



2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS

DESEMPENHO DE INIBIDORES DE CORROSÃO PARA TITÂNIO EM SOLUÇÕES ÁCIDAS

Francisco A. Agura¹, Fernando B. Mainier²

¹ Universidade Federal Fluminense, Rua Passo da Pátria nº 156, Niterói, Rio de Janeiro, Brasil, CEP 24210-240, faquind@yahoo.com.br

² Universidade Federal Fluminense, Rua Passo da Pátria nº 156, Niterói, Rio de Janeiro, Brasil, CEP 24210-240, mainier@nitnet.com.br

Resumo – Nestes últimos cinco anos, tem-se notado um aumento gradativo no uso de ligas de titânio em equipamentos e demais componentes utilizados na exploração de petróleo em águas profundas. As ligas de titânio são leves, flexíveis, possuem maior relação resistência mecânica/peso, apresentam uma excelente resistência à corrosão e a fadiga. Tais fatos justificam as inovações e as dificuldades inerentes da perfuração e da produção de petróleo, em função das altas temperaturas dos reservatórios ou também a necessidade de atender as condições ambientais reinantes. As taxas de corrosão das ligas de titânio são baixas para ácido clorídrico (3 % em massa), entretanto, nas operações de acidificação é necessária a utilização de inibidores de corrosão, pois a concentração de ácido varia de 10 a 28 %. Um inibidor de corrosão para acidificação pode ser definido como uma substância ou misturas de substâncias que adicionadas ao meio corrosivo objetiva inibir ou minimizar a ação corrosiva do meio reacional. A seleção do inibidor depende de vários fatores incluindo a composição química dos materiais e as características intrínsecas da substância. Este trabalho apresenta os ensaios laboratoriais realizados com corpos-de-prova de titânio submetidos às soluções de ácido clorídrico a 10 % (massa %), nas temperaturas de 50°C e 70°C, e adições dos inibidores de corrosão selecionados (tiocarbamida e anilina).

Palavras-Chave: inibidor de corrosão; liga de titânio, acidificação.

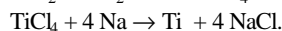
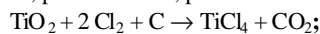
Abstract – Utilization of titanium alloy equipments and components in subsea and offshore petroleum production systems has dramatically increased over the past five years. This is prompted by increasing depths of hydrocarbon drilling and production, and higher temperature, more aggressive well environments, all of which capitalize on lightweight, very flexible, fatigue-resistant, and highly corrosion-resistant titanium alloy components. Corrosion rates of titanium alloy are very low in hydrochloric acid up to about 3 % (weight), therefore, the performance of oil well acidizing (10 % and 28 %) are increased for addition of corrosion inhibitor. An inhibitor corrosion is a chemical substance which, when added in small concentrations to an environment, effectively checks, decreases, or prevents the reaction of the material with the environment. The selection of one inhibitor, or of a combination of inhibitors, has fundamental importance and depends on various factors, including the characteristics of the particular system itself. This paper describes the results of laboratory tests of weight loss in 10 % (weight %) hydrochloric acid, at temperature range 50 - 70°C, on titanium, in presence of corrosion inhibitors (thiocarbamide and aniline).

Keywords: corrosion inhibitor, titanium alloy, acidizing.

1. Introdução

O elemento titânio foi descoberto, em 1791, por William Gregor, isolado por J.J. Berzelius, em 1825. Combinado com outros elementos é bastante abundante no globo terrestre, aparecendo em pequenas quantidades na maioria das rochas eruptivas, sedimentares e metamórficas. Os minérios mais comuns são a ilmenita (FeO.TiO_2) e o rutilo (TiO_2).

O titânio foi, primeiramente, produzido em laboratório, em 1910, através das reações:



Há trinta anos atrás, ainda era considerado como uma curiosidade de laboratório, embora já existiam indícios de sua utilização industrial mesmo considerando o seu preço elevado em relação ao aço-carbono.

Entretanto, nestes últimos cinco anos, tem-se notado um aumento gradativo no uso de titânio e ligas de titânio em equipamentos e demais componentes utilizados tanto na indústria petroquímica quanto na exploração de petróleo em águas profundas (Schutz & Watkins, 1998; Schutz, 2001).

