

EFEITO DO CAMPO MAGNÉTICO NA PRECIPITAÇÃO DE PARAFINAS

Nelson de Oliveira Rocha e Gaspar González

PETROBRAS - Centro de Pesquisas Leopoldo A. Miguez de Mello - Ilha do Fundão - Quadra 7 - Cidade Universitária - 21949-900 - Rio de Janeiro - RJ

Delmo Santiago Vaitsman

Universidade Federal do Rio de Janeiro - CT - Bloco A - Instituto de Química - Cidade Universitária - Ilha do Fundão - 21910-240 - Rio de Janeiro - RJ

Recebido em 11/11/96; aceito em 26/6/97

MAGNETIC FIELD EFFECT ON PARAFFIN DEPOSITION. In the oil industry, the paraffination phenomenon is a major problem during oil production, displacement and treatment. Paraffin deposition in subsea flowlines, surface equipment, production string or even in the reservoir, can cause significant and increasing oil losses. To minimize paraffin precipitation, the application of magnetic field in the petroleum path has been suggested based on empiric studies. In this study, we assembled a lab scale magnetic conditioner to determine the influence of magnetic field on the physical-chemical properties of two fluids : oil and a paraffin mixture. We observed that magnetic field reduce sample aparent viscosity due to crystal morphology alteration.

Keywords: paraffin; magnetic field; petroleum; oil.

INTRODUÇÃO

Em química, dá-se o nome de parafina (do latim *parum*=pouca e *affinis*=afinidade), aos hidrocarbonetos saturados de cadeia acíclica, normal ou ramificada. Na indústria do petróleo este termo é utilizado de forma mais genérica, representando o depósito formado por parafinas, asfaltenos, resinas, água, areia, sais e sulfetos. Na caracterização de um petróleo, o teor de parafinas está relacionado com a presença de frações mais pesadas (C_{18+}) que precipitam a uma determinada temperatura. Estas frações podem ser constituídas de cadeias acíclicas (parafinas) ou cíclicas (naftênicas e aromáticas).

A formação de depósito parafínico é comum na indústria do petróleo durante as etapas de produção, movimentação e tratamento e ocorre em decorrência de modificações nas variáveis termodinâmicas que alteram a solubilidade das frações de alcanos presentes no petróleo, notadamente os de cadeia linear e de alto peso molecular. A deposição nos dutos submarinos, nos equipamentos de superfície, na coluna de produção, ou na rocha reservatório pode provocar significativas e crescentes perdas de petróleo.

A deposição de parafinas está associada ao equilíbrio de fases. Esse processo é função das características intrínsecas do petróleo e das variações de temperatura e de pressão durante a produção. Assim sendo, o aparecimento de depósitos parafínicos se manifesta pela quebra deste equilíbrio, provocada pelo resfriamento do petróleo e/ou desprendimento das frações mais leves originalmente dissolvidas neste petróleo.

Existem vários métodos preventivos e corretivos para controlar a deposição de parafinas dentre os quais destacam-se o uso de inibidores químicos, a injeção de solventes aquecidos, o emprego de reações termoquímicas e a remoção mecânica.

Recentemente, aplicações de campo magnético, através de ferramentas magnéticas especificamente desenvolvidas para cada caso particular, permitiram também reduzir e controlar a formação de depósitos parafínicos. Contudo, o emprego dessa tecnologia repousa sobre resultados empíricos. Não existem estudos conclusivos em relação ao efeito do campo magnético sobre o comportamento de fases de compostos parafínicos em meio orgânico. A natureza complexa do petróleo, no qual são encontrados diversos componentes de diferentes propriedades físicas e químicas, dificulta a racionalização dos resultados¹⁻¹⁵.

