

Copyright 2018, ABRACO Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2018, em São Paulo, no mês de maio de 2018. As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Avaliação de Inibidores de Corrosão em meios com CO<sub>2</sub> e alta temperatura Jefferson R. de Oliveira<sup>a</sup>, Victor G. Silva<sup>b</sup>, Alvaro A. O. Magalhães<sup>c</sup>, Rosane F. de Brito<sup>d</sup>, Tiago H. de Souza<sup>e</sup>

#### Abstract

The present work deals with the corrosion inhibitors evaluation formulated for application under high temperature and  $CO_2$  partial pressure conditions, which can be classified as HPHT. The aim of this evaluation was to verify if such products have good efficiency to protect the carbon steel. This material is an option in order to enable future production line designs for Petrobras fields that present related production conditions found in the Walker Ridge (Gulf of Mexico), Parque das Baleias (UO-ES) and new exploratory areas of the Santos Basin at the pre-salt area. Six products formulated and supplied by four chemical companies were evaluated. Inhibitor evaluation was performed in two steps: compatibility of the inhibitors with the medium, and performance tests in the HPHT medium through the Non-Submerged Jet Impingiment (JI) Technique. Among the six products tested, three inhibitors presented satisfactory results in relation to the uniform corrosion protection efficiency of the carbon steel, demonstrating that they are recommended to reduce corrosion rates in production systems with temperatures up to 130 °C and maximum  $CO_2$  partial pressure of 240 psi<sub>a</sub>.

Keywords: jet impingement, inhibitors, shear stress, corrosion.

#### Resumo

O presente trabalho trata da avaliação de inibidores de corrosão formulados para aplicação em condições de alta temperatura e pressão parcial de CO2, que podem ser classificadas como HPHT. O objetivo desta avaliação foi verificar se tais produtos apresentam boa eficiência de proteção à corrosão do aço carbono, de forma a viabilizar futuros projetos de linhas de produção, com este material, para os campos da Petrobras que apresentem condições de produção correlatas, em termos de temperatura e pressão parcial de CO2, tais como os campos encontrados na área de Walker Ridge (Golfo do México), Parque das Baleias (UO-ES) e novas áreas exploratórias da Bacia de Santos no polo do Pré-sal. Foram avaliados seis produtos formulados e fornecidos por quatro empresas de produtos químicos. A avaliação dos inibidores foi realizada em duas etapas, que consistiram na realização de ensaios para avaliar a compatibilidade do inibidor com o meio, e ensaios para avaliação do desempenho do inibidor no meio HPHT através da técnica de Jato Impingimento. Dentre os seis produtos testados, três inibidores apresentaram resultados satisfatórios em relação à eficiência de proteção à corrosão do aço carbono nos meios ensaiados, demonstrando que são

<sup>&</sup>lt;sup>a</sup> Mestre, Engenheiro de Petróleo - EMPRESA A

<sup>&</sup>lt;sup>b</sup> Engenheiro Civil - EMPRESA B

<sup>°</sup> PHD, Engenheira Civil - EMPRESA C

recomendáveis para redução das taxas de corrosão em sistemas de produção com temperaturas de até 130 °C e pressão parcial de CO2 máxima de 240 psi<sub>a</sub>.

Palavras-chave: jato impingimento, inibidores, tensão de cisalhamento, corrosão.

# Introdução

O crescente aumento nas demandas de energia tem levado as operadoras de petróleo à reavaliação dos campos com condições extremas de temperatura e pressão, conhecidos na indústria como campos "HPHT" (High Pressure, High Temperature). Para identificar condições de operação HPHT e os problemas tecnológicos que precisam ser superados para operação nestas condições de trabalho, a classificação HPHT é dividida em três faixas: 15 ksi/150 °C; 20 ksi/200 °C; 30 ksi/250 °C.

A Petrobras explora blocos na parte terrestre e marítima no Golfo do México, cujos reservatórios possuem elevadas pressões e temperatura (HPHT). Novos campos de produção o qual a Petrobras irá operar ou tem participação já foram identificados com estas características na área de Walker Ridge no Golfo do México, onde as condições de pressão são recordes e com altas temperaturas. Para desenvolver tais campos a Petrobras necessita de um melhor domínio da parte de materiais, para condições extremas. Uma das alternativas é a possibilidade de se utilizar linhas de produção em aço carbono em conjunto com a injeção de inibidores de corrosão. Um exemplo é o Campo de Cascade e Chinook e Campo das Baleias, no qual a Petrobras produz atualmente, tendo poços com temperatura de fundo da ordem de 120 °C, chegando os fluidos na ANM (Árvore de Natal Molhada) com temperatura de 100 °C. Para esta temperatura, existem inibidores que apresentam boa eficiência com dosagens não muito altas, entretanto para maiores temperaturas, entre 120 e 150 °C, estes mesmos inibidores não apresentam a mesma eficiência, mesmo em maiores dosagens.

Foram realizadas avaliações de inibidores de corrosão formulados por quatro empresas para aplicação na faixa de temperatura entre 120 a 130 °C e pressão parcial máxima de CO<sub>2</sub> igual a 240 psia, para viabilizar o uso de linhas de produção em aço carbono. Essa poderá ser considerada uma opção nos futuros projetos destes campos mencionados e de novas áreas exploratórias da Bacia de Santos no polo do Pré-sal, que atualmente especificam materiais do tipo CRA (Corrosion Resistant Alloys).

A avaliação dos inibidores de corrosão foi realizada em duas etapas, que consistem na realização de ensaios para avaliar a compatibilidade do inibidor com o meio (Solubilidade; Formação de Borra ('Gunk'); Estabilidade de Emulsão; Formação de Espuma) e na realização de ensaios para avaliação do desempenho do inibidor no meio HPHT (Jato Impingimento).

#### Metodologia

#### Ensaios de Compatibilidade

Nos Ensaios de Compatibilidade – convencionados como métodos secundários para determinar propriedades de inibidores de corrosão – os produtos foram testados quanto à

solubilidade, tendências à emulsão, espuma, e formação de borra (Gunk), onde para a fase aquosa foi utilizada salmoura sintética contendo 150.000 ppm de cloreto e 300 ppm de bicarbonato. Para a fase hidrocarboneto foram utilizados pentano (solubilidade e Gunk), querosene de aviação (emulsão) e petróleo da Bacia de Santos (emulsão).

## Ensaio para avaliação da tendência à emulsão

O inibidor não deve modificar a emulsão natural óleo/água do fluído produzido, ou seja, não piorar a emulsão natural sem o inibidor presente. O produto preferencialmente não deve formar emulsão estável de óleo em água. Também não deve formar emulsão estável da água produzida no condensado. O tempo de quebra da emulsão deve ser adequado, de forma a atender as condições de transporte dos líquidos produzidos da plataforma até o coletor em terra.

O objetivo deste ensaio é avaliar se o inibidor de corrosão altera o tempo de quebra natural da emulsão formada no sistema. O ensaio é realizado utilizando-se misturas de querosene (QAV ou pentano), água e inibidor, e após agitação intensa observa-se o tempo de quebra da emulsão.

Procedimento: em *Becker* plástico contendo 100 ml de salmoura e 100 ml de hidrocarboneto (QAV e petróleo), adicionar 0,2 ml do inibidor a ser analisado, agitar com bastão de vidro, colocar o *Becker* em um agitador magnético e misturar por 30 segundos, na velocidade de 2400 rpm, anotar a aparência da água, da interface e do hidrocarboneto, nos intervalos de tempo de 5 minutos, 20 minutos, 1 hora e 24 horas, fotografar o aspecto da solução nos intervalos de tempo citados, além de fazer um ensaio em branco (sem inibidor) para comparação.