Estas ligas possuem uma grande afinidade com o oxigênio, pois formam um filme passivado mais resistente do que os filmes passivados formados nos aços inoxidáveis e nas ligas de alumínio. São ligas leves (densidade da ordem de 4,5), flexíveis, possuem elevados limites de resistência mecânica (45 a 90 kg/mm^2) além de boa resistência à cavitação e a erosão.

Desta forma, a excelente resistência à corrosão associada às ótimas propriedades mecânicas confere, as ligas de titânio um campo vastíssimo na área tecnológica, embora o preço destas ligas, associado com as tecnologias de fabricação (incluindo a soldagem), é 40 a 50 vezes mais cara do que o aço-carbono.

As inovações e as dificuldades inerentes de perfuração e de produção de petróleo em águas profundas, as altas temperaturas dos reservatórios petrolíferos, a necessidade de atender as condições ambientais reinantes e a segurança dos empreendimentos justificam o uso destas ligas.

A injeção de soluções ácidas em poços de petróleo ou gás visa estimular ou aumentar sua produtividade, restaurando e/ou aumentando a permeabilidade da rocha-reservatório, fraturando ou também eliminando incrustações carbonáticas aderentes às superfícies das paredes internas das tubulações que impedem ou restringem o fluxo normal de óleo ou gás.

A penetração do ácido na rocha formando fraturas ou constituindo novos canais para migração do óleo dependem de vários fatores, tais como: as pressões de bombeio, a velocidade do fluido, a taxa de dissolução da rocha, a concentração e as características físico-químicas das soluções ácidas e dos aditivos incorporados. Os ácidos mais comumente usados nestas acidificações são: ácido clorídrico (HCl), misturas de ácido clorídrico e ácido fluorídrico (HF), ácido acético (CH_3COOH) e o ácido fórmico (HCOOH).

A principal função da adição dos inibidores de corrosão aos fluidos ácidos é formar uma película ou barreira protetora sobre a superfície metálica impedindo ou retardando as reações eletroquímicas. Geralmente, uma formulação inibidora comercial para uso em acidificações de poços de petróleo, é constituída por uma mistura de várias substâncias, que guardam entre si princípios de compatibilidade e apresentando as seguintes características: capacidade para formar uma película adsorvida ou quimissorvida na superfície metálica; capacidade para dispersar ou impedir o contato da água com a superfície metálica; capacidade para dispersar os produtos formados pela reação do ácido com a rocha; ter propriedades antiespumantes; ser solvente ou co-solvente para solubilizar estas substâncias no meio ácido.

Os inibidores de adsorção ou de filme são substâncias orgânicas, geralmente de alto peso molecular, que formam um filme monomolecular sobre a superfície metálica impedindo o desenvolvimento das reações eletroquímicas. O mecanismo de atuação desses produtos pode ser explicado com base nas definições dos sistemas inibidor-ácido e inibidor-ácido-metal conforme mostra a figura 1.

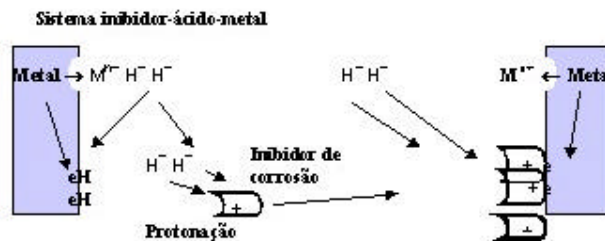


Figura 1 – Mecanismo de ação de inibidor de corrosão em meio ácido

Os principais produtos orgânicos utilizados nas formulações inibidoras são: aminas e amidas etoxiladas de alto peso molecular, álcoois acetilênicos, piridinas, quinoleínas, ácidos sulfônicos, tiouréia, tiocianatos orgânicos, compostos organofosforados, etc (Mainier, 1988).

Visando avaliar o desempenho do titânio em operações de acidificação são apresentados, a seguir, a metodologia e os resultados dos ensaios laboratoriais de perda de massa do titânio, submetidos as soluções de ácido clorídrico nas temperaturas de 50°C e 70°C com dois tipos de inibidores de corrosão (tiocarbamida e anilina).

