

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

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

Estudo dos processos corrosivos do aço AISI 1020 em petróleo utilizando a técnica de ruído eletroquímico e análise de ondaletas

Emerson C. Rios^a, Alexsandro M. Zimer^b, Paulo C.M. Dias^c, Marcos B.J. Freitas^d, Eustáquio V.C. Castro^e, Lucia H. Mascaro^f, Ernesto C. Pereira^g

Abstract

In this work we investigated the corrosion processes that occur in the AISI 1020 carbon steel in crude oil media. The presence of three corrosive species was considered using a 2³ factorial design in which the factors were: sea water (0.5 and 4.0 %), naphthenic acids (500 and 3,000 ppm) and H₂S (50 and 1,000 ppm). The electrochemical noise technique in open circuit potential was used to monitor the corrosive processes and the current noise signals were analyzed using wavelet transform. The energy distribution plot (EDP) obtained from this type of analysis, revealed that the occurrence of localized corrosion in steel tends to be higher when H₂S and seawater concentrations are higher. In systems with higher concentration of naphthenic acids, was observed that generalized corrosion process contribution is more important than localized corrosion process. Morphological analysis of corroded samples, under a six months-period, was used to corroborate the results described above.

Keywords: corrosion, crude oil, electrochemical noise, wavelet transform.

Resumo

Neste trabalho foram investigados os processos de corrosão que ocorrem no aço AISI 1020 em meio de petróleo. A presença de três espécies corrosivas foi considerada em um planejamento fatorial de 2³: água do mar (0,5 e 4,0 %), ácidos naftênicos (500 e 3.000 ppm) e H₂S (50 e 1.000 ppm). Foi utilizada a técnica de ruído eletroquímico em potencial de circuito aberto para monitorar os processos de corrosão e os sinais de ruído de corrente foram analisados através da transformada de ondaletas. O diagrama de distribuição de energia obtido, a partir deste tipo de análise, mostrou que a ocorrência de processos de corrosão localizada no aço é maior quando as concentrações de H₂S e água do mar são maiores. Em sistemas com altas concentrações de ácidos naftênicos, foi observado que os processos de corrosão generalizada têm uma maior contribuição em relação aos processos de corrosão localizada. Análises morfológicas das amostras corroídas dentro de um período de seis meses foram utilizadas para corroborar os resultados obtidos.

Palavras-chave: corrosão, petróleo, ruído eletroquímico, transformada de ondaletas.

^{a,b} Dr.-Pesquisador – LIEC – DQ – UFSCar, São Carlos, SP, Brasil;

^c Iniciação Científica – LIEC – DQ – UFSCar, São Carlos, SP, Brasil;

^{d,e} Prof. Dr. - LabPetro – UFES, Vitória, ES, Brasil;

^{f,g} Prof. Dr. - LIEC – DQ – UFSCar, São Carlos, SP, Brasil.

Introdução

A corrosão na indústria petrolífera ocorre de forma intensa em muitas etapas da produção como em tanques, tubulação, linhas de dutos e outros equipamentos construídos em aço. Isto leva a sérios problemas de integridade estrutural, danos ambientais e prejuízos relacionados à continuidade operacional (1). A agressão química do petróleo, o qual contém compostos corrosivos tais como H_2S , CO_2 , ácidos naftênicos e sais dissolvidos em fase aquosa (2), combinada com efeitos tais como variação do pH, temperatura, fluxo e pressão, têm grande influência na taxa de corrosão, sendo que a importância relativa de cada variável pode mudar tornando muito difícil uma completa compreensão do processo corrosivo (3). No entanto, em estudos laboratoriais é possível propor mecanismos e estimar a corrosividade através de simulações dessas variáveis com o auxílio de técnicas eletroquímicas e ópticas (4).

Em estudos sobre sistemas eletroquímicos em meios de baixa condutividade iônica, tal como o petróleo, técnicas de corrente contínua tornam-se inviáveis devido à alta queda ôhmica na solução (5). Neste caso, a técnica de Ruído Eletroquímico (6) pode ser aplicável para compreender o comportamento dos processos de corrosão do sistema. Esses processos podem ser investigados em potencial de circuito aberto, E_{oc} , utilizando-se dois eletrodos de trabalho idênticos, ET_1 e ET_2 , entre os quais é medido o sinal de ruído de corrente, R_I , e um eletrodo de referência de platina, ER , para possibilitar o monitoramento do ruído de potencial. A análise dos sinais de R_I pode ser feita com o auxílio da transformada de ondaletas, conforme tem sido descrito na literatura (7), e interpretados através de diagramas de distribuição de energia, os quais mostram tendências para diferentes tipos de corrosão no sistema em estudo. Considerando que o perfil do sinal de ruído eletroquímico está relacionado com os mecanismos envolvidos nos processos corrosivos (6), é possível fazer uma comparação na tendência corrosiva de amostras de aço em petróleo com diferentes espécies agressivas.

O presente trabalho tem como objetivo principal caracterizar a corrosão do aço AISI 1020 em petróleo, levando em conta a presença de água do mar, ácidos naftênicos e sulfetos, de modo que se utilizou um planejamento fatorial para realização dos experimentos a fim de obter o efeito cruzado entre esses principais agentes no tipo de corrosão formado. Para tanto, foi utilizada a técnica de ruído eletroquímico e a transformada de ondaletas para análise dos sinais de R_I . A partir dos diagramas de energia obtidos, foi possível observar e quantificar a contribuição dos diferentes processos de corrosão no sistema.

