

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 TENACIDADE À FRATURA DO AÇO API 5L X70 EM
DIFERENTES MEIOS DE ETANOL

Joseane Ortiz Breitenbach Canterle

Tese para obtenção do Título de
Doutora em Engenharia

Porto Alegre
2014

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 TENACIDADE À FRATURA DO AÇO API 5L X70 EM
DIFERENTES MEIOS DE ETANOL

JOSEANE ORTIZ BREITENBACH CANTERLE
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 Doutora em Engenharia.

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Porto Alegre,
2014

II

Esta tese foi julgada adequada para obtenção do título de Doutora 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. Giovanni Dalpiaz
CENPES/PETROBRAS

Prof. Dr. Carlos Eduardo Fortis Kwietniewski
PPGE3M/UFRGS

Prof. Dr. Luciano Volcanoglo Biehl
GPEMM/FURG

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker
Coordenador do PPGE3M

Dedico esta tese 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.

Ao meu marido Dáverson, que é minha melhor companhia em qualquer momento, sempre me apoia e alegra.

Aos meus amigos que sempre estiveram ao meu lado.

Aos meus colegas do Laboratório de Metalurgia Física, em especial aos colegas antigos e atuais do GECOR e ao Engenheiro Leandro Pereira Costa, pela ajuda neste trabalho e em outros.

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

Ao apoio do CENPES/PETROBRAS e pela oportunidade de divulgação dos dados deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	IX
LISTA DE TABELAS.....	XIV
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	XV
RESUMO.....	XVII
ABSTRACT	XVIII
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.....	6
2.3 Procedência do etanol.....	8
2.4 Etanol no Brasil - hidratado e anidro.....	12
2.5 Etanol combustível simulado NACE, PRCI e ASTM.....	13
2.6 Logística de transporte de etanol no Brasil.....	14
2.7 Corrosão.....	16
2.8 Mecânica da Fratura.....	18
2.8.1 Mecânica da fratura linear elástica (MFLE).....	20
2.8.1.1 Curvas K-R.....	21
2.8.1.2 Monitoramento do crescimento de trinca.....	21
2.8.2 Crescimento de trinca.....	22
2.8.2.1 Fechamento de trinca.....	25
2.8.2.2 Fratura assistida pelo ambiente.....	27
2.9 Ensaios em meios alcoólicos.....	28

3.0	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	34
3.1	Caracterização do material.....	34
3.1.1	Composição química.....	34
3.1.2	Tenacidade ao impacto.....	34
3.1.3	Propriedades de tração.....	34
3.1.4	Microdureza.....	35
3.1.5	Metalografia.....	35
3.2	Preparação dos corpos de prova.....	35
3.2.1	Análise Dimensional.....	36
3.2.2	Cálculo do fator de intensidade de tensões na ponta da pré-trinca.....	37
3.2.3	Instrumentação dos CPs para medição da QP.....	38
3.3	Obtenção dos diferentes meios de etanol.....	39
3.4	Sistema de ensaio.....	40
3.5	Ensaio de Tenacidade à Fratura assistida ao meio.....	42
3.5.1	Curvas K-R.....	42
3.5.2	BTD Interrompido.....	43
3.5.3	Carga Flutuante.....	43
3.6	Análise do teor de água.....	44
3.7	Análise de Fratura.....	44
4.0	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
4.1	Caracterização do material.....	47
4.1.1	Composição química.....	47
4.1.2	Tenacidade ao impacto.....	47
4.1.3	Propriedades de tração.....	48
4.1.4	Microdureza.....	49
4.1.5	Metalografia.....	49

4.2	Ensaio de Tenacidade à Fratura assistida ao meio e Fractografias.....	49
4.2.1	Curvas K-R.....	49
4.2.2	BTD Interrompido.....	58
4.2.3	Carga Flutuante.....	68
4.3	Tabelas e gráficos de comparação entre os ensaios realizados.....	90
5.0	CONCLUSÕES.....	96
6.0	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	98
7.0	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	99

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.....	10
Figura 2.4: Logística da gasolina e do etanol no Brasil.....	14
Figura 2.5: Comparação entre a abordagem convencional de resistência dos materiais (a) e a abordagem da mecânica da fratura (b).....	18
Figura 2.6: Modos de carregamento em uma trinca.....	20
Figura 2.7: Representação de uma curva para crescimento de trinca no meio com carregamento estático ou quase estático. (a) Taxa de crescimento de trinca independe de K na fase II. (b) Taxa de trinca sensível ao K na fase II.....	22
Figura 2.8: Comprimento da trinca x número de ciclos aplicados.....	23
Figura 2.9: Representação de uma curva $\log da/dN$ por $\log \Delta K$	25
Figura 2.10: Mecanismo de fechamento induzido por plasticidade.....	25
Figura 2.11: Mecanismo de fechamento induzido por rugosidade.....	26
Figura 2.12: Mecanismo de fechamento induzido por produto de corrosão.....	26
Figura 2.13: Mecanismo de fechamento induzido pelo fluido.....	27
Figura 2.14: Mecanismo de fechamento induzido pela zona transformada.....	27
Figura 3.1: Desenho do corpo de prova do tipo C(T).....	36
Figura 3.2: Diagrama esquemático do sistema de medição de trinca por QP.....	37
Figura 3.3: Esquema de ligação dos condutores elétricos.....	39
Figura 3.4: Aspecto final do CP com fios resinados.....	39
Figura 3.5: Ensaio na máquina EMIC.....	41
Figura 3.6: Ensaio no dispositivo <i>Step Loading</i>	41
Figura 3.7: Representação esquemática do sistema de ensaio.....	42

Figura 3.8: Representação esquemática da Curva K-R.....	43
Figura 3.9: Desenho esquemático dos locais de corte por eletroerosão do CP tipo C(T)....	45
Figura 3.10: Fluxograma do procedimento experimental.....	46
Figura 4.1: Micrografia óptica do material, sentido longitudinal (500X).....	49
Figura 4.2: Curvas K-R, comparação entre os CPs ao Ar e no meio etanol PRCI SFGE....	50
Figura 4.3: Curvas trinca x tempo ao Ar.....	51
Figura 4.4: CP no final do ensaio - Ao Ar.....	51
Figura 4.5: Superfície de fratura – Ao Ar.....	51
Figura 4.6: Superfície da fratura (100X) do CP ensaiado ao Ar.....	52
Figura 4.7: Curvas trinca x tempo no meio etanol PRCI SFGE.....	52
Figura 4.8: CP no final do ensaio – SFGE.....	53
Figura 4.9: Superfície de fratura – SFGE.....	53
Figura 4.10: Superfície da fratura (100X) do CP ensaiado no meio etanol de SFGE.....	53
Figura 4.11: Curvas K-R, comparação entre os CPs ao Ar e no meio etanol de Milho.....	54
Figura 4.12: Curvas trinca x tempo no meio etanol de Milho.....	55
Figura 4.13: CP no final do ensaio – Milho.....	55
Figura 4.14: Superfície de fratura – Milho.....	55
Figura 4.15: Superfície da fratura (100X) do CP ensaiado no meio etanol de Milho.....	56
Figura 4.16: Curvas K-R, comparação entre os CPs ao Ar e no meio etanol de Cana.....	56
Figura 4.17: Curvas trinca x tempo no meio etanol de Cana.....	57
Figura 4.18: CP no final do ensaio – Cana.....	58
Figura 4.19: Superfície de fratura – Cana.....	58
Figura 4.20: Superfície da fratura (100X) do CP ensaiado no meio etanol de Cana.....	58
Figura 4.21: Curvas K-R dos ensaios de BTD interrompidos, diferentes meios.....	59
Figura 4.22: Curvas trinca x tempo dos ensaios de BTD interrompidos, diferentes meios.....	60
Figura 4.23: Ponta da pré-trinca de fadiga (200X) do CP ensaiado ao Ar.....	61

Figura 4.24: Superfície da fratura (34X) do CP ensaiado ao Ar.....	61
Figura 4.25: Superfície da fratura (300X) do CP ensaiado ao Ar.....	62
Figura 4.26: Ponta da pré-trinca de fadiga (500X) do CP ensaiado no meio etanol SFGE.	63
Figura 4.27: Superfície da fratura (36X) do CP ensaiado no meio etanol SFGE.....	63
Figura 4.28: Superfície da fratura (300X) do CP ensaiado no meio etanol SFGE.....	64
Figura 4.29: Ponta da pré-trinca de fadiga (200X) do CP ensaiado no meio etanol de Milho.....	65
Figura 4.30: Superfície da fratura (31X) do CP ensaiado no meio etanol de Milho.....	65
Figura 4.31: Superfície da fratura (300X) do CP ensaiado no meio etanol de Milho.....	66
Figura 4.32: Ponta da pré-trinca de fadiga (200X) do CP ensaiado no meio etanol de Cana.....	67
Figura 4.33: Superfície da fratura (35X) do CP ensaiado no meio etanol de Cana.....	67
Figura 4.34: Superfície da fratura (300X) do CP ensaiado no meio etanol de Cana.....	68
Figura 4.35: Curvas dos ensaios de Carga Flutuante no meio etanol SFGE.....	69
Figura 4.36: Curva da/dt x K e da/dt x dias no meio etanol PRCI SFGE (85% do K máximo).....	69
Figura 4.37: Superfície da fratura (35X) do CP ensaiado no meio etanol SFGE 1.....	70
Figura 4.38: Superfície da fratura (100X) do CP ensaiado no meio etanol SFGE 1. Região central da fratura, presença de <i>dimples</i> próximo a zona estirada (ponta da pré-trinca de fadiga).....	71
Figura 4.39: Superfície da fratura (300X) do CP ensaiado no meio etanol SFGE 1. Observa-se deformação plástica e a presença de <i>dimples</i> na zona estirada.....	71
Figura 4.40: Superfície da fratura (100X) do CP ensaiado no meio etanol SFGE 1. Região próxima a região central da fratura, observa-se poucos <i>dimples</i>	72
Figura 4.41: Superfície da fratura (300X) do CP ensaiado no meio etanol SFGE 1. Observa-se <i>dimples</i> mais rasos.....	72
Figura 4.42: Superfície da fratura (200X) do CP ensaiado no meio etanol SFGE 1. Região mais distante da região central da fratura, observa-se a tentativa de formação de alguns <i>dimples</i>	73
Figura 4.43: Curva da/dt x K e da/dt x dias no meio etanol PRCI SFGE 2 (75% do K máximo).....	74

Figura 4.44: Superfície da fratura (60X) do CP ensaiado no meio etanol PRCI SFGE 2.....	75
Figura 4.45: Superfície da fratura (100X) do CP ensaiado no meio etanol PRCI SFGE 2. Fratura predominantemente frágil.....	75
Figura 4.46: Superfície da fratura (300X) do CP ensaiado no meio etanol PRCI SFGE 2. Observa-se uma fratura por quase-clivagem e produtos de corrosão que não foram passíveis de remoção.....	76
Figura 4.47: Trinca visualizada no MEV com aumento de 100X (a) e 200X (b,c e d) do CP ensaiado no meio etanol PRCI SFGE 2.....	77
Figura 4.48: Curvas dos ensaios de Carga Flutuante no meio etanol de Milho.....	78
Figura 4.49: Curvas da/dt x K e da/dt x dia no meio Etanol de Milho 1 (85% do K máximo).....	78
Figura 4.50: Superfície da fratura (35X) do CP ensaiado no meio etanol de Milho 1.....	79
Figura 4.51: Superfície da fratura (300X) do CP ensaiado no meio etanol de Milho 1. Observa-se a supressão (corrosão) da zona estirada que ocorre na ponta da pré-trinca de fadiga.....	80
Figura 4.52: Superfície da fratura (600X) do CP ensaiado no meio etanol de Milho 1. Fratura predominante por quase-clivagem com algumas facetas intergranulares e trincas secundárias.....	80
Figura 4.53: (a) Trinca visualizada em microscópio com aumento de 200X após ataque com Nital 2%. (b) A trinca apresenta crescimento quase que linear (200X). (c) A trinca apresenta crescimento em zigue-zague (200X). (d) A trinca continuava se propagando em zigue-zague (1000X).....	81
Figura 4.54: Trinca visualizada no MEV (30X). Em destaque a ponta da trinca visualizada no MEV com aumento de 240X. Observa-se o cegamento da trinca e depois o início da continuação de sua propagação.....	82
Figura 4.55: Curvas da/dt x K e da/dt x dia no meio Etanol de Milho 2 (90% do K máximo).....	84
Figura 4.56: Superfície da fratura (40X) do CP ensaiado no meio etanol de Milho 2.....	84
Figura 4.57: Superfície da fratura (300X) do CP ensaiado no meio etanol de Milho 2. Observa-se a supressão da zona estirada que ocorre na ponta da pré-trinca de fadiga.....	85
Figura 4.58: Superfície da fratura (600X) do CP ensaiado no meio etanol de Milho 2. Fratura predominante por quase-clivagem com algumas facetas intergranulares e trincas secundárias.....	85
Figura 4.59: Curvas dos ensaios de Carga Flutuante no meio etanol de Cana 1.....	86

Figura 4.60: Curvas da/dt x K no meio Etanol de Cana (76, 79 e 85% do K máximo).....	87
Figura 4.61: Superfície da fratura (34X) do CP ensaiado no meio etanol Cana 1.....	88
Figura 4.62: Superfície da fratura (100X) do CP ensaiado no meio etanol Cana 1.....	88
Figura 4.63: Superfície da fratura (350X) do CP ensaiado no meio etanol Cana 1. Fratura mista de quase clivagem com algumas tentativas de <i>dimples</i> (microcavidades rasas).....	89
Figura 4.64: Trinca visualizada no MEV com aumento de 300X (a) e 500X (b e c) do CP ensaiado no meio etanol de Cana 1.....	90
Figura 4.65: Relação K_{IEAC} dos diferentes meios de etanol (etanol/ar).....	92
Figura 4.66: Relação K máximo dos diferentes meios de etanol (etanol/ar).....	93

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.....	10
Tabela 2.3: Relação de energia para diferentes fontes para produção de bioetanol.....	11
Tabela 2.4: Especificações do AEAC e do AEHC (Regulamento Técnico ANP 3/2011 em anexo da Resolução ANP nº 7/2011).....	12
Tabela 2.5: Composição do Etanol Combustível Simulado por norma.....	13
Tabela 2.6: Propriedades aços API (API 5L).....	16
Tabela 3.1: Dados do ensaio e corpos de prova do ensaio de impacto Charpy.....	34
Tabela 3.2: Dimensional dos CPs e meio ensaiado.....	36
Tabela 4.1: Composição química do material.....	47
Tabela 4.2: Ensaio de impacto Charpy.....	48
Tabela 4.3: Dados dos corpos de prova cilíndricos dos ensaios de tração.....	48
Tabela 4.4: Propriedades de tração do material.....	48
Tabela 4.5: Microdureza do material do duto.....	49
Tabela 4.6: Resultados dos ensaios e teor de água no início e final de cada ensaio.....	91
Tabela 4.7: Taxa de crescimento estável da trinca em mm/s.....	93

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- 2G: Etanol de Segunda Geração;
- a: Tamanho da trinca;
- 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;
- CTOD: *Crack Tip Opening Displacement*;
- CO₂: Dióxido de carbono;
- CP: Corpo de prova;
- CPs: Corpos de prova;
- DCPD: *direct current potential drop*;
- DNV: *Det Norske Veritas*;
- EAC: *Environment Assisted Cracking*;
- EPA: *Environment Protection Agency*;
- EUA: Estados Unidos da América;
- FGE: Etanol combustível (*Fuel-grade ethanol*);
- GEE: Gases de Efeito Estufa;
- K: Fator de intensidade de tensões;
- ΔK : Amplitude do fator de intensidade de tensões aplicado;

K_C : Fator de intensidade de tensões crítico;

K_{max} : Valor máximo do fator de intensidade de tensões;

K_{min} : Valor mínimo do fator de intensidade de tensões;

K_t : Fator de concentração de tensões;

K_{th} : *K threshold*;

MAPA: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento;

MBTE: Metil-terci-butil eter;

N: Número de ciclos;

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;

QP: Queda de potencial;

R: Razão de carregamento;

RFA: *Renewable Fuels Association*;

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

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

SSRT: *Slow strain rate test*;

t: Tempo;

σ_{min} : Tensão mínima;

σ_{max} : Tensão máxima;

v: Volume.

RESUMO

Com a implementação do Programa Nacional do Álcool (Proálcool), Protocolo de Quioto e substituição do MBTE (metil-terci-butil eter) em alguns países nos últimos anos, houve um aumento significativo da produção de etanol. Os dois maiores produtores mundiais de etanol são os Estados Unidos e o Brasil, sendo o etanol oriundo do Milho e da Cana-de-açúcar, respectivamente. Transporte por dutos é a forma mais econômica para grandes quantidades, porém, há evidências de que esses dutos de transporte, e também fundo de tanques de armazenamento, possam ser susceptíveis ao fenômeno de corrosão sob tensão quando operam com etanol. Este fenômeno pode ser avaliado, por exemplo, por ensaios de baixa taxa de deformação (BTD) e de tenacidade à fratura, com corpos de prova definidos em normas já conhecidas internacionalmente. Este trabalho tem por objetivo avaliar a susceptibilidade do aço API X70 em diferentes meios de etanol (Etanol combustível simulado (SFGE), Milho e Cana) através de ensaios de mecânica da fratura. Foram preparados corpos de prova pré-trincados do tipo C(T) (*Compact Tension*), de acordo com a norma ASTM E647-08. A análise dos resultados foi realizada através das equações da mecânica da fratura linear elástica. Nos ensaios de curvas K-R, apesar de somente o etanol de Milho apresentar uma queda de tenacidade, o K de iniciação aparente e as análises fractográficas, confirmam a fragilização do material nos meios etanol SFGE e Milho. Ensaios de baixa taxa de deformação (BTD) interrompidos e os de *step loading* com carga flutuante também confirmam estes resultados.

Palavras-chave: Etanol de Milho, Etanol de Cana, Etanol combustível simulado (SFGE), corpos de prova tipo C(T), curvas K-R e queda de potencial.

ABSTRACT

In recent years, there have been significant increases in ethanol production due to Brazilian Alcohol Program (Proálcool) implementation, Kyoto Protocol and replacement MBTE in some countries. The world's largest producers of ethanol are United States and Brazil, being produced from Corn and Sugar Cane, correspondingly. Pipeline transportation is the most cost effective in large volumes, although, there are evidences that these pipelines and the bottom of ethanol storage tanks might be susceptible to the stress corrosion cracking phenomenon. This phenomenon can be assessed, for example, by slow strain rate tests (SSRT) and fracture toughness tests, with specimens well defined by international standards. This study aims to evaluate the susceptibility of steel API X70 in different ethanol environment (Simulated fuel-grade ethanol (SFGE), Corn and Sugar Cane) through fracture mechanics specimens. The tests were carried out on pre-cracked C(T) (Compact Tension) specimens, according to ASTM E647-08. The analysis of results was performed using linear elastic fracture mechanics equations. The analysis of K-R curves initially presented a decrease in toughness only in Corn environment, however the K for crack initiation apparent and fractography investigation confirm the material embrittlement in both SFGE and Corn ethanol environments. Tests of the slow strain rate test (SSRT) interrupted and loading step with fluctuating load also confirm these results.

Key-Words: Corn ethanol, Sugar cane ethanol, Simulated fuel-grade ethanol (SFGE), specimens Compact Tension, K-R curves and potential drop.

1.0 INTRODUÇÃO

Houve uma crescente demanda por etanol combustível nos últimos anos, este deve-se a vários fatores, tais como: a implementação do programa Proálcool pelo governo brasileiro (utilização de biomassa para produção de energia) e substituição do MBTE (metil-terci-butil eter) em vários países, como nos EUA, para adição à gasolina por ser um substituto ecologicamente correto e de fonte renovável. Além disso, também, por contribuir com o Protocolo de Quioto por diminuir as emissões de gases que causam o efeito estufa. (AVELAR e BARBEIRA, 2005) (VEDENOV e WETZSTEIN, 2008) (AMBROZIN et al., 2009) (QUINTERO ET al., 2008) (Biocombustíveis, 2014).

Com isto, é necessária a avaliação de tecnologias que permitam o transporte seguro deste combustível. O uso de dutos e tanques de armazenamento são a forma mais barata e segura para armazenar e transportar grandes quantidades deste produto por longas distâncias. Entretanto, nos Estados Unidos há relatos de diversos casos de fenômeno de corrosão sob tensão (SCC) em tanques e dutos de aço carbono em contato com etanol combustível, sendo atualmente a maior parte do etanol transportado por caminhão, vagões e barcaças. Já no Brasil o transporte de etanol combustível ocorre principalmente por dutos, sendo que alguns operam há mais de 30 anos, e até o momento não há evidências de SCC. (KANE e MALDONADO, 2003) (SRIDHAR et al., 2006) (GUI, SRIDHAR, BEAVERS, 2010).

Estudos indicam que a presença de oxigênio dissolvido, íons cloretos e acidez (ácido acético) presentes no etanol combustível (ASTM D4806, 2011), são os principais fatores que contribuem para a corrosão sob tensão do aço neste meio (AVELAR e BARBEIRA, 2005) (AMBROZIN et al., 2009).

Ensaio de tenacidade à fratura (mecânica da fratura) simulam o pior tipo de defeito que se pode encontrar em serviço, fornecendo valores quantitativos permitindo avaliar em projetos materiais que aliem segurança e viabilidade econômica.

O etanol pode ser oriundo de várias fontes. Atualmente os dois maiores produtores mundiais deste são os Estados Unidos, cujo etanol é oriundo do Milho, e o Brasil, oriundo da Cana de açúcar. Este ainda pode ser oriundo do Trigo, Beterraba, Mandioca, entre

¹ Etanol Combustível: etanol com outros componentes comuns, adquiridos/formados durante o processamento e/ou transporte do etanol, que não afetam o uso do produto como um combustível para automóveis.

outros. Há também normas como a ASTM, NACE e PRCI que fornecem uma composição que simula o etanol combustível¹.

No Brasil, atualmente, o material utilizado em dutos para transporte de etanol são de aço API 5L X70, que apresenta boa soldabilidade, resistência mecânica e tenacidade elevada (BELTRÃO, 2005).

Este trabalho tem como objetivo avaliar se o aço API X70 é susceptível ao fenômeno de corrosão sob tensão nos meios etanol oriundo de Cana de açúcar, etanol oriundo do Milho e etanol simulado (SFGE) conforme a norma PRCI. Esta avaliação foi realizada através de curvas K-R, curvas trinca x tempo, ensaios de baixa taxa de deformação interrompidos, ensaios de *step loading* com carga flutuante (taxa de crescimento da trinca por tempo) e análise de fratura de todos os ensaios. Todos os ensaios foram realizados com corpos de prova da mecânica da fratura tipo *Compact Tension* - C(T). O tamanho de trinca foi monitorado pela técnica de queda de potencial (QP) por corrente contínua. O procedimento de medição por queda de potencial tem como base a norma ASTM E647.

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 etanol anidro (AEAC) à gasolina, pois a produção de etanol combustível excedia o consumo.

A partir 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 afetando, inclusive, 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, 2014) (Resolução MAPA nº37, 2014)

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 Europeia até 5%. (IEA – Instituto de Economia Agrícola, 2011)

Nos Estados Unidos, a aditivação 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 motores. 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)

Recentemente, em janeiro de 2011, o RFA (*Renewable Fuels Association* - EUA) aprovou o uso de E15 (etanol a 15% na gasolina) para modelos de carros a partir de 2001. Em uma apresentação, o RFA comenta que após muitos anos de ensaios com o E15 este finalmente foi liberado, fazendo este um dos combustíveis mais testados antes de sua liberação. (RFA – *Renewable Fuels Association*, 2014)

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)

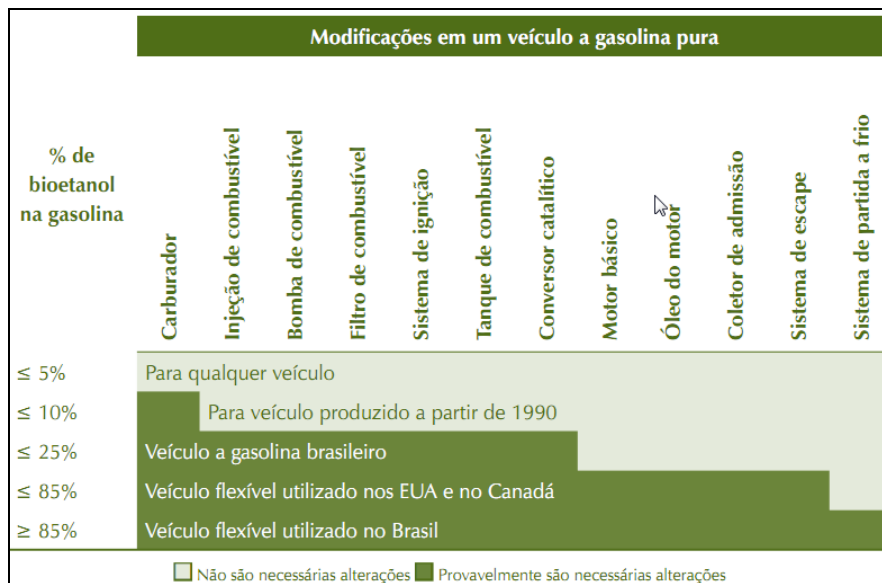


Figura 2.1: Exigências de alterações em veículos para diferentes teores de etanol na gasolina.

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 à 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) (BR PETROBRAS, 2014)

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. A 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)

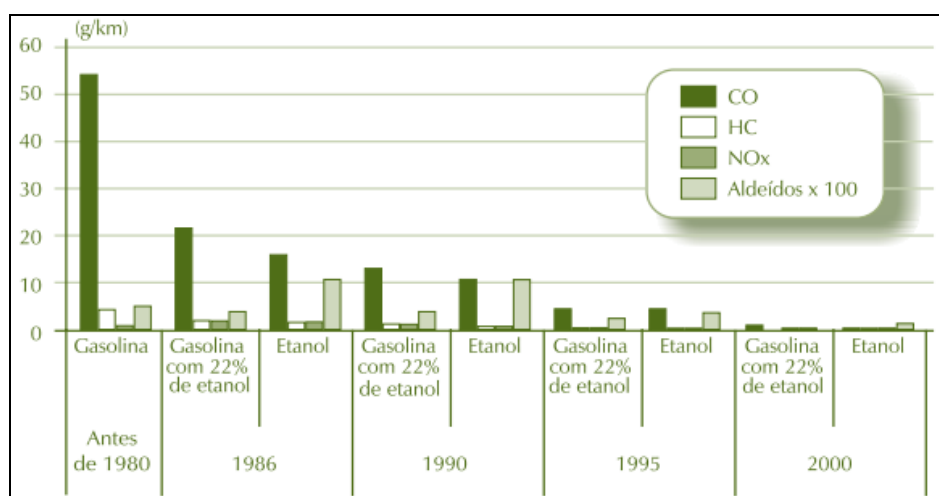


Figura 2.2: Evolução das emissões de veículos no Brasil.

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 hidrofóbica 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 principalmente da cana-de-açúcar, um dos principais produtos agrícolas do país. 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)

Para continuar sendo um dos maiores produtores de etanol, o Brasil tem investido em pesquisa e desenvolvimento de novas fontes de etanol. Recentemente, início de 2013, o Centro de Tecnologia Canavieira (CTC) anunciou uma parceria com a Usina São Manoel, em São Paulo, para a construção da primeira planta de etanol de Segunda Geração (2G). O etanol de 2G é feito a partir do bagaço e a palha da cana-de-açúcar que são dispensados no

processo de fabricação convencional do etanol, aumentando a produtividade entre 30 e 40%. (MILENA, 2013) (ANDRADE, 2013) (CAPOZOLI, 2013)

Outro investimento no país, é o etanol de arroz que deverá ser desenvolvido no Rio Grande do Sul. Duas empresas de agroindústria, localizadas em São Borja e Camaquã, começaram a produzir etanol de arroz em escala experimental. Como o Rio Grande do Sul praticamente não tem plantações de cana-de-açúcar, o estado importa 98% do etanol que consome. Por outro lado, o estado é o maior produtor de arroz no Brasil, a meta para a safra do ano que vem é produzir metade do volume do combustível comprado de outros estados, através da produção do etanol de arroz. (NOVACANA, 2013) (Novo Hamburgo.org, 2013) (COSTA, 2013) (Planeta Sustentável, 2013) (Globo Rural, 2013a)

Ainda, a Embrapa lançou em março de 2013 a primeira variedade de arroz gigante, resultado de oito anos de pesquisa em Pelotas. Esta nova variedade ganhou este apelido porque o tamanho do grão é duas vezes maior que o do arroz comum e também possui o dobro da quantidade de amido, o que representa grande vantagem para a produção de etanol. O manejo desta variedade é o mesmo do arroz comum, só que o grão gigante deve ter 40% a mais de produtividade. Além do uso na produção de biocombustível, ele pode ser usado também na alimentação animal e humana. (Novo Hamburgo.org, 2013) (COSTA, 2013) (Globo Rural, 2013a)

Também recentemente, 2012, iniciou-se a produção de etanol de milho no estado de Mato Grosso. A ideia foi aproveitar o período de entressafra da cana-de-açúcar para produzir etanol de milho utilizando as mesmas instalações. Para isso foram necessários investimentos em novos equipamentos e adaptações nas instalações já existentes, permitindo a fabricação de etanol de ambas origens, cana-de-açúcar e milho. (Globo Rural, 2013b)

Em alguns países se utilizam outras fontes para produção de etanol, como nos Estados Unidos onde 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 exportação de etanol pelo 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 (etanol 2G).

A produtividade do etanol de arroz fica em torno de 4.000 litros por hectare para o grão de tamanho normal, para o arroz gigante este valor deve aumentar em torno de 40%. (BNDES e CGEE, 2008) (Planeta Sustentável, 2013)

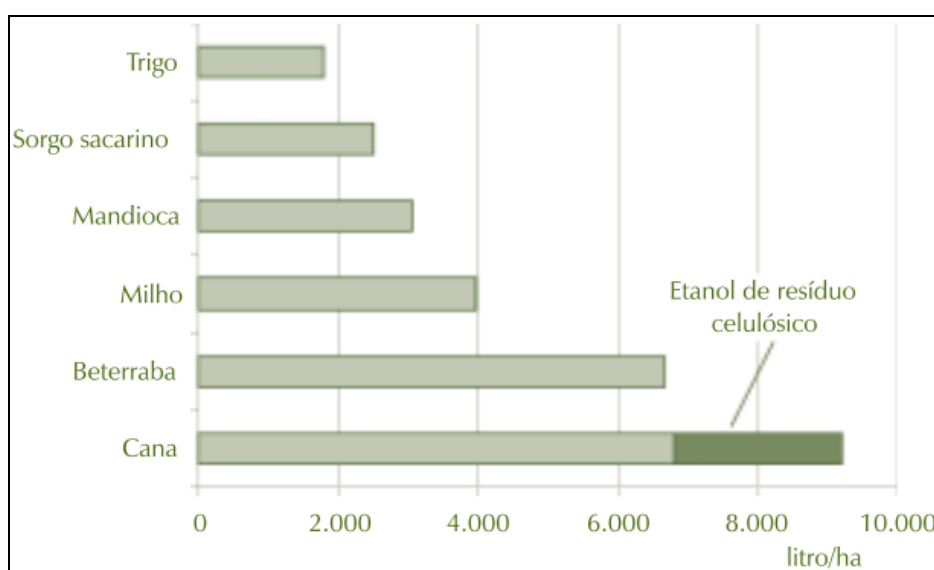


Figura 2.3: Produtividade média de etanol por hectare de diferentes fontes

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 às 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 Agência 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 relacionados 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)

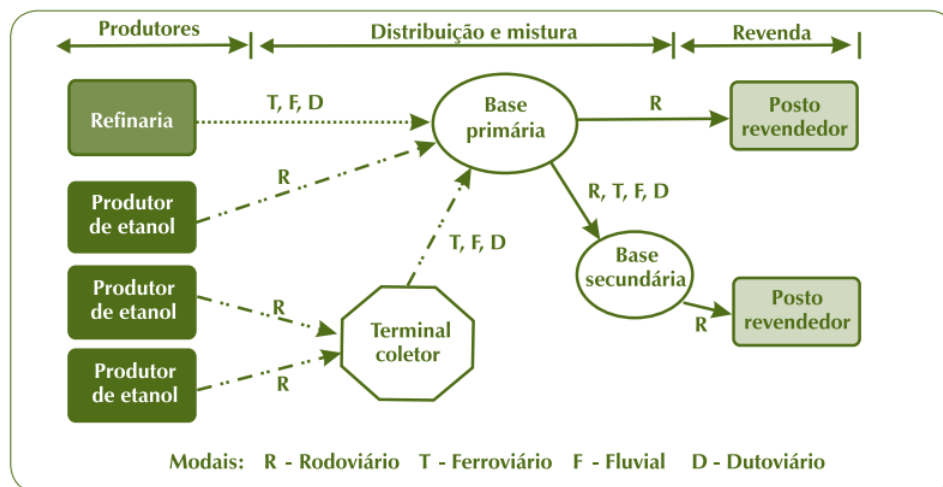


Figura 2.4: Logística da gasolina e do etanol no Brasil.

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 tubos ligados entre si, incluindo os componentes e complementos, destinado ao transporte de fluidos, entre fronteiras de unidades operacionais geograficamente distintas. 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, passaram 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)

Aços 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 essa 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	92.000	82.000	110.000
X80	80.000	102.000	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) atualmente 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 (residuais, 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 residuais. 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 de grão, presença de fases secundárias, 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 a 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 Mecânica da Fratura

O estudo da mecânica da fratura tem se tornado cada vez mais imprescindível com o avanço tecnológico, e tem aumentado significativamente desde a segunda guerra mundial. (ANDERSON, 2005)

Um material sem defeitos é custoso e praticamente inviável, sendo que defeitos, inclusive tipo trincas, surgem naturalmente durante o processo ou em serviço, podendo ser atribuídos a não homogeneidade na estrutura cristalina, composição química (inclusões) e/ou vazios. Esta não homogeneidade gera uma distribuição de tensões não uniforme, sendo o ponto de maior concentração de tensões onde o defeito inicia. (TEIXEIRA, 2004)

A Figura 2.5 contrasta a abordagem da mecânica da fratura com a abordagem tradicional em relação aos critérios dos projetos estruturais e de seleção de materiais. Na abordagem tradicional considera-se que o material que possui tensão de escoamento ou resistência à tração superior a tensão aplicada no componente é adequado, Figura 2.5 (a). Já a mecânica da fratura considera uma variável a mais, o tamanho do defeito, e a resistência à tração do material é substituída pela tenacidade à fratura do mesmo, sendo a tenacidade à fratura a resistência do material frente à propagação de um defeito tipo trinca, Figura 2.5 (b). (ANDERSON, 2005)

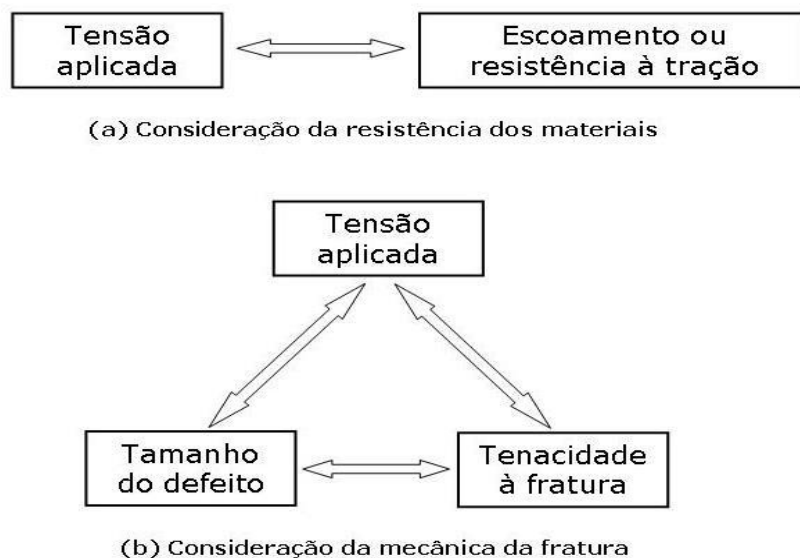


Figura 2.5: Comparação entre a abordagem convencional de resistência dos materiais (a) e a abordagem da mecânica da fratura (b).

A mecânica da fratura teve início nos anos vinte quando Griffith formulou o conceito de propagação de trinca em materiais frágeis, vidro, onde a trinca só propagará se a energia necessária para criar novas superfícies da trinca for menor que a energia

necessária para a deformação elástica, conceito este conhecido como teoria de Griffith, Após a segunda guerra mundial, com inúmeros problemas de fratura em navios, Irwin liderou um grupo de pesquisa em mecânica da fratura para estender a teoria de Griffith para materiais dúcteis. Utilizando a formulação de Westergaard, Irwin em 1956 mostrou que as deformações e tensões próximas à ponta da trinca poderiam ser descritos por um parâmetro relacionado à taxa de liberação de energia. O parâmetro ficou conhecido como K, fator de intensidade de tensões, e relaciona a distribuição de tensões na ponta da trinca, considerando a tensão aplicada e geometria do componente trincado, tamanho e forma da trinca e propriedades do material, Equação 2.1. (TEIXEIRA, 2004) (ANDERSON, 2005) (STROHAECKER, 2013) (FORTES, 2003)

$$\sigma_{ij} = K / (2\pi r)^{1/2} \times f_{ij}(\theta) \quad (2.1)$$

Sendo:

K = fator de intensidade de tensões;

r = distância da ponta da trinca;

f_{ij} = função adimensional do ângulo θ , cujo módulo varia entre 0 e 1;

θ = ângulo a partir do plano da trinca;

A mecânica da Fratura quando aliada a técnicas não destrutivas de detecção de defeitos tipo trinca, fornecem resultados importantes para a previsão da vida em fadiga de um componente, podendo-se prever o tempo de vida útil de um componente. (TEIXEIRA, 2004)

A mecânica da fratura se divide em dois campos, mecânica da fratura linear-elástica (MFLE) e mecânica da fratura elasto-plástica (MFEP).

