

Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2014, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Verificação da Susceptibilidade a Corrosão do Aço API 5L X70 em Diferentes Meios Etanólicos.

Pedro M. Moraes^a, Joseane O. Breitenbach^b, Carlos Eduardo F. Kwietniewski^c, Telmo R. Strohaecker^c, Gutemberg S. Pimenta^d, Ilson Palmieri Baptista^d and Marcelo Araujo^d.

Abstract

The increasing demand for cleaner fuels and renewable sources makes the ethanol rise as an alternative to conventional energy sources. The increasing consumption rate of this product, predicted for the upcoming years, will require safer and more efficient methods for transportation and storage through the entire transport cycle. Pipelines are the most economical way to transport it. However, there is evidence that pipelines and bottoms of ethanol storage tanks might be susceptible to stress corrosion cracking. This phenomenon can be assessed by slow strain rate tests (SSRT). This study aims to evaluate the influence of ethanol of different sources in the corrosion of API X70 steel. Thus, we prepared eight specimens notched according to NACE TM 0111 Standard. Three specimens were tested in corn ethanol, three specimens in sugarcane ethanol and the last two specimens in air. The results showed very similar behavior for tests conducted in air and in sugarcane, while tests conducted with corn ethanol showed an evident susceptibility to corrosion. The fractures' images showed brittle fracture for specimens tested in corn ethanol and ductile fractures for specimens tested in sugarcane ethanol.

Keywords: Fuel-grade ethanol, slow strain rate test (SSRT), API 5L X70 steel.

Resumo

Há atualmente um grande aumento na demanda por fontes renováveis e de combustíveis que sejam menos poluentes. Isto faz com que o etanol ganhe uma grande notoriedade como boa alternativa às fontes convencionais de energia. A tendência é de um grande aumento no consumo desse produto para os próximos anos, o que vai exigir meios de transporte e estocagem seguros e eficientes, desde os produtores até os terminais de distribuição. Economicamente, o melhor modo de transportar este produto é, sem nenhuma dúvida, através de dutos. No entanto, existem evidências de que os dutos de transporte e o fundo de tanques de armazenamento de etanol podem ser sensíveis ao fenômeno de corrosão sob tensão (SSC). Um modo de avaliar este fenômeno é, por exemplo, através de ensaios de baixa taxa de

^a Engenheiro Metalúrgico – LAMEF/UFRGS

^b Engenheira Química – LAMEF/UFRGS

^c Prof. Dr. – PPG3EM/UFRGS

^d CENPES/PDP/TMEC – Petrobras

deformação (BTD). Este trabalho tem por objetivo avaliar a influência de diferentes meios etanólicos em corpos de prova (CPs) de aço API X70. Para tanto, foram preparados oito CPs com entalhe, segundo a norma NACE TM 0111. Foram ensaiados três CPs em etanol de milho, 3 CPs em etanol de cana e 2 CPs ao ar. Os resultados mostram que os meios etanólicos de cana obtêm resultados muito parecidos com os ensaiados ao ar, enquanto que no meio etanólico de milho fica evidenciada a susceptibilidade. Nas imagens fractográficas dos CPs ensaiados é possível ver a diferença na forma de fratura (frágil, no caso do etanol de milho e dúctil no etanol de cana).

Palavras-chave: Etanol combustível, baixa taxa de deformação, aço API 5L X70.

Introdução

Com o advento do Proálcool, a partir de 1975, ocorreu um aumento significativo da produção de etanol como combustível veicular no Brasil. O governo brasileiro criou este programa com o intuito do uso de biomassa para produzir energia, incentivando então o uso de um combustível alternativo a gasolina, que é um dos derivados de petróleo (1, 2). O etanol brasileiro é proveniente da cana-de-açúcar, que é um dos principais produtos agrícolas cultivado no país. Nos últimos anos o Brasil tornou-se o maior produtor de cana-de-açúcar e um dos maiores produtores e exportadores de etanol do mundo, isso graças ao seu clima, geografia e terras disponíveis (3, 4). Nos Estado Unidos da América e em outros países, nos últimos anos, tem-se investido na produção de etanol por ser oriundo de uma fonte renovável e um substituto menos agressivo ao meio ambiente do que o MBTE (metil-terci-butil éter), no emprego como aditivo a gasolina para aumentar a octanagem. Os EUA é o maior produtor de etanol, sendo este oriundo do milho. (1, 5).

