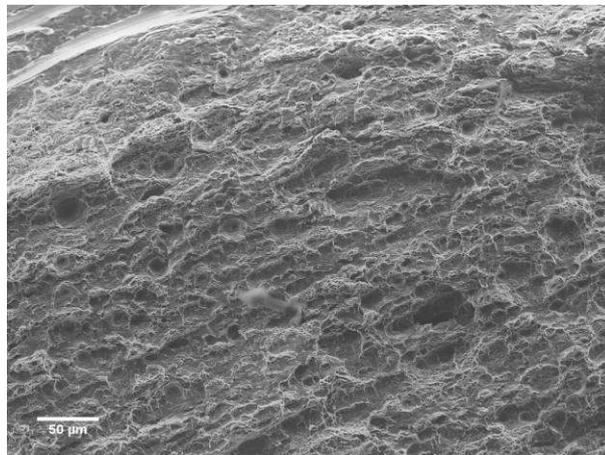


Figura 4.44: Superfície de fratura (200X) do CP ET BTD 010 (com entalhe “intermediário”) ensaiado ao ar.

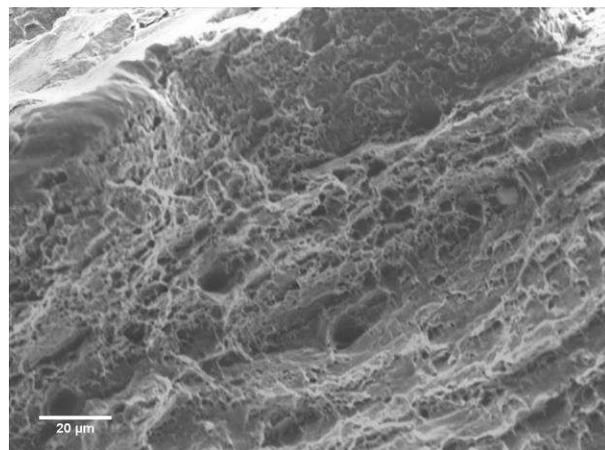


Figura 4.45: Superfície de fratura (600X) do CP ET BTD 010 (com entalhe) ensaiado ao ar. Observa-se a presença predominante de *dimples* mesmo próximo ao entalhe, caracterizando uma fratura dúctil.



Figura 4.46: Superfície de fratura (25X) do CP ET BTD 007 (com entalhe “intermediário”) ensaiado no meio etanol PRCI SFGE. Observam-se trincas secundárias na fratura.

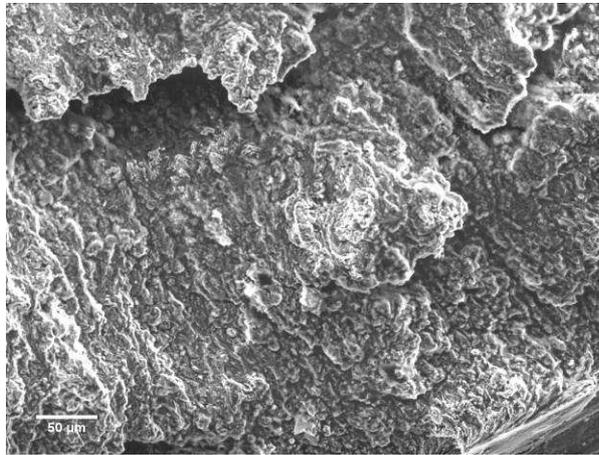


Figura 4.47: Superfície de fratura (200X) do CP ET BTD 007 (com entalhe “intermediário”) ensaiado no meio etanol PRCI SFGE. Não se observa a existência de microcavidades (*dimples*) próximo ao entalhe.

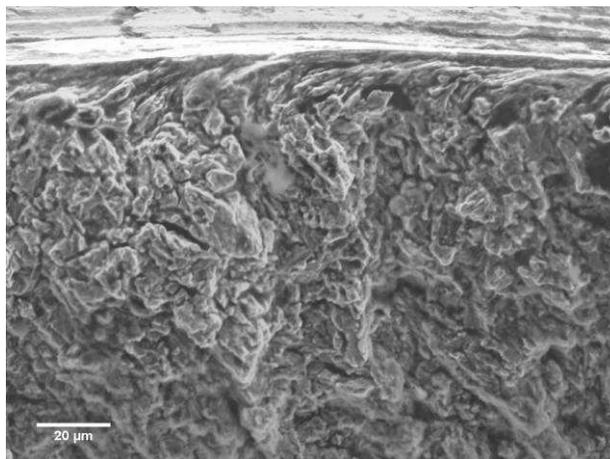


Figura 4.48: Superfície de fratura (600X) do CP ET BTD 007 (com entalhe “intermediário”) ensaiado no meio etanol PRCI SFGE. Fratura por quase-clivagem próximo ao entalhe. Presença de algumas facetas intergranulares.

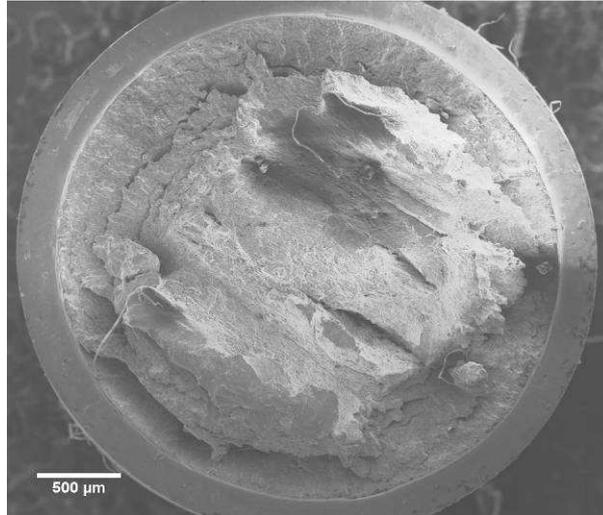


Figura 4.49: Superfície de fratura (25X) do CP ET BTB 008 (com entalhe “intermediário”) ensaiado no meio etanol PRCI SFGE. Observa-se a presença de trincas secundárias.

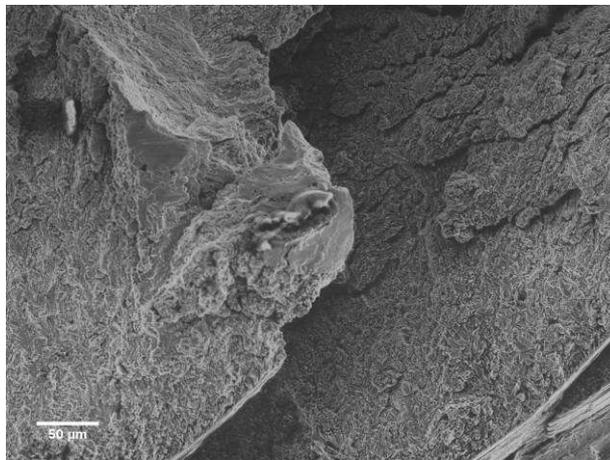


Figura 4.50: Superfície de fratura (200X) do CP ET BTB 008 (com entalhe “intermediário”) ensaiado no meio etanol PRCI SFGE. Fratura por quase-clivagem próximo ao entalhe. Presença de trincas secundárias e de algumas facetas intergranulares.

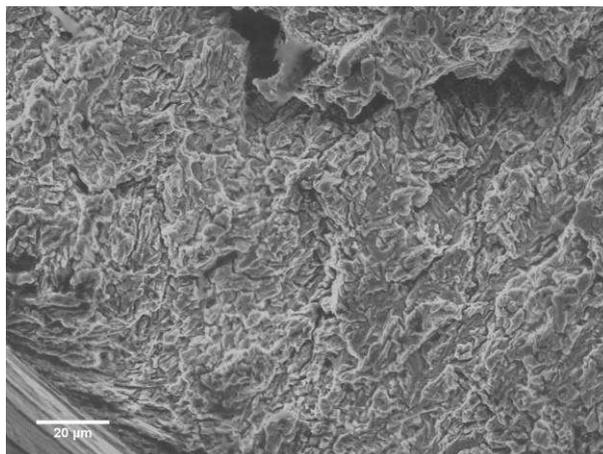


Figura 4.51: Superfície de fratura (600X) do CP ET BTB 008 (com entalhe “intermediário”) ensaiado no meio etanol PRCI SFGE. Fratura por quase-clivagem com algumas facetas intergranulares.



Figura 4.52: Superfície de fratura (25X) do CP ET BTD 009 (com entalhe “intermediário”) ensaiado no meio etanol PRCI SFGE. Presença de trincas secundárias e fratura com característica mais frágil mesmo na região central do corpo de prova.

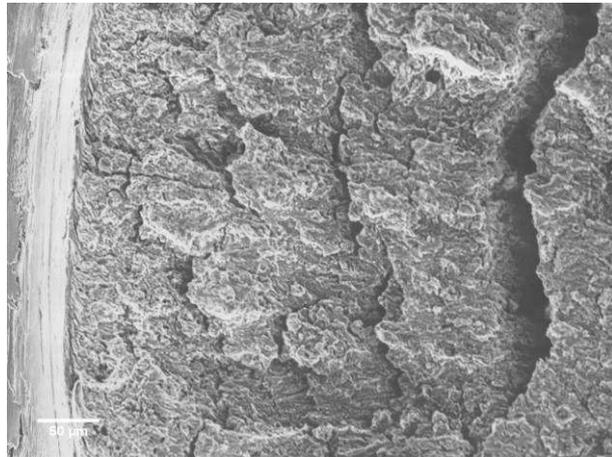


Figura 4.53: Superfície de fratura (200X) do CP ET BTD 009 (com entalhe “intermediário”) ensaiado no meio etanol PRCI SFGE. Presença de trincas secundárias.