Para dimensionar uma ferramenta magnética capaz de reduzir a problemática de deposição de parafina, faz-se necessário o conhecimento do mecanismo de inibição. No presente trabalho são apresentados os resultados obtidos com o simulador físico, construído especialmente para este estudo, que permite o condicionamento magnético de fluidos sob diversas condições experimentais. Inicialmente, comprovou-se a influência do campo magnético sobre a viscosidade do petróleo, conforme mostra a literatura¹⁻¹⁵. Posteriormente, avaliou-se uma mistura de parafinas, constituinte predominante da deposição orgânica durante o processo de produção de petróleo. Estudou-se a influência da intensidade do campo magnético, do tempo, e da temperatura sobre a reologia, o ponto de fluidez, a temperatura inicial de aparecimento de cristais (TIAC), a morfologia de cristais e a reversibilidade do processo.

O posicionamento dos magnetos, o tempo de exposição, a temperatura e a intensidade do campo magnético empregados, foram arbitrados a partir de dados da produção dos poços. Levaram-se em consideração parâmetros como : a taxa de cisalhamento, a vazão do petróleo durante sua exploração e a temperatura no reservatório produtor.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

1. Montagem do condicionador magnético

O condicionador magnético (figura 1) possui um reservatório, em aço inoxidável (capacidade 300 ml), imerso em banho termostático (Fanem, modelo 112), onde a amostra é deslocada pela água mediante uma bomba cromatográfica (Waters, modelo 410). A amostra percola, a vazão constante, por uma serpentina (1,20 m) a fim de condicioná-la à temperatura do experimento.

Imediatamente após a serpentina existe um ponto de coleta. Por uma outra linha, a amostra passa entre duas placas magnéticas paralelas. Os efluentes são recolhidos nos recipientes utilizados para as determinações físico-químicas dentro do próprio banho termostático, com tampa, evitando redução de temperatura e perdas de frações leves das amostras.

O par de magnetos permanentes sinterizados de Nd-Fe-B (Vacodym, modelo 335 HR, dimensões 40 x 20 x 10 mm) foi posicionado paralelamente, de forma que as linhas de força

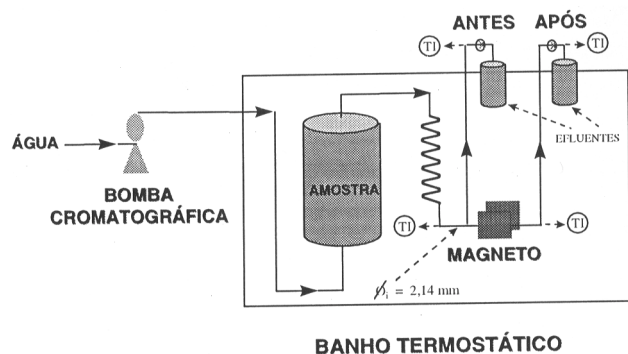


Figura 1. Condicionador magnético.

ficassem perpendiculares ao fluxo da amostra. Os magnetos foram fixados em barras de aço e travados com peças (teflon) de dimensões variáveis inertes ao campo. Isso permitiu que o tubo de polietileno fosse colocado entre as placas magnéticas, sem sofrer deformação.

As linhas de força geradas pelo campo magnético foram inferidas com base na resposta do simulador numérico computacional EFCAD (Cálculo do Campo Elétrico e Magnético por Elementos Finitos). Este programa calcula a concentração, a direção e a intensidade do campo magnético a partir das dimensões e da constituição dos magnetos¹⁶. Os resultados assim obtidos confirmaram (incerteza de 10%) o valor experimental medido pelo equipamento de medição da intensidade do campo magnético (F.W. Bell, modelo 4048). As intensidades de campo magnético experimentadas foram 0,23 T, 0,60 T e 0,83 T.

2. Amostras

Com o objetivo de avaliar as alterações dos parâmetros físico-químicos decorrentes da ação do campo magnético, cinco amostras foram estudadas. Duas amostras de petróleo, uma amostra contendo uma mistura de parafinas e duas soluções de referência (padrão cromatográfico) contendo n-octacosano ou n-tricosano.