O inibidor é considerado satisfatório quando ocorrer 90% de quebra da emulsão nas fases água e óleo em no máximo 5 minutos.

#### Ensaio para avaliação da tendência à formação de espuma

O objetivo deste ensaio é avaliar a tendência à formação de espuma e manutenção da estabilidade das fases líquida e gasosa com posteriores processos de tratamento do gás e condensado.

Procedimento: em uma proveta de 250 ml, colocar 100 ml de salmoura, adicionar 0,1 ml do inibidor de corrosão a ser testado, borbulhar por 2 minutos N2 (nitrogênio) com vazão de 100 L/h controlada por rotâmetro, cessar o borbulhamento e medir o volume de espuma que se forma e o tempo de quebra da espuma, fotografar o aspecto da solução antes e depois do ensaio (2 minutos após cessar o borbulhamento), além de realizar um ensaio em branco (sem inibidor) para comparação. Deve-se fotografar caso ocorra formação de espuma durante o borbulhamento de nitrogênio.

O inibidor é considerado satisfatório quando apresenta altura máxima de espuma 56 ml (5 cm) e tempo de quebra inferior a 2 minutos.

# Ensaio de solubilidade

O objetivo do ensaio é avaliar a solubilidade dos produtos em fase de hidrocarboneto (npentano) e fase aquosa, verificando a sua dispersabilidade nas fases e não formação de precipitados ou borra.

Procedimento: colocar 1 ml de inibidor de corrosão a ser testado em 10 tubos de ensaio, adicionar volumes sucessivos de 1 a 10 ml de n-pentano, agitar, fotografar o aspecto da solução. Realizar o mesmo procedimento com salmoura.

O inibidor de corrosão deve ser solúvel em todas as proporções de 1:1 à 1:10.

# Ensaio para avaliação de tendência a formação de borra (Gunk)

O objetivo do ensaio é avaliar a possibilidade de formação de resíduo sólido que venha prejudicar os processos de tratamento do gás e condensado.

Procedimento: pesar 10 ml do inibidor a ser testado e 01 folha de papel de filtro *Whatman* 42, verter o inibidor pesado em um Becker de 100 ml e adicionar 50 ml de pentano, misturar com um bastão de vidro, colocar o papel de filtro em um papel de *Buchner*, filtrar, com vácuo, a solução de inibidor e pentano, retirar o papel de filtro do funil e levá-lo à estufa (60 °C) por uma hora, retirar da estufa, resfriar em dessecador e pesar, levar à estufa por mais uma hora, retirar da estufa e resfriar em dessecador e pesar, repetir o processo até peso constante, fotografar o aspecto do papel e comparar com o ensaio em branco. Deve-se realizar um ensaio em branco, ou seja, sem o inibidor (apenas os 50 ml de pentano) para comparação e correção da massa retida (no ensaio em branco há uma diminuição da massa do papel de filtro).

O inibidor de corrosão é considerado satisfatório quando ocorre retenção máxima de 1% da massa do inibidor no papel de filtro.

#### Ensaios de Jato Impingimento

Em campo, é possível atingir condições de fluxo extremamente turbulentas e multifásicas e altas tensões de cisalhamento, a depender das condições operacionais e de projeto para cada sistema. Além disso, dependendo das condições de fluxo, o escoamento de um sistema óleo/gás pode atingir um regime de golfadas, em que há uma colisão de bolhas de gás contra o metal, gerando altas tensões de cisalhamento nesta região. Nestas condições, é possível ocorrer a remoção parcial ou completa dos filmes protetores dos inibidores de corrosão injetados, ou mesmo produtos de corrosão aderidos à estrutura metálica.

Jato Impingimento (JI) é uma técnica amplamente utilizada para estudar corrosão induzida por fluxo. A elevada turbulência associada com JI é considerada para simular a turbulência encontrada nas juntas de rosca, curvas, válvulas, soldas, e assim disposto em tubulações, linhas de fluxo (*flowlines*), e dutos (14). Dessa forma, JI torna-se uma metodologia de teste propícia para estudo de avaliação do desempenho de inibidores corrosão.

O teste de JI pode simular de forma confiável e reprodutiva condições de alta turbulência em sistemas multifásicos (óleo, água e gás). Ele requer relativamente pequenos volumes de líquidos de teste e é controlado facilmente. Podem ser utilizados para estudar os efeitos das células de transferência de massa diferencial, quando o diâmetro do eletrodo de trabalho (corpo de prova - CP) é mais do que cinco vezes maior do que o diâmetro do bocal do jato. Alternativamente, uma configuração ou geometria do CP pode ser projetada para analisar uma área específica de uma região de tensões de cisalhamento.

A vantagem da utilização do JI é que o perfil de fluxo produzido pela colisão do jato no CP é matematicamente bem definido. Ao alterar a velocidade do jato, o diâmetro do bocal, e a distância entre o bocal e CP, o perfil de fluxo do jato pode ser facilmente ajustados em uma ampla faixa de condições para simular o fluxo: um campo de fluxo típico estabelecida por um JI sobre uma placa plana com um eixo central normal à placa.

O ensaio consiste em impingir um jato circular em uma superfície plana, com características ao ilustrado na figura 1.





Figura 1 – Fisionomia do fluxo, dependendo da distância radial.  $r_0$  é o diâmetro do jato;  $U_0$  a velocidade do jato; e  $y_0$  a altura do jato.

O ensaio foi realizado em uma autoclave de Hastelloy C276, UNS 10276, com volume total de 5 l e faixa de operação limitada à 34 MPa (5.000 psi<sub>a</sub>) e 343 °C. O sistema é composto por uma bomba de engrenagens LIQUIFLO, modelo H7, submersa na solução de teste, que direciona o fluxo para um bico com abertura de 5,13 mm de diâmetro. A ponta do bico fica a 8 mm de distância do CP, que consiste em um anel de aço carbono API X65, com dimensões pré-definidas, embutido em baquelite; o eletrodo de referência é um filamento de platina eletricamente isolado; o contra eletrodo é o corpo da autoclave em Hastelloy C276. O CP fica submetido a um jato não submerso, ou seja, a solução de teste se localiza abaixo do bocal do JI. O sistema conta ainda com uma bomba dosadora digital para a injeção do inibidor de corrosão no sistema e um potenciostato GAMRY REF600 para realizar as medidas eletroquímicas. A solução de teste a partir da autoclave é forçada pela bomba de engrenagens a impingir um jato diretamente no centro do CP. A solução é retorna para a autoclave, como mostrado na figura 2. Neste design compacto, todas as partes móveis da bomba de engrenagens estão localizadas no compartimento fechado da autoclave.

A eficiência de um inibidor utilizando a técnica de JI e no campo pode ser correlacionados com tensão de cisalhamento, como por outras técnicas de ensaio de corrosão em fluxo como o *Rotating Cage* (RC – gaiola rotatória), LOOP diversos e o *Rotating Cilinder Electrode* (RCE – eletrodo cilíndrico rotatório), em diversos meios. Todas as metodologias de laboratório utilizadas em testes de pressão atmosféricas, também podem ser pressurizadas para simular a operação de equipamentos que trabalham em alta pressão.





Figura 2 – Sistema de Jato Impingimento proposto nesse trabalho.