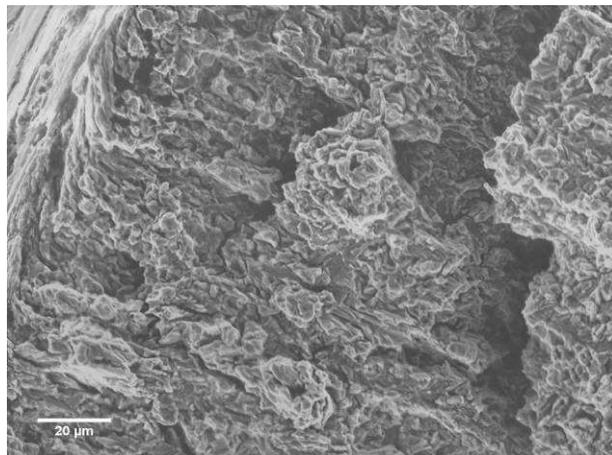


Figura 4.54: Superfície de fratura (600X) do CP ET BTD 009 (com entalhe “intermediário”) ensaiado no meio etanol PRCI SFGE. Fratura por quase-clivagem.

4.3.2.3 Entalhe “menos severo”

Observa-se nas superfícies de fratura dos CPs ET BTD 011 (Figuras 4.55 a 4.57) e 015 (Figuras 4.58 a 4.60), ensaiados ao ar, deformação plástica do material mesmo na região próxima ao entalhe com coalescimento de microcavidades (*dimples*), caracterizando uma fratura dúctil.

Os corpos de prova fraturados no meio etanol PRCI SFGE apresentaram micromecanismo de fratura predominante de quase-clivagem com algumas facetas intergranulares na região mais próxima ao entalhe, conforme mostram as Figuras 4.61 a 4.69 (CPs ET BTD 012, 013 e 014).

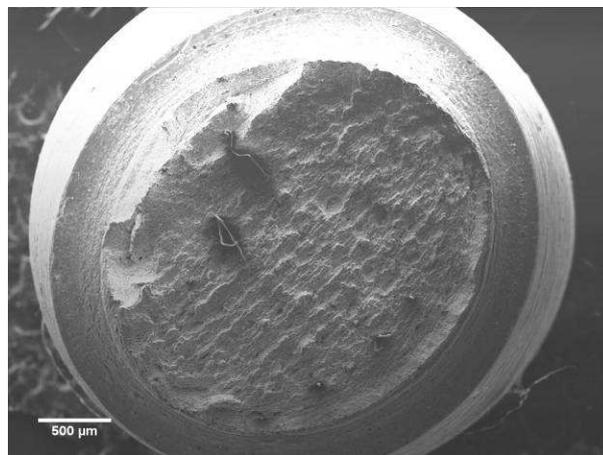


Figura 4.55: Superfície de fratura (25X) do CP ET BTD 011 (entalhe “menos severo”) ensaiado ao ar.

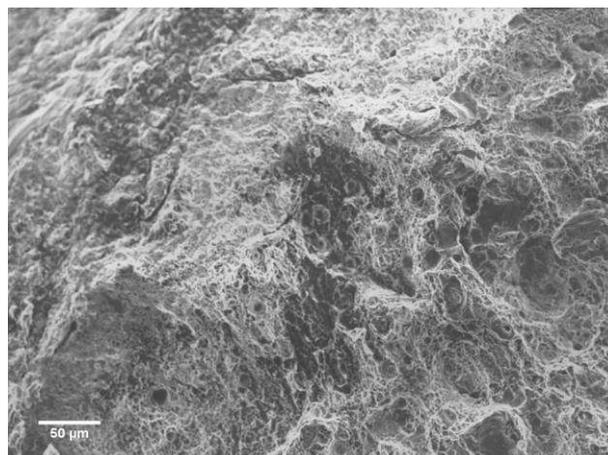


Figura 4.56: Superfície de fratura (200X) do CP ET BTD 011 (entalhe “menos severo”) ensaiado ao ar. Observa-se junto ao entalhe a presença predominante de *dimples*.

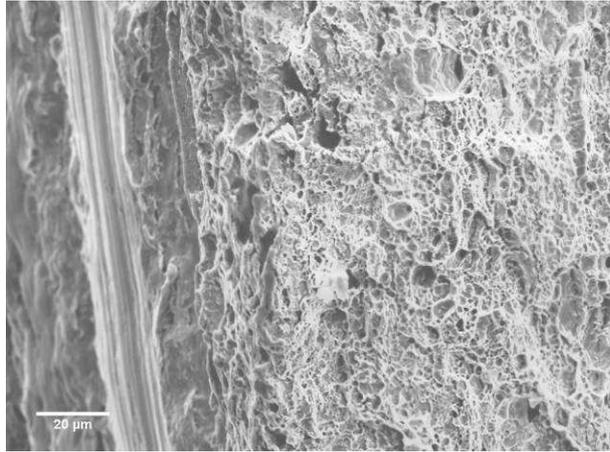


Figura 4.57: Superfície de fratura (600X) do CP ET BTD 011 (entalhe “menos severo”) ensaiado ao ar. Fratura predominantemente dúctil.

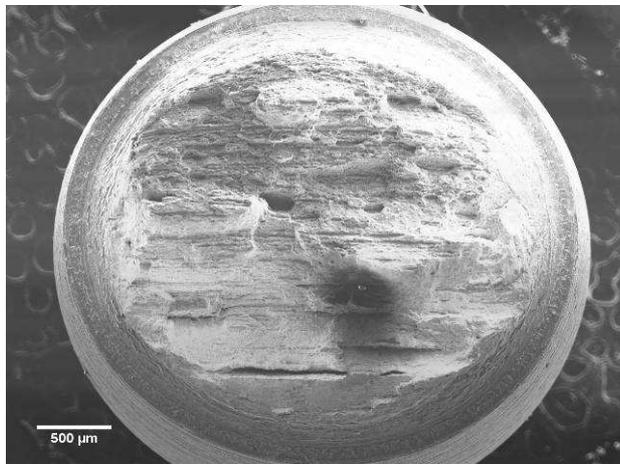


Figura 4.58: Superfície de fratura (25X) do CP ET BTD 015 (entalhe “menos severo”) ensaiado ao ar.

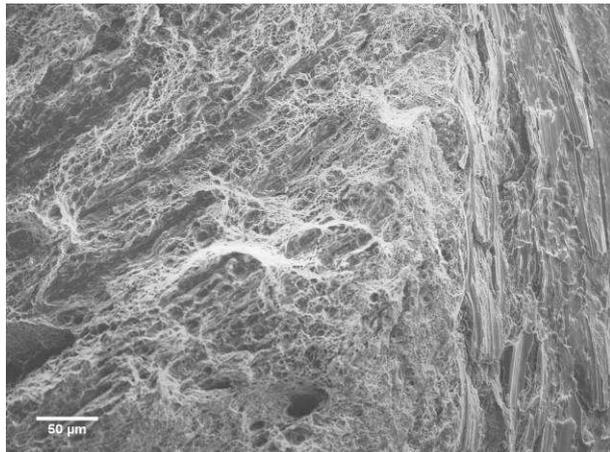


Figura 4.59: Superfície de fratura (200X) do CP ET BTD 015 (entalhe “menos severo”) ensaiado ao ar. Fratura dúctil.

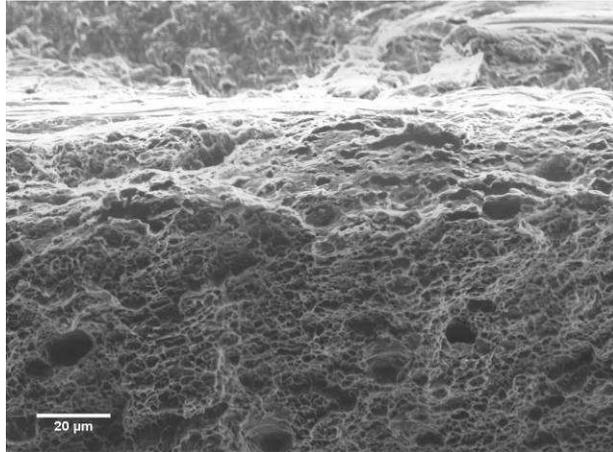


Figura 4.60: Superfície de fratura (600X) do CP ET BTD 015 (entalhe “menos severo”) ensaiado ao ar. Observa-se a presença predominante de *dimples* mesmo próximo ao entalhe, caracterizando uma fratura dúctil.

