



You are free: to copy, distribute and transmit the work; to adapt the work.
You must attribute the work in the manner specified by the author or licensor

CÁLCULO DO ÍNDICE DE SATURAÇÃO DE CARBONATOS METÁLICOS EM ÁGUAS NATURAIS DOCES E EM ÁGUAS DE ALTA SALINIDADE

Nascimento, L.¹; Jamshidi, L. C. L. A.²; Rodbari, R. J.³; Cavalcanti, F.B.⁴

RESUMO

Atualmente é de grande interesse o conhecimento do comportamento de metais pesados em sistemas aquáticos. Este trabalho mostra o desenvolvimento da obtenção de Índices de Saturação de íons metálicos, a maioria de grande toxicidade quando em teores elevados, complexados com o carbonato. Para essas determinações foram utilizadas constantes de dissociação do sistema carbônico de águas de baixa força iônica (águas naturais doces) determinadas com alto grau de confiabilidade. Foram também determinados os Índices de Saturação para esses mesmos íons metálicos em águas de alta salinidade.

Palavras-Chave: Metais Pesados; Índice de Saturação; Carbonatos Metálicos.

METALLIC CARBONATES SATURATION INDEX CALCULATION IN NATURAL WATERS AND HIGH SALINITY WATERS

ABSTRACT:

Nowadays it is of great concern the knowledge of heavy metals behavior in aquatic systems. This paper shows the determination of Saturation Indexes of metallic ions, in its majority of great toxicity on high concentrations, which complexes with carbonate ion. For these calculations it was utilized dissociation constants for the carbonate system of low ionic strength waters (natural waters) with a high accuracy determination. It were also determined the Saturation Indexes of the same metallic ions in high salinity waters.

Key-words: Heavy Metals; Saturation Indexes; Metallic Carbonates.

¹ Departamento de Física - DF/CCEN-UFPB. Cidade Universitária- Caixa Postal: 5008-CEP: 58059-900, João Pessoa-PB. e-mail: luciano.fisicaufpb@gmail.com

² Departamento de Química- DQ/CCT-UEPB Rua Juvêncio Arruda, s/n-Bodocongó – CEP: 58109-790, Campina Grande-PB.

³ Programa de Pós-Graduação em Ciências de Materiais-PPGCMTR, Centro de Ciências Exatas e da Natureza-CCEN/UFPE. Av. Moraes Rego, 1235 – Cidade Universitária, CEP: 50670-901, Recife – PE, Brasil

⁴ Departamento de Hidráulica e Engenharia Civil, CTRN/CCT-UFCG. Av. Aprígio Veloso, 882-Bloco CM-1º Andar - CEP: 58.109-970-Campina Grande-PB.

1. INTRODUÇÃO

No ambiente aquático é difícil avaliar a extensão dos efeitos danosos de metais pesados e de seus compostos (pares iônicos ou complexos) principalmente ao se considerar que alguns deles são essenciais para a vida quando em “traços”, mas são tóxicos quando em concentrações elevadas. O destino e a ecotoxicologia de metais pesados em ambiente aquático depende de vários aspectos físicos, químicos e biológicos. Ainda há de se considerar o fato de que um dos processos importantes para o controle da toxicidade do metal é a partição causada pela afinidade do metal e a preferência para o sólido ou para a fase aquosa. Quando essa competição favorece a fase aquosa, a probabilidade de que o íon metálico tenha seu potencial tóxico tende a aumentar nos corpos de água receptores.

A poluição por metais pesados em águas naturais se deve ao lançamento de efluentes de vários processos industriais, drenagem de minas ácidas entre outros. Não sendo biodegradáveis, os metais pesados tendem a se acumular em organismos vivos causando sérios danos à saúde dos consumidores. Devem também ser consideradas as águas de escoamento superficial que, ao lavar ruas e áreas agrícolas, carregam várias substâncias entre as quais metais pesados (Cádmio, Bário, Radia, entre outros). Essas águas, em

centros urbanos, são drenadas em galerias de águas pluviais que despejam seus efluentes em córregos, rios, lagos e, dessa forma, poluem os “corpos receptores”.

A circulação da água subterrânea bem como outras condições como diferenças nas “assemblages” de minerais sólidos causam variação química. No caso de metais pesados, pode ocorrer seu favorecimento em algumas fácies e em outras a sua precipitação.

A drenagem de minas ácidas somente nos Estados Unidos carrega poluentes tóxicos em cerca de 23.000 km de córregos. Ela se forma quando as atividades de mineração expõem minerais de sulfato no meio ambiente em águas oxigenadas e próximo à superfície de lagos e águas correntes. Já os carbonatos são oriundos da percolação de águas subterrâneas por rochas onde há predominância de *calcita*, $CaCO_3$ ou dolomita, uma associação de Cálcio e de Magnésio, do tipo $CaMg(CO_3)_2$ (HUNTER,2001). Em ambos os casos há transferência de metais como, Fe, Al, Mn entre outros. Em águas naturais, principalmente em águas subterrâneas, os metais pesados tendem a se complexar com carbonatos, hidróxidos, sulfatos entre outros

As normas e padrões caracterizam a água “potável” por meio de níveis máximos permitidos em sua composição mineral e estabelecem o critério de aceitação da qualidade da água através de suas propriedades organolépticas (CAVALCANTI, 1994). No caso de metais pesados na água, órgãos internacionais como a Organização Mundial de Saúde, OMS, e United States Public Health Service, USPHS e nacionais / regionais como Associação Brasileira de Normas Técnicas, ABNT, CONAMA, apresentam níveis recomendados e tolerados (ou excessivos) para metais pesados (CONAMA, 2008).

As águas naturais são governadas pelo sistema carbônico definido pela soma das espécies carbônicas e água; ou seja, $H_2CO_3 + CO_{2(aq)} + H_2O$ ou 0,3% de ácido carbônico H_2CO_3 associado a 99,7 % de dióxido de carbono molecularmente dissolvido, $CO_{2(aq)}$ e água. A representação $H_2CO_3^* + H_2O$ é bastante usada sendo $H_2CO_3^* = H_2CO_3 + CO_{2(aq)}$ (CAVALCANTI, 1981) Contudo, ao escoar pelo solo e/ou percolar no subsolo, a água dissolve certas rochas e, portanto, passa a incorporar em seu sistema químico, também sais minerais e/ou outras substâncias. Neste caso, o sistema pode ser definido por $H_2CO_3^* + H_2O + SD$ onde

SD representa o teor de sais dissolvidos na água.

No Nordeste brasileiro a salinização das águas é um processo rápido em épocas de estiagem como a que se está iniciando agora. Os açudes, poços e rios (os poucos que existem no semiárido apresentam caráter intermitente) têm seus níveis de concentração de sais mais elevados. A poluição de águas de alta salinidade com metais pesados é também hoje em dia uma realidade. Assim, observa-se a importância do conhecimento da qualidade dessas águas para evitar problemas conseqüentes.

Este trabalho mostra a determinação de índices de saturação de carbonatos metálicos em águas doces e em águas de alta salinidade utilizando constantes de dissociação do sistema carbonatado obtidas com elevada precisão; ou seja, por meio não termodinâmico.

1.1 Determinação da Força Iônica de Águas Doces e Salinas

No caso de águas de alta força iônica, pesquisas realizadas por LOEWENTHAL & MARAIS (1976) com sistemas de sais alcalino-terrosos (cloretos de cálcio e de magnésio) e uni-univalentes (cloretos de sódio e de potássio) mostraram as seguintes correlações entre a força iônica (relacionada à presença de sais dissolvidos) e o teor de cloreto da água, a saber:

(i) Para águas com predominância de sais uni-univalentes como cloreto de sódio, $NaCl$ ou cloreto de potássio, KCl , aplica-se a expressão:

$$I = c_s \cdot 10^{-5} = \frac{(c.Na + c.Cl)}{2 \cdot 10^{-5}} \quad (1)$$

onde, C_s = concentração salina ou teor do íon cloreto, $\frac{mg}{L}$.

(ii) Para águas com predominância de sais divalentes como, por exemplo, o cloreto alcalino-terroso de magnésio, $MgCl_2$ (bastante comum em águas naturais do semiárido nordestino), Estudos foram realizados por CAVALCANTI (1981), onde se obteve a seguinte expressão:

$$I = 3 \cdot c_s \cdot 10^{-5} = (c.Mg + 2 \cdot c.Cl) \cdot 10^{-5} \quad (2)$$

CAVALCANTI trabalhando com águas de alta salinidade, bastante mineralizadas e com pH acima de 8.0, relacionou o teor

de cloreto (mg/L) com a força iônica como se segue (CAVALCANTI, 1992):

$$I = 4 \cdot c_s \cdot 10^{-5} \quad (3)$$

Essa expressão permite a determinação da força iônica de águas de alta salinidade e de alta força iônica quando não se dispõe de dados das espécies iônicas mais abundantes em águas

naturais e quando o teor de Sólidos Totais Dissolvidos é bem acima de $1.10^3 \frac{mg}{L}$.

O pH é definido pela seguinte expressão em termos de atividade:

$$pH = -\log(H^+) = -\log fH^+ [H^+] = \log [H^+] \quad (4)$$

onde, fH^+ = coeficiente de atividade real do íon H^+ na escala molar e $[]$ indica concentração molar, moles. L^{-1} .

aproxima do coeficiente real de atividade de H^+ .

Para águas doces de baixa força iônica $fH^+ \ll 1$ e, portanto, esse coeficiente se

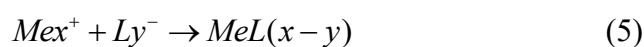
1.2 Formação de Complexos

Em todos os ambientes de solução, os íons metálicos estão sempre à procura

de parceiro. Quando esse ambiente é a água, os cátions metálicos se hidratam para formar complexos aquosos. As reações de troca que acontecem são denominadas de “coordenação”. Nessas, as moléculas de água coordenadas são trocadas por algumas moléculas ligantes preferenciais.

Os íons metálicos formam complexos ou pares iônicos com certo

número de íons orgânicos e inorgânicos e também com moléculas. O número de complexação de um metal tal que Me é definido como o número de ligações formadas do íon metálico aos átomos do doador de ligantes, L . A reação seguinte mostra essa complexação:



A equação de equilíbrio é dada por:

$$\frac{(Mex^+).(Ly^-)}{[MeL(x-y)]} = k_e \quad (6)$$

onde, k_e = constante de estabilidade considerando que o processo é de formação de complexo.

Em águas naturais, o íon hidroxila (OH^-) forma complexos na faixa de pH de 6,5 a 9,5 com cátions metálicos multivalentes. Outros íons das águas naturais como cloreto, Cl^- ; sulfato, SO_4^{2-} bicarbonato, HCO_3^- e carbonato, CO_3^{2-} se complexam em menor intensidade. O cálcio (Ca^{2+}) pode formar um complexo com bicarbonato de forma instável; ou seja, o bicarbonato de cálcio, $CaHCO_3$. A solução saturada de carbonato de cálcio, $CaCO_3$ ou *calcita* é importante na química de águas naturais no que se reporta à

saturação das águas (NANCOLLAS, 1998).

1.3 Produto de Solubilidade

O valor numérico do produto de solubilidade de um sal fornece o limite de solubilidade deste sal. Quando uma solução saturada está em equilíbrio com uma substância sólida em excesso, o produto iônico se iguala à constante k'_{ps} . Contudo, dois outros casos podem acontecer, como sejam:

(1) O produto iônico da solução é menor que k'_{ps} . Nesse caso, a solução é subsaturada e haverá dissolução com o tempo;

(2) quando esse produto é maior que a constante ou produto de solubilidade, a solução é momentaneamente

supersaturada e uma precipitação ocorrerá até que o produto iônico seja novamente igual a k''_{ps} . Dentre as formas de carbonatos inerentes às águas naturais, é o carbonato de cálcio o responsável pelo estabelecimento do grau de saturação das águas. O seu produto de solubilidade foi determinado para atividade unitária e na faixa de temperatura de 0°C até 80°C por LOEWENTHAL (1986). A expressão obtida por esses pesquisadores mostrou que o aumento da temperatura acarreta

diminuição no produto de solubilidade $k'_{ps}(\text{CaCO}_3)$. Já a influência da força iônica se manifesta nos coeficientes de atividade da equação do produto de solubilidade. À medida que o coeficiente de atividade divalente diminui, há um aumento na força iônica e, portanto, mais solúvel será a substância dissolvente. Em águas com íons divalentes como, por exemplo, um íon metálico tal que Me; o produto de solubilidade, k'_{ps} é definido como segue:

$$(Me^{2+}) \cdot (CO_3^{2-}) = [Me^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] = \frac{k_{ps}}{fMe^{2+} \cdot fCO_3^{2-}} = k'_{ps(MeCO_3)} \quad (7)$$

ou seja, o efeito de atividade iônica foi considerado unitário.

O conhecimento da relação produto de solubilidade e precipitação de substâncias sólidas é de grande importância para alguns processos de tratamento de água como, por exemplo, no caso da presença de metais pesados remoção de ferro e de manganês e de outros metais bem como a recuperação de substâncias por precipitação isolada ou associada a outro processo de tratamento físico-químico.

1.4 Índices de Saturação de Carbonatos Metálicos

A determinação dos Índices de Saturação de carbonatos metálicos foi feita para os seguintes doze íons metálicos: bário, cádmio, chumbo, cobalto, cobre, estrôncio, ferro, manganês, mercúrio, níquel, prata e zinco.

Para fins de exemplificação, é mostrado o desenvolvimento das equações para a *siderita* ou carbonato de ferro, FeCO_3 e para o carbonato de mercúrio, Hg_2CO_3 . Os demais carbonatos foram calculados segundo o modelo desses dois compostos usando as mesmas constantes de equilíbrio determinadas por Cavalcanti *et al.*, (2010).

A siderita ou $FeCO_3$ tem reação de dissociação dada por $FeCO_{3(s)} \leftrightarrow Fe^{2+} + CO_3^{2-}$ sendo seu

produto de solubilidade dado por $pk'_{ps} = 10,7$. O Índice de saturação da siderita é definido como segue:

$$IsS = 0,3 - p[Fe^{2+}] - p[HCO_3^-] + pH \tag{8}$$

A equação acima não leva em consideração a força iônica da água; ou seja, ela é aplicada para águas doces e águas de alta salinidade sem considerar a atividade das espécies iônicas.

As determinações da segunda constante de dissociação de águas doces e águas salinas por meio da aplicação de uma titulação denominada Segunda Função Aparente de Gran. Essa função foi aperfeiçoada por LOEWENTHAL et al (1976) e utilizada em pesquisas sobre águas de alta salinidade. A equação final para águas doces e para as salinas é deduzida a partir da dissociação do bicarbonato em íon

hidrogênio e íon carbonato. Os resultados obtidos para essas constantes em águas doces e salinas são, respectivamente dadas por $k'_{2(ad)} = 4,074 \cdot 10^{-11}$ e $pk'_2 = -\log k'_2 = 10,39$; $k''_{2(as)} = 4,365 \cdot 10^{-10}$ com $pk''_2 = 9,36$ onde “p” indica o negativo do logaritmo decimal; ad se refere à água doce e “as” indica água salina. Portanto, a partir da equação de dissociação do íon bicarbonato $HCO_3^- \leftrightarrow H^+ + CO_3^{2-}$, a segunda constante de dissociação do sistema carbonatado é dada por:

$$k'_2 = \frac{(H^+) \cdot [CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = \frac{k_2 \cdot fHCO_3^-}{fHCO_3^{2-}} \tag{9}$$

Aplicando logaritmo decimal, aplicando a definição de pH da equação (4) e

resolvendo para o íon carbonato vem que (GRAHAM, 1993):

$$\log [CO_3^{2-}] = \log k'_2 - \log [H^+] + \log [HCO_3^-] \tag{10}$$

$$\log [CO_3^{2-}] = -pk'_2 + pH - p[HCO_3^-] \tag{11}$$

No caso particular da *siderita* a aplicação dessas constantes e do valor do logaritmo decimal do íon carbonato leva às seguintes expressões:

$$IS_{(ad)} = 0,31 + pH - p(HCO_3^-) - p(Fe^{2+}) \quad (12)$$

(i) Para águas naturais de alta força iônica ou águas salinas

$$IS_{(as)} = 1,04 + pH - p(HCO_3^-) - p(Fe^{2+}) \quad (13)$$

onde, () indica concentração ativa .

De um modo geral, as equações para a obtenção do Índice de Saturação de um carbonato metálicas tal que $MeCO_3$ (Me indica íon metálico divalente) cuja equação de dissociação é $MeCO_3 \leftrightarrow H^+ + CO_3^{2-}$ para atividade unitária são obtidas como segue (STUMM & MORGAN,1980):

$$IS_{(ad)}MeCO_3 = \log [MeCO_3] = - p[Me^{2+}] - p[HCO_3^-] + pH + X_{(ad)} \quad (14)$$

onde,

$$X_{(ad)} = -10,39 + pk'_{psMeCO_3} \quad (15)$$

(2) Para águas de alta força iônica e alta salinidade:

$$IS_{(as)}MeCO_3 = \log [MeCO_3] = - p[Me^{2+}] - p[HCO_3^-] + pH + X_{(as)} \quad (16)$$

onde,

$$X_{(as)} = - 9,36 + pk'_{psMeCO_3} \quad (17)$$

Para o caso de carbonatos metálicos do tipo Me_2CO_3 , as equações desenvolvidas foram como segue [13]:

$$IS_{(ad)}Me_2CO_3 = - 2p[Me^{2+}] - p[HCO_3^-] + pH + X_{(ad)} \quad (18)$$

$$IS_{(as)}Me_2CO_3 = - 2p[Me^{2+}] - p[HCO_3^-] + pH + X_{(as)} \quad (19)$$

Para águas naturais de baixa força iônica ($I < 25.10^{-3}$) ou águas doces:

Aplicando logaritmo decimal na equação (7), substituindo o valor da concentração molar de carbonato pela equação (11) e resolvendo para o composto metálico $MeCO_3$ vem que:

(1) Para águas com baixa força iônica ($I < 1.10^{-1}$); ou seja, águas doces:

onde, os valores de $X_{(ad)}$ e $X_{(as)}$ são obtidos, respectivamente pelas equações (15) e (17). A interpretação para ambientes aquáticos é simples: Quando $IS = 0$ a solução está em equilíbrio com a fase sólida. Para $IS > 0$, a solução está supersaturada e para $IS < 0$ a solução está subsaturada. Alguns metais carbonatados apresentam valores baixos do produto de solubilidade como o de Estrôncio, Bário, Ferro (*siderita*), Zinco e Cromo (GUIMARÃES, 1983).

2. METODOLOGIA

Para o desenvolvimento desta pesquisa, foram monitorados os parâmetros apresentados como: pH, alcalinidade total, dureza total, sólidos totais dissolvidos, cor verdadeira, cor aparente, carbonatos, nitrogênio total, ferro, manganês, turbidez para águas de alta salinidade foram estimados a partir das equações já apresentadas. Os princípios teóricos e as metodologias adotadas para cada parâmetro nesta pesquisa foram adotados

conforme já expostos na secção anterior de Introdução.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela 1 mostra os resultados obtidos para os carbonatos de onze íons metálicos; a saber: bário, chumbo, cobalto, cobre, estrôncio, ferro, manganês, mercúrio, níquel, prata e zinco. A coluna 2 dessa tabela mostra os produtos de solubilidades obtidos na literatura e que foram utilizados para os cálculos. Os valores de $X_{(ad)}$ e de $X_{(as)}$ para, respectivamente, águas doces e águas de alta salinidade foram estimados a partir das equações (15) e (17) para metais tipo Me. Para metais tipo Me_2 foram utilizadas as equações (18) e (19), respectivamente, para águas doces e águas de alta salinidade. Todos os resultados foram obtidos à temperatura de 25°C e são válidos para esta temperatura.

Tabela 1. Resultados dos parâmetros $X_{(ad)}$ e $X_{(as)}$ para o cálculo de Índices de Saturação de Carbonatos Metálicos obtidos com os produtos de solubilidade da literatura e as constantes de dissociação de bicarbonato para águas doces e salinas segundo CAVALCANTI & SOUSA (1995).

Metal / Composto Metálico	Produto de Solubilidade Usado	Valor de $X_{(ad)}$	Valor de $X_{(as)}$
Bário / $BaCO_3$	$1,03 \cdot 10^{-8}$	-2,39	-1,36
Chumbo/ $PbCO_3$	$7,4 \cdot 10^{-14}$	2,71	3,74
Cobalto/ $CoCO_3$	$1,4 \cdot 10^{-13}$	2,41	3,49
Cobre/ $CuCO_3$	$1,4 \cdot 10^{-10}$	-0,54	0,49
Estrôncio/ $SrCO_3$	$4,59 \cdot 10^{-9}$	-2,09	-1,06
Ferro/ $FeCO_3$	$3,2 \cdot 10^{-11}$	0,11	1,14
Mangans/ $MnCO_3$	$1,8 \cdot 10^{-11}$	0,31	1,34
Mercúrio/ Hg_2CO_3	$9,52 \cdot 10^{-15}$	3,61	4,64
Níquel/ $NiCO_3$	$6,6 \cdot 10^{-9}$	-2,19	-1,16
Prata/ Ag_2CO_3	$8,41 \times 10^{-12}$	0,61	1,64
Zinco/ $ZnCO_3$	$1,4 \times 10^{-11}$	0,46	1,49

4. CONCLUSÕES

Em águas salinas e de alta força iônica, observa-se a formação de pares iônicos; ou seja, a complexação entre íons de cargas opostas em solução.