2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

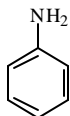
Os corpos-de-prova utilizados nos ensaios de perda de massa foram confeccionados nas dimensões 45 mm x 15 mm x 10 mm, lixados e desengordurados com acetona e álcool. A seguir, foram pesados com aproximação de 0,0001g.

O titânio utilizado no ensaio é classificado como “Titânio Gr. 40” possui 99,1 % de titânio e 0,25 % de ferro. Também foram constatadas as presenças de carbono e nitrogênio.

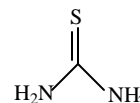
Meio corrosivo: ácido clorídrico a 10% (em massa)

Inibidores de corrosão usados: produtos químicos de alta pureza (PA).

Anilina (benzenoamina):
 $C_6H_5NH_2$,
 PM = 93,12; d = 1,022



Tiocarbamida (tiouréia):
 NH_2CSNH_2 ;
 PM = 76,12; d = 1,405



2.2. Métodos

O ensaio de perda de massa foi realizado em recipientes de vidro com capacidade de 500 mL. Os corpos-de-prova ficaram completamente imersos em 200 mL de solução ácida, reservando o restante da capacidade do recipiente para a evolução do hidrogênio resultante do ataque ácido. Os recipientes foram mantidos nas temperaturas dos ensaios por meio de um banho termostático controlado. As temperaturas foram fixadas em 50°C e 70 °C. O tempo de residência para os ensaios foi fixado em 1 hora de exposição.

Imediatamente após o término do ensaio, os corpos-de-prova foram retirados do meio corrosivo, lavados em água corrente, com álcool e rapidamente secos com ar quente, sendo em seguida pesados com a mesma precisão e, então determinada a perda de massa.

3. Resultados experimentais e discussão

Os resultados dos ensaios de laboratório realizados com corpos-de-prova de titânio imersos em soluções de ácido clorídrico com adições de anilina e tiocarbamida são apresentados na tabelas 1 e 2 e nos gráficos a seguir.

Tabela 1. Resultados ensaios de perda de massa de titânio com anilina e tiocarbamida em solução a 10% de ácido clorídrico

Concentração de inibidor (mol/L)	Perda de massa, mg/cm ² .h			
	Anilina		Tiocarbamida	
	50°C	70°C	50°C	70°C
0	0,640	0,756	0,640	0,756
0,001	0,310	0,349	0,252	0,291
0,01	0,215	0,271	0,174	0,232
0,1	0,155	0,213	0,136	0,173

Tabela 2. Eficiência dos inibidores de corrosão (anilina e tiocarbamida) na proteção anticorrosiva do titânio em solução a 10% de ácido clorídrico

Concentração de inibidor (mol/L)	Perda de massa, mg/cm ² .h			
	Anilina		Tiocarbamida	
	50°C	70°C	50°C	70°C
0,001	51,2	53,8	60,6	61,5
0,01	66,7	64,1	72,7	69,2
0,1	75,8	71,8	78,8	76,9