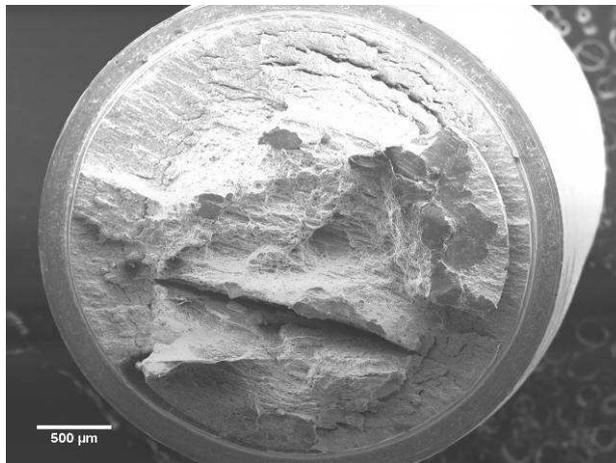


Figura 4.61: Superfície de fratura (25X) do CP ET BTD 012 (entalhe “menos severo”) ensaiado no meio etanol PRCI SFGE. Observa-se a presença de trincas secundárias.

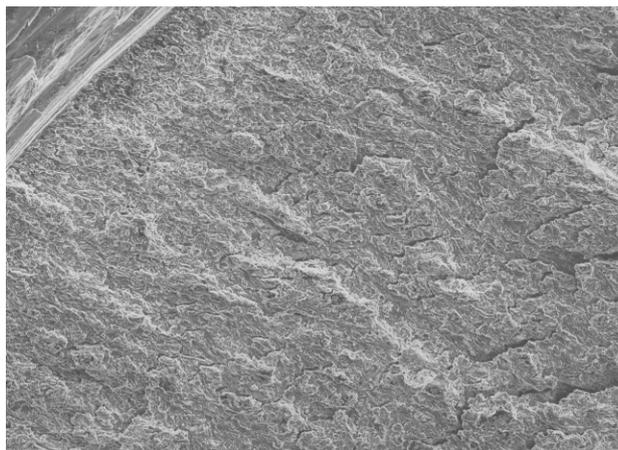


Figura 4.62: Superfície de fratura (200X) do CP ET BTD 012 (entalhe “menos severo”) ensaiado no meio etanol PRCI SFGE. Micromecanismo de fratura de quase-clivagem com trincas secundárias.

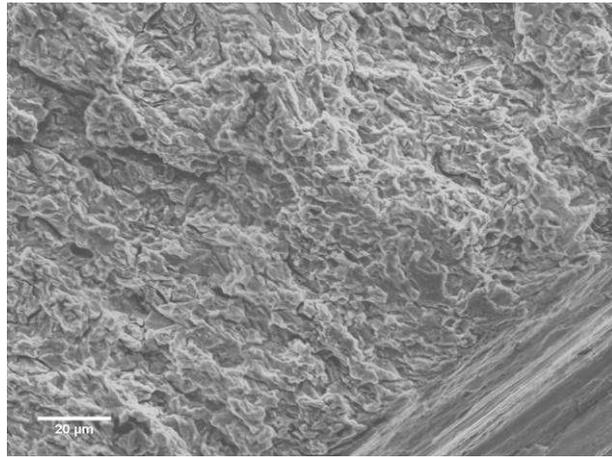


Figura 4.63: Superfície de fratura (600X) do CP ET BTD 012 (entalhe “menos severo”) ensaiado no meio etanol PRCI SFGE. Fratura por quase-clivagem próximo ao entalhe. Presença de algumas facetas intergranulares.

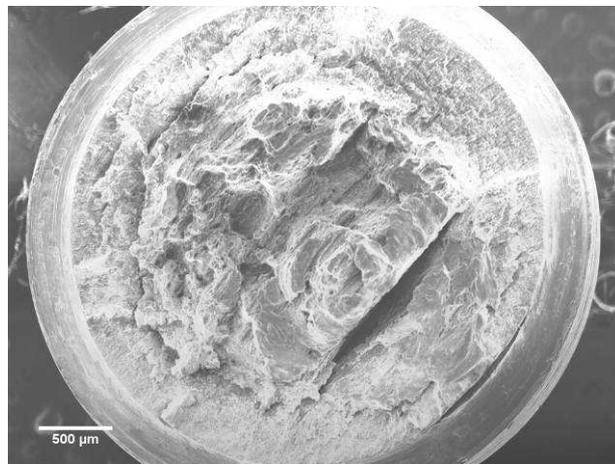


Figura 4.64: Superfície de fratura (25X) do CP ET BTD 013 (entalhe “menos severo”) ensaiado no meio etanol PRCI SFGE. Observam-se trincas secundárias na fratura.

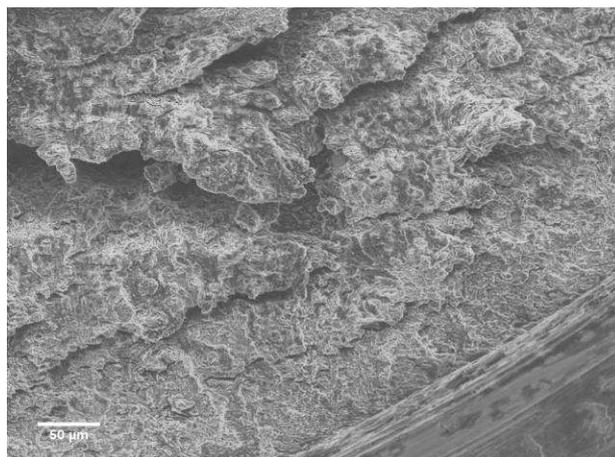


Figura 4.65: Superfície de fratura (200X) do CP ET BTD 013 (entalhe “menos severo”) ensaiado no meio etanol PRCI SFGE.

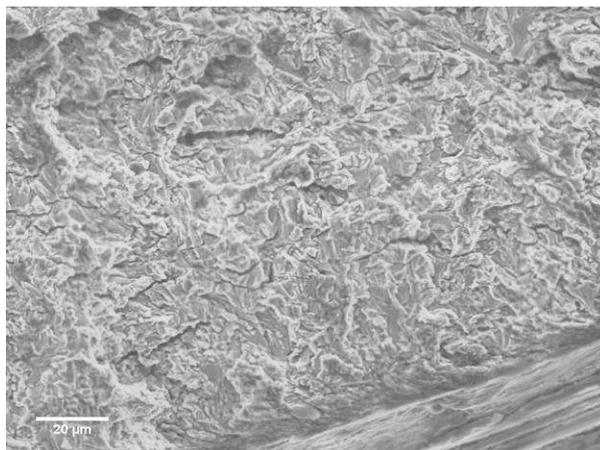


Figura 4.66: Superfície de fratura (600X) do CP ET BTD 013 (entalhe “menos severo”) ensaiado no meio etanol PRCI SFGE. Fratura por quase-clivagem próximo ao entalhe. Presença de trincas secundárias e de algumas facetas intergranulares.

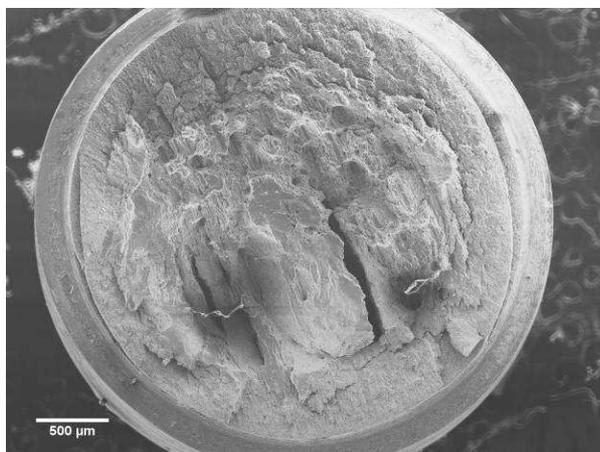


Figura 4.67: Superfície de fratura (25X) do CP ET BTD 014 (entalhe “menos severo”) ensaiado no meio etanol PRCI SFGE. Presença de trincas secundárias e fratura com característica mais frágil mesmo na região central do corpo de prova.

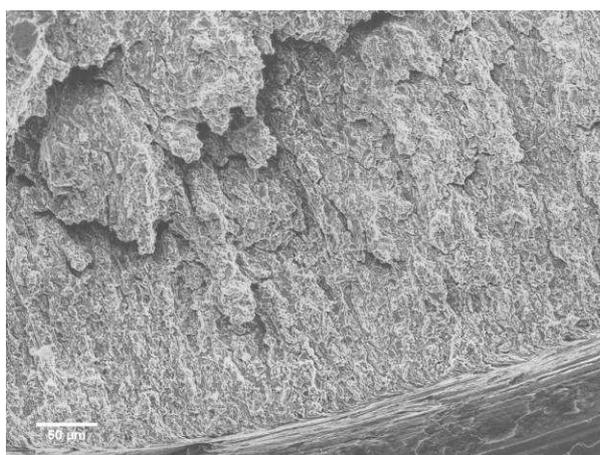


Figura 4.68: Superfície de fratura (200X) do CP ET BTD 014 (entalhe “menos severo”) ensaiado no meio etanol PRCI SFGE. Presença de trincas secundárias e algumas facetas intergranulares.