Devido ao aumento crescente do uso do etanol, para os seguintes anos, serão exigidos meios de transporte e estocagem eficientes e seguros. O transporte através de dutos é, sem dúvida, a forma mais eficiente e econômica de transporte de grandes quantidades por grandes distâncias. Mas existem evidências de que os dutos e o fundo dos tanques de armazenamento de etanol podem ser susceptíveis ao fenômeno de corrosão sob tensão (SCC), devido a um potencial corrosivo aliado a esforços mecânicos. Os principais fatores que afetam a SCC do aço em meio de etanol são a presença de oxigênio dissolvido e de íons cloreto e a acidez do etanol combustível (6, 1, 4).

Uma forma rápida e prática de se avaliar a susceptibilidade a SCC de materiais metálicos, em um meio específico, é a realização de ensaio com baixa taxa de deformação (BTD) (7, 8).

Este trabalho tem por objetivo avaliar, qualitativamente, a ocorrência de SCC em ensaios conduzidos com dois diferentes meios etanólicos (um oriundo de milho e o outro oriundo de cana-de-açúcar). Para tal, serão comparados os resultados obtidos nos ensaios em meio de etanol com os resultados verificados para ensaio ao ar.

Foram preparados corpos de prova (CPs) de aço API X70 (9), utilizado em tubulações de transporte de etanol, com entalhe especificado na norma NACE TM 0111. Os resultados foram avaliados através de curvas tensão x deformação e de análise da fratura.

Metodologia

Sistema de ensaio

Para a realização dos ensaios, uma célula de vidro foi projetada e fabricada com volume aproximado de $4 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ (400 mL). Para evitar a ocorrência de corrosão galvânica, os suportes superior e inferior da célula foram confeccionados em Teflon®.

O procedimento de montagem adotado é o que segue: após desengraxe dos CPs e limpeza da célula com etanol PA, o CP era fixado no interior da célula e a mesma fixada na máquina de ensaios EMIC, Figura 1. A Figura 2 apresenta, de maneira esquemática, o sistema de ensaio. A desumidificação do sistema de ensaio foi realizada utilizando-se uma linha de ar sintético¹. Primeiramente, o recipiente pulmão (garrafa de vidro vazia) era desumidificado por 300 segundos (5 minutos), abrindo-se as válvulas 1, 4 e 5. A seguir, as linhas e a célula eram desumidificadas por 300 segundos (5 minutos), fechando a válvula 5 e abrindo as válvulas 3 e 7. Logo depois, desumidificava-se o etanol (milho ou cana) por 600 segundos (10 minutos), abrindo a válvula 5 e fechando a 3. Seguia-se a transferência da solução para a célula, fechando a válvula 5 e abrindo a 3. Com este procedimento, evitava-se que o etanol ficasse em contato com o ar ambiente. Finalizada a transferência, mais uma etapa de desumidificação era realizada, novamente por 300 segundos (5 minutos), colocando-se o recipiente pulmão no lugar do recipiente contendo etanol. Assim, quando o sistema está pronto para o ensaio, uma alíquota de etanol é retirada, abrindo-se a válvula 6 e acompanhando o aumento da massa em balança de precisão. Em seguida, o meio era submetido a análise de Karl Fischer, a fim de se determinar o teor de água presente no etanol, Figura 3. 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 desse momento, o ensaio de baixa taxa de deformação (BTD) em meio contendo etanol está pronto para ser iniciado.