Metodologia

Preparação dos eletrodos: As amostras de aço AISI 1020 utilizadas como eletrodos de trabalho, ET , apresentam a composição dada na Tabela 1, a qual foi determinada por absorção atômica e combustão direta.

Tabela 1 - Composição química do aço AISI 1020 utilizado.

Constituinte	Al	C	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	P	S	Si	Zn
% (m/m)	0,0005	0,186	0,022	0,017	99,111	0,509	0,002	0,013	0,003	0,030	0,106	<0,0005

Estas amostras foram tratadas termicamente a 900 °C por 60 minutos para aliviar as tensões mecânicas e homogeneizar o tamanho dos grãos. Dois pequenos tarugos de aço com área superficial de 0,7 cm² foram embutidos em resina poliéster lado a lado, a fim de formar um par de eletrodos idênticos (ET_1 e ET_2), e polidos até lixa de granulometria 1200. Os eletrodos

foram limpos em ultrassom com acetona e água deionizada (600 s). Como eletrodo de referência, ER, foi utilizado uma placa de Platina (8) de $1,0 \text{ cm}^2$, embutida em poliéster.

Amostras de petróleo: O petróleo utilizado neste trabalho é de origem nacional e possui 17 °API. Foram preparadas amostras com diferentes composições a partir da adição de água do mar sintética (9), Na_2S (Synth) e ácido naftênico (Sigma-Aldrich), seguindo o planejamento fatorial descrito na Tabela 2. As concentrações limites foram estabelecidas a partir de dados da literatura e também a partir de testes previamente realizados no laboratório.

Tabela 2 - Matriz e variáveis do planejamento fatorial 2^3 .

Experimento	[H ₂ O mar]	[HNaf]	[Na ₂ S]	Variáveis	Níveis	
					(-)	(+)
01	-	-	-	H ₂ O _(mar)	0,5 %	4,0 %
02	-	-	+			
03	-	+	-			
04	-	+	+			
05	+	-	-	HNaf	500 ppm	3000 ppm
06	+	-	+			
07	+	+	-	Na ₂ S	50 ppm	1000 ppm
08	+	+	+			

Obtenção e tratamento dos dados: Utilizou-se um potenciostato Autolab-PGSTAT 30 com módulo ECN e conexões conforme referência (10), controlado pelo software NOVA 1.6 para aquisição dos sinais de ruído de corrente em E_{oc} . Esses sinais foram coletados a uma taxa de 6 Hz e contendo um número de pontos totais de 4096. A análise dos sinais foi feita com o software Matlab[®] Wavelet Toolbox 4.4, utilizando-se a ondaleta Daubechies de ordem 4 em 8 níveis de decomposição.

Resultados e discussão

Durante as análises de ruído eletroquímico foram obtidos os sinais de ruído de potencial, R_V , e ruído de corrente, R_I , simultaneamente para cada um dos experimentos do planejamento fatorial mostrados na tabela 2 para o sistema aço/petróleo após diferentes tempos de imersão dos eletrodos. A Figura 1 mostra um exemplo desses sinais, para o experimento 06 (tabela 2) após 2 dias de imersão onde observa-se ruídos de potencial na ordem de 10^{-5} V e ruídos de corrente na ordem de 10^{-9} A.

Esses ruídos gerados são flutuações espontâneas de potencial e corrente em torno de um estado estacionário durante o processo de corrosão. Nessa situação de estado estacionário, a carga produzida pelas reações anódicas no metal podem ser consumidas pelas reações de redução faradaica de espécies químicas encontradas na interface metal/petróleo, tais como: oxigênio, ácidos orgânicos, H_2S , CO_2 , dentre outras dependendo a composição do meio. Essa carga pode ser também consumida pelo recarregamento da capacitância interfacial do filme passivo formado. Na maioria dos casos o processo de redução não é suficientemente rápido para consumir toda a carga proveniente da oxidação do metal, logo a maior parte dessa carga gerada será utilizada para o recarregamento capacitivo do filme (11,12). Dessa forma a lenta recuperação dos transientes de potencial é causada por esse processo de descarga capacitiva e se torna mais conveniente utilizar o sinal de ruído de corrente para análise do processo de corrosão. Um transiente de potencial e corrente dos sinais é mostrado no detalhe na figura 1, onde é possível observar essa diferença no tempo de reestabilização entre o potencial, que neste caso leva cerca de 15 segundos, e a corrente que leva cerca de 5 segundos.