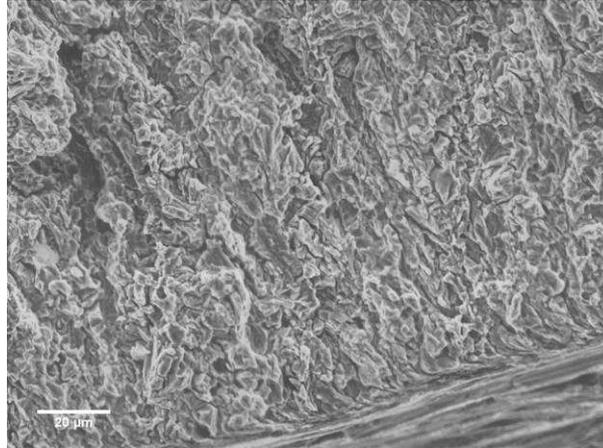


Figura 4.69: Superfície de fratura (600X) do CP ET BTD 014 (entalhe “menos severo”) ensaiado no meio etanol PRCI SFGE. Fratura por quase-clivagem.

4.3.2.4 Entalhe da norma

As Figuras 4.70 a 4.72 mostram as superfícies de fratura do CP ET BTD 016 e as Figuras 4.73 a 4.75 do CP ET BTD 020, ensaiados ao ar. Estas revelam um micromecanismo de fratura predominantemente por coalescimento de microcavidades (*dimples*) mesmo próximo ao entalhe, caracterizando uma fratura dúctil.

Nas Figuras 4.76 a 4.84 observam-se os corpos de prova fraturados no meio etanol PRCI SFGE. Estes, assim como os outros ensaiados no meio, apresentaram um micromecanismo de fratura predominante de quase-clivagem com algumas facetas intergranulares na região mais próxima ao entalhe.

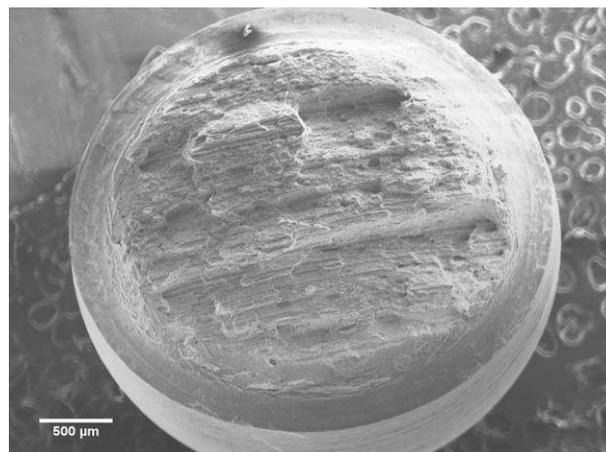


Figura 4.70: Superfície de fratura (25X) do CP ET BTD 016 (entalhe da norma) ensaiado ao ar.

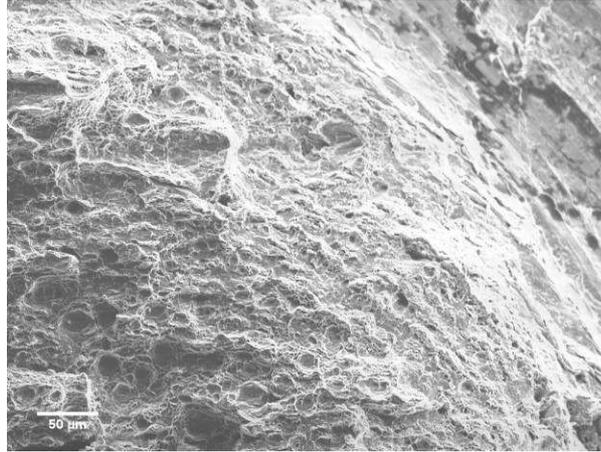


Figura 4.71: Superfície de fratura (200X) do CP ET BTD 016 (entalhe da norma) ensaiado ao ar. Observa-se a presença predominante de *dimples* mesmo próximo ao entalhe, caracterizando uma fratura dúctil.

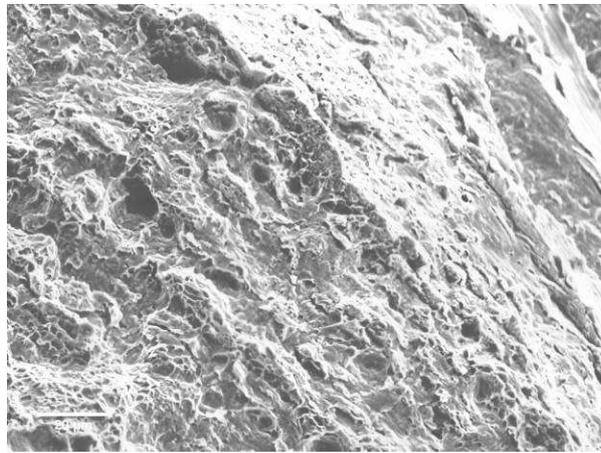


Figura 4.72: Superfície de fratura (600X) do CP ET BTD 016 (entalhe da norma) ensaiado ao ar.

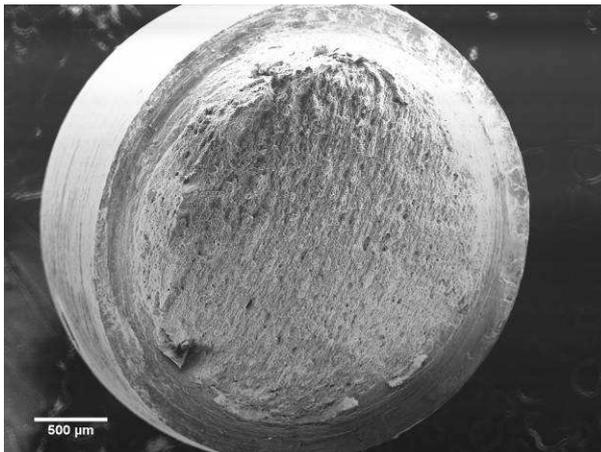


Figura 4.73: Superfície de fratura (25X) do CP ET BTD 020 (entalhe da norma) ensaiado ao ar.

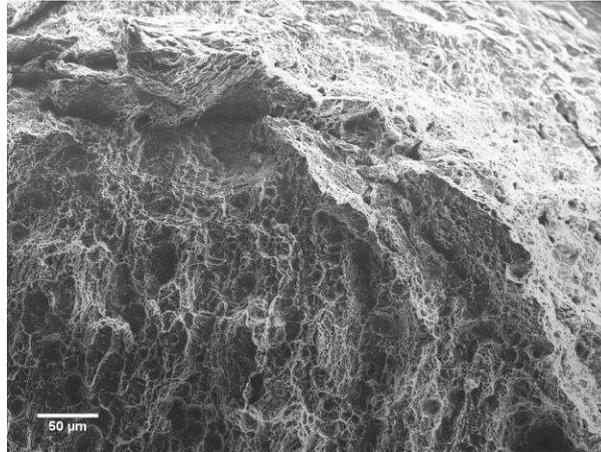


Figura 4.74: Superfície de fratura (200X) do CP ET BTD 020 (entalhe da norma) ensaiado ao ar. Observa-se a presença predominante de *dimples* mesmo próximo ao entalhe, caracterizando uma fratura dúctil.

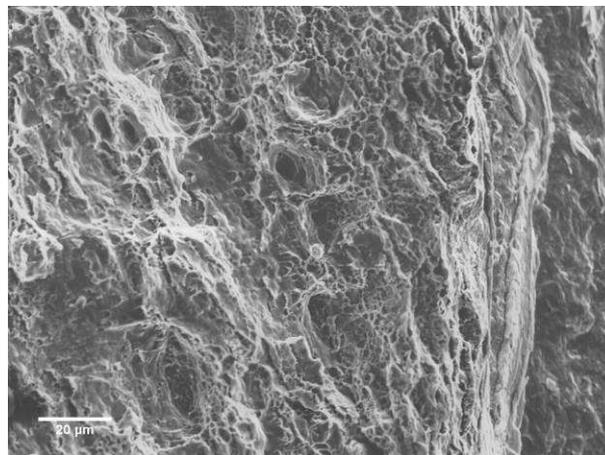


Figura 4.75: Superfície de fratura (600X) do CP ET BTD 020 (entalhe da norma) ensaiado ao ar.

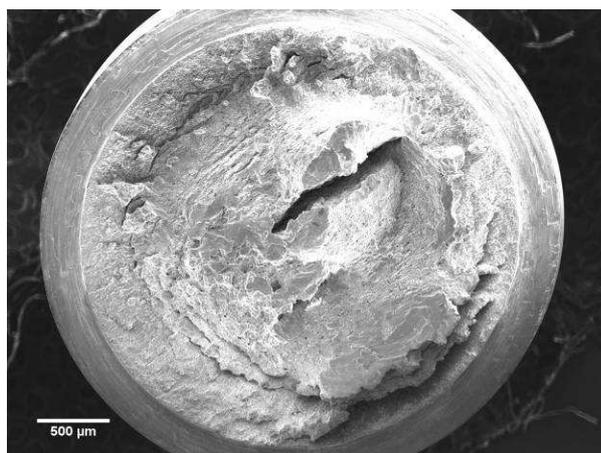


Figura 4.76: Superfície de fratura (25X) do CP ET BTD 017 (entalhe da norma) ensaiado no meio etanol PRCI SFGE. Observa-se a presença de trincas secundárias.