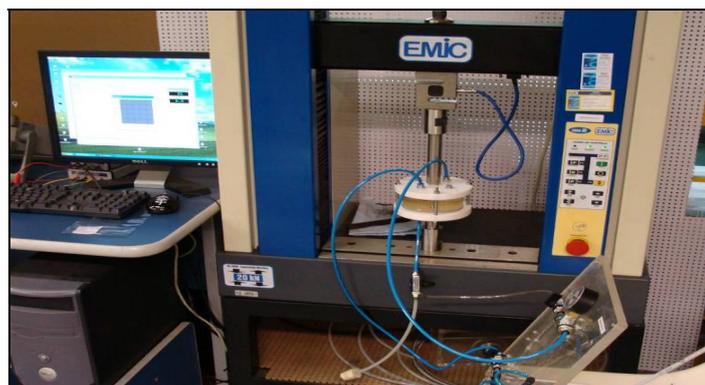


Figura 1 – Célula de ensaio fixada na máquina.

¹ O ar sintético utilizado na desumidificação foi fornecido pela empresa White Martins na composição de 20% oxigênio (O₂) e 80% nitrogênio (N₂), variação de $\pm 0,5\%$, e teor de impurezas como segue: água inferior a 3 mg.L^{-1} (3 ppm), dióxido de carbono (CO₂) inferior a 2 mg.L^{-1} (2 ppm) e monóxido de carbono (CO) inferior a 1 mg.L^{-1} (1 ppm).

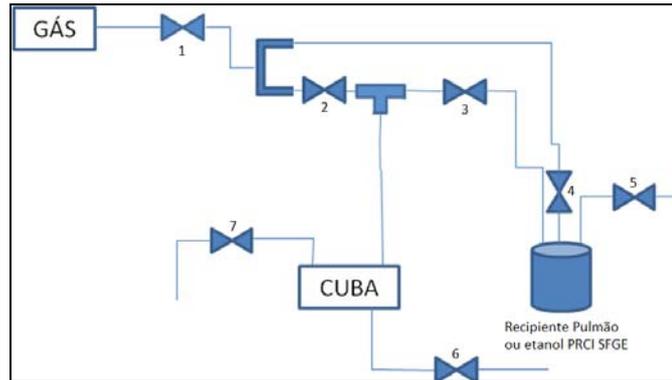


Figura 2 - Representação esquemática do sistema de ensaio.



Figura 3 - Equipamento Karl Fischer.

Parâmetros de ensaio

Foram ensaiados oito corpos de prova, sendo dois ensaiados ao ar, três em meio de etanol de milho e três em meio de etanol de cana. Os ensaios foram realizados com uma velocidade de deslocamento de 10^{-8} m/s (1×10^{-5} mm/s), resultando numa taxa de deformação em torno de $3,93 \times 10^{-7}$ segundo⁻¹ para a base de medida de $25,4 \times 10^{-3}$ m (25,4 mm). Para o cálculo das tensões foi utilizada a área do entalhe dos CPs.

Análise de fratura

Após a realização dos ensaios de BTB, as superfícies de fratura foram limpas em acetona em aparelho Ultrassom da marca Unique e modelo USC 700, por 600 segundos (10 minutos), analisadas em lupa e em microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca Shimadzu e modelo SS-550, para observação dos micromecanismos de fratura.

Resultados e discussão

Ensaio de Baixa Taxa de Deformação

As curvas tensão x deformação ao ar, em meio etanólico de milho e em meio etanólico de cana encontram-se apresentadas nas Figuras 4 e 5, respectivamente.

CPs ensaiados em etanol de milho

Na Figura 4 observa-se um alongamento de aproximadamente 4,2% no meio etanol de milho e de 8,7% ao ar, evidenciando assim o efeito de fragilização no meio agressivo.

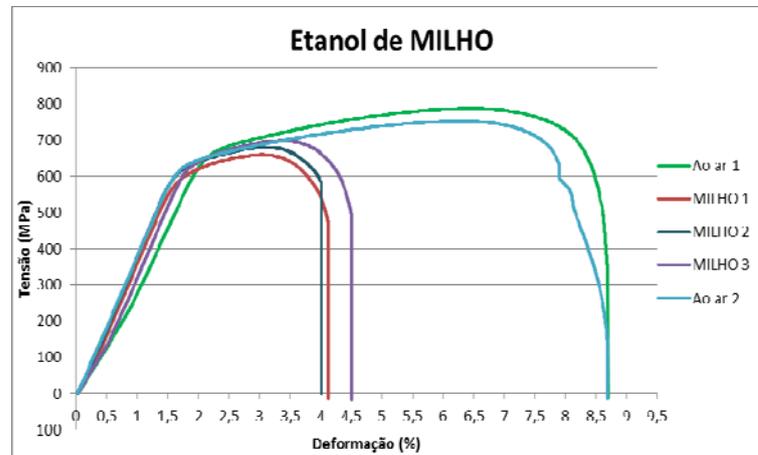


Figura 4 - Comparação entre resultados obtidos para etanol de milho e ar.