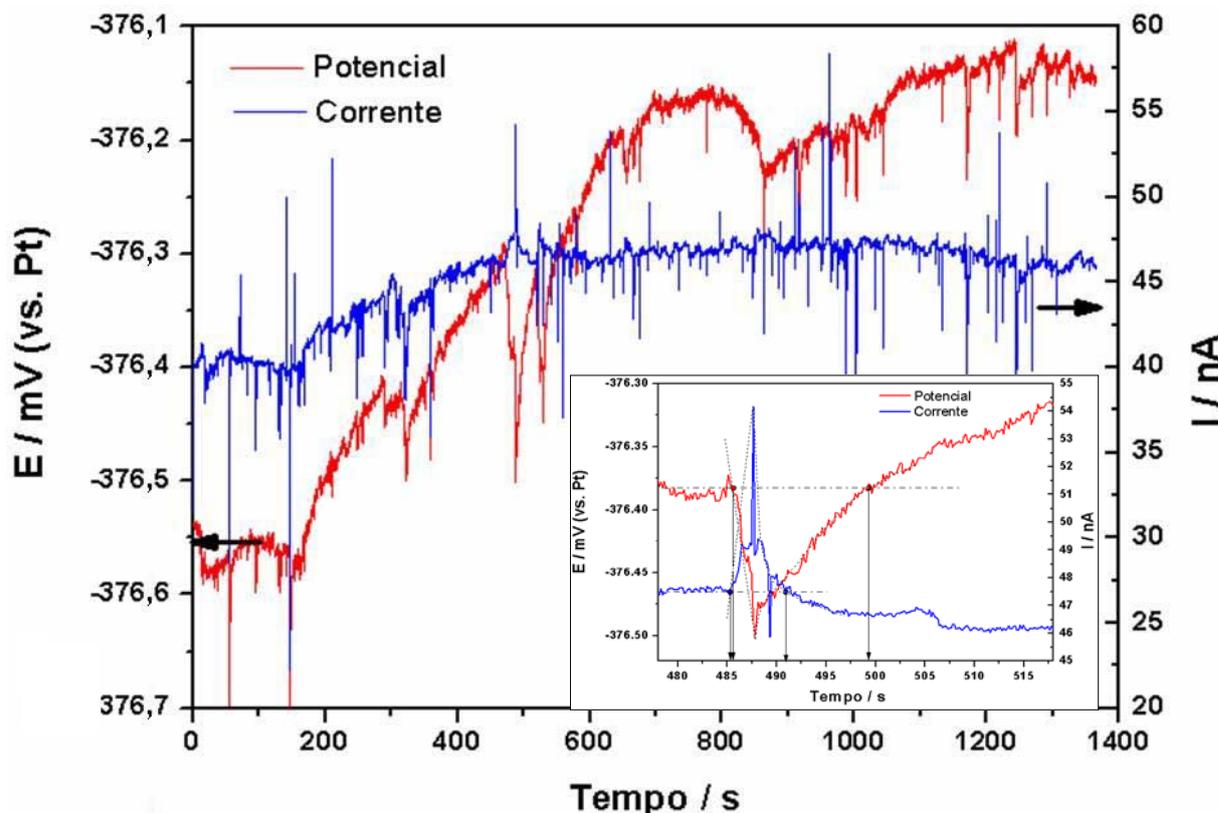


Figura 1 - Sinais originais do ruído de potencial e corrente após 2 dias para o sistema aço AISI 1020/petróleo (experimento 06, tabela 2); $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$. No detalhe: transientes de potencial e corrente evidenciando seus diferentes tempos para reestabilização.

De acordo com vários estudos (11,13–19), tem sido atribuído que grandes transientes nos sinais de potencial e corrente indicam a formação de pites. O aumento brusco da corrente e da queda do potencial são causados pelo colapso local do filme passivo. Depois de um pequeno período de tempo de crescimento do pite a repassivação da área afetada por esse ataque se inicia e o valor de corrente tende a voltar ao original. Portanto, os transientes de corrente refletem diretamente os processos de iniciação, crescimento e repassivação de pites, enquanto as flutuações de potencial resultam principalmente do efeito dominante da capacitância do eletrodo gerada na interface metal/eletrólito.

O uso da transformada de ondaletas pode ser utilizado para detectar e classificar transientes nos sinais de ruído eletroquímico em função do tempo, uma vez que estimar a posição e o tempo médio de duração de cada transiente diretamente através do sinal original de R_I é praticamente impossível. Além disso, presume-se que os transientes podem se sobrepor uns aos outros durante a formação simultânea de dois ou mais processos de corrosão, dando origem a vários picos que devem ser considerados como transientes diversos. Desse modo, utilizando a transformada de ondaletas foi possível fazer a análise do sinal de R_I em relação ao tempo de duração média de cada transiente e a energia acumulada nos mesmos.

Em relação ao processo de decomposição, além dos níveis de detalhes, d_1 - d_8 , também é gerado o sinal de aproximação a_8 que contém a tendência do sinal de corrente original. A partir da decomposição dos sinais são extraídas as energias relativas a cada nível, incluindo a energia do sinal a_8 . Sabe-se que a distribuição de energia em relação aos coeficientes dos níveis d_1 - d_8 refletem principalmente as informações sobre os processos de iniciação ou

desenvolvimento de corrosão e que o sinal a_8 está relacionado com a oscilação de frequência muito baixa (<10 mHz) ou tendência da corrente contínua, dc, gerada entre os eletrodos ET₁ e ET₂ durante o processo corrosivo (20). Consequentemente, como esta corrente gerada não tem relação direta aos processos corrosivos, a energia do sinal a_8 será desconsiderada da análise.

A Tabela 3 mostra a frequência média do sinal contido em cada nível de decomposição e o período médio, ou seja, o tempo médio de duração do transiente contido no sinal para os processos de decomposição efetuados neste trabalho. Como já foi comentado anteriormente, pode-se observar nessa tabela que a frequência contida em cada nível é a metade da frequência do nível anterior.

Tabela 3 - Frequência e período médios para cada nível de decomposição por transformada de ondaletas dos sinais de ruído eletroquímico.

	sinal	d1	d2	d3	d4	d5	d6	d7	d8
Freq. (Hz)	6,024	3,012	1,506	0,753	0,377	0,188	0,094	0,047	0,024
Período (s)	0,17	0,33	0,66	1,33	2,66	5,31	10,62	21,25	42,50

Uma vez que o sistema aço/petróleo demora a se aproximar do estado estacionário, foram aguardadas 48 horas para coletar os primeiros sinais de ruído eletroquímico dos experimentos do planejamento fatorial. Na Figura 2 são apresentados os sinais de ruído de corrente para esses experimentos.