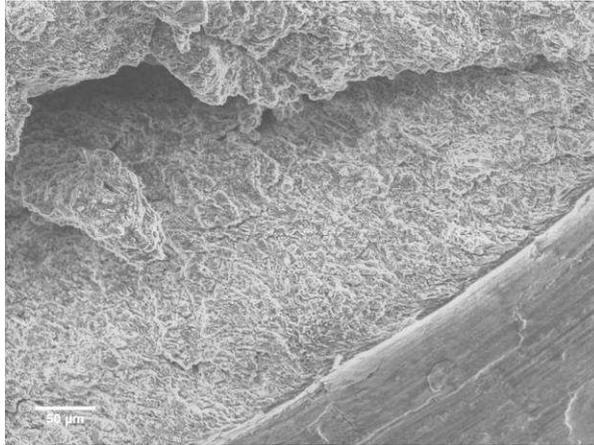


Figura 4.77: Superfície de fratura (200X) do CP ET BTD 017 (entalhe da norma) ensaiado no meio etanol PRCI SFGE.

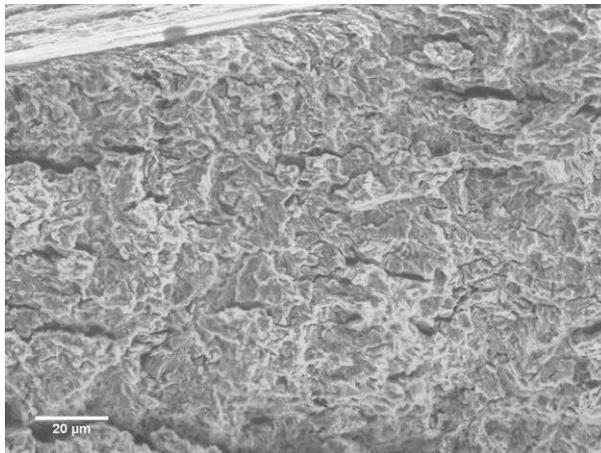


Figura 4.78: Superfície de fratura (600X) do CP ET BTD 017 (entalhe da norma) ensaiado no meio etanol PRCI SFGE. Observa-se a presença de trincas secundárias e facetas intergranulares.

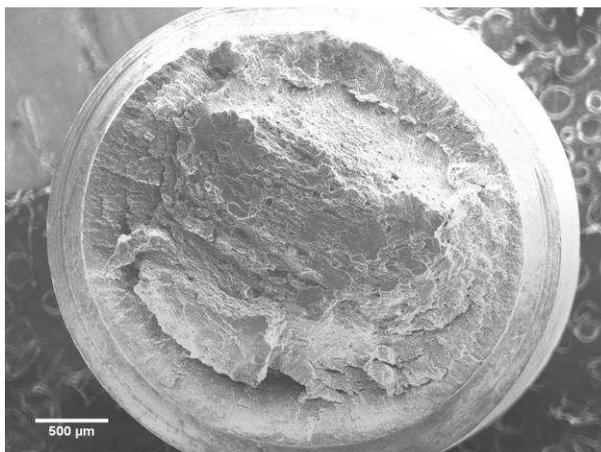


Figura 4.79: Superfície de fratura (25X) do CP ET BTD 018 (entalhe da norma) ensaiado no meio etanol PRCI SFGE. Presença de trincas secundárias.

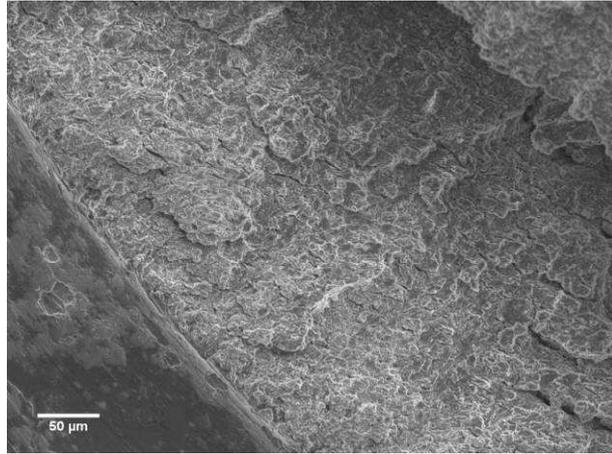


Figura 4.80: Superfície de fratura (200X) do CP ET BTD 018 (entalhe da norma) ensaiado no meio etanol PRCI SFGE.

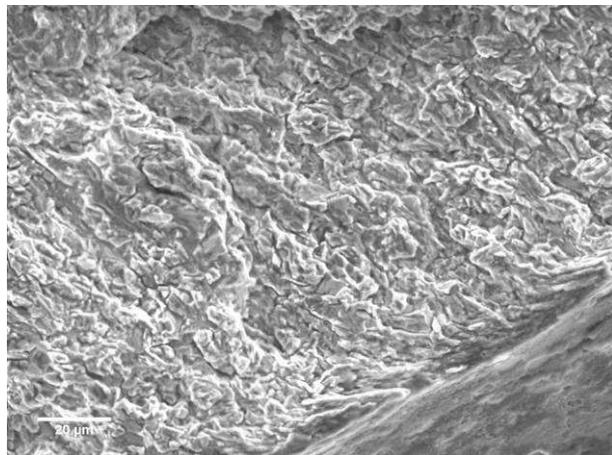


Figura 4.81: Superfície de fratura (600X) do CP ET BTD 018 (entalhe da norma) ensaiado no meio etanol PRCI SFGE. Observa-se a presença de algumas facetas intergranulares. Micromecanismo de fratura predominantemente de quase-clivagem.

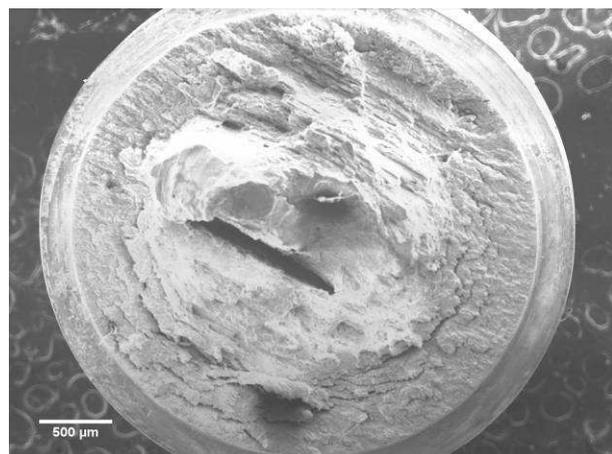


Figura 4.82: Superfície de fratura (25X) do CP ET BTD 019 (entalhe da norma) ensaiado no meio etanol PRCI SFGE. Fratura com característica frágil, com presença de trincas secundárias.

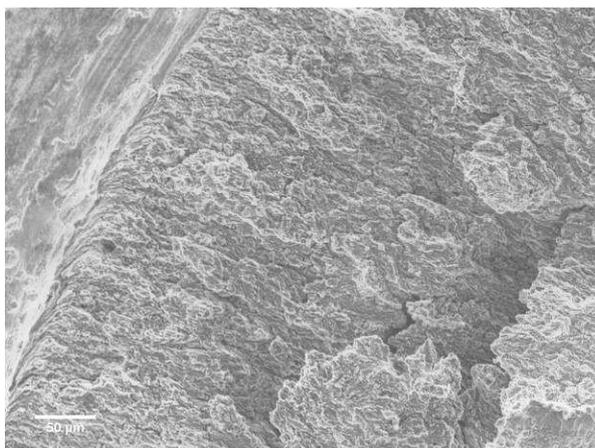


Figura 4.83: Superfície de fratura (200X) do CP ET BTB 019 (entalhe da norma) ensaiado no meio etanol PRCI SFGE.

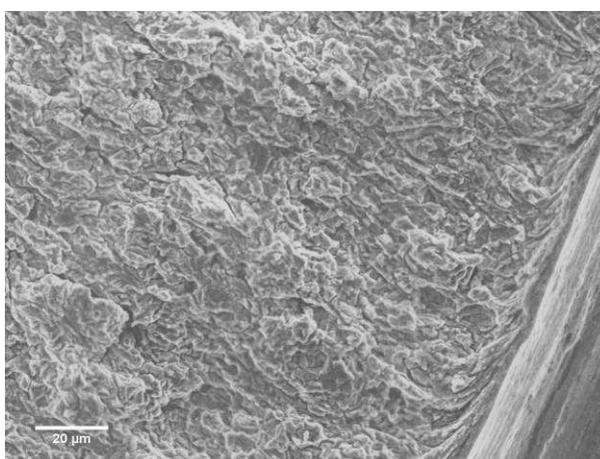


Figura 4.84: Superfície de fratura (600X) do CP ET BTB 019 (entalhe da norma) ensaiado no meio etanol PRCI SFGE. Presença de algumas facetas intergranulares.

4.3.2.5 Corpos de prova ensaiados ao ar x no meio etanol PRCI SFGE

Nas Figuras 4.46, 4.49, 4.52, 4.61, 4.64, 4.67, 4.76, 4.79 e 4.82 (com aumento de 25X dos CPs com entalhes “intermediário”, “menos severo” e da norma, ensaiados no meio etanol PRCI SFGE), observam-se fraturas muito semelhantes, com aspecto predominantemente frágil, sendo estas bem diferentes daquelas encontradas nas Figuras 4.40, 4.43, 4.55, 4.58, 4.70 e 4.73 (com aumento de 25X dos CPs ensaiados ao ar), que apresentaram um micromecanismo de fratura dominado por coalescência de microcavidades, apresentando inclusive deformação localizada próximo ao entalhe.