As amostras de petróleo, oriundas da Bacia do Recôncavo Baiano (Bahia) e Bacia de Campos (Rio de Janeiro) possuem, respectivamente, teores de parafinas dispersas de 25 %p/p e 6%p/p, TIAC de 35°C e 20°C e temperatura no reservatório de 60°C e 80°C. Estas amostras foram escolhidas em função da facilidade operacional para definir o método experimental e por serem oriundas de campos de produção de petróleo com problemas de deposição de parafinas.

A mistura de parafinas (TIAC de 33°C) constituída de 96% p/p de n-alcenos e 4%p/p de iso-alcenos e compostos naftênicos, compreendidos entre C₁₆ a C₃₈, é proveniente do processo de refino do petróleo e foi escolhida, visto que se assemelha à constituição química dos depósitos parafínicos recolhidos nas linhas e facilidades de produção após o processo deposicional.

As soluções de referência (30%p/p), uma de n-octacosano (C₂₈H₅₈) e outra de n-tricosano (C₂₃H₄₈), dispersas em n-heptano foram escolhidas para permitir uma melhor observação da ação do campo magnético sobre a estrutura dos cristais das parafinas.

3. Tratamento térmico e magnético

As amostras de petróleo e a mistura de parafinas foram previamente submetidas ao tratamento térmico, conforme descrito no método ASTM D97¹⁷ a fim de minimizar a influência da história térmica sobre as propriedades reológicas.

As amostras de petróleo e a mistura de parafinas percolaram pelo condicionador magnético a três temperaturas: uma 5°C acima da TIAC, outra na temperatura do reservatório e uma última intermediária entre elas. Após atingir o equilíbrio térmico

do sistema, iniciou-se o bombeio na vazão correspondente aos tempos de permanência nos magnetos de 9,28 s, 12,38 s e 18,56 s. Termopares (TI, tipo J) posicionados na entrada e na saída dos magnetos e nas extremidades dos tubos onde se procedeu à coleta, certificaram que a temperatura manteve-se constante em toda a experiência.

Um volume equivalente a 3 vezes o volume do circuito (60 ml) foi desprezado para drenar as linhas e a seguir procedeu-se à amostragem antes e após a passagem pelo campo magnético. As amostras foram coletadas nos próprios recipientes utilizados para avaliações físico-químicas, evitando-se assim a perda de alguma fração de hidrocarboneto leve. As análises realizadas no reômetro, no calorímetro diferencial de varredura (DSC), no medidor de ponto de fluidez e no microscópio eletrônico de varredura (MEV) foram executadas imediatamente após a coleta.

4. Técnicas Instrumentais utilizadas

4.1. Reologia

Os petróleos e a mistura de parafinas exibem um comportamento newtoniano enquanto monofásicos. Isto é, a viscosidade depende da temperatura e independe da taxa de cisalhamento. À medida que aparecem os cristais o comportamento reológico se altera, ocasionando desvios na curva obtida. Neste caso, o comportamento reológico não é mais newtoniano sendo o valor da viscosidade, dita aparente, uma função da taxa de cisalhamento. Esta técnica foi utilizada para determinar a TIAC¹⁸.

Determinaram-se experimentalmente as viscosidades aparentes das amostras a uma taxa de cisalhamento constante, em temperaturas acima e abaixo da TIAC. Cada ponto apresentado é a média aritmética de três medidas e as barras de erro indicam a dispersão desses valores (figuras 3, 4 e 5).

Utilizaram-se nestes experimentos reômetros (Brookfield, modelo DV-3 e Contraves, modelo Low Shear 40) com banho termostático acoplado a um sistema de aquisição de dados.

4.2. DSC

Essa técnica determina a temperatura de transição entre as fases líquida e sólida. Um termograma final mostra a variação da entalpia em função do tempo e da temperatura a cada instante do processo¹⁹.

O equipamento Perkin Elmer modelo DSC-3, determina a TIAC, que corresponde à temperatura onde ocorre a formação dos primeiros cristais na fase líquida, a qual envolve uma variação brusca de entalpia na solução. Este ponto só pode ser facilmente reconhecido em misturas que possuam um razoável teor de componentes parafínicos, que são justamente aquelas para as quais a variação da entalpia na transição líquido-sólido possui um maior valor.