CPs ensaiados em etanol de cana

Para o meio etanol de cana, observa-se na Figura 5 um alongamento de aproximadamente 8,1% no meio e de 8,7% ao ar, evidenciando um meio menos agressivo ao material.

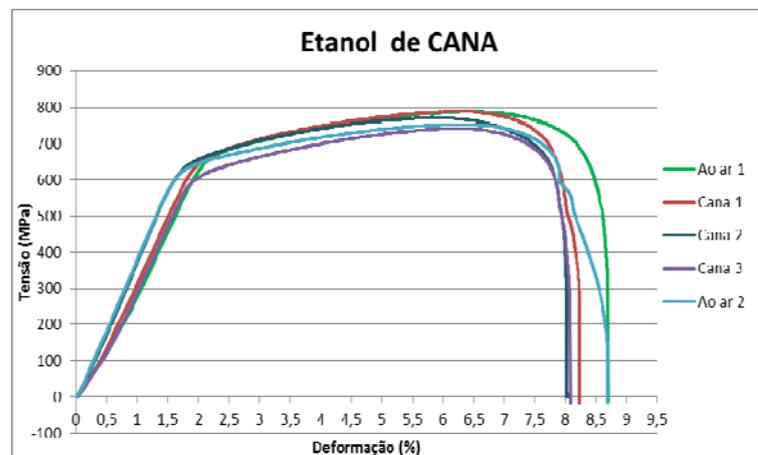


Figura 5 - Comparação entre resultados obtidos para etanol de cana e ar

Fractografias

Após a fratura dos CPs nos ensaios de baixa taxa de deformação, as superfícies de fratura foram analisadas em lupa e em microscópio eletrônico de varredura (MEV).

Fractografias na lupa

A Figura 6 corresponde a um dos CPs ensaiados ao ar e a Figura 7 a um dos CPs ensaiados em meio de etanol de milho.

Apesar das restrições impostas pelo entalhe, fica evidente uma maior deformação plástica (maior redução de seção) nos CPs ensaiados ao ar quando comparados com aqueles ensaiados em meio de etanol de milho.

Já a Figura 8 apresenta uma amostra representativa da fratura verificada para CPs ensaiados em meio de etanol de cana. Nesta, observa-se fratura semelhante à apresentada na Figura 6, CP ensaiado ao ar, com uma maior deformação plástica (maior redução de seção) quando comparada à verificada em CPs ensaiados em meio de etanol de milho.



Figura 6 - CP ensaiado ao ar.



Figura 7 - CP ensaiado em meio etanol de Milho.

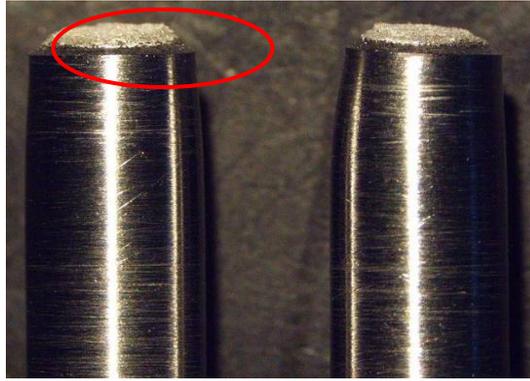


Figura 8 - CP ensaiado em meio etanol de Cana.

Fractografias no MEV

Ao Ar

As Figuras 9 e 10 mostram as superfícies de fratura de um dos CPs ensaiados ao ar, com diferentes aumentos. Estas revelam um micromecanismo de fratura predominantemente por coalescimento de microcavidades (*dimples*) mesmo próximo ao entalhe, caracterizando fratura dúctil.