A MFLE é válida somente quando a fratura do material ocorre no regime linear elástico, ou seja, quando a deformação plástica (não linear) ocorre somente em uma pequena região que circunda a ponta da trinca. Isto pode ocorrer em materiais de maior resistência mecânica ou mesmo em materiais com resistência moderada desde que empregadas em uma espessura razoável ou quando fragilizados (determinado meio e/ou condição). Neste campo o regime é o estado plano de deformação (estado triaxial de tensões) sendo avaliada a tenacidade à fratura através do parâmetro K (fator de intensidade de tensões), que caracteriza as condições de tensões a frente de um defeito. Porém muitos materiais saem deste campo, materiais de maior tenacidade, necessitando utilizar a MFEP,

que exibe um comportamento não linear, ou seja, a fratura ocorre no estado de tensão plana (biaxial de tensões). Neste campo utiliza-se para avaliação da tenacidade à fratura principalmente os parâmetros CTOD (*Crack Tip Opening Displacement*) e Integral J, que caracteriza a capacidade de deformação localizada a frente de um defeito. (ANDERSON, 2005) (STROHAECKER, 2013)

2.8.1 Mecânica da fratura linear elástica (MFLE)

A MFLE é empregada quando há possibilidade de ocorrer à fratura sem que essa seja precedida de extensa deformação plástica. Nos casos de materiais dúcteis, o escoamento é atingido e deformação plástica ocorre na ponta da trinca, mas a MFLE permanece válida desde que a zona plástica à frente da trinca permaneça pequena em relação às dimensões da trinca e da estrutura que a contém. (STROHAECKER, 2013) (TEIXEIRA, 2004)

Podem-se dividir os modos de carregamento possíveis na ponta da trinca em três, Figura 2.6.

- Modo I: abertura da ponta da trinca;
- Modo II: cisalhamento;
- Modo III: rasgamento.

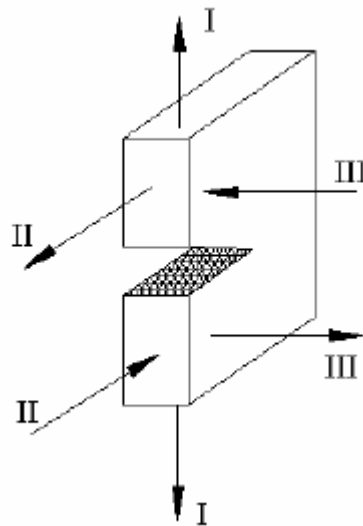


Figura 2.6: Modos de carregamento em uma trinca.
Fonte: TEIXEIRA, 2004.

Cada modo, I, II e III, corresponde a um fator de intensidade de tensões, K_I , K_{II} e K_{III} , respectivamente. O mais estudado é o modo I, devido a maior ocorrência deste carregamento na prática, entretanto os mesmos procedimentos utilizados no modo I são

também aplicados para os modos II e III. (FORTES, 2003) (STROHAECKER, 2013) (TEIXEIRA, 2004)

O parâmetro K_{IC} é uma propriedade intrínseca do material podendo ser utilizado na análise de qualquer geometria possibilitando o cálculo do tamanho crítico de trincas no projeto de estruturas, sendo K_C o valor crítico, valor que causaria a falha, descrito como tenacidade à fratura do material. (FORTES, 2003) (STROHAECKER, 2013)

2.8.1.1 Curvas K-R

As curvas K-R medem a resistência à propagação da trinca em um corpo de prova pré-trincado. Conforme a norma ASTM E561, as curvas K-R determinam a resistência à fratura de materiais metálicos no modo I (tração), através de carregamento com taxas estáticas ou quase estáticas. O ensaio é realizado tracionando um corpo de prova pré trincado tipo C(T) ou M(T), controlando a carga e crescimento da trinca. Após os dados são tratados e construído um gráfico Fator de Intensidade de tensão aplicada (K) versus Tamanho efetivo da trinca. Quando realizado o ensaio por deslocamento prescrito, se chega a um K decrescente, onde a propagação da trinca é maior que o deslocamento da máquina, sendo então determinado no platô da curva o K_C (fator de intensidade de tensões crítico) e a_C (tamanho de trinca crítico), tensão máxima e tamanho máximo de trinca antes da propagação instável, falha catastrófica.

Os materiais que podem ser ensaiados não são limitados pela força, espessura ou tenacidade, porém estes devem permanecer em um regime predominantemente elástico para o cálculo de propagação de trinca. Se houver deformação plástica esta deve ser quantificada e descontada no tamanho de trinca para determinação do K_C e a_C .

2.8.1.2 Monitoramento do crescimento de trinca

Para a determinação do crescimento de trinca, necessário para construção da curva K-R, a norma ASTM E561 sugere o método da *Compliance*, onde é necessário somente um corpo de prova para a construção da curva, e o método de análise visual, que utiliza múltiplos corpos de prova para a construção da curva.

Outro método, ultimamente explorado, principalmente para meios corrosivos, é o método por queda de potencial (QP), ou *direct current potential drop* (DCPD). Este método monitora o crescimento de trinca aplicando uma corrente constante no CP e

monitorando a mudança de potencial elétrico, mudança causada pelo aumento da resistência elétrica. Quando há o crescimento da trinca, a área efetiva do CP diminui e a resistência elétrica aumenta. A norma ASTM E 647 ainda comenta que tanto a deformação elástica quanto a plástica podem modificar a resistividade da amostra devido a movimentação de discordâncias e formação de vazios na ponta da trinca, com isso, se houver, a deformação plástica deve ser descontada do crescimento de trinca.

A temperatura de ensaio também deve ser constante, a mudança de temperatura na ordem de 1°C já altera a resistividade do material modificando o potencial elétrico. (ASTM E647)

2.8.2 Crescimento de trinca

A vida útil de um determinado componente em um determinado meio pode ser analisada através da taxa de crescimento de trinca. No ensaio realizado para levantar a taxa de crescimento de trinca o CP é submetido a uma amplitude de carregamento constante, sendo expressa em termos de incremento do tamanho da trinca por ciclo, $\log da/dN$ por $\log \Delta K$, onde “a” representa o tamanho da trinca e o “N” o número de ciclos, ou ainda por $\log da/dt$ por K, onde o “t” representa o tempo, geralmente utilizado quando a frequência é relativamente baixa, ou seja, quando o carregamento é estático ou quase estático, Figura 2.7.

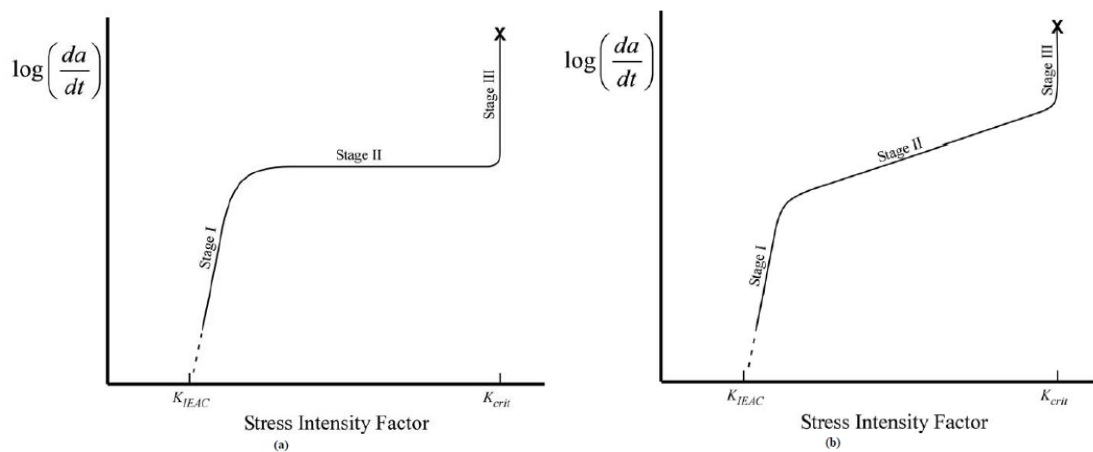
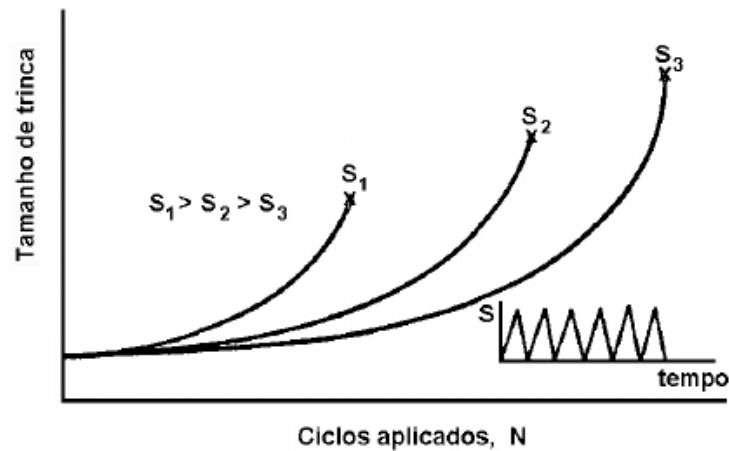


Figura 2.7: Representação de uma curva para crescimento de trinca no meio com carregamento estático ou quase estático. (a) Taxa de crescimento de trinca independe de K na fase II. (b) Taxa de trinca sensível ao K na fase II.

Fonte: ANDERSON, 2005.

Quando a amplitude do carregamento é mantida constante, normalmente, a taxa de propagação da trinca aumenta com o número de ciclos ou tempo. Verifica-se, ainda, que

quanto maior a tensão cíclica aplicada “S”, maior a taxa de crescimento da trinca, ou seja, menor a vida em fadiga, Figura 2.8. (KUHN, 2011) (STROHAECKER, 2013)



2.8: Comprimento da trinca x número de ciclos aplicados.
Fonte: KUHN, 2011.

Sendo assim, a vida em fadiga depende de três fatores:

- tamanho da trinca;
- amplitude de carregamento;
- resistência à fratura do material.

A equação de Paris e Erdogan, 1963, relaciona a taxa de propagação da trinca por fadiga com o fator de intensidade de tensões, conforme equações 2.2 e 2.3.

$$da/dN = C(\Delta K)^m \quad (2.2)$$

Para a qual,

$$\Delta K = K_{\max} - K_{\min} \quad (2.3)$$

Sendo:

C e m são constantes de escala que são influenciadas por variáveis como microestrutura do material, temperatura, meio, forma de onda e frequência e razão de carregamento;

ΔK = Variação do fator de intensidade de tensões aplicado;

K_{\max} = valor máximo do fator de intensidade de tensões aplicado em cada ciclo;

K_{\min} = valor mínimo do fator de intensidade de tensões aplicado em cada ciclo.

E a razão de carregamento é definida conforme a equação 2.4.

$$R = \sigma_{\min} / \sigma_{\max} = K_{\min} / K_{\max} \quad (2.4)$$

Sendo:

σ_{\min} = tensão mínima aplicada;

σ_{\max} = tensão máxima aplicada.

O fator de intensidade de tensões (K) pode ser utilizado para estudar a propagação de trinca por fadiga inclusive para materiais de alta ductilidade ou baixa resistência mecânica. Os valores de K necessários para causar crescimento de trinca em fadiga são relativamente baixos, assim a zona plástica a frente da trinca é pequena podendo ser utilizada a MFLE.

A Figura 2.9 mostra a representação de um gráfico típico para metais de da/dN por ΔK , sendo a região II (regime B), crescimento estável da trinca, descrita pela equação de Paris e Erdogan. Nesta região as taxas de propagação de trinca vão de aproximadamente $10^{-7} \sim 10^{-6}$ mm/ciclo até $10^{-3} \sim 10^{-2}$ mm/ciclo, ou seja, em torno de espaçamento atômico até a ordem de um tamanho de grão.

Na região I (regime A), se situa o ΔK_{th} (ΔK *threshold*), abaixo do qual não há crescimento de trinca ou o crescimento de trinca se dá em uma taxa não detectável, inferiores a 10^{-7} mm/ciclo, menor que o espaçamento atômico do material. Este é fortemente influenciado por obstáculos como vazios ou inclusões, bem como pelo fechamento de trinca.

Já a região III (regime C), refere-se ao crescimento instável da trinca, a taxa de propagação de trinca aumenta rapidamente levando a falha catastrófica, sendo perto do valor de K_C ou K_{IC} do material. (ANDERSON, 2005) (STROHAECKER, 2013) (TEIXEIRA, 2004) (KUHN, 2011)

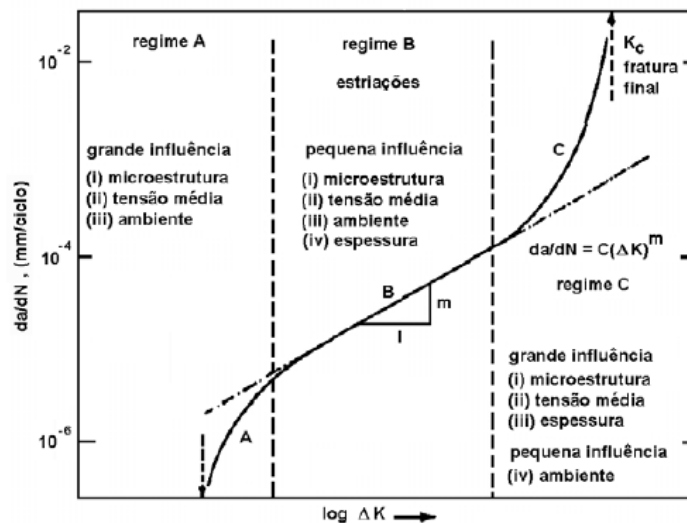


Figura 2.9: Representação de uma curva $\log da/dN$ por $\log \Delta K$.
Fonte: STROHAECKER, 2013.

2.8.2.1 Fechamento de trinca

Elber, em 1970, propôs o fenômeno de fechamento de trinca, ele observou que mesmo estando no regime B, a trinca poderia não apresentar uma taxa de crescimento estável. Elber atribuiu este fenômeno ao fechamento prematuro das faces da trinca antes que a carga mínima (K_{min}) fosse atingida diminuindo assim o ΔK efetivo. (ANDERSON, 2005) (KUHN, 2011)

Desde então muitos pesquisadores confirmaram a ocorrência deste fenômeno durante ensaios de propagação de trinca. Suresh e Ritchie identificaram cinco mecanismos de fechamento de trinca por fadiga:

- Fechamento induzido por plasticidade na ponta da trinca: deformações trativas maiores podem gerar deformação plástica na ponta da trinca que implicará em uma tensão residual compressiva, Figura 2.10.

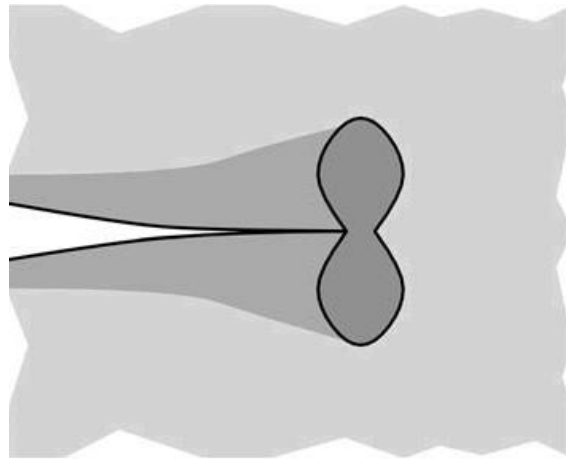


Figura 2.10: Mecanismo de fechamento induzido por plasticidade.
Fonte: ANDERSON, 2005.

- Fechamento induzido por rugosidade: ocasionado por irregularidades ou rugosidade das faces da trinca, Figura 2.11.

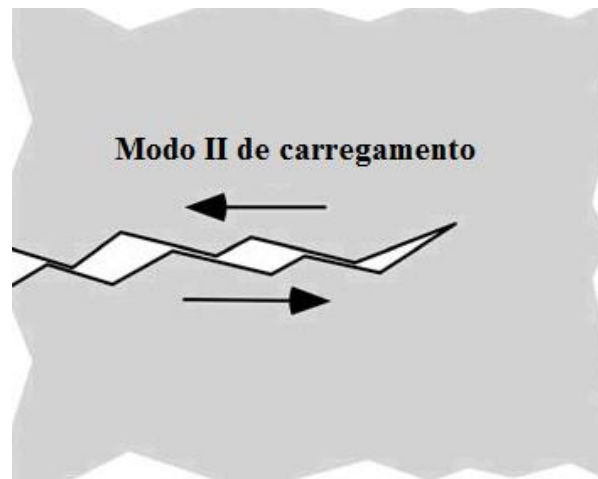


Figura 2.11: Mecanismo de fechamento induzido por rugosidade.
Fonte: ANDERSON, 2005.

- Fechamento induzido por produto de corrosão: ocorre por presença de óxidos, produtos de corrosão e resíduos de material que se depositam na superfície, faces da trinca. Este fenômeno é pronunciado em meio agressivos e úmidos. Este reduz a amplitude do fator de intensidade de tensões efetivo, Figura 2.12.

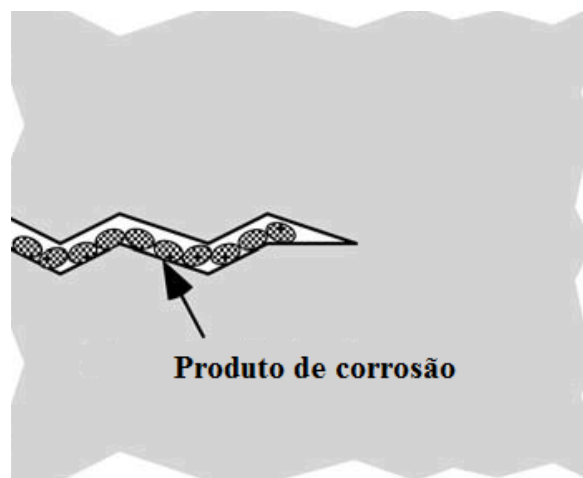


Figura 2.12: Mecanismo de fechamento induzido por produto de corrosão.
Fonte: ANDERSON, 2005.

- Fechamento induzido pela viscosidade do fluido: o fluido mais viscoso pode agir como uma cunha entre as duas faces da trinca, levando ao fechamento de trinca antecipado, processo semelhante ao ocorrido por produtos de corrosão, Figura 2.13.

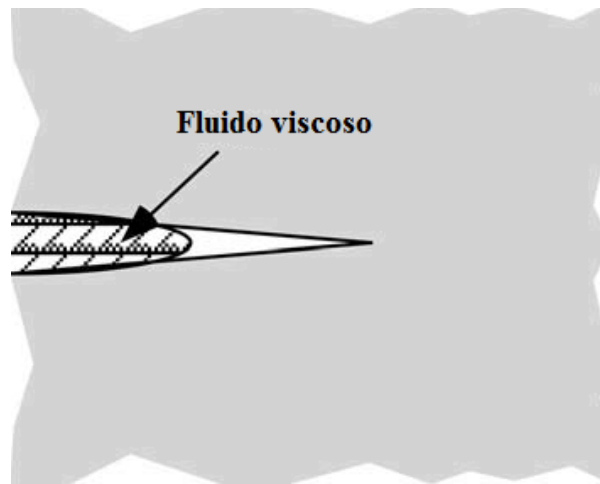


Figura 2.13: Mecanismo de fechamento induzido pelo fluido.
 Fonte: ANDERSON, 2005.

- Fechamento induzido por zona de transformação: na transformação de fases, mudança de fase acompanhada por aumento de volume, tensões residuais compressivas podem surgir, causando o fenômeno de fechamento de trinca, Figura 2.14.

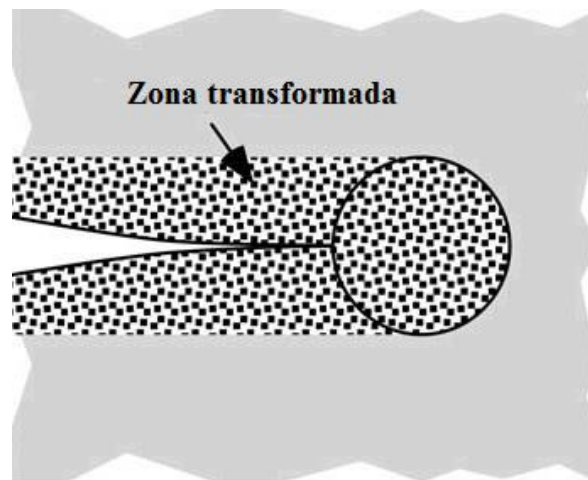


Figura 2.14: Mecanismo de fechamento induzido pela zona transformada.
 Fonte: ANDERSON, 2005.

2.8.2.2 Fratura assistida pelo ambiente

O fenômeno de fratura assistida pelo ambiente é decorrente do efeito sinérgico de esforços mecânicos e meios agressivos, este processo é dependente do tempo. Ressalta-se que os esforços mecânicos podem ser decorrentes de tensões residuais resultantes de tratamentos térmicos ou processo de fabricação ou das tensões de carregamento em serviço. (STROHAECKER, 2013)

A susceptibilidade do material frente ao meio está associada às condições eletroquímicas ou a ação de elementos deletérios, como o hidrogênio.

Aços de alta resistência mecânica geralmente apresentam maior susceptibilidade a meios agressivos, sendo possível que a tensão limite no meio ser inferior a 30% da normal. Assim a avaliação do material no meio em trabalho é imprescindível para a seleção do material assim como para o cálculo de vida remanescente.

A prática usual para ensaios em meios agressivos é seguir a mesma metodologia adotada em meios inertes (ao ar geralmente), esta metodologia deve ser baseada nas normas vigentes. Em meio agressivo, um dos parâmetros utilizado é o K_{EAC} (K abaixo do qual não ocorre crescimento de trinca no meio), onde o EAC significa *Environment Assisted Cracking*.

2.9 Ensaio 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 NACE TM 0111, baseada na norma ASTM G129, estabelece ensaio a baixa taxa de deformação para aços carbono no meio etanol, muito utilizada por permitir uma rápida avaliação da susceptibilidade de materiais metálicos a corrosão sob tensão ou fragilização por hidrogênio.

As normas ASTM, incluindo as de mecânica da fratura, são abrangentes, não implicando em um meio específico, podendo ser utilizadas para determinação da razão meio/ar para comparação de perda da tenacidade à fratura em um determinado meio.

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) (SRIDHAR et al., 2006) (HANSEN et al., 2005) (CAO, FRANKEL e SRIDHAR, 2013)

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)

GUI et al., 2013, através de ensaios de BTDC e de propagação da trinca (com CPs tipo C(T) pré-trincados), avaliou o efeito de diferentes tipos de inibidores de corrosão e sequestradores de oxigênio em meio SFGE (conforme norma ASTM D4806), no aço API 5L X60. Os CPs de BTDC ensaiados foram sem entalhe em uma taxa de deformação de 10^{-6} s⁻¹. Já nos ensaios de propagação de trinca os parâmetros utilizados foram razão de carregamento (R) de 0,6 à 0,8 e frequência de $1,4 \times 10^{-4}$ Hz (um ciclo a cada 2,8 horas) sendo monitorado o crescimento da trinca pela técnica de queda de potencial (QP). Nos inibidores de corrosão, o que apresentou o melhor resultado foi o hidróxido de amônia (NH₄OH) com concentração de 37,5 ppm, este elevou o pH para próximo de 9,0, limite máximo permitido pela norma ASTM. Já para os sequestrantes de oxigênio, os autores comentam a demora para remoção, para atingir a concentração abaixo de 10 ppm de oxigênio dissolvido levou-se alguns dias com nitrogênio e praticamente um mês com uso dos sequestrantes de oxigênio testados, sendo o melhor resultado atribuído ao ácido isoascórbico à 1720 ppm de concentração, que baixou a concentração de oxigênio dissolvido de 80 ppm para 40 ppm. Estes ainda concluem, através de ensaios de perda de massa em cupons (taxa de corrosão) e ensaios eletroquímicos, que o oxigênio é necessário para passivação do aço carbono, sendo que concentrações acima de 40 ppm de oxigênio

dissolvido causam SCC e muito abaixo de 40 ppm geram corrosão generalizada (uniforme). Estes ainda relatam que o oxigênio consumido pelo processo de corrosão neste meio SFGE é mínimo. Estes não citam e/ou comparam a taxa de propagação da trinca nos diferentes meios.

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. O autor 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 constataram 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 realizaram ensaios de imersão em condição não estagnada (com agitadores mecânicos) em etanol hidratado e gasolina brasileira e conclui 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. comentam que este comportamento é típico de materiais passiváveis para os quais 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) (LOU, YANG e SINGH, 2009)

JIANG 2006 verificou por SSRT (*slow strain rate test*) que a 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 evidenciaram SCC nos materiais SA106 e ST35 no meio FGE (*fuel-grade ethanol*) com corpos de prova N-SSRT (*notch slow strain rate test*) e constataram que o corpo de prova neste meio agressivo rompe rapidamente depois que atinge a região plástica. Citam, ainda, 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 constatarem 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 a 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 ensaiaram à baixa taxa de deformação corpos de prova de aço API X80 sem e com entalhe no meio SFGE (*Simulated fuel-grade ethanol*) e concluíram 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%. Comentam, 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 investigaram a relação entre a razão do limite plástico (meio/ar) com SCC e o efeito de impurezas no SFGE, em ambos casos utilizaram CPs N-SSRT (CPs entalhados para ensaios à BTD) de aço API X70. Na relação entre a razão do limite plástico e SCC, realizaram ensaios em diferentes meios etanólicos e através da análise da fratura em MEV concluíram 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, realizaram 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. SRIDHAR et al. 2006 apresentaram a mesma conclusão em seu trabalho, comentam que minimizando o oxigênio dissolvido no etanol através de purga com nitrogênio, não ocorre SCC mesmo na presença de impurezas nos níveis máximos permitidos pela norma ASTM D 4806. Estes autores citam, ainda, que nos ensaios de BTDC com CPs entalhados, verificaram fraturas tanto intergranulares como transgranulares, sendo as intergranulares nos ensaios com baixas concentrações de cloretos (abaixo de 1 ppm), e transgranulares nos ensaios com altas concentrações de cloretos ou contendo metanol, sendo que a fratura intergranular é consistente com o modo de falha observado nos casos de SCC de tanques e dutos de aço expostos a etanol. LOU, YANG e SINGH, 2009, em seus ensaios com CPs sem entalhe (SSRT) em aço API 5L X65 também removeram o oxigênio dissolvido do SFGE através de purga com nitrogênio e chegaram na mesma conclusão dos autores anteriores, sem evidências de SCC. Estes ainda concluem que com concentração de 5% de água no SFGE, a corrosão passa a ser comandada por pites e corrosão generalizada, sem SCC.

Já em outro estudo em 2013, CAO, FRANKEL e SRIDHAR (Parte 1), realizaram ensaios eletroquímicos associados a ensaios de SSRT com aço API 5L X52 e concluíram que em meio SFGE desaerado os CPs apresentaram SCC e também alta corrente de corrosão, podendo ser considerado como uma evidência que o mecanismo de SCC em etanol é baseado em dissolução anódica. Como normalmente os pites iniciaram em inclusões como Sulfeto de manganês (MnS) e óxido de alumínio (Al_2O_3), os autores defendem que é provável um par galvânico ao redor destas impurezas ocorrendo então a dissolução anódica da matriz ao redor destas, levando a SCC. Estes ainda comprovaram que o meio SFGE desaerado é mais corrosivo que o aerado, sendo que neste último meio ocorreu leve corrosão localizada enquanto que no meio desaerado o CP apresentou pites severos. Estes ainda concluem que a perda de ductilidade, tensão final ou máxima não servem como evidência de susceptibilidade à SSC em SFGE. A avaliação à susceptibilidade neste meio deve ser através de trincas secundárias na região do pescoço, redução de área e fragilização da superfície de fratura. Este mesmos autores ainda, na continuação de seu estudo, CAO, FRANKEL e SRIDHAR, 2013 (Parte 2), comentam que em N-SSRT (CPs de BTDC entalhados) não ocorrem trincas secundárias na região do pescoço, sendo o SCC evidenciado pela fratura transgranular. Neste mesmo artigo testaram também CPs tipo C(T) pré-trincados de aço API 5L X60 em baixa frequência ($1,4 \times 10^{-4}$ Hz) e razão em torno de 0,6 em SFGE aerado e desaerado e avaliaram este através de ensaios eletroquímicos. Concluíram que medidas próximas de potencial de corrosão e de

taxa de crescimento de trinca (medida realizada pela técnica de queda de potencial) em ambos meios sugerem uma região desaerada perto na ponta da trinca no meio SFGE aerado. A fratura apresentada foi predominantemente transgranular.

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, realizaram ensaios com adição de 20 a 80% de etanol hidratado na gasolina tipo C e observaram 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.

3.0 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Caracterização do material

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

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

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 em kpm (J)
01	10,02 x 7,51 x 55,02	V	0	30 (294,2)
02	10,01 x 7,49 x 55,02	V	0	30 (294,2)
03	10,03 x 7,54 x 55,03	V	0	30 (294,2)

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.

3.1.5 Metalografia

A análise metalográfica foi realizada no sentido longitudinal. A amostra obtida foi preparada para observação através de embutimento em resina termofixa, lixamento e polimento, procedimento baseado na norma NBR 13284. Para revelar a microestrutura foi realizado o ataque químico com reativo de Nital 2%. A observação foi realizada através de Microscopia Ótica (MO), utilizando-se um microscópio marca Olympus, modelo BX 51M, com as micrografias obtidas através de câmera digital acoplada ao microscópio.

3.2 Preparação dos corpos de prova

Foram usinados por eletroerosão da marca Fanuc e modelo Robocut[®] 21 corpos de prova.

O desenho do corpo de prova, conforme recomendações da norma ASTM E647, encontra-se na Figura 3.1. A dimensão do CP foi definido em cima do limite das dimensões do duto disponibilizado, considerando a espessura e curvatura do mesmo, respeitando a norma. Os CPs foram baseados nesta norma para se levantar a taxa de propagação da trinca (da/dt) em diferentes meios de etanol através dos ensaios de Carga Flutuante. Estes foram retirados do duto no sentido longitudinal, orientação classificada como C-L conforme norma ASTM E399.

A mesma geometria e orientação de CP foi utilizado nos demais ensaios (Curvas K-R, curvas trinca x tempo e BTD Interrompido) para se manter a correlação dos dados possibilitando a utilização dos dados levantados nestes ensaios para definição da carga a ser aplicada posteriormente nos ensaios de Carga Flutuante.

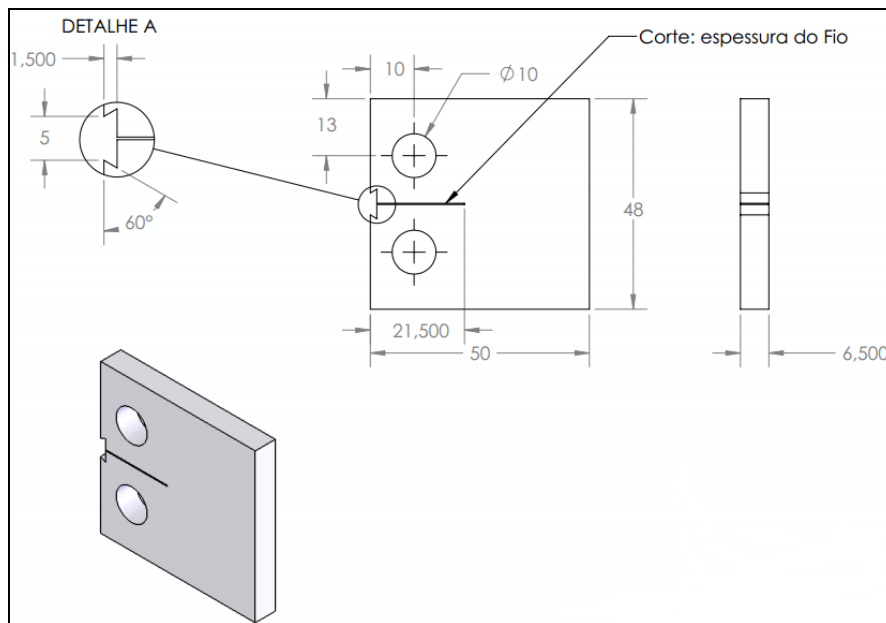


Figura 3.1: Desenho do corpo de prova do tipo C(T).

A pré-trinca foi realizada em uma máquina universal de ensaios da marca MTS modelo 810, sendo o método de abertura por delta-K decrescente e o monitoramento da abertura da pré-trinca realizado pelo método *Compliance* utilizando programa MTS *Fracture Toughness TestWare*, conforme procedimento baseado na norma ASTM E1820, utilizando-se como parâmetros ΔK final de 20 MPa.m^{1/2}, razão de fadiga R = 0,1, frequência = 20 Hz e a/W final = 0,5.

3.2.1 Análise Dimensional

As análises dimensionais dos corpos de prova foram realizadas com um paquímetro digital da marca DIGIMESS e modelo com Bicos Finos. Na Tabela 3.2 tem-se a análise dimensional dos CPs e o meio ensaiado.

Tabela 3.2: Dimensional dos CPs e meio ensaiado.

Corpo de Prova	Meio	Espessura (mm)	Comprimento da pré-trinca inicial, a ₀ (mm)	Comprimento CP tipo C(T) (mm)
Padrão	---	6,5	---	40,0
Curvas K-R				
CP 001	Ao Ar 1	6,9	19,8	39,7
CP 002	Ao Ar 2	6,3	19,2	38,4
CP 003	Ao Ar 3	6,5	20,0	40,0
CP 004	SFGE 1	6,2	20,1	40,0
CP 005	SFGE 2	6,7	20,0	40,0
CP 006	SFGE 3	6,6	20,0	40,0

CP 007	Etanol Milho 1	6,7	21,6	40,0
CP 008	Etanol Milho 2	6,3	20,2	40,0
CP 009	Etanol Milho 3	6,3	20,0	40,0
CP 010	Etanol Cana 1	6,3	20,1	40,1
CP 011	Etanol Cana 2	6,2	19,9	39,9
CP 012	Etanol Cana 3	6,3	19,7	39,4
BTD Interrompidos				
CP 013	Ao Ar	6,5	18,8	40,0
CP 014	SFGE	6,5	19,7	40,0
CP 015	Etanol Milho	6,5	19,5	40,0
CP 016	Etanol Cana	6,5	19,7	40,0
Carga Flutuante				
CP 017	SFGE 1	6,4	20,0	40,0
CP 018	SFGE 2	6,1	20,0	40,1
CP 019	Etanol Milho 1	6,7	20,0	40,0
CP 020	Etanol Milho 2	6,2	20,0	40,1
CP 021	Etanol Cana 1	6,5	20,0	40,0

3.2.2 Cálculo do fator de intensidade de tensões na ponta da pré-trinca

O sistema de medição de trincas, bem como o monitoramento do fator de intensidade de tensões na ponta da trinca, aplicado nos corpos de prova tipo C(T) nos ensaios de curvas K-R, BTD interrompido e *Step Loading* com carga flutuante foi baseado na norma ASTM E647 que utiliza o princípio de queda de potencial (QP) por corrente contínua (*direct current potential drop* – DCPD), Figura 3.2. A análise dos resultados foi realizada através das equações da mecânica da fratura linear elástica.

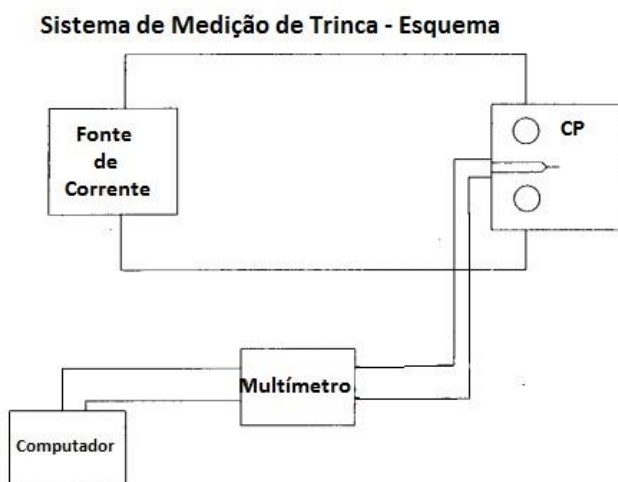


Figura 3.2: Diagrama esquemático do sistema de medição de trinca por QP.
Fonte: Adaptado da norma ASTM E647.

Para o cálculo do K (fator de intensidade de tensões) na ponta da pré-trinca do corpo de prova tipo C(T) foi utilizada a seguinte equação:

$$K = \Delta P(2+\alpha)/BW^{1/2} (1-\alpha)^{3/2} \times (0,886+4,64\alpha-13,32\alpha^2+14,72\alpha^3-5,6\alpha^4) \quad (3.1)$$

Onde,

$\alpha = a/W$; quando $a/W \geq 0,2$;

Para o cálculo do tamanho da trinca foi utilizada a seguinte fórmula, válida para $0,24 \leq a/W \leq 0,7$:

$$V/V_r = A_0 + A_1(a/W) + A_2(a/W)^2 + A_3(a/W)^3 \quad (3.2)$$

Onde,

V = medida da voltagem de queda de potencial;

V_r = valor referente da voltagem da trinca para $a/W = 0,241$;

a = tamanho da trinca;

W = largura do corpo de prova;

$A_0 = 0,5766$;

$A_1 = 1,9169$;

$A_2 = -1,0712$;

$A_3 = 1,6898$.