4.3. Equipamento de determinação do ponto de fluidez

O ponto de fluidez corresponde à temperatura mínima, na qual ainda é possível fazer fluir a amostra através de uma ação externa. O instrumento de medida (modelo CPP 97-3) consiste de um grupo de eletroválvulas ligadas a uma proveta em forma de "U" e à bomba peristáltica junto com um capilar. Tal arranjo permite a detecção do menor movimento na superfície da amostra. O procedimento realizado segue a recomendação do método ASTM D97.

4.4. MEV

Este equipamento fornece imagens ampliadas, mostrando a morfologia dos cristais de parafina pura, quando esta é colocada em sistema térmico e a vácuo. Inicialmente a mistura de

parafinas foi submetida ao campo magnético de 0,83 T e à temperatura de 40°C, e foi deslocada para o equipamento preservada termicamente. Utilizou-se o MEV (ambiental, modelo ESEM 2020) acoplado a um sistema termcontrolado, que reduziu a temperatura da amostra de 40°C a 15°C, permitindo observar continuamente a cristalização das parafinas.

Além disso, cristais de n-octacosano ou n-tricosano puros, dispersos em n-heptano, foram submetidos ao campo magnético de 0,83 T à temperatura ambiente. O n-heptano foi removido a pressão reduzida, e os cristais formados foram observados no MEV (modelo JEOL JXA-840A).

4.5. Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

Tal fenômeno consiste na absorção ressonante de radiação eletromagnética com frequências convenientes por elétrons não emparelhados na presença de um campo externo. Esses elétrons num sistema de cargas dão um saldo de momento angular que define o composto como paramagnético. A ressonância eletrônica é obtida mantendo-se a frequência constante, variando-se a intensidade do campo magnético²⁰. O espectrômetro de RPE utilizado (Bruker, modelo ESP-380E) opera com campo magnético na faixa de 0,3 T a 1,2 T.

O resultado de RPE mostra a presença de radicais livres a partir da curva de intensidade de absorção de microondas em função da intensidade de campo magnético.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

1. Avaliação de paramagnetismo

O comportamento paramagnético da mistura de parafinas e do petróleo do Recôncavo Baiano foi observado por RPE, mediante a detecção de absorção de microondas. A figura 2 indica que a mistura de parafinas é muito menos paramagnética que o petróleo. Esta diferença provavelmente está associada à grande quantidade de compostos paramagnéticos presentes no petróleo em relação à mistura de parafinas, que contém predominantemente n-alcenos (96%) com pequena concentração de iso-alcenos e compostos naftênicos (4%).

O objetivo deste experimento foi mostrar que uma solução contendo uma mistura de parafinas, pouco paramagnética em relação ao petróleo, apresenta interação com o campo magnético aplicado, alterando suas propriedades físicas.

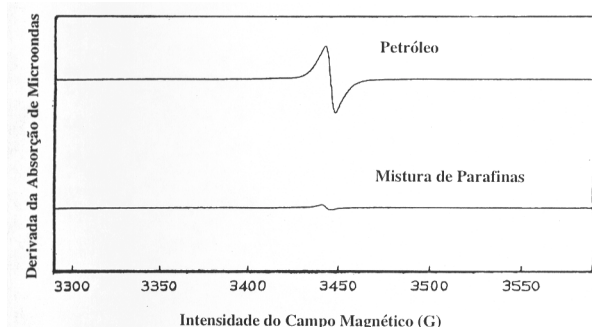


Figura 2. Resposta por RPE do petróleo do Recôncavo Baiano e da mistura de parafinas.

2. TIAC e Ponto de Fluidez

Os resultados da TIAC e de ponto de fluidez das amostras de petróleo e da mistura de parafinas, coletadas após diferentes tempos de permanência e intensidades de campos magnéticos e sob diferentes temperaturas não mostraram alterações.