Durante as aproximadamente 48h de cada ensaio foram efetuadas medidas eletroquímicas: a cada 30 minutos, utilizando a técnica da Resitência de Polarização Linear (Linear Polarization Resistance – LPR), que permite inferir medidas pré-estabelecidas para se qualificar o comportamento do inibidor de corrosão ao longo de um tempo pré-estabelecido, além da técnica de Spectroscopia de Impedância Eletroquímica (Electrochemical Impedance Spectroscopy – EIS) a cada 2 h, complementando os resultados. As análises de superfície dos CP em relação a corrosão localizada foram realizadas por microscópio confocal da marca <u>Alicona Imaging GmbH</u> modelo <u>InfiniteFocus Real3D</u>, usando aumentos na faixa de 50 a 200 vezes. Desta forma, foi possível determinar a profundidade, caracterizar o perfil dos pites e determinar as taxas de penetração.

As condições em que os inibidores de corrosão foram testados para a avaliação da eficiência de inibição com a técnica de JI são: 130 °C; 240  $psi_a$  de  $CO_2$ ; 3 m/s de velocidade do JI; 150.000 mg/L de cloreto; 300 mg/L de NaHCO3; 100 mg/L de inibidor de corrosão diluído em 100 ml de álcool isopropílico (ou solução de teste); 2.900 ml de solução + 100 ml de inibidor diluído, numa concentração de 2%; 48 horas de duração. Antes do teste, todo o sistema, incluindo o inibidor diluído, foi deaerado com  $CO_2$  ou  $N_2$  por 12 h.

## **Resultados e Discussão**

# Efeitos dos parâmetros de fluxo relacionados com os cálculos da tensão de cisalhamento $(\tau_w)$ impostos pelo Jato Impingimento (JI) na superfície do corpo de prova (CP)

O JI é uma técnica de laboratório que tenta simular os sistemas hidrodinâmicos existentes no campo, logo, tenta-se utilizar o máximo possível dos dados de campo. Dessa forma, parâmetros como número de *Reynolds* (Re), número de *Sherwood* (Sh), coeficiente de transferência de massa (k), densidade ( $\rho$ ), viscosidade (v), dentre outros, fazem parte das informações que influenciarão os poucos métodos disponíveis, para estudar a influência dos parâmetros do fluido sobre a corrosão do material (1). A utilização do JI permite simular as condições de turbulência em alta pressão e alta temperatura (HPHT – <u>High Pressure and High Temeprature</u>). As limitações deste sistema são as dificuldades de projeto e montagem do eletrodo de trabalho, o tamanho relativamente pequeno da amostra e da impossibilidade atual de levar a cabo as corretas medições de perda de massa. Logo, até o dado momento, é mais adequado para a utilização de métodos eletroquímicos.

Para estudos mais aprofundados dos efeitos do fluxo de corrosão, devem-se considerar as características de transferência de calor, transferência de massa e transferência de momento. A transferência do momento é a força exercida pelo fluido turbulento fisicamente à superfície do metal, medida como  $\tau_w$ . A transferência de massa é a taxa à qual os reagentes químicos ou de produtos de reação são transportados para a superfície ou para a solução, em função do coeficiente de transferência de massa *k* correspondente.

Durante a passagem de um fluido próximo a uma superfície sólida, o fluxo poderá ser laminar ou turbulento. Em diversas as situações em que a corrosão estimulada pelo fluxo o regime turbulento pode mostra-se presente. Esse fluxo ocorre numa condição em que a velocidade média é constante, e numa camada limite na interface sólido/líquido. A maioria das alterações nas características do escoamento e da sua interação com a superfície sólida ocorre no interior da camada limite.

Sob estas condições, o ponto de estagnação está na intersecção do eixo y com a superfície, que seria o ponto 0 (zero), e o fluxo será simétrico em relação a este eixo, o que permite considerar apenas o plano radial normal à superfície.

Na Região A (Figura 1), o fluxo é essencialmente laminar perto da superfície, que é também quando o componente principal da velocidade axial torna-se radial, com o ponto de estagnação no centro. Esta região se estende a partir do eixo central do jato, no ponto onde a velocidade de fluxo atinge um máximo e a espessura do fluido atinge um valor mínimo de cerca de  $r = 2r_0$ . Esta área não é de interesse para o estudo em questão, uma vez que a taxa de fluxo varia com a distância radial.

Na Região B (Figura 1), a turbulência aumenta rapidamente e o vetor do fluxo maior é paralelo à superfície plana. Esta região estende-se a cerca de  $r = 4r_0$ . O fluxo é caracterizado pela elevada turbulência, um gradiente de velocidade significativo próximo da superfície e uma taxa de cisalhamento elevada. Essa região é, portanto, de grande interesse para estudar os efeitos da corrosão em fluidos em zonas de elevada turbulência. Entretanto, essa região não foi rigorosamente caracterizada de um ponto de vista matemático, mas propuseram (1, 2, 3)

que a taxa de cisalhamento é proporcional ao quadrado da velocidade.

De acordo com autores (1), a tensão de cisalhamento é calculada de acordo com a equação 1:

$$\tau_w = 0.012 \ \rho \ U_0^2 \ Re^{-0.182} \ (r/r_0)^{-2} \tag{1}$$

onde,  $\rho$  (kg/m<sup>3</sup>);  $U_0$  (m/s); Re; v (m<sup>2</sup>/s)  $\rightarrow v = \mu / \rho$  (viscosidade dinâmica/densidade);  $r_0$  (m).

$$Re = 2r_0 U_0 / v \tag{2}$$

A equação 2 é definida para a região entre  $r = 2r_0$  e  $r = 3r_0$ , com números de *Reynolds* entre 25.000 e 125.000.

Na Região C (Figura 1), a velocidade de fluxo e a turbulência diminuem rapidamente, enquanto que a espessura do jato aumenta e, em função do tempo, se distancia da superfície.

No entanto, a equação 1 apresenta o cálculo matemático da tensão de cisalhamento indicada para uma situação onde: o CP e o bico do JI encontram-se num fluxo submerso. A literatura (1) preconiza que a taxa de cisalhamento é calculada a partir da velocidade do jato, como a expressão da equação 3. Com algumas exceções baseadas em erros experimentais de resultados não lineares, o logaritmo da taxa de corrosão aumenta linearmente com o logaritmo da taxa de cisalhamento. Logo,

$$Taxa \ de \ Corros \tilde{a}o = a \ \tau_w^{\ b} \tag{3}$$

Os respectivos valores de a e b são calculados por regressão linear com a variação das condições a serem testadas, com a taxa de correlação  $R^2$  correspondente.

A norma ASTM G170 – 06 (<u>Standard Guide for Evaluating and Qualifying Oilfield and</u> <u>Refinery Corrosion Inhibitors in the Laboratory</u>) (4) é um guia que aborda algumas metodologias de laboratório que são utilizadas para avaliar os inibidores de corrosão para aplicações de campos petrolíferos e refinarias em condições de fluxo bem definido. Este guia não cobre cálculos e métodos detalhados, mas abrange uma gama de aplicações com abordagens na avaliação de inibidores e auxiliando na seleção de metodologias que podem ser utilizados para avaliar inibidores corrosão. Entretanto, a abordagem relacionada ao JI trata apenas de jato submerso.

Para o cálculo da taxa de cisalhamento na Região B (Figura 1), a literatura propõe vários cálculos da taxa de cisalhamento, que levam ou não em conta a altura do jato. <u>*Phare*</u> e <u>*Smedley*</u> (3) propõem uma equação que usa a altura do jato para r/H > 0, 2 - 0, 4 ou  $r/r_0 > 0, 8 - 1, 6$ , conforme validado nesse trabalho ( $r/r_0 = 1, 6$ ), segundo a literatura:

$$\tau_w = 0.34 \ \rho \ U_0^2 \, Re^{-0.3} (H/D)^{-2} (r/H)^{-2.3} \tag{4}$$

No caso do JI em estudo, H/D = 8/5;  $r/r_0 = 1,56$ :

$$\tau_w = 3.345 \ \rho \ U_0^2 \ Re^{-0.3} \left( r/r_o \right)^{-2.3} \tag{5}$$



As taxas de cisalhamento para JI submerso obtidas pela equação (5) são mostradas na figura 3, com o gráfico tensão de cisalhamento versus velocidade do JI submerso.