De fato há uma mudança significativa no micromecanismo de fratura quando comparados os CPs ensaiados ao ar aos fraturados no meio etanol PRCI SFGE em ambos os tipos de corpos de prova (sem e com entalhe). Observa-se nos CPs ensaiados no meio etanol PRCI SFGE um comportamento mais frágil, com um micromecanismo dominado por quase-clivagem, contendo ainda algumas facetas intergranulares.

4.4 Tabelas e gráficos com comparação entre os ensaios realizados

As Tabelas 4.6, 4.7, 4.8 e 4.9 apresentam os resultados dos ensaios de baixa taxa de deformação. Nestas, ainda, encontram-se os resultados da análise de Karl Fisher no início e término dos ensaios.

Conforme previsto na norma NACE TM 0111 foram realizados dois ensaios ao ar com cada tipo de entalhe. Não houve diferença significativa entre os CPs ensaiados ao ar do mesmo tipo, sem entalhe (CP ET BTD 001 e 003), com entalhe "intermediário" (CP ET BTD 006 e 010), com entalhe "menos severo" (CP ET BTD 011 e 015) e com entalhe da norma (CP ET BTD 016 e 020). O valor médio destes (destacado em azul nas Tabelas) foram utilizados como referência (base de comparação) para os cálculos de relação: tensão máxima, deformação (elástica+plástica) e deformação plástica.

Nos corpos de prova sem entalhe, observa-se uma redução de aproximadamente 8% na deformação total (elástica+plástica) e deformação plástica, e de 3% na tensão máxima para os corpos de prova testados em meio etanol PRCI SFGE quando comparados com a média dos resultados produzidos ao ar, como pode ser visto na Tabela 4.6 e nas Figuras 4.85, 4.86 e 4.87.

Tabela 4.6: Resultados dos ensaios dos CPs sem entalhe.

CP ET BTD	001 ao AR	002 SFGE	003 ao AR	004 SFGE	005 SFGE	Média ao AR
Tempo (h)	118,83	113,67	124,84	117,73	110,58	121,84
Relação Tempo (Etanol/Ar)	---	0,93	---	0,97	0,91	1,00
Carga Máxima (N)	7039,50	6909,10	7370,00	6890,50	6771,10	7204,75
Tensão Máxima (MPa)	620,72	615,69	656,76	627,24	619,68	638,74
Relação Tensão Máxima (Etanol/Ar)	---	0,96	---	0,98	0,97	1,00
Meio	Ao ar	SFGE	Ao ar	SFGE	SFGE	Ao ar
Umidade (%) início	---	1,15	---	1,14	1,01	---
Umidade (%) final	---	1,22	---	1,15	1,04	---
Deformação (Região Elástica+Plástica) (%)	16,25	15,00	16,47	15,51	14,58	16,36
Relação Deformação (Região Elástica+Plástica) (Etanol/Ar)	---	0,92	---	0,95	0,89	1,00
Deformação (Região Plástica) (%)	13,40	12,30	13,46	12,86	12,10	13,43
Relação Deformação (Região Plástica) (Etanol/Ar)	---	0,92	---	0,96	0,90	1,00
Fratura	Dúctil	Quase-clivagem (com facetas intergranulares)	Dúctil	Quase-clivagem (com facetas intergranulares)	Quase-clivagem (com facetas intergranulares)	Dúctil
Sem entalhe						

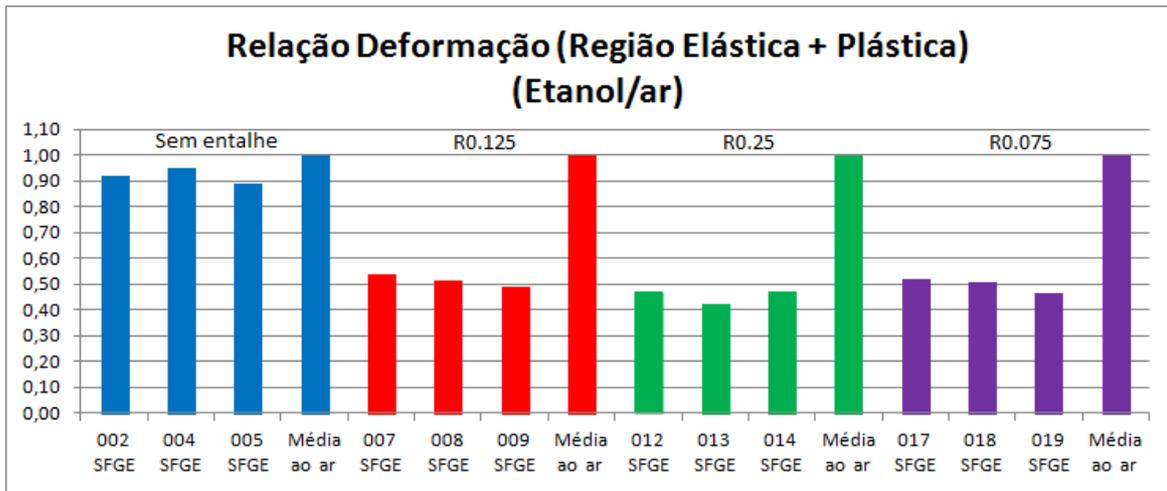


Figura 4.85: Comparação de relação da deformação da região elástica+plástica (Etanol/Ar).

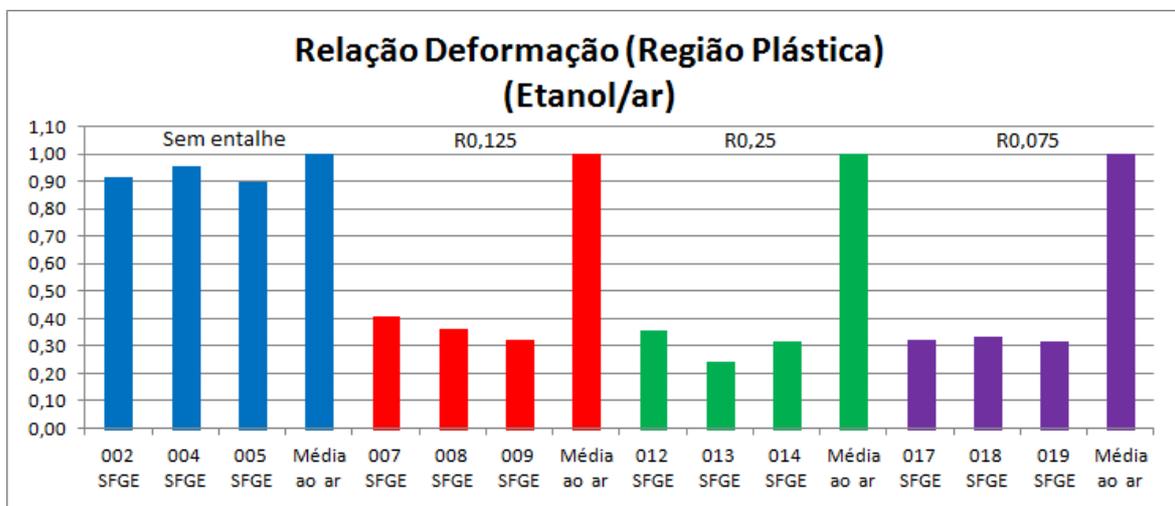


Figura 4.86: Comparação de relação da deformação da região plástica (Etanol/Ar).

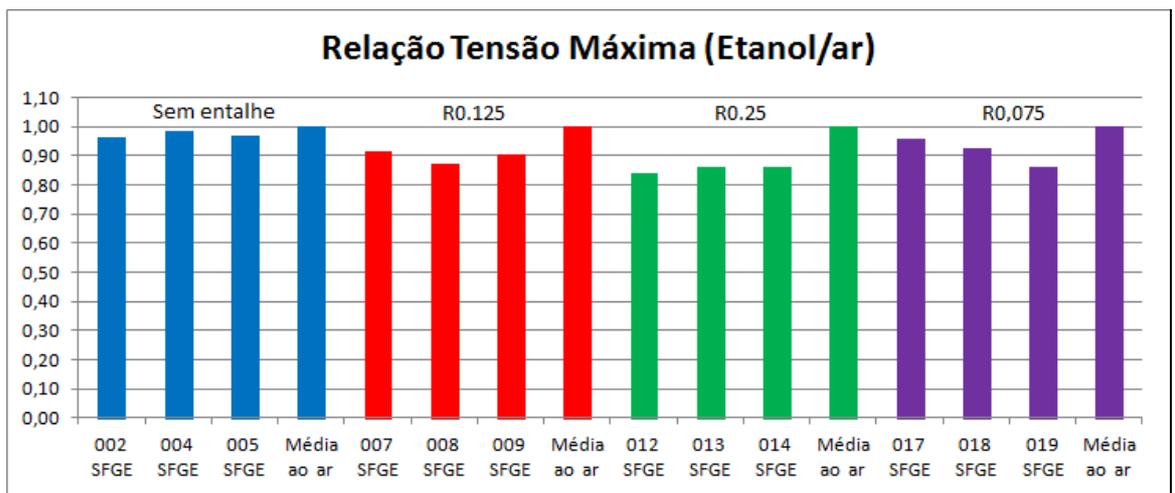


Figura 4.87: Comparação de relação de tensão máxima (Etanol/Ar).