Ou no sentido inverso:

$$a/W = B_0 + B_1(V/V_r) + B_2(V/V_r)^2 + B_3(V/V_r)^3 \quad (3.3)$$

Onde:

$B_0 = -0,5051$;

$B_1 = 0,8857$;

$B_2 = -0,1398$;

$B_3 = 0,0002398$.

3.2.3 Instrumentação dos CPs para medição da QP

A ligação dos condutores elétricos de entrada e saída de corrente bem como os pontos de medida da tensão elétrica são apresentados na Figura 3.3. Os pontos de entrada e saída de corrente coincidem com os pontos onde a linha de carga intercepta a face inferior e superior do CP. A medida da tensão elétrica é medida na boca do entalhe do CP e de forma diagonal conforme representado.

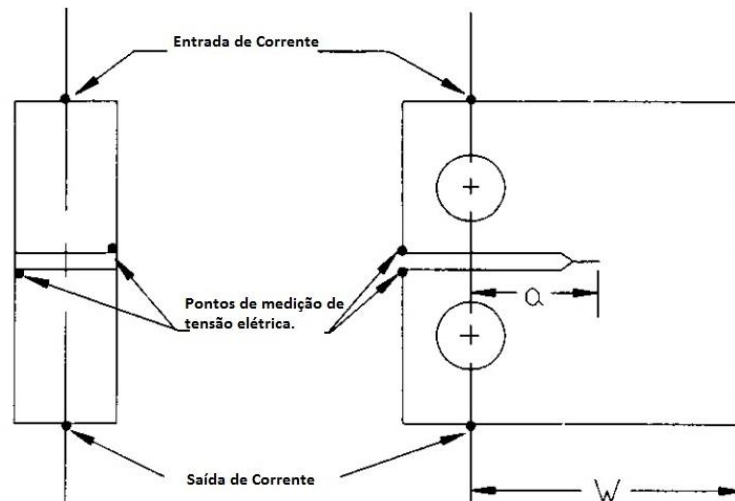


Figura 3.3: Esquema de ligação dos condutores elétricos.
Fonte: Adaptado da norma ASTM E647.

A soldagem dos fios no CP foi realizado por sistema de descarga capacitiva. Após a soldagem dos fios os mesmos foram recobertos com resina epóxi conforme mostrado na Figura 3.4.



Figura 3.4: Aspecto final do CP com fios resinados.

Para a aplicação de corrente foi utilizada uma fonte de corrente Agilent N5744A. A medição da queda de potencial foi realizada através de um multímetro digital de 8,5 dígitos modelo Agilent 3458A. O sistema de aquisição dos dados de tamanho de trinca é feito através de um microcomputador e um software Labview®. O sistema gera um arquivo de dados contendo os resultados que são posteriormente submetidos a uma planilha de cálculo onde são obtidas as taxas de crescimento de trinca pelo tempo ($da/dt \times K$).

3.3 Obtenção dos diferentes meios de etanol

Os meios de etanol de origem da Cana de açúcar e do Milho foram fornecidos. Já o etanol combustível simulado (SFGE) foi preparado no laboratório químico do LAMEF,

sendo preparados 6L de solução 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

O recipiente de ensaio foi projetado para uma capacidade aproximada de 1L (litro), sendo a cuba em vidro e as tampas superior e inferior bem como as garras usinadas em aço inoxidável AISI 304 revestidas com polytetrafluoroethylene (PTFE) para se evitar par galvânico com os CPs tipo C(T) (API X70).

Após o desengraxe dos CPs, preparação superficial, instrumentação e limpeza da cuba com etanol PA, o CP é fixado na cuba adaptada na máquina de ensaios EMIC, Figura 3.5, ou em um sistema de ensaios por *Step Loading*, Figura 3.6. Para a desumidificação do sistema de ensaio, a cuba tem ligação com a linha de ar sintético com baixa umidade. A Figura 3.7 mostra o desenho esquemático do painel com as linhas e válvulas para a realização do ensaio. O ar sintético utilizado é fornecido pela empresa White Martins e tem composição de 99,999% de ($O_2 + N_2$), com teor de impureza de H_2O menor que 3 ppm, CO_2 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 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. 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 está pronto para ser iniciado.



Figura 3.5: Ensaio na máquina EMIC.



Figura 3.6: Ensaio no dispositivo *Step Loading*.

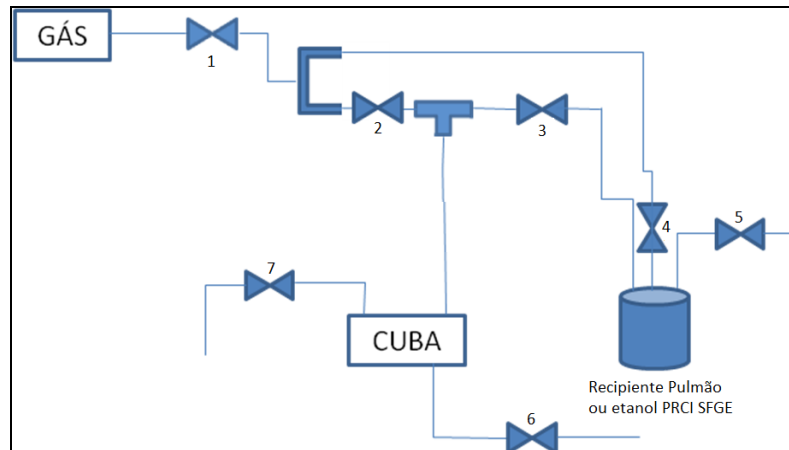


Figura 3.7: Representação esquemática do sistema de ensaio.

3.5 Ensaio de Tenacidade à Fratura assistida ao meio

Foram ensaiados 21 corpos de prova, sendo doze em curvas K-R, triplicatas em cada meio, quatro em BTD interrompidos, um em cada meio, e cinco em *Step Loading* com carga flutuante, dois no meio SFGE, dois no meio etanol de Milho e um no meio etanol de Cana.

3.5.1 Curvas K-R

Para as curvas K-R foram realizadas triplicatas nos meios ao Ar, SFGE, etanol de Cana e etanol de Milho. Os ensaios foram realizados na máquina de ensaios EMIC DL3000 com uma velocidade de deslocamento de 1×10^{-5} mm/s. Os ensaios foram finalizados após ter iniciado a cair a carga (propagação da trinca). Cada CP foi exposto ao meio por 24h antes de iniciar o ensaio com uma pequena pré-carga, em torno de uns 300N. Foi realizada esta metodologia para deixar o meio agir durante mais tempo com o material. Este ensaio foi baseado na norma ASTM E561, que baseia em plotar uma curva de fator de intensidade de tensão aplicado (K) pelo tamanho efetivo da trinca (a_e), Figura 3.8.

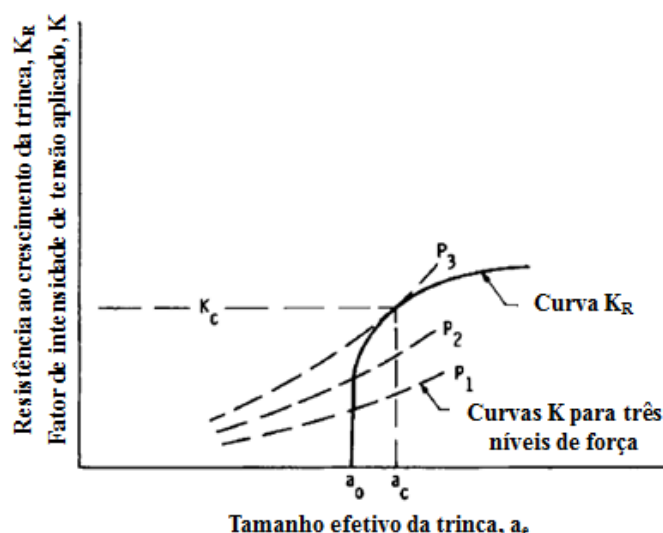


Figura 3.8: Representação esquemática da Curva K-R.
 Fonte: Adaptado na norma ASTM E561.

3.5.2 BTD Interrompido

Nos ensaios de BTD Interrompidos foi ensaiado um CP em cada meio. Estes foram realizados em uma máquina de ensaios EMIC DL5000 com uma velocidade de deslocamento de 1×10^{-5} mm/s até atingir $70 \text{ MPa.m}^{1/2}$ e então os mesmos foram interrompidos. Foi selecionado este K para finalização do ensaio por ser próximo do K de iniciação aparente no meio SFGE. Cada CP foi exposto ao meio por 48h antes de iniciar o ensaio com uma pequena pré-carga, em torno de uns 300N. Se realizou esta metodologia para deixar o meio agir com o material e então avaliar se com $70 \text{ MPa.m}^{1/2}$ já teria iniciado a propagação da trinca em diferentes meios de etanol, visto que a técnica de QP (queda de potencial) não é prevista pela norma ASTM E561 (Curvas K-R) e assim não há norma que descreva a determinação visual do K de iniciação ou K_{IEAC} através de curvas trinca x tempo. Logo, esta metodologia foi realizada para verificar os dados levantados nas Curvas trinca x tempo.

3.5.3 Carga Flutuante

Este ensaio foi realizado para simular as condições de fundo de tanque de armazenamento de etanol combustível (embora este seja geralmente de aço ASTM A516) e dutos de transporte deste. Para isto foi desenvolvido um sistema que simule carregamento e descarregamento em corpos de prova tipo C(T) para verificar a resistência à corrosão sob tensão em materiais utilizados nesta área.

Este carregamento flutuante de carga simula os esforços ocorridos durante a operação dos tanques e dutos (cheios e vazios).

Por requerer uma frequência extremamente baixa ($1,4 \times 10^{-4}$ Hz, ou seja, um ciclo a cada duas horas), construiu-se um sistema com braço de alavanca onde, para o alívio parcial de 30% da carga, foi utilizado um sistema eletromecânico acoplado a um sistema de elevação guiado por quatro hastes. O sistema é controlado por um temporizador ajustável e uma célula de carga acoplada a um sistema de leitura digital. Optou-se por uma razão de carregamento (R) de 0,7 por se tratar de um valor representativo da operação em campo, assim como a frequência. Neste ensaio foi determinado um *run out* de 90 dias. Cada CP foi exposto ao meio por 48h antes de iniciar o ensaio com uma pré-carga, em torno de uns 1000N (peso do braço de alavanca). Foram realizados dois ensaios no meio SFGE, dois no meio etanol de Milho e um no meio etanol de Cana. Neste não foi realizado ao Ar pois não foi verificada necessidade de levantar a velocidade de propagação de trinca neste meio inerte.

As cargas aplicadas nestes ensaios foram determinadas com base nos K máximos definidos em cada meio através das curvas K-R. No Milho 1 foi utilizado 85% do K máximo e no ensaio Milho 2 foi utilizado 90% do K máximo determinado neste meio Milho. No ensaio PRCI SFGE 1, foi utilizado também 85% do K máximo e em PRCI SFGE 2, a carga utilizada foi de 75% do K máximo. Já no meio Cana, foi adotada uma metodologia diferente, ao invés de manter a mesma carga até o final do ensaio, a carga teve aumento a cada 30 dias de ensaio, sendo sua carga inicial de 76% do K máximo, após aumentou-se para 79% do K máximo e aos 60 dias de ensaio esta aumentou novamente para 85% do K máximo determinado neste meio de Cana.

3.6 Análise do teor de água

O teor de água no etanol foi analisado no início e final de cada ensaio, sendo que a tolerância da medida inicial para a final de +0,1%. Este ensaio foi realizado em um equipamento Karl Fischer Coulométrico automático KF 831 da Metrohm.

3.7 Análise de Fratura

Após a realização dos ensaios das curvas K-R os CPs tiveram seção remanescente rompida por pós-fadiga e então 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.

Após os ensaios de *Step Loading* com carga flutuante (aqueles que atingiram *run out*) e BTB interrompidos os corpos de prova foram cortados ao meio na eletroerosão, conforme Figura 3.9.

Após o corte, uma das metades foi cortada novamente, conforme indicado na Figura 3.9 também, para a análise da ponta da pré-trinca e/ou trinca. Esta seção foi lixada e polida para melhor visualização.

A outra metade teve sua seção remanescente rompida e limpa para análise da superfície de fratura no microscópio eletrônico de varredura (MEV).

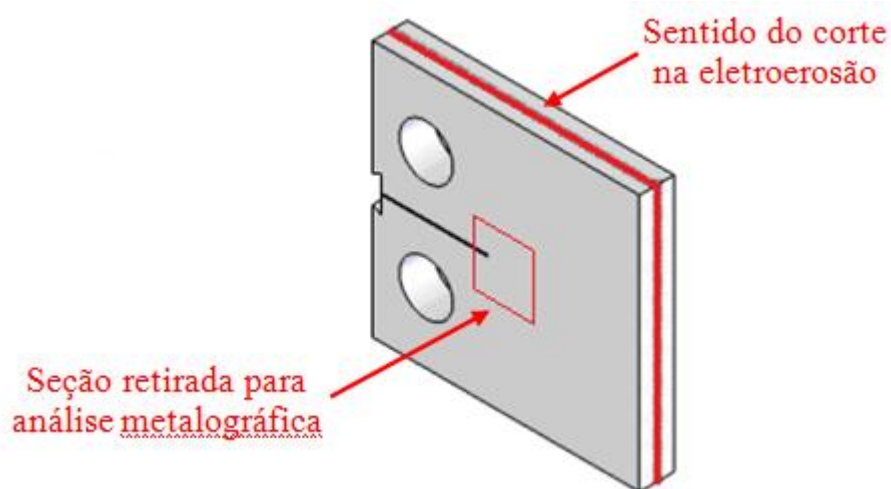


Figura 3.9: Desenho esquemático dos locais de corte por eletroerosão do CP tipo C(T).

A Figura 3.10 apresenta um resumo do procedimento experimental utilizado neste trabalho.

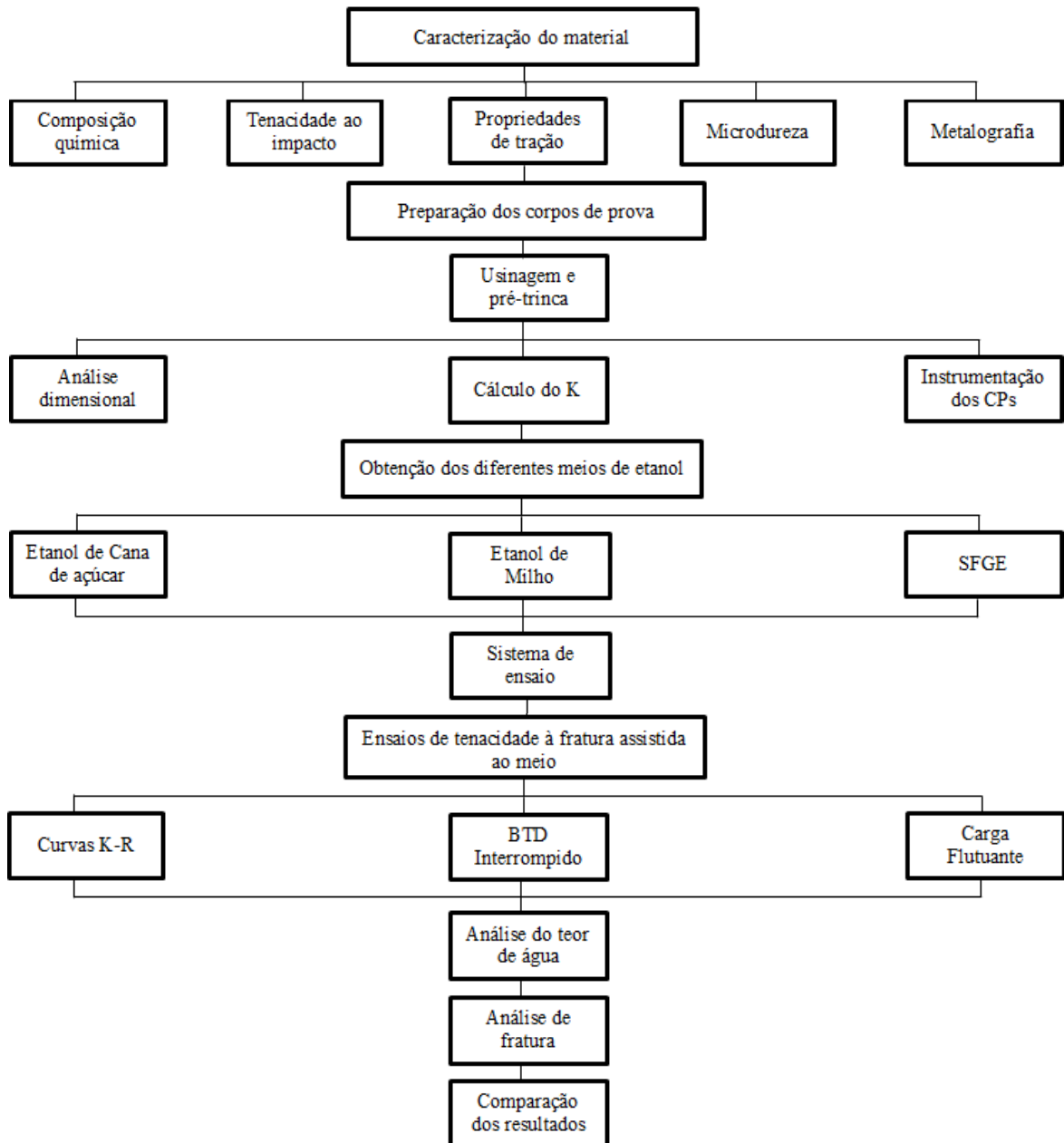


Figura 3.10: Fluxograma do procedimento experimental.

4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização do material

4.1.1 Composição química

Na Tabela 4.1 se encontra a composição química no metal, estes são a média de três medidas (queimas).

Tabela 4.1: Composição química do material.

Elemento	Material disponibilizado (% em peso)	API 5L (X70)
Carbono*	0,17	≤0,12
Manganês*	1,48	≤1,70
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	≤0,45
Cromo	0,0051	≤0,50
Molibdeno	<0,005	≤0,50
Níquel	0,015	≤0,50
Alumínio	0,024	
Cobalto	<0,01	
Cobre	<0,01	≤0,50
Nióbio	0,041	
Vanádio	0,034	
Tungstênio	<0,01	
Chumbo	<0,002	
Estanho	<0,001	
Ferro	98	
CE (IIW)**	0,427	<0,43

* Material disponibilizado produzido pela norma API 5L de 2004, % de carbono requisito PSL 2 ≤0,24. Outro valor alterado foi o de Manganês, que na norma de 2004 era ≤ 1,40% Demais valores mantiveram-se inalterados.

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

4.1.2 Tenacidade ao impacto

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

Tabela 4.2: Ensaio de impacto Charpy.

Material disponibilizado (J)	API 5L (X70) exigido em Norma
63,3	≥ 40

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 (%) base	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	API 5L (X70)
Limite de resistência (MPa)	643,6	570 – 760
Tensão de escoamento (MPa)	522,3	485 – 635
Alongamento à ruptura (%)	20,8	14,8*

* Conforme equação: $A_f = 1940 * A^{0,2} / U^{0,9}$

Sendo,

A_f – 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: $A_f = 1940 * 65^{0,2} / 570^{0,9}$

A_f = 14,8

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.

Tabela 4.5: Microdureza do material.

Microdureza (HV)	
Material disponibilizado	API 5L
206	<300

4.1.5 Metalografia

A Figura 4.1 apresenta micrografia representativa das características observadas na amostra. A amostra apresentou uma microestrutura refinada e composta por ferrita e perlita.

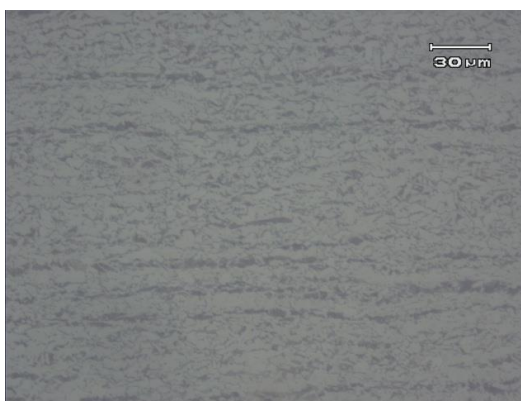


Figura 4.1: Micrografia óptica do material, sentido longitudinal (500X).

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

4.2 Ensaios de Tenacidade à Fratura assistida ao meio e Fractografias

Os ensaios de tenacidade à fratura assistida ao meio compreendem Curvas K-R, BTD Interrompido e Carga Flutuante para avaliação da susceptibilidade do material API 5L X70 a diferentes meios de etanol. Após a fratura dos corpos de prova nos ensaios, as superfícies de fratura foram analisadas na lupa e no microscópio eletrônico de varredura (MEV).

4.2.1 Curvas K-R

As curvas K-R ao Ar e no meio contendo etanol PRCI SFGE encontram-se na Figura 4.2. Observa-se nesta que os CPs fraturados no meio etanol PRCI SFGE

apresentaram um valor de K máximo próximo dos ensaiados ao Ar (em torno de 110 MPa.m^{1/2}).

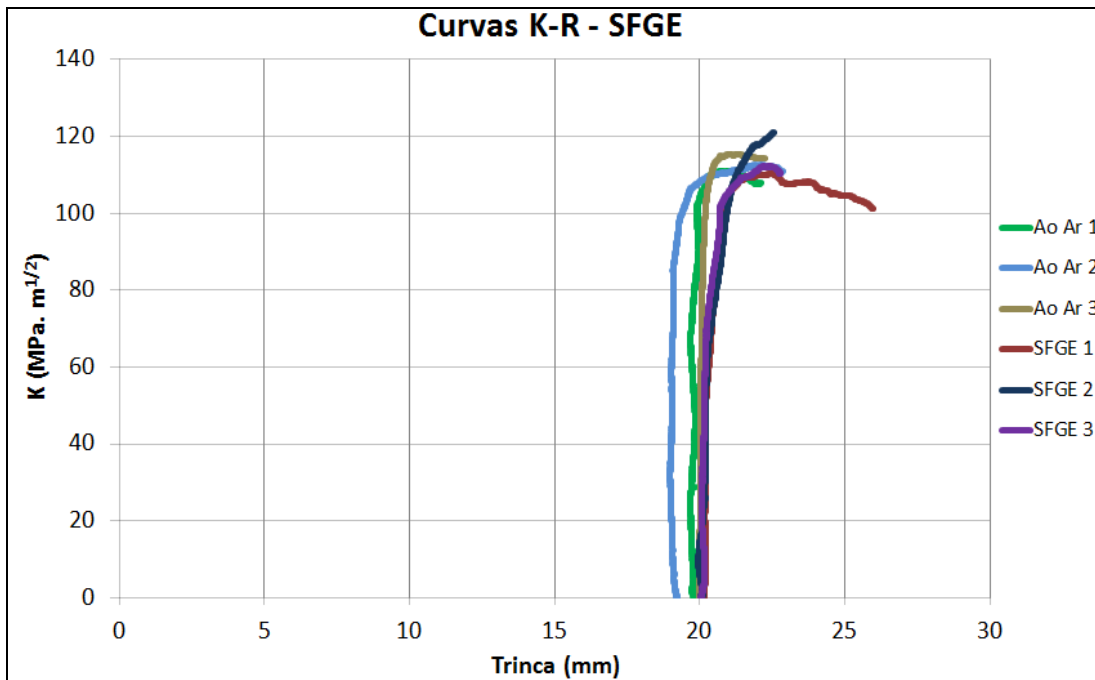


Figura 4.2: Curvas K-R, comparação entre os CPs ao Ar e no meio etanol PRCI SFGE.

Se observa, na Figura 4.3, nas curvas trinca x tempo ao Ar, três regimes, o primeiro não apresenta crescimento perceptível da trinca, nota-se ainda neste regime, certas oscilações nas curvas, mais visível no CP ao Ar 1. Estas oscilações devem-se provavelmente a mudança de temperatura na sala de ensaio, embora esta tenha temperatura controlada, ocorre pequena variação. A oscilação ocorre principalmente da variação da temperatura da noite para a do dia, sendo facilmente identificada e não interferindo assim significativamente nas análises dos resultados. No segundo regime se observa uma leve inclinação, crescimento estável da trinca, no início deste é determinado o K_I aparente (K de iniciação), em torno de 100 MPa.m^{1/2} para este meio. Já o terceiro regime apresenta uma inclinação maior, propagação instável da trinca, no início deste regime é determinado o K máximo, que confere com o K encontrado nas Curvas K-R. Os três regimes, e assim os K correspondentes, foram definidos de forma visual nas curvas trinca x tempo.

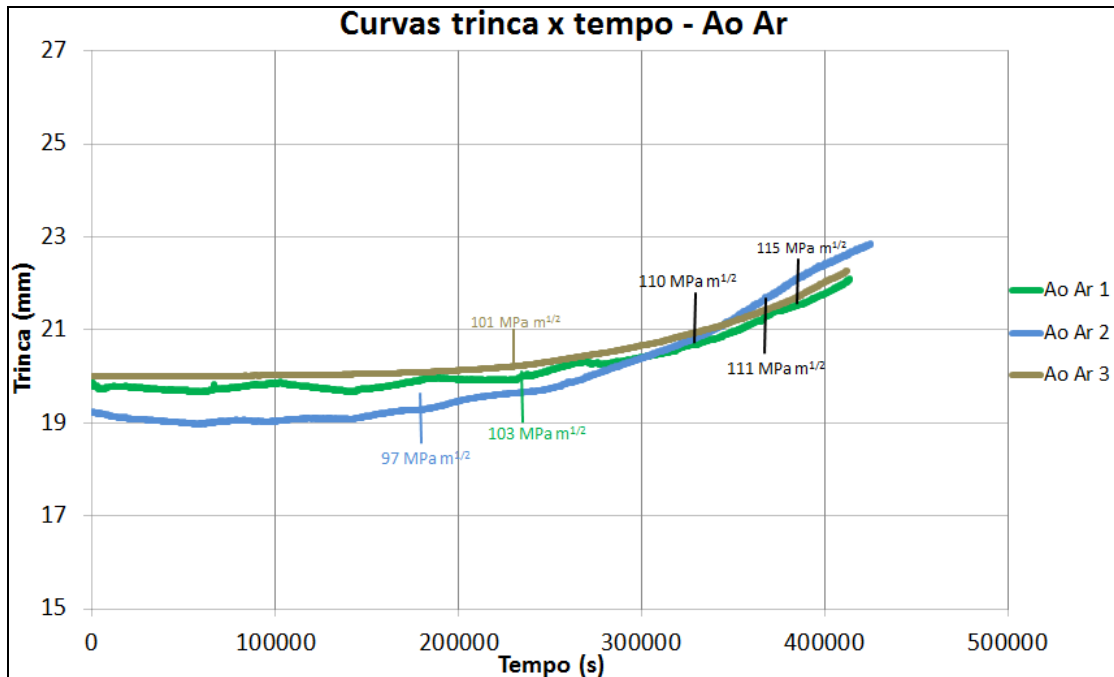


Figura 4.3: Curvas trinca x tempo ao Ar.

Nas Figuras 4.4 e 4.5 observam-se fraturas dúcteis típicas, com formação de *Shear Lips* (lábios de cisalhamento a 45°, estado biaxial de tensões) nas laterais externas dos CPs e a propagação plana da trinca no meio do CP (estado tendendo a triaxial de tensões), com micromecanismo de fratura por coalescimento de microcavidades (*dimples*), Figura 4.6.

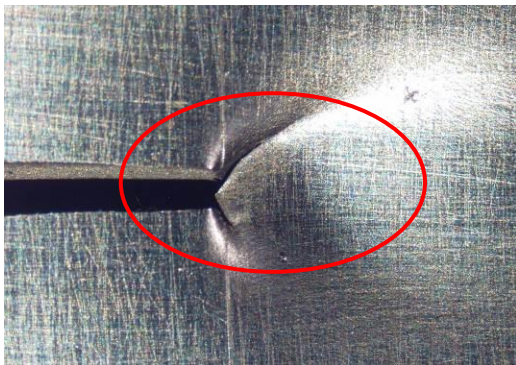


Figura 4.4: CP no final do ensaio - Ao Ar

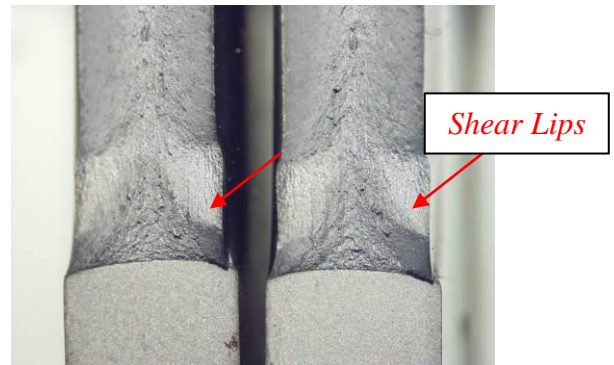


Figura 4.5: Superfície de fratura – Ao Ar

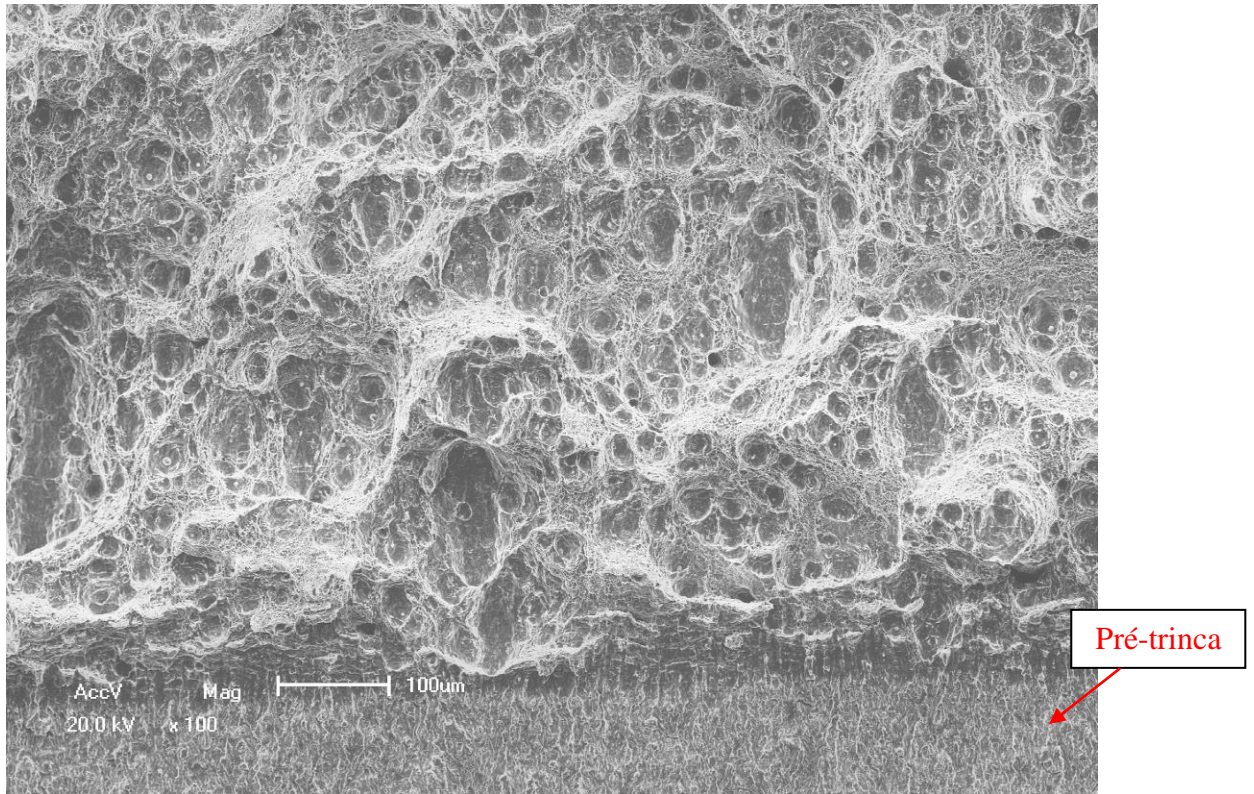


Figura 4.6: Superfície da fratura (100X) do CP ensaiado ao Ar.

Na Figura 4.7, curvas trinca x tempo no meio etanol SFGE, observa-se, no início do segundo regime, um K_{IEAC} (K de iniciação no meio) em torno de $65 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, evidenciando susceptibilidade do material a este meio. No início do terceiro regime, determinou-se um K máximo de aproximadamente $110 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, que confere com o K encontrado nas Curvas K-R também.

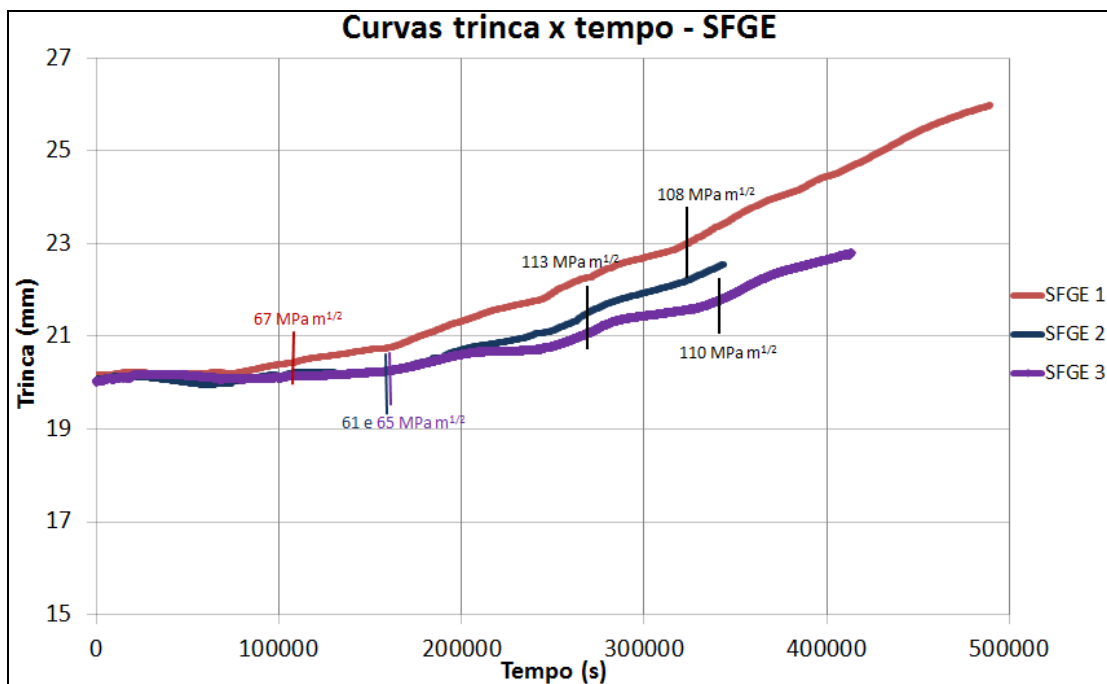


Figura 4.7: Curvas trinca x tempo no meio etanol PRCI SFGE.

Esta fragilização do material no meio é confirmada nas análises das imagens, onde se observa uma fratura frágil, sem formação de *Shear Lips*, conforme Figuras 4.8 e 4.9. Na Figura 4.8 ainda se observa várias trincas secundárias, que associada à formação de um filme na superfície de fratura, Figura 4.9, e ao micromecanismo de fratura por quase-clivagem com algumas facetas intergranulares, Figura 4.10, confirmam a susceptibilidade do material ao meio.

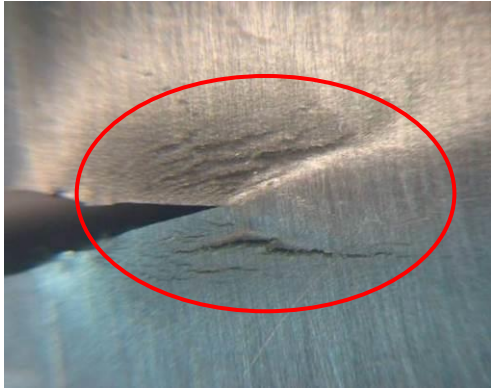


Figura 4.8: CP no final do ensaio – SFGE



Figura 4.9: Superfície de fratura – SFGE

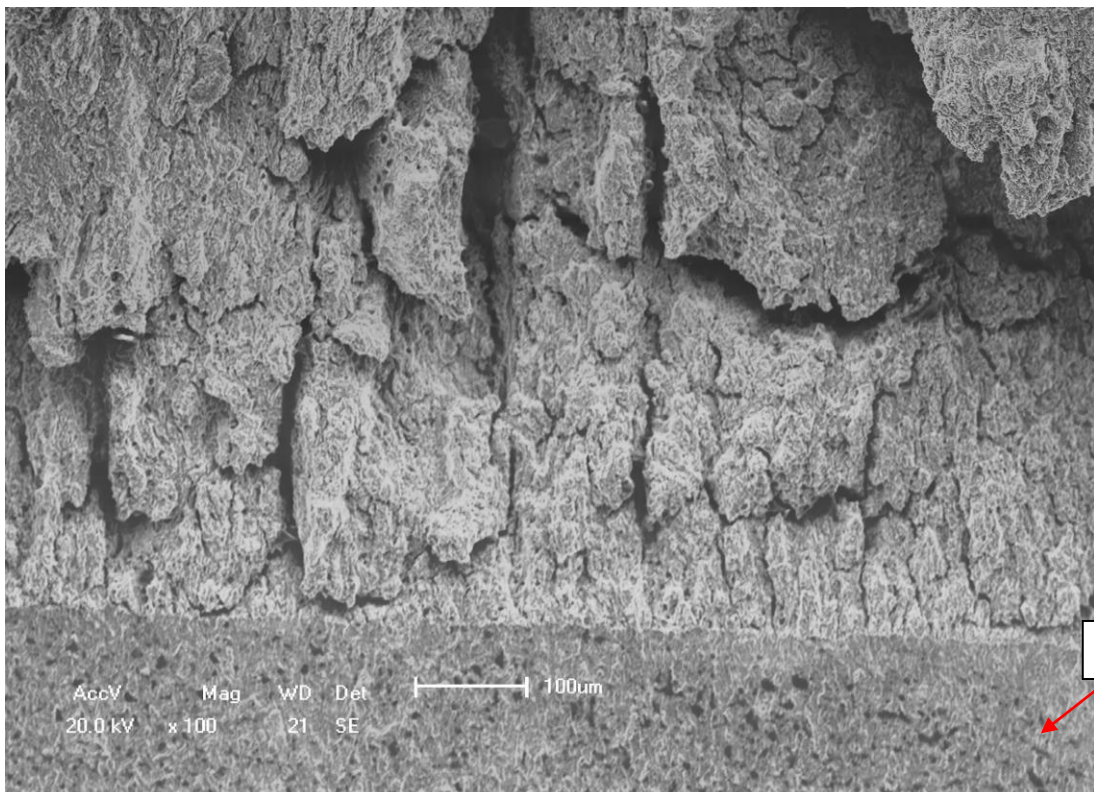


Figura 4.10: Superfície da fratura (100X) do CP ensaiado no meio etanol de SFGE.