Figura 2 - Ruído de corrente do aço AISI 1020 em amostras de petróleo com diferentes composições, após 48 horas de imersão. (T = 40 °C).

A partir de uma análise visual é possível apenas constatar, pela escala de corrente, que para as amostras de petróleo contendo menor teor de água do mar (experimentos 01 a 04) a intensidade dos ruídos de corrente de corrosão é menor do que para as amostras com maior teor de água (experimentos 05 a 08). Portanto, para podermos realizar uma análise mais aprofundada destes sinais foi realizado o processo de transformada de ondaletas em cada um dos 8 sinais de ruído de corrente. Os sinais de R_I analisados são compostos de distintos tipos de eventos, que podem ser classificados de acordo com suas escalas de frequência, ou seja, constantes de seu tempo. Nesta decomposição, eventos com constantes de tempo caracteristicamente pequenos são representados pelos coeficientes contidos nos níveis de escala fina, d₁-d₄, enquanto que os eventos com maiores constantes de tempo são representados pelos coeficientes contidos nos níveis de escala larga, d₅-d₈.

Uma vez que o processo de decomposição dos sinais de ruído é apenas uma etapa matemática para possibilitar a classificação e quantificação dos processos corrosivos que ocorrem no sistema, não serão apresentados neste trabalho os diagramas de decomposição para os experimentos. A forma mais comum de representar e interpretar os resultados obtidos da transformada de ondaletas neste tipo de aplicação é através da estimativa da contribuição energética de cada nível de decomposição em relação ao sinal original. Neste contexto, a energia do sinal é calculada de acordo com a seguinte equação:

$$E = \sum_{n=1}^N x_n^2 \quad n = 1, 2, \dots, N \quad \text{Equação 1}$$

A fração de energia associada a cada nível de decomposição pode ser calculada da seguinte forma:

$$E_j^d = \frac{1}{E} \sum_{n=1}^{N/2j} d_{j,n}^2 \quad j=1, 2, \dots, J \quad \text{Equação 2}$$

$$\text{Equação 3} \quad E_J^s = \frac{1}{E} \sum_{n=1}^{N/2j} S_{J,n}^2$$

Uma vez que o tipo de ondaleta escolhida para esta análise possui propriedade de ortogonalidade, a seguinte equação é satisfeita:

$$E = E_J^s + \sum_{j=1}^J E_j^d \quad \text{Equação 4}$$

As parcelas da energia relativa acumulada em cada nível de decomposição dispostas graficamente denomina-se como diagrama de distribuição de energia (EDP). Deste modo, para qualificar e quantificar o tipo de corrosão em cada sistema é feito uma análise das parcelas da energia relativa acumulada em cada nível disposto graficamente como o EDP do sinal, conforme apresentado na Figura 3. Neste diagrama as energias dos níveis d_1 a d_4 estão relacionadas a eventos de corrosão com constantes de tempo pequenas ($\leq 2,6$ s), ou seja, processos de corrosão generalizada, enquanto as energias dos níveis d_5 a d_8 aos eventos de corrosão localizada ($\tau > 2,6$ s) (7).

Figura 3 - Diagramas de distribuição de energia obtidos a partir da análise de ondaletas do ruído de corrente do sistema aço/petróleo após 48 horas.

Conforme comentado anteriormente, apenas será discutida a parcela de energia relativa aos coeficientes dos níveis d_1 a d_8 , os quais tiveram suas energias normalizadas. Analisando estes diagramas fica claro que para os experimentos 05 a 08 há maior tendência de corrosão localizada, como já foi comentado sobre a maior quantidade de ruído observado nos sinais de corrente para estes experimentos. Uma possível justificativa para isto é a maior quantidade de íons Cl^- presentes no petróleo, devido à maior quantidade de água do mar, o que leva à formação de pites no aço. A presença desse tipo de íon pode acelerar a dissolução da liga metálica e também estabilizar a dissolução de regiões energeticamente favoráveis, como por exemplo as inclusões de MnS e os contornos de grãos, causando portanto a corrosão localizada (21).

Além desta análise após os 2 dias de imersão dos eletrodos, a fim de verificar possíveis mudanças no tipo de corrosão desenvolvido, também foram analisados o processo de corrosão para o sistema aço AISI 1020 nos diferentes meios de petróleo após diferentes tempos de imersão: 15 dias, 31 dias e 55 dias. Os diagramas da Figura 4 apresentam todos estes resultados.