Nos corpos de prova com entalhe "intermediário", observa-se uma redução de aproximadamente 50% na deformação total (elástica+plástica), de 65% na deformação plástica e de 10% na tensão máxima quando comparados os corpos de prova testados no etanol PRCI SFGE com aqueles ao ar, como pode ser observado na Tabela 4.7 e também nas Figuras 4.85, 4.86 e 4.87.

Tabela 4.7: Resultados dos ensaios dos CPs com entalhe "intermediário".

CP ET BTD	006 ao AR	007 SFGE	008 SFGE	009 SFGE	010 ao AR	Média ao AR
Tempo (h)	55,33	30,77	29,13	27,96	59,08	57,21
Relação Tempo (Etanol/Ar)	---	0,54	0,51	0,49	---	1,00
Carga Máxima (N)	6431,40	5589,60	5414,10	5740,60	6407,00	6419,20
Tensão Máxima (MPa)	770,54	726,47	690,36	718,29	816,97	793,76
Relação Tensão Máxima (Etanol/Ar)	---	0,92	0,87	0,90	---	1,00
Meio	Ao ar	SFGE	SFGE	SFGE	Ao ar	Ao ar
Umidade (%) início	---	1,03	1,13	1,03	---	---
Umidade (%) final	---	1,03	1,14	1,10	---	---
Deformação (Região Elástica+Plástica) (%)	7,78	4,34	4,14	3,96	8,38	8,08
Relação Deformação (Região Elástica+Plástica) (Etanol/Ar)	---	0,54	0,51	0,49	---	1,00
Deformação (Região Plástica) (%)	5,87	2,44	2,17	1,93	6,08	5,98
Relação Deformação (Região Plástica) (Etanol/Ar)	---	0,41	0,36	0,32	---	1,00
Fratura	Dúctil	Quase-clivagem (com facetas intergranulares)	Quase-clivagem (com facetas intergranulares)	Quase-clivagem (com facetas intergranulares)	Dúctil	Dúctil
Com entalhe "intermediário" - R0,125						

Nos corpos de prova com entalhe "menos severo", observa-se uma redução de aproximadamente 55% na deformação total (elástica+plástica), de 68% na deformação plástica e de 15% na tensão máxima para os corpos de prova testados em meio etanol PRCI SFGE quando comparados com aqueles testados ao ar (ver Tabela 4.8 e Figuras 4.85, 4.86 e 4.87).

Tabela 4.8: Resultados dos ensaios dos CPs com entalhe "menos severo".

CP ET BTD	011 ao AR	012 SFGE	013 SFGE	014 SFGE	015 ao AR	Média ao AR
Tempo (h)	56,30	28,11	24,85	27,51	61,71	59,01
Relação Tempo (Etanol/Ar)	---	0,48	0,42	0,47	---	1,00
Carga Máxima (N)	7139,60	5778,40	5780,40	5806,00	6642,70	6891,15
Tensão Máxima (MPa)	819,80	671,54	688,31	685,48	776,68	798,24
Relação Tensão Máxima (Etanol/Ar)	---	0,84	0,86	0,86	---	1,00
Meio	Ao ar	SFGE	SFGE	SFGE	Ao ar	Ao ar
Umidade (%) início	---	1,00	1,10	1,11	---	---
Umidade (%) final	---	1,08	1,11	1,14	---	---
Deformação (Região Elástica+Plástica) (%)	8,10	3,98	3,58	3,97	8,82	8,46
Relação Deformação (Região Elástica+Plástica) (Etanol/Ar)	---	0,47	0,42	0,47	---	1,00
Deformação (Região Plástica) (%)	5,59	2,15	1,46	1,91	6,50	6,05
Relação Deformação (Região Plástica) (Etanol/Ar)	---	0,36	0,24	0,32	---	1,00
Fratura	Dúctil	Quase-clivagem (com facetas intergranulares)	Quase-clivagem (com facetas intergranulares)	Quase-clivagem (com facetas intergranulares)	Dúctil	Dúctil
Com entalhe "menos severo" - R0,25						

Nos ensaios com corpos de prova com entalhe da norma, há uma redução de aproximadamente 50% na deformação total (elástica+plástica), de 68% na deformação plástica e de 8% na tensão máxima quando comparados os resultados no meio etanol PRCI SFGE com aqueles produzidos ao ar (ver Tabela 4.9 e Figuras 4.85, 4.86 e 4.87).

Tabela 4.9: Resultados dos ensaios dos CPs com entalhe da norma.

CP ET BTD	016 ao AR	017 SFGE	018 SFGE	019 SFGE	020 ao AR	Média ao AR
Tempo (h)	53,08	27,28	26,94	24,52	52,23	52,66
Relação Tempo (Etanol/Ar)	---	0,52	0,51	0,47	---	1,00
Carga Máxima (N)	6576,30	6178,40	6168,20	5766,20	6752,90	6664,60
Tensão Máxima (MPa)	773,59	754,04	730,02	678,30	802,15	787,87
Relação Tensão Máxima (Etanol/Ar)	---	0,96	0,93	0,86	---	1,00
Meio	Ao ar	SFGE	SFGE	SFGE	Ao ar	Ao ar
Umidade (%) início	---	1,12	1,14	1,06	---	---
Umidade (%) final	---	1,15	1,19	1,06	---	---
Deformação (Região Elástica+Plástica) (%)	7,64	3,90	3,82	3,51	7,42	7,53
Relação Deformação (Região Elástica+Plástica) (Etanol/Ar)	---	0,52	0,51	0,47	---	1,00
Deformação (Região Plástica) (%)	5,38	1,72	1,77	1,69	5,21	5,30
Relação Deformação (Região Plástica) (Etanol/Ar)	---	0,32	0,33	0,32	---	1,00
Fratura	Dúctil	Quase-clivagem (com facetas intergranulares)	Quase-clivagem (com facetas intergranulares)	Quase-clivagem (com facetas intergranulares)	Dúctil	Dúctil
Com entalhe da norma - R0,075						

Conforme os resultados aqui apresentados foi verificada a ocorrência de SCC no aço API 5L X70 no meio etanol PRCI SFGE em todos os tipos de corpos de prova testados.

5.0 CONCLUSÕES

Foram ensaiados quatro tipos de corpos de prova no meio etanol PRCI SFGE (sem entalhe, com entalhe “intermediário”, com entalhe “menos severo” e com entalhe da norma NACE TM 0111).

Os corpos de prova sem entalhe não evidenciaram susceptibilidade do material ao meio PRCI SFGE nas curvas tensão x deformação, porém foi observada susceptibilidade (SCC) através das análises das superfícies de fratura (lupa e MEV).

Nos corpos de prova com entalhes, a susceptibilidade do material ao meio foi evidenciada tanto nas curvas tensão x deformação quanto no seu modo de fratura (fratura frágil). Assim, nos corpos de prova entalhados as curvas tensão x deformação servem como evidências de ocorrência de SCC no material, já em corpos de prova sem entalhe é indispensável o uso do MEV para verificação do mesmo.

Apesar da redução de concentração de tensões no entalhe de 18,9% e 37,2% (com o aumento do raio de fundo para 0,125mm (“intermediário”) e 0,25mm (“menos severo”), respectivamente) observa-se resultados muito semelhantes, tanto nas curvas tensão x deformação quanto no modo de fratura, demonstrando que a severidade dos entalhes ensaiados não afeta significativamente os resultados produzidos aqui.

6.0 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados obtidos sugiro uma sequência de novos trabalhos nesta linha de ensaios a baixa taxa de deformação:

- Ensaiar CPs com entalhe menos severos ainda ($K_t < 2,5$) no meio etanol PRCI SFGE para verificar se haverá diferença nos resultados;
- Ensaiar CPs com entalhe no meio etanol anidro, hidratado e gasolina tipo C (com 25% de etanol);
- Ensaiar CPs com entalhe no meio etanol de cana-de-açúcar e etanol de milho;
- Efeito do uso de inibidores em CPs sem entalhe em diferentes meios;
- Tendências das curvas tensão x deformação variando a velocidade de deslocamento;
- Testar CPs com entalhe no meio etanol PRCI SFGE com um tempo de “pré exposição” do CP de 24 ou 48h antes de iniciar o ensaio com uma pequena pré carga (aproximadamente 150N) para verificar se há mudanças na susceptibilidade do material ao meio;
- Ensaiar outros tipos de corpos de prova, como o tipo C(T) da mecânica da fratura, no meio PRCI SFGE.

7.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas <<http://www.abntcatalogo.com.br/>> Acesso em dezembro de 2011.

Agencia Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis. **Resolução ANP N ° 7, 2011.**

AMBROZIN, A.R.P.; KURI, S.E.; MONTEIRO, M.R. **Corrosão metálica associada ao uso de combustíveis minerais e biocombustíveis.** Química Nova. Vol. 32, No. 7, p. 1910-1916, 2009.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. **API Specification 5L:** Specification for Line Pipe, 2004.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM A370:** Standard Test Methods and Definitions for Mechanical Testing of Steel Products, 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM D4806:** Standard Specification for Denatured Fuel Ethanol for Blending with Gasolines for Use as Automotive Spark-Ignition Engine Fuel, 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM E415:** Standard Test Method for Atomic Emission Vacuum Spectrometric Analysis of Carbon and Low-Alloy Steel, 2008.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM G31-72:** Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals, 2004.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM G129:** Standard Practice for Slow Strain Rate Testing to Evaluate the Susceptibility of Metallic Materials to Environmentally Assisted Cracking, 2006.