Já na Figura 4.11, encontram-se as curvas K-R ao Ar e no meio etanol de Milho. Neste meio os CPs fraturados apresentaram uma perda de tenacidade em torno de 18% quando comparados aos ao Ar, evidenciando a susceptibilidade do material a este meio (K

máximo no meio em torno de $91 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) já nestas curvas. No ensaio Milho 2, houve perda parcial de dados, a fonte provavelmente teve uma sobrecarga que levou ao seu desligamento, assim que visto, foi religada e o ensaio progrediu normalmente.

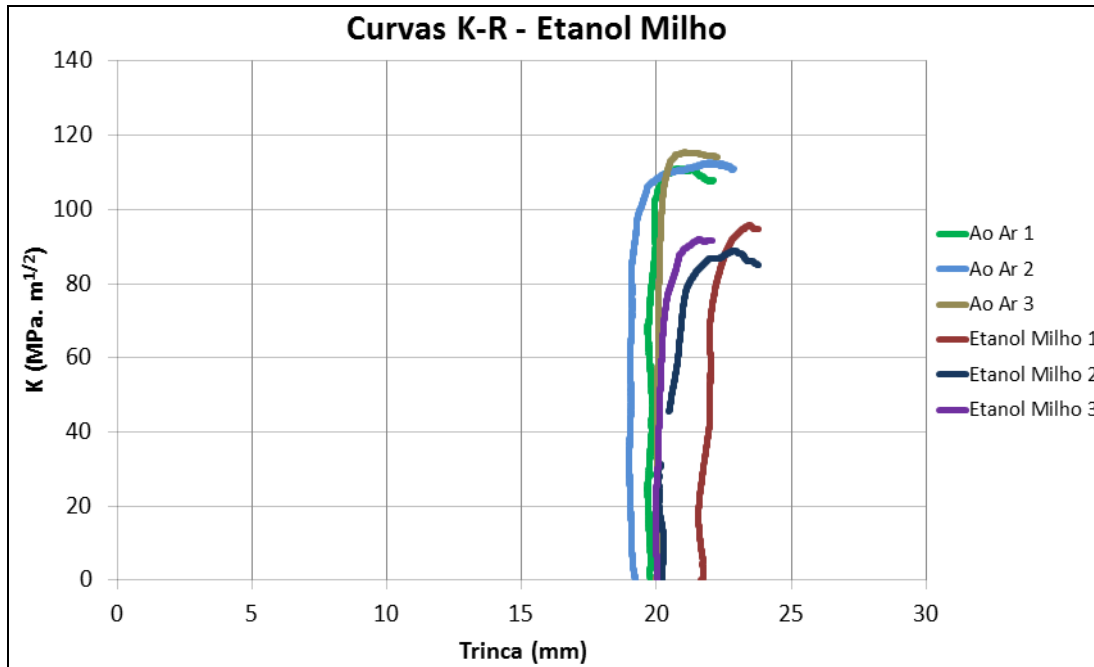


Figura 4.11: Curvas K-R, comparação entre os CPs ao Ar e no meio etanol de Milho.

Na Figura 4.12 encontram-se as curvas trinca x tempo no meio etanol de Milho, nestas se observa uma queda em torno de 70% no K de iniciação no meio, sendo este de aproximadamente $30 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, confirmando ser um meio ainda mais agressivo a este material do que o SFGE, o que já havia sido evidenciado nas Curvas K-R com a perda de tenacidade.

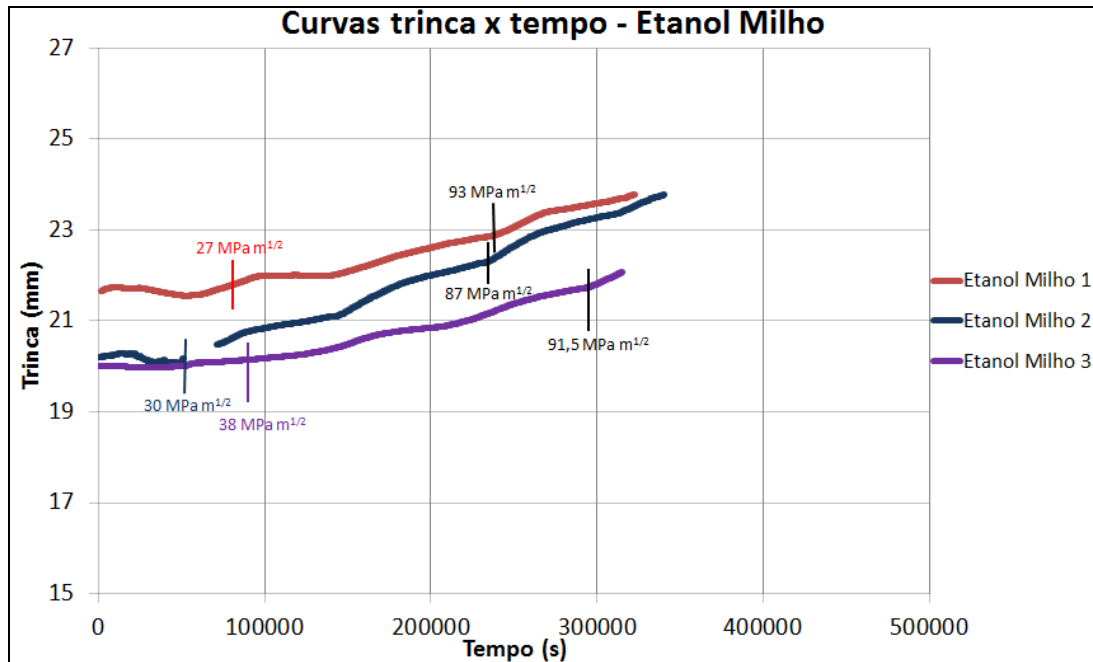


Figura 4.12: Curvas trinca x tempo no meio etanol de Milho.

A agressividade do meio é confirmada nas análises das imagens, onde também se observou uma fratura frágil, sem formação de *Shear Lips*, conforme Figuras 4.13 e 4.14. Na Figura 4.13 ainda se observa trincas secundárias partindo da principal, e na Figura 4.14 à formação de um filme escuro, mais espesso (quando comparado ao filme formado no meio etanol SFGE). Essas trincas secundárias associadas a um filme mais espesso e ao micromecanismo de fratura por quase-clivagem com algumas facetas intergranulares, Figura 4.15, confirmam a agressividade do meio ao material.

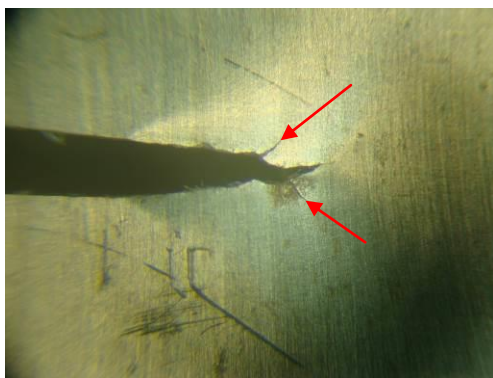


Figura 4.13: CP no final do ensaio – Milho



Figura 4.14: Superfície de fratura – Milho

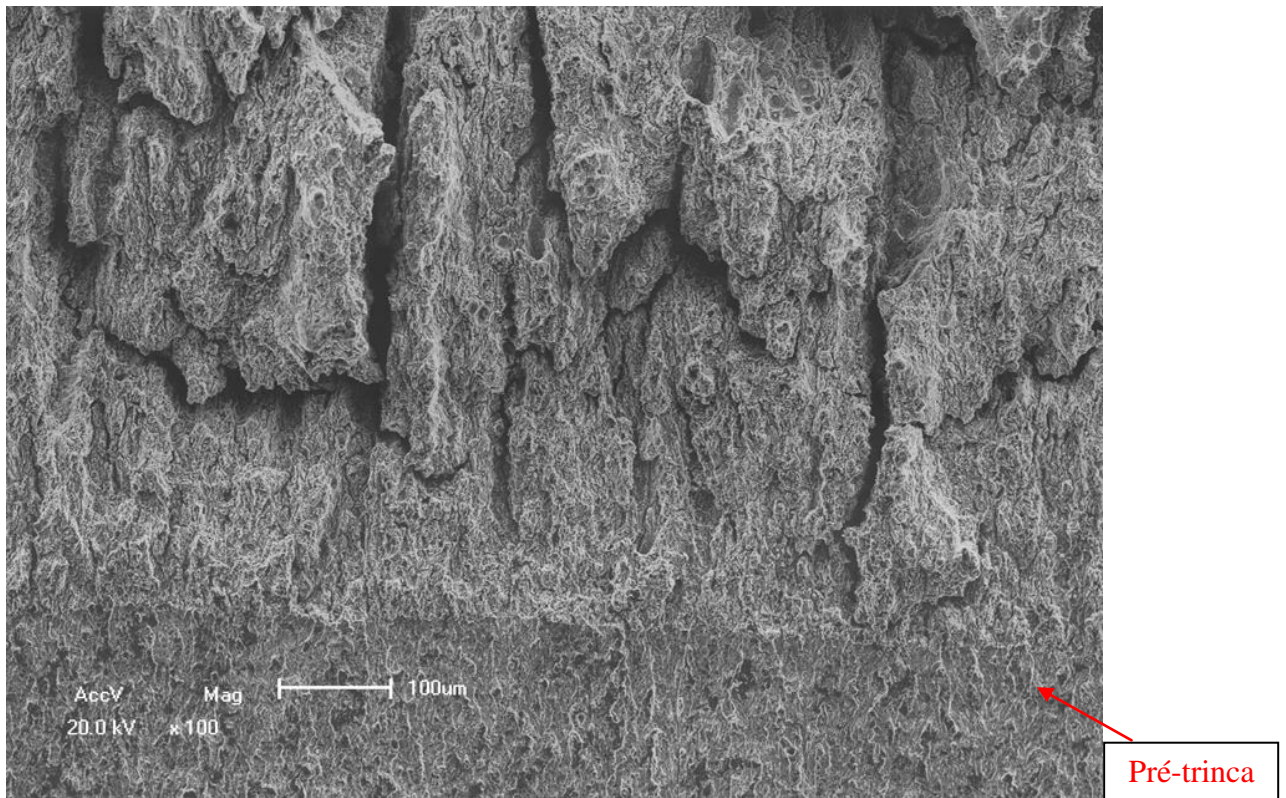


Figura 4.15: Superfície da fratura (100X) do CP ensaiado no meio etanol de Milho.

Se observa, na Figura 4.16, as curvas K-R ao Ar e no meio etanol de Cana. Estas, assim como no meio SFGE, apresentaram um valor de K máximo semelhante as ao Ar, em torno de $105 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.

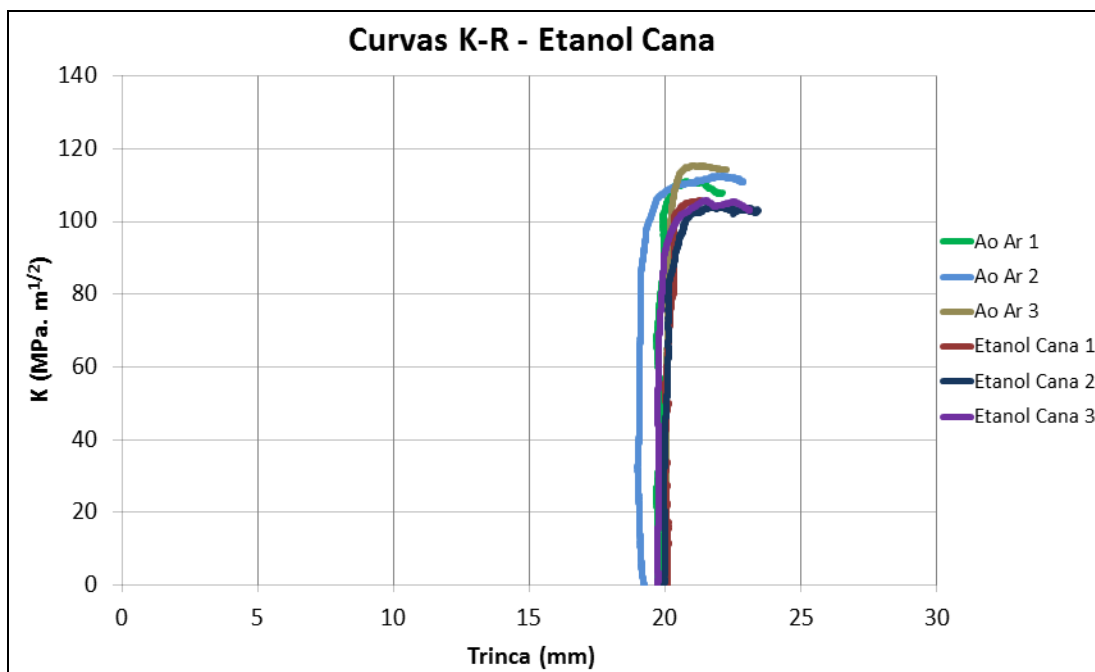


Figura 4.16: Curvas K-R, comparação entre os CPs ao Ar e no meio etanol de Cana.

Na Figura 4.17 observam-se as curvas trinca x tempo no meio etanol de Cana. Estas apresentaram um K de iniciação no meio (K_{IEAC}) em torno de $85 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, próximo dos ao Ar ($100 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) quando comparado aos demais, evidenciando a menor susceptibilidade do material a este meio dentre os ensaiados. No ensaio Cana 1 houve perda parcial de dados (linha reta) devido ao mesmo motivo do ensaio Milho 2, o qual foi dado sequência. Nesta Figura 4.17 ainda, confere-se o K máximo com os obtidos nas Curvas K-R.

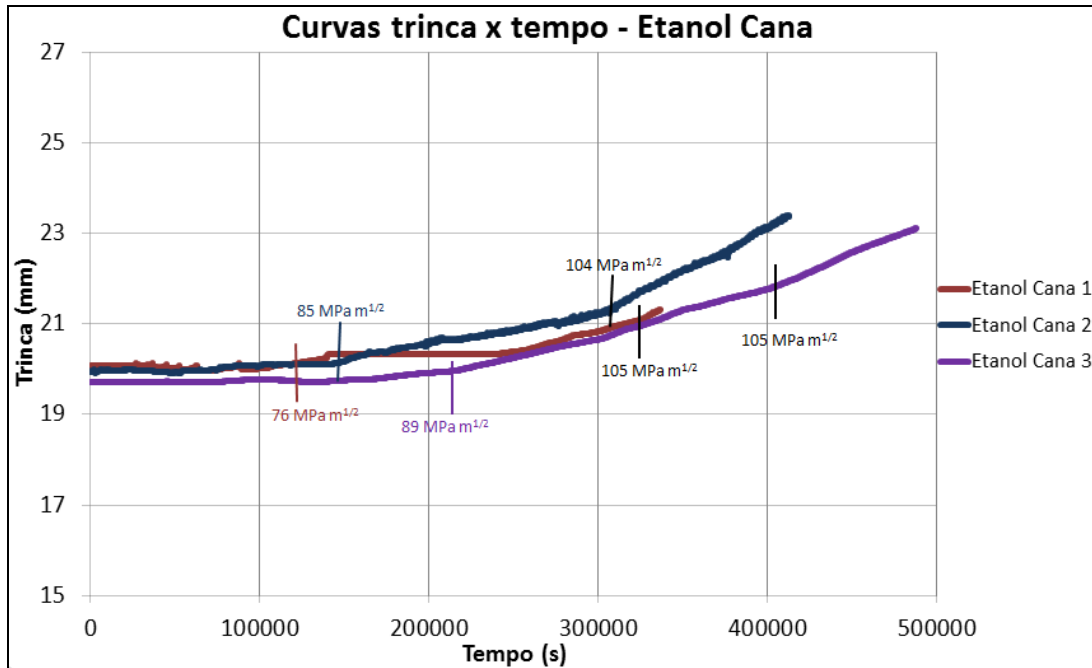


Figura 4.17: Curvas trinca x tempo no meio etanol de Cana.

Nas Figuras 4.18 e 4.19, assim como nas apresentadas ao Ar, observam-se fraturas dúcteis típicas, com formação de *Shear Lips* (lábios de cisalhamento a 45° , estado biaxial de tensões) nas laterais externas dos CPs e a propagação plana da trinca no meio do CP (estado triaxial de tensões), com micromecanismo de fratura por coalescimento de microcavidades (*dimples*), Figura 4.20, que confirmam um meio menos agressivo ao material API 5L X70.

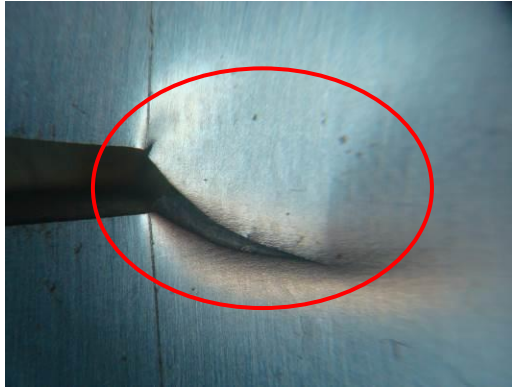


Figura 4.18: CP no final do ensaio – Cana

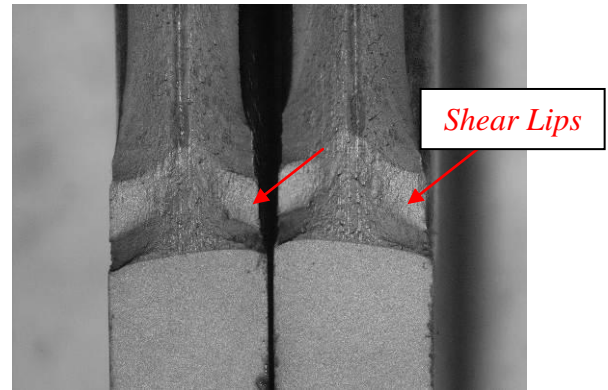


Figura 4.19: Superfície de fratura – Cana

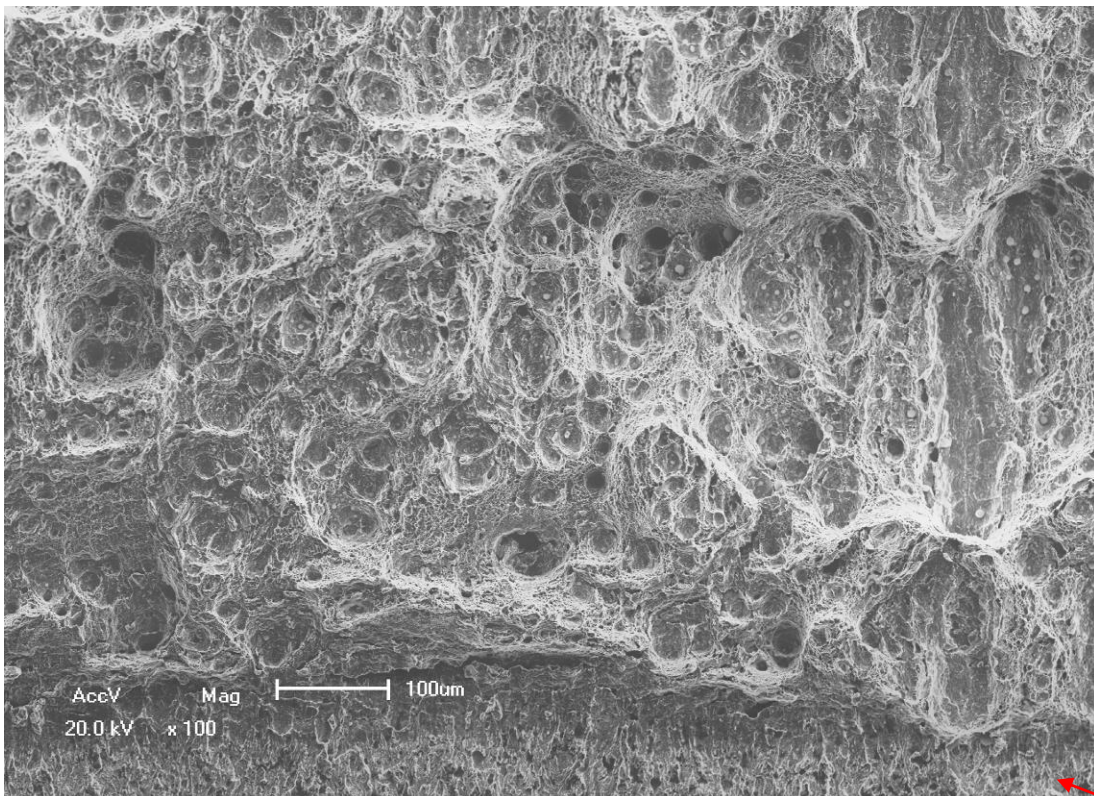


Figura 4.20: Superfície da fratura (100X) do CP ensaiado no meio etanol de Cana.

Pré-trinca

4.2.2 BTD Interrompido

A Figura 4.21 apresenta as quatro curvas K-R interrompidas realizadas, uma em cada meio, interrompidas ao atingir $70 \text{ MPa.m}^{1/2}$, e a Figura 4.22 as curvas de propagação de trinca “a” x tempo. Em cada curva da Figura 4.22, está destacado o quanto a trinca cresceu pela técnica de QP (queda de potencial). Nota-se que a maior propagação foi no meio etanol de Milho, sendo que o tamanho de trinca medido pela QP confere com o valor obtido por imagem no MEV, Figuras 4.29 e 4.30. Já nos demais meios, apesar de a QP ter detectado uma certa propagação de trinca, esta não foi verificada nas imagens (Figuras

4.23, 4.24, 4.26, 4.27, 4.32 e 4.33). Esses resultados eram esperados, já que nas Curvas trinca x tempo, dos ensaios de Curvas K-R, o K_I e/ou K_{IEAC} nos meios ao Ar, etanol SFGE e Cana apresentaram aproximadamente 0,2mm de deformação antes do segundo regime da curva (começo da propagação estável da trinca). Já o corpo de prova no meio etanol de Milho não apresentou esta deformação, iniciou diretamente a propagação. A norma ASTM E 647, que descreve sobre a técnica de QP, cita que esta técnica pode medir também deformação plástica na ponta da pré-trinca, pois com a deformação plástica migram discordâncias para a ponta da pré-trinca, podendo então mudar a resistência elétrica medida no CP. Como o meio etanol de Milho é bem agressivo, não deve haver deformação plástica significativa na ponta da pré-trinca e, por isso, a medida da trinca se confirma pelos dois métodos. Nos demais meios, contudo, não ocorreu o início da propagação de trinca ou esta propagação foi menor que o tamanho medido pela técnica de QP, confirmando os resultados nas Curvas trinca x tempo dos ensaios de Curvas K-R. Nestas curvas se considerou aproximadamente 0,2mm de deformação plástica, para definição do K_I de iniciação no meio ao Ar e K_{IEAC} nos meios etanol SFGE e Cana. Já para o meio etanol de Milho, não foi considerada deformação plástica para este meio, conforme já mencionado acima.

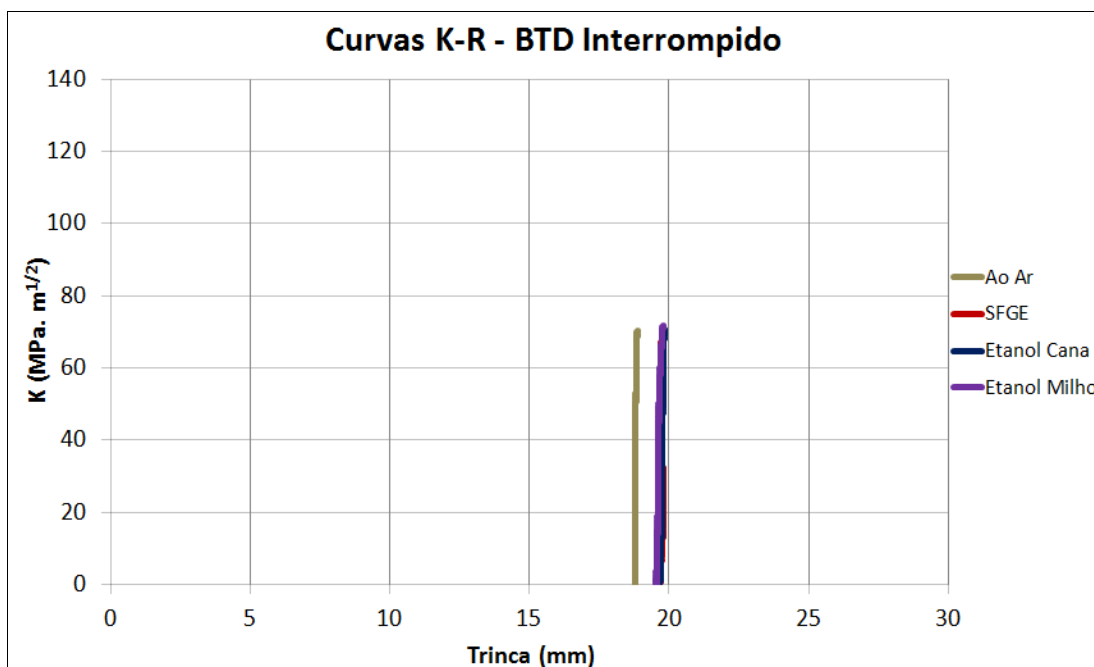


Figura 4.21: Curvas K-R dos ensaios de BTD interrompidos, diferentes meios.

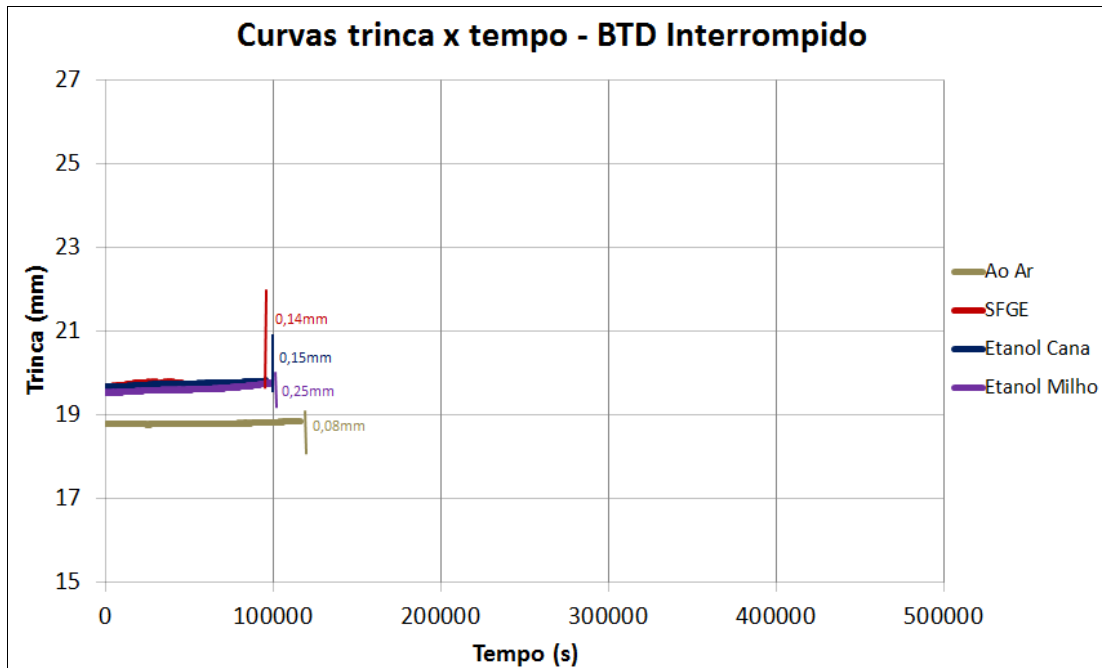


Figura 4.22: Curvas trinca x tempo dos ensaios de BTD interrompidos, diferentes meios.

Nas Figuras 4.23, 4.24 e 4.25 encontram-se as imagens do CP ao Ar. Nestas imagens, observa-se que apesar do QP ter registrado 0,08mm, não houve início de propagação de trinca, sendo que somente se observou uma certa quantidade de deformação plástica no meio do CP (região de maior triaxialidade), conforme se observa melhor na Figura 4.24. Tudo indica que nas faces externas do CP se formariam *Shear Lips*, conforme observado nos CPs ensaiados nas Curvas K-R ao Ar. Este resultado confirma um K_I acima de $70 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ (final do ensaio) para este meio, sendo que foi determinado um K_I de $100 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ nas Curva trinca x tempo dos ensaios de Curvas K-R ao Ar.

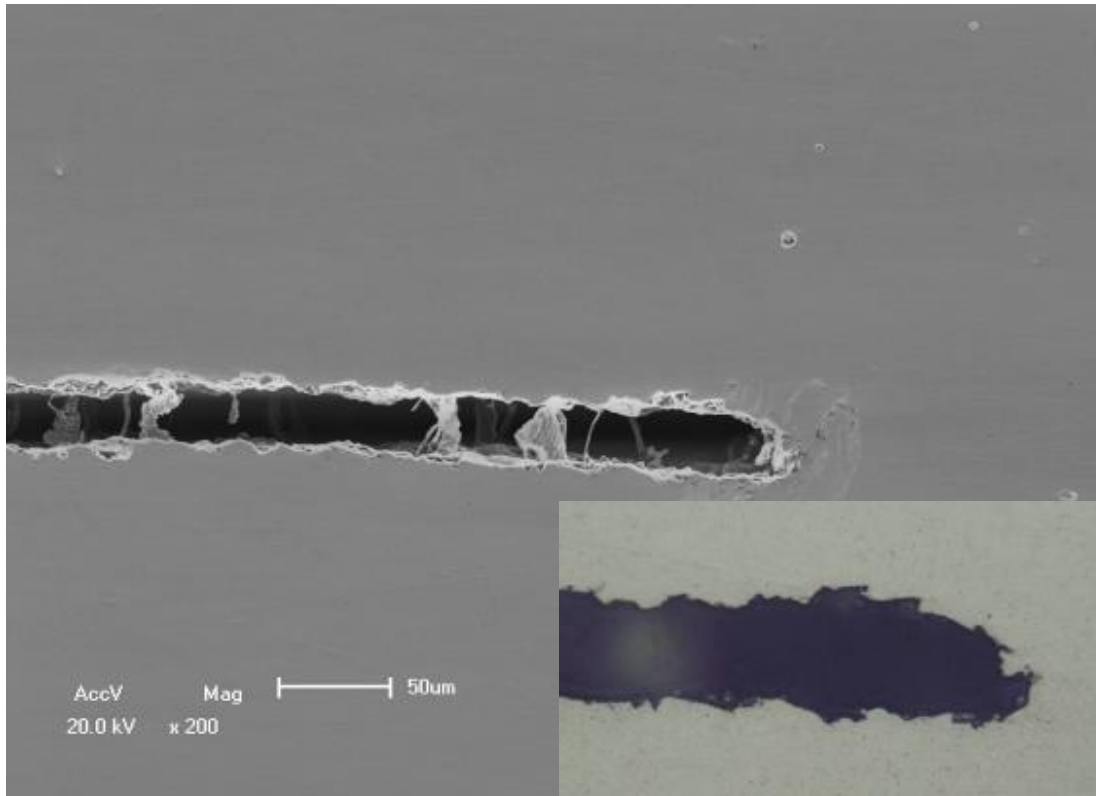
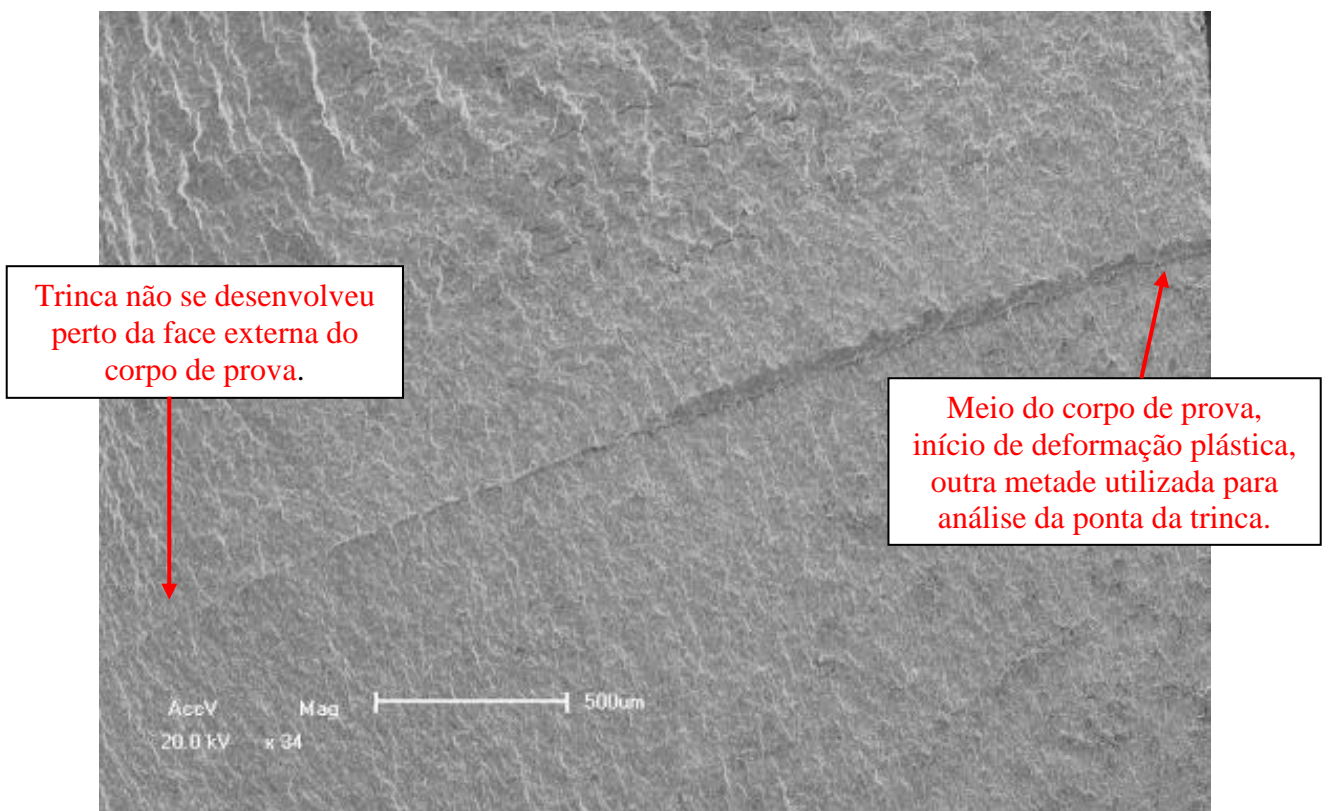


Figura 4.23: Ponta da pré-trinca de fadiga (200X) do CP ensaiado ao Ar.



Trinca não se desenvolveu perto da face externa do corpo de prova.

Meio do corpo de prova, início de deformação plástica, outra metade utilizada para análise da ponta da trinca.

Figura 4.24: Superfície da fratura (34X) do CP ensaiado ao Ar.