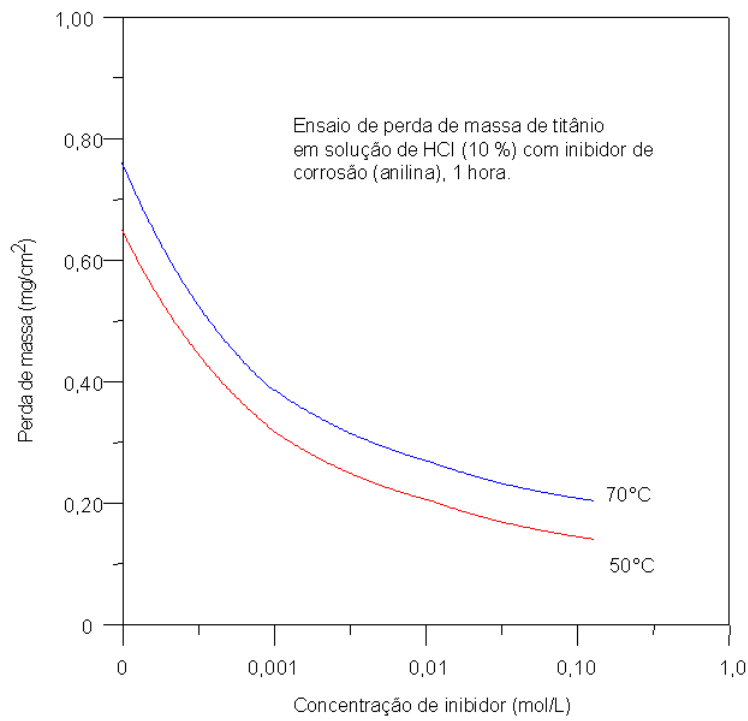


Figura 2 – Gráfico da perda de massa de titânio em solução a 10% de HCl com anilina

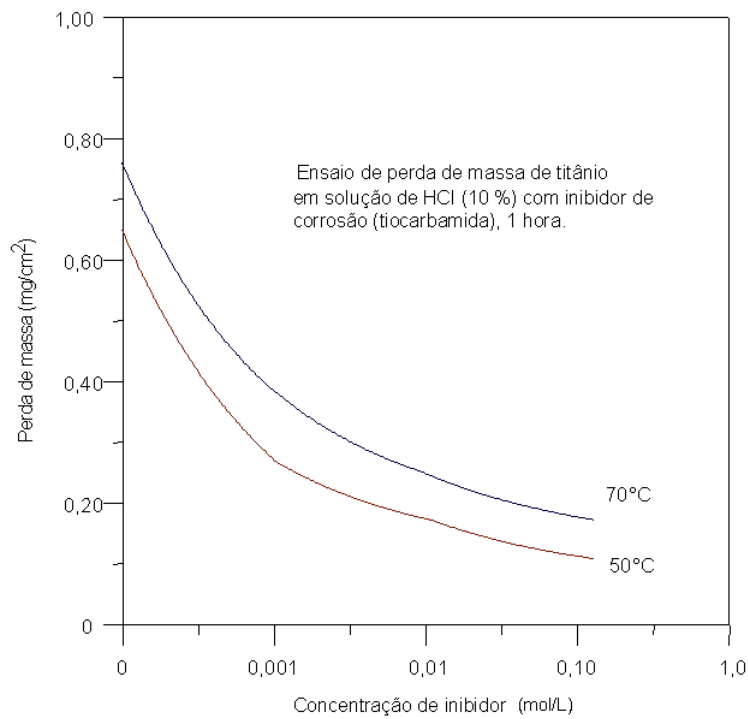


Figura 3 – Gráfico da perda de massa de titânio em solução a 10% de HCl com tiocarbamida

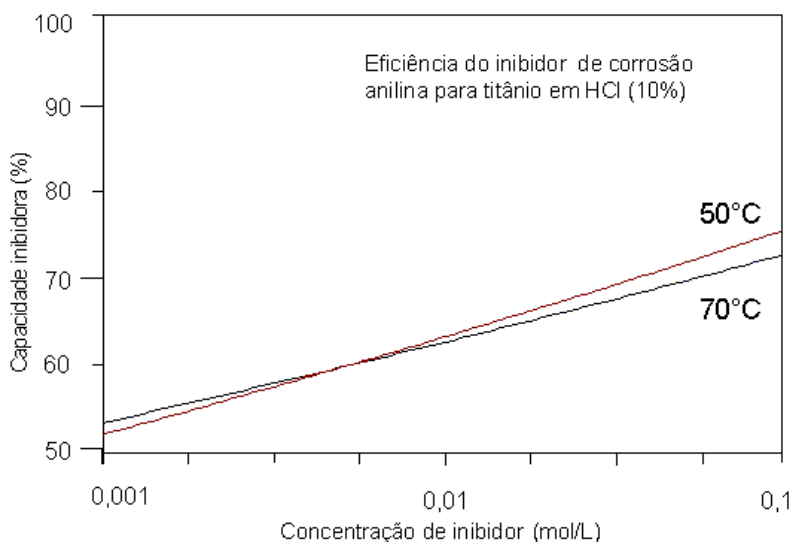


Figura 4 – Gráfico da eficiência do inibidor anilina na proteção do titânio em solução a 10% de HCl