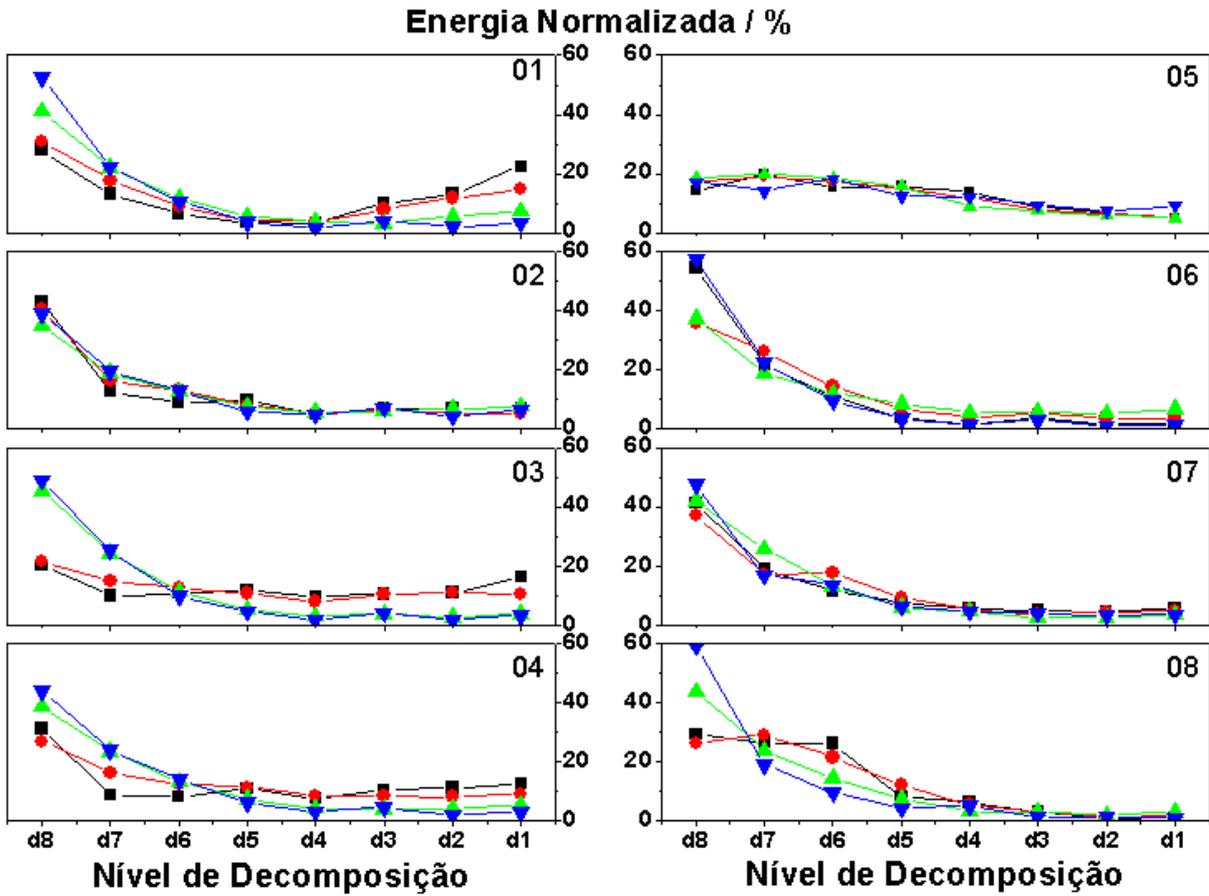


Figura 4 - Diagramas de distribuição de energia para o sistema aço/petróleo após: (■) 2 dias, (●) 15 dias, (▲) 31 dias e (▼) 55 dias de imersão; ($T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$).

A partir destes dados é possível perceber que, na maioria dos casos, existe uma tendência em aumentar os processos de corrosão localizada e diminuir o processo de corrosão generalizada com o passar do tempo. Isto é mais evidente principalmente nos diagramas dos experimentos 01, 03 e 04, os quais apresentavam inicialmente uma forte tendência a desenvolver o tipo de corrosão generalizada. Uma possível explicação para essa variação, poderia ser, como também já foi descrito em alguns trabalhos na literatura (14–16), que durante os primeiros dias ocorre uma oscilação entre o crescimento e redissolução de um filme de sulfeto de ferro sobre a superfície do eletrodo agindo como protetor, sendo que para a formação desse filme ocorre o processo de corrosão generalizada. Após alguns dias, o processo de redissolução tende a entrar em equilíbrio.

De modo geral, para interpretar o efeito que as três variáveis corrosivas utilizadas no planejamento fatorial ($\text{H}_2\text{O}_{\text{mar}}$, HNaf e Na_2S) tem nesses processos de corrosão, são apresentados na Figura 5 o gráfico normal dos efeitos para os dias 2 e 55 referente aos processos de corrosão generalizada. Cabe ressaltar que para fazer o cálculo dos efeitos principais, uma das condições experimentais foi reproduzida em triplicada e então a partir do desvio padrão e erro para esta condição foram calculados os efeitos de todos os experimentos. Neste gráfico os efeitos que mais se distanciam do valor zero são os que apresentam maior significância. Quando o valor se encontra na extremidade negativa é porque as variáveis envolvidas contribuem pouco para desenvolver corrosão generalizada mas contribuem

bastante para o processo de corrosão localizada, sendo que para os valores da extremidade positiva ocorre o inverso.