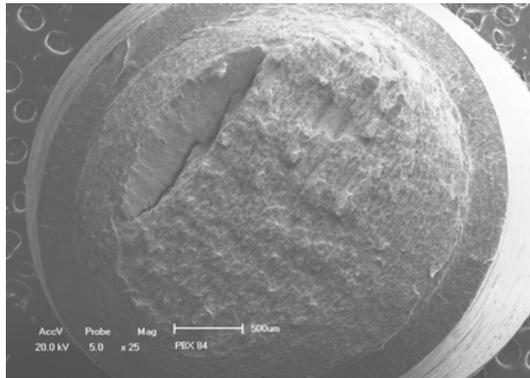


Figura 9 - Superfície de fratura (25X) do CP ensaiado ao ar.

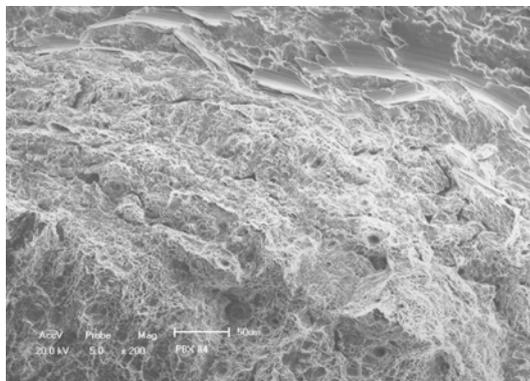


Figura 10 - Superfície de fratura (200X) do CP ensaiado ao ar. Observa-se a presença de *dimples* mesmo próximo ao entalhe, caracterizando uma fratura dúctil.

Meio etanólico de milho

Um corpo de prova fraturado no meio de etanol de milho, representativo dos demais, encontra-se apresentado nas Figuras 11 e 12. Nestas, verifica-se micromecanismo de fratura predominante de quase clivagem, com algumas facetas intergranulares na região mais próxima ao entalhe.

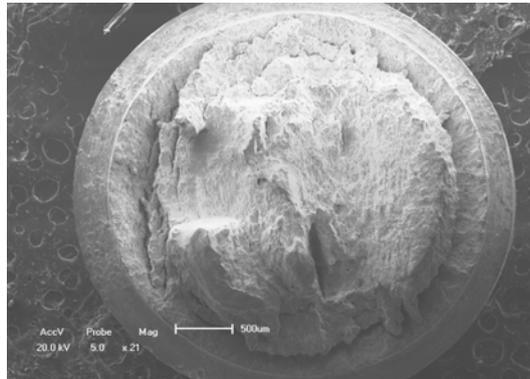


Figura 11 - Superfície de fratura (21X) do CP ensaiado em meio de etanol de milho. Observa-se a presença de trincas secundárias.

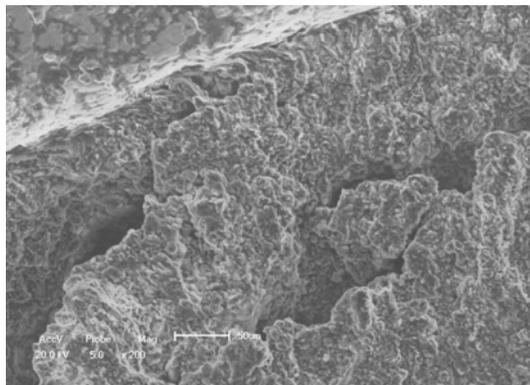


Figura 12 - Superfície de fratura (200X) do CP ensaiado em meio etanol de milho. Mecanismo de fratura predominantemente de quase clivagem, com algumas facetas intergranulares.

Meio etanólico de cana

As Figuras 13 e 14 mostram a superfície de fratura de um dos CPs ensaiados em meio de etanol de cana. Nestas, verifica-se deformação plástica do material na região próxima ao entalhe seguida do coalescimento de microcavidades (*dimples*), caracterizando uma fratura predominantemente dúctil.



Figura 13 - Superfície de fratura do CP ensaiado em meio de etanol de cana (25X).