Figura 3 – Gráfico da tensão de cisalhamento versus velocidade do JI submerso segundo a equação 5. Para 3 m/s a tensão de cisalhamento varia de 70 a 350 Pa na área de interesse onde encontra-se o corpo de prova.

*Edfird*, citado pela ASTM G170, propõe uma formula sem a participação da altura do jato, válida na área definida por  $2 < r/r_0 < 14$  (1):

$$\tau_w = 0.179 \ \rho \ U_0^2 \ R e^{-0.182} \ (r/r_o)^{-2} \tag{6}$$

As taxas de cisalhamento para JI submerso obtidas em cada equação 6 são mostradas na figura 4.



Figura 4 – Gráfico da tensão de cisalhamento versus velocidade do JI submerso segundo a equação 6. Para 3 m/s a tensão de cisalhamento varia de 20 a 75 Pa na área de interesse onde encontra-se o corpo de prova.

Segundo alguns autores, a melhor opção é escolher a equação que toma em conta a altura do jato (3), pois as taxas de cisalhamento obtidas são mais elevadas (conservadoras) para um determinado r no corpo de provas.

A distribuição dos fluxos obtidos com jatos submersos e não submersos pode ser muito diferente. É importante diferenciar os sistemas submersos e não submersos porque os fluxos podem ter um comportamento bem diferente. Sistemas submersos têm sido muito estudados, enquanto pouca literatura se encontra sobre jatos não submersos. De modo geral, a transferência de massa destaca-se como a principal diferença para os sistemas submersos e não submersos.

Nos jatos não submersos, a espessura da camada limite cresce até chegar a espessura do jato impingindo como um todo (3). Depois disso, a espessura do jato cresce muito e de uma só vez, enquanto a velocidade decresce (momento conservado): é o chamado "<u>hydraulic jump</u>" (salto hidráulico) – fenômeno existente apenas no jato não submerso. Sabe-se que a transferência de massa não é a mesma nos sistemas submersos e não submersos, entretanto, no caso de uma distância suficientemente pequena entre a fonte do jato e o CP, a taxa de transferência de massa perto da região do impingimento é muito parecida para os dois tipos de sistema (5).

Quando um jato líquido não submerso colide com uma barreira (Figura 5), o líquido se espalha sobre a superfície como uma camada fina, limitada por um ressalto para além da qual a profundidade do líquido é muito maior. Na figura 5, r e z são as coordenadas longitudinais e transversais, respectivamente,  $r_0$  é o raio do jato na secção transversal de área mínima. Todo o

campo de fluxo pode ser convencionalmente dividido em regiões: potencial (I) e viscosa (II). A região potencial pode, por sua vez, ser subdividida em:

- 1. Região de jato impingimento livre;
- 2. Região de jato deflexão;
- 3. Região de jato radial livre.



Figura 5 – Escoamento padrão de fluxo de líquido não submerso e esquema para medições do coeficiente de atrito (fricção) e de transferência de massa: 1, sonda de atrito (platina com 0.05 mm de comprimento e 0.6 mm de largura); 2, disco; 3, anodo de área grande; 4, dupla sonda (platina com 0.05 mm de comprimento e 0.6 mm de espessura); 5, amplificador de corrente constante; 6, filtro; 7,8, potenciômetros; 9, arranjo quadrado; 10, sonda de níquel com 20 mm de largura e 200 mm de comprimento para medir o coeficiente principal de transferência de massa; 11, fio de níquel com 2 mm de diâmetro para medir a transferência de massa local. Os circuitos eléctricos para a medição do atrito principal e médio (a), bem como os coeficientes local e principal de transferência de massa (b). A corrente de difusão limitante no circuito das sondas principal e local de transferência de massa é determinada pela queda de tensão nos resistores de precisão de 100  $\Omega$  e 1  $\Omega$ . (9)

A região de escoamento viscoso pode ser subdividida em (6):

- 1. Região do ponto de estagnação em diante, cujas dimensões são da ordem do raio do jato  $r_0$ . Dentro desta região a velocidade do fluxo principal (*u*) cresce rapidamente de zero para a velocidade de fluxo não turbulento  $U_0$ ;
- 2. Região de fluxo do tipo camada-limite,  $r > r_0$ , onde o gradiente de pressão está praticamente ausente e a velocidade fora da camada-limite é constante e igual a  $U_0$ ;
- 3. Região de transição onde a camada-limite torna-se tão espessa quanto o filme líquido em  $r \approx r_+$ ;
- Região com perfil de velocidades similares. Na região abaixo o fluxo será referido a jusante do ponto de convergência ou como a região de "estabilização hidrodinâmica";
- 5. Região do salto hidráulico;
- 6. Região de escoamento não turbulento a jusante do salto hidráulico.

O fluxo espacial na vizinhança do ponto de estagnação é um dos problemas que têm uma solução exata nas equações de *Navier - Stokes*. Este problema foi resolvido por *Schlichting* (7), que descobriu que da vizinhança do ponto de estagnação para frente a tensão de cisalhamento é definido como

$$\tau_w = 1,312 \ \rho a(a \ v)^{1/2} \tag{7}$$

onde, de acordo com (9),  $a = 0,44U_0/r_0$ , logo, substituindo a na equação 7, teremos a tensão de cisalhamento nas vizinhanças do ponto de estagnação 0

$$\tau_w = 0.383 \ \rho \left( U_0 / r_0 \right)^{3/2} (v)^{1/2} \tag{8}$$

A análise teórica mais completa do jato impingimento assimétrico e bidimensional envolve a solução dos seguintes problemas (6):

(a) Tipo de fluxo da camada-limite laminar utilizando o perfil <u>*Blasius*</u> para uma placa com fator de atrito encontrado a partir de

$$C_{\rm f}/2 = 0.575 * (v/U_0 * r)^{1/2} \tag{9}$$

- (b) A jusante do ponto da camada-limite a convergência com a superfície da película do fluxo ( $r > r_+$ ), a velocidade superficial do filme e a sua espessura são determinadas.
- (c) Na região de transição, o perfil de velocidade altera a sua forma a partir do perfil <u>Blasius</u> para outro perfil semelhante, no entanto, ambos não muito diferentes entre si (1). Neste caso,  $r_0 << r < r_+$ , a espessura ( $\delta$ ) da camada-limite  $\delta < h$  e  $U = U_0$ , enquanto que na região de estagnação do fluxo, onde  $r > r_+$ ,  $U < U_0$  e  $\delta = h$ .
- (d) O fluxo turbulento é calculado com a ajuda da viscosidade "<u>eddy</u>" (transferência turbulenta de impulso por remoinhos/turbilhonamento dando origem a um atrito de fluido interno, de uma maneira análoga à ação da viscosidade molecular em fluxo laminar, mas numa escala muito maior) na formulação proposta por <u>Glauert</u> (13), e a lei de <u>Blausius</u> para fricção em uma parede.

De acordo com o autor desse trabalho (9), uma solução detalhada do problema do jato impingimento não submerso é dada por outros autores (10), onde a tabela 3 apresenta apenas as principais equações. A comparação com a análise realizada por <u>Watson</u> (6) mostra que as equações 11, 14, 16 e 19 da Tabela 3, praticamente coincidem com as fórmulas correspondentes sugeridas pelo autor (6). Entretanto, outro autor (9) utiliza apena as equações 11 e 20 para comparar dados empíricos com dados laboratoriais, obtendo boa correlação, onde a calibração da sonda (Figura 5) foi realizada com base na equação 1a da Tabela 3.