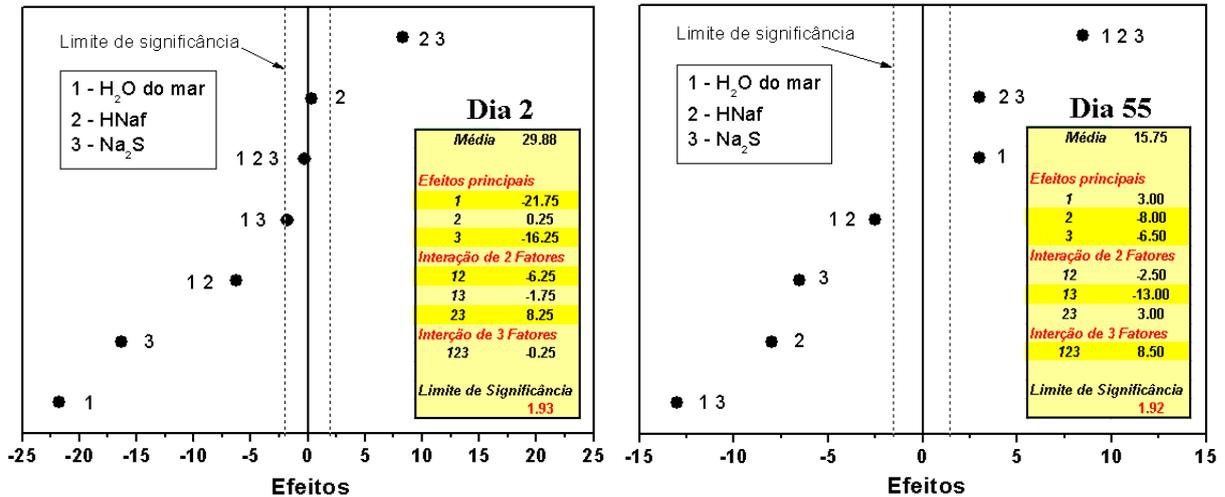


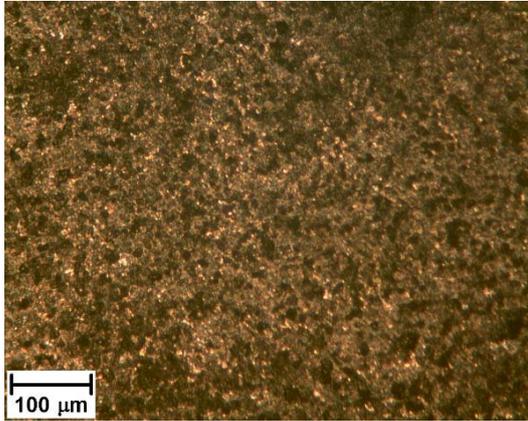
Figura 5 - Gráficos normal dos valores dos efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^3 no estudo das contribuições energéticas dos diferentes tipos de corrosão em dois períodos diferentes.

É possível observar através do gráfico dos efeitos que para o segundo dia de imersão a água do mar sozinha é que apresenta maior tendência a gerar corrosão por pite, como já esperado, e as espécies derivadas de sulfeto também tendem a gerar processos de corrosão localizada, provavelmente nas regiões de inclusões e contorno de grãos, as quais são mais susceptíveis ao ataque durante os primeiros dias de imersão do aço. O efeito cruzado das espécies naftênicas e de sulfetos contribuem para o processo de corrosão localizada, e isso pode ser explicado pela capacidade que alguns ácidos orgânicos tem de redissolver o filme de FeS formado sobre os grãos ferríticos. Para o último dia de imersão, dia 55, já é possível observar que o efeito cruzado entre a água e o sulfeto é o mais importante na formação de corrosão localizada. Uma vez que o filme de sulfeto de ferro esteja formado sobre o eletrodo, a presença de íons Cl^- encontrados na fase aquosa que esteja aderida sobre sua superfície tende a destruir pequenas regiões formando falhas que expõe a superfície do aço novamente ao meio corrosivo, gerando desta forma um pequeno transiente de corrente característica de corrosão localizada.

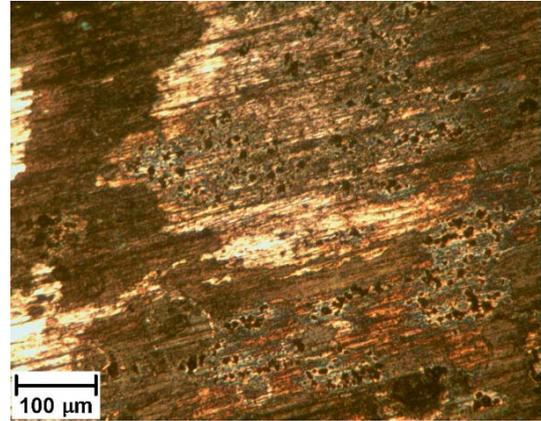
De modo geral, pode-se dizer que dentre os fatores principais observa-se que os processos de corrosão generalizada tendem a ocorrer quando os teores de água e sulfeto são menores, enquanto a corrosão localizada ocorre nos maiores teores de água e sulfeto. Já a interação HNaf e Na_2S tem um efeito cruzado nestes tipos de corrosão.

Para corroborar os resultados obtidos pela análise de ruído eletroquímico, foram obtidas imagens de microscopia óptica dos eletrodos de aço após seis meses imersos nos meios estudados. As microscopias da Figura 6 mostram a formação dos dois tipos de corrosão em todos os casos estudados, sendo que as contribuições energéticas para os processos de corrosão do tipo generalizada e localizada são diferentes em cada caso, conforme mostrado anteriormente. Dentre essas micrografias, duas condições experimentais nas quais é fácil de observar os dois tipos de corrosão são os experimentos 02 e 06, sendo que no primeiro caso pode-se observar claramente a existência dos dois tipos de corrosão durante todo tempo de estudo, com a contribuição de cerca de 26 e 74 % de corrosão generalizada e localizada, respectivamente. No segundo caso, experimento 06, fica mais evidente a formação do tipo de

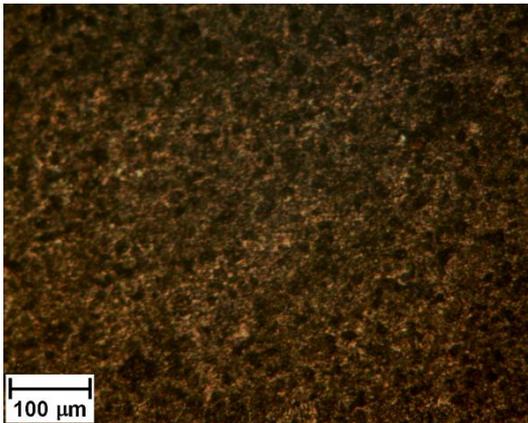
corrosão localizada, cerca de 90 %, sendo que a contribuição da corrosão generalizada é de apenas 10 %. No entanto, em todos os casos é possível verificar a presença de pequenos alvéolos ou pites, justificando, portanto a maior contribuição energética dos processos de corrosão localizada.