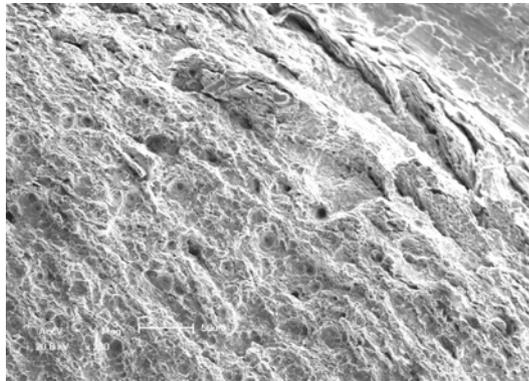


Figura 14 - Superfície de fratura do CP ensaiado em meio de etanol de cana. Observa-se a presença de *dimples* mesmo próximo ao entalhe, caracterizando fratura dúctil (200X).

Gráficos com comparação entre os meios

Conforme previsto na norma NACE TM 0111 foram realizados dois ensaios ao ar. Como os dimensionais dos CPs são iguais para ambos os meios, foram comparados os resultados dos CPs ensaiados nos meios com os dos ensaios realizados ao ar. O valor médio dos ensaios ao ar foram utilizados como referência (base de comparação) para os cálculos de relação: tensão máxima, deformação (elástica+plástica) e deformação plástica.

Nos ensaios em meio de etanol de milho, há uma redução de aproximadamente 50% na deformação total (elástica+plástica), em torno de 65% na deformação plástica e de 12% na tensão máxima quando comparados os resultados em meio de etanol de milho com aqueles produzidos ao ar (ver Figuras 15, 16 e 17).

Já nos ensaios realizados em meio de etanol de cana houve uma redução de proximadamente 6% na deformação total (elástico-plástica) e em torno de 7% na deformação plástica, quando comparados os resultados em meio de etanol de cana com aqueles produzidos ao Ar. Estes não apresentaram diferença significativa entre as tensões máximas (ver Figuras 15, 16 e 17).

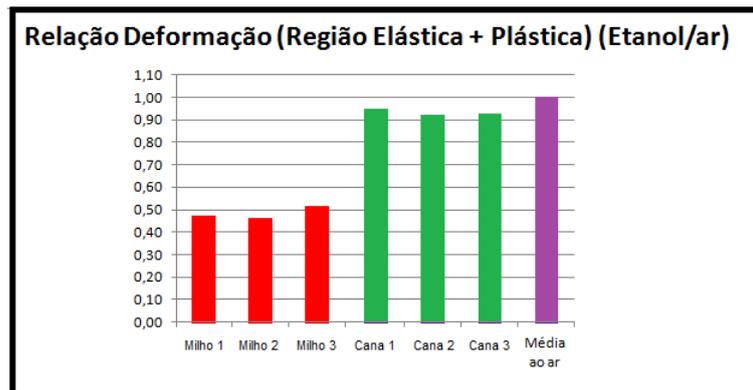


Figura 15 - Comparação de relação da deformação da região elástica + plástica (Etanol/ar).

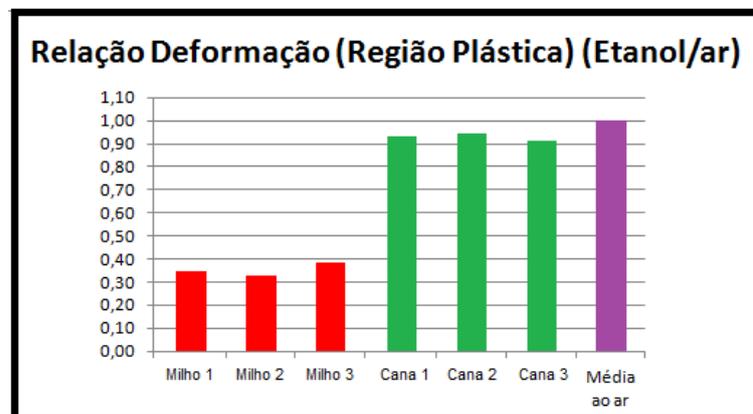


Figura 16 - Comparação de relação da deformação da região plástica (Etanol/ar).