Tabela 3 – Equações utilizadas por <u>Nakoriakov</u> nos estudos de jato impingimento não submerso (9).

Flow region	Laminar flow	Nos.	Turbulent flow	Nos.
<b>II</b> -1	$\frac{\tau \cdot Q^2}{\rho \cdot v^4} = 5.95 \times 10^{-2} (Q/vr)^{7/2} \cdot (r/r_0)^{9/2}$ the Schlichting-Shach formula	(1a)	$C_f/2 = (Q \cdot 0.435/\pi^{1.5})(\nu/U_0 \cdot r)^{1/5}$ or	(16)
	$C_f/2 = 0.577 (v/U_0 \cdot r)^{1/2}$ or	(11)	$\frac{\tau Q^2}{\rho v^4} = \frac{0.0435}{\pi^2} \left( Q/\nu r \right)^{1/5} \left( Q/\nu r_0 \right)^{18/5}$	(17)
II-2	$\frac{\tau Q^2}{\rho v^4} = 0.104 \left(\frac{Q}{vr}\right)^{1/2} \cdot \left(\frac{Q}{vr_0}\right)^3$ $r_+ = 0.257 \cdot r_0 (Q/vr_0)^{1/3}$	(12) (13)	$r_{+} = 1.62 \cdot r_0 (Q/vr_0)^{1/9}$	(18)
II-4	$\frac{v \cdot Q^2}{\rho \cdot v^4} = \frac{(10\pi/9)(Q/vr)^3}{\left[(10\pi/9)(Q/vr)^{-1} + (r_0/r)^2 0.476\right]^2}$	(14)	$\frac{\tau Q^2}{\rho v^4} = \frac{2.9 (Q/vr)^{15/4}}{\left[ (Q/vr)^{-1/4} + 24(r_0/r)^2 \right]^2}$	(19)
	at $r \gg v_+$ $\frac{\tau Q^2}{\rho v^4} = 3.9 \times 10^{-2} (Q/vr)^5$	(15)	at $r \gg r_+$ $\frac{\tau Q^2}{\rho v^4} = 2.9 (Q/\nu r)^{17/4}$	(20)

A Figura 6 está relacionada com outro trabalho sobre jato impingimento não submerso abordando a Analogia de <u>Chilton-Colburn</u>, baseado em experiências empíricas sobre a existência de uma relação entre a transferência de momento e massa ou transferência de calor para uma placa plana numa corrente que flui uniforme (11). Uma vez que o fluxo do fluido de um jato colide perto do ponto de incidência, seria de esperar que a transferência de massa na geometria do jato também possa ser analisada pela a analogia <u>Chilton-Colburn</u>. Essa analogia está relacionada a geometria do jato impingimento e defini algumas equações como:

$$Re_x = U_x * x / v \tag{10}$$

$$C_f = \tau_w / (\rho * U_x^2 / 2) \tag{11}$$

em que *x* é a distância radial sobre a superfície plana do ponto de estagnação,  $\tau$ , é a tensão de cisalhamento locais e *U*, é a velocidade média local ao longo da direção radial, *x*. O coeficiente de atrito  $C_f$  local para um jato circular que colide sobre uma superfície plana pode ser encontrada a partir da literatura (9) como:

$$Cf = 0.662 v^{1/2} U^{3/2} x / U_x^2 (d/2)^{3/2}$$
, no regime de impingimento (12)

$$Cf = 0.579 v^{1/2} U^{3/2} / U_x (d/2)^{1/2}$$
, no regime de impingimento da camada limite (13)

onde U é a velocidade média do fluido na saída do bocal e d é o diâmetro do bocal. Para um fluxo em potencial, a componente da velocidade radial, no regime de impingimento e no regime de camada limite, foi sugerido na literatura nas seguintes formas:  $U_x = ax$  no regime de impingimento (12) e  $U_x = U$  no regime da camada limite (6), onde a é uma constante hidrodinâmica com unidade s<sup>-1</sup>. Dessa forma, para obtermos a tensão de cisalhamento na região de fluxo laminar da camada limite (Região B da Figura 1), foi deduzida a equação 14, substituindo a equação (11) na equação (13):

$$\tau_w = 0.579 \ \rho \ v^{1/2} (U^{5/2}/2) (r)^{-1/2} \tag{14}$$



Figura 6 – Esquema do impingimento de jato de líquido não submerso numa superfície plana. (5)

A taxa de cisalhamento foi calculada (10) nas regiões 2 e 4 de um escoamento viscoso por um fluxo laminar e por um fluxo turbulento, respectivamente. A região 2 (fluxo laminar) vai até  $r + = 0,257 r_0 (Q/vr_0)^{1/3}$ , onde  $Q = \pi r_0^2 U_0$ , logo  $r + /r_0 = 0,299 Re^{1/3}$ . A região 4 (fluxo turbulento) vai até  $r + = 1,62 r_0 (Q/vr_0)^{1/9}$ , logo  $r + /r_0 = 1,703 Re^{1/9}$ .

Os cálculos da taxa  $r+/r_0$ , mostrados na tabela 4, são todos maiores a 4, o que demonstra nesse trabalho que o corpo de prova ( $r/r_0=2 a 4$ ) fica dentro da região 2 (laminar). Entretanto, a transição entre o regime laminar e o turbulento, proposta por <u>Watson</u> (6) para Reynolds de 25.700, corresponde, no caso desse artigo, a uma velocidade do jato entre 3 e 3,5 m/s (regime turbulento). Neste caso, esta proposta de Reynolds limite deve ser tomada com cautela.

<u>Nakoryakov, Polusaev e Troyan</u> (9) discutem sobre a altura do jato e <u>Chin e Hsueh</u> (8) concluem que a altura do jato não tem muito importância quando H/D esta incluído no intervalo 0,5-5 (6).

Nas tabelas seguinte são calculadas as taxas de cisalhamento com as equações de literatura (10):

Fluxo laminar:

$$\tau_w = 0,2047 \ \rho \ v^2 \ R e^{3/2} \ r_o^{-3/2} . r^{-1/2} \tag{15}$$

ou

$$\tau_w = 0.579 \ \rho \ v^{1/2} \ U_0^{3/2} \ r^{-1/2} \tag{16}$$

Fluxo turbulento a partir de  $U_0=3m/s$ :

$$\tau_w = 9.936.10^{-3} \rho \, v^2 \, (Re/r_0)^{3/2} . r^{-1/5} \tag{17}$$

- 16 **-**

Como não será realizado analogias aos fenômenos de transporte, analisou-se apenas a atuação da variação da  $\tau_w$  na superfície plana do CP para o fluxo laminar e turbulento. A tabela 4 e a figura 7 informam os dados de tensão de cisalhamento e velocidade nas regiões laminar e de transição turbulenta para a equação (11) de JI não submerso.

Tabela 4 – Valores de velocidade e tensão de cisalhamento simulados, utilizando a
equação (11) para JI não submerso com enfoque azul para a região laminar e enfoque
vermelho para a região de transição turbulenta.