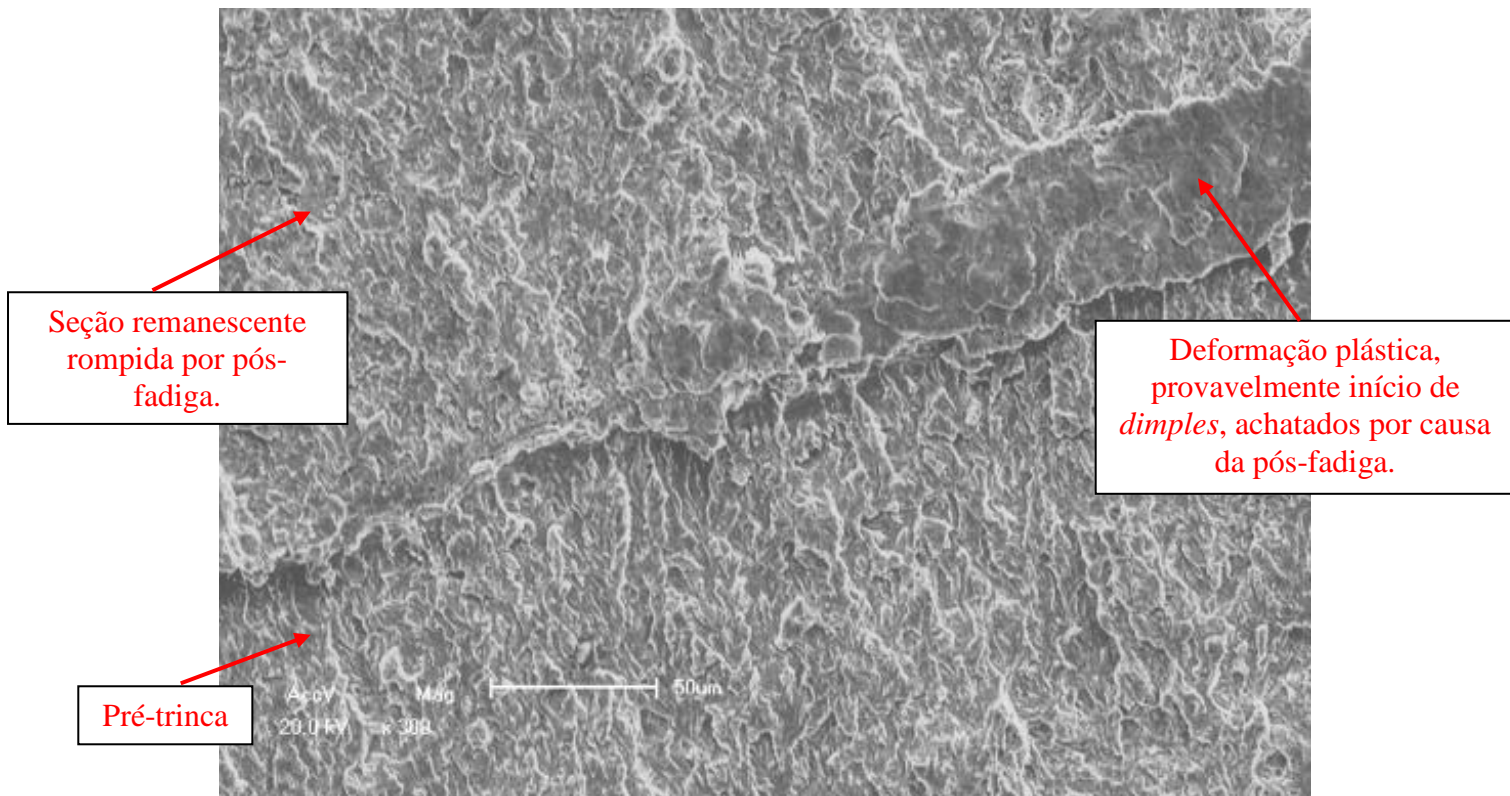


Figura 4.25: Superfície da fratura (300X) do CP ensaiado ao Ar.

Nas Figuras 4.26, 4.27 e 4.28 encontram-se as imagens do CP ensaiado no meio etanol SFGE. Nestas imagens, observa-se o início da propagação da trinca, em torno de 0,02mm, sendo que a técnica de QP registrou um crescimento de 0,14mm que deve-se provavelmente a deformação plástica na ponta da trinca, conforme já comentado acima. Estes resultados confirmam os K_{IEAC} de aproximadamente $65 \text{ MPa.m}^{1/2}$ determinados nas Curvas trinca x tempo nos ensaios de Curvas K-R, sendo que este ensaio de BTB Interrompido foi finalizado ao atingir $70 \text{ MPa.m}^{1/2}$, e por isso o início da propagação da trinca.

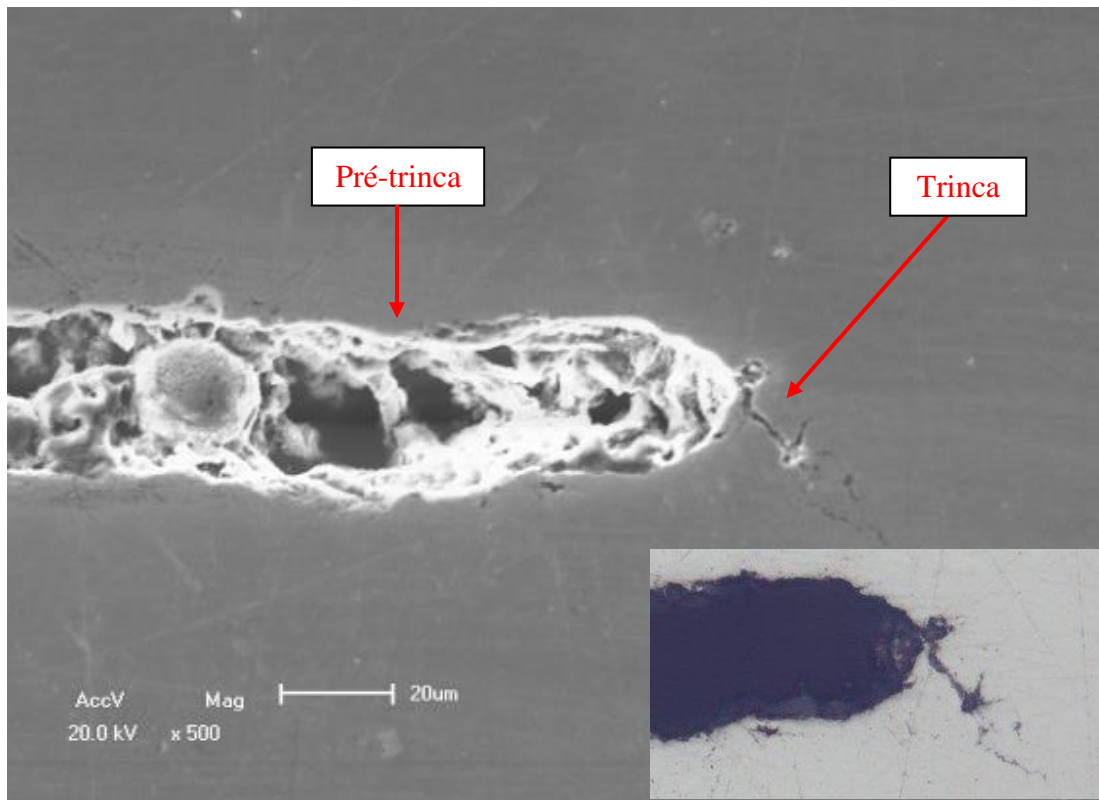


Figura 4.26: Ponta da pré-trinca de fadiga (500X) do CP ensaiado no meio etanol SFGE.

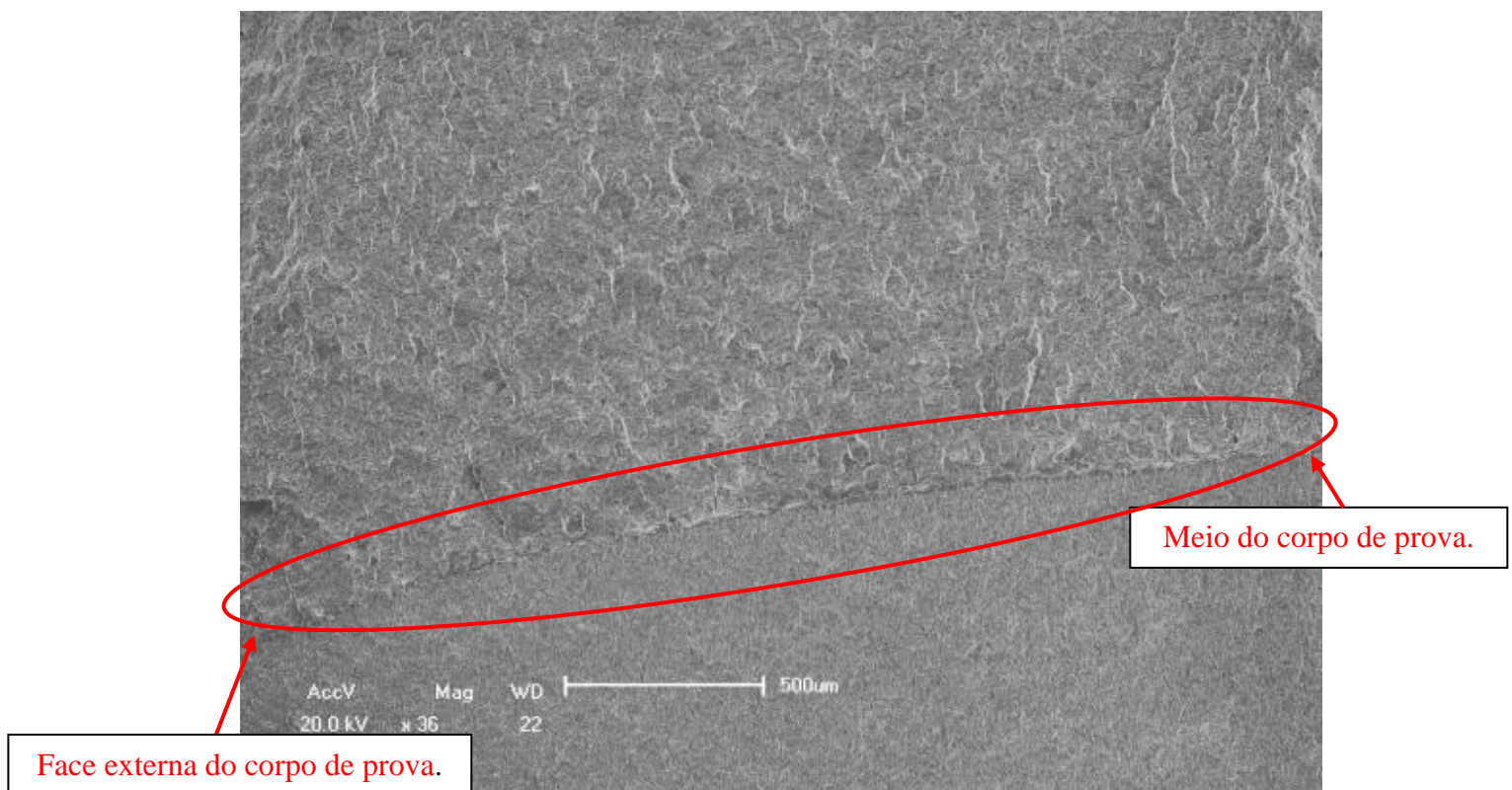


Figura 4.27: Superfície da fratura (36X) do CP ensaiado no meio etanol SFGE.

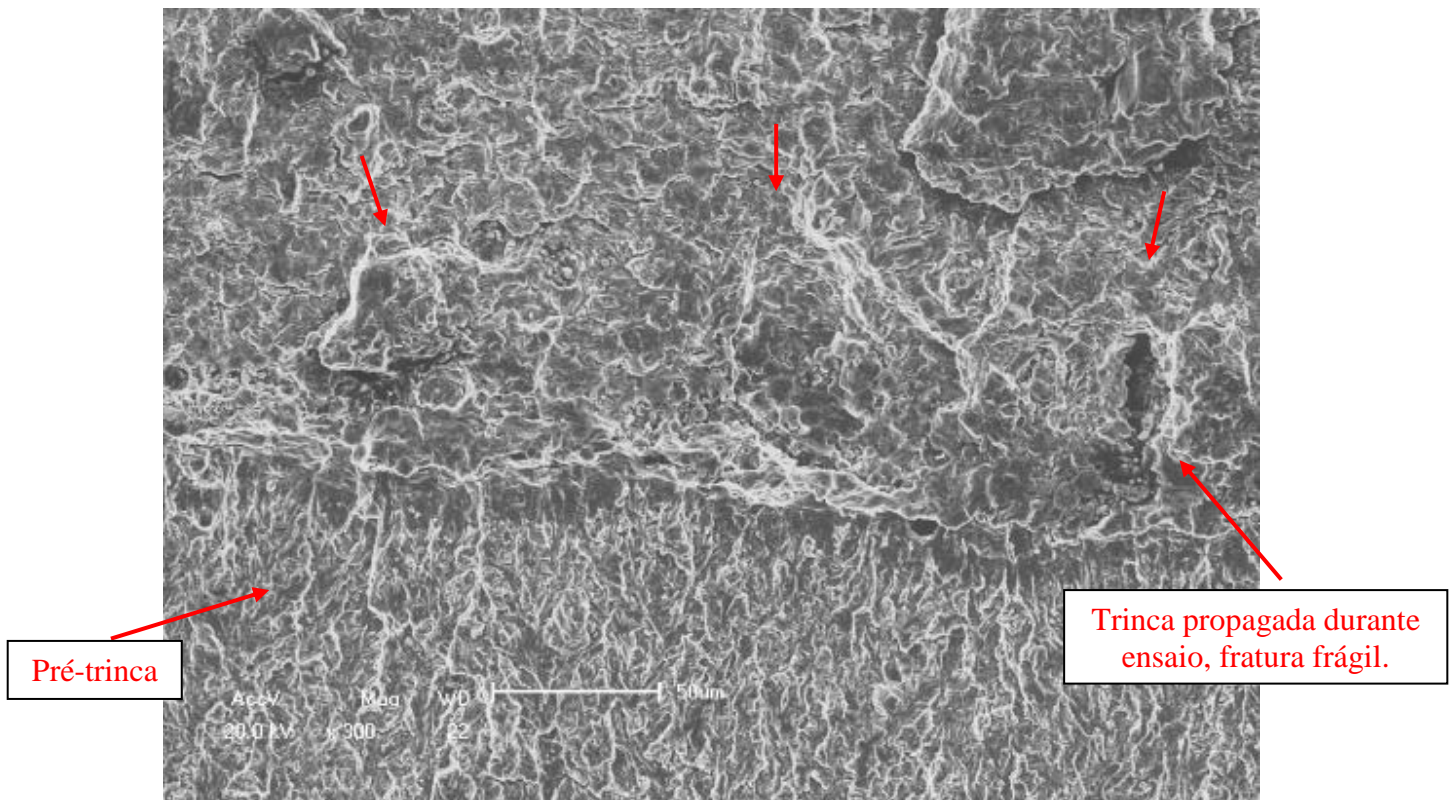


Figura 4.28: Superfície da fratura (300X) do CP ensaiado no meio etanol SFGE.

Nas Figuras 4.29, 4.30 e 4.31 encontram-se as imagens do CP ensaiado no meio etanol de Milho. Nestas imagens observa-se que a trinca propagou em torno de 0,25mm, conforme também registrou a técnica por QP. A trinca apresentou uma fratura por quase clivagem e algumas trincas secundárias, Figura 4.31. Observa-se ainda na Figura 4.29 que a trinca propagou em três diferentes direções, evidenciando a agressividade do meio. Resultados que também confirmam o K_{IEAC} determinado nas Curvas trinca x tempo dos ensaios de Curvas K-R, propagação da trinca sem deformação plástica prévia.

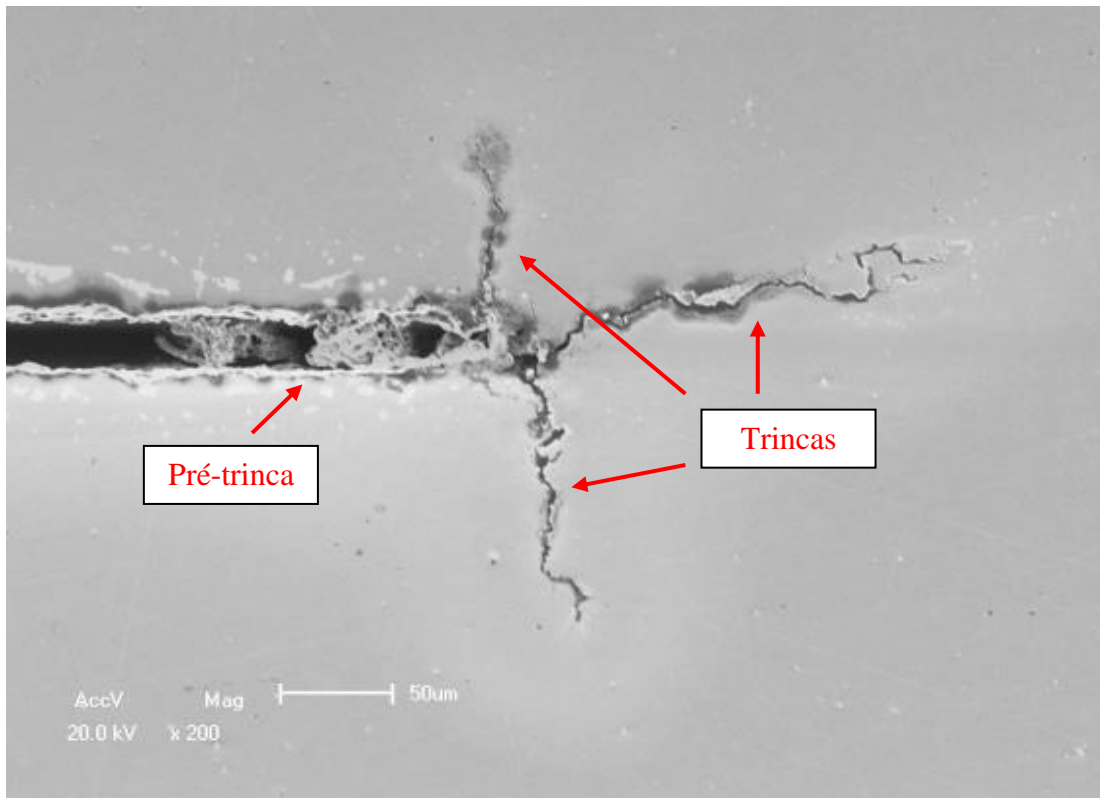


Figura 4.29: Ponta da pré-trinca de fadiga (200X) do CP ensaiado no meio etanol de Milho.

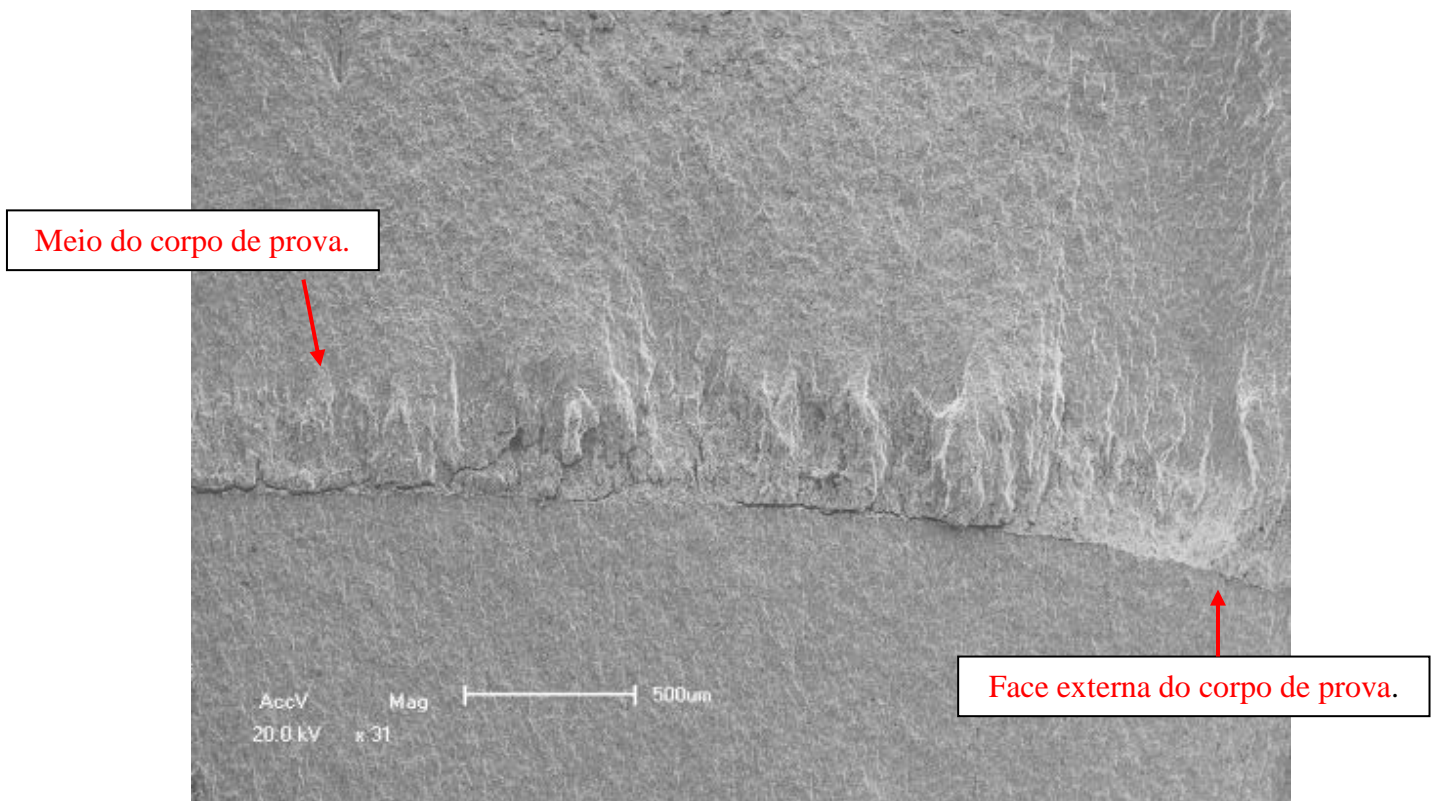


Figura 4.30: Superfície da fratura (31X) do CP ensaiado no meio etanol de Milho.

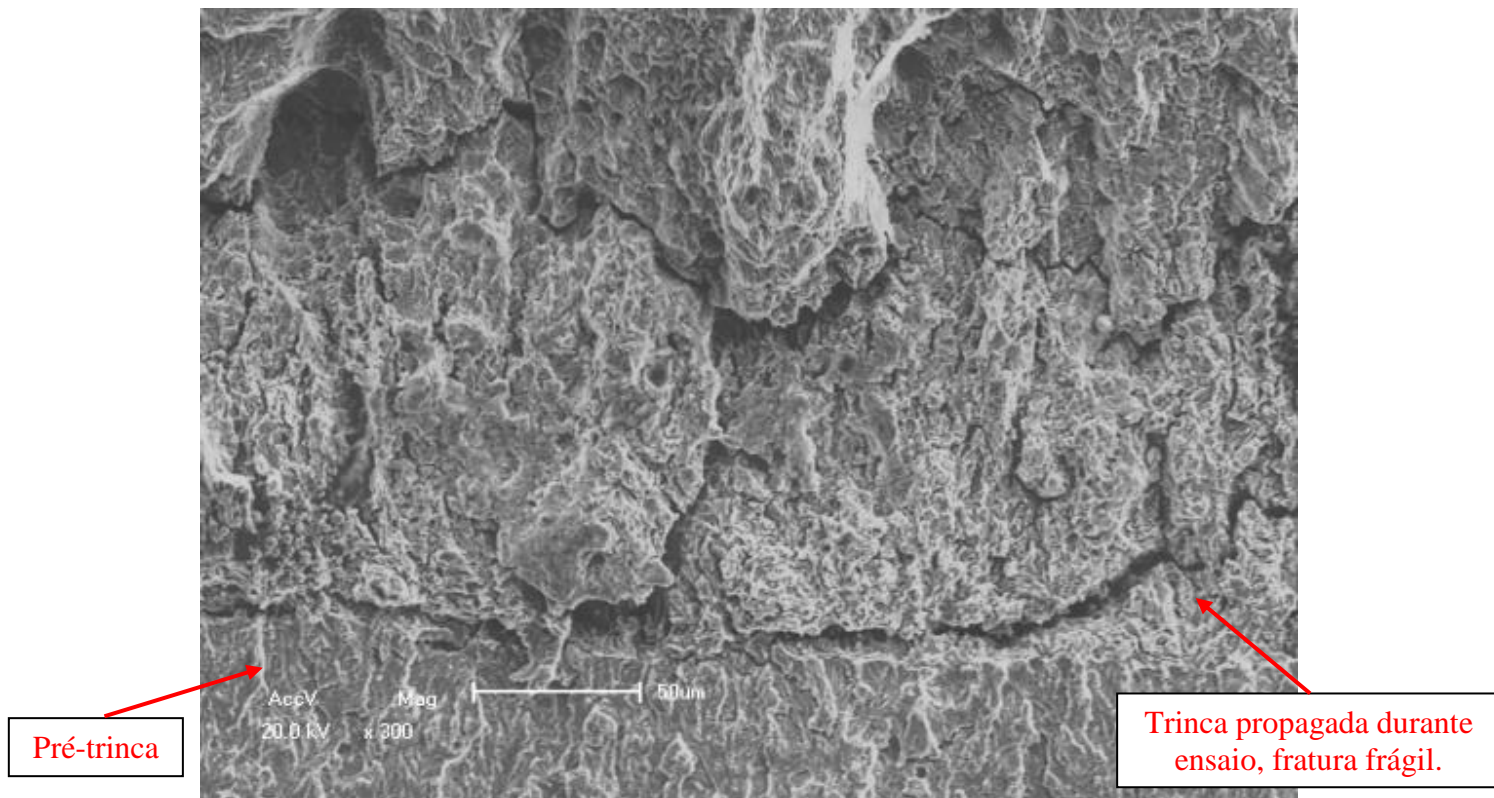


Figura 4.31: Superfície da fratura (300X) do CP ensaiado no meio etanol de Milho.

Nas Figuras 4.32, 4.33 e 4.34 encontram-se as imagens do CP ensaiado no meio etanol de Cana. Observa-se que, assim como ao Ar, não houve início de propagação da trinca, sendo observado apenas uma certa quantidade de deformação plástica no meio do CP, conforme se observa melhor na Figura 4.33. Tudo indica que nas faces externas do CP se formariam *Shear Lips*, conforme observado nos CPs ensaiados no meio etanol de Cana anteriormente (Curvas K-R). Este resultado, assim como o ao Ar, confirma um K_{IEAC} acima de $70 \text{ MPa.m}^{1/2}$ (final deste ensaio) para este meio, sendo que foi determinado um K_{IEAC} de aproximadamente $85 \text{ MPa.m}^{1/2}$ nas Curva trinca x tempo dos ensaios de Curvas K-R.

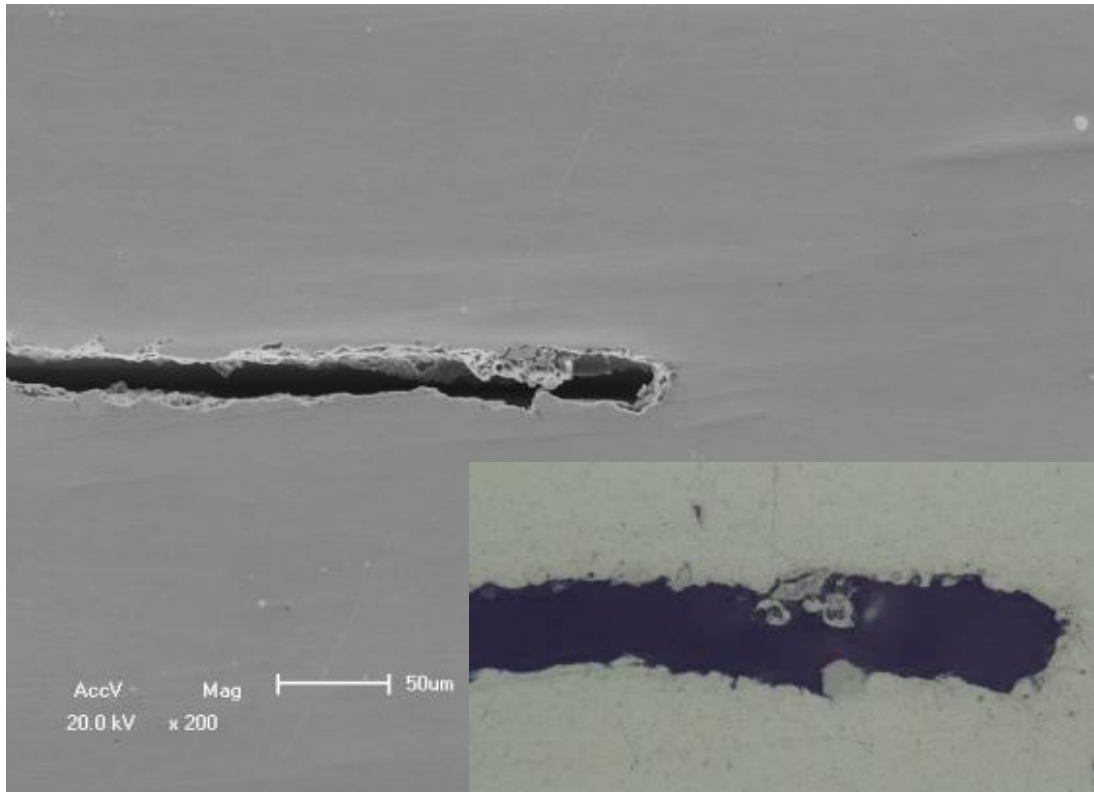


Figura 4.32: Ponta da pré-trinca de fadiga (200X) do CP ensaiado no meio etanol de Cana.

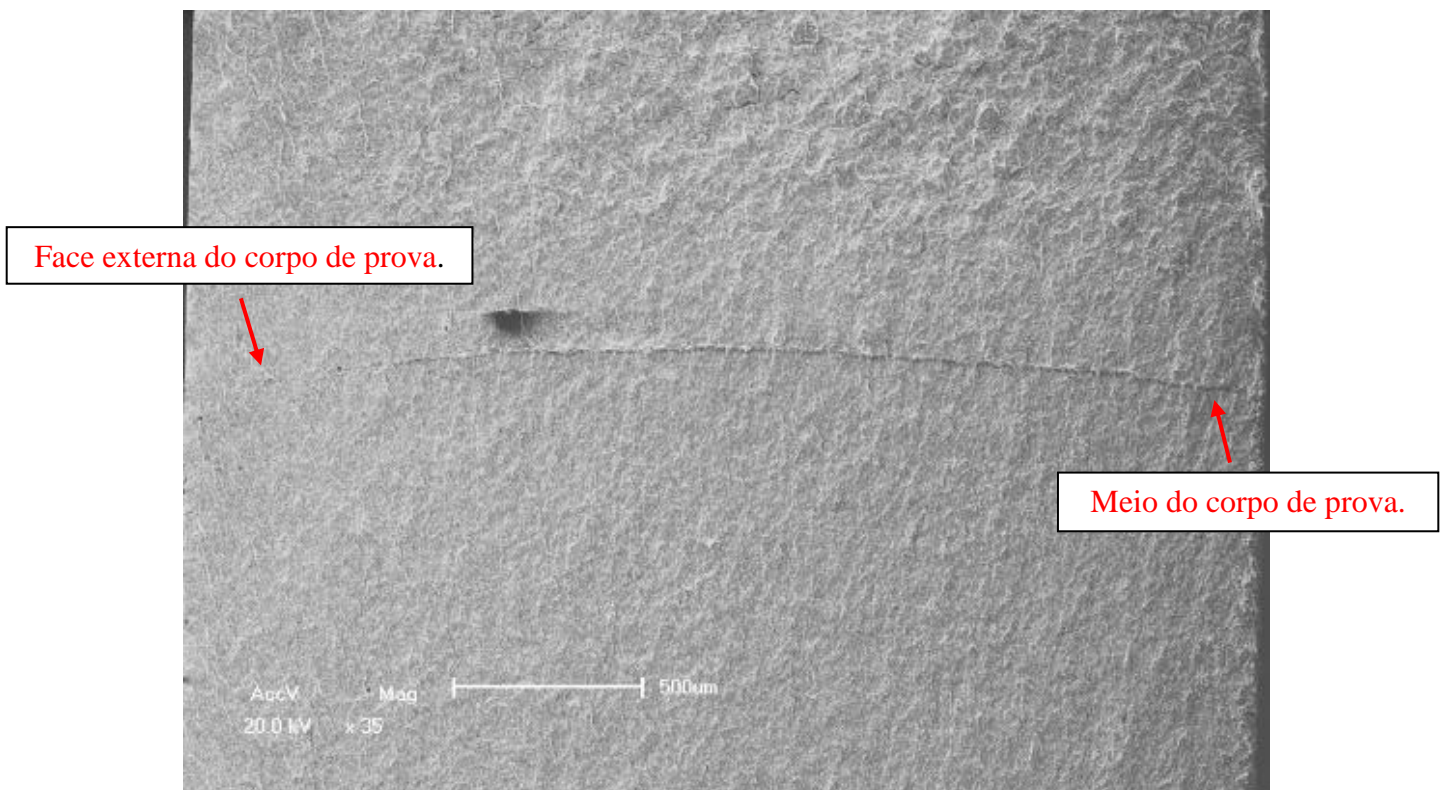


Figura 4.33: Superfície da fratura (35X) do CP ensaiado no meio etanol de Cana.

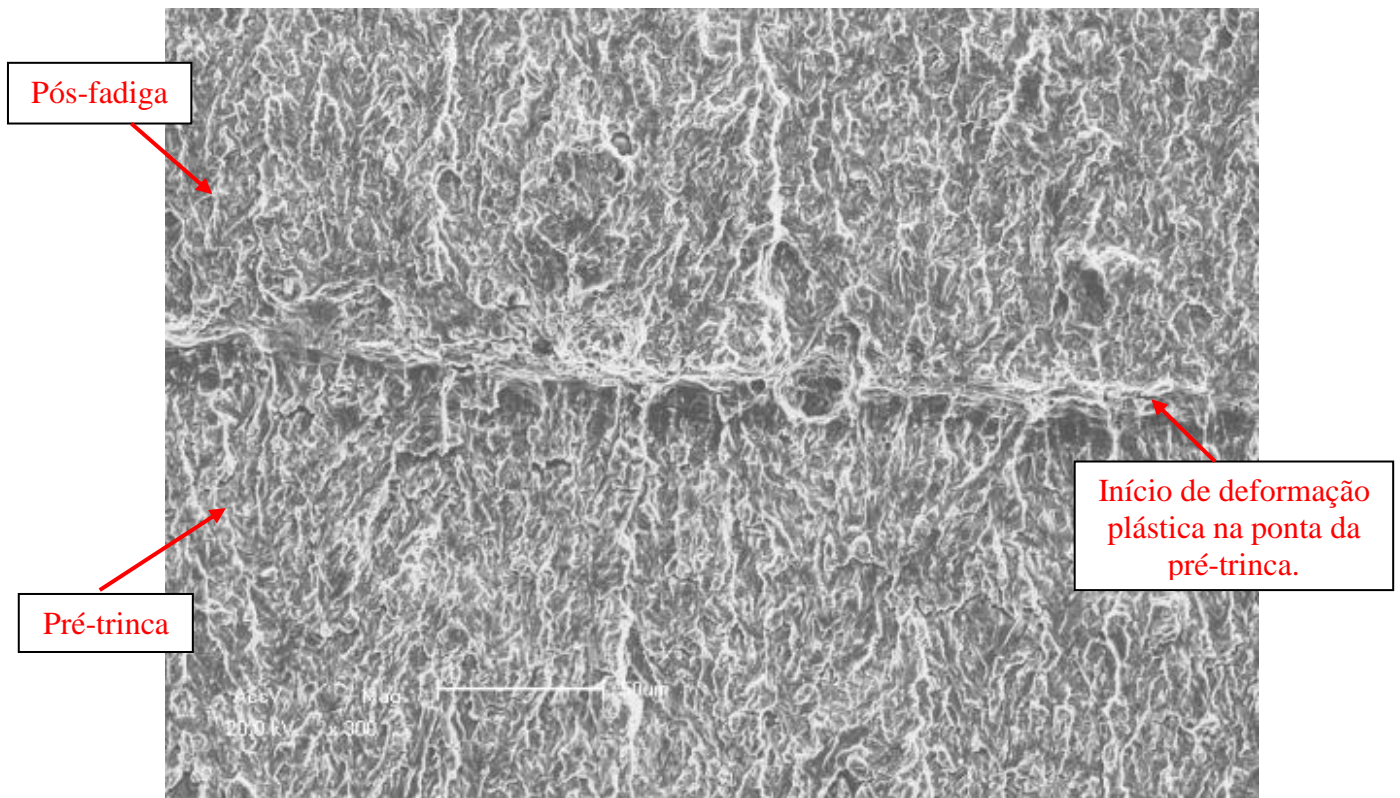


Figura 4.34: Superfície da fratura (300X) do CP ensaiado no meio etanol de Cana.

Estes ensaios indicam que o K de iniciação, K_I e/ou K_{IEAC} , pode ser definido através da técnica de queda de potencial nestes meios de etanol, desde que determinado se há ou não deformação plástica no início de sua propagação. Estes resultados confirmam os resultados apresentados no tópico 4.2.1 Curvas K-R, nos ensaios de Curvas trinca x tempo.

4.2.3 Carga Flutuante

Na Figura 4.35 observam-se as Curvas de Carga Flutuante dos dois ensaios realizados no meio etanol SFGE.

O SFGE 1 (85% do K máximo de $110 \text{ MPa.m}^{1/2}$ determinado nas Curvas K-R para este meio - carga aplicada neste ensaio de $93,6 \text{ MPa.m}^{1/2}$), apresentou uma taxa alta e contínua de propagação (alta carga aplicada neste também), crescimento da trinca em torno de 2,2mm em 5,5 dias, atingindo o K máximo aparente de $112 \text{ MPa.m}^{1/2}$ e rompendo no sexto dia, conforme Figura 4.35.