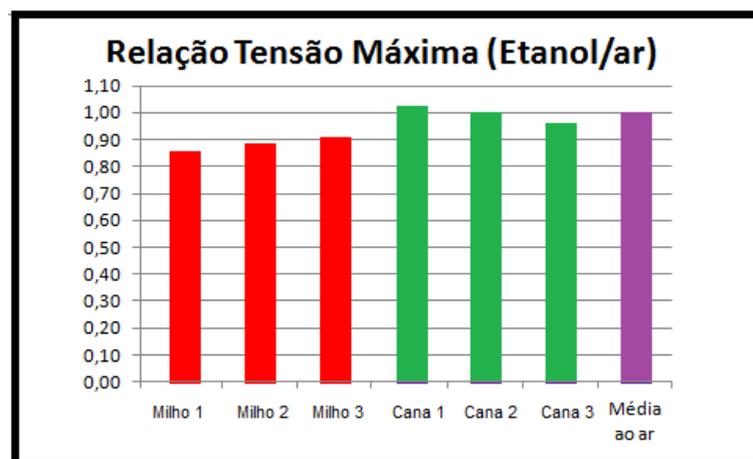


Figura 17 - Comparação de relação de tensão máxima (Etanol/ar).

Por todo o exposto, ficou evidenciada a agressividade do etanol de milho ao material. Já o etanol de cana apresentou resultados próximos aos verificados para os ensaios ao ar, demonstrando resistência do material ao meio. Observa-se, ainda, um maior teor de água no

etanol de milho, aproximadamente 1,25%, em relação ao etanol de cana, que possui aproximadamente 0,50% de água.

Conclusões

Os resultados de alongamento alcançados em meio etanol de milho, quando comparados aos valores de alongamento dos CPs ensaiados ao ar (queda de aproximadamente 50%), remetem a um quadro de fragilização do material. Analisando-se a fratura, tanto nas imagens feitas na lupa quanto nas imagens obtidas pelo MEV, verifica-se que ela está associada a mecanismos de baixa absorção de energia com fratura por quase-clivagem (com facetas intergranulares), quando comparada a fratura de CP ensaiado ao ar, para o qual a fratura foi dúctil (*dimples*). Fato que torna mais evidente que o aço API X70, quando exposto a etanol de milho, é susceptível ao fenômeno de corrosão sob tensão.

Já CPs ensaiados em etanol de cana apresentam, em seus resultados de alongamento, valores muito semelhantes aos valores verificados para CPs ensaiados ao ar (caindo em torno de 7% o alongamento), levando a um indício de que o meio não fragiliza o material. Na análise das fraturas destes CPs ensaiados é possível notar, ainda, a semelhança na forma de fratura com a dos CPs ensaiados ao ar, que apresentam mecanismos de fratura de grande absorção de energia com coalescimento de microcavidades (*dimples*), levando então a conclusão de que o aço API X70, quando exposto a etanol de cana, não sofrerá a influência do fenômeno SCC.

Referências bibliográficas

- (1) AVELAR, H.M.; BARBEIRA, P.J.S. **Determinação potenciométrica de agentes corrosivos em álcool combustível**. Revista Analytica, No. 16, p. 38-43, 2005;
- (2) **Biodieselbr** <<http://www.biodieselbr.com>> Acesso em março de 2013.
- (3) **EMBRAPA** <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/cana-de-acucar/arvore/CONTAG01_66_711200516719.html> Acesso em abril de 2011.
- (4) 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.
- (5) VEDENOV, D.; WETZSTEIN, M. **Toward an optimal U.S. ethanol fuel subsidy**. Energy Economics 30, p. 2073-2090, 2008.
- (6) 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.
- (7) AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM G129**: Standard Practice for Slow Strain Rate Testing to Evaluate the Susceptibility of Metallic Materials to Environmentally Assisted Cracking, 2006.
- (8) 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.
- (9) AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. **API Specification 5L**: Specification for Line Pipe, 2004.

- (10) STROHAECKER, T. R. **Comportamento à Fratura de Aços Estruturais de Alta Resistência Mecânica Frente a ambientes Agressivos**, Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, 1989.