Uo	Uo O (m3/s		$\mathbf{r}(\mathbf{m})$ $\mathbf{r}(\mathbf{m}^2 \mathbf{k})$ $\mathbf{r}$	$r \perp (m)$	$R_{0} r \perp r_{0}$	$r+/r0$ $\rho$	$\tau_w (P)$	(a) $\tau_w$ (Pa)	τ <sub>w</sub> (Pa)	τ <sub>w</sub> (Pa)				
( <b>m</b> /s)	Q (m5/s)	,	10 ( <i>m</i> )	$\mathbf{v}(\mathbf{m} \ /\mathbf{s})$		n	<i>I</i> + ( <i>m</i> )	кe	1+/10	$(kg/m^3)$	r = r	$r = 2r_0$	$r = 3r_{\theta}$	$r = 4r_0$
0.5	0.000010	)33	0.002565	0.0000067	15	3.1416	0.01198	3820	4.67	1174.1	0.97	7 0.69	0.56	0.49
1.0	0.000020	)67	0.002565	0.0000067	15	3.1416	0.01509	7640	5.88	1174.1	5.5	3.9	3.2	2.7
1.5	0.000031	00	0.002565	0.0000067	15	3.1416	0.01728	11460	6.74	1174.1	15.2	2 10.7	8.7	7.6
2.0	0.000041	34	0.002565	0.0000067	15	3.1416	0.01902	15280	7.41	1174.1	31.1	l 22.0	18.0	15.6
2.5	0.000051	67	0.002565	0.0000067	15	3.1416	0.02048	19100	7.99	1174.1	54.3	3 38.4	31.4	27.2
3.0	0.000062	201	0.002565	0.0000067	15	3.1416	0.02177	22920	8.49	1174.1	85.7	<b>60.6</b>	49.5	42.9
3.0	0.000062	201	0.002565	0.0000067	15	3.1416	0.00354	22920	1.38	1174.1	463	403	372	351
3.5	0.000072	234	0.002565	0.0000067	15	3.1416	0.00360	26740	1.40	1174.1	584	<b>508</b>	469	442
4.0	0.000082	268	0.002565	0.0000067	15	3.1416	0.00366	30560	1.43	1174.1	713	621	573	541
4.5	0.000093	801	0.002565	0.0000067	15	3.1416	0.00370	34380	1.44	1174.1	851	741	683	645
5.0	0.000103	335	0.002565	0.0000067	15	3.1416	0.00375	38200	1.46	1174.1	997	868	800	755
5.5	0.000113	868	0.002565	0.0000067	15	3.1416	0.00379	42020	1.48	1174.1	1150	0 1001	923	872
6.0	0.000124	02	0.002565	0.0000067	15	3.1416	0.00382	45840	1.49	1174.1	1310	0 1141	1052	993
Fluxo U <sub>0</sub>	laminar < 3m/s:	$\boldsymbol{\tau}_w$	= 0,579 ρ ν	$v^{1/2} U_0^{3/2} \cdot r^{-1/2}$	onc	le r+=	= 0.257 r <sub>0</sub> (	$(2/v r_0)^{1/3}$	<b>r</b> +/ <b>r</b> <sub>0</sub>	= <b>0.299</b> Re	2 <sup>1/3</sup>			
Fluxo i U <sub>0</sub>	turbulento > 3m/s:	$\boldsymbol{\tau}_{w}$	= 9.936.10*	$^{3} \rho \nu^{2} (\text{Re/r}_{0})^{3/2}$	<sup>/2</sup> .r <sup>-1</sup>	<sup>/5</sup> onde	r+ = 1.6	2 r <sub>0</sub> (Q/v	$(r_0)^{1/9}$	r+/r <sub>0</sub> = 1.703	Re <sup>1/9</sup>	Fluxo turbul	ento Re >	2.57*10 <sup>4</sup>
120	0													
110	0 +	-	r = 2ro	→r = 3	ro	<b>→</b>	←r = 4ro							
			1 - 210	v			. –							
100	0											///	×	
90	0										_/			
Pa														
08 g	0										+			
la 70	0													
hai														
00 ga	0													
ö														
ළ 50	0							//						
ão														
SU 40	0													
۳ "														
30														
20	0													
10	0													
	-													
	0 +	R	100				1	1	1	1	1	1		
	0,0	0,5	1,0	1,5 2,0	)	2,5 \	3,0 /elocidar	3,5 le (m/s)	4,0	4,5	5,0	5,5 6	,0 6,	5



Figura 7 – Gráfico da tensão de cisalhamento versus velocidade do JI com e sem a região de transição (3 m/s) laminar para turbulento. Para 3 m/s a tensão de cisalhamento varia de 350 a 460 Pa para a equação 17, e 40 a 85 Pa para a equação 16, na área de interesse onde encontra-se o corpo de prova.

A figura 7 mostra que a taxa de cisalhamento na superfície varia muito pouco em função da posição radial, mas varia muito em função da velocidade do jato. A transição do fluxo laminar para o turbulento aparece entre 3 e 3,5 m/s, mas, dependendo do sistema, a grandes possibilidades de ocorrer entre 1 e 3 m/s. Logo, a taxa de cisalhamento na superfície aumenta bruscamente, com uma pequena variação de velocidade, em até duas ordens de grandeza.

Para o fluxo turbulento, as taxas de cisalhamento no sistema não submerso são mais elevadas do que as do sistema submerso (uma a duas ordens de grandeza).

#### Ensaios de Compatibilidade

A tabela 5 apresenta o resumo dos resultados dos ensaios de compatibilidade para os seis inibidores de corrosão avaliados, onde nenhum deles conseguiu satisfazer a todos os critérios de compatibilidade.

Inihidan	Formação o	Formaç Espu	ão de ma	Solubi	Solubilidade		
IIIDIdor	50% Salmoura + 50% QAV	50% Salmoura + 50% Óleo	Formação	Quebra	N-pentano	Salmoura	Gulik
IN_1	S	S	S	S	NS	NS	NS
IN_2	S	NS	S	S	NS	NS	NS
IN_3	NS	S	NS	S	NS	NS	NS
IN_4	S	S	S	S	NS	NS	S
IN_5	NS	NS	NS	NS	NS	S	NS
IN_6	S	S	NS	S	NS	NS	NS
S – Satisfatório; NS – Não Satisfatório.							

	• •			1 1 ~
Tabela $5 - Resultados dos$	ensaios de co	omnafibilidade nara	1 OS SEIS 111110	lores de corrosao
Tubera 5 Resultados dos	clistics de et	Jinpanomaade para		

#### Ensaios de LPR

A eficiência dos inibidores de corrosão foi calculada com os resultados obtidos através das medidas eletroquímicas de LPR, apresentados nas figuras XXX a XXX para os testes de Jato Impingimento, comparando-se com o testes sem inibidor de corrosão. Todos os testes foram efetuados em duplicata, com exceção do inibidor 5, que foi testado 3 vezes devido às

diferenças nos resultados.

A eficiência dos inibidores é calculada relacionando-se as taxas de corrosão obtidas no ensaio sem adição de inibidor de corrosão em relação aos ensaios com a adição de inibidor de corrosão, de acordo:

$$Eficiência (\%) = \frac{tx Branco - tx inibidor}{tx Branco} \times 100$$
(18)

Onde: tx Branco é a taxa de corrosão média dos ensaios sem adição de inibidor de corrosão; tx inibidor é a taxa de corrosão média do ensaio com inibidor de corrosão.

A tabela 6 apresenta os valores médios para a taxa de corrosão do ensaio e a eficiência média de cada inibidor de corrosão testado para a condição proposta nos teste de JI utilizando a técnica eletroquímica LPR para se determinar a taxa de corrosão.