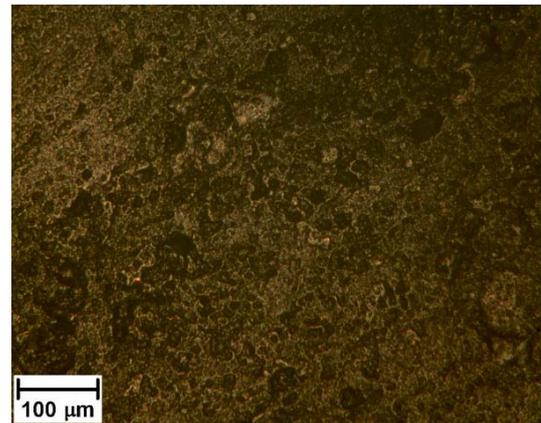
Exp. 01: 0,5% H₂O; 500ppm HNaf; 50ppm Na₂S.



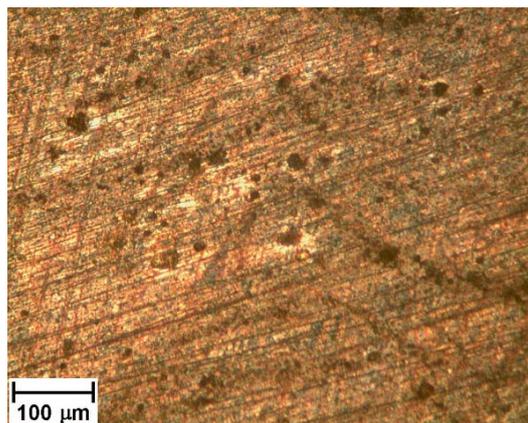
Exp. 02: 0,5% H₂O; 500ppm HNaf; 1000ppm Na₂S.



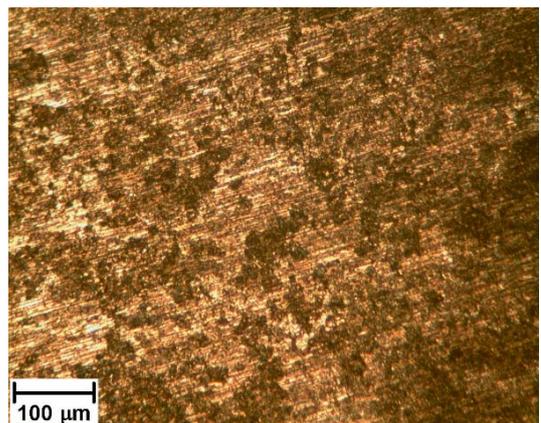
Exp. 03: 0,5% H₂O; 3000ppm HNaf; 50ppm Na₂S.



Exp. 04: 0,5% H₂O; 3000ppm HNaf; 1000ppm Na₂S.



Exp. 05: 4,0% H₂O; 3000ppm HNaf; 50ppm Na₂S.



Exp. 06: 4,0% H₂O; 3000ppm HNaf; 1000ppm Na₂S.

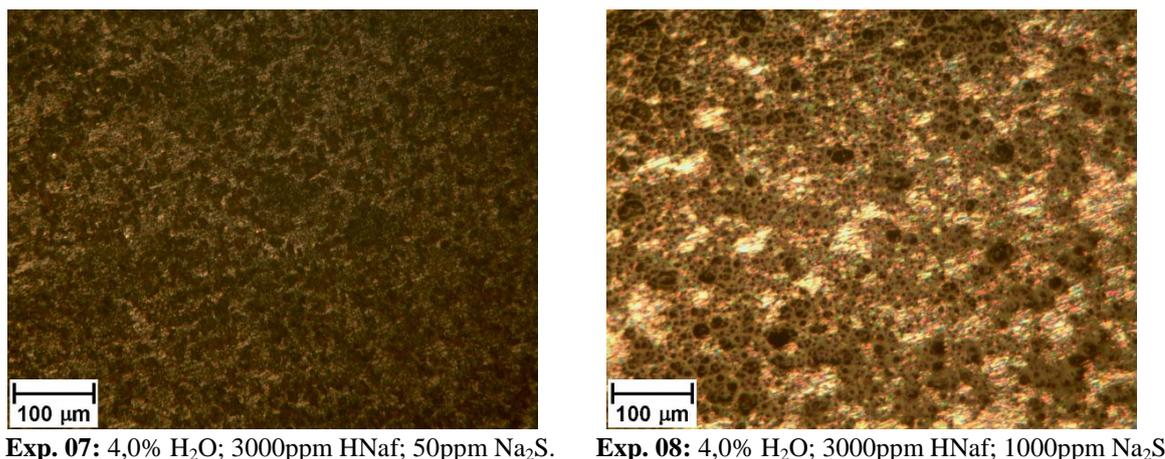


Figura 6 - Micrografias ópticas do aço AISI 1020 após 6 meses de imersão em petróleo com diferentes composições a 40 °C.