É importante salientar que os resultados do ponto de fluidez

não permitiram uma conclusão definitiva em virtude da imprecisão do método (ASTM D97), que apresenta repetibilidade de +/- 3°C e reprodutibilidade de +/- 6°C. A literatura cita casos de redução do ponto de fluidez de até 9°C em petróleos com alto teor de parafinas (>15 %p/p)^{1,3,5,8}.

3. Comportamento reológico

As figuras 3, 4 e 5 apresentam o comportamento reológico típico dos petróleos e da mistura de parafinas submetidos ao tratamento magnético a uma dada taxa de cisalhamento. Esses resultados permitiram melhor avaliar o comportamento da viscosidade aparente em temperaturas abaixo e acima da TIAC. As taxas de cisalhamento empregadas nos petróleos são semelhantes àquelas observadas durante o processo de produção.

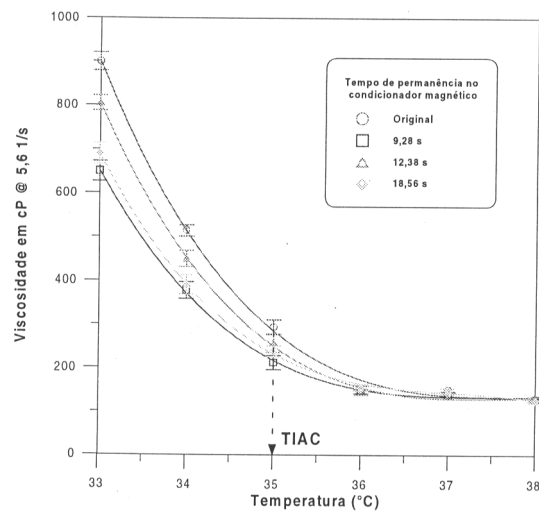


Figura 3. Reologia do petróleo do Recôncavo Baiano (condicionado a 30°C e 0,60 T) em função da temperatura e do tempo de permanência no campo magnético.

As figuras 3 e 4 mostram que em temperaturas acima da TIAC, não se observam alterações na viscosidade aparente quando comparadas as amostras originais e magnetizadas em diferentes tempos de permanência no campo magnético. Em temperaturas abaixo da TIAC, a viscosidade aparente diminui ligeiramente para o petróleo da Bacia de Campos e se reduz com maior intensidade no petróleo do Recôncavo Baiano. O efeito é notável no petróleo de maior concentração de parafina (Recôncavo Baiano). Este é o comportamento típico descrito na literatura em relação ao efeito do condicionamento magnético nas propriedades reológicas do petróleo¹⁻¹⁵. Cumpre-se destacar que não foi possível estabelecer uma correlação entre esta redução de viscosidade aparente com o tempo de exposição e a intensidade do campo magnético.

A figura 5 mostra que a viscosidade aparente da mistura de parafinas reduz-se em temperaturas acima e abaixo da TIAC. Assim como para o petróleo, não foi conclusiva a correlação da viscosidade aparente com o tempo de permanência e a intensidade do campo magnético.

A reologia da mistura de parafinas indicou que apesar da parafina ter caráter paramagnético, existe uma interação com o campo magnético mensurável, o que pode ser constatado quantitativamente pela reologia. Até a presente data, imaginava-se que somente substâncias polares presentes no petróleo, tais como asfaltenos, resinas, água e partículas inorgânicas, induzisse alterações significativas nas propriedades do petróleo, mediante condicionamento magnético. Porém, este trabalho mostra que uma mistura de parafinas, de caráter apolar,

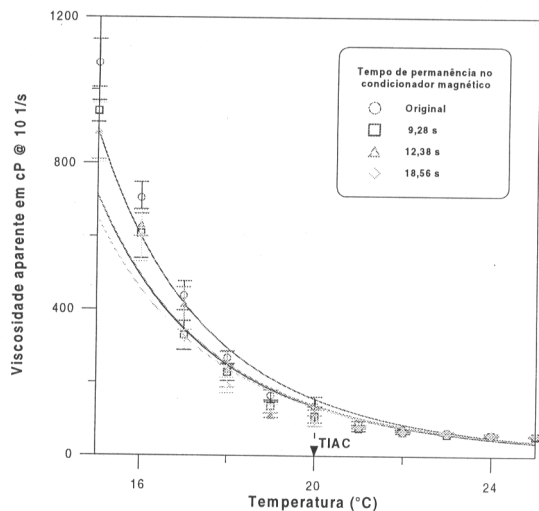


Figura 4. Reologia do petróleo da Bacia de Campos (condicionado a 40°C e 0,83 T) em função da temperatura e do tempo de permanência no campo magnético.

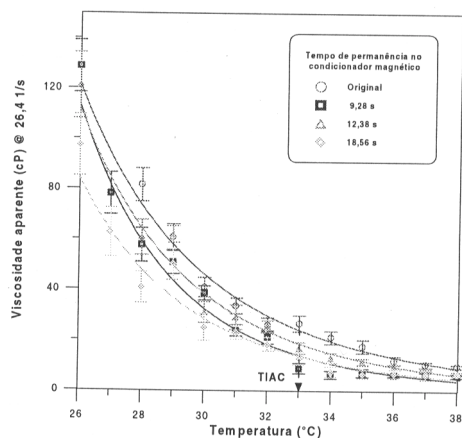


Figura 5. Reologia da mistura de parafinas (condicionada a 40°C e 0,60 T) em função da temperatura e do tempo de permanência no campo magnético.

apresenta alterações no comportamento reológico quando exposta ao campo magnético.

A avaliação da viscosidade aparente, em função do tempo e à temperatura constante (5°C acima das TIAC), mostrou que o processo de magnetização é reversível. As amostras de petróleo e a mistura de parafinas após magnetizadas a 0,23 T e 0,83 T, em temperaturas 5°C acima de suas TIAC, retornaram aos valores originais de viscosidade aparente cerca de 8 horas após magnetização. Yuxian³ observou o mesmo fenômeno com petróleo chinês.

A reologia do petróleo e da mistura de parafinas mostrou que à medida que se aumenta a temperatura do tratamento no condicionador magnético, 20°C acima da TIAC, a viscosidade aparente, avaliada em temperaturas 5°C acima das TIAC, não se altera em relação às amostras originais. Supõe-se que em temperaturas elevadas existam poucos aglomerados de parafinas dispersos e o efeito magnético pouco contribui para alterar a viscosidade aparente.

4. Morfologia dos depósitos formados

Segundo Petinelli²¹, a cristalização de parafinas pode ser dividida em três etapas. A primeira é a etapa de nucleação. Neste momento surgem os núcleos homogêneos de cristalização, a partir

dos quais irão crescer os cristais de parafina. A segunda etapa é a de crescimento, onde ocorre o transporte de massa da solução para os núcleos que foram formados na etapa de nucleação. A terceira etapa consiste na aglomeração de cristais em crescimento que dão origem aos cristais de dimensões maiores.

Deseja-se que o tratamento magnético altere o hábito de cristalização das parafinas ainda no estado de nucleação ou disperse aglomerados contendo diversas moléculas de parafinas minimizando, assim, o processo de deposição.

Segundo Chichakli²² os cristais de parafina podem assumir diversas formas cristalográficas (plaquetas ou lamelas, agulhas, etc.) que propiciam o empilhamento em camadas. As observações da mistura de parafinas no MEV mostraram ligeiras alterações na morfologia dos cristais. A amostra original apresentou cristalização homogênea em lâminas, enquanto a magnetizada apresentou alteração na forma, maior rugosidade e desorganização das lâminas dos cristais. As figuras 6 e 7 mostram eletromicrografias mostrando com clareza as alterações nos cristais de n-octacosano antes e após tratamento magnético. Nas três amostras de parafinas, os cristais produzidos, após o tratamento magnético, apresentaram-se quebradiços e desordenados, o que pode explicar a redução da viscosidade aparente na mistura de parafinas.

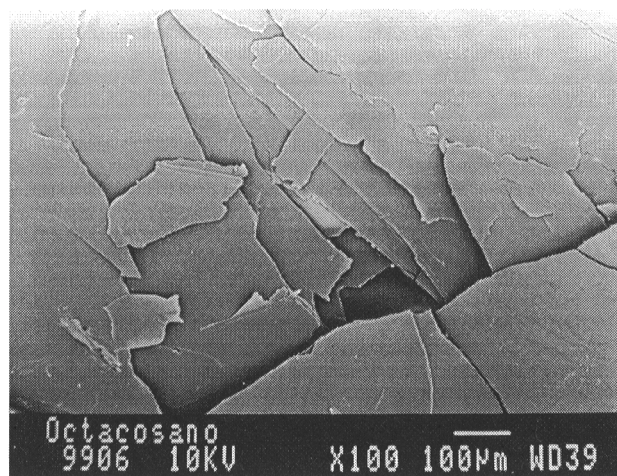


Figura 6. Eletromicrografia dos cristais de n-octacosano antes do tratamento magnético ampliado 100 vezes.

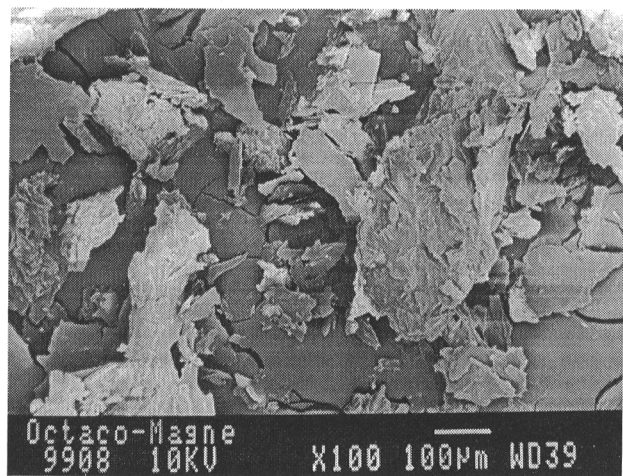


Figura 7. Eletromicrografia dos cristais de n-octacosano após tratamento magnético ampliado 100 vezes.

Esta observação sugere que o campo magnético atua no hábito de cristalização das parafinas de modo semelhante à inibição química onde um agente polimérico altera a sua forma de cristalização²³. Em ambos os processos, a TIAC não é alterada. Isto indica que o processo está relacionado com o crescimento e ordenação dos cristais.

Publicações anteriores^{1,3,5,7} atribuem este efeito à formação de um dipolo fraco nas parafinas, cuja força é suficiente para causar a repulsão entre moléculas. Tal repulsão acarreta em alterações nas propriedades reológicas e morfológicas das parafinas, conforme constatou-se neste trabalho.

CONCLUSÕES

- 1- O condicionador magnético de laboratório desenvolvido mostrou-se versátil e adequado ao estudo da influência do campo magnético sobre as propriedades do petróleo e suas frações parafínicas.
- 2- O campo magnético, com imãs de terras raras, aplicado em petróleo e mistura de parafinas altera sua viscosidade aparente, quando condicionadas em temperaturas pouco acima da TIAC, porém não altera os valores absolutos da TIAC e do ponto de fluidez.
- 3- O efeito da redução da viscosidade após magnetização, não é observado a temperaturas muito acima da TIAC.
- 4- A redução da viscosidade aparente no petróleo é notável quanto maior for o seu teor de parafinas.
- 5- Não foi possível estabelecer uma correlação entre a redução da viscosidade aparente, a intensidade do campo magnético e o tempo de permanência das amostras no campo magnético.
- 6- A parafina, embora pouco paramagnética em relação ao petróleo, sofre influência do campo magnético, que modifica o hábito de cristalização.
- 7- A observação dos cristais de parafinas pelo MEV mostrou alterações na sua morfologia, que explicam a redução da viscosidade aparente.
- 8- O efeito magnético é reversível após cerca de 8 horas da magnetização.
- 9- A instalação de ferramentas magnéticas em poços que apresentam deposição de parafinas é viável, principalmente em petróleos com teores elevados de parafinas. Porém, é necessário correlacionar a precipitação de parafinas com o tempo de exposição, a temperatura e a intensidade de campo magnético a fim de dimensionar uma ferramenta adequada para cada caso.

REFERÊNCIAS

1. Jiali, T.; *Oil Drilling & Petroleum Technology* **1988**, *10*, 103.
2. Escobar, M.; Sarmiento, G.; 3º Congresso Colombiano del Petroleo, 1988.

3. Yuxian, Z.; *Oil Gas Storage Transportation*, **1989**, *8*, 45.
4. Sheydoyev, T.; Zhao, F.; *Journal University Petrol of China* **1989**, *13*, 28
5. Chanchinn, L.; Liyin, Z.; Sinlow, K.; Baulian, C.; *Oil Gas Storage Transportation* **1990**, *9*, 47.
6. Yazbung, Y.; *Oil Gas Storage Transportation* **1990**, *9*, 8.
7. Pelaez, C.; Medina, Z. C.; Peña, A.; *ECOPETROL to inhibit wax in the petroleum production systems*; LAPEC, 1996.
8. Lixiu, L.; Limu, L.; *Oil Drilling Production Technology* **1992**, *14(73)*.
9. Thang, J.; Li, L.; *Oil Drilling Production Technology of China* **1986**, *8(5)*.
10. Mamedkulieva, M.M. et all; *Effects of Intensity of Magnetic Field on Deposition of Paraffin from Petroleum*; NTR Azerb Gos Nauchno-Issled Proektn Inst. Neft. Prom, Sti, 1983, v 27.
11. Shedayev, T.; Zhao, F.; *Journal University Petroleum of China* **1989**, *13(4)*.
12. Liang, C.; *Oil & Gas Storage Transp.* **1990**, *9(1)*.
13. Kurbanov, M. A.; Sultanov, B.I.; Mamedkulieva, M. M.; *Effect of the intensity of magnetic field on deposition of paraffin from petroleum*; Tr. Azerb.Gos. Nauchno-Issled Proektn. Inst. Neft - Russia, 1973.
14. Uribe, C. V. P.; Cala, A. P.; *Controle magnético de parafina no Campo de Cicuco*; Instituto Colombiano do Petróleo, 1992.
15. Vieira, L. C.; Camerini, C.; Miguel, J. M.; *Avaliação preliminar da influência de um campo magnético sobre as propriedades de petróleos*; PETROBRAS. CENPES Rio de Janeiro, 1996. (Relatório Interno PETROBRAS)
16. Raizer, A.; Sadowski, N.; Anais do XIV Congresso Ibero Latino-Americano de Métodos Computacionais em Engenharia, 1993.
17. AMERICAN NATIONAL STANDARD. *Standard test method for pour point of petroleum products. U.S.A.*; 1993. (ASTM D97).
18. Oliveira, R. C. G.; Carvalho, C. H. M.; Marques, L. C.; Terceiro Congresso Latino Americano de Hidrocarbonetos, 1994.
19. Santos, P. C.; Mohamed, R. S.; Dissertação (Mestrado); UNICAMP; Campinas, 1994.
20. Souza, J. J. F.; Vugman, N. V.; Dissertação (Mestrado); UFRJ, Instituto de Física, Rio de Janeiro, 1983.
21. Petinelli, J. C.; *Rev. Inst. Fr. Pet.* **1991**, *46*, 638.
22. Chichakli, M.; Jansen, F. W.; *Ind. Eng. Chem.* **1967**, *59*, 86.
23. Machado, A. L. C.; *Utilização de polímeros na inibição da deposição de parafinas*; PETROBRAS.CENPES; Rio de Janeiro, 1996. (Relatório Interno PETROBRAS)