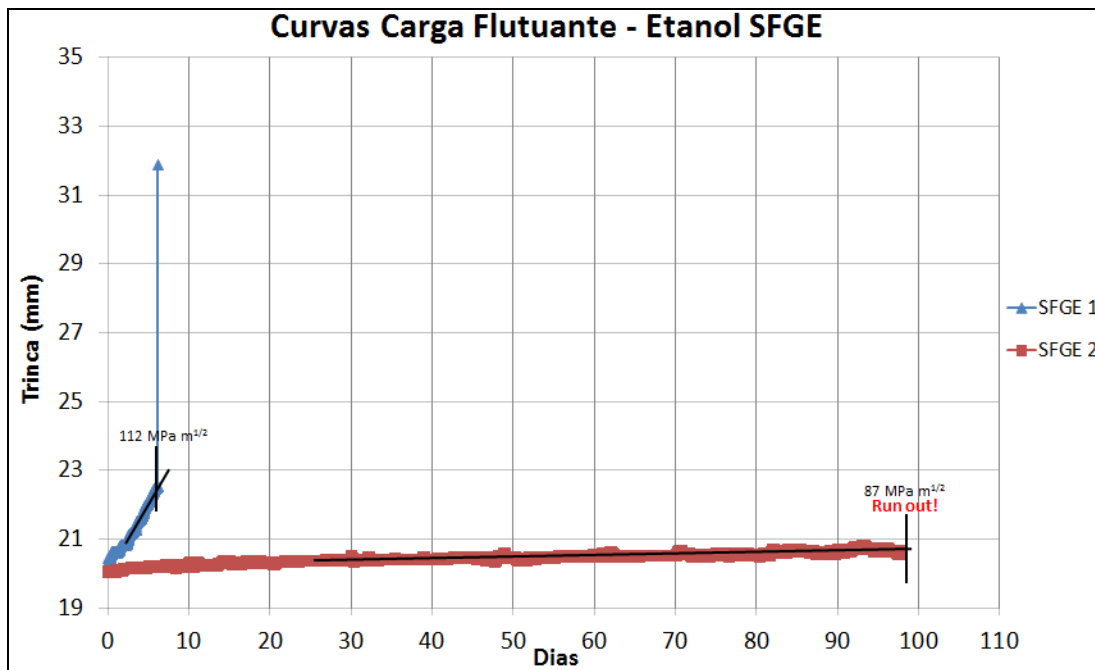


Figura 4.35: Curvas dos ensaios de Carga Flutuante no meio etanol SFGE.

Observa-se na Figura 4.36 as Curvas $da/dt \times K$ e $da/dt \times dia$ (Método Incremento Polinomial, conforme anexo da norma ASTM E647) do ensaio SFGE 1. Na Curva $da/dt \times K$ observa-se um da/dt elevado e a trinca apresenta um aumento constante na velocidade de crescimento da trinca com o aumento do K , até atingir $112 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ (em aproximadamente 5,5 dias de ensaio, Curva $da/dt \times dias$), onde inicia a aceleração da propagação da trinca, ocorrendo a ruptura no sexto dia de ensaio, conforme Figura 4.36.

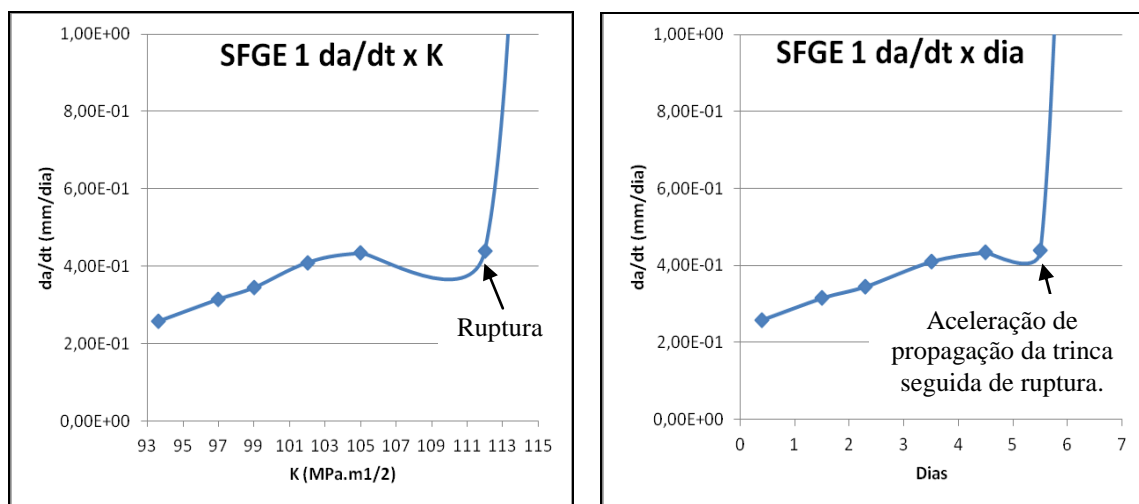


Figura 4.36: Curva $da/dt \times K$ e $da/dt \times dias$ no meio etanol PRCI SFGE (85% do K máximo).

Nas Figuras 4.37 à 4.42 encontram-se as imagens fractográficas do MEV do CP ensaiado no meio etanol SFGE 1 após fratura. Na Figura 4.37 observa-se três regiões

destacadas, a região (a) na região central da superfície de fratura, a região (b) próxima a região central e a região (c) um pouco mais distante da região central.

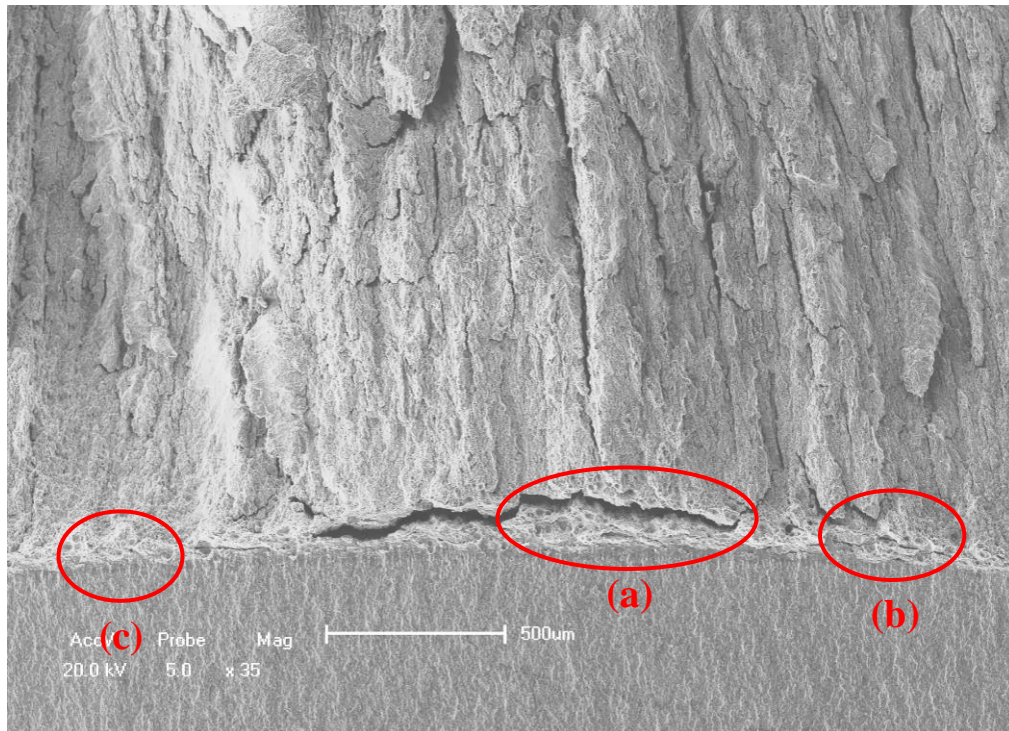


Figura 4.37: Superfície da fratura (35X) do CP ensaiado no meio etanol SFGE 1.

Nas Figuras 4.38 e 4.39 se encontra a região (a) com maiores aumentos, nestas observa-se a presença de *dimples* próximos a supressão da zona estirada (final da pré-trinca de fadiga), indicando que possivelmente se tenha chegado próximo ao K_{IC} do material e que o início da propagação da trinca se deva não somente ao meio agressivo, mas também a alta carga aplicada.

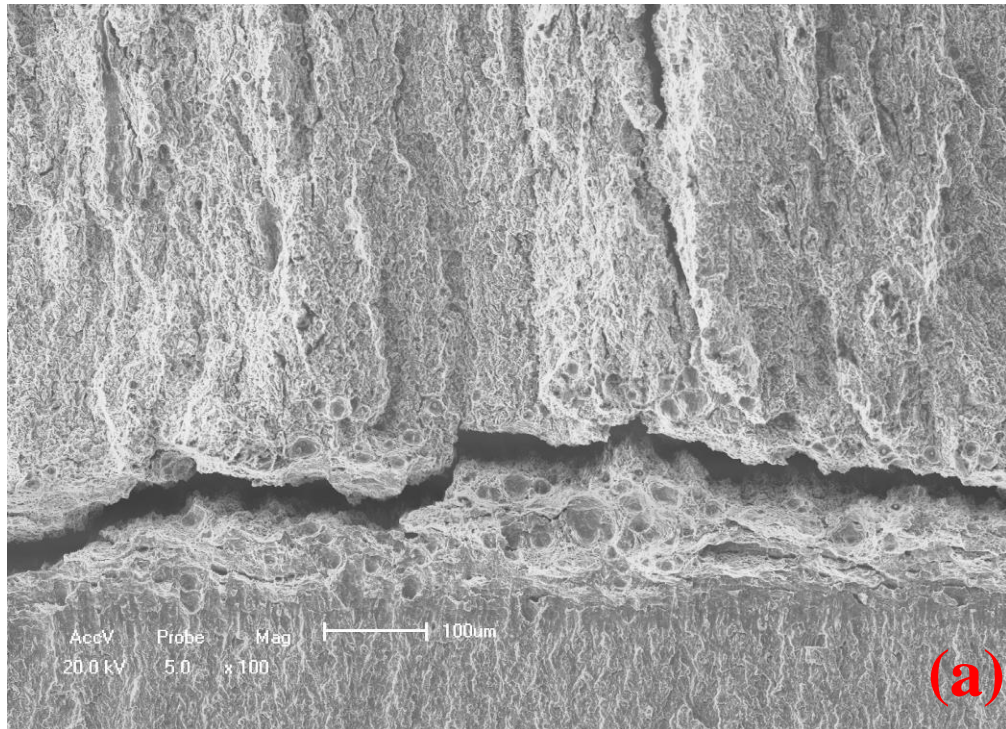


Figura 4.38: Superfície da fratura (100X) do CP ensaiado no meio etanol SFGE 1. Região central da fratura, presença de *dimples* próximo a zona estirada (ponta da pré-trinca de fadiga).

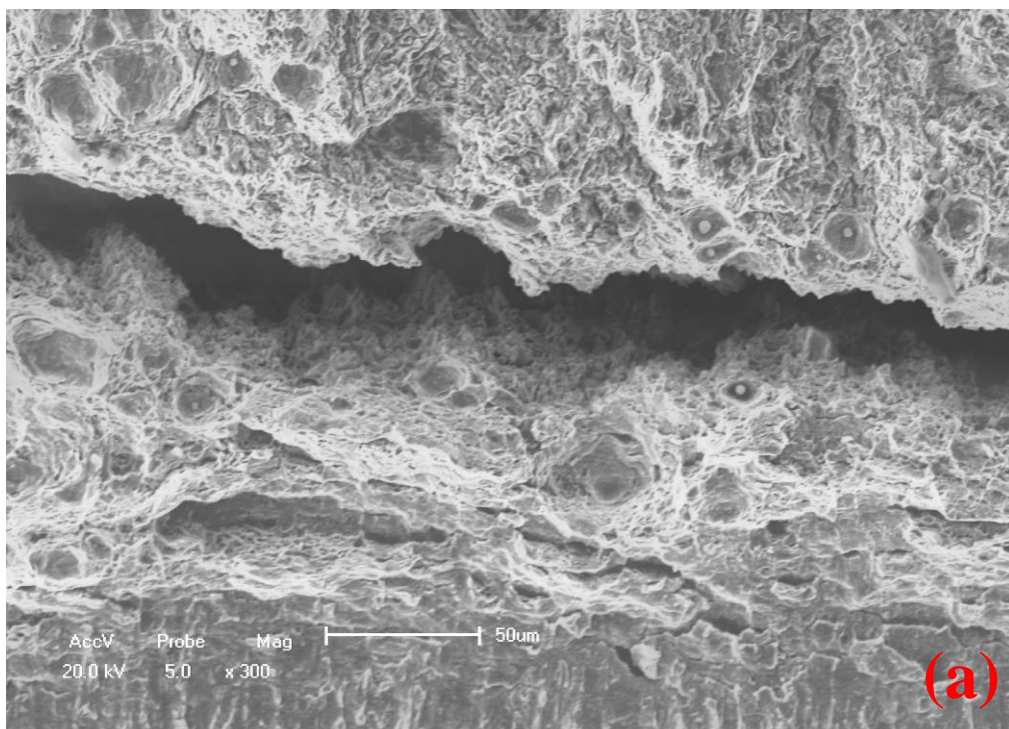


Figura 4.39: Superfície da fratura (300X) do CP ensaiado no meio etanol SFGE 1. Observa-se deformação plástica e a presença de *dimples* na zona estirada.

Nas Figuras 4.40 e 4.41 se encontra a região (b), próxima a região central (a), com maiores aumentos, nota-se a presença de poucos e rasos *dimples*. Observa-se ainda nestas

imagens que após esta região da zona estirada o micromecanismo de fratura foi predominantemente por quase-clivagem.

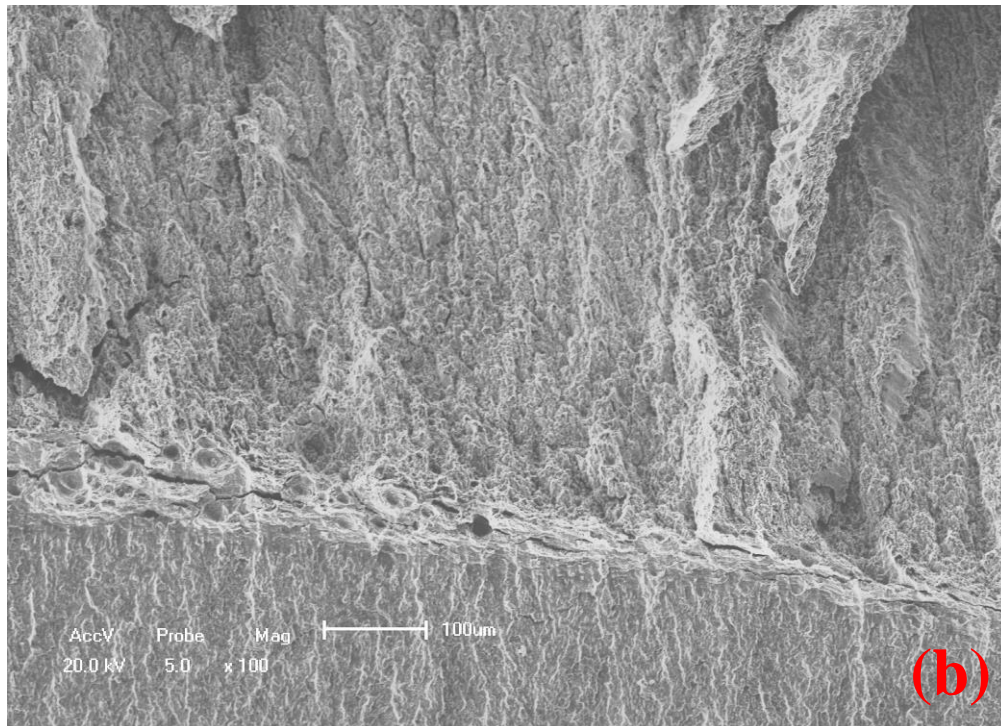


Figura 4.40: Superfície da fratura (100X) do CP ensaiado no meio etanol SFGE 1. Região próxima a região central da fratura, observa-se poucos *dimples*.

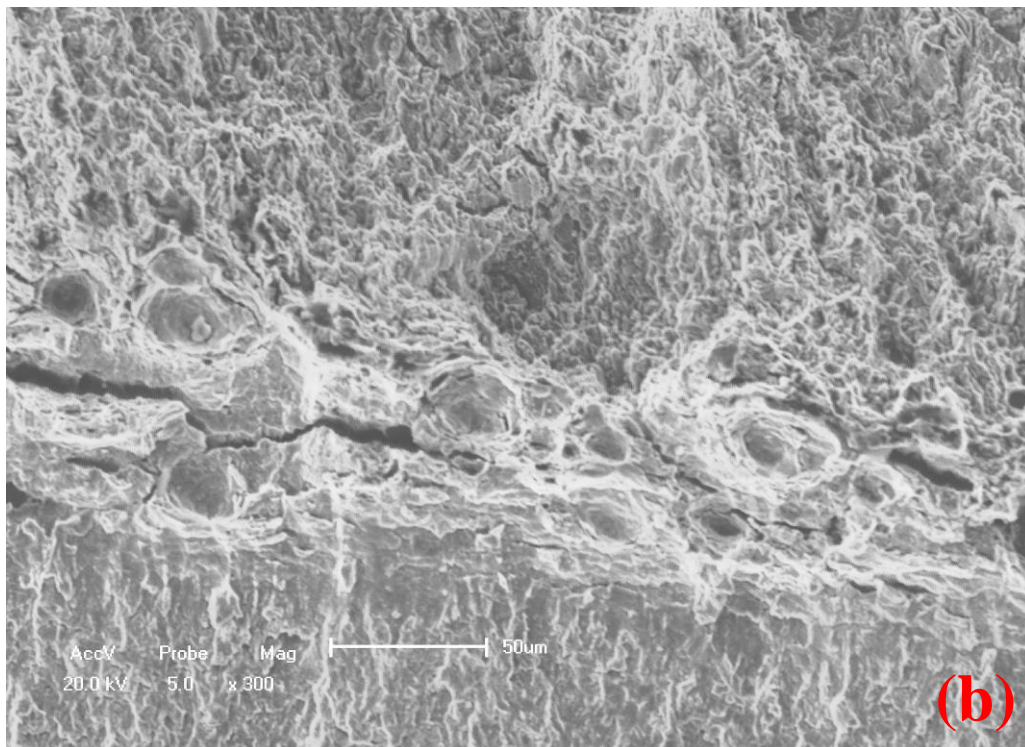


Figura 4.41: Superfície da fratura (300X) do CP ensaiado no meio etanol SFGE 1. Observa-se *dimples* mais rasos.

Já na Figura 4.42 (região (C), mais distante da região central (a), ou seja, mais próxima a lateral externa do CP) se observa o início de alguns *dimples* ou tentativas de formação destes.

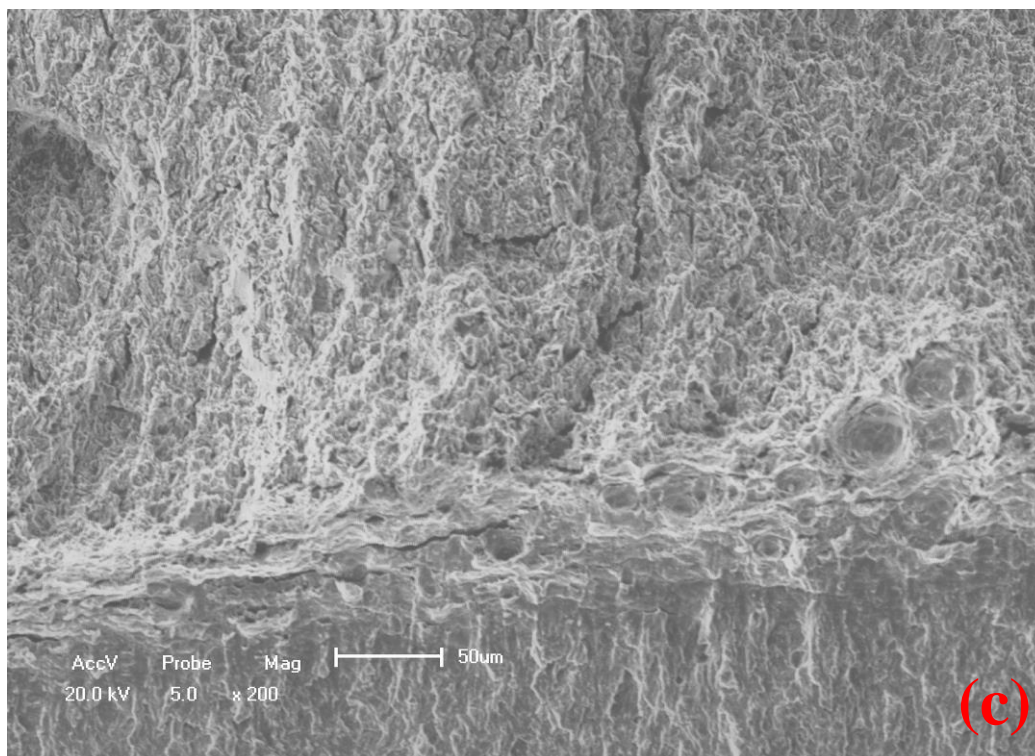


Figura 4.42: Superfície da fratura (200X) do CP ensaiado no meio etanol SFGE 1. Região mais distante da região central da fratura, observa-se a tentativa de formação de alguns *dimples*.

Logo, a maior presença de *dimples* se encontra na região central da superfície de fratura do CP (região de maior triaxilidade), não sendo visualizados *dimples* próximo as superfícies laterais do CP.

Já no meio SFGE 2 (75% do K máximo – carga aplicada de $82,5 \text{ MPa.m}^{1/2}$, decidiu-se diminuir a carga devido aos resultados do ensaio anterior, início da propagação da trinca por sobrecarga conforme Figuras 4.37 à 4.42), a trinca apresentou uma baixa taxa de crescimento nos 8 primeiros dias de ensaio (crescimento de 0,2mm), atingindo um K de $83,7 \text{ MPa.m}^{1/2}$. Após o oitavo dia de ensaio a taxa de propagação da trinca diminuiu ainda mais, crescimento de 0,4mm em 90 dias, atingindo um K de $86,4 \text{ MPa.m}^{1/2}$. Este apresentava ainda uma taxa de propagação contínua quando foi finalizado o ensaio aos 98 dias, conforme Figura 4.35.

Observa-se na Figura 4.43, curvas $da/dt \times K$ e $da/dt \times \text{dia}$ (Método Incremento Polinomial, conforme anexo da norma ASTM E647) no meio SFGE 2, uma menor taxa de

propagação quando comparado ao ensaio anterior (SFGE 1). Observa-se, ainda, um decréscimo da taxa após o K de 83,7 MPa.m^{1/2} (aproximadamente 8 dias de ensaio).

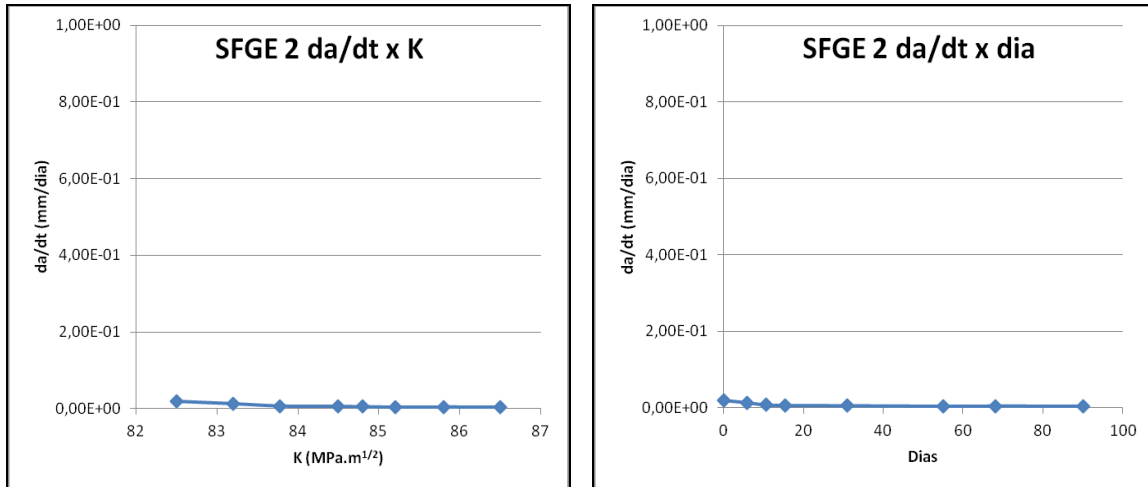


Figura 4.43: Curva da/dt x K e da/dt x dias no meio etanol PRCI SFGE 2 (75% do K máximo).

Nas Figuras 4.44 a 4.46 encontram-se as imagens fractográficas no MEV da metade do CP ensaiado no meio SFGE 2 (outra metade utilizada para análise da trinca), nestas observa-se uma fratura frágil por quase-clivagem. Nota-se, ainda, produtos de corrosão na Figura 4.46 cujo remoção não foi possível, provavelmente devido ao longo tempo de ensaio (98 dias). Na Figura 4.44 pode se observar ainda propagação da trinca apenas no meio do corpo de prova (região de maior triaxialidade), diminuindo até desaparecer para a face lateral do corpo de prova.



Figura 4.44: Superfície da fratura (60X) do CP ensaiado no meio etanol PRCI SFGE 2.

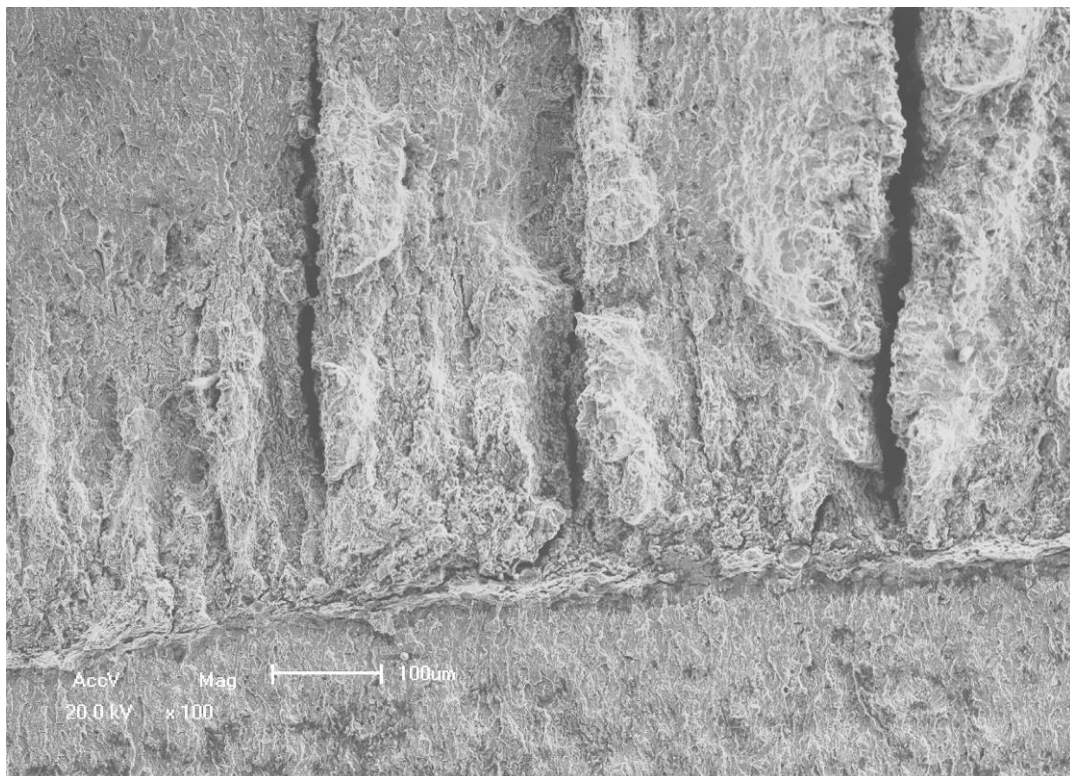


Figura 4.45: Superfície da fratura (100X) do CP ensaiado no meio etanol PRCI SFGE 2. Fratura predominantemente frágil.

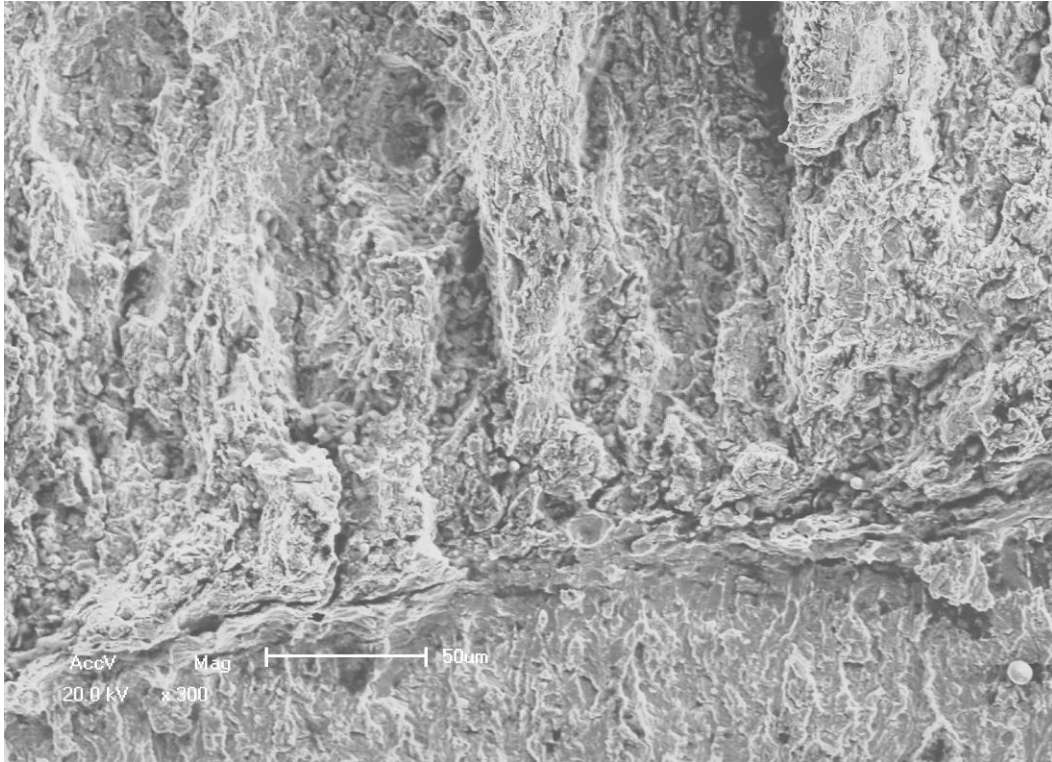


Figura 4.46: Superfície da fratura (300X) do CP ensaiado no meio etanol PRCI SFGE 2. Observa-se uma fratura por quase-clivagem e produtos de corrosão que não foram passíveis de remoção.

Após corte e polimento da outra metade do CP, à trinca foi analisada no MEV. Na Figura 4.47 visualiza-se as faces da trinca. Observa-se a corrosão de alguns grãos nas faces da trinca. Não é possível visualizar se houve cegamento de trinca, pois a ponta da trinca pode estar em outro plano. O formato da trinca vai modificando conforme vai se lixando/polindo a amostra, a trinca não cresce linearmente, sendo que neste ensaio a trinca propagou apenas no centro do corpo de prova, como foi visualizado na Figura 4.44.

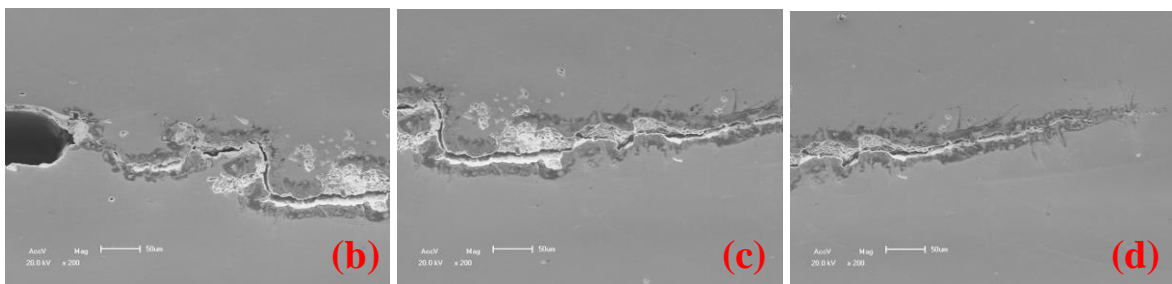
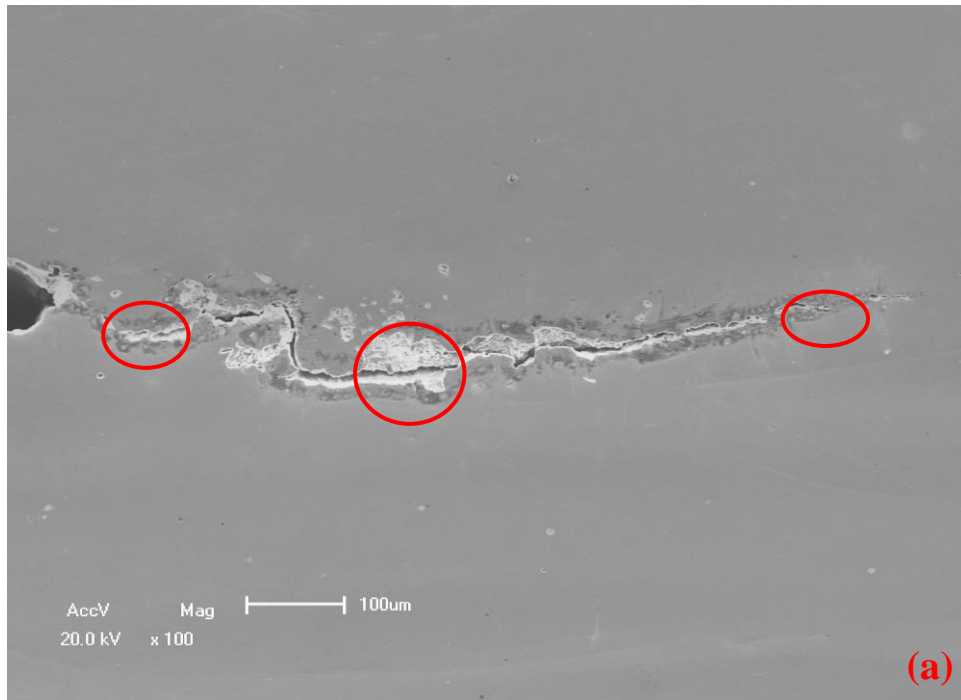


Figura 4.47: Trinca visualizada no MEV com aumento de 100X (a) e 200X (b,c e d) do CP ensaiado no meio etanol PRCI SFGE 2.

No meio etanol de Milho 1 (85% do K máximo – $74,0 \text{ MPa.m}^{1/2}$, selecionado este percentual para comparar com o ensaio SFGE 1), observa-se um crescimento considerável e contínuo da trinca nos 10 primeiros dias de ensaio (crescimento da trinca em torno de 1,0mm em 10 dias). Após estabilizou-se até atingir os primeiros 30 dias, a variação (ruído) neste período deve-se provavelmente a variação de temperatura na sala. Após os primeiros 30 dias a trinca começa novamente a apresentar um crescimento contínuo, porém desta vez com uma taxa de propagação mais lenta. A trinca ainda apresentava propagação de forma estável quando o ensaio foi finalizado, aos 106 dias (crescimento em torno de 1,3mm em 76 dias) atingindo um K de $89 \text{ MPa.m}^{1/2}$, conforme Figura 4.48.

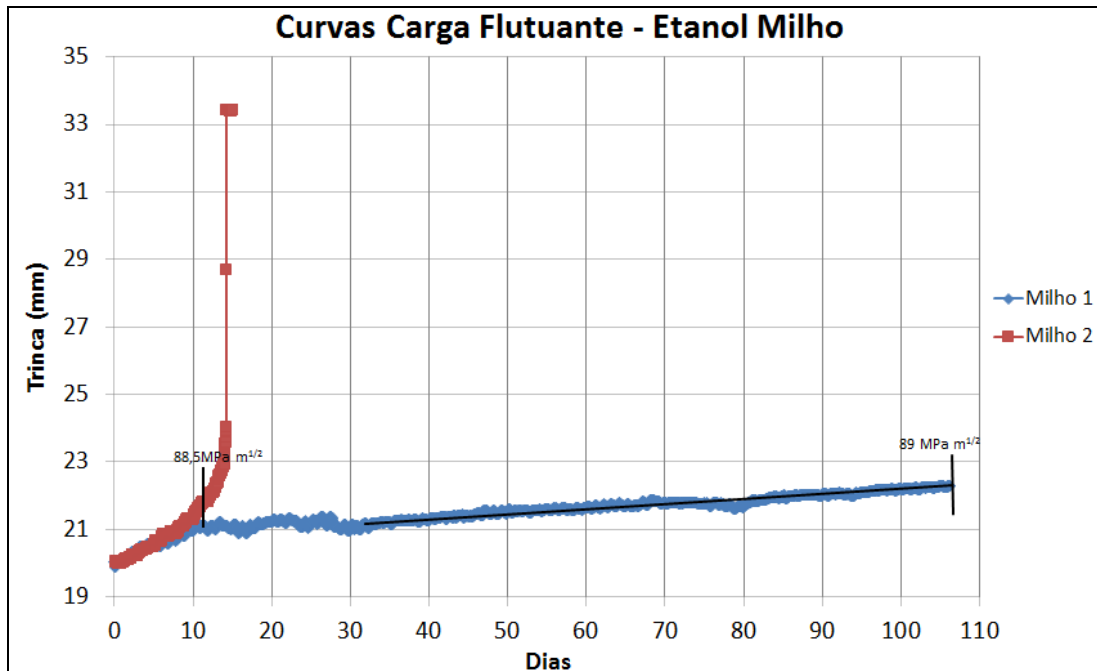


Figura 4.48: Curvas dos ensaios de Carga Flutuante no meio etanol de Milho.