Ensaio	Taxa de corrosão* (mm/ano)	Eficiência (%)
Branco 1	18,97	-
Branco 2	16,23	-
<mark>Média dos Brancos</mark>	<mark>17,60</mark>	-
$IN_1 - T1$	1,80	89,8
$IN_1 - T2$	0,90	94,9
Média IN_1	<mark>1,35</mark>	<mark>92,3</mark>
$IN_2 - T1$	0,82	95,4
$IN_2 - T2$	0,99	94,4
<mark>Média IN_2</mark>	<mark>0,90</mark>	<mark>94,9</mark>
$IN_3 - T1$	2,74	84,4
$IN_3 - T2$	2,12	87,9
<mark>Média IN_3</mark>	<mark>2,43</mark>	<mark>86,2</mark>
$IN_4 - T1$	1,41	92,0
$IN_4 - T2$	1,40	92,1
<mark>Média IN_4</mark>	<mark>1,40</mark>	<mark>92,0</mark>
$IN_5 - T1$	3,80	78,4
$IN_5 - T2$	2,44	86,1
$IN_5 - T3$	4,82	72,6
<mark>Média IN_5</mark>	<mark>3,69</mark>	<mark>79,0</mark>
$IN_6 - T1$	2,73	84,5
$IN_6 - T2$	2,26	87,2
<mark>Média IN_6</mark>	<mark>2,49</mark>	<mark>85,8</mark>

Tabela 6 - Valores médios para a taxa de corrosão do ensaio e a eficiência média de cada inibidor de corrosão.



100,0



A Tabela 7 apresenta os valores da taxa de corrosão final, ou seja, os valores da taxa de corrosão obtidos pela última medida de LPR, após 48h de ensaio.

	Taxa de	Eficiêncie		
Ensaio	corrosão*			
	(mm/ano)	(70)		
Branco 1	5,05	-		
Branco 2	4,65	-		
<mark>Média dos Brancos</mark>	<mark>4,85</mark>	-		
$IN_1 - T1$	1,61	66,9		
$IN_1 - T2$	1,10	77,3		
<mark>Média IN_1</mark>	<mark>1,35</mark>	<mark>72,1</mark>		
$IN_2 - T1$	0,84	82,7		
$IN_2 - T2$	0,97	80,0		
<mark>Média IN_2</mark>	<mark>0,91</mark>	<mark>81,3</mark>		
$IN_3 - T1$	1,38	71,6		
$IN_3 - T2$	2,98	38,5		
<mark>Média IN_3</mark>	<mark>2,18</mark>	<mark>55,0</mark>		
$IN_4 - T1$	1,53	68,4		
$IN_4 - T2$	1,95	59,9		
<mark>Média IN_4</mark>	<mark>1,74</mark>	<mark>64,1</mark>		
$IN_5 - T1$	1,95	59,8		
$IN_5 - T2$	2,84	41,4		
IN_5 – T3	8,39	-77,1		
<mark>Média IN_5</mark>	<mark>4,39</mark>	<mark>9,5</mark>		
$IN_6 - T1$	2,93	39,5		
IN_6 - T2	2,49	48,6		
<mark>Média IN_6</mark>	<mark>2,71</mark>	<mark>44,0</mark>		

Tabela 7 - Valores da taxa de corrosão final, após 48h de ensaio.

\*Última medida realizada pelo ensaio de RPL

A figura 8 mostra o aspecto da superfície do CP antes do ensaio e a figura 9 mostra o aspecto de um corpo de prova após o ensaio teste sem inibidor (rinçado com acetona): antes (a) e após (b) a decapagem, realizada de acordo com a norma ASTM G1. As análises subsequentes das figuras 10 a 22, após a decapagem dos CPs submetidos aos testes de JI, avaliam a corrosão localizada dos corpos de prova no microscópio de foco infinito, conforme anteriormente descrito.



Figura 8 – Caracterização do aspecto da superfície em microscópio confocal do CP antes da realização do ensaio.



Figura 9 – Corpo de prova – (a) antes de decapar; (b) após decapagem química.



Figura 10 – Corpo de prova com injeção 100 ppm do inibidor IN\_1 – teste 1.



Figura 11 – Corpo de prova com injeção 100 ppm do inibidor IN\_1 – teste 2.



Figura 12 – Corpo de prova com injeção de 100 ppm do inibidor IN\_2 – teste 1.



Figura 13 – Corpo de prova com injeção de 100 ppm do inibidor IN\_2 – teste 2.



Figura 14 – Corpo de prova com injeção 100ppm do inibidor IN\_3 – teste 1.



Figura 15 – Corpo de prova com injeção 100ppm do inibidor IN\_3 – teste 2.



Face – 50x P1 – 200x – 10,99µm

Figura 16 – Corpo de prova com injeção de 100 ppm inibidor IN\_4 – teste 1.



Face - 50x P1 - 200x





\* Análise de corrosão localizada realizada em laboratório externo

Figura 18 – Corpo de prova com injeção 100ppm do inibidor IN\_5 – teste 1.



Figura 19 – Corpo de prova com injeção 100ppm do inibidor IN\_5 – teste 2.



Figura 20 – Corpo de prova com injeção 100ppm do inibidor IN\_5 – teste 3.



Figura 21 – Corpo de prova com injeção 100 ppm do inibidor IN\_6 – teste 1.



Figura 22 – Corpo de prova com injeção 100 ppm do inibidor IN\_6 – teste 2.

A tabela 8 apresenta os valores para a corrosão localizada encontrados em análise de microscópica confocal.

Tabela 8 – Valores de corrosão localizada.							
Ensaio	Maior profundidade (µm)	Taxa de penetração (mm/ano)	Observação				
Branco	864	157,7	Fresta				
<u>IN_1 – T1</u>	-	-	-				
$IN_1 - T2$	16,69	3,05	-				
$IN_2 - T1$	9,54	1,74	-				
<u>IN_2 – T2</u>	-	-	-				
$IN_3 - T1$	133,5	24,36	-				
$IN_3 - T2$	162,1	29,58	-				
$IN_4 - T1$	10,99	2,01	-				
<u>IN_4 – T2</u>	<mark>-</mark>	<mark>-</mark>	<mark>-</mark>				
$IN_5 - T1$	360,89	65,9	Fresta				
$IN_5 - T2$	409,5	89,5					
$IN_5 - T3$	1228	233,6	Fresta				
$IN_6 - T1$	125,9	22,98	Fresta				
$IN_6 - T2$	447,3	81,63	Fresta				

A condição de estado estacionário para tensão de cisalhamento e de transferência de massa é alterada com uma mudança na superfície sólida, como diagramado na figura 23. Esta condição apresenta uma camada limite hidrodinâmica interrompida e uma camada limite de difusão interrompida. O resultado é uma tensão de cisalhamento perturbada e um coeficiente de transferência de massa que não podem atingir o estado estacionário, devido ao rompimento da camada viscosa hidrodinâmica e da camada de difusão, respectivamente. Isso resulta em um estado de camada limite hidrodinâmica e camada limite de difusão não estáveis, e uma tensão de cisalhamento e coeficiente de transferência de massa perturbados (1).

Dessa forma, os mecanismos de corrosão são normalmente observados na zona de interrupção por uma mudança no estado estacionário da superfície contínua, gerando um fluxo perturbado. As interrupções ou "degraus" desta natureza ocorreram em alguns dos testes apresentados, forçando a ocorrência de corrosão localizada. Esses "degraus" ocorreram em alguns casos, provavelmente, em função da dilatação térmica diferenciada entre a baquelite e o aço. Com a proposta de recartilhamento total da superfície do CP, espera-se eliminar ou reduzir os danos causados por esse fenômeno.



Figura 23 – Tensão de cisalhamento e transferência de massa para o fluxo turbulento sobre uma superfície metálica contendo uma interrupção radical ou "degrau" (1).