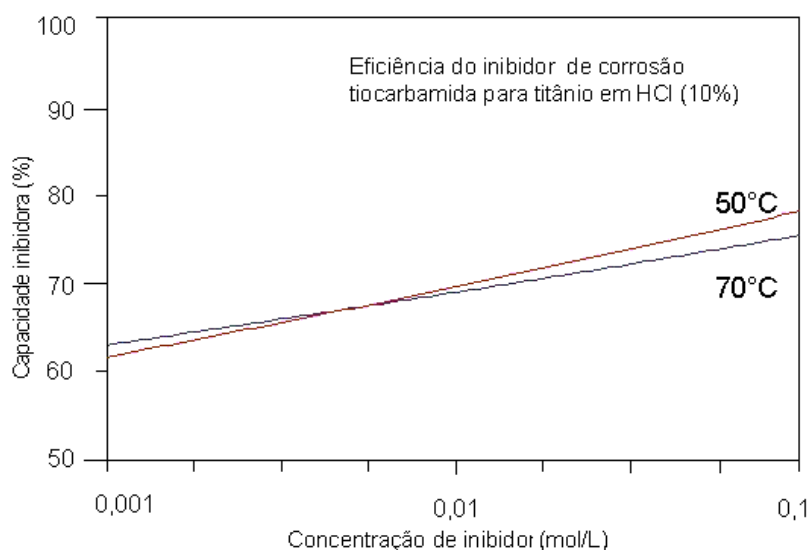
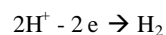


Figura 5 – Gráfico da eficiência do inibidor anilina na proteção do titânio em solução a 10% de HCl

A literatura e os ensaios laboratoriais mostram que o titânio é bastante resistente ao ácido nítrico pelas propriedades oxidantes, entretanto, pela perda da passividade não é resistente ao ácido clorídrico, sulfúrico e fluorídrico.

Os ensaios de perda de massa revelaram que:

- As taxas de corrosão de corpos-de-prova de titânio alcançaram valores médios da ordem de $0,640 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{h}$, enquanto para as mesmas condições de concentração ácida e de temperatura (50°C), o valor para aço-carbono foi de $50 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{h}$;
- O aumento da temperatura favorece o aumento da taxa de corrosão;
- Os inibidores à base de tiocarbamida em soluções de ácido clorídrico são mais eficientes do que os formulados com anilina;
- A adsorção da tiocarbamida foi mais eficiente sobre a superfície metálica, evitando ou minimizando as reações anódicas e catódicas representadas pelas reações:



4. Conclusões

O presente trabalho permite tirar as seguintes conclusões:

- a adição de tiocarbamida e anilina em soluções de ácido clorídrico (10% em massa) nas temperaturas de ensaio (50 e 70°C) produz uma efetiva proteção anticorrosiva;
- o uso de titânio e/ou de suas ligas nos processos de acidificação obriga, conseqüentemente, o uso de inibidores de corrosão.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro recebido através de bolsa de iniciação científica pelo CNPq.

6. Referências

- FAN, D.; FORT, W. C.; HORVATH, R. J. Experience with titanium heat exchangers in refinery services, Anais: Corrosion NACE 2000 (CD-ROM), Houston, Texas, Paper 0691, 2000.
- MAINIER, F.B. Desempenho de inibidores de corrosão em operações de acidificações de poços de petróleo. Anais: 2º Congresso Latino-Americano de Hidrocarbonetos, ARPEL, Rio de Janeiro, 16-21 outubro, 11p, 1988.
- SCHUTZ, R. W. Guidelines for successful integration of titanium alloy components into subsea production systems, Anais: Corrosion NACE 2001 (CD-ROM), Houston, Texas, Paper 01003, 2001.
- SCHUTZ, R.W. & WATKINS, H.B. Recent Developments in Titanium Alloy Application in the Energy Industry, Materials Science and Engineering, A243, Elsevier Science, S.A., p. 305-315, 1998.