A queda na taxa de propagação da trinca no meio etanol de Milho 1 também pode ser visualizada na Figura 4.49, curva $da/dt \times K$ e $da/dt \times dia$ (Método Incremento Polinomial, conforme anexo da norma ASTM E647). Nestas observa-se inicialmente um decréscimo na velocidade de propagação da trinca com o aumento do K, estabilizando depois a velocidade de propagação, ou seja, a propagação da trinca independe do K e começa a depender somente do tempo.

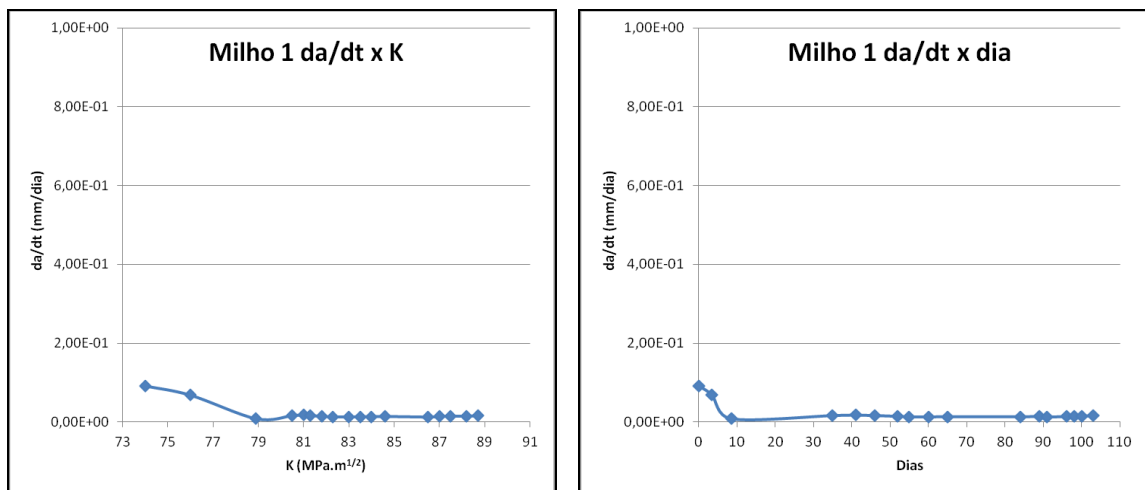


Figura 4.49: Curvas $da/dt \times K$ e $da/dt \times dia$ no meio Etanol de Milho 1 (85% do K máximo).

Após rompimento da seção remanescente da metade do CP ensaiado no meio etanol Milho 1 (outra metade utilizada para análise da trinca), as superfícies da fratura foram

limpas e observadas no MEV, Figuras 4.50 a 4.52. O CP apresentou produtos de corrosão na trinca de difícil remoção.

Nas Figuras 4.50 e 4.51 observa-se a supressão (corrosão) da zona estirada que ocorre na ponta da pré-trinca de fadiga, e embora tenha sido realizada limpeza mecânica e química, ainda se observam produtos de corrosão que não foram passíveis de remoção. Já na Figura 4.52 nota-se o micromecanismo de fratura por quase-clivagem com algumas facetas intergranulares e trincas secundárias.

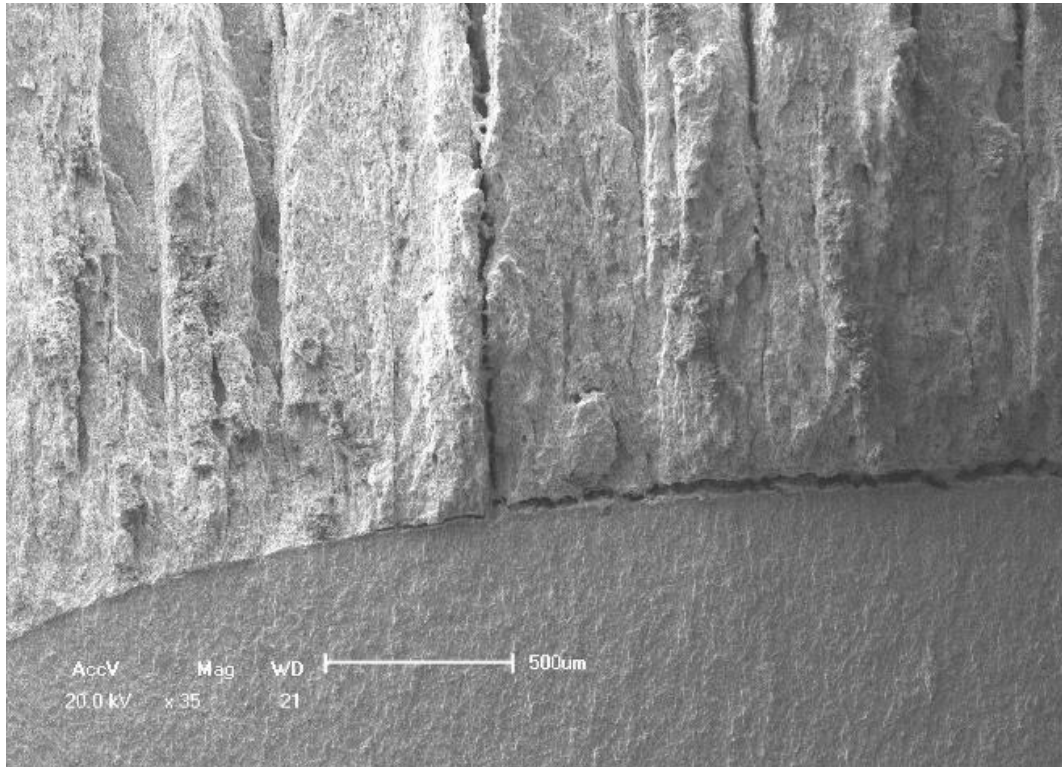


Figura 4.50: Superfície da fratura (35X) do CP ensaiado no meio etanol de Milho 1.

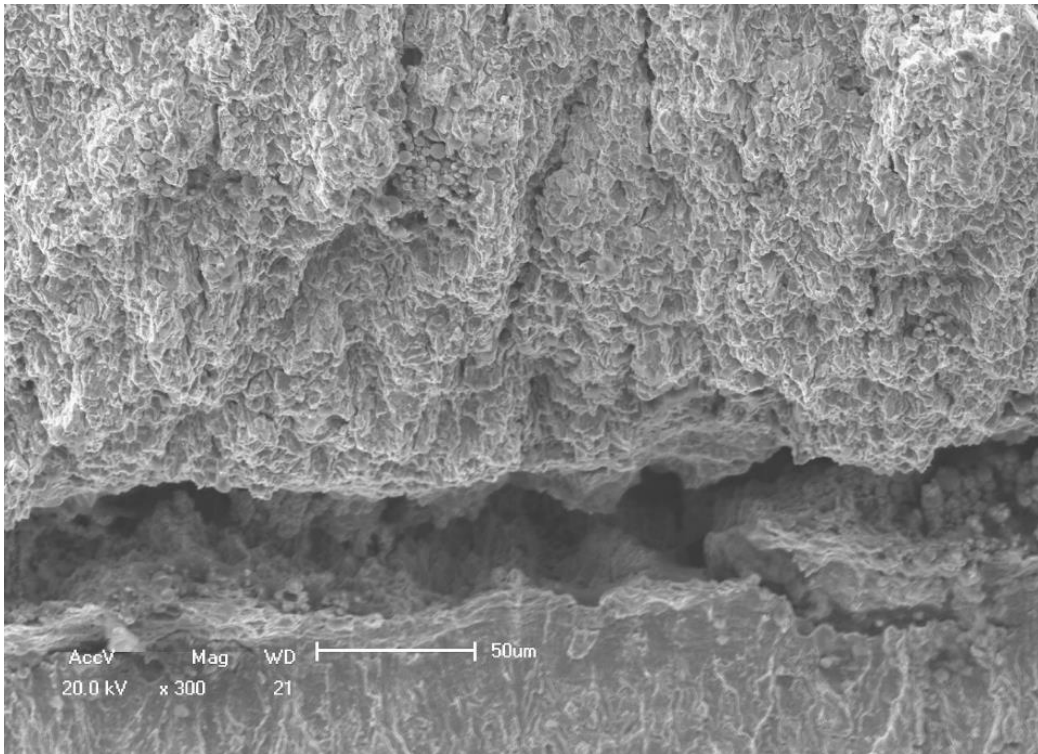


Figura 4.51: Superfície da fratura (300X) do CP ensaiado no meio etanol de Milho 1. Observa-se a supressão (corrosão) da zona estirada que ocorre na ponta da pré-trinca de fadiga.

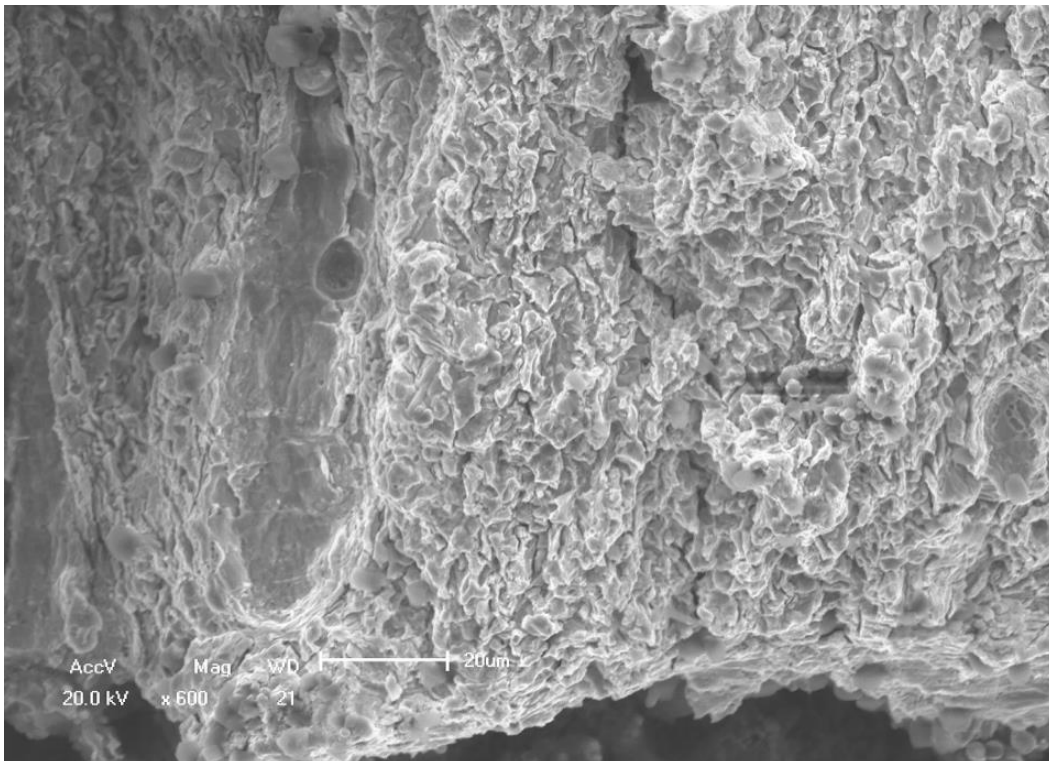


Figura 4.52: Superfície da fratura (600X) do CP ensaiado no meio etanol de Milho 1. Fratura predominante por quase-clivagem com algumas facetas intergranulares e trincas secundárias.

Na Figura 4.53 visualiza-se as faces da trinca, nas quais se observa um crescimento da trinca mais linear na primeira metade da trinca (b), um crescimento mais irregular (em zigue-zague) na segunda metade (c), e a continuação da propagação da trinca em zigue-zague (d). Isto confirma que a corrosão gerada é provavelmente uma das responsáveis pela velocidade de propagação mais lenta da trinca na segunda metade desta, embora possa ter ocorrido corrosão na parte inicial da trinca e, por isso, esta não apresentar o crescimento irregular. Observa-se ainda que no início da propagação a trinca se dividiu em duas, típico de corrosão sob tensão, e então a superior se desenvolveu.

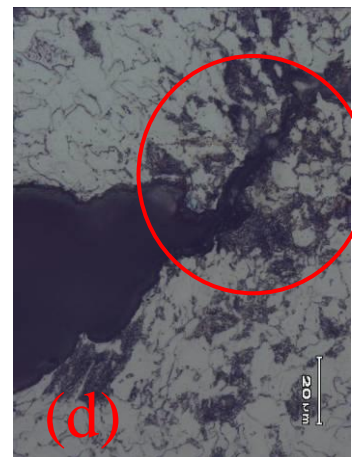
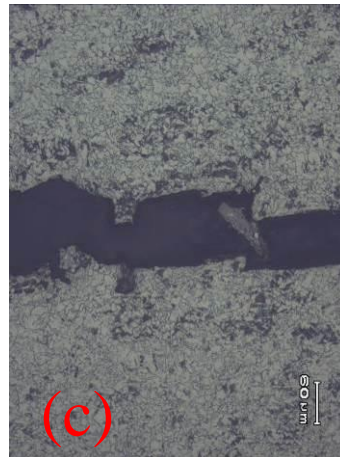
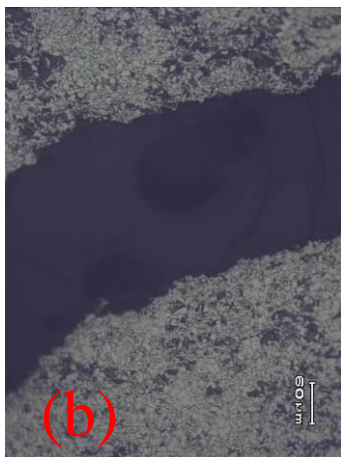


Figura 4.53: (a) Trinca visualizada em microscópio com aumento de 200X após ataque com Nital 2%. (b) A trinca apresenta crescimento quase que linear (200X). (c) A trinca apresenta crescimento em zigue-zague (200X). (d) A trinca continuava se propagando em zigue-zague (1000X).

Na Figura 4.54 visualiza-se também as faces da trinca, agora observada no MEV, em destaque encontra-se a ponta da trinca, percebe-se um certo cegamento da mesma seguido da continuação de sua propagação.



Figura 4.54: Trinca visualizada no MEV (30X). Em destaque a ponta da trinca visualizada no MEV com aumento de 240X. Observa-se o cegamento da trinca e depois o início da continuação de sua propagação.

Este decréscimo na velocidade de propagação da trinca se deve provavelmente a corrosão gerada pelo meio agressivo (como já comentado, foram observados muitos produtos de corrosão de difícil remoção nas superfícies da trinca ao final do ensaio). Esta corrosão pode gerar o fenômeno de fechamento de trinca devido ao aumento do produto de corrosão entre as faces da trinca, conforme revisão bibliográfica. Ainda que este fenômeno seja mais significativo para razões de carregamento menores como 0,1 e 0,2, onde o produto de corrosão nas faces dificultam a aplicação da tensão mínima. Ou ainda é possível também devido ao cegamento da trinca (arredondamento da ponta da trinca por causa da corrosão), diminuindo assim o K efetivo, conforme visualizado nas Figuras 4.53 e 4.54.

Outro fenômeno que pode ter ocorrido simultaneamente é a baixa concentração de oxigênio disponível na ponta da trinca após os primeiros dias (provavelmente boa parte do oxigênio disponível na ponta da trinca já havia sido consumida e como o meio é vedado, impede movimentação da solução e a entrada de oxigênio novo). Estudos relatados no PRCI (*Pipeline Research Institute International*) mostram que a remoção do oxigênio atenua a SCC no meio Etanol (uma justificativa seria a diminuição do potencial de

corrosão em soluções com menor concentração de oxigênio), justificando assim também a diminuição da taxa de propagação da trinca. CAO, FRANKEL e SRIDHAR, 2013 (Parte 2), testaram CPs tipo C(T) pré-trincados de aço API 5L X60 em condições semelhantes, baixa frequência ($1,4 \times 10^{-4}$ Hz) e razão em torno de 0,6 em SFGE aerado e desaerado e concluíram que medidas próximas de potencial e de taxa de crescimento de trinca (técnica de queda de potencial) em ambos meios sugerem uma região desaerada perto na ponta da trinca no meio SFGE aerado.

Apesar desta última hipótese, baixa concentração de oxigênio dissolvido, concorrer com as anteriores (fechamento e cegamento da trinca), ambas podem ter ocorrido paralelamente. É possível que uma boa parte do oxigênio na ponta da trinca foi consumido nos primeiros dias devido a quantidade razoável gerada de óxido nas faces e ponta da trinca. Por conseguinte, devido a baixa concentração de oxigênio disponível na ponta da trinca, a corrosão passou a ser mais lenta, e começou a ser governada pela movimentação do oxigênio até a ponta da trinca onde há a maior concentração de tensões e também a provável quebra do filme (ou óxido) ali presente quando ocorre o alívio da carga, por isso com uma velocidade mais lenta.

No meio etanol de Milho 2 (90% do K máximo – $79,6 \text{ MPa.m}^{1/2}$, aumentado o percentual para verificar se a trinca propagaria até o rompimento), observa-se uma velocidade de propagação da trinca semelhante a apresentada no Milho 1 nos 10 primeiros dias (crescimento da trinca em torno de 1,3mm em 10 dias). Em seguida atingiu o K aparente de $88,5 \text{ MPa.m}^{1/2}$ onde a trinca inicia a propagar instavelmente, crescimento de mais 1,6mm em 4 dias (do 11º até o 14º dia), até romper, conforme Figura 4.48. Este valor de $88,5 \text{ MPa.m}^{1/2}$ confere com o K máximo determinado nas Curvas K-R neste meio, que foi de aproximadamente $90 \text{ MPa.m}^{1/2}$.

A Figura 4.55 apresenta as curvas $da/dt \times K$ e $da/dt \times \text{dia}$ no meio etanol de Milho 2, nestes se observa um aumento na velocidade de propagação da trinca após o K de $88,5 \text{ MPa.m}^{1/2}$ (em torno dos 10 dias de ensaio), até atingir $112,0 \text{ MPa.m}^{1/2}$ e romper.

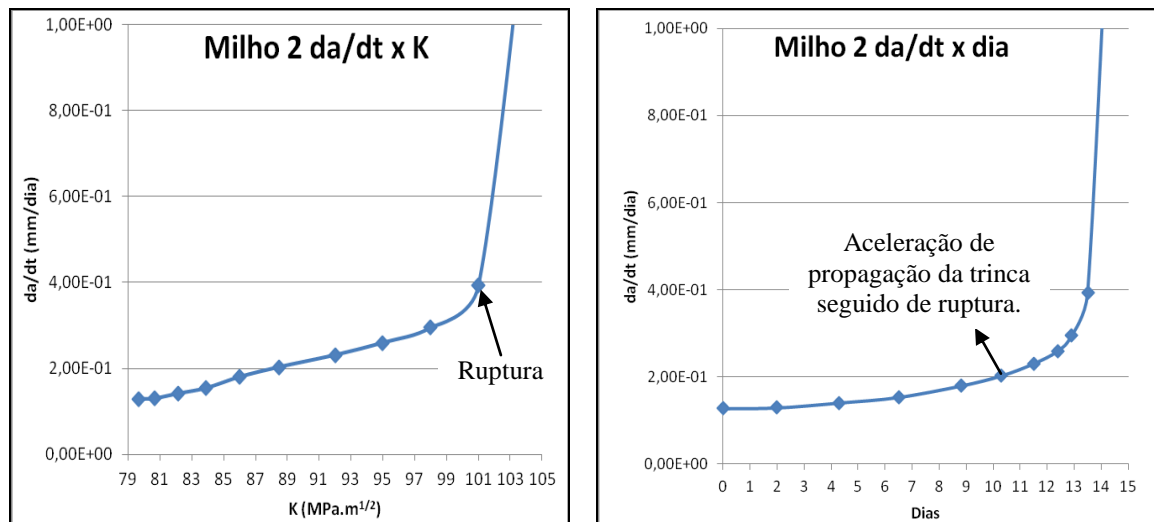


Figura 4.55: Curvas da/dt x K e da/dt x dia no meio Etanol de Milho 2 (90% do K máximo).

Nas Figuras 4.56 a 4.58 encontram-se as imagens fractográficas do MEV do CP ensaiado no meio etanol de Milho 2. Nestas Figuras também se observa a supressão da zona estirada que ocorre na ponta da pré-trinca de fadiga, porém com extensão inferior a apresentada no meio etanol de Milho 1, provavelmente devido ao menor tempo de duração deste ensaio. Na Figura 4.58 nota-se também o mecanismo de fratura por quase-clivagem com algumas facetas intergranulares e trincas secundárias, semelhante ao apresentado no ensaio com etanol de Milho 1.

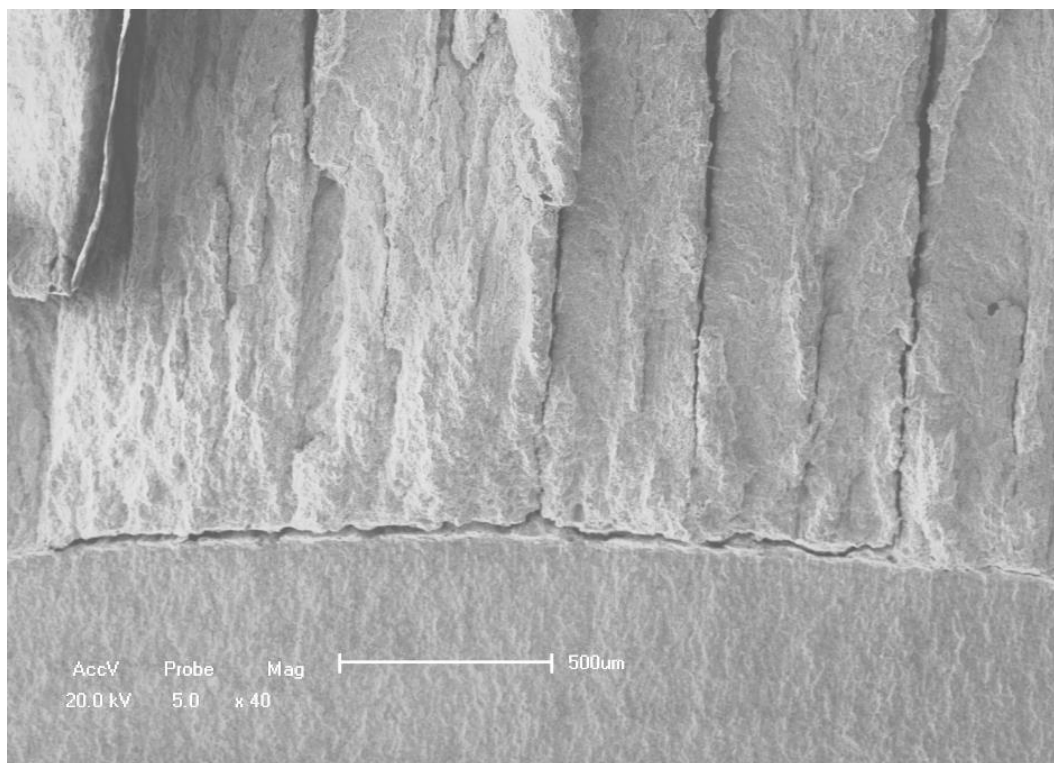


Figura 4.56: Superfície da fratura (40X) do CP ensaiado no meio etanol de Milho 2.

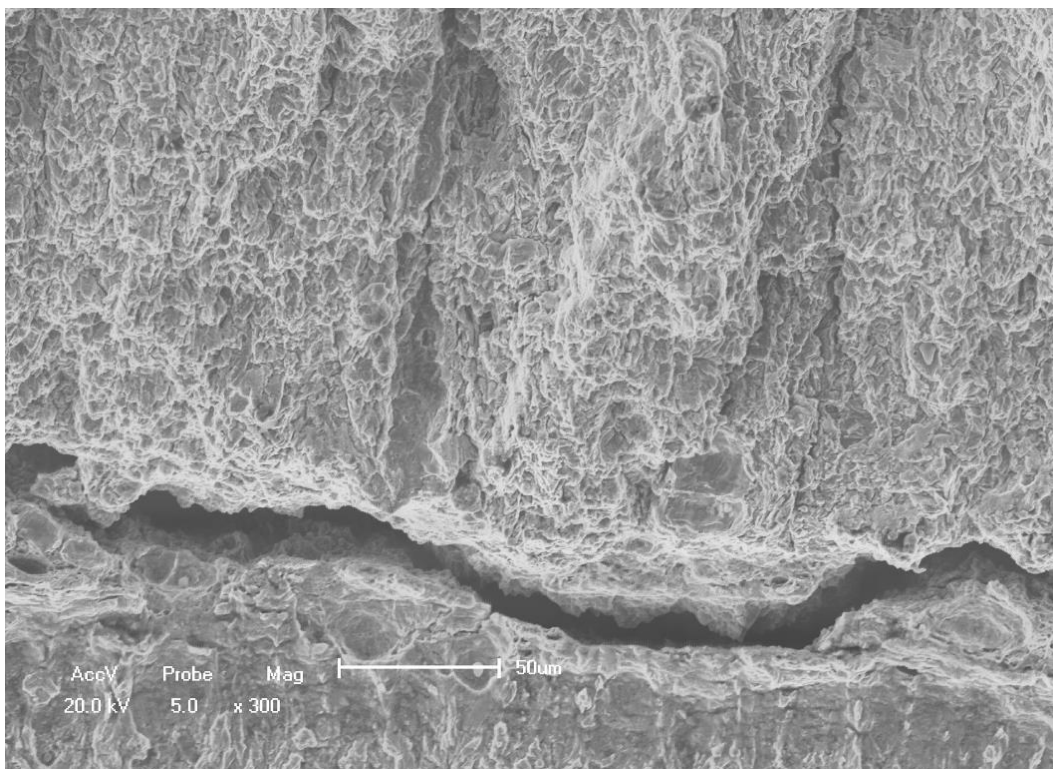


Figura 4.57: Superfície da fratura (300X) do CP ensaiado no meio etanol de Milho 2. Observa-se a supressão da zona estirada que ocorre na ponta da pré-trinca de fadiga.

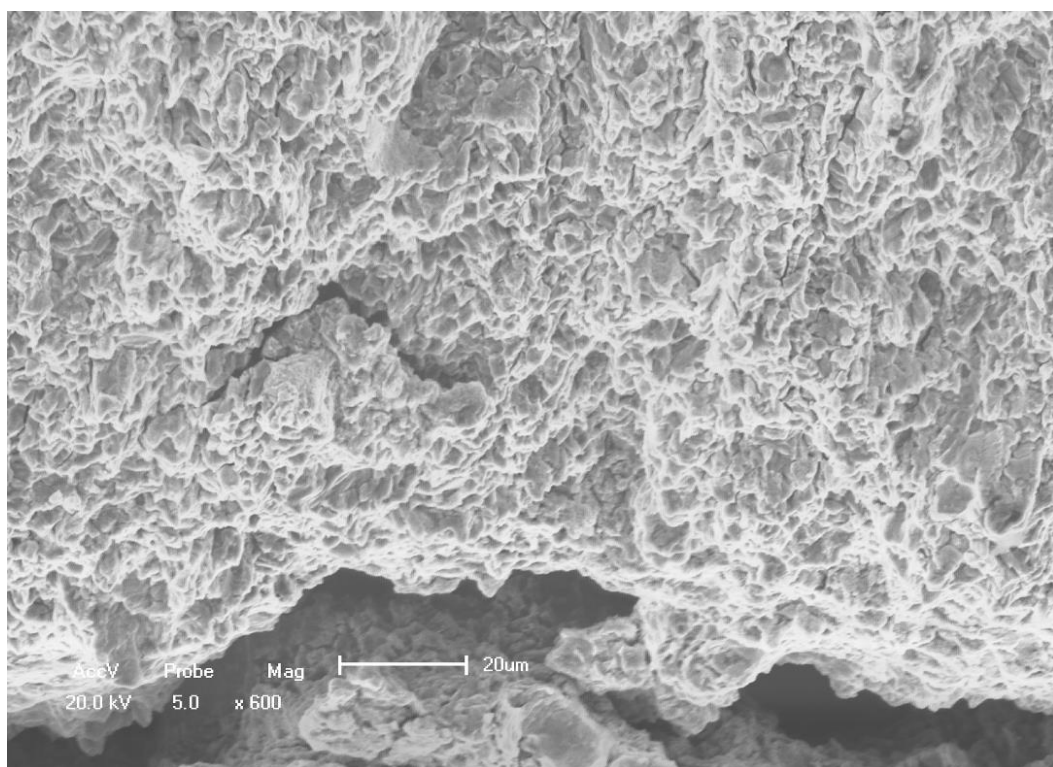


Figura 4.58: Superfície da fratura (600X) do CP ensaiado no meio etanol de Milho 2. Fratura predominante por quase-clivagem com algumas facetas intergranulares e trincas secundárias.

Já no meio etanol Cana 1 se observa a menor taxa de propagação da trinca quando comparado aos demais meios. Neste a metodologia foi um pouco diferente dos demais meios, nos primeiros 30 dias foi aplicado um K de $79,6 \text{ MPa.m}^{1/2}$ (76% do K máximo), não houve crescimento da trinca detectável. Então aumentou-se a carga até atingir um K de $82,5 \text{ MPa.m}^{1/2}$ (79% do K máximo) por mais 30 dias, nesta a trinca apresentou um crescimento de apenas 0,1mm. Aumentou-se novamente a carga até atingir o K de $88 \text{ MPa.m}^{1/2}$ (85% do K máximo) por mais 30 dias e a trinca novamente apresentou um crescimento de apenas 0,1mm, atingindo aos 90 dias de ensaio um K de $89 \text{ MPa.m}^{1/2}$, conforme Figura 4.59.

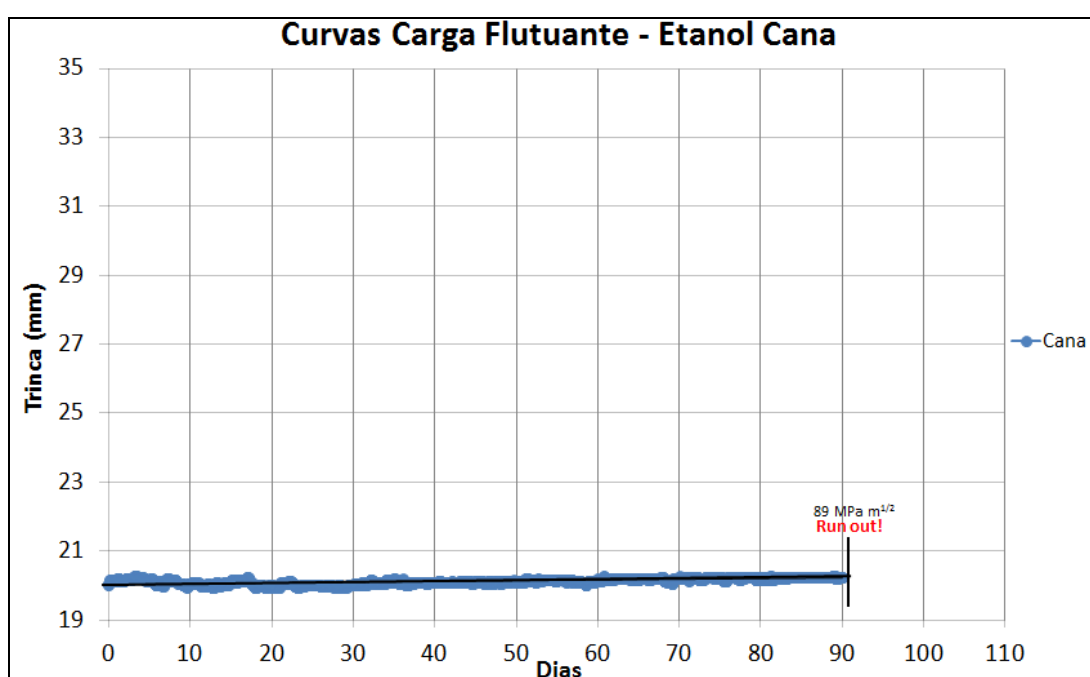


Figura 4.59: Curvas dos ensaios de Carga Flutuante no meio etanol de Cana 1.

Praticamente, não houve propagação da trinca no meio etanol de Cana, mesmo com o aumento do K. A Figura 4.60 apresenta a curva $da/dt \times K$ (Método Incremento Polinomial, conforme anexo da norma ASTM E647), onde observa-se uma velocidade de propagação da trinca baixa, a mais baixa dentre os meios ensaiados apesar do K aplicado nos últimos 30 dias ser um dos mais altos ($88 \text{ MPa.m}^{1/2}$). Este resultado confere com os obtidos nas Curvas K-R e BTD Interrompido onde o meio etanol de Cana demonstrou ser menos agressivo ao aço API X60 do que os meios etanol PRCI SFGE e Milho.

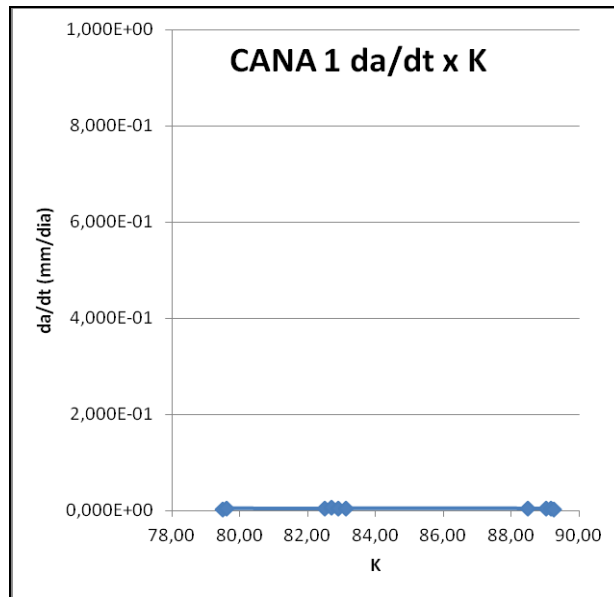


Figura 4.60: Curvas da/dt x K no meio Etanol de Cana (76, 79 e 85% do K máximo).

Nas Figuras 4.61 à 4.63, encontram-se as superfícies de fratura do CP ensaiado no meio etanol de Cana 1. Nestas imagens, observa-se que ocorreu um crescimento de trinca estável e uniforme ao longo da espessura, com um micromecanismo de fratura misto de quase clivagem e algumas tentativas de *dimples* (microcavidades rasas). Observa-se, ainda, que não ocorreu a supressão da zona estirada (corrosão na ponta da pré-trinca de fadiga) como ocorreu no meio etanol de Milho. Observa-se ainda na Figura 4.62, que diferente dos demais CPs que não alcançaram a fratura final durante o ensaio, a seção remanescente foi rompida por carregamento monotônico e não por fadiga, devido a um erro de carga selecionada nos parâmetros de fadiga, por este motivo a seção remanescente apresentou *dimples*, diferente dos demais.

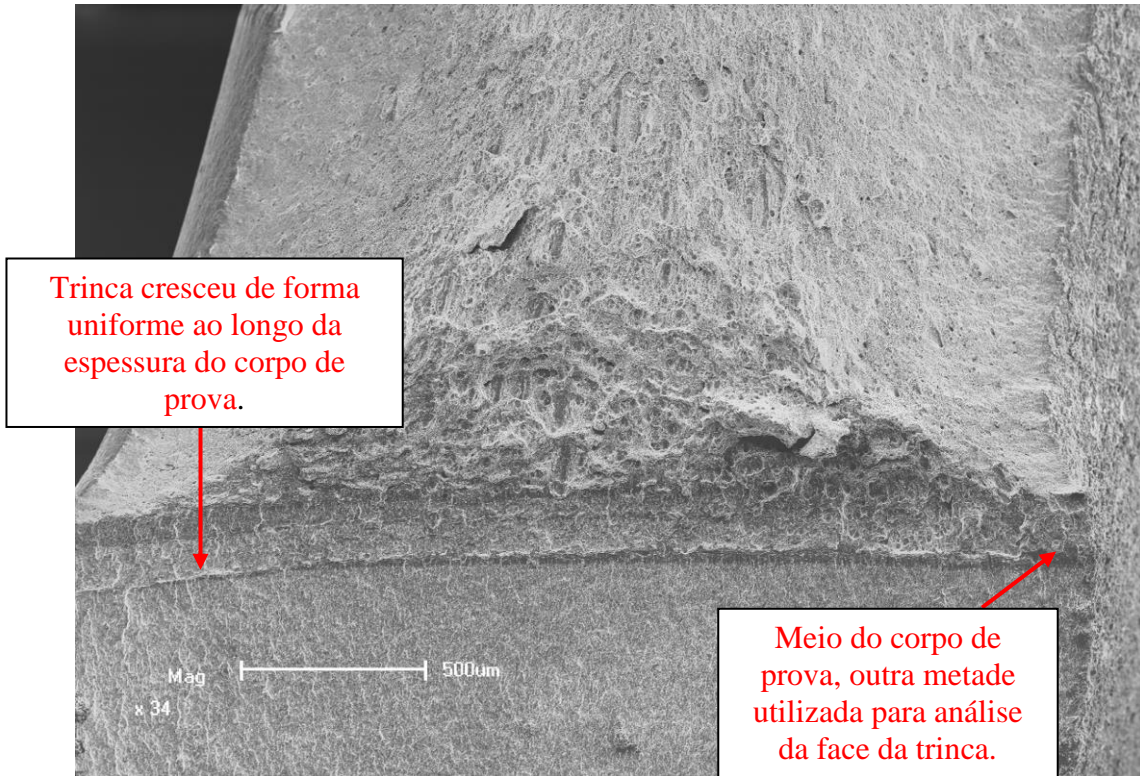


Figura 4.61: Superfície da fratura (34X) do CP ensaiado no meio etanol Cana 1.

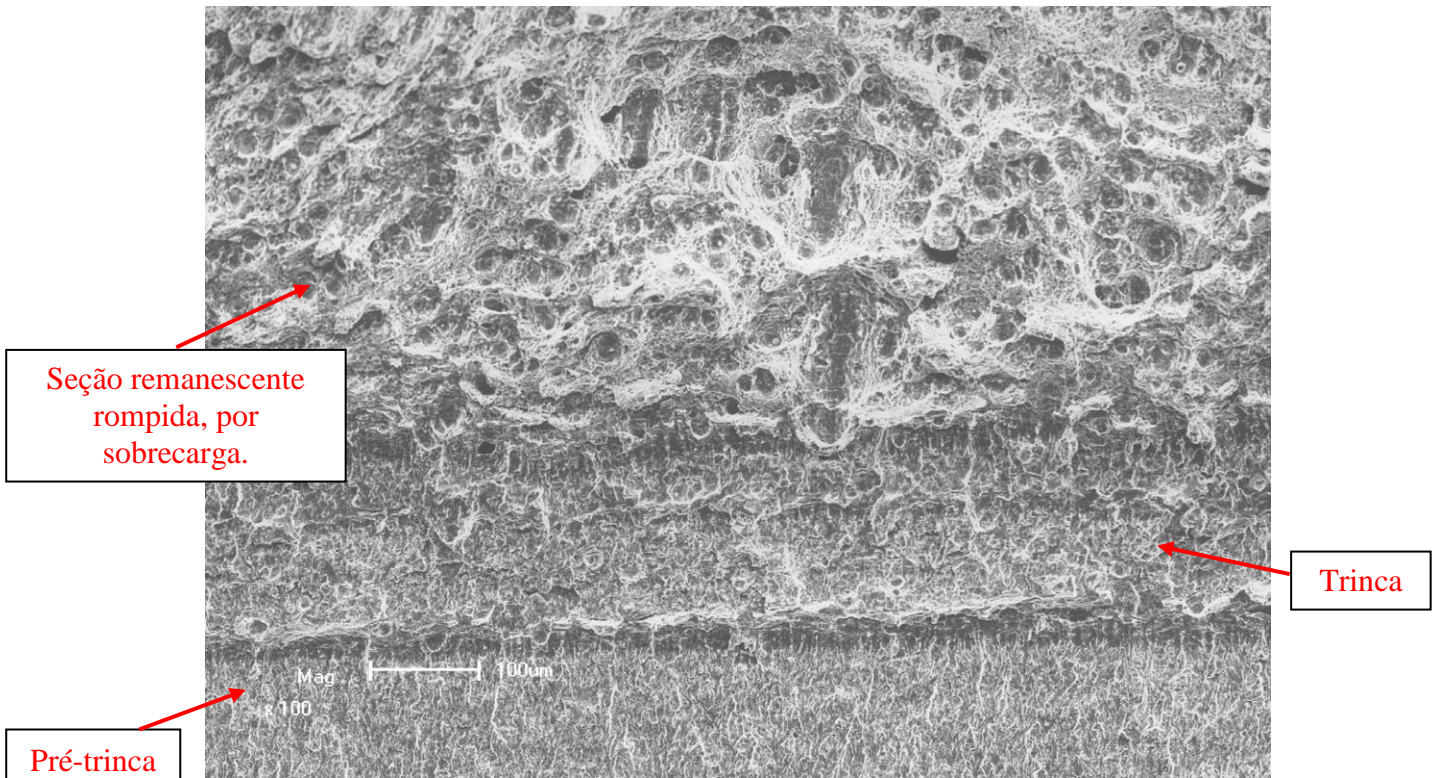


Figura 4.62: Superfície da fratura (100X) do CP ensaiado no meio etanol Cana 1.

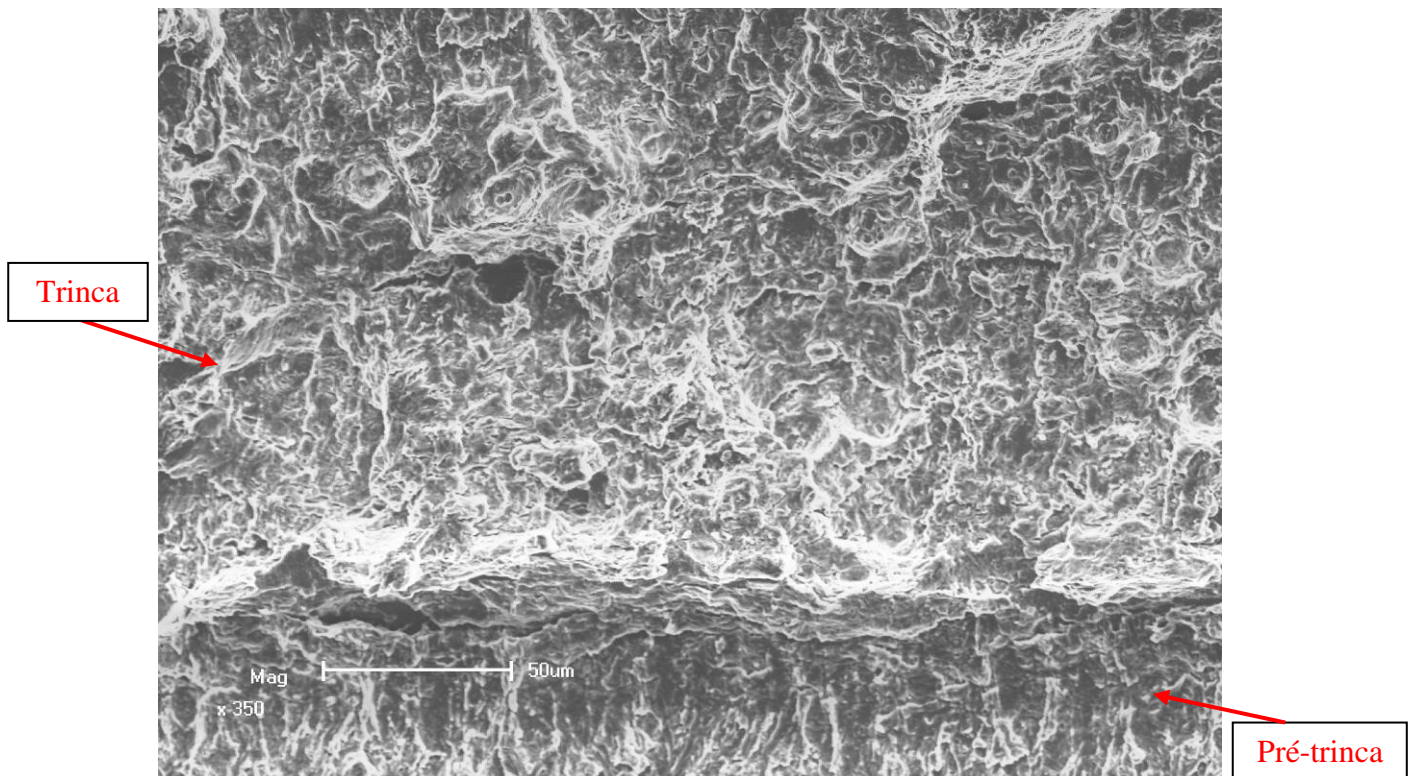


Figura 4.63: Superfície da fratura (350X) do CP ensaiado no meio etanol Cana 1. Fratura mista de quase clivagem com algumas tentativas de *dimples* (microcavidades rasas).

Após o corte e a preparação da outra metade do CP ensaiado no meio etanol de Cana 1, a face da trinca foi analisada no MEV (ver Figura 4.64). Observa-se a propagação da trinca e produtos de corrosão dentro desta.

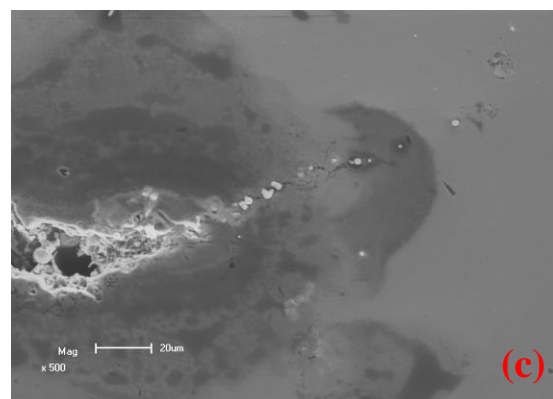
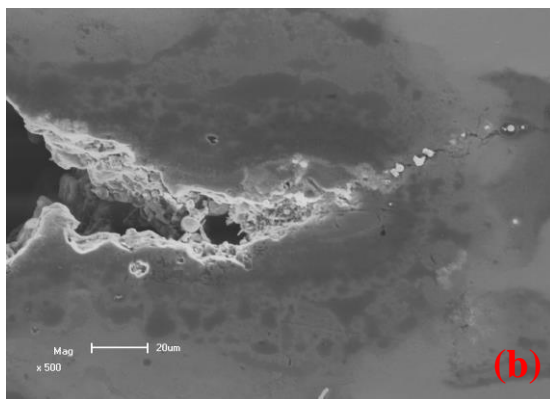
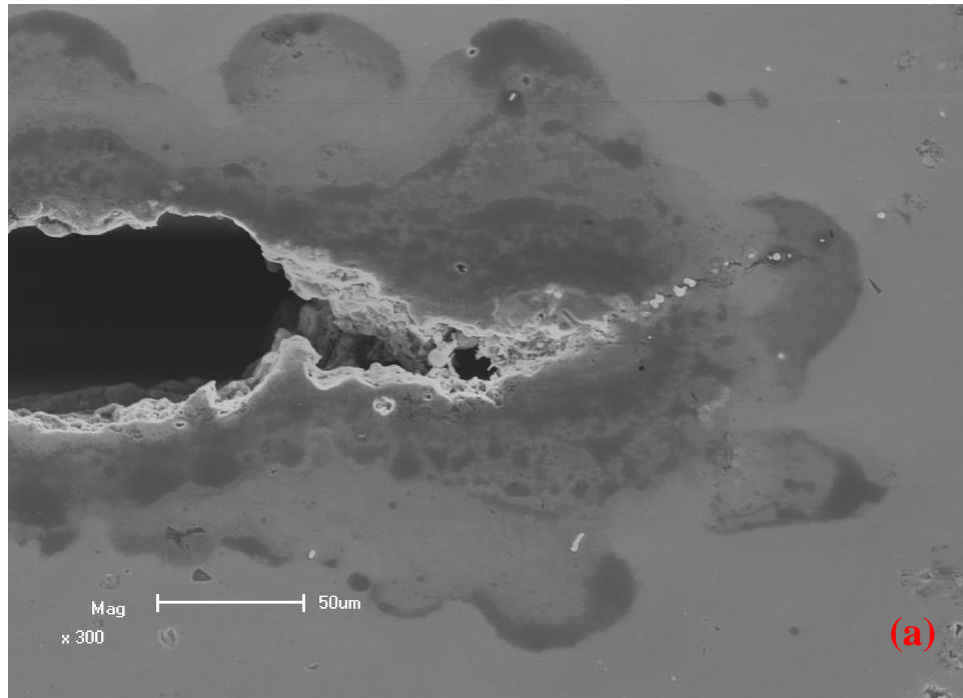


Figura 4.64: Trinca visualizada no MEV com aumento de 300X (a) e 500X (b e c) do CP ensaiado no meio etanol de Cana 1.

4.3 Tabelas e gráficos de comparação entre os ensaios realizados

A Tabela 4.6 apresenta o resumo dos resultados dos ensaios realizados. Nesta, ainda, encontram-se os resultados da análise de Karl Fisher no início e término dos ensaios. Observa-se que o etanol de Milho possui um teor de água superior ao de Cana, mais que o dobro, mas embora seja de conhecimento que a concentração de água influencia na SCC, este não é um dos principais contaminantes.

LOU et al., 2009, verificaram o efeito da concentração de água em etanol SFGE de 0 até 5% e constatou que em torno de 1% seria a concentração mais crítica para ocorrência de SCC. Na ausência de água a ocorrência de SCC é baixa, com 1% de água a SCC aumenta consideravelmente, aos 2,5% decresce e aos 5% de água deixa de existir SCC e a corrosão passa a ser generalizada. Porém estes mesmos autores também testaram diferentes

concentrações de cloretos no etanol SFGE, e a água se mostrou menos significativa na influência da SCC do que cloretos, mesmo em pequenas concentrações, sendo que na ausência de cloretos no SFGE não se observou SCC.

Já GOODMAN e SINGH, 2011, concluem em seu trabalho que até 5% de água no SFGE ajuda na repassivação do filme em aço carbono (API 5L X65), acima disto pites e corrosão generalizada começam a predominar em áreas de quebra de filme.

Em outro estudo, CAO et al., 2013, também concluem que é necessário a presença de cloretos no SFGE para causar SCC em aço carbono, sendo que a susceptibilidade a SCC aumenta com o aumento da concentração de cloretos.

Tabela 4.6: Resultados dos ensaios e teor de água no início e final de cada ensaio.

Corpo de Prova	Meio	K aparente de iniciação	K aparente máximo	Teor de água		Fratura
				Início	Final	
Unidade	---	MPa.m ^{1/2}	MPa.m ^{1/2}	%		---
Curvas K-R						
CP 001	Ao Ar 1	103	110	---	---	Dúctil
CP 002	Ao Ar 2	97	111	---	---	Dúctil
CP 003	Ao Ar 3	101	115	--	---	Dúctil
CP 004	SFGE 1	67	108	0,97	0,98	Frágil
CP 005	SFGE 2	65	113	1,12	1,15	Frágil
CP 006	SFGE 3	61	110	1,10	1,10	Frágil
CP 007	Etanol Milho 1	27	93	1,25	1,30	Frágil
CP 008	Etanol Milho 2	30	87	1,25	1,32	Frágil
CP 009	Etanol Milho 3	38	91,5	1,39	1,39	Frágil
CP 010	Etanol Cana 1	76	105	0,41	0,86	Dúctil
CP 011	Etanol Cana 2	85	104	0,55	0,56	Dúctil
CP 012	Etanol Cana 3	89	105	0,48	0,51	Dúctil
BTD Interrompidos						
CP 013	Ao Ar	K final 70 MPa.m ^{1/2}		---	---	Sem trinca
CP 014	SFGE	K final 70 MPa.m ^{1/2}		1,19	1,25	Iniciou
CP 015	Etanol Milho	K final 70 MPa.m ^{1/2}		1,30	1,43	Propagou
CP 016	Etanol Cana	K final 70 MPa.m ^{1/2}		0,51	0,56	Sem trinca
Carga Flutuante						
CP 017	SFGE 1	K inicial de 93,6 MPa.m ^{1/2}		1,07	1,11	Frágil
CP 018	SFGE 2	K inicial de 82,5 MPa.m ^{1/2}		1,11	1,34	Frágil
CP 019	Etanol Milho 1	K inicial de 74,0 MPa.m ^{1/2}		1,23	1,48	Frágil
CP 020	Etanol Milho 2	K inicial de 79,6 MPa.m ^{1/2}		1,18	1,33	Frágil
CP 021	Etanol Cana 1	K inicial de 79,6, 82,5 e 88 MPa.m ^{1/2}		0,63	0,93	Mista

Com base nestes resultados, observa-se que realmente as impurezas do etanol causam SCC no aço API 5L X70, visto que no etanol SFGE houve fragilização, confirmando o estudo de vários pesquisadores já citados.

Conforme LOU et al., 2009, a mais provável causa da SCC em aço carbono em etanol SFGE é a desestabilização do filme superficial causada por cloretos que juntamente com a tensão local ou global aplicada geram a ruptura do filme com a qual a dissolução anódica do aço ocorre. Estes ainda concluem que as trincas de SCC iniciam nas inclusões da superfície do aço. Durante a deformação plástica, a dureza das inclusões resulta em acúmulo de tensão na interface inclusão/matriz (aço), danificando o filme e iniciando a trinca de SCC.

Nas Figuras 4.65 e 4.66 observam-se a relação (etanol/ar) do K de iniciação aparente (K_{IEAC}) e K máximo, respectivamente. Nestes fica evidente um menor K_{IEAC} do aço API 5L X70 no meio etanol de Milho e maior perda de tenacidade (menor K máximo) também.

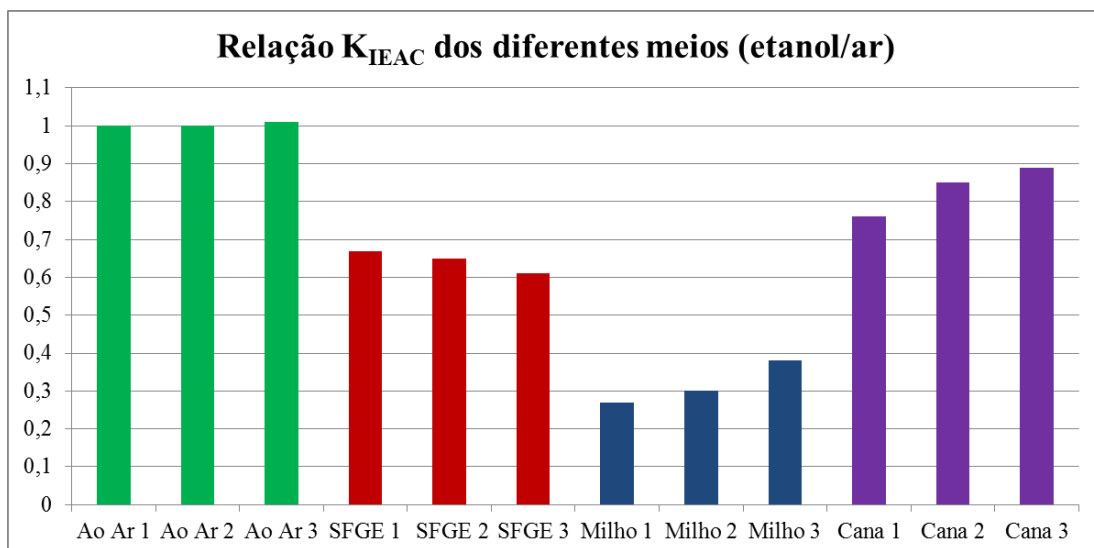


Figura 4.65: Relação K_{IEAC} dos diferentes meios de etanol (etanol/ar).

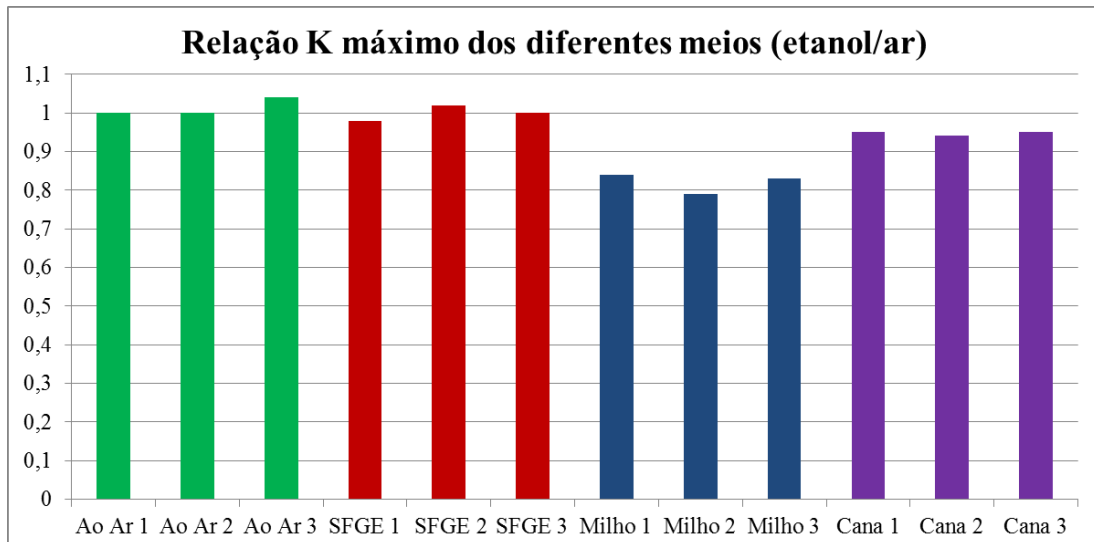


Figura 4.66: Relação K máximo dos diferentes meios de etanol (etanol/ar).

A Tabela 4.7 apresenta a taxa de crescimento de trinca nos diferentes meios de etanol, bem como a carga aplicada (K aplicado) e tempo de ensaio. Observa-se a maior taxa de crescimento no meio SFGE 1, porém este também foi o de maior carga aplicada, sendo que foi determinado que o início da propagação de trinca ocorreu também por sobrecarga. Logo a maior taxa de propagação ocorreu no meio etanol de Milho 1 e 2, e a menor no meio etanol de Cana, mesmo com um K relativamente alto ($88 \text{ MPa.m}^{1/2}$) aplicado nos últimos 30 dias de ensaio.

Tabela 4.7: Taxa de crescimento estável da trinca em mm/s.

$K_{IEAC} \text{ SFGE} = 60 \text{ MPa.m}^{1/2}$; $\text{Milho} = 30 \text{ MPa.m}^{1/2}$ e $\text{Cana} = 85 \text{ MPa.m}^{1/2}$ e Frequência = $1,4 \times 10^{-4} \text{ Hz}$.					
Meio	R (razão)	Tempo (dias)	K inicial ($\text{MPa.m}^{1/2}$)	Taxa de crescimento estável da trinca (mm/s)	Crescimento estável da trinca (mm)
SFGE 1	0,7	5,5	93,60	$4,7\text{E}^{-06}$	2,2
SFGE 2	0,7	8 / 90	82,5	$2,1\text{E}^{-07} / 5,0\text{E}^{-08}$	0,2 / 0,4
Milho 1	0,7	10 / 76	74,00	$1,1\text{E}^{-06} / 1,6\text{E}^{-07}$	1,0 / 1,3
Milho 2	0,7	10 / 4	79,60	$1,5\text{E}^{-06} / 4,6\text{E}^{-06}$	1,3 / 1,6
Cana 1	0,7	30/30/30	79,6/82,5/88	$0,0 / 3,9\text{E}^{-08} / 3,9\text{E}^{-08}$	0,0 / 0,1 / 0,1

Estudos e artigos do PRCI/DNV relatam que em ensaios de BTDC com CPs de aço API X42 à X60 em SFGE aerado evidenciaram susceptibilidade semelhantes à SCC. No mesmo estudo, realizaram ensaios de carga flutuante com razão de carregamento (R) variando de 0,6 a 0,8, frequência de $1,2 \times 10^{-4} \text{ Hz}$ e K inicial variando em torno de 30 a 40

MPa.m^{1/2} com CPs tipo C(T) de aço API X46 retirados de um duto, relatando velocidade de propagação de trinca em média de 5 à 8 E⁻⁰⁸ mm/s, sendo o K_{IEAC} em torno de 33 MPa.m^{1/2}. O mecanismo de fratura logo após a pré-trinca por fadiga apresentado por estes autores são semelhantes aos encontrados neste trabalho nos meios SFGE e etanol de Milho, fratura transgranular com facetas intergranulares. (GUI, SRIDHAR e BEAVERS, 2010) (BEAVERS, GUI e SRIDHAR, 2011)

CAO, FRANKEL e SRIDHAR, 2013, também realizaram ensaios de carga flutuante em condições semelhantes, R de 0,6, frequência de 1,4 x 10⁻⁴ Hz, K inicial de aproximadamente 17,6 MPa.m^{1/2} e CPs tipo C(T) de aço API 5L X60 porém em solução SFGE desaerada. Estes obtiveram uma taxa de crescimento duas vezes maior à apresentada nos estudos do PRCI, concluindo assim, em seu trabalho, que esta pequena diferença de velocidade de propagação de trinca entre o meio aerado e desaerado, fator de 2, sugere a existência de uma região desaerada perto da ponta da trinca.

No meio etanol SFGE 2 (segundo ensaio de carga flutuante no meio SFGE) obteve-se uma taxa de crescimento semelhante a do PRCI no segundo estágio de crescimento estável da trinca (após os 8 primeiros dias de ensaio), sendo esta de 5,0 E⁻⁰⁸ mm/s, porém o K inicial utilizado foi relativamente superior a dos estudos acima mencionados. Mesmo com uma taxa de crescimento semelhante, o K_{IEAC} do meio etanol SFGE aqui, neste estudo, ficou praticamente o dobro do apresentado nos estudos do PRCI, talvez esta diferença possa estar ligada ao método de determinação (o PRCI determinou por meio de teste com carga estática, através de ensaio de BTD e QP monitoraram a carga na qual a trinca começou a apresentar crescimento, parou o ensaio nesta carga e aguardou a trinca parar crescer, então definiu esta carga onde não apresentou mais crescimento como K_{IEAC}), dimensão do CP utilizado no ensaio (W/2 = B) ou a fonte do Etanol PA utilizado para fabricação do SFGE. Observa-se que por o K_{IEAC} neste estudo ser superior ao encontrado nos estudos do PRCI, o K inicial utilizado nos ensaios de carga flutuante também foram superiores.

O etanol utilizado para este estudo foi oriundo da cana-de-açúcar, já em outros países este deve ser oriundo do Milho, Beterraba ou Trigo. As normas para produção de etanol combustível simulado (SFGE) não especificam a origem do Etanol PA e com base nos resultados deste estudo, talvez a origem, mesmo sendo PA, possa causar uma variação nos resultados.

Os estudos do PRCI ainda citam que ensaios de BTD em SFGE e um lote de FGE de Milho apresentaram resultados semelhantes. Neste trabalho aqui apresentado o K_{IEAC} do

etanol de Milho ficou aproximadamente $30 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, semelhante ao K_{IEAC} apresentado no estudo PRCI no meio SFGE.

Para complementar ainda mais estes resultados seria interessante também a realização da análise química dos etanóis de diferentes origens, Cana e Milho, para quantificação das impurezas presente em cada um destes a fim de determinar qual causa a diferença na agressividade entre estes dois meios. Não foi possível determinar neste estudo devido à dificuldade de laboratórios que realizem técnicas analíticas em meios não aquosos.

5.0 CONCLUSÕES

Foram ensaiados corpos do prova tipo C(T) para Curvas K-R ao Ar e nos meios etanol PRCI SFGE, Milho e Cana. Os corpos de prova ao Ar apresentaram fratura dúctil com coalescimento de microcavidades (*dimples*), K máximo de 110 MPa.m^{1/2} e K de iniciação aparente em torno de 100 MPa.m^{1/2}.

Nos corpos de prova ensaiados nos meios etanol PRCI SFGE e Milho a susceptibilidade do material a ambos os meios foi evidenciada tanto pela queda do K de iniciação aparente (K_{IEAC}) para 65 e 30 MPa.m^{1/2}, respectivamente, quanto pelo modo de fratura frágil, quase-clivagem. O meio etanol de Milho apresentou também queda de tenacidade, sendo seu K máximo de aproximadamente 91 MPa.m^{1/2} enquanto o meio etanol PRCI SFGE manteve o K máximo semelhante ao Ar, 110 MPa.m^{1/2}.

Já os ensaiados no meio etanol de Cana apresentaram fratura semelhante aos ao Ar, dúctil, K máximo em torno de 105 MPa.m^{1/2} e K de iniciação aparente de aproximadamente 85 MPa.m^{1/2}.

Nos ensaios de BTD Interrompidos, interrompidos ao atingir 70 MPa.m^{1/2}, observou-se uma maior propagação da trinca no meio etanol de Milho, comprovando este ser um meio mais agressivo ao material API 5L X70.

A proposta de interrupção dos testes de tenacidade à fratura para um dado fator de intensidade de tensões (BTB Interrompidos) mostrou que através da técnica de queda de potencial é possível determinação o K de iniciação aparente ou K_{IEAC} desde que se determine/quantifique a deformação plástica do material antes da iniciação da trinca.

Nos ensaios de carga flutuante o meio etanol de Milho 1 e 2, apesar das menores cargas aplicadas neste meio em relação aos demais meios, (74 e 79,6 MPa.m^{1/2} de K inicial, respectivamente), foi encontrado as maiores taxas de propagação de trinca, na ordem de 1,1E⁻⁰⁶ à 1,6E⁻⁰⁷ mm/s.

No meio SFGE 1, a trinca apresentou uma taxa de propagação relativamente alta também, 4,7E⁻⁰⁶ mm/s, porém este ensaio teve a maior carga aplicada (93,6 MPa.m^{1/2} de K inicial), sendo que na análise da superfície de fratura deste corpo de prova foi possível visualizar que o início da propagação da trinca ocorreu também por sobrecarga, o que justifica esta alta taxa de propagação neste meio.

Já no meio SFGE 2, com uma menor carga aplicada ($82,5 \text{ MPa.m}^{1/2}$ de K inicial), porém ainda acima as aplicadas no meio etanol de Milho, a trinca apresentou uma taxa de propagação menor, $2,1\text{E}^{-07}$ à $5,0\text{E}^{-08}$ mm/s, sendo esta taxa maior apenas que a apresentada no meio etanol de Cana 1, que mesmo com uma carga relativamente alta aplicada nos últimos 30 dias de ensaio ($79,6$, $82,5$ e $88 \text{ MPa.m}^{1/2}$ de K inicial, cada um por 30 dias) a taxa de propagação foi a menor, $3,9\text{E}^{-08}$ mm/s.

Evidenciou-se, através de técnicas da mecânica da fratura, corrosão sob tensão (SCC) no material API 5L X70 quando exposto ao meio etanol de Milho, enquanto que o mesmo material se mostrou resistente ao meio etanol de Cana.

6.0 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados obtidos sugiro uma sequência de novos trabalhos nesta linha de ensaios:

- Realizar ensaios no meio etanol anidro, hidratado e gasolina tipo C (com 25% de etanol);
- Realizar ensaios no etanol SFGE com diferentes fontes de etanol PA (Cana, Milho, Beterraba...);
- Realizar ensaios em etanol de diferentes fontes aqui não realizados, como etanol oriundo da Beterraba, Trigo, Arroz...;
- Realizar ensaios em juntas soldadas de aço API 5L X70;
- Ensaios eletroquímicos nos diferentes tipos de etanóis para melhor compreensão dos mecanismos de corrosão;
- Efeito do uso de inibidores nos meios etanol que se mostraram agressivos, ensaios em materiais metálicos, poliméricos e meio ambiente após combustão, prevendo como será o uso durante transporte, armazenamento e combustão nos tanques de carros;
- Ensaiar diferentes tipos de materiais metálicos nos diferentes meios de etanóis;
- Realizar análise química dos diferentes tipos de etanol.

7.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis. **Resolução ANP N°2/2011**. Regulamento Técnico de dutos terrestres para movimentação de petróleo, derivados e gás natural (RTDT) de 2 de fevereiro de 2011.

Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis. **Resolução ANP N°7/2011**. <http://www.udop.com.br/download/legislacao/comercializacao/institucional_site_juridico/res_anp_07_amplia_nomenclatura_alcool.pdf> Acesso em janeiro de 2014.

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, 2012.

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 E561**: Standard Test Method for K-R Curve Determination, 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM E647**: Standard Test Method for Measurement of Fatigue Crack Growth Rates, 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM E1820**: Standard Test Method for Measurement of Fracture Toughness, 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, 2013.

ANDERSON, T.L. **Fracture Mechanics – Fundamentals and Applications**. Third Edition. Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2005.

ANDRADE, G.C. **CTC enfrenta desafio de tornar competitivo o Etanol 2G** <<http://www.revistacanaiveiros.com.br/conteudo/ctc-enfrenta-desafio-de-tornar-competitivo-o-etanol2g>> Acesso em março de 2013.

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

BEAVERS, J.A.; GUI, F.; SRIDHAR, N. **Effects of Environmental and Metallurgical Factors on the Stress Corrosion Cracking of Carbon Steel in Fuel-Grade Ethanol**. NACE international, paper No. 025005, 2011.

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

Biocombustíveis <<http://www.petrobras.com.br/pt/quem-somos/perfil/atividades/producao-biocombustiveis/downloads/pdf/Cartilha-Biocombustiveis-PORTU-GUES.pdf>> Acesso em janeiro de 2014.

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.

BR PETROBRAS <<http://www.br.com.br/wps/portal/portalconteudo/produtos/automotivos/oleodiesel>> Acesso em janeiro de 2014.

CAO, L.; FRANKEL, G.S.; SRIDHAR, N. **Effect of chloride on stress corrosion cracking susceptibility of carbon steel in simulated fuel grade ethanol**. Electrochimica Acta. Vol. 104, p. 255-266, 2013.

CAO, L., FRANKEL, G.S. & SRIDHAR, N. **Effect of oxygen on ethanol stress corrosion cracking susceptibility: Part 1 – Electrochemical response and cracking-susceptible potential region**. Corrosion, Vol. 69, No. 8, pp.768-780, 2013.

CAO, L., FRANKEL, G.S. & SRIDHAR, N. **Effect of oxygen on ethanol stress corrosion cracking susceptibility: Part 2 – Dissolution-based cracking mechanism**. Corrosion, Vol. 69, No. 9, pp.851-862, 2013.

CAPOZOLI, R. **Postos terão etanol 2G no ano que vem** <<http://www.sermateczaninionline.com.br/posts/postos-terao-etanol-2g-no-ano-que-vem/>> Acesso em março de 2013.

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.

COSTA, G. **Etanol de arroz cria alternativa de biocombustível e pode melhorar preço para produtores no RS.** <<http://agenciabrasil.ebc.com.br/noticia/2012-03-11/etanol-de-arroz-cria-alternativa-de-biocombustivel-e-pode-melhorar-preco-para-produtores-no-rs>> Acesso em março de 2013.

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.

FORTES, C. **Mecânica da Fratura.** ESAB, 2003. <<http://www.esab.com.br/br/por/Instrucao/apostilas/upload/Apostila-Mecanica-Fratura.pdf>> Acesso em dezembro de 2013.

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

Globo Rural. **Embrapa lança variedade de arroz destinada à produção de etanol.** <<http://www.engenhariae.com.br/tecnologia/embrapa-lanca-variedade-de-arroz-destinada-a-producao-de-etanol/>> Acesso em junho de 2013a.

Globo Rural. **Usina inicia a produção de etanol utilizando milho em Mato Grosso.** <<http://g1.globo.com/economia/agronegocios/noticia/2012/03/usina-inicia-producao-de-etanol-utilizando-milho-em-mato-grosso.html>> Acesso em março de 2013b.

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.A. **Techniques for Monitoring Conditions Leading to SCC of Carbon Steel in Fuel Grade Ethanol.** NACE International, paper No. 09531, 2009.

GUI, F.; CONG, H.; BEAVERS, J.A.; SRIDHAR, N. **Inhibition of Carbon Steel Stress Corrosion Cracking in Fuel Grade Ethanol by Chemical Addition or Oxygen Control: A Feasibility Evaluation.** NACE International Corrosion Conference & Expo, 2013.

GUI, F.; SRIDHAR, N.; BEAVERS, J.A. **Localized Corrosion of Carbon Steel and Its Implications on the Mechanism and Inhibition of Stress Corrosion Cracking in Fuel-Grade Ethanol.** Corrosion, Vol. 66, No. 12, 2010.

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. **Stress corrosion cracking of carbon steel in fuel grade ethanol: Review and survey.** API Technical Report 939-D, 2003.

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

KUHN, C.G. **Comparação entre os métodos convencional e de pré trincamento compressivo para a obtenção de curvas de propagação de trinca no aço API 5L X60.** Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil, 2011.

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 janeiro de 2014.

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

LOU, X.; YANG, D.; SINGH, P.M. **Effect of ethanol chemistry on stress corrosion cracking of carbon steel in fuel-grade ethanol**. Corrosion, Vol. 65, No. 12, pp. 785-797, 2009.

MILENA, L. **A corrida pelo etanol 2G competitivo** <<http://www.advivo.com.br/materia-artigo/a-corrída-pelo-etanol-2g-competitivo>> Acesso em março de 2013.

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 janeiro de 2014.

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 janeiro de 2014.

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.

NEWMAN, R.C. **Review and Hypothesis for the stress corrosion mechanism of carbon steel in alcohols**. Corrosion, Vol. 64, No. 11, pp. 819-823, 2008.

NOVACANA <<http://www.novacana.com/n/etanol/alternativas/etanol-arroz-incentivo-icms-rs-170113/>> Acesso em março de 2013.

Novo Hamburgo.org <<http://novohamburgo.org/site/noticias/peloestado/2013/03/01/embrapa-lanca-no-rs-variedade-de-arroz-destinada-a-producao-de-etanol/>> Acesso em março de 2013.

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.

Petróleo e Energia <<http://www.petroleoenergia.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.

Planeta Sustentável <<http://planetasustentavel.abril.com.br/noticia/energia/saque-tanque-gauchos-querem-usar-arroz-produzir-etanol-635910.shtml>> Acesso em junho de 2013.

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.

RFA – Renewable Fuels Association <http://ethanolrfa.3cdn.net/643f311e9180a7b1a8_wwm6iuulj.pdf> Acesso em janeiro de 2014.

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.

SRIDHAR, N.; PRICE, K.; BUCKINGHAM, J.; DANTE, J. **Stress corrosion cracking of carbon steel in ethanol**. *Corrosion*, Vol. 62, No. 8, p. 687-702, 2006.

STROHAECKER, T.R. **Mecânica da Fratura**. <<http://pt.scribd.com/doc/92487741/Mecanica-da-Fratura>> Acesso em dezembro de 2013.

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.

TEIXEIRA, R.S. **Metodologia de análise de fadiga em componentes estruturais de aço baseada na mecânica da fratura**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais. Brasil, 2004.

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: EUROCORN, 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.