Este tipo de análise demonstra a possibilidade de detectar os diferentes processos de corrosão codificados em um sinal complexo, tal como no presente caso. Além disso foi possível avaliar o peso relativo dos dois processos que ocorrem ao mesmo tempo. Conseqüentemente, o tratamento de sinais deste tipo de sistema pode ser de grande aplicação como monitoramento de corrosão na indústria de petróleo.

Conclusões

Através das medidas de ruído eletroquímico foi observado que as emulsões com maior concentração de água, 4,0 %, geraram sinais de corrente com maior intensidade de ruído indicando maior atividade corrosiva do aço. Pela análise dos diagramas de energia gerados a partir da análise do sinal de ruído de corrente com a transformada de ondaletas, foi observado que há um aumento na formação de corrosão localizada por pites quando os níveis de concentração de água e Na₂S são superiores que 4,0 % e 1000 ppm, respectivamente. A presença de ácido naftênico no petróleo contribui com um aumento nos processos de corrosão generalizada apresentando um efeito cruzado com o Na₂S. A metodologia aqui utilizada mostrou-se eficaz na identificação e quantificação dos diferentes tipos de corrosão gerados por petróleo em aço AISI 1020.

Agradecimentos

FAPESP e CNPq.

Referências bibliográficas

- (1) C.E. RESTREPO, J.S. SIMONOFF, R. ZIMMERMAN, Causes , cost consequences , and risk implications of accidents in US hazardous liquid pipeline infrastructure, **International Journal of Critical Infrastructure Protection**. 2 (2009) 38-50.
- (2) J.G. SPEIGHT, Handbook of Petroleum Analysis, New York: John Wiley & Sons, 2001.

- (3) D. LOPEZ, T. PEREZ, S. SIMISON, The influence of microstructure and chemical composition of carbon and low alloy steels in CO₂ corrosion. A state-of-the-art appraisal, **Materials & Design**. 24 (2003) 561–575.
- (4) L.A.C.J. GARCIA, C.J.B.M. JOIA, E.M. CARDOSO, O.R. MATTOS, Electrochemical methods in corrosion on petroleum industry: laboratory and field results, **Electrochimica Acta**. 46 (2001) 3879–3886.
- (5) H.P. HACK, P.J. MORAN, J.R. SCULLY, The Measurement and Correction of Electrolyte Resistance in Electrochemical Tests, **ASTM STP 1056**, 1990.
- (6) J.L. DAWSON, Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications, **ASTM STP 1277**, 1999.
- (7) A. ABALLE, M. BETHENCOURT, F. BOTANA, M. MARCOS, Using wavelets transform in the analysis of electrochemical noise data, **Electrochimica Acta**. 44 (1999) 4805–4816.
- (8) R. FREITAS, R. OLIVEIRA, M. SANTOS, L. BULHÕES, E. PEREIRA, Preparation of Pt thin film electrodes using the Pechini method, **Materials Letters**. 60 (2006) 1906–1910.
- (9) J. LYMAN, R.H. FLEMING, Composition of sea water, **Journal of Marine Research**. 3 (1940) 134.
- (10) NOVA 1.6 Electrochemical Noise (ECN) Tutorial.
- (11) Y. CHENG, M. WILMOTT, J. LUO, The role of chloride ions in pitting of carbon steel studied by the statistical analysis of electrochemical noise, **Applied Surface Science**. 152 (1999) 161–168.
- (12) Y. CHENG, Analysis of the role of electrode capacitance on the initiation of pits for A516 carbon steel by electrochemical noise measurements, **Corrosion Science**. 41 (1999) 1245–1256.
- (13) S. PRIDE, J. SCULLY, J. HUDSON, Metastable pitting of aluminum and criteria for the transition to stable pit growth, **Journal of the Electrochemical Society**. 141 (1994) 3028.
- (14) L. ORGAN, J.R. SCULLY, A.S. MIKHAILOV, J.L. HUDSON, A spatiotemporal model of interactions among metastable pits and the transition to pitting corrosion, **Electrochimica Acta**. 51 (2005) 225–241.
- (15) G. BERTHOMÉ, B. MALKI, B. BAROUX, Pitting transients analysis of stainless steels at the open circuit potential, **Corrosion Science**. 48 (2006) 2432–2441.
- (16) C. PUNCKT, M. BÖLSCHER, H.H. ROTERMUND, A.S. MIKHAILOV, L. ORGAN, N. BUDIANSKY, Sudden onset of pitting corrosion on stainless steel as a critical phenomenon, **Science**. 305 (2004) 1133.
- (17) H. WANG, J. XIE, K. YAN, M. DUAN, Y. ZUO, The nucleation and growth of metastable pitting on pure iron, **Corrosion Science**. 51 (2009) 181–185.
- (18) J.R. SCULLY, N.D. BUDIANSKY, Y. TIWARY, A.S. MIKHAILOV, J.L. HUDSON, An alternate explanation for the abrupt current increase at the pitting potential, **Corrosion Science**. 50 (2008) 316–324.

- (19) J. SMULKO, K. DAROWICKI, A. ZIELISKI, Detection of random transients caused by pitting corrosion, **Electrochimica Acta**. 47 (2002) 1297–1303.
- (20) F. CAO, Z. ZHANG, J. SU, Y. SHI, J. ZHANG, Electrochemical noise analysis of LY12-T3 in EXCO solution by discrete wavelet transform technique, **Electrochimica Acta**. 51 (2006) 1359–1364.
- (21) J. STEWART, D.E. WILLIAMS, The initiation of pitting corrosion on austenitic stainless-steel on the role and importance of sulfide inclusions, **Corrosion Science**. 37 (1992) 457.