ANP N°2/2011. Regulamento Técnico de dutos terrestres para movimentação de petróleo, derivados e gás natural (RTDT) de 2 de fevereiro de 2011.

AVELAR, H.M.; BARBEIRA, P.J.S. **Determinação potenciométrica de agentes corrosivos em álcool combustível.** Revista Analytica, No. 16, p. 38-43, 2005;

BELTRÃO, M.A.N. **Propagação de trincas de fadiga em juntas em juntas soldadas longitudinais de aço para dutos da classe API 5L X-70.** Tese, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Fevereiro de 2005.

Biodieselbr <<http://www.biodieselbr.com>> Acesso em abril de 2011.

BNDES - Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social e **CGEE** - Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. **Bioetanol de cana-de-açúcar: energia para o desenvolvimento sustentável**. BNDES, Rio de Janeiro, 2008.

COELHO, S.T.; GOLDEMBERG, J.; LUCON, O.; GUARDABASSI, P. **Brazilian sugarcane ethanol: lessons learned**. Energy for Sustainable Development, Vol. X, No. 2, p. 26 – 39, 2006.

CRAGO, C.L.; KHANNA, M.; BARTON, J.; GIULIANI, E.; AMARAL, W. **Competitiveness of Brazilian sugarcane ethanol compared to US corn ethanol**. Energy Policy, Vol. 38, p. 7404 – 7415, 2010.

DELGADO, R.C.O.B.; ARAUJO, A.S.; JUNIOR, V.J.F. **Properties of Brazilian gasoline mixed with hydrated ethanol for flex-fuel technology**. Fuel Processing Technology, No. 88, p. 365-368, 2007.

ECEN – Economia e Energia <<http://www.ecen.com/eee19/composi.htm>> Acesso em outubro de 2011.

ELIAZ, N.; SHACHAR, A.; TAL, B.; ELIEZER, D. **Characteristics of hydrogen embrittlement, stress corrosion cracking and tempered martensite embrittlement in high-strength steels**. Engineering Failure Analysis, No. 9, p. 167-184, 2002.

EMBRAPA <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/cana-de-acucar/arvore/CONTAG01_66_711200516719.html> Acesso em abril de 2011.

FERRARI, R.A; OLIVEIRA, V.S; SCABIO, A. **Biodiesel de soja – taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia**. Química nova, Vol. 28, No. 1, p. 19-23, 2005.

FETRANSPOR. **Biodiesel B20 – O Rio de Janeiro anda na frente**. Rio de Janeiro, 104 p., 2011.

GENTIL, V. **Corrosão**. 3 edição. LTC, Rio de Janeiro, 1996.

GOLDEMBERG, J.; COELHO, S. T.; GUARDABASSI, P. **The Sustainability of ethanol production from sugarcane**. Energy Policy, Vol. 36, p. 2086 – 2097, 2008.

GOMES, M. G. F. M. **Experiência Petrobras no transporte de etanol carburante**. Revista Opiniões, Abr-Jun de 2008. <<http://www.revistaopinioes.com.br/aa/materia.php?id=124>> Acesso em janeiro de 2012.

GOODMAN, L.; SINGH, P.M. **Investigation of passivation characteristics of X65 pipeline steel in Ethanol Fuel Environments**. NACE international, paper No 11395, 2011.

GUI, F.; SRIDHAR, N.; BEAVERS, J. **Techniques for Monitoring Conditions Leading to SCC of Carbon Steel in Fuel Grade Ethanol**. NACE international, paper No. 09531, 2009.

HANSEN, A.C; ZHANG, Q.; LYNE, P.W.L. **Ethanol-diesel fuel blends – a review**. Bioresource Technology. No. 96, p.277-285, 2005.

HERTZBERG, R. **Deformation and fracture mechanics of engineering materials**. 3 ed. Wiley, New York, 1989.

IEA – Instituto de Economia Agrícola <<http://www.iea.sp.gov.br/OUT/verTexto.php?codTexto=4010>> Acesso em dezembro de 2011.

JIANG, Y.; WU, Y.; WANG, K. **Acetic acid – direct corrosive mediator in SCC of titanium/ethanol system**. *Materials and Corrosion*, Vol. 57, No. 5, p. 418-421, 2006.

KANE, R.D.; MALDONADO, J.G.; KLEIN, L.J. **Stress Corrosion Cracking in Fuel Ethanol: A newly recognized phenomenon**. *Corrosion*, paper 04543, 2004.

LANDIM, R.V.; SOUZA, S.M.C.; VELASCO, J.A.C.; PIMENTA, G.S.; PALMIERI, I.B.; ALTOÉ, P.; ARAUJO, M.; OLIVEIRA, V.; FERRAZ, O.B.; ABUD, I.C.; CENTENO, R.O. **The use of the slow strain rate method (SSRT) according to standards: ASTM G 129/06 to evaluate the susceptibility to stress corrosion cracking of materials to different ethanol environments**. Rio Pipeline Conference & Exposition, 6p., 2011a.

LANDIM, R.V.; SOUZA, S.M.C.; VELASCO, J.A.C.; PIMENTA, G.S.; PALMIERI, I.B.; ALTOÉ, P.; ARAUJO, M.; OLIVEIRA, V.; FERRAZ, O.B.; ABUD, I.C.; CENTENO, R.O. **Susceptibility to stress corrosion cracking of steel API 5L X70 used on pipelines transport of ethanol and their mixtures / influence of contaminants**. Rio Pipeline Conference & Exposition, 8p., 2011b.

Lei 11.097 de 13 de janeiro de 2005 <https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm> Acesso em dezembro de 2011.

Logística na Veia <<http://www.logisticaveia.com.br/tag/modal-duto/>> Acesso em janeiro de 2012.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO - **Portaria MAPA nº 554 de 27 de maio de 2003** <<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta/consultarLegislacao.do?operacao=visualizar&id=338>> Acesso em dezembro de 2011.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. **Resolução MAPA nº 37 de 27 de junho de 2007** <<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta/consultarLegislacao.do?operacao=visualizar&id=17880>> Acesso em dezembro de 2011.

MOREIRA, A.R.; PANOSSIAN, Z.; BRAGAGNOLO, G.M.; SANTOS, C.A.L.; GANDUR, M.C.; SOUZA, E.M. **Corrosividade do etanol anidro, do etanol hidratado e da mistura combustível E25 (25% etanol/75% gasolina)**. Anais do INTERCORR, 2010.

NACE Resource Center <<http://events.nace.org/library/corrosion/Forms/scc.asp>> Acesso em fevereiro de 2012.

NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS. **NACE TM 0111: Standard Test Method Slow Strain Rate Test Method for Evaluation of Ethanol Stress Corrosion Cracking in Carbon Steels**, 2011.

PEREIRA, E.A.; TAVARES, M.F.M.; STEVANATO, A.; CARDOSO, A.A. **Avaliação de contaminantes inorgânicos e orgânicos em álcool combustível utilizando eletroforese capilar.** Química nova, Vol. 29, No.1, p. 66-71, 2006.

PETROBRAS. **Biocombustíveis: 50 perguntas e respostas sobre este novo mercado,** 2007.

Petróleo e Energia <<http://www.petroleoeenergia.com.br>> Acesso em janeiro de 2012.

PIPELINE RESEARCH COUNCIL INTERNATIONAL - **PRCI:** Determine the Requirements for Existing Pipeline, Tank, and Terminal Systems to Transport Ethanol Without Cracking, 2010.

QUINTERO, J.A.; MONTOYA, M.I.; SÁNCHEZ, O.J.; GIRALDO, O.H.; CARDONA, C.A. **Fuel ethanol production from sugarcane and corn: Comparative analysis for a Colombian case.** Energy 33, p. 385-399, 2008.

RFA – Renewable Fuels Association <<http://www.ethanolrfa.org/>> Acesso em fevereiro de 2012.

SANTOS, A.P.B.; PINTO, A.C. **Biodiesel: Uma alternativa de combustível limpo.** Química nova na escola. Vol. 31, No. 1, p. 58-62, 2009.

SOUZA, M.A.A. **Regulamentação dos Biocombustíveis no Brasil.** ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2007.

TAKESHITA, E. V. **Adulteração de gasolina por adição de solventes: análise dos parâmetros físicos-químicos.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil, 2006.

TORKKELI, J.; HIRSI, V.; SAUKKONEN, T.; HÄNNINEN, H. **Evaluation of Post-Weld Heat Treatment as a Method to Prevent Stress Corrosion Cracking of Carbon Steel in Ethanol by Notched Constant Tensile Load Testing.** The European Corrosion Congress: EUROCORR, 10p., 2011.

UNICA – União da Indústria de Cana-de-Açúcar - Etanol Brasileiro: Evolução da Legislação e Marco Regulatório < <http://www.unica.com.br>> Acesso em janeiro de 2012.

USDA – U.S. Department of Agriculture – The economic feasibility of ethanol production from sugar in the United States <<http://www.usda.gov/oce/reports/energy/EthanolSugarFeasibilityReport3.pdf>> Acesso em janeiro de 2012.

VEDENOV, D.; WETZSTEIN, M. **Toward an optimal U.S. ethanol fuel subsidy.** Energy Economics 30, p. 2073-2090, 2008.

WOLYNEC, S.; **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão.** EdUSP, São Paulo, 2003.