

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

LEVY BERTOLETTI

**INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS TERMODINÂMICOS NOS MAPAS DE
SOLUBILIDADE DOS SULFATOS DE BÁRIO E ESTRÔNCIO**

CURITIBA

2021

LEVY BERTOLETTI

**INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS TERMODINÂMICOS NOS MAPAS DE
SOLUBILIDADE DOS SULFATOS DE BÁRIO E ESTRÔNCIO**

**INFLUENCE OF THE THERMODYNAMIC PARAMETERS ON THE SOLUBILITY
MAPS OF BARIUM AND STRONTIUM SULPHATES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica. Área de Concentração: Engenharia Térmica.

Orientador: Professor Doutor Silvio Luiz de Mello Junqueira

Coorientador: Professor Doutor Luciano Fernando dos Santos Rossi

CURITIBA

2021



Esta licença permite que outros façam download dos trabalhos e os compartilhem desde que atribuam crédito aos autores, mas sem que possam alterá-los de nenhuma forma ou utilizá-los para fins comerciais. O link sobre a imagem dá acesso a todos os termos da licença.

TERMO DE APROVAÇÃO



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Curitiba



LEVY BERTOLETTI

INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS TERMODINÂMICOS NOS MAPAS DE SOLUBILIDADE DOS SULFATOS DE BÁRIO E ESTRÔNCIO.

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Engenharia da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).
Área de concentração: Engenharia Térmica.

Data de aprovação: 30 de Novembro de 2021

Prof Silvio Luiz De Mello Junqueira, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof Diogo Elias Da Vinha Andrade, Doutorado - Universidade Federal do Rio Grande do Sul (Ufrgs)

Prof Moises Alves Marcelino Neto, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 30/11/2021.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Roberto Aristides Bertoletti e Clarice da Silva Bertoletti, por sempre me incentivarem e sempre terem investido na minha educação. À minha tia e madrinha de batismo, Laurinda da Silva Neves, por sempre ter sido carinhosa e atenciosa comigo.

A Deus por me guiar e me dar forças para completar mais esta importante etapa da minha vida. Foi da vontade de Deus que meu pai e minha tia se juntassem a Ele durante a execução deste trabalho, e tenho certeza que eles sempre olharão por mim.

À minha companheira de longuíssima data, Mariana Carrião, por me inspirar e me auxiliar em todos os momentos. Sua presença diária faz muita diferença e me inspira a ser uma pessoa melhor.

Ao meu querido amigo Juan Marçula e aos meus primos Adriano da Silva e Jessica Fernandes por me darem suporte e estarem sempre alegremente presentes.

Aos meus amigos Lucas Rech, Rodrigo Teixeira, Edgar Pereira, Vanessa Wrezinski, Maria Eduarda Cipriani e Állan Cambusano por acreditarem em mim e me ajudarem a superar os difíceis obstáculos da vida.

Ao professor Doutor Silvio Junqueira, ao professor Doutor Luciano Rossi, ao doutorando Vinicius Poletto e ao doutorando Fernando de Lai por todo o suporte e confiança cedidos a mim durante este período. Todos muito profissionais, amistosos, pacientes, resilientes, e presentes no desenvolvimento do trabalho. Auxiliaram o meu e tantos outros projetos ao mesmo tempo, de maneira excelente, durante uma pandemia.

À mestra Marina Mazuroski e ao engenheiro Jefferson Andrade, que conheci no laboratório de meios porosos (LAMP) do Centro de Pesquisa em Reologia e Fluidos Não Newtonianos (CERNN) e se tornaram meus amigos próximos. Ajudaram-me em todo o processo de continuar no mestrado mesmo com as perdas pessoais, com a Covid-19, com as dificuldades de encontrar dados na literatura e de entender como usar os modelos termodinâmicos.

Ao professor Doutor Moisés Neto, ao professor Doutor Paulo Dias e ao professor Doutor Cesar Negrão por terem me passado tantos conhecimentos valiosos em suas aulas. Ao professor Doutor Diogo Andrade por participar da minha banca e me aconselhar em como tornar meu trabalho acadêmico cada vez melhor.

A todos os membros do CERNN e do Núcleo de Escoamento Multifásico (NUEM), o famoso bloco Vermelho, ou bloco N, do qual eu faço parte desde 23 de fevereiro de 2016. Fui aluno de iniciação científica até 2019 no NUEM e de 2019 até o atual momento sou aluno de mestrado no CERNN. Fazer parte do bloco vermelho para mim sempre foi como fazer parte de uma seleção de altíssimo nível. Eu me sinto enaltecido de estar no mesmo grupo que vocês, que eu sempre considerei e continuarei considerando os melhores, os mais capazes.

À doutora Celina Kakitani e à doutoranda Daniela Marques por me supervisionarem durante meu período como aluno de iniciação científica (IC). À mestra Amanda Zorzi por confiar no meu trabalho, por também me supervisionar, e por me recomendar ao CERNN para realizar este mestrado. Ao técnico Reinaldo Justiniano pelos descontraídos momentos e também por me ajudar enquanto eu estava no período de IC. Todos estes me auxiliaram a ter um ótimo início na vida acadêmica, que fez com que eu desejasse continuar e realizar esta nova etapa.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais (PPGEM) pela disponibilização do espaço e auxílio dos profissionais de qualidade nos mais diversos méritos relacionados a realização deste projeto.

Ao Centro de Pesquisas, Desenvolvimento e Inovação Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES - PETROBRAS), à Agência Nacional do Petróleo (ANP), ao Programa de Recursos Humanos do Setor de Petróleo e Gás PRH-ANP (PRH10-UTFPR), e à Fundação de Apoio à Educação, Pesquisa e Desenvolvimento Científico e Tecnológico da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (FUNTEF-PR) pelo financiamento deste trabalho, conforme especificado pelo convênio entre Petrobras/UTFPR/FUNTEF de número 5850.0106054.179.

RESUMO

BERTOLETTI, LEVY. **INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS TERMODINÂMICOS NOS MAPAS DE SOLUBILIDADE DOS SULFATOS DE BÁRIO E ESTRÔNCIO**. 159f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica e de Materiais) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2021.

Manter o reservatório de petróleo em alta pressão para maximizar a produção e evitar a formação de incrustações é um desafio para as indústrias de petróleo. Geralmente a água injetada nos reservatórios é a água do mar, rica em sulfato. No reservatório, retida nos interstícios de rochas sedimentares, tem-se a água de formação que apresenta concentrações consideráveis de metais alcalino-terrosos, como bário e estrôncio. Quando esses dois tipos de águas se misturam, pode ocorrer formação e precipitação de compostos inorgânicos devido à incompatibilidade química. Além disso, variações de temperatura e pressão também podem acarretar em formação de precipitados. Após a precipitação, as partículas tem potencial de crescer em tamanho e aderir a alguma superfície em um processo denominado formação de incrustações. Paralisações na linha de produção de petróleo causadas por incrustações podem resultar em perdas na ordem de milhões de dólares. No presente trabalho, uma metodologia que já foi usada com sucesso para gerar mapas de solubilidade para o carbonato de cálcio é aplicada aos sulfatos de bário e de estrôncio. O modelo proposto apresenta os mapas de tais compostos usando equações termodinâmicas que relacionam pressão, temperatura e concentração. Estes mapas foram comparados com um *software* industrial muito utilizado, chamado Multiscale. O presente trabalho e tal recurso computacional utilizam as mesmas equações que relacionam a influência da temperatura e da pressão na solubilidade. A faixa de temperatura e pressão utilizada tanto na metodologia como no recurso computacional foi de 0 a 100°C e de 1 a 100 bar. Para o sulfato de bário, a diferença dos resultados varia entre 0,01% e 11,17%. Para o sulfato de estrôncio a discrepância de valores situa-se entre 0,03% e 10,67%.

PALAVRAS-CHAVE: Precipitação; Incrustação Inorgânica; Termodinâmica; Sulfatos.

ABSTRACT

BERTOLETTI, Levy. **INFLUENCE OF THE THERMODYNAMIC PARAMETERS ON THE SOLUBILITY MAPS OF BARIUM AND STRONTIUM SULPHATES**. 159 sheets. Dissertation (Master's Degree in Mechanical Engineering and Materials) – Federal University of Technology - Paraná. Curitiba, 2021.

Keeping the oil reservoir under high pressure to maximize production and prevent scale formation is a challenge for the oil industries. Generally, the water injected into the reservoirs is sea water, rich in sulphate. In the reservoir, retained in the interstices of sedimentary rocks, there is the formation water that presents considerable concentrations of alkaline earth metals, such as barium and strontium. When these two types of water mix, inorganic compounds can be formed and precipitated due to chemical incompatibility. Furthermore, variations in temperature and pressure can also lead to the formation of precipitates. After precipitation, the particles have the potential to grow in size and adhere to some surface in a process called scale formation. Oil production line stoppages caused by scale formation can result in losses in the order of millions of dollars. In the present work, a methodology that has already been used successfully to generate solubility maps for calcium carbonate is applied to barium and strontium sulphates. The proposed model presents the solubility maps of such compounds using thermodynamic equations that relate pressure, temperature and concentration. These maps were compared with a widely used industrial *software* called Multiscale. The present work and the computational resource use the same equations that relate the influence of temperature and pressure on solubility. The temperature and pressure range used both in the methodology and in the computational program was from 0 to 100°C and from 1 to 100 bar. For barium sulphate, the difference between results varies from 0.01% to 11.17%. For strontium sulphate, the discrepancy of values is between 0.03% and 10.67%.

KEYWORDS: Precipitation; Inorganic scale; Thermodynamics; Sulphates.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Mistura entre a água de injeção e da formação, originando a formação de precipitação de sulfato de bário, BaSO_4 , destacado na zona de mistura.	18
Figura 2 - Incrustação de sais inorgânicos em tubulações. À esquerda, incrustação causada por sulfato de bário (Bellarby, 2009). À direita, incrustação causada por sulfato de bário e por estrôncio concomitantemente.	21
Figura 3 - Estágios para a formação de incrustação de sal inorgânico.	21
Figura 4 - Modelo esquemático de nucleação homogênea.	25
Figura 5 - Modelo esquemático de nucleação heterogênea.	26
Figura 6 - Célula unitária da barita.	27
Figura 7 - Esquema dos processos envolvidos no crescimento de cristal.	28
Figura 8 - Energia livre de Gibbs total de um sistema em relação ao progresso de uma reação a temperatura e pressão constantes.	32
Figura 9 - Fluxograma que representa a metodologia para o cálculo da massa de sulfato de bário precipitada.	56
Figura 10 - Sequência para o cálculo das concentrações iniciais e dos coeficientes de solubilidade dos íons bário e sulfato.	58
Figura 11 - Curva de saturação entre o logaritmo da constante de equilíbrio K_{eq} e a temperatura [°C] para o sulfato de bário.	60
Figura 12 - Curva de saturação entre o logaritmo da constante de equilíbrio K_{eq} e a temperatura [°C] para o sulfato de estrôncio.	62
Figura 13 - Efeito da pressão no logaritmo da constante de equilíbrio do sulfato de bário em várias temperaturas através da aplicação da metodologia.	63
Figura 14 - Efeito da pressão no logaritmo da constante de equilíbrio do sulfato de estrôncio em várias temperaturas através da aplicação da metodologia.	64
Figura 15 - Dados oriundos do Multiscale sobre o efeito da pressão no logaritmo da constante de equilíbrio do sulfato de bário em várias temperaturas.	66
Figura 16 - Dados oriundos do Multiscale sobre o efeito da pressão no logaritmo da constante de equilíbrio do sulfato de estrôncio em várias temperaturas.	66
Figura 17 - Resultados advindos do modelo de Blount (1977) sobre o efeito da pressão no logaritmo da constante de equilíbrio do sulfato de bário em várias temperaturas.	67

Figura 18 - Representação do efeito combinado da temperatura e da pressão no logaritmo da constante de equilíbrio do sulfato de bário através da aplicação da metodologia.....	68
Figura 19 - Representação do efeito combinado da temperatura e da pressão no logaritmo da constante de equilíbrio do sulfato de bário utilizando-se os resultados do Multiscale.	69
Figura 20 - Representação do efeito combinado da temperatura e da pressão no logaritmo da constante de equilíbrio do sulfato de bário advindos do emprego do modelo de Blount (1977).	69
Figura 21 - Representação do efeito combinado da temperatura e da pressão no logaritmo da constante de equilíbrio do sulfato de estrôncio pela aplicação da metodologia.....	71
Figura 22 - Representação do efeito combinado da temperatura e da pressão no logaritmo da constante de equilíbrio do sulfato de estrôncio utilizando-se os resultados do Multiscale.	71
Figura 23 - Representação do efeito combinado da temperatura e da pressão no logaritmo da constante de solubilidade do sulfato de bário através da aplicação da metodologia. (Autor).....	73
Figura 24 - Representação do efeito combinado da temperatura e pressão no logaritmo da constante de solubilidade do sulfato de estrôncio através da aplicação da metodologia.....	74
Figura 25 - Representação do efeito combinado da temperatura e da pressão no logaritmo da constante de solubilidade do sulfato de bário gerado pelo Multiscale. .	75
Figura 26 - Representação do efeito combinado da temperatura e da pressão no logaritmo da constante de solubilidade do sulfato de estrôncio gerado pelo Multiscale.	76
Figura 27 - Representação do efeito combinado da temperatura e pressão no logaritmo da constante de solubilidade do sulfato de bário gerado pelo Multiscale e pela metodologia. (Autor)	76
Figura 28 - Representação do efeito combinado da temperatura e da pressão no logaritmo da constante de solubilidade do sulfato de estrôncio gerado pelo Multiscale e pela metodologia.	77
Figura 29 - Mapa de solubilidade do sulfato de estrôncio a partir da junção do modelo de Monnin (1999) com o modelo de Aggarwal et al. (1990).....	78

Figura 30 - Representação do efeito combinado da temperatura e da pressão no logaritmo da constante de solubilidade do sulfato de estrôncio gerado pela equação de Monnin (1999) e pela metodologia.79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação das soluções no que diz respeito a solubilidade.	19
Tabela 2 - Propriedades termodinâmicas do Ba^{2+} , SO_4^{2-} , $BaSO_4$ e da reação de dissolução do sal: [D] Dean (1999); [Pwe] Parker et al. (1971); [W] Wagman et al. (1965); [Rhf] Robie et al., (1979)	38
Tabela 3 - Propriedades termodinâmicas do Sr^{2+} , SO_4^{2-} , $SrSO_4$ e da reação de dissolução do sal. [D] Dean (1999); [Pwe] Parker et al., (1971); [W] Wagman et al., (1965); [Rhf] Robie et al., (1979)	38
Tabela 4 - Modelos termodinâmicos para avaliar o efeito da variação da temperatura na constante de solubilidade K_{eq}	39
Tabela 5 - Constantes empíricas da Equação (16).	39
Tabela 6 - Modelos termodinâmicos para avaliar o efeito da variação da pressão na constante de solubilidade K_{sp}	41
Tabela 7 - Parâmetros envolvidos no efeito da pressão sobre a constante de equilíbrio, aplicados à Equação (19).....	42
Tabela 8 - Parâmetros específicos dos íons bário, estrôncio e sulfato aplicados a equação de Guggenheim (1935).....	45
Tabela 9 - Revisão de equações que serão utilizadas na seção Metodologia.	51
Tabela 10 - Valores calculados para $\Delta V_{r,ref} SrSO_4$	53
Tabela 11 - Influência da pressão para os sulfatos de bário e estrôncio.....	65

LISTA DE ACRÔNIMOS

pH	<i>Potencial Hidrogeniônico</i>
IAP	<i>Ion Activity Product – Produto de atividade iônica</i>
TDS	<i>Total Dissolved Solids – Total de Sólidos Dissolvidos</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

$\{C_i\}$	Atividade	Mol/L
C_p	Capacidade Calorífica a Pressão Constante	J/mol.K
$\Delta C_{p_r}^\circ$	Capacidade Calorífica a Pressão Constante de uma Reação	J/mol.K
e	Carga Eletrônica absoluta	Seu
$[C_i]$	Concentração molar	Mol/L
k_B	Constante de Boltzmann	erg/K
K_{eq}	Constante de Equilíbrio	-
$K_{eq(T)}$	Constante de equilíbrio em função da temperatura	-
$K_{eq, ref}$	Constante de Equilíbrio num estado de referência	-
K_{sp}	Constante de solubilidade	-
R	Constante Universal dos Gases	J/mol.K
G	Energia Livre de Gibbs	J/mol
ΔG_r°	Energia Livre de Gibbs padrão da reação	J/mol
H	Entalpia	J/mol
ΔH_f°	Entalpia padrão de formação	J/mol
ΔH_r°	Entalpia padrão da reação	J/mol
S	Entropia	J/mol.K
ΔS_f°	Entropia padrão de formação	J/mol.K
ΔS_r°	Entropia padrão da reação	J/mol.K
A_i	Formula química	-
I	Força Iônica	mol/L
k_w	Inverso da compressibilidade isotérmica da água	Bar.mol/cm ³
k_w	Módulo volumétrico secante da água	

N_A	Número de Avogrado	Mol ⁻¹
P	Pressão	Pa
P_{atm}	Pressão atmosférica	atm
P_{ref}	Pressão num estado de referência	Pa
T_C	Temperatura na escala Celsius	°C
T_K	Temperatura na escala Kelvin	K
$T_{K, ref}$	Temperatura num estado de referência na escala Kelvin	K
z_i	Valência	-
V	Volume Molar	L/mol
ΔV_r^o	Variação do volume molar padrão de uma reação	L/mol
$\Delta V_{r,ref}^0$	Variação do volume molar padrão de uma reação no estado de referência	L/mol

LETRAS GREGAS

γ	Coeficiente de Atividade	-
ν	Coeficiente Estequiométrico	-
$\kappa_{H_2O,ref}^T$	Compressibilidade isotérmica da água	cm ³ /bar.mol
$\Delta \kappa_r^o$	Compressibilidade molar padrão da reação no Estado Padrão	cm ³ /bar.mol
ε	Constante dielétrica de uma solução	g/cm ³
ρ_{H_2O}	Massa específica da água numa dada pressão	Kg/m ³
$\rho_{H_2O,ref}$	Massa específica na pressão de referência	Kg/m ³
Δ	Variação	-

SUBSCRITOS

$_{eq}$	Equilíbrio
$_C$	Escala de Temperatura Celsius
$_K$	Escala de Temperatura Kelvin
$_{aq}$	Espécie aquosa
$_i$	Espécie Química
$_s$	Espécie sólida

<i>ref</i>	Estado de referência
<i>f</i>	Formação de uma substância
<i>r</i>	Reação
<i>sat</i>	Saturação