#### Discussão

Em relação aos resultados obtidos no protocolo de ensaios propostos, para os testes de compatibilidades dos inibidores de corrosão pode se verificar que nenhum inibidor teve resultado satisfatório em todos os testes. No entanto, como os critérios adotados quanto à aplicação através de injeção contínua em campo são rigorosos devido às altas concentrações testadas em laboratório, os inibidores não são totalmente desqualificados, pois através de uma avaliação referente aos aspectos operacionais onde o inibidor será injetado um critério que possa ter apresentado resultado insatisfatório não impacte em produzir algum transtorno operacional.

Em relação aos testes de eficiência de proteção com a técnica de LPR utilizando o Jato Impingimento e avaliação de superfície por microscopia, verificou-se que a maioria dos inibidores obtiveram resultados que podem ser considerados satisfatórios. Dessa forma serão discutidos nesse item os inibidores separadamente:

- IN\_1: Não se mostrou satisfatório apenas nos testes de Solubilidade e Gunk, mas demonstrou boa eficiência de proteção nos teste de eficiência, apesar de ter gerado corrosão localizada em um dos dois testes, possivelmente, devido a falhas localizadas no filme de proteção do inibidor;
- IN\_2: Não se mostrou satisfatório nos testes de Solubilidade, Gunk e Formação de Emulsão (50% Salmoura + 50% Óleo). Mesmo com esses resultados, demonstrou a melhor eficiência de proteção nos teste de eficiência, apesar de ter gerado corrosão localizada em um dos dois testes, possivelmente, devido a falhas localizadas no filme de proteção do inibidor. Entretanto, com profundidade de pite menor que o IN\_1;
- IN\_3: Teve resultados de compatibilidade semelhantes ao IN\_2, entretanto, nos testes de Formação de Emulsão (50% Salmoura + 50% QAV) e Espuma obteve resultados insatisfatórios. Além disso, nos resultados de eficiência de proteção e corrosão localizada obteve índices insatisfatórios, principalmente, quanto à profundidade dos pites;
- IN\_4: Este inibidor não se mostrou satisfatório nos testes de Solubilidade, mas apresentou alta eficiência nos ensaios de corrosão e com presença de pite em apenas um dos testes.
- IN\_5: Este inibidor mostrou-se insatisfatório em quase todos os testes de compatibilidade, sendo solúvel apenas em salmoura. O resultado negativo se repetiu quanto à eficiência de proteção, mostrando-se facilmente suscetível a corrosão localizada.
- IN\_6: Este inibidor mostrou-se pouco satisfatório quanto aos testes de compatibilidade e sua eficiência de proteção não foi satisfatória em vista dos resultados de eficiência e da alta densidade de pites encontrados.

#### Conclusões

A técnica de Jato Impingimento demonstrou-se satisfatória para cumprir a proposta inicial de avaliação de eficiência de inibidores em meios com elevada pressão e alta temperatura, entretanto, ainda deve ser aprimorada, a fim de melhorar as informações obtidas neste tipo de teste, principalmente, relacionadas aos valores de taxa de corrosão por perda de massa e as simulações dos valores de tensão de cisalhamento.

Os inibidores da IN\_1, IN\_2 e IN\_4 obtiveram os melhores desempenhos com relação à eficiência de proteção a corrosão do aço carbono nos meios ensaiados, demonstrando que são recomendáveis para redução das taxas de corrosão em sistemas de produção com temperaturas de até 130 °C e pressão parcial de CO<sub>2</sub> máxima de 240 psi<sub>a</sub>. Apesar da boa capacidade de inibição da corrosão, esses inibidores apresentaram alguns resultados insatisfatórios quanto aos testes de compatibilidade com o meio, entretanto, por meio de uma avaliação das condições operacionais do sistema de produção, pode ser possível aplicar tais produtos quando o impacto das incompatibilidades verificadas for insignificante para o processo produtivo. Há necessidade de testes de campo antes de uma aplicação definitiva, além da empresa fornecedora ser questionada quanto à dosagem a ser utilizada, para melhor refletir o custo/benefício do emprego desses produtos. Além dos ajustes na formulação para reduzir as incompatibilidades com o meio.

Os inibidores IN\_4 e IN\_6 podem ser classificados numa escala intermediária, mas com ressalvas quanto à corrosão localizada e a real eficiência protetora do inibidor fílmico. O mesmo ocorre nos resultados de compatibilidade, demonstrando que não seriam recomendáveis o seu uso em campo, assim como o inibidor IN\_5 não foi satisfatório em nenhum dos testes proposto, sendo também descartada a possibilidade de aplicação em campo.

Para obtenção de taxas de corrosão por perda de massa, recomenda-se o emprego da técnica de *Rotating Cage*, que poderia ser utilizada em paralelo com a técnica de Jato Impingimento em projetos futuros de qualificação de produtos em condição de alta pressão e temperatura.

Caso alguns dos inibidores sejam empregados em campo, é recomendado o monitoramento do residual de inibidor com a manutenção de pelo menos 100 ppm de inibidor em relação ao volume total de fluidos produzidos pelo sistema, além do uso de monitoração da corrosão por meio de sondas corrosimétrica e/ou cupons de perda de massa.

## **Referências bibliográficas**

1. OTC 1792,2006, Maldonado B. et al, Baker oil tools

2. K.D. Efird, E.J. Wright, J.A. Boros, T.G. Hailey, "*Experimental Correlation of Steel Corrosion in Pipe Flow with Jet Impingement and Rotating Cylinder Laboratory Tests*," CORROSION/93, paper no. 91 (Houston, TX: NACE, 1993).

3. K.D. Efird, "Jet Impingement tests for Flow Accelerated Corrosion", paper no. 00052, Corrosion, NACE, 2000.

4. D.J. Phares, G.T. Smedley, R.C. Flagan, J. Fluid Mech. (2000), vol. 418, pp. 351-375

5. ASTM International G170 – *Standard Guide for Evaluating and Qualifying Oilfield and Refinery Corrosion Inhibitors in the Laboratory*, 2006.

6. D.T. Chin, K.L. Hsueh, "An Analysis using the Chilton—Colburn Analogy for Mass Transfer to a Flat Surface from an Unsubmerged Impinging Jet", Electrochimica Acta, vol.31, no.5, pp.561-564, 1986.

7. E. J. Watson, "*The radial spread of a liquid jet over a horizontal plane*", Journal of Fluid Mechanics. Vol.20, pp. 481-499, 1964.

8. H. Schlichting, "Boundary Layer Theory", McGraw-Hill, New York, 1960.

9. M. B. Glauert, "*The Wall Jet*", Journal of Fluid Mechanics, vol.1, pp. 625-637, 1956.

10. V.E. Nakoryakov, B.G. Pokusaev, E.N. Troyan, "*Impingement of an Axisymmetric Liquid Jet on a Barrier*", International Journal of Heat Mass Transfer, vol.21, pp.1175-1184, 1978.

11. S. S. Kutateladze (Editor), "*Wave Processes in Two-Phase Systems*", Collected Papers. Institute of Thermophysics, Novosibirsk, 1975.

12. A. P. Colburn, "A Method of Correlating Forced Convection Heat Transfer Data and a Comparison with Fluid Friction", Transactions of the American Institute of Chemical Engineers, vol.29, pp. 174-210, Henry W. Easterwood, Published by D. Van Nostrand Company, Inc, New York, 1933.

13. H. Schlichting, "Boundary Layer Theory". McGraw-Hill, New York, 1960.

14. R. G. Olsson & E. T. Turkdogan, "*Radial spread of a liquid stream on a horizontal plate*", Nature 211, pp. 813-816, 1966.