Tal processo afeta as atividades dos íons em solução e também suas concentrações e, dessa forma, modifica a força iônica e os produtos de solubilidade.

Portanto, os resultados do parâmetro $X_{(as)}$ em todos os cálculos de Índices de Saturação com carbonatos metálicos foram maiores que o parâmetro $X_{(ad)}$ para águas doces .

Quando a água tem muitos ligantes há um aumento na transferência de metais do ordenamento, do solo e do material suspenso. Há também um aumento da solubilidade embora esse aumento não

implique em maior toxidez da água (os complexos são menos tóxicos do que os íons metálicos).

Com os resultados dessa Tabela será possível analisar o comportamento dos carbonatos metálicos em sistemas aquáticos como, por exemplo, com relação ao Cobalto: Em águas doces e salinas, considerando o teor máximo permissível de cobalto, *pH* na faixa de águas naturais e Alcalinidade na faixa normal (150 mg/L CaCO_3), ocorrerá a supersaturação com carbonato de cobalto sendo que na água salina o teor será maior. Para $\text{pH} = 9,0$, um teor de $0,04 \text{ mg/L}$ é suficiente para a saturação e para $\text{pH} = 6,5$, o teor é menor (em traço ou $0,14 \cdot 10^{-3} \text{ mg/L}$). A Alcalinidade é de 150 mg/L CaCO_3 e força iônica de 0,025; ou seja, o teor de Sólidos Totais Dissolvidos é $\text{STD} = 1 \cdot 10^3 \text{ mg/L}$.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pelo apoio financeiro deste trabalho.

5. REFERÊNCIAS

- CAVALCANTI, B.F.; AGOSTINHO, L.C.L.; NASCIMENTO, L., Determination of Alkalinity and dissociation constants of high salinity waters: use of F5BC titration function. **Eclética. Química**.35:2. pp.1-10, 2010.
- CAVALCANTI, B. A Determinação da Alcalinidade em Águas de Alta Salinidade, In: XI Cong. Bras. Eng. Sanit. e Ambiental, **Anais**, Fortaleza, CE, 1981.
- CAVALCANTI, B. F. Residual Liquid Junction Potentials in Binary Chloride Systems, M.Sc. **Thesis**, University of Cape Town, South Africa, 1981.
- CAVALCANTI, B.F, SOUSA, F., Constantes Químicas de Dissociação de Águas Naturais. *Relatório Final CNPq*, Universidade Estadual da Paraíba. 1995.
- CAVALCANTI, B.F. Influence of Temperature and Ionic Strength on the First Dissociation Constant of the Carbonic System in Natural Waters, I SIBESA, In: **Anais ABES/ANDIS**, Vol.2, p.256 – 272, Tomo I-RJ, 1992.
- CAVALCANTI, B.F. Padrão QUALI para Interpretação da Qualidade de

- Águas Naturais para Uso Municipal e de Irrigação. **Revista Roteiro**. Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, PB, v.1, p.48 – 61, 1994.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE-CONAMA-CONAMA. Resolução CONAMA Nº398, DE 11 DE JUNHO DE 2008.
- GRAHAM, G.; Water Management Offshore Conference.” **The Detection and Assay of Oilfield Scale Inhibitors in Laboratory and Field Brines**. Dyce, Aberdeen, Escócia, Reino Unido, Outubro de 1993.
- GUIMARÃES, P. Determinação da Primeira Constante Aparente de Dissociação de Águas de Alta Força Iônica à 25°C. **Tese de Mestrado**. Universidade Federal da Paraíba. Campina Grande, PB, 1983.
- HUNTER, M. **Alkalinity and phosphonate studies for scale prediction and prevention**, Rice University, Houston, 2001.
- LOEWENTHAL, R.E. Softening and Stabilization of Municipal Waters, Water Com. Report., Pretoria, South Africa, 1986.
- LOEWENTHAL, R.E.; MARAIS, G.v.R., Carbonate Chemistry of Aquatic Systems: Theory and Application, **Ann Arbor Science**, Michigan, USA, 1976.
- NANCOLLAS, G. H. The Crystallisation of Calcium Carbonate II: Calcite Growth Mechanism. **J. of Colloid and Interface Science**. 37, p.824,1998.
- STUMM, W.;MORGAN J.. **Aquatic Chemistry**, Wiley Interscience, N.Y., USA, 1980.