SOBRESCRITOS

- Estado Padrão de uma espécie

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	Fechamento do capítulo.....	23
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
2.1	Nucleação homogênea, heterogênea e crescimento de grãos	24
2.2	Entalpia	29
2.3	Entropia.....	30
2.4	Energia livre de Gibbs	30
2.5	Constante de equilíbrio	32
2.6	Equilíbrio químico.....	34
2.7	Influência da temperatura na constante de equilíbrio	35
2.8	Influência da pressão na constante de equilíbrio.....	40
2.9	Coeficiente de atividade	43
2.10	Constante de solubilidade	45
2.11	Razão de saturação	46
2.12	Índice de incrustação	47
2.13	Fechamento do capítulo	47
2.14	Objetivos do trabalho	49
3	METODOLOGIA	51
3.1	Cálculo do efeito da temperatura na constante de equilíbrio.....	52
3.2	Cálculo do efeito da pressão na constante de equilíbrio	52
3.3	Mapas de solubilidade: Constante de equilíbrio, Temperatura e Pressão	54
3.4	Cálculo do coeficiente de atividade.....	55
3.5	Mapas de solubilidade: Constante de solubilidade, Temperatura e Pressão	55
3.6	Cálculo da quantidade de massa precipitada.....	55
4	RESULTADOS.....	59

4.1	Resultados da influência da temperatura nas curvas de solubilidade do BaSO ₄ e do SrSO ₄ .	59
4.2	Resultados da influência da pressão nas curvas de solubilidade do BaSO ₄ e do SrSO ₄ .	62
4.3	Formação dos mapas de solubilidade idealizados	67
4.4	Cálculo dos coeficientes de atividade	72
4.5	Formação da constante de solubilidade e dos mapas de solubilidade relacionando log(K_{sp}) , pressão e temperatura.	72
4.6	Cálculos da quantidade de massa precipitada	79
5	CONCLUSÃO	81
5.1	Sugestão para trabalhos futuros	82
	REFERÊNCIAS	83
	APÊNDICE A – Resultados de log(K_{eq}) em função da temperatura obtidos pelos modelos estudados.	88
	APÊNDICE B – Valores calculados dos parâmetros da Equação de Aggarwal et al. (1990).	91
	APÊNDICE C – Valores de log(K_{eq}) para pressões entre 1 e 100 bar e temperaturas entre 0 e 100°C gerados por diferentes modelos.	106
	APÊNDICE D – Dados referentes aos parâmetros calculados para o emprego do modelo de Guggenheim (1935) de coeficiente de atividade.	117
	APÊNDICE E – Resultados do coeficiente de atividade de acordo com a metodologia e o Multiscale.	134
	APÊNDICE F – Valores de log(K_{sp}) para pressões entre 1 e 100 bar e temperaturas entre 0 e 100°C de acordo com a metodologia e o software Multiscale.	143
	APÊNDICE G – Comparação entre os mapas de solubilidade advindos da metodologia e de outros modelos.	152
	APÊNDICE H – Tabela com os resultados para o logaritmo da constante de solubilidade do sulfato de estrôncio em um intervalo de temperatura de 0 a 100°C e um intervalo de pressão de 1 a 100 bar. Equações (19) e (31).	157

1 INTRODUÇÃO

O petróleo é um hidrocarboneto que tem sido utilizado para os mais diversos fins desde os tempos antigos. Sua exploração em escala industrial começou nos anos 1800 e, com o passar do tempo, encontrar e explorar reservatórios de petróleo se tornou cada vez mais difícil. O petróleo é uma *commodity* muito valiosa e muito utilizada em todo o mundo; sua aplicação mais conhecida é como fonte de energia, através de seus derivados como a gasolina, óleo diesel e gás de cozinha. Deve-se ressaltar, entretanto, que o petróleo também é empregado em outras indústrias, como a farmacêutica, a do plástico, a de cosméticos, a de alimentos, a têxtil e a de fertilizantes.

No Brasil, a maior parte dos reservatórios situam-se em solo marinho, e por este motivo são denominados reservatórios *offshore*. Ou seja, em um reservatório deste tipo, existe acima dele uma coluna de solo e depois uma coluna de água. No caso dos reservatórios do pré-sal, essas colunas de solo e de água podem ser da ordem de quilômetros. Identificar e explorar esses reservatórios de petróleo não é uma tarefa simples e barata.

O reservatório de petróleo possui uma pressão interna que diminui conforme vai sendo explorado, resultando em uma queda na produtividade do reservatório. Para resolver este problema, Wylde et al. (2002), Olajire (2015) e Rivera (2015), argumentam que para reservatórios *offshore*, uma solução frequentemente empregada é realizar a manutenção da pressão através da injeção de algum fluido no reservatório.

Camiza (2015) demonstra que para este caso, normalmente tal fluido é a água do mar devido à alta disponibilidade, baixo investimento e facilidade de operação em relação a outros fluidos. Esta operação de manutenção de pressão no reservatório é denominada recuperação secundária do petróleo. Merdah e Yassin (2009) e Moghadasi et al. (2003) explanam que tal processo é uma operação muito comum na indústria petrolífera. Olajire (2015) ressalta que este processo leva a um prolongamento do tempo de exploração do reservatório.

Kiel (2015) explica que na água do mar existe o íon sulfato, proveniente da atividade marinha e é muito importante para a vida na Terra. No reservatório, além do petróleo, existe um tipo de água que é chamado de água de formação ou água conata. Olajire (2015) diz que a água de formação está em equilíbrio químico e termodinâmico

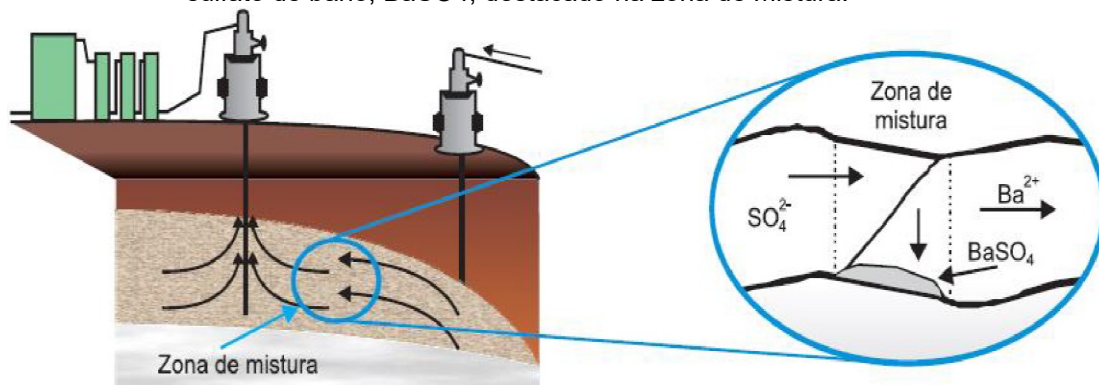
com a rocha porosa sedimentar que a rodeia, e é deste equilíbrio que provém a existência de bário e de estrôncio neste tipo de água.

Wylde et al. (2002), Olajire (2015), Rivera (2015), Merdah e Yassin (2009) e Moghadasi et al. (2003) reafirmam que as precipitações de compostos inorgânicos como sulfato de bário e de estrôncio são provenientes da mistura da água de formação com a de injeção, que precipitações inorgânicas são um dos problemas mais sérios enfrentados pela indústria petrolífera e muitos estudos têm sido realizados em uma tentativa de melhor prever a sua ocorrência.

Além da água de formação e da água de injeção, existe a água produzida. Tal água é proveniente do processo de exploração do reservatório onde se encontra o petróleo. No início da extração, a água produzida é composta apenas pela água de formação, que gradualmente passa a ter em sua composição a água do mar que foi injetada.

Almeida Neto (2012) explica que é chamado de tempo de *breakthrough* o tempo em que a água de injeção começa a ser identificada na água de produção. A Figura 1 ilustra o processo em que as águas de formação e de injeção se misturam, resultando em precipitação.

Figura 1 - Mistura entre a água de injeção e da formação, originando a formação de precipitação de sulfato de bário, BaSO_4 , destacado na zona de mistura.



Fonte: Da Silva e Bedrikovetsky, 2007.

Rosa et al. (2006) revelam em seu trabalho que a água é um subproduto indesejado sempre ligado à extração de petróleo e que exige destinação e tratamento adequados pelo fato de poder causar danos ambientais pela presença de contaminantes como o próprio petróleo e sais dissolvidos ou suspensos.

De acordo com Thomas (2004), a composição e o volume da água produzida durante a exploração do reservatório de petróleo podem mudar de acordo com a

profundidade e as características do campo produtor e os métodos avançados de recuperação de petróleo usados.

Se dois fluidos são dispostos de forma adjunta, há o potencial de que três diferentes cenários ocorram:

- não se misturam (imiscíveis),
- se mesclam sem reagir (dispersão das moléculas),
- se combinam e geram uma reação.

A solubilidade é a porção de um sólido que continua dissolvido em solução em uma quantidade fixa de solvente (Mahan, 1972). Merdah e Yassin (2009) e Rivera (2015), argumentam que a existência de materiais sólidos pode se iniciar na mistura de águas incompatíveis devido ao fato de formarem compostos de limitada capacidade de solubilização, e durante variações de temperatura, pressão e concentração por induzirem a uma redução na solubilidade.

Na Tabela 1, Mahan (1972) reafirma que é possível utilizar três classificações para categorizar as soluções levando em consideração a solubilidade do soluto em um solvente.

Tabela 1 - Classificação das soluções no que diz respeito a solubilidade.

Tipo de Solução	Descrição
Saturada	Está no limite da solubilidade. Contém a máxima quantidade de soluto dissolvido, está em equilíbrio com o soluto não dissolvido, em determinada temperatura;
Insaturada	Soluções que contém menor quantidade de soluto. Está em equilíbrio, porém, com concentração menor do que a concentração de saturação.
Supersaturada	Contêm mais soluto do que o necessário para formar uma solução saturada, em determinada temperatura e pressão. São instáveis e podem precipitar.

Fonte: Mahan, 1972.

Merdah e Yassin (2009) citam que para a maioria dos sais a solubilidade diminui com a redução de temperatura, que alguns cuidados devem ser considerados em trabalhos que necessitem utilizar valores estimados de dissolvência e supersaturação. Como são muitos fatores que tem a capacidade de influenciar nos dados, alguns

destes podem estar além do escopo de definição em situações de operação diária no campo produtor de petróleo, além de que talvez sejam incertos ou desconhecidos, resultando em grande imprecisão sobre a formação de precipitados e incrustações.

Merdah e Yassin (2009) e Moghadasi et al. (2003) elucidam que a solubilidade do sulfato de bário aumenta com a temperatura, com a força iônica e com a pressão, e que a precipitação do sulfato de bário sofre forte influência de variações de temperatura. Já para o sulfato de estrôncio, os autores explicam que a solubilidade de tal composto inorgânico aumenta com a força iônica, porém diminui com o aumento de temperatura. Além disso, cita-se que o sulfato de estrôncio em relação ao sulfato de bário, é mais solúvel sob as mesmas condições.

Merdah e Yassin (2009), Mahan (1972), Öncül et al. (2005) e Rivera (2015) explicitam que para a maioria dos solutos há um limite conhecido para a quantidade que pode ser dissolvida em um volume fixo de qualquer solvente; os autores descrevem que se a capacidade de solubilização de um soluto por um solvente for ultrapassada, há supersaturação e este é o principal fator que pode levar a precipitação de compostos a partir de uma solução.

Merdah e Yassin (2009) e Langmuir (1997) explanam que a supersaturação é a região com as maiores chances de ocorrer precipitação; porém, é uma área de metaestabilidade e sofre influência de diversos fatores como temperatura, pressão, força iônica, turbulência, entre outros. Ou seja, é muito difícil afirmar que quando houver supersaturação ocorrerá precipitação.

É importante estudar e entender quais condições levam a supersaturação em uma solução, de modo a se tentar evitá-la. Merdah e Yassin (2009), Moghadasi et al. (2003) e Rivera (2015) elucidam que a supersaturação pode ocorrer em qualquer ponto do processo de produção de petróleo.

Para um sistema que se encontra no estado de supersaturação, o equilíbrio termodinâmico é alcançado através da nucleação, processo inicial de formação da fase sólida através da aglomeração de moléculas de soluto. De acordo com Mersmann (2001), o crescimento das partículas precipitadas ocorre a partir da incorporação de íons nos sítios ativos de cristais já existentes, e depende não somente da supersaturação do sistema, mas também da cinética, ou seja, da velocidade do fenômeno.

Rivera (2015) e Langmuir (1997) ressaltam que uma solução supersaturada possui uma concentração de íons maior do que seria geralmente possível em

condições termodinâmicas adequadas, e que quanto mais supersaturada estiver uma solução, não só serão maiores as chances de ocorrer precipitação como também pode resultar em uma maior quantidade de massa precipitada e em uma taxa de precipitação mais rápida.

De maneira resumida, a formação de precipitação não representa um problema para o processo de extração de petróleo até o momento em que os cristais crescem e aderem a alguma superfície. Portanto, não é sempre que ocorre precipitação que há incrustação, mas quando esta se advém, tem-se uma redução da área disponível para passagem de fluido como observa-se na Figura 2.

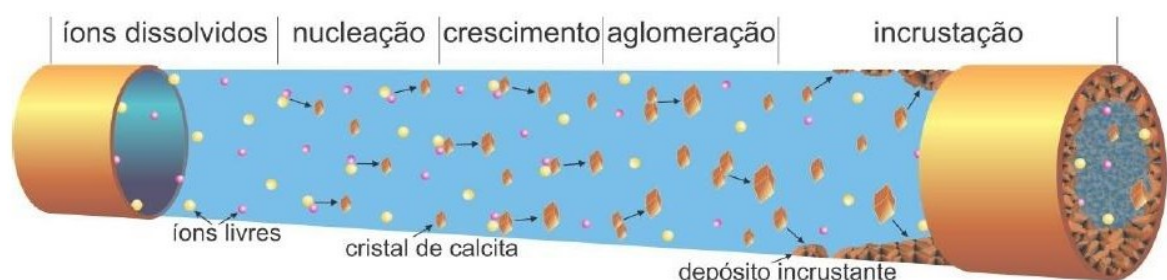
Figura 2 - Incrustação de sais inorgânicos em tubulações. À esquerda, incrustação causada por sulfato de bário (Bellarby, 2009). À direita, incrustação causada por sulfato de bário e por estrôncio concomitantemente.



Fonte: Cosmo, 2013.

Na Figura 3 Cosmo (2013) define os estágios pelos quais um sal inorgânico passa até a formação de incrustação. De acordo com o autor, enquanto em solução, os sais encontram-se dissociados como íons. Entretanto, caso a concentração do sal seja maior que a solubilidade do ambiente citado, irá ocorrer a formação de sólidos, unidos por ligações iônicas, que se precipitam e estão livres para crescerem e aderirem a superfícies.

Figura 3 - Estágios para a formação de incrustação de sal inorgânico.



Fonte: Cosmo, 2013.

Wylde et al. (2002), Rivera (2015) e Moghadasi et al. (2003) citam em seus trabalhos que a formação de incrustação de compostos inorgânicos pode limitar ou bloquear a produção de petróleo e gás, e ocorrem em tubulações, bombas, trocadores de calor e outros equipamentos da produção. Os autores também argumentam que é comumente necessário a remoção de equipamentos de produção para consertos, reperfuração de poços para exploração do reservatório de petróleo, e tantas outras manobras remediais.

Além disso, a formação de incrustações ao redor do poço de produção pode obstruir o meio poroso presente no reservatório, tornando-o impermeável a quaisquer fluidos.

Merdah e Yassin (2009), Moghadasi et al. (2003) e Rivera (2015) explanam que as formas mais comuns de incrustação são provenientes de sulfatos e de carbonatos; de maneira mais específica, os autores afirmam que as incrustações mais encontradas são formadas por carbonato de cálcio, sulfato de cálcio, sulfato de bário e sulfato de estrôncio.

Rivera (2015) explana que a superfície rugosa das tubulações de produção tem bordas irregulares a níveis microscópicos, e com o passar do tempo se depositam precipitados que podem ter um tamanho entre 1 e 20 micras. O autor afirma que mudanças de pressão e temperatura podem ocorrer em todos os elementos de produção.

Para os compostos em estudo, uma vez iniciado o processo de precipitação, medidas de controle devem ser realizadas rapidamente uma vez que em questão de horas um poço produtor pode se tornar bloqueado.

No mesmo trabalho explana-se que o sulfato de bário é o que possui a menor capacidade de dissolução, aumentando com a temperatura e decrescendo de maneira proporcional à queda de pressão. Incrustações de tal composto são resistentes a agentes químicos e mecânicos, sendo necessário a substituição dos elementos afetados. Incrustações de sulfato de bário são mais comum de ocorrer devido a variações de pressão, afetando notavelmente válvulas estranguladoras.

Para o sulfato de estrôncio, o autor aponta que as incrustações têm ocorrido concomitantemente com sulfato de bário, principalmente em tubulações de produção. Tal composto também tem sua solubilidade reduzida harmonicamente ao declive de pressão.

De acordo com Crabtree et al. (1999), o custo de operações para remoção de bloqueios causados por incrustações na indústria do petróleo chega ao nível de milhões de dólares, e as perdas financeiras causadas pelo tempo no qual não é possível explorar o reservatório podem ser até mesmo difíceis de serem conjecturados, de tão grandes.

Ao longo do tempo, alguns estudos foram realizados para se entender quais eram as condições que levavam a região de supersaturação para alguns compostos incrustantes. Os primeiros trabalhos propuseram modelos relacionando o efeito da temperatura na solubilidade e, posteriormente, publicações sobre o efeito da pressão também foram produzidas. Porém nenhuma publicação foi encontrada relacionando o efeito conjunto destes fatores na capacidade de solubilização.

1.1 *Fechamento do capítulo*

Este trabalho apresenta uma relação entre temperatura, pressão e concentração para os sulfato de bário e de estrôncio formando cartas de solubilidade, considerando água como solvente. Através destas é possível visualizar a região de supersaturação de cada composto para um intervalo de temperatura de 0 a 100°C e um intervalo de pressão de 0 a 100 bar. Também foi realizado um estudo sobre a possível quantidade de massa de precipitado que pode se formar quando ocorre uma mudança de estados de uma região mais saturada para uma menos saturada. Esta parte do estudo é muito importante, pois apesar deste trabalho ser voltado a condições que levam a precipitação, informações sobre a quantidade de massa precipitada podem, posteriormente, auxiliar em estudos na área de adesão de partículas.

Neste capítulo foram exibidas informações importantes sobre o contexto e a motivação do presente estudo. Os objetivos desta dissertação encontram-se ao final do capítulo 2.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são apresentados conceitos teóricos fundamentais para que seja possível compreender o que está sendo proposto e as variáveis envolvidas em todo o processo. Além disso, estão explanadas as definições de terminologias que são muito utilizadas na área e que auxiliam no entendimento do conteúdo ao longo deste trabalho. Também são exibidas as equações que são intrínsecas às definições e correlações que possibilitam concluir os diferentes possíveis cenários observados de forma experimental ou teórica, como, por exemplo, no caso da seção sobre equilíbrio químico.

2.1 *Nucleação homogênea, heterogênea e crescimento de grãos*

Nucleação é o processo de formação das primeiras partículas sólidas, ou cristais, a partir dos íons. O período de tempo entre o estabelecimento do estado de supersaturação e a formação do primeiro núcleo é chamado de tempo de indução.

Westin e Rasmuson (2005) explicam que, quanto maior for a supersaturação de uma solução, maiores serão as chances de que se formem os primeiros cristais. Outro conceito importante é explicado por Wang et al. (2004), tempo de residência é o período de tempo no qual um fluido atravessa uma região de interesse. Estes conceitos são importantes pois de acordo com Frenier e Ziauddin (2008), com base no escoamento em um poço, a nucleação só ocorre se o tempo de residência for maior do que o tempo de indução.

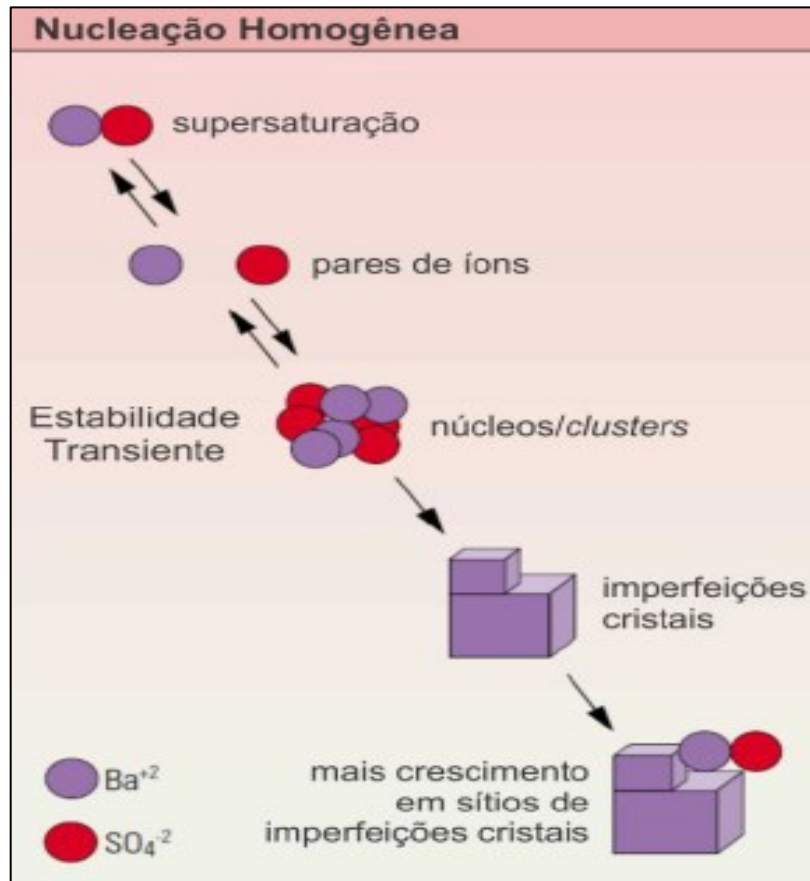
De acordo com Mersmann (2001), os primeiros cristais são capazes de se formar diretamente em uma superfície ou dispersos em uma solução. Chama-se de nucleação homogênea a formação dos primeiros núcleos a partir de uma única fase de uma solução sem cristais já existentes. Neste caso, a formação de núcleos ocorre devido a variações na composição e na massa específica da solução.

Esses núcleos crescem, se tornam cristais imperfeitos que mais tarde servem como base de adesão a outros núcleos que com o passar do tempo vão se aderindo as imperfeições na superfície do cristal. Esse tipo de nucleação também pode ser influenciado por parâmetros como a tensão superficial.

A Figura 4 mostra um modelo esquemático de como ocorre a nucleação homogênea. Tal imagem ilustra que, a partir de uma condição de supersaturação, íons

podem se unir ou se separar; porém, uma vez que estes íons se unam para formarem núcleos, estes núcleos tendem a crescer e formar cristais com imperfeições. São nestas imperfeições que com o passar do tempo outros íons podem vir a se aderir.

Figura 4 - Modelo esquemático de nucleação homogênea.



Fonte: Crabtree et al., 1999. [adaptada].

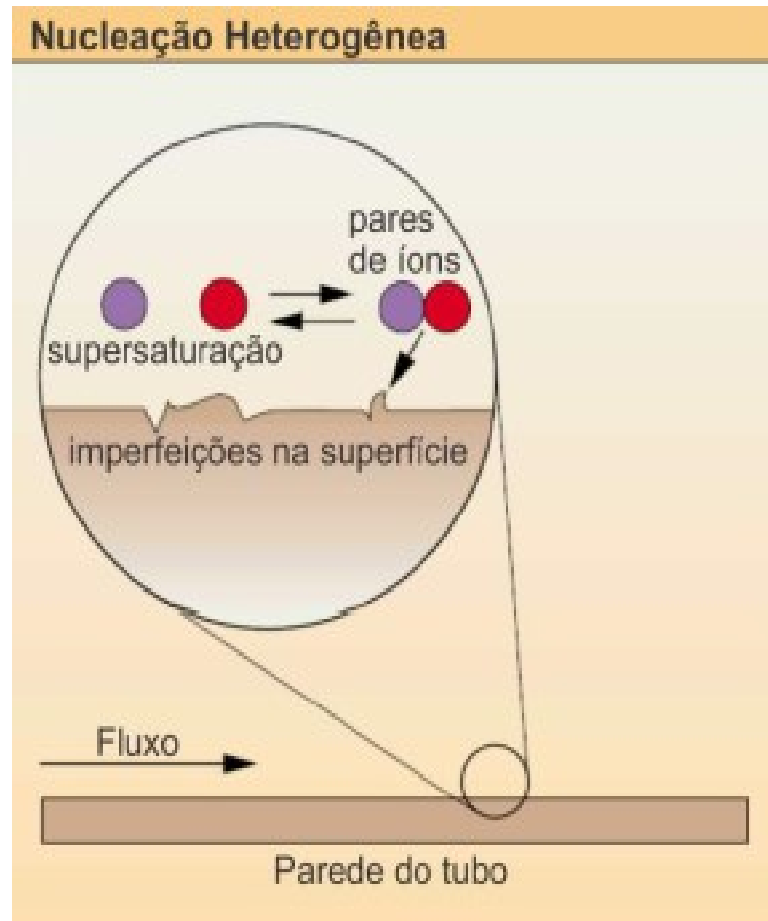
Já a nucleação heterogênea ocorre em superfícies. Tal nucleação pode ocorrer também sobre outras impurezas ou sobre outros cristais já precipitados. Essas superfícies são denominadas de sítios de nucleação e possuem defeitos que levam a incrustação, causados por rugosidades, corrosões, avarias, incrustações preexistentes, descontinuidades do material como ocorrem em juntas e costuras, telas e válvulas.

De acordo com Mersmann (2001), a área superficial das partículas e o grau de turbulência do escoamento influenciam decisivamente na taxa de nucleação e deposição de partículas.

A Figura 5 mostra um modelo esquemático de como ocorre a nucleação heterogênea. Nesta imagem observa-se que a partir de uma condição de

supersaturação, íons podem se unir ou se separar; porém, quando unidos, podem aderir a imperfeições em uma superfície, como por exemplo as existentes na parede de uma tubulação.

Figura 5 - Modelo esquemático de nucleação heterogênea.



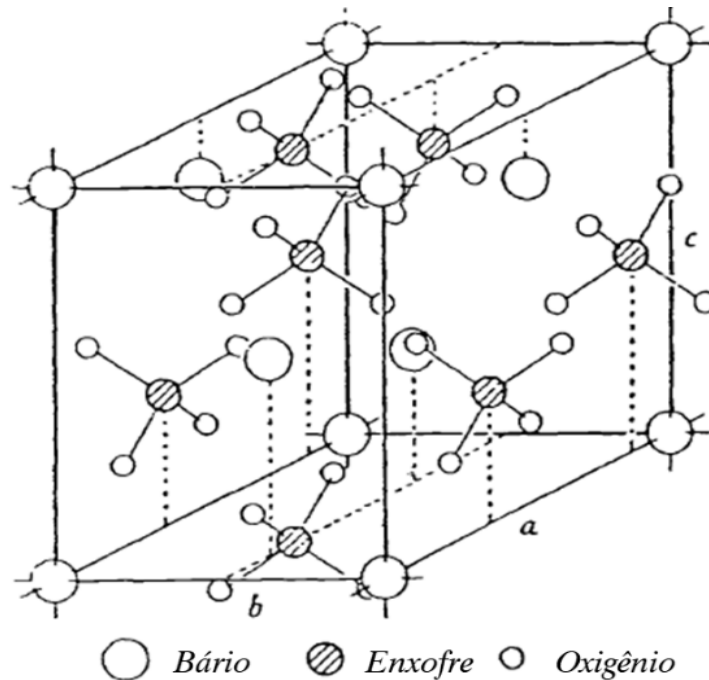
Fonte: Crabtree et al., 1999. [adaptada].

De acordo com Miyake et al. (1978), os sulfatos de bário e de estrôncio são compostos inorgânicos isoestruturais, com estrutura cristalina ortorrômbica. Tal estrutura caracteriza-se por possuir três eixos cristalográficos mutuamente perpendiculares; entretanto, cada um tem um comprimento próprio.

Apesar de ser muito comum encontrar sulfato de bário sendo denominado como barita e sulfato de estrôncio como celestita, tais nomes são relacionados aos minerais encontrados na natureza, que podem conter impurezas. Na Figura 6 pode-se observar a célula unitária do sulfato de bário (ressalta-se que, para o sulfato de estrôncio, a diferença é que os átomos de estrôncio ocupam o lugar dos átomos de bário).

Tanto para a nucleação homogênea como para a heterogênea, o tipo de nucleação é chamado de nucleação primária, ou seja, ocorrem sem a presença de outros cristais na solução. Quando existem outros cristais sintetizados na solução, estes podem servir de base de formação para novos núcleos em um processo conhecido como nucleação secundária.

Figura 6 - Célula unitária da barita.



Fonte: Yuan, 1989. [adaptada]

Mersmann (2001) ressalta que os dois fenômenos ocorrem em um estado chamado supersaturação metaestável, que é o estado entre a solubilidade e a precipitação de uma nova fase.

Após a nucleação, ocorre um processo de agrupamento de novas partículas denominado crescimento do cristal que também recebe o nome de coagulação, floculação, aglomeração, aglutinação e agregação de partículas (Elimelech et al., 1995).

Um grupo de íons se transforma em um núcleo de cristal quando um tamanho mínimo é atingido, chamado de raio crítico. Para que isso ocorra, uma energia chamada de energia de ativação, é necessária. Isso é explicado pelo fato de que a energia livre das moléculas localizadas no interior do cristal é menor do que a energia livre das moléculas localizadas próximas à superfície.

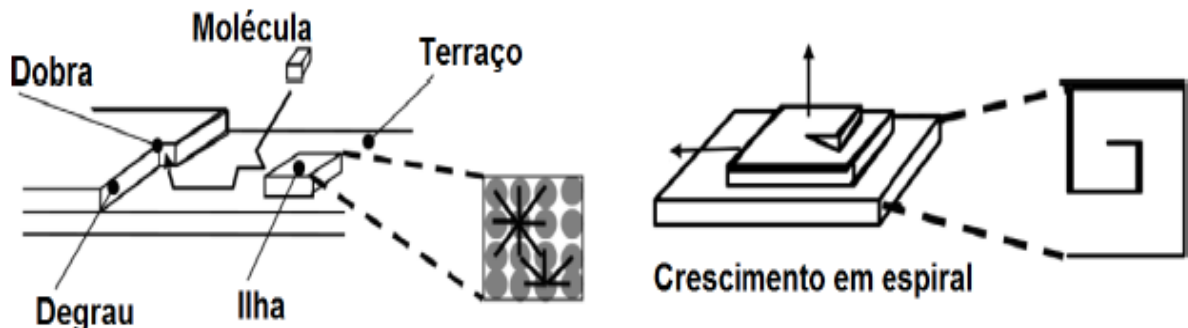
De acordo com De Yoreo e Vekilov (2003), existe um raio no qual o balanço de energia do sistema está no limite entre a dissolução e a estabilização do núcleo do cristal. Caso o raio crítico não seja atingido, os núcleos se tornam instáveis e fáceis de se dissolverem na solução, não sendo possível o crescimento do cristal.

O crescimento do cristal significa o crescimento dos núcleos. De acordo com De Yoreo e Verkilov (2003) e Cosmo (2013), algumas partículas aderem aos núcleos e outras se soltam; toda vez que a quantidade de partículas que se aglutinam na superfície for superior a quantidade de partículas que se soltam, ocorrerá o crescimento do cristal devido a agregação de matéria.

A superfície de um cristal durante seu processo de crescimento possui regiões planas, denominadas de terraço, e camadas elevadas, denominadas de degrau, que por estarem incompletas, apresentam dobras, que são locais onde as moléculas podem se aderir. As dobras são as áreas mais propícias para a ligação de moléculas devido ao número de ligações possíveis relativo às moléculas vizinhas que estão aderidas nos degraus.

Grupos possuindo grandes moléculas estão diretamente relacionados ao grau de supersaturação, quanto mais baixo é o grau, menos grupos existem. Nestes agrupamentos, o crescimento e a formação de novos degraus ocorrem a partir de falhas no processo de compactação do cristal, comportando-se como pequenos degraus que consolidam algumas moléculas, possibilitando o crescimento em espiral. Quanto maior o grau de supersaturação, mais ocorre precipitação e crescimento de cristais. Todo o processo de crescimento de um cristal está ilustrado na Figura 7.

Figura 7 - Esquema dos processos envolvidos no crescimento de cristal.



Fonte: De Yoreo e Verkilov, 2003. [adaptada]

2.2 Entalpia

O conceito de entalpia, H , é fundamental para o melhor entendimento do estado de equilíbrio de um sistema. De acordo com Koretsky (2013), a entalpia está relacionada à energia do sistema quando se somam as parcelas da energia interna e o produto entre pressão e volume.

Como os valores absolutos para a entalpia não são conhecidos, utiliza-se a diferença de entalpia para diferentes estados. É possível encontrar na literatura diversos autores que produzem tabelas relacionadas à entalpia de diversos elementos em diversos estados. Normalmente, cada tabela possui valores próprios. Porém, a diferença entre os valores tem que ser idêntica quando se comparam diferentes autores.

Em uma transformação, a variação de entalpia positiva significa que a transformação ocorre com uma absorção de energia, conhecida como transformação endotérmica. Caso contrário, na qual acontece uma liberação de calor durante o processo, tal transformação é conhecida como transformação exotérmica.

Outros conceitos importantes relacionados a entalpia são entalpia de formação e entalpia de uma reação. A entalpia de formação, ΔH_f^0 , que representa a energia envolvida na formação de uma espécie em sua forma mais estável em uma dada temperatura na pressão de 1 bar, tal estado é conhecido como estado padrão. Já a variação da entalpia de uma reação, ΔH_r^0 , representada pela Equação (1), é o calor transferido entre um sistema e sua vizinhança em uma reação química a uma dada temperatura, mas à pressão constante.

Durante a reação, as ligações químicas entre os reagentes são desfeitas enquanto as ligações entre os produtos são formadas, sendo possível estabelecer a variação de energia ocorrida durante esta reação, uma vez que cada participante possui uma determinada quantidade de energia. Portanto, a Equação (1) explicita a variação de energia ocorrida da mistura dos reagentes até a formação dos produtos.

$$\Delta H_r^0 = \Sigma \Delta H_f^0 (\text{produtos}) - \Sigma \Delta H_f^0 (\text{reagentes}) \quad (1)$$

2.3 Entropia

De acordo com Moran et al. (2013), a entropia, S , representa uma medida dos graus de liberdade de um sistema. De maneira mais específica, ela representa a medida do número de estados microscópicos associados a um estado macroscópico particular. Assim como a entalpia, os valores absolutos de entropia não são utilizados pelo fato de serem desconhecidos, empregando-se então a variação da entropia para diferentes estados.

A variação de entropia de uma reação entre produtos e reagentes, ΔS_r^0 , é representada pela Equação (2). Através deste cálculo, é possível determinar a variação do grau de desordem desse sistema. Quando o valor de ΔS_r^0 é negativo, há a sugestão de que a organização de átomos e moléculas nos reagentes é alta, predizendo que a reação, de forma geral, possui grande organização, e indicando que será necessário realizar trabalho sobre esta para que o processo químico possa ocorrer de forma espontânea, ou seja, sem impedimentos.

Ressalta-se que em uma transformação, uma variação positiva ou negativa da entropia significa que o processo é irreversível. A variação positiva implica que os graus de liberdade de um sistema aumentam, e o caso contrário mostra que os graus de liberdade diminuem. Somente quando a variação de entropia de um processo é nula que o processo é dito reversível, implicando que a entropia do sistema permanece constante. Em geral, todos os processos espontâneos produzem um aumento na entropia do sistema.

$$\Delta S_r^0 = \Sigma \Delta S_f^0 (\text{produtos}) - \Sigma \Delta S_f^0 (\text{reagentes}) \quad (2)$$

2.4 Energia livre de Gibbs

A variação da energia livre de Gibbs, ΔG_r^0 , calculada pela Equação (3), determina a estabilidade de um sistema. De acordo com Langmuir (1997), tal parâmetro surge da combinação da primeira e da segunda leis da termodinâmica e é uma propriedade que mede o máximo trabalho útil que pode ser obtido em uma transformação efetuada a pressão e temperatura constantes. Deste modo, é possível

determinar a quantidade de energia de um sistema durante o acontecimento de uma reação.

Smith et al. (2007) explicam que a variação da energia livre de Gibbs é também um critério de espontaneidade de transformação de um sistema, sendo que a energia livre de Gibbs funciona como um critério de equilíbrio em um sistema fechado a temperatura e pressão constantes, onde o seu valor mínimo indica a maior probabilidade de ocorrerem transformações irreversíveis. Ou seja, mudanças de fases tendem a ocorrer quando a energia livre de Gibbs é mínima.

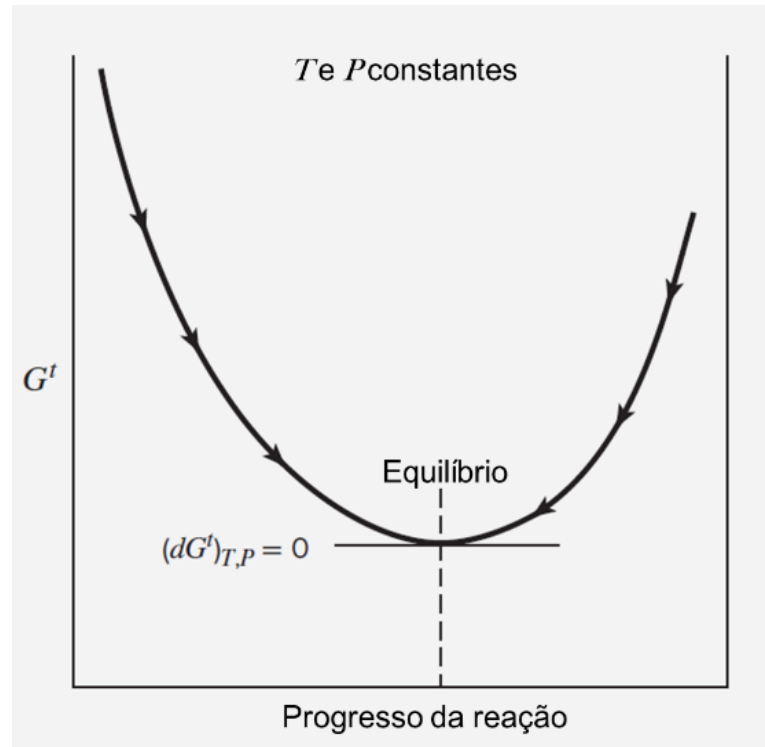
De acordo com Mahan (1972), se a variação da energia livre de Gibbs for positiva, a transformação do sistema é dita não espontânea; se for negativa, a transformação do sistema é dita espontânea; se o valor for nulo, é dito que a transformação ocorre em equilíbrio.

$$\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T\Delta S_r^0 \quad (3)$$

Na Figura 8 ilustram-se as mudanças de ΔG_r^0 durante uma reação através da energia livre de Gibbs total de um sistema a temperatura e pressão constantes. Da esquerda para o centro, tem-se a energia livre dos reagentes para o equilíbrio e da direita para o centro, tem-se a energia livre dos produtos para o equilíbrio. O equilíbrio é o estado de transição de fase, ou estado de mínima energia livre de Gibbs.

É possível reescrever a Equação (3) em função da variação de temperatura e da pressão para uma reação qualquer, e isso é apresentado na Equação (4). Tal equação é muito necessária. Entalpia e entropia são propriedades calculáveis, porém, temperatura e pressão são propriedades mensuráveis. Ressalta-se que o símbolo ΔV_r^0 significa a variação do volume molar do sistema. Ou seja, é a razão entre o volume e a quantidade das substâncias no sistema.

Figura 8 - Energia livre de Gibbs total de um sistema em relação ao progresso de uma reação a temperatura e pressão constantes.



Fonte: Smith et al., 2007. [adaptada]

$$dG_r^0 = \Delta V_r^0 dP - \Delta S_r^0 dT \quad (4)$$

2.5 Constante de equilíbrio

De acordo com Koretsky (2013), o equilíbrio de um sistema termodinâmico costuma ser medido através da constante de equilíbrio, K_{eq} , onde seu valor numérico expressa concisamente a tendência dos reagentes em se transformarem nos produtos.

A partir da Equação (5), que representa uma reação química qualquer, é possível calcular a constante de equilíbrio, que é expressa pela Equação (6). Ambas as equações são compostas pelos coeficientes estequiométricos, ν_i , pelas concentrações molares dos compostos químicos, $[Ai]$, pela diferença da energia livre de Gibbs entre os reagentes e os produtos em seu estado padrão para a reação, ΔG_r^0 , pela constante universal dos gases, R , e pela temperatura, em Kelvin, T_k .

De acordo com Prausnitz et al. (1999), o equilíbrio é uma condição na qual não ocorrem variações das propriedades de um sistema, implicando na igualdade de propriedades potenciais que podem desencadear processos termodinâmicos.

$$|\vartheta_1|A_1 + |\vartheta_2|A_2 \dots \rightarrow |\vartheta_3|A_3 + |\vartheta_4|A_4 \dots = \sum_i |\vartheta_i|A_i \quad (5)$$

$$K_{eq} = \frac{[A_3]^{v_3}[A_4]^{v_4}}{[A_1]^{v_1}[A_2]^{v_2}} = \prod_i [A_i]^{v_i} = \exp\left(-\frac{\Delta G_r^0}{RT_k}\right) \quad (6)$$

Para sistemas que se encontram fora do equilíbrio, processos termodinâmicos são espontaneamente instaurados de modo a restaurar o estado de equilíbrio. Os fatores que determinam um estado de equilíbrio em geral são:

- Concentração, cujo aumento da quantidade de uma espécie favorece a reação que consome tal espécie;
- Temperatura, cujo aumento desloca o equilíbrio no sentido de favorecer reações endotérmicas;
- Pressão, cujo aumento implica na redução do volume específico, e, conseqüentemente, aumenta a concentração no sistema.

Por meio da Equação (4), observa-se que a constante de equilíbrio pode apresentar diferentes valores devido a variações de temperatura e de pressão. Sendo assim, as Equações (7) e (8) permitem calcular a influência desses dois fatores, isto é, pressão e temperatura, sobre a Energia Livre de Gibbs (Langmuir, 1997).

$$\left[\frac{\partial(\Delta G_r^0)}{\partial T}\right]_P = -\Delta S_r^0 \quad (7)$$

$$\left[\frac{\partial(\Delta G_r^0)}{\partial P}\right]_T = \Delta V_r^0 \quad (8)$$

Na Equação (7), o subscrito P representa uma transformação realizada isobaricamente, enquanto o subscrito T na Equação (8) representa uma transformação isotérmica.

2.6 Equilíbrio químico

Langmuir (1997) relata que a quantidade, composição e destino dos elementos dispostos no meio ambiente são definidos pela influência do balanceamento químico durante os processos das reações químicas.

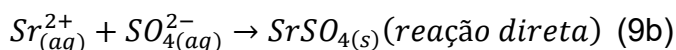
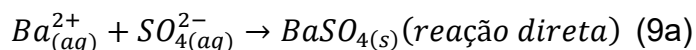
Os agrupamentos ambientais de espécies inorgânicas – que podem ocorrer naturalmente ou serem inseridas artificialmente – em sistemas aquosos podem ser melhor assimilados utilizando-se os conceitos básicos de equilíbrio químico.

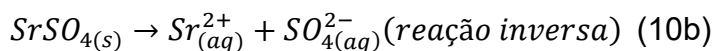
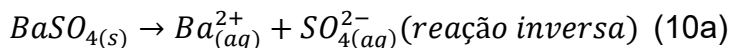
Estado de energia livre mínima de Gibbs é a nomenclatura dada ao estado mais estável de um sistema fechado e é obtido quando as substâncias químicas estão em contato umas com as outras, após tempo suficiente, atingindo o equilíbrio químico. Nesta circunstância, tem-se o estado de energia livre mínima de Gibbs que independe do tempo.

É de extrema relevância compreender o equilíbrio químico e os elementos que o influenciam. Esse conhecimento é imprescindível para entender a direção da mudança espontânea das reações químicas em qualquer sistema, sobretudo quando tem-se pressão e temperatura constantes. Tal informação também permite a predição de circunstâncias que proporcionam o equilíbrio químico em diferentes sistemas, utilizando diversos valores de temperatura e pressão sem a necessidade de aferi-las.

Em um equilíbrio químico, as propriedades de um sistema não se modificam com o decorrer do tempo. Logo, há a equidade de todos os potenciais que são capazes de estimular mudanças (Smith et al, 2007). Mahan (1972) destaca quatro características relacionadas ao equilíbrio químico:

1. Em decorrência da equidade entre as velocidades de reações opostas, o equilíbrio químico em sistemas moleculares é dinâmico. Nas Equações (9a) e (9b), pode-se observar a reação de geração do sulfato de bário e do sulfato de estrôncio, onde Ba^{2+} e SO_4^{2-} formam $BaSO_4$ e Sr^{2+} e SO_4^{2-} formam $SrSO_4$; enquanto que, nas Equações (10a) e (10b), é possível verificar que $BaSO_4$ e $SrSO_4$ se desmembram formando Ba^{2+} e SO_4^{2-} , e Sr^{2+} e SO_4^{2-} , de forma cíclica e sucessiva.





2. Um sistema tende a se encaminhar para um estado de equilíbrio, naturalmente. Quando um sistema que se encontra em equilíbrio sofre alguma agitação nas vizinhanças, o sistema enfrentará a perturbação ocorrida de forma a retornar ao estado de equilíbrio em que estava.

3. As peculiaridades das propriedades de um estado de equilíbrio não dependem da forma pelo qual o equilíbrio do sistema foi obtido.

4. A condição de um sistema em equilíbrio corresponde a consonância de duas predisposições discrepantes: a inclinação para que um estado de energia mínima seja obtido e a propensão para um maior grau de liberdade molecular.

O quociente de reação, Q_c , exposto na Equação (11), apesar de similar à Equação (6), permite que este valor seja obtido independente do sistema estar ou não em seu estado de equilíbrio químico, dado que leva em consideração a concentração instantânea das espécies do sistema.

$$Q_c = \frac{[A_3]^{v_3} [A_4]^{v_4}}{[A_1]^{v_1} [A_2]^{v_2}} = \prod_i [A_i]^{v_i} \quad (11)$$

Por conseguinte, as seguintes afirmações podem ser efetuadas:

$Q_c > K_{eq}$: indica que a quantidade de produto contida é maior do que no estado de equilíbrio;

$Q_c < K_{eq}$: indica que a concentração dos reagentes é maior do que no estado de equilíbrio;

$Q_c = K_{eq}$: indica que a reação está no estado de equilíbrio químico.

2.7 Influência da temperatura na constante de equilíbrio

Previamente, verificou-se que a Equação (6) geralmente é aplicada a sistemas diluídos, também é possível calcular a constante de um estado de referência específico. Sendo assim, a Equação (6) pode ser reescrita na forma da Equação (12),

onde considera-se um estado cuja constante de equilíbrio de referência é expressa por $K_{eq,ref}$ e a temperatura de referência por $T_{K,ref}$.

$$K_{eq,ref} = \exp \left(-\frac{\Delta G_r^0}{RT_{K,ref}} \right) \quad (12)$$

A Equação (13) permite calcular a constante de equilíbrio a uma temperatura específica a partir de um dado estado de referência e é resultado da expansão da Equação (7). Na literatura, tal equação é denominada equação de Van't Hoff e é aplicada desde que se conheça o valor de entalpia de uma reação ΔH_r^0 e que esta seja constante. A Equação (13) também é aplicada quando a capacidade calorífica $\Delta C_{p_r}^0$ é nula dada uma pressão constante (Langmuir, 1997).

$$\left(\frac{\partial \ln K_{eq}}{\partial T_K} \right)_P = \frac{\Delta H_r^0}{RT_K^2} \Rightarrow \ln \left(\frac{K_{eq}}{K_{eq,ref}} \right)_P = -\frac{\Delta H_r^0}{R} \left(\frac{1}{T_K} - \frac{1}{T_{K,ref}} \right) \quad (13)$$

Apesar disso, normalmente, o valor de $\Delta C_{p_r}^0$ não é nulo. Assim sendo, também é válido apresentar a Equação (14) que é a forma expandida da Equação (13) e é denominada de equação de Van't Hoff Expandida (Langmuir, 1997).

$$\log K_{eq(T)} = \log K_{eq,ref} + \frac{\Delta H_r^0}{R \ln 10} \left(\frac{1}{T_{K,ref}} - \frac{1}{T_K} \right) + \frac{\Delta C_{p_r}^0}{R} \left[\frac{1}{\ln 10} \left(\frac{T_{K,ref}}{T_K} - 1 \right) - \log \frac{T_{K,ref}}{T_K} \right] \quad (14)$$

Cosmo (2013) evidencia que a Equação (14) é adequada para os estados cuja temperatura seja menor que a temperatura de saturação das substâncias utilizadas no sistema. Ademais, Langmuir (1997) salienta que o valor da constante de equilíbrio pode apresentar um erro quando a diferença entre as temperaturas do estado onde se deseja calcular a constante de equilíbrio e o estado de referência for superior a 50°C; mas este erro não foi quantificado pelo autor.

Uma reação endotérmica absorve calor. Então, se houver um aumento de temperatura, a sua reação direta pode ser induzida a ocorrer já que há a redução na concentração dos reagentes fazendo com que a concentração dos produtos aumente.

Por consequência, o valor da constante de equilíbrio, $K_{eq,ref}$, aumenta conforme o aumento da temperatura. Na Equação (14) é possível verificar que a

magnitude da entalpia da reação é impactada diretamente devido a mudanças de temperatura. Tal situação é empregada aos minerais, pois somente com energia sendo adicionada é possível que ocorra a dissolução e o rompimento das ligações. Logo, com o aumento da temperatura, a solubilidade da maioria dos minerais também aumenta (Langmuir, 1997).

Para se mensurar o efeito da temperatura na constante de equilíbrio de ambos os sais, anteriormente foram apresentadas as equações envolvidas para se calcular tal parâmetro em um estado de referência bem como a utilização da equação de Van't Hoff Expandida. Em trabalho anterior, Cosmo (2013) utilizou também a citada equação para prever a influência da temperatura na solubilidade do carbonato de cálcio, obtendo bons resultados.

A princípio, as propriedades termodinâmicas a serem utilizadas na Equação (14) no estado de referência, 25 °C e 1 bar, foram extraídas do trabalho de Robie et al. (1979). Entretanto, com novas buscas de literatura, foram encontrados três trabalhos de referência: o de Dean (1999), o de Parker et al. (1971) e o de Wagman et al. (1965). Nas Tabelas 2 e 3 estão listados os valores de ΔG^0 , ΔH^0 e ΔC_p^0 das novas referências para os sulfatos de bário e de estrôncio.

Pelas Tabelas 2 e 3 é possível notar que os valores de ΔH^0 e ΔC_p^0 da reação de dissolução do sulfato de bário são diferentes entre as referências. Para o sulfato de estrôncio, a maior diferença foi no ΔC_p^0 . O valor de ΔH^0 do sulfato de bário resultante entre Parker et al. (1971) e Wagman et al. (1965) é 25,60% menor que o dos demais autores, enquanto que o valor da capacidade calorífica padrão da reação resultante dos valores de Robie et al. (1979) é 31,79% menor que os demais. Para o sulfato de estrôncio, essa diferença chegou a 31,82%.

Tabela 2 - Propriedades termodinâmicas do Ba²⁺, SO₄²⁻, BaSO₄ e da reação de dissolução do sal:
[D] Dean (1999); [Pwe] Parker et al. (1971); [W] Wagman et al. (1965); [Rhf] Robie et al., (1979)

		$\Delta H^0 \left(\frac{kJ}{kmol} \right)$	$\Delta G^0 \left(\frac{kJ}{kmol} \right)$	$\Delta C_p^0 \left(\frac{kJ}{kmol.K} \right)$
Ba²⁺	<i>D</i>	-537,64	-560,74	0,03
	<i>PWE</i>	-537,64	-560,74	0,02
	<i>RHF</i>	-537,64	-560,74	0,11
SO₄²⁻	<i>D</i>	-909,34	-744,50	-0,29
	<i>W</i>	-909,27	-744,63	-0,29
	<i>RHF</i>	-909,27	-744,63	-0,25
BaSO₄	<i>D</i>	-1473,19	-1362,20	0,10
	<i>PWE</i>	-1466,46	-1362,31	0,10
	<i>RHF</i>	-1473,19	-1362,19	0,12
Reação	<i>D</i>	26,21	56,96	-0,37
	<i>PWE+W</i>	19,55	56,94	-0,37
	<i>RHF</i>	26,28	56,82	-0,26

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 3 - Propriedades termodinâmicas do Sr²⁺, SO₄²⁻, SrSO₄ e da reação de dissolução do sal.
[D] Dean (1999); [Pwe] Parker et al., (1971); [W] Wagman et al., (1965); [Rhf] Robie et al., (1979)

		$\Delta H^0 \left(\frac{kJ}{kmol} \right)$	$\Delta G^0 \left(\frac{kJ}{kmol} \right)$	$\Delta C_p^0 \left(\frac{kJ}{kmol.K} \right)$
Sr²⁺	<i>D</i>	-545,80	-559,44	0,03
	<i>PWE</i>	-545,80	-559,44	0,02
	<i>RHF</i>	-545,80	-559,44	0,11
SO₄²⁻	<i>D</i>	-909,34	-744,50	-0,29
	<i>W</i>	-909,27	-744,63	-0,29
	<i>RHF</i>	-909,27	-744,63	-0,25
SrSO₄	<i>D</i>	-1453,10	-1341,00	0,11
	<i>PWE</i>	-1453,10	-1340,97	0,05
	<i>RHF</i>	-1453,17	-1340,97	0,12
Reação	<i>D</i>	162,80	-127,78	-0,37
	<i>PWE+W</i>	162,67	-127,74	-0,32
	<i>RHF</i>	162,74	-127,74	-0,26

Fonte: Elaborado pelo autor.

Dentre outros modelos que podem ser aplicados para calcular a influência da temperatura na constante de equilíbrio, vale destacar alguns trabalhos apresentados na Tabela 4 que foram baseados em observações experimentais.

Tem-se o trabalho de Blount (1977) que apresenta uma correlação para o sulfato de bário em solução aquosa pura em função da temperatura na pressão de saturação aplicável em temperaturas de até 300°C, exibida pela Equação (15), e o trabalho de Langmuir (1997) que propõe uma equação em função das constantes A, B, C, D, E, F e G como mostrado através da Equação (16), onde tais constantes estão listadas na Tabela 5 para os sulfatos de bário e de estrôncio.

A Tabela 4 reúne todos os modelos termodinâmicos apresentados que podem avaliar o efeito da variação da temperatura no cálculo da constante de equilíbrio.

Tabela 4 - Modelos termodinâmicos para avaliar o efeito da variação da temperatura na constante de solubilidade K_{eq} .

Modelo	Sal	Equação	Nº
Van't Hoff	$BaSO_4$ $SrSO_4$	$\frac{d \ln K_{eq}}{dT_K} = \frac{\Delta H_r^0}{RT_K^2}$	13
Van't Hoff Expandida	$BaSO_4$ $SrSO_4$	$\log K_{eq}(T_K) = \log K_{eq,ref}(T_{K,ref}) - \frac{\Delta H_r^0}{R \ln 10} \left(\frac{1}{T_K} - \frac{1}{T_{K,ref}} \right) + \frac{\Delta C_p^0}{R} \left[\frac{1}{\ln 10} \left(\frac{T_K}{T_{K,ref}} - 1 \right) - \log \frac{T_K}{T_{K,ref}} \right]$	14
Blount (1977)	$BaSO_4$	$\ln K_{eq}(T_K, P_{sat}) = 275,053 - 43,014 \ln T_K - \frac{15806,3}{T_K}$	15
Langmuir (1997)	$BaSO_4$ $SrSO_4$	$\log K_{eq} = A + BT_K + \frac{C}{T_K} + D \log T_K + ET_K^2 + \frac{F}{T_K^2} + GT_K^{1/2}$	16

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 5 - Constantes empíricas da Equação (16).

Sal	A	B	C	D	E	F	G
$BaSO_4$	136,04	0	-7680,41	-48,60	0	0	0
$SrSO_4$	137,56	0	-6530,75	-6530,75	0	0	0

Fonte: Langmuir (1997).

2.8 Influência da pressão na constante de equilíbrio

A Equação (8) serve de base para que se obtenha a Equação (17), onde P_{ref} é a pressão de referência e P a pressão final; além disso, considera-se uma transformação isotérmica. A Equação (17) é utilizada em situações em que a diferença entre os volumes molares dos reagentes e dos produtos nos estados padrão é constante na faixa de pressão empregada (entre P_{ref} e P) (Langmuir, 1997).

$$\left(\frac{\partial \ln K_{eq}}{\partial P}\right)_{T_K} = \frac{\Delta V_r^0}{RT_K} \Rightarrow \ln \left(\frac{K_{eq}}{K_{eq,ref}}\right)_{T_K} = -\frac{\Delta V_r^0}{RT_K}(P - P_{ref}) \quad (17)$$

Se o valor da variação do volume molar do sistema, ΔV_r^0 , da Equação (17) sofrer variação com a pressão, é estabelecida a variação da compressibilidade molar parcial, $\Delta \kappa_r^0$ e a Equação (18) é definida. Até 2000 bar, $\Delta \kappa_r^0$ é considerado como independente da pressão. (Lown et al., 1968).

$$\ln \frac{K_{eq}}{K_{eq(T)}} = -\frac{\Delta V_{r,ref}^0}{RT_K}[P - P_{ref}] + \frac{\Delta \kappa_{r,ref}^0}{2RT_K}[P - P_{ref}]^2 \quad (18)$$

De acordo com Cosmo (2013), para algumas espécies, não é possível encontrar na literatura registros de valores para a compressibilidade molar. Então Aggarwal et al. (1990) propuseram uma representação simplificada da Equação (18) que pode ser utilizada para calcular a constante de equilíbrio para qualquer solvente, fazendo com que a falta de valores da compressibilidade molar não fosse um impedimento e utilizando, no modelo apresentado na Equação (19), o valor da compressibilidade do solvente. Na Equação (21), é possível verificar a utilização do modelo proposto para uma situação em que a água é o solvente da solução.

$$\ln \frac{K_{eq}}{K_{eq(T)}} = -\left(\frac{\Delta V_{r,ref}^0}{RT_K \kappa_{H_2O,ref}^T}\right) \cdot \ln \left(\frac{\rho_{H_2O}}{\rho_{H_2O,ref}}\right) \quad (19)$$

Onde:

$\kappa_{H_2O,ref}^T$, é a compressibilidade isotérmica do solvente na pressão de referência;

ρ_{H_2O} , é a massa específica do solvente na pressão desejada;

$\rho_{H_2O,ref}$ é a massa específica do solvente na pressão de referência.

É importante frisar que as temperaturas de $K_{eq(T)}$ e $\Delta V_{r,ref}^0$ devem ser as mesmas e que a Equação (17) pode ser empregada para qualquer solvente desde que as propriedades do fluido sejam aplicadas. No exemplo mostrado na equação, o fluido é a água.

Além desses modelos, Blount (1977) realizou uma análise experimental com o objetivo de encontrar dados sobre a solubilidade em altas temperaturas e pressões do sulfato de bário puro, em solução aquosa e em cloreto de sódio. No final de seu trabalho, ele apresentou a Equação (20), que relaciona o efeito combinado de ambas as propriedades sobre a constante de equilíbrio do sulfato de bário.

A Tabela 6 reúne todos os modelos termodinâmicos apresentados que podem avaliar o efeito da variação da pressão no cálculo da constante de solubilidade.

Tabela 6 - Modelos termodinâmicos para avaliar o efeito da variação da pressão na constante de solubilidade Ksp.

Modelo	Sal	Equação	Nº
Van't Hoff para a pressão	$BaSO_4$ $SrSO_4$	$\left(\frac{\partial \ln K_{eq}}{\partial P}\right)_{T_K} = \frac{\Delta V_r^0}{RT_K}$	17
Van't Hoff Expandida para a pressão	$BaSO_4$ $SrSO_4$	$\ln \frac{K_{eq}}{K_{eq(T)}} = -\frac{\Delta V_{r,ref}^0}{RT_K} [P - P_{ref}]$ $+ \frac{\Delta \kappa_{r,ref}^0}{2RT_K} [P - P_{ref}]^2$	18
Aggarwal et al., (1990)	$BaSO_4$ $SrSO_4$	$\ln \left(\frac{K_{sp,P}}{K_{sp,ref}} \right) = -\frac{\Delta V_r^0}{RT_{K,H_2O}^0} \ln \left(\frac{\rho_{H_2O(P)}}{\rho_{H_2O,ref}^0} \right)$	19
Blount (1977)	$BaSO_4$	$\log K_{eq} = (1,49325 \cdot 10^{-2} \cdot P - 48,61) \cdot \log T_K$ $+ \frac{(2,3536 \cdot P - 7682,76)}{T_K}$ $- 4,398 \cdot 10^{-2} \cdot P + 136,079$	20

Fonte: Elaborado pelo autor.

O efeito da pressão na constante de equilíbrio foi verificado para os sulfatos de bário e de estrôncio por meio da equação de Aggarwal et al. (1990), apresentada na Equação (19). O volume molar de referência da reação para o sulfato de bário foi calculado pela Equação (21a), obtida no trabalho de Blount (1977).

$$\Delta V_{r,ref}^0 BaSO_4 = \frac{-1,377.10^5}{T_K} - 1,20391.T_K + 767,58 \quad (21a)$$

Para calcular o volume molar de referência da reação para o sulfato de estrôncio, não se encontrou nenhum modelo específico na literatura. Desta forma, tal parâmetro foi calculado como mostrado na Equação (21b), sugerido por North (1974).

$$\Delta V_{r,ref}^0 SrSO_4 = VSr^{2+} + VSO_4^{2-} - VSrSO_4 \quad (21b)$$

Os valores de VSr^{2+} e VSO_4^{2-} foram obtidos do trabalho de Millero (1982) para o intervalo de temperaturas entre 0 e 100°C. O valor de VSO_4^{2-} encontrado na literatura foi o proposto no trabalho de Robie et al. (1967), e a publicação de Monnin (1999) confirma que este valor não varia para as temperaturas em estudo.

Outras variáveis fundamentais para a aplicação da equação de Aggarwal et al. (1990) foram obtidas do trabalho de Chen et al. (1977), conforme mostrado na Tabela 7.

Tabela 7 - Parâmetros envolvidos no efeito da pressão sobre a constante de equilíbrio, aplicados à Equação (19).

Parâmetros da Equação 19	Nº
$A' = 3,26138 + 5,223.10^{-4}.T_C + 1,324.10^{-4}.T_C^2 - 7,665.10^{-7}.T_C^3 + 8,584.10^{-10}.T_C^4$	19.1
$B' = 7,2061.10^{-5} - 5,8948.10^{-6}.T_C + 8,699.10^{-8}.T_C^2 - 1,01.10^{-9}.T_C^3 + 4,322.10^{-12}.T_C^4$	19.2
$k_w' = 19652,17 + 148,183.T_C - 2,29995.T_C^2 + 0,01281.T_C^3 - 4,91564.10^{-5}.T_C^4 + 1,035531.10^{-7}.T_C^4$	19.3
$\rho_{H_2O}(T_C) = 0,99983952 + 6,78826.10^{-5}.T_C - 9,08659.10^{-6}.T_C^2 + 1,02213.10^{-7}.T_C^3 - 1,35439.10^{-9}.T_C^4 + 1,47115.10^{-11}.T_C^5 - 1,1166310^{-13}.T_C^6 + 5,04407.10^{-16}.T_C^7 - 1,00659.10^{-18}.T_C^8$	19.4
$k_w = k_w' + 1,01325.A'(P_{atm} - 1) + 1,01325^2.B'(P_{atm} - 1)^2$	19.5
$\kappa_{H_2O}^T(P_{atm}, T_C) = \frac{k_w' - 1,01325^2.B'.(P_{atm} - 1)^2}{k_w[k_w - 1,01325.(P_{atm} - 1)]}$	19.6
$\rho_{H_2O}(T_C.P_{atm}) = \frac{\rho_{H_2O}(T_C)}{\left(1 - \frac{1,01325(P_{atm} - 1)}{k_w}\right)}$	19.7

Fonte: Chen et al. (1977).

2.9 Coeficiente de atividade

Rocha et al. (2001) evidenciam que é plausível considerar a concentração efetiva do íon que pode reagir no caso de sistemas que são substancialmente salinos. A Equação (22) mostra que é possível calcular a atividade da espécie, a_i , em função da concentração, A_i , e do coeficiente de atividade de espécie, γ_i . Ressalta-se que este último, normalmente, é menor do que a unidade. O coeficiente de atividade de espécie retrata o desvio da idealidade de uma solução. Para um sistema ideal, tem-se que $\gamma_i = 1$ e $\{C_i\} = [C_i]$.

$$a_i = \gamma_i[A_i] \quad (22)$$

Pitzer (2018) mostra que a atividade de um íon é reduzida através de interações eletrostáticas com outros íons em águas com maior salinidade e, indicando uma dificuldade dos íons em se associarem para formar um sólido e deixar a fase aquosa como precipitado. Desse modo, o coeficiente de atividade, γ_i , está relacionado com a força iônica, I , de uma solução, uma vez que esta variável indica o quanto os íons de uma dada solução estão protegidos por outros íons presentes.

Um dos métodos utilizados para avaliar o coeficiente de atividade é através da teoria de Debye-Hückel, que considera que os íons se comportam como cargas elétricas pontuais que se deslocam em um meio contínuo com uma permissividade relativa igual à do solvente (Burgot, 2012).

A Equação (23) representa a lei limite de Debye-Hückel, onde A^* é uma constante que representa os dados do solvente em uma dada temperatura. Tal expressão é válida somente quando a força iônica é abaixo de 10^{-3} mol/L.

$$\log \gamma_i = A^* * Z_i^2 * \sqrt{I} \quad (23)$$

É possível observar na Equação (23) que quando a força iônica é próxima de zero (indicando que os eletrólitos em uma solução não têm dificuldade de se associarem, comportando-se como uma solução ideal), o coeficiente de atividade tende a unidade. Além disso, o coeficiente de atividade é o mesmo para o cátion e

para o ânion quando estes possuem cargas elétricas de mesma valência (Burgot, 2012).

Por conta da limitação da equação original de Debye-Hückel, surgiram diversas formas de se calcular o coeficiente de atividade a partir da consideração de novos parâmetros. Dentre elas, a equação de Guggenheim (1935) que, além da carga elétrica do íon, também considera o tamanho do íon, interações binárias específicas e íons de sinais opostos (Langmuir, 1997), como pode ser visto na Equação (24):

$$\log \gamma_i = \left(\frac{-A^* Z_i^2 \sqrt{I}}{1 + B^* a_i^* \sqrt{I}} + b_i^* I \right) \quad (24)$$

em que A^* e B^* são constantes de Debye-Hückel, a_i^* e b_i^* são parâmetros específicos de cada íon.

A relação aplicada para calcular o coeficiente de atividade dos íons bário, estrôncio e sulfato foi a equação de Guggenheim (1935), tal como apresentado pela Equação (24). As constantes, A^* e B^* , foram calculadas por intermédio das Equações (25) e (26), respectivamente, presentes no trabalho de Hamer (1968):

$$A^* = \frac{e^3}{\ln 10} * \sqrt{\frac{2 * \pi * N_A * \rho}{1000 * (\epsilon * K_B * T_K)^3}} \quad (25)$$

$$B^* = e * \sqrt{\frac{8 * \pi * N_A * \rho}{1000 * \epsilon * K_B * T_K}} * 10^{-16} \quad (26)$$

Onde:

e é a carga eletrônica absoluta ($e = 4,80289 \cdot 10^{-10}$ esu);

N_A é o número de Avogadro ($N_A = 6,02252 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹);

T_K é a temperatura (em Kelvin);

K_B é a constante de Boltzmann ($K_B = 1,38054 \cdot 10^{-16}$ erg/K);

ρ é a massa específica da solução (em g/cm³), calculada pelas equações da Tabela 8;

ϵ é a constante dielétrica da solução, calculada pela equação de Bradley e Pitzer (1979) – válida para temperaturas entre 0 e 70°C até 2000 bar e entre 70 e 350°C até 5000 bar, dada pela Equação (27).

$$\varepsilon = 342,79 * \exp(9,469 * 10^{-7} T_K^2 - 5,0866 * 10^{-3} * T_K) + \left(\frac{3115,9}{T_K - 182,89} - 2,0525 \right) * \ln \left(\frac{2,1417 * T_K + \frac{4214200}{T_K} - 8032,5 + P_B}{2,1417 * T_K + \frac{4214200}{T_K} - 7032,5} \right) \quad (27)$$

Já os valores de a_i^* e b_i^* foram obtidos do trabalho de Parkhurst (1990), e estão listados na Tabela 8 para os íons bário, estrôncio e sulfato.

Tabela 8 - Parâmetros específicos dos íons bário, estrôncio e sulfato aplicados a equação de Guggenheim (1935).

	$a_i^* \cdot 10^{-8} \text{ cm}$	b_i^*
Ba²⁺	4,55	0,09
Sr²⁺	5,48	0,11
SO₄²⁻	5,31	-0,07

Fonte: Parkhurst, 1990.

A força iônica, I , medida em mol/L, pode ser calculada através da equação proposta nos trabalhos de Lewis e Randall (1921) e Oddo e Tomson (1989), apresentada neste trabalho pela Equação (28). Tal parâmetro mede a dificuldade que os íons têm de se ligarem uns aos outros, e é função da quantidade n de espécies iônicas presentes na solução, da concentração $[C_i]$ em mol/L e da valência do íon Z_i . Para o bário e para o estrôncio $Z_i = 2$, para o sulfato $Z_i = -2$.

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n [C_i] * Z_i^2 \quad (28)$$

2.10 Constante de solubilidade

O estado de equilíbrio, quando se refere a precipitação, ocorre entre as espécies solubilizadas e as precipitadas. Isto é, o equilíbrio entre as espécies em solução. Por isso, Burgot (2012) explicita que o produto das atividades das espécies no estado de equilíbrio resulta no valor do produto de solubilidade, K_{sp} . Na Equação (29), é possível visualizar a relação entre o coeficiente de atividade da espécie, γ_i , com a constante de equilíbrio, K_{eq} , e a constante de solubilidade, K_{sp} .

$$K_{sp} = \prod_i K_{eq} \gamma_i^{\nu_i} \quad (29)$$

Em sistemas considerados como “ideais”, o coeficiente de atividade será unitário, fazendo com que a atividade seja igual a concentração. Logo, para esses determinados casos, a constante de equilíbrio, K_{eq} , é igual a constante de solubilidade, K_{sp} .

Encontrou-se duas publicações que calculam a relação entre constante de solubilidade e temperatura, ambos para o sulfato de estrôncio. Esses trabalhos foram exibidos por Haas e Fisher (1976) para um intervalo de temperatura entre 0 e 50°C, demonstrado pela Equação (30), e por de Monnin (1999), que apresenta a Equação (31) e complementa o trabalho da Equação anterior para temperaturas de até 100°C.

$$-\log K_{sp} = 14805,9622 + 2,4660924T_K + \frac{40553604}{T_K^2} - 5436,3588 \log T_K - \frac{756968,533}{T_K} \quad (30)$$

$$\ln K_{sp}(T_K, P_{sat}) = 224,069 - 35,9422 \ln T_K - \frac{10302,32}{T_K} \quad (31)$$

2.11 Razão de saturação

A razão de saturação (*saturation ratio*), SR , revela o nível de saturação de um sistema, ou evidencia o desvio em relação ao qual a solução se encontra de seu estado de equilíbrio.

Logo, a razão de saturação é uma propriedade frequentemente utilizada e relacionada com a análise de precipitação de sais, visto que indica o equilíbrio entre a massa de sal precipitada e a quantidade ainda em solução. A Equação (32) define SR através do quociente da reação Q_c , pela constante de solubilidade K_{sp} .

$$SR = \frac{Q_c}{K_{sp}} \quad (32)$$

Considerando a Equação (32), é possível estabelecer as seguintes alegações:

$SR > 1$: solução é supersaturada e indica que pode ocorrer precipitação;

$SR = 1$: solução é saturada e indica que a quantidade máxima de sal que pode ser dissolvida, já está dissolvida.

$SR < 1$: solução é insaturada e indica que pode ocorrer dissolução; ou seja, ainda há a capacidade de se dissolver mais sal.

2.12 Índice de incrustação

De acordo com Deutsch (1997), o índice de incrustação (*scale index*), SI , é um cálculo que representa a condição de equilíbrio de uma solução, podendo ser determinado pela Equação (33). Tal equação determina a possibilidade de formação de incrustação por meio do logaritmo de SR e pode ser definido conforme mostrado abaixo:

$$SI = \log SR \quad (33)$$

Analisando os valores de SI tem-se que:

$SI < 0$: potencial para dissolução de depósitos pré-existent;

$SI = 0$: sem potencial de dissolução e sem potencial de deposição;

$SI > 0$: potencial de precipitação de depósitos sólidos.

Como a saturação de minerais pode alternar em diversas ordens de magnitude, Clark (2015) explica que, devido a este motivo, o parâmetro SI é mais utilizado do que o parâmetro SR . O autor também explica que os valores de SI não levam em consideração as condições de estabilidade de um mineral, nem a cinética que ocorre de maneira lenta e sequer a nucleação de diversas reações.

Para as Equações (32) e (33), quanto maior o desvio em relação a zero, maior o grau de desequilíbrio de uma solução. Vale ressaltar que ambas as equações são parâmetros utilizados na indústria e cujos valores são indicadores da possibilidade de ocorrer precipitação e incrustação - um elevado grau de supersaturação é representado por um alto valor de SI , porém estes índices não especificam quantidades.

2.13 Fechamento do capítulo

Os trabalhos de Merdah e Yassin (2009), Moghadasi et al. (2003) e Rivera (2015) são baseados em observações realizadas durante a exploração de petróleo. Os autores informam que para o sulfato de bário a solubilidade aumenta com o

incremento da temperatura e com o acréscimo de pressão, e que para o sulfato de estrôncio a solubilidade diminui com a elevação da temperatura e ascende com o aumento de pressão. Porém, não há qualquer menção de como calcular a influência da temperatura e da pressão na capacidade de solubilização.

A influência da temperatura foi o parâmetro mais estudado. Os modelos encontrados e empregados neste trabalho foram baseados em dados experimentais. *Softwares* como o Geochemist's Workbench (GWB) (Bethke et al., 2018), adquirido através de licença estudantil, e o SUPCRT92 (Johnson et al., 1992), programa gratuito, também puderam ser utilizados. Sobre a influência da pressão, é raro deparar-se com informações.

A equação apresentada neste documento foi a mais moderna encontrada. Ressalta-se que não foram localizadas publicações que relacionassem a influência da temperatura e da pressão na solubilidade concomitantemente.

O presente estudo e o *software* Multiscale reúnem todas as citadas informações. Tal recurso computacional foi adquirido durante o desenvolvimento desta pesquisa, possibilitando a comparação dos resultados gerados. Durante a revisão da literatura, notou-se uma escassez de dados relacionados à solubilidade dos sulfatos, sendo o sulfato de bário o mais estudado até o momento. Deste modo, a comparação de dados obtidos com informações providas por *softwares* relacionados se torna primordial.

Cita-se como exemplos o estudo efetuado por Cosmo (2013), onde o autor comparou seus resultados para a solubilidade de carbonatos de cálcio com os obtidos pelo Multiscale, e a pesquisa realizada por Almeida Neto (2012), que verificou suas informações para incrustações de sulfatos com as advindas de um *software* comercial chamado Inorscale. Outros tantos trabalhos compararam resultados sobre os mais diversos aspectos relacionados a sulfatos com simulações CFD (*Computational Fluid Dynamics*).

O Multiscale é um produto comercial na ordem de milhares de dólares por licença e muito utilizado na indústria do petróleo. Seu sistema não apresenta informações para todo um intervalo de temperatura e pressão de forma simultânea, apenas fornece pontualmente os resultados para cada estado utilizado como dado de entrada. Sendo assim, é necessário analisar os valores obtidos para se compreender o que os resultados indicam.

Portanto, para se gerar um mapa de solubilidade com tais informações, diversas simulações devem ser executadas. O *software* informa quais equações emprega, mas não demonstra como os cálculos são realizados, quais valores de propriedades termodinâmicas são aplicadas e nem quais arredondamentos numéricos são empregados.

A metodologia apresentada neste trabalho utiliza a Equação de Van't Hoff Expandida, Equação (14), a Equação de Aggarwal et al., Equação (21), e a Equação de Guggenheim, Equação (26), para gerar mapas de solubilidade dos sulfatos de bário e de estrôncio, os mais próximos possível da realidade, demonstrando as etapas e os cuidados que devem ser seguidos. Ou seja, uma vantagem da metodologia em relação ao Multiscale é a capacidade de visualização das áreas de maior e menor solubilidade dada uma variação de temperatura e pressão, que torna factível compreender imediatamente se o estado analisado se enquadra a uma condição de supersaturação e possível precipitação.

Destaca-se que a mudança de um estado de maior quantidade de sal solubilizado para um menor leva a formação de massa precipitada. Este trabalho também expõe como realizar os cálculos referentes.

A metodologia utilizada foi empregada com sucesso para predizer os mapas de solubilidade de carbonatos de cálcio através do trabalho de Cosmo (2013), mas não havia informações se poderia também ser aplicada a sulfatos. O emprego de um único grupo de equações para predizer condições de solubilidade para sulfatos e carbonatos facilita a obtenção resultados, eliminando a necessidade de se buscar modelos específicos para cada sal. Além de analisar esta capacidade para os compostos estudados, destaca-se também a possibilidade de se utilizar este trabalho para um posterior desenvolvimento de *softwares* livres relacionados.

2.14 Objetivos do trabalho

O objetivo do presente trabalho é aplicar uma metodologia baseada em um estudo termodinâmico que correlaciona a influência da temperatura e da pressão na dissolução dos sulfatos de bário e de estrôncio.

Com isso, tem-se a produção de mapas de solubilidade que permitem a compreensão de quais são as regiões de supersaturação, saturação e insaturação. Para tal, foram identificados na literatura estudos que discorrerem sobre o mesmo

tema, identificou-se e compreendeu-se a utilização dos modelos mais adequados para ambos os sulfatos.

Buscou-se informações atuais e confiáveis, empregou-se a menor quantidade possível de arredondamentos de valores nos cálculos executados e comparou-se os resultados obtidos pela metodologia tanto com informações provenientes da literatura quanto com os resultados gerados por *software* existente na área de estudos.

Ao final, calculou-se a massa de precipitado que pode se formar sob condição de supersaturação dos sulfatos de bário e de estrôncio, e também se comparou os resultados obtidos com os valores gerados pelo Multiscale.

Durante a execução do presente trabalho não se ponderou fenômenos como corrosão ou influência da turbulência em um escoamento. Não se estudou efeitos relacionados à cinética. Não se considerou a presença de outros íons e nem a possibilidade da ocorrência de co-precipitação.

3 METODOLOGIA

A metodologia aqui apresentada relaciona os principais conceitos discutidos com as equações que determinam a precipitação dos sulfatos de bário e de estrôncio. O estudo foi realizado numa faixa de temperaturas entre 0 e 100°C e em uma faixa de pressões entre 1 e 100 bar, partindo-se de um estado padrão a 25°C e 1 bar. Ressalta-se que dentro do intervalo de temperatura e pressão analisados, o incremento de temperatura foi de 5°C e o incremento de pressão foi de 10 bar.

Na Tabela 9 encontra-se uma revisão das equações que serão utilizadas neste estudo. Em referência a solubilidade, a Equação (14), Equação de Van't Hoff Expandida, considera os efeitos da temperatura.

A Equação (19), proposta por Aggarwal et al. (1990), apresenta a influência da pressão. A Equação (24) explana a expressão matemática do coeficiente de atividade conforme Guggenheim (1935) informa e a Equação (29) demonstra a formação da constante de solubilidade. A Equação (31) oferece o modelo de Monnin (1999) e será utilizada em conjunto com a Equação (19) para formação de mapa de solubilidade do sulfato de estrôncio a título de comparação.

Tabela 9 - Revisão de equações que serão utilizadas na seção Metodologia.

Nº	Expressão matemática
14	$\log K_{eq(T)} = \left(-\frac{\Delta G_r^0}{RT_{K,ref}} \right) + \frac{\Delta H_r^0}{R \ln 10} \left(\frac{1}{T_{K,ref}} - \frac{1}{T_K} \right) + \frac{\Delta Cp^0}{R} \left[\frac{1}{\ln 10} \left(\frac{T_{K,ref}}{T_K} - 1 \right) - \log \frac{T_{K,ref}}{T_K} \right]$
19	$\ln \frac{K_{eq}}{K_{eq(T)}} = - \left(\frac{\Delta V_{r,ref}^0}{RT_K \kappa_{H_2O,ref}^T} \right) \cdot \ln \left(\frac{\rho_{H_2O}}{\rho_{H_2O,ref}} \right)$
24	$\log \gamma_i = \left(\frac{-A^* * Z_i^2 * \sqrt{I}}{1 + B^* * a_i^* * \sqrt{I}} + b_i^* * I \right)$
29	$K_{sp} = \Pi_i K_{eq} \gamma_i^{v_i}$
31	$\ln K_{sp}(T_K, P_{sat}) = 224,069 - 35,9422 \ln T_K - \frac{10302,32}{T_K}$

Fonte: Elaborado pelo autor.

3.1 Cálculo do efeito da temperatura na constante de equilíbrio

Para o cálculo do efeito da temperatura na constante de equilíbrio, o modelo utilizado é aquele que foi apresentado pela Equação (14), Equação de Van't Hoff Expandida.

Ponderou-se qual a influência que a discrepância de valores encontrados na literatura para as propriedades termodinâmicas relacionadas, apresentados nas Tabelas 2 e 3, causam na capacidade de solubilização através da aplicação destes na citada equação, resultando em diferentes curvas de solubilidade.

Para o sulfato de bário, tais curvas foram comparadas com os modelos apresentados através das Equações (15) e (16). Para o sulfato de estrôncio, as curvas foram comparadas com o resultado da Equação (16). As curvas de solubilidade de ambos os compostos foram comparadas também com as geradas pelos softwares SUPCRT92, GWB e Multiscale.

No GWB, os sulfatos de bário e de estrôncio foram adicionados como sais a serem analisados e uma curva de saturação foi gerada considerando uma faixa de temperatura de 0 a 100°C. É importante destacar que tal recurso computacional foi configurado de forma que a constante de atividade fosse considerada unitária.

No SUPCRT92, houve a necessidade entrar com as reações apresentadas pelas Equações (9a), (9b), (10a) e (10b) em intervalos de temperatura de 25 a 0°C e de 25 a 100°C; a pressão utilizada foi de 1 bar.

No Multiscale, utilizou-se como dados de entrada valores de temperatura entre 0 e 100°C em um intervalo de 5°C e pressão constante a 1 bar.

3.2 Cálculo do efeito da pressão na constante de equilíbrio

Empregou-se a Equação (19), Equação de Aggarwal et al. (1990), para se calcular o efeito da pressão na constante de equilíbrio. Para tal, foi necessário utilizar os valores do logaritmo da constante de equilíbrio proveniente da Equação de Van't Hoff Expandida e dos cálculos dos diversos parâmetros envolvidos que são dependentes das variações de temperatura e pressão. Dentre esses parâmetros, destaca-se a variação do volume molar de referência para o sulfato de estrôncio, $\Delta V_{r,ref}^0 SrSO_4$, apresentada na Tabela 10 para todo o intervalo de temperatura em estudo, calculado através da Equação (21b).

Tabela 10 - Valores calculados para $\Delta V_{r,ref}^0 SrSO_4$

T(°C)	T(K)	VSr^{2+}	$VS04^{2-}$	$VSrSO_4$	$\Delta V_{r,ref}^0 SrSO_4$
0	273,15	-16,67	17,98	46,25	-44,94
5	278,15	-16,52	19,13	46,25	-43,64
10	283,15	-16,34	20,14	46,25	-42,45
15	288,15	-16,14	21,02	46,25	-41,37
20	293,15	-15,92	21,77	46,25	-40,40
25	298,15	-15,67	22,38	46,25	-39,54
30	303,15	-15,40	22,86	46,25	-38,79
35	308,15	-15,11	23,20	46,25	-38,16
40	313,15	-14,79	23,41	46,25	-37,63
45	318,15	-14,45	23,48	46,25	-37,22
50	323,15	-14,09	23,42	46,25	-36,92
55	328,15	-13,70	23,22	46,25	-36,73
60	333,15	-13,29	22,89	46,25	-36,65
65	338,15	-12,86	22,43	46,25	-36,68
70	343,15	-12,40	21,83	46,25	-36,82
75	348,15	-11,92	21,10	46,25	-37,07
80	353,15	-11,42	20,23	46,25	-37,44
85	358,15	-10,89	19,23	46,25	-37,92
90	363,15	-10,34	18,09	46,25	-38,50
95	368,15	-9,77	16,82	46,25	-39,20
100	373,15	-9,17	15,41	46,25	-40,01

Fonte: Elaborado pelo autor.

Estes valores apresentados foram muito importantes, pois a partir destes, realizou-se uma regressão logarítmica e encontrou-se uma expressão que relaciona tais dados com a variação de temperatura. Esta correlação é expressa pela Equação (34).

$$\Delta V_{r,ref}^0 SrSO_4 = -0,0022T_K^2 + 1,486T_K - 282,3 \quad (34)$$

Para melhor compreender a influência da pressão na constante de equilíbrio K_{eq} para os sulfatos de bário e de estrôncio, foi feita uma comparação de valores variando a pressão de 1 a 100 bar para cinco diferentes temperaturas, 0°C, 25°C, 50°C, 75°C e 100°C entre a metodologia e o *software* Multiscale. Para o sulfato de bário também foi possível comparar os resultados com os gerados pela Equação (20).

3.3 Mapas de solubilidade: Constante de equilíbrio, Temperatura e Pressão

Através da junção de informações sobre a influência da temperatura e da pressão na capacidade de solubilização, forma-se os mapas de solubilidade. Tais mapas conseguem reunir três informações essenciais diretamente relacionadas com a solubilidade, são elas: concentração, através da constante de equilíbrio, temperatura e pressão.

Nos mapas pode-se observar graficamente quais são as regiões de insaturação, saturação e supersaturação. A região de saturação é correspondente a superfície gráfica formada pela conexão dos dados de temperatura, pressão e concentração no equilíbrio; abaixo tem-se a região de insaturação e acima há a região de supersaturação.

Nesta etapa os mapas são considerados idealizados. Deste modo, a constante de equilíbrio foi posteriormente multiplicada pelo coeficiente de atividade. Os valores relacionados aos mapas de solubilidade gerados pela metodologia e pelo *software* Multiscale foram comparados para se determinar eventuais diferenças.

Além disso, para o sulfato de bário foi possível comparar o mapa proveniente da metodologia com o gerado através da aplicação do modelo de Blount (1977). No caso do sulfato de estrôncio, comparou-se os resultados decorridos da junção das Equações (19) e (31).

No equilíbrio, a concentração molar $[C_i]$ é idêntica tanto para o bário ou estrôncio, como para o sulfato. Deste modo, a partir dos mapas de solubilidade é possível determinar as concentrações relacionadas ao logaritmo da constante de equilíbrio através da aplicação da Equação (35).

Em sequência, é possível transformar as concentrações molares em concentração mássicas através da aplicação dos dados das massas molares das

espécies, onde tem-se, respectivamente, os valores de 137,327 g/mol, 87,62 g/mol e 96,061 g/mol para o bário, o estrôncio e o sulfato.

$$[C_i] = 10^{\sqrt{\log(K_{eq})}} \quad (35)$$

3.4 Cálculo do coeficiente de atividade

Os cálculos dos coeficientes de atividade foram realizados utilizando-se a Equação (26), proposta por Guggenheim (1935). Para a utilização desta, foi necessário o cálculo prévio dos parâmetros envolvidos, apresentados nas Equações (27), (28), (29) e (30), para ambos os compostos, dentro do intervalo de temperatura e de pressão utilizados na metodologia.

Destaca-se que se comparou os resultados da metodologia com os gerados pelo Multiscale, apesar deste utilizar um outro modelo, o qual é denominado pelo *software* como modelo de Pitzer.

3.5 Mapas de solubilidade: Constante de solubilidade, Temperatura e Pressão

A partir das Equações (14) e (19), aplicou-se a Equação (29) para gerar mapas de solubilidade considerados mais próximos da realidade.

Comparou-se os valores pertinentes a estes mapas com os resultados demonstrados pelo Multiscale para identificar possíveis discrepâncias e também para verificar se os dados são condizentes com as informações obtidas na literatura.

Para o sulfato de estrôncio, também foi possível comparar com o mapa formado através da junção das Equações (31) e (19).

3.6 Cálculo da quantidade de massa precipitada

O cálculo da massa dos sulfatos de bário e de estrôncio precipitada foi efetuado com base em alterações nos estados termodinâmicos do sistema.

A mudança de estado acontece por meio de um escoamento teórico, partindo-se de um estado termodinâmico inicial qualquer, definido por uma temperatura e uma pressão iniciais (T_{ini} , P_{ini}), até um estado final (T_{fin} , P_{fin}). A precipitação ocorre uma vez

que parte dos sulfatos de bário ou de estrôncio deixem a solução para reestabelecer a condição de equilíbrio daquele dado estado. Essa descrição pode ser visualizada pela Figura 9.

Figura 9 - Fluxograma que representa a metodologia para o cálculo da massa de sulfato de bário precipitada.



Fonte: Andrade, 2021.

Tomando como base a Equação (21), o estado de equilíbrio inicial é representado pela constante de solubilidade nesse estado, $K_{s,ini}$, apresentada nas Equações (36a) e (36b).

$$K_{s,ini} = \{Ba^{2+}\}_{ini} * \{SO_4^{2-}\}_{ini} = \gamma_{Ba^{2+},ini}[Ba^{2+}]_{ini} * \gamma_{SO_4^{2-},ini}[SO_4^{2-}]_{ini} \quad (36a)$$

$$K_{s,ini} = \{Sr^{2+}\}_{ini} * \{SO_4^{2-}\}_{ini} = \gamma_{Sr^{2+},ini}[Sr^{2+}]_{ini} * \gamma_{SO_4^{2-},ini}[SO_4^{2-}]_{ini} \quad (36b)$$

Da mesma forma que as Equações (36a) e (36b), tem-se que o estado de equilíbrio final após o escoamento, $K_{s,fin}$, é dado pelas Equações (37a) e (37b).

$$K_{s,fin} = \{Ba^{2+}\}_{fin} * \{SO_4^{2-}\}_{fin} = \gamma_{Ba^{2+},fin}[Ba^{2+}]_{fin} * \gamma_{SO_4^{2-},fin}[SO_4^{2-}]_{fin} \quad (37a)$$

$$K_{s,fin} = \{Sr^{2+}\}_{fin} * \{SO_4^{2-}\}_{fin} = \gamma_{Sr^{2+},fin}[Sr^{2+}]_{fin} * \gamma_{SO_4^{2-},fin}[SO_4^{2-}]_{fin} \quad (37b)$$

Como não há escoamento de massa, a formação do sulfato de bário ou do sulfato de estrôncio ocorre apenas pela redução das concentrações dos íons bário ou estrôncio, e sulfato. Portanto, com o retorno do sistema para a condição de equilíbrio, a quantidade de sulfato de bário ou de sulfato de estrôncio que irá precipitar, X , pode ser calculada através das Equações (38a) e (38b).

$$X = [Ba^{2+}]_{ini} - [Ba^{2+}]_{fin} = [SO_4^{2-}]_{ini} - [SO_4^{2-}]_{fin} \quad (38a)$$

$$X = [Sr^{2+}]_{ini} - [Sr^{2+}]_{fin} = [SO_4^{2-}]_{ini} - [SO_4^{2-}]_{fin} \quad (38b)$$

Com isso, pode-se reescrever as Equações (37a) e (37b) na forma das Equações (39a) e (39b).

$$K_{s,fin} = \gamma_{Ba^{2+},fin} * ([Ba^{2+}]_{ini} - X) * \gamma_{SO_4^{2-},fin} * ([SO_4^{2-}]_{ini} - X) \quad (39a)$$

$$K_{s,fin} = \gamma_{Sr^{2+},fin} * ([Sr^{2+}]_{ini} - X) * \gamma_{SO_4^{2-},fin} * ([SO_4^{2-}]_{ini} - X) \quad (39b)$$

Substituindo os valores dos coeficientes de atividade no estado final, $\gamma_{Ba^{2+},fin}$, $\gamma_{Sr^{2+},fin}$ e $\gamma_{SO_4^{2-},fin}$, das concentrações iniciais, $[Ba^{2+}]_{ini}$, $[Sr^{2+}]_{ini}$ e $[SO_4^{2-}]_{ini}$, e da constante de solubilidade, $K_{s,fin}$, é possível obter-se uma equação do segundo grau em X , dada pelas Equações (40a) e (40b). Com a sua solução, realizada de maneira trivial, obtém-se, então, a quantidade de sulfato de bário ou de sulfato de estrôncio que precipita devido à mudança de estado termodinâmico.

$$X^2 - ([Ba^{2+}]_{ini} + [SO_4^{2-}]_{ini}) * X + \left([Ba^{2+}]_{ini} * [SO_4^{2-}]_{ini} - \frac{K_{s,fin}}{\gamma_{Ba^{2+},fin} * \gamma_{SO_4^{2-},fin}} \right) = 0 \quad (40a)$$

$$X^2 - ([Sr^{2+}]_{ini} + [SO_4^{2-}]_{ini}) * X + \left([Sr^{2+}]_{ini} * [SO_4^{2-}]_{ini} - \frac{K_{s,fin}}{\gamma_{Sr^{2+},fin} * \gamma_{SO_4^{2-},fin}} \right) = 0 \quad (40b)$$

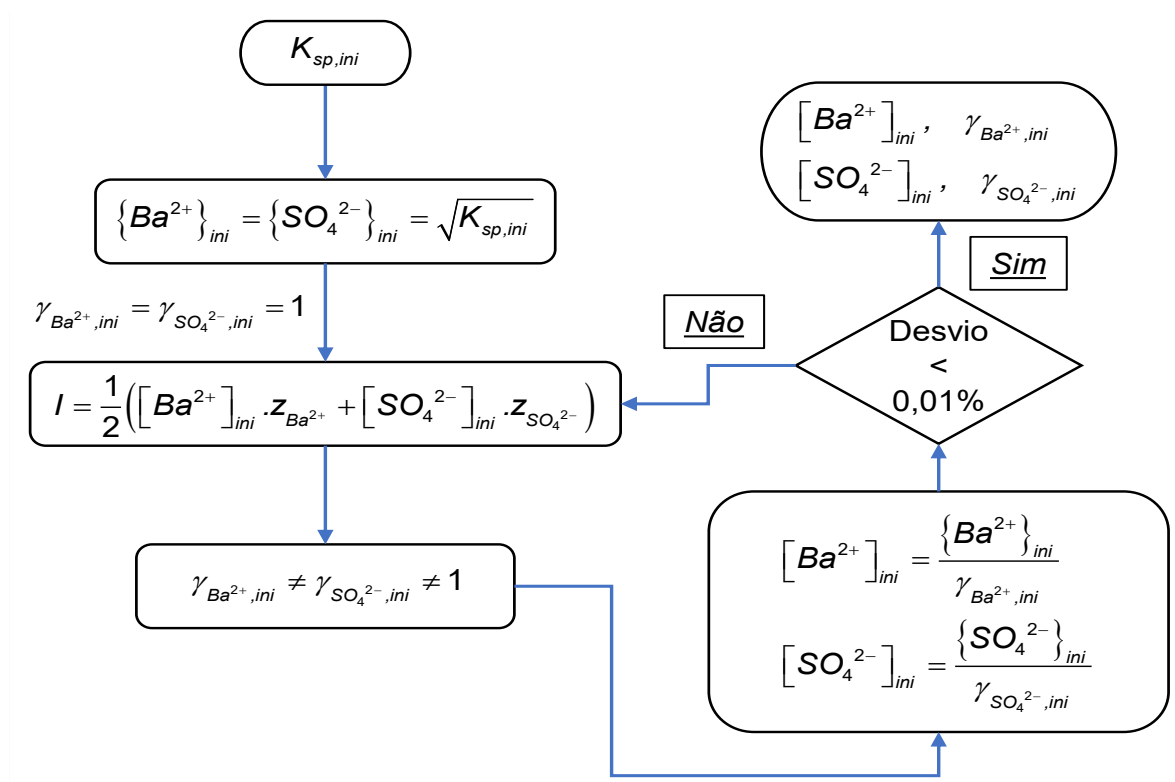
A constante de solubilidade nos estados inicial e final possui valores conhecidos, obtidos através da aplicação da metodologia explanada nesta seção. As concentrações iniciais e os coeficientes de atividade podem ser obtidos por meio de um cálculo iterativo apresentado por Clark (2015), esquematizado na Figura 10 tomando como exemplo o sulfato de bário.

Ao início, tem-se que as concentrações molares na constante de solubilidade são iguais, porém, o coeficiente de atividade é considerado idealizado e igual a uma unidade. Realiza-se então o cálculo da força iônica se utilizando destas

concentrações, onde a partir de então, aplica-se o cálculo do coeficiente de atividade para determinar os valores não ideais deste parâmetro.

A próxima etapa é dividir as concentrações molares iniciais pelos coeficientes de atividade calculados, onde, se a diferença entre os valores resultantes for menor que 0,01% há a confirmação de que as concentrações iniciais e os coeficientes de atividade foram determinados com sucesso. Caso contrário, deve-se retornar à etapa do cálculo da força iônica, adequando as concentrações molares.

Figura 10 - Sequência para o cálculo das concentrações iniciais e dos coeficientes de solubilidade dos íons bário e sulfato.



Fonte: Clark, 2015. [adaptada]

Para dar suporte aos cálculos, será utilizado o *software* Matlab, por possuir uma linguagem de programação própria, de fácil implementação e funções matemáticas incorporadas a sua base de cálculos. Desta forma, é possível comparar de forma rápida os resultados obtidos na metodologia com os resultados gerados pelo Multiscale.

4 RESULTADOS

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos através da aplicação da metodologia e das comparações feitas entre tais resultados e os produzidos por modelos relacionados.

4.1 Resultados da influência da temperatura nas curvas de solubilidade do $BaSO_4$ e do $SrSO_4$.

Na Equação (14), empregou-se as três propriedades advindas das referências, expostas nas Tabelas 2 e 3 para os sulfatos de bário e de estrôncio, respectivamente. Comparou-se as curvas geradas com as obtidas da aplicação dos modelos e *softwares* relativos.

O intervalo de temperatura utilizado foi de 0 a 100°C e a pressão foi de 1 bar. As Figuras 11 e 12 apresentam os resultados para os sulfatos de bário e de estrôncio, respectivamente. Tais figuras relacionam o logaritmo da constante de equilíbrio, $\text{Log}(K_{eq})$, com o intervalo de temperatura empregado.

Para o sulfato de bário, a comparação de resultados com as Equações (16) e (17) bem como com as informações obtidas pelos recursos computacionais *GWB*, *SUPCRT92* e *Multiscale* apontam pouca discrepância nos valores de $\text{Log}(K_{eq})$ em função da temperatura entre todos os modelos analisados.

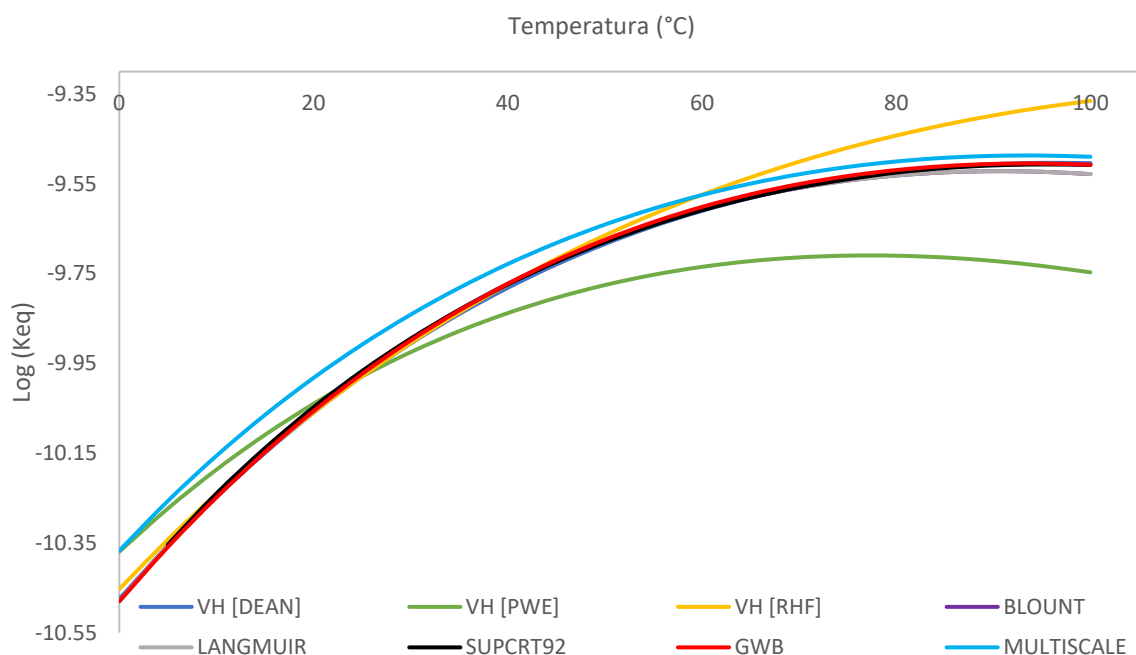
Notou-se que a curva produzida através da aplicação dos valores das propriedades termodinâmicas propostas por Dean (1999) na equação empregada, explicitada como *VH [DEAN]* na Figura 11, convergiu com as Equações (15) e (16), e com os resultados advindos do *GWB* e do *SUPCRT92* para todo o intervalo de temperatura.

Em relação ao *Multiscale*, que também utiliza a Equação (14), a diferença percentual dos valores também foi pequena, não ultrapassando 1,03%. Tal resultado é esperado uma vez que a publicação de Dean (1999) foi a mais recente encontrada para valores de ΔG^0 , ΔH^0 e ΔC_p^0 , e supunha-se que esta ofertasse os dados mais precisos.

Em relação a *VH [DEAN]*, a maior inconsistência ocorreu quando se aplicou os valores de Parker et al. (1971) e Wagman et al. (1965) nas propriedades termodinâmicas da equação de Van't Hoff Expandida, chegando a uma diferença de

2,56%. Tal curva é apresentada na Figura 11 com a legenda VH [PWE]. A aplicação dos valores propostos por Robie et al. (1979) nas propriedades da Equação (14), demonstrado na Figura 11 como VH [RHF], resultou em uma discrepância de valores a partir de 60°C que atingiu 1,46%.

Figura 11 - Curva de saturação entre o logaritmo da constante de equilíbrio K_{eq} e a temperatura [°C] para o sulfato de bário.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para o sulfato de estrôncio, a comparação entre as curvas geradas pela metodologia e pelos modelos relativos mostrou maior inconsistência apenas para um caso. As curvas obtidas da aplicação da Equação (14) com as diferentes informações da literatura para as propriedades termodinâmicas, exibidas pela Figura 12 e denominadas de maneira idêntica às apresentadas para o sulfato de bário, evidenciam serem muito similares àquelas apresentadas pelo modelo de Langmuir e pelos *softwares* GWB e Multiscale.

Em relação a VH [DEAN], a diferença de valores quando se comparou com os resultados fornecidos por VH [PWE] atingiu 0,89%, e para VH [RHF] essa discordância alcançou 2,08%. Deste modo, assim como observado para o sulfato de bário, as curvas geradas pela aplicação de diferentes valores de ΔG^0 , ΔH^0 e ΔC_p^0 na Equação (14) não procederam a curvas muito destoantes entre si.

Para o GWB, a divergência de valores ficou entre 0,13% e 0,62%, e para o Multiscale tal diferença variou entre 0,76% e 1,26%.

Em comparação com a Equação (16), encontrou-se uma distorção de resultados que alternou entre 0,83% e 3,80%. Ressalta-se que os dados de Dean (1999) para o sulfato de estrôncio também foram os mais recentes encontrados.

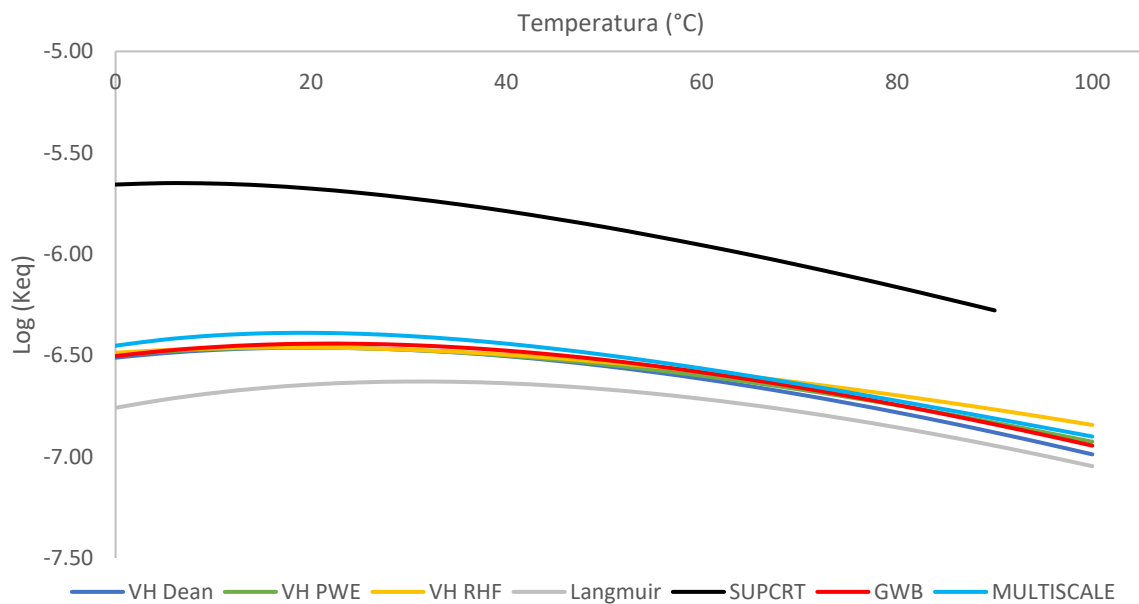
Os resultados advindos do modelo apresentado pelo SUPCRT 92, aponta grande divergência de valores em relação aos demais. A desigualdade de dados entre VH [DEAN] e SUPCRT 92 variou entre 8,75% e 13,12%. Durante algum tempo, a página que apresenta o *software*¹ alternou entre períodos onde se encontrava acessível e inacessível. Além disso, em alguns momentos, tal página exibiu uma mensagem explicando que, para alguns compostos, a base de dados estava desatualizada. Apesar de não ter sido citado quais espécies eram, é possível que o sulfato de estrôncio estivesse incluso. Estes fatos ajudaram a fomentar ainda mais a necessidade de aquisição do Multiscale.

Através dos resultados é possível afirmar que a Equação de Van't Hoff Expandida pode ser utilizada para prever a influência da temperatura na solubilidade de ambos os compostos inorgânicos, e que os diferentes valores propostos na literatura para as propriedades termodinâmicas não procedem a curvas muito discrepantes nem entre si nem entre outros modelos relacionados. Entretanto, caso se deseje obter maior precisão, aconselha-se utilizar os propostos por Dean (1999).

No Apêndice A são apresentados os valores do logaritmo da constante de equilíbrio em função da temperatura para cada modelo que trabalha com o sulfato de bário e com o sulfato de estrôncio.

¹ A utilização do *software* SUPCRT92 pode ser realizada de forma gratuita através do acesso a página <http://geopig3.la.asu.edu:8080/GEOPIG/pigopt1.html>.

Figura 12 - Curva de saturação entre o logaritmo da constante de equilíbrio K_{eq} e a temperatura [°C] para o sulfato de estrôncio.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2 Resultados da influência da pressão nas curvas de solubilidade do $BaSO_4$ e do $SrSO_4$.

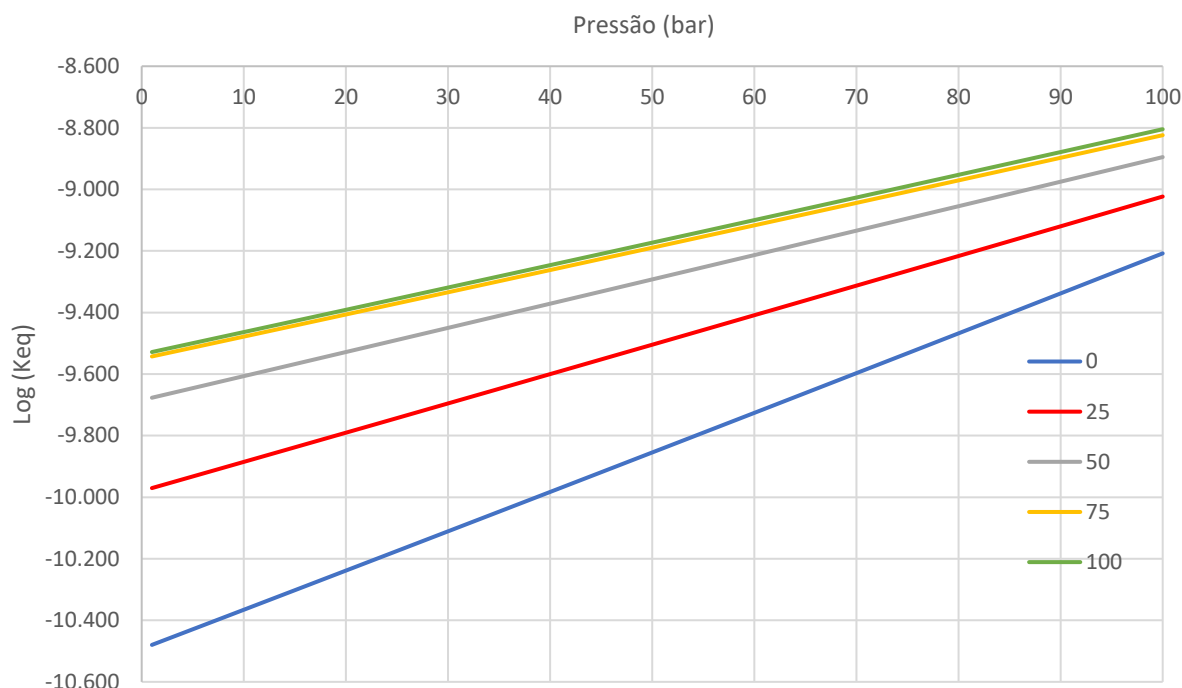
A aplicação da Equação (19) requereu os cálculos dos parâmetros expostos pela Tabela 7 para ambos os sulfatos. Os valores avaliados de tais parâmetros estão publicados no apêndice B.

Em sequência, utilizando-se também os dados de $\text{Log}(K_{eq})$ em função da temperatura provenientes do emprego da Equação (14) com os dados de Dean (1999), foi possível realizar um estudo sobre a influência da pressão na constante de equilíbrio do sulfato de bário e do sulfato de estrôncio utilizando-se a metodologia proposta.

Para ambos os compostos, o estudo abrangeu um intervalo de pressões entre 0 e 100 bar, com incremento de 10 bar, para cinco diferentes temperaturas, 0°C, 25°C, 50°C, 75°C e 100°C.

Nas Figuras 13 e 14 estão apresentadas graficamente a relação entre o logaritmo da constante de equilíbrio e a pressão para ambos os sulfatos, considerando-se as citadas temperaturas.

Figura 13 - Efeito da pressão no logaritmo da constante de equilíbrio do sulfato de bário em várias temperaturas através da aplicação da metodologia.



Fonte: Elaborado pelo autor.

De modo a se compreender matematicamente tais resultados, realizou-se um estudo entre os dados obtidos para diferentes pressões em uma mesma temperatura, para ambos os compostos inorgânicos. Esses valores são apresentados na Tabela 11.

As temperaturas analisadas foram 10°C, 50°C e 100°C, e dentro de cada temperatura, variou-se a pressão de 1 para 10 bar, 20 bar, 50 bar e 100 bar. Através das comparações percentuais resultantes da diferença de resultados para $\log(K_{eq})$ de uma mesma temperatura, mas diferentes pressões, fica claro que a pressão tem uma influência proeminente para o sulfato de estrôncio maior do que para o sulfato de bário.

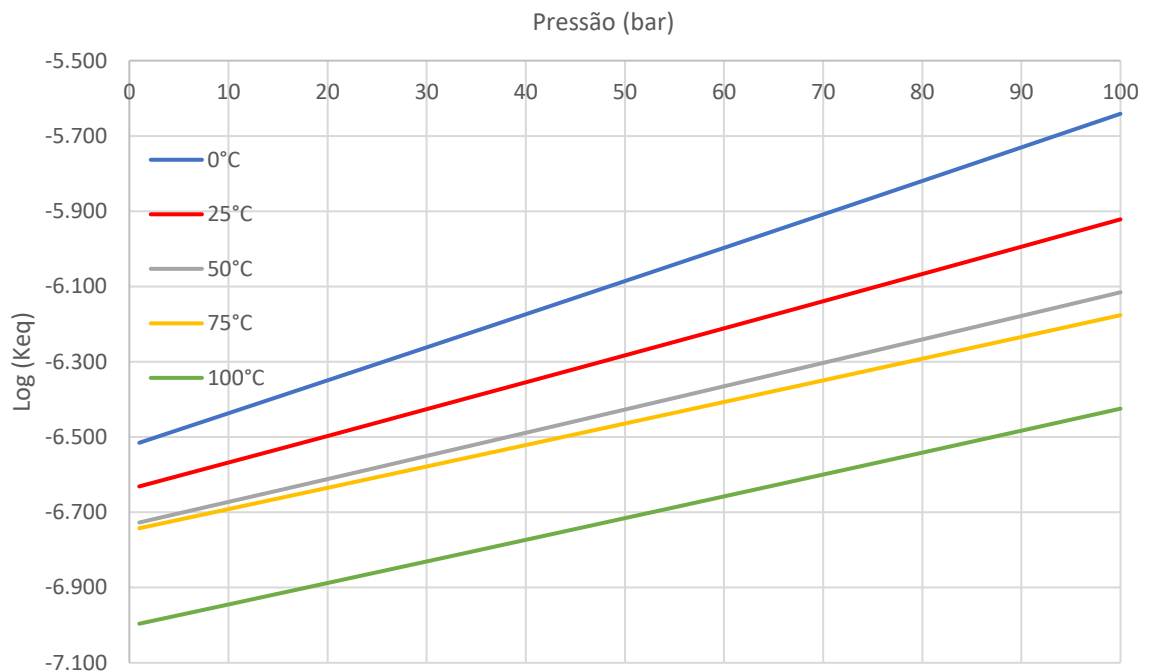
Explicita-se também que para ambos os sais, em todas as temperaturas analisadas, a solubilidade aumenta conforme a pressão aumenta.

Verificou-se as informações obtidas com as advindas do Multiscale para ambos os compostos. Os resultados foram gerados para as mesmas temperaturas e pressões aplicadas à metodologia. As Figuras 15 e 16 apresentam tais informações para os sulfatos de bário e de estrôncio, respectivamente.

Nota-se que apesar do Multiscale informar que também utiliza a Equação (19), os resultados são um pouco díspares, apontando que, provavelmente, o *software* oferece resultados mais conservadores. Destaca-se também que tais divergências podem ser oriundas de arredondamentos numéricos ou utilização de diferentes valores nas propriedades termodinâmicas.

Para o sulfato de bário, a incoerência de valores alternou entre 0,04% e 11,81%. Para o sulfato de estrôncio, a diferença nos dados foi de 0,04% a 12,99%.

Figura 14 - Efeito da pressão no logaritmo da constante de equilíbrio do sulfato de estrôncio em várias temperaturas através da aplicação da metodologia.



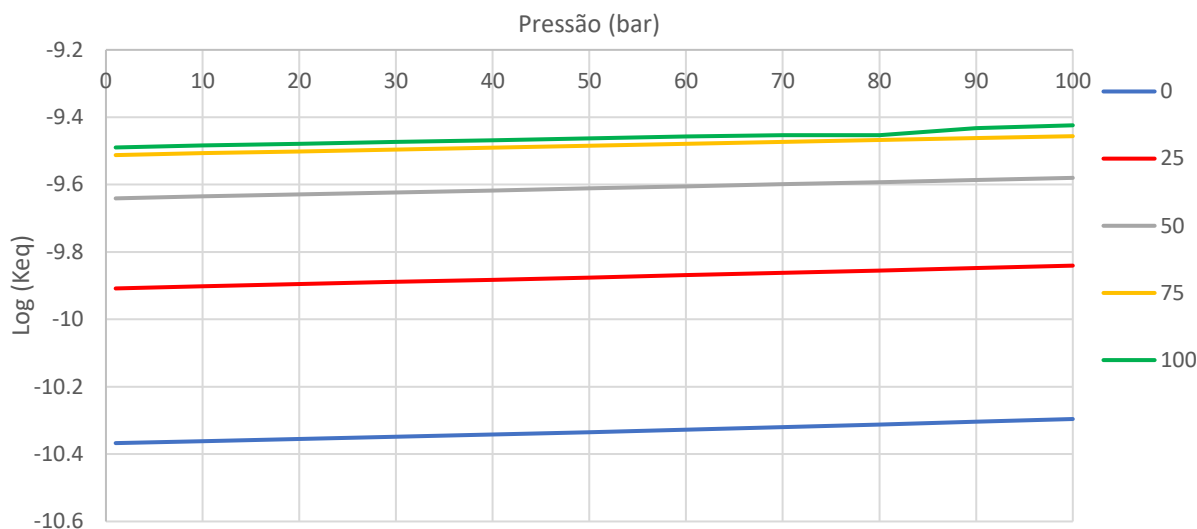
Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 11 - Influência da pressão para os sulfatos de bário e estrôncio.

Temperatura [°C]	Sulfato de bário		Sulfato de estrôncio	
	Pressão [bar]	$\log(K_{eq})$	Pressão [bar]	$\log(K_{eq})$
10	1	-10,25	1	-6,48
	10	-10,24	10	-6,41
	10x	0,10%	10x	1,10%
	20	-10,23	20	-6,33
	20x	0,20%	20x	2,30%
	50	-10,20	50	-6,09
	50x	0,52%	50x	6,00%
	100	-10,14	100	-5,68
	100x	1,07%	100x	12,30%
50	1	-9,68	1	-6,56
	10	-9,68	10	-6,50
	10x	0,07%	10x	0,80%
	20	-9,67	20	-6,44
	20x	0,15%	20x	1,80%
	50	-9,65	50	-6,26
	50x	0,39%	50x	4,50%
	100	-9,61	100	-5,95
	100x	0,79%	100x	9,20%
100	1	-9,50	1	-7,00
	10	-9,50	10	-6,95
	10x	0,07%	10x	0,70%
	20	-9,49	20	-6,89
	20x	0,14%	20x	1,50%
	50	-9,47	50	-6,72
	50x	0,37%	50x	4,00%
	100	-9,43	100	-6,42
	100x	0,75%	100x	8,20%

Fonte: Elaborado pelo autor.

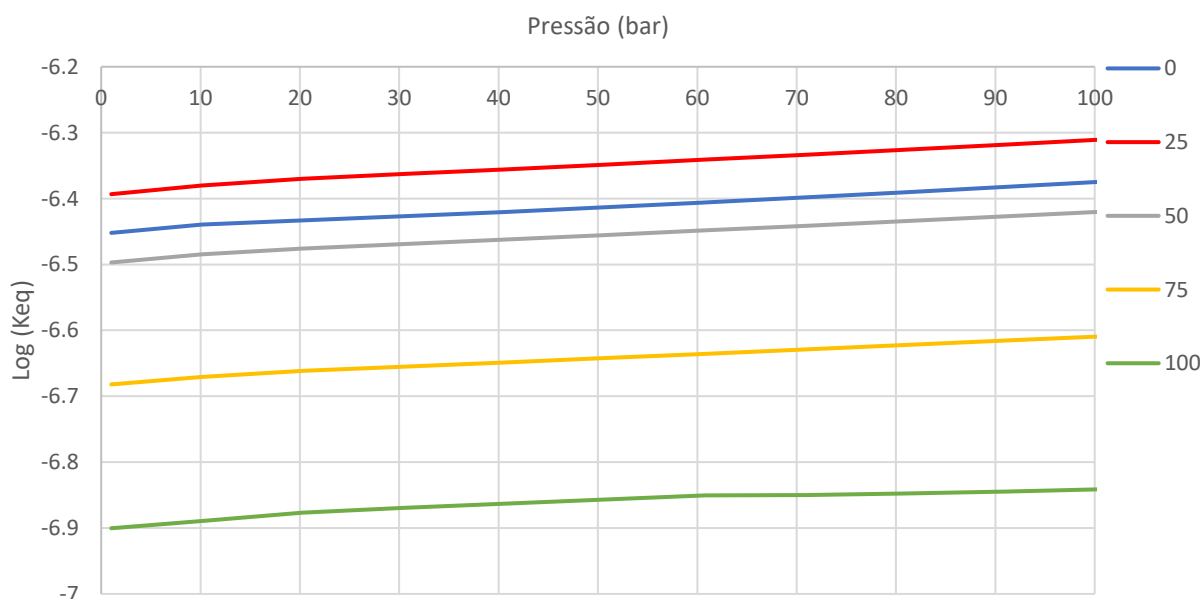
Figura 15 - Dados oriundos do Multiscale sobre o efeito da pressão no logaritmo da constante de equilíbrio do sulfato de bário em várias temperaturas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Foi possível obter também os valores decorrentes da aplicação da Equação (20) para o sulfato de bário conforme demonstrado pela Figura 17. Analisou-se tais dados com os provenientes da metodologia e do *software*, respectivamente. Notou-se que os resultados vindos da citada equação se aproximam mais das informações advindas do Multiscale do que com as exibidas pela metodologia.

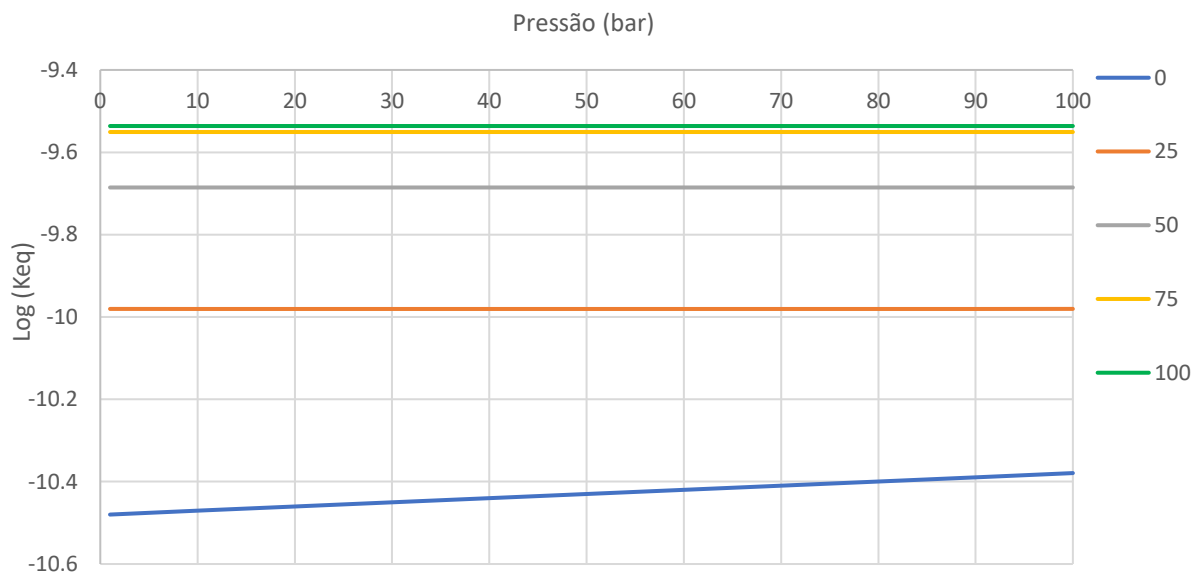
Figura 16 - Dados oriundos do Multiscale sobre o efeito da pressão no logaritmo da constante de equilíbrio do sulfato de estrôncio em várias temperaturas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Monnin (1999) menciona brevemente em seu trabalho que os modelos propostos por Blount (1977) podem ser avaliados como imprecisos quando comparados com equações mais modernas. A incoerência de dados entre a Equação (20) e a metodologia alcançou 12,72%, e a diferença de valores entre tal modelo e as informações providas do *software* situou-se entre 0,40% e 1,42%.

Figura 17 - Resultados advindos do modelo de Blount (1977) sobre o efeito da pressão no logaritmo da constante de equilíbrio do sulfato de bário em várias temperaturas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Percebe-se que, de todos os modelos analisados, os resultados apresentados pela metodologia são os que apontam maior influência da pressão na solubilidade, para ambos os sulfatos.

Na sequência, as análises dos mapas de solubilidade comparam as informações alcançadas com as descrições vindas da literatura. Deste modo, expõem-se diferenças entre a metodologia e outros modelos e determina-se a aceitabilidade do emprego das equações propostas.

4.3 Formação dos mapas de solubilidade idealizados

Para o sulfato de bário, os mapas de solubilidade advindos da metodologia empregando-se as informações de propriedades termodinâmicas providas por Dean (1999), conforme apresentado na Figura 18, do *software* Multiscale, demonstrado pela

Figura 19, e da Equação (20) explícito na Figura 20, terminaram por demonstrar resultados pouco discordantes.

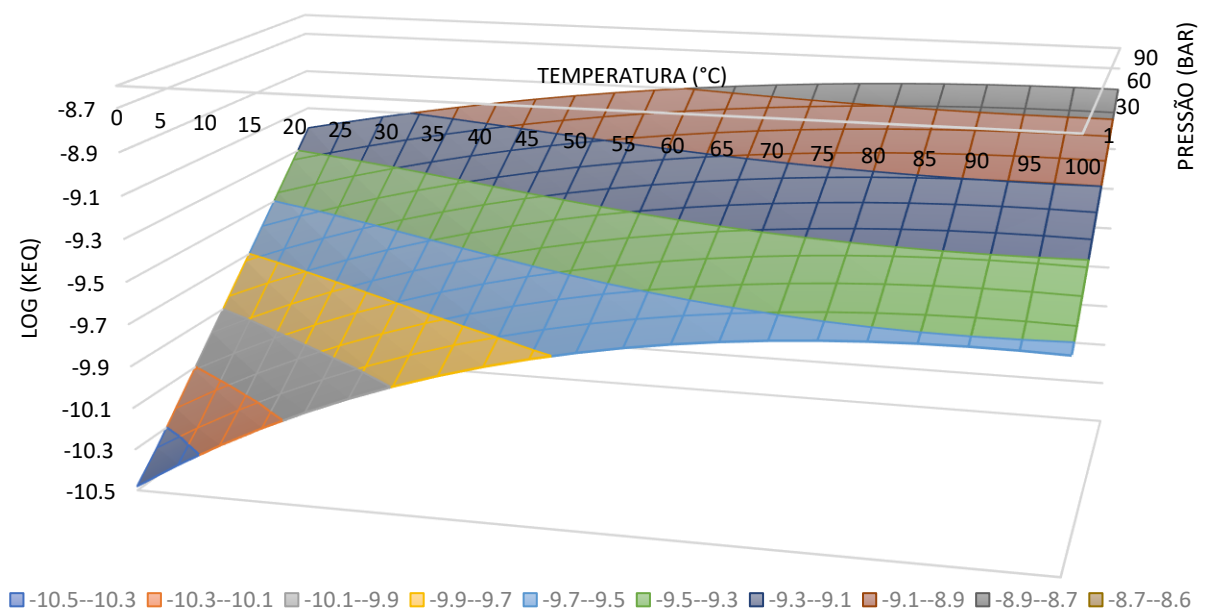
É importante entender que, quanto menores forem os valores do logaritmo da constante de equilíbrio, menor é a quantidade de massa solubilizada.

Nota-se que, dentre os dados ofertados, o mapa gerado pela aplicação da metodologia foi o que mais se aproximou das informações citadas na literatura, ou seja, para o sulfato de bário a solubilidade aumenta com o incremento da temperatura e com o acréscimo de pressão.

Os elementos apresentados pelas outras fontes não apontam uma influência tão incisiva da variação de pressão na capacidade de solubilização. É provável que essa divergência seja resultado da utilização de um modelo mais cauteloso pelo *software* e pela Equação de Blount (1977) não ser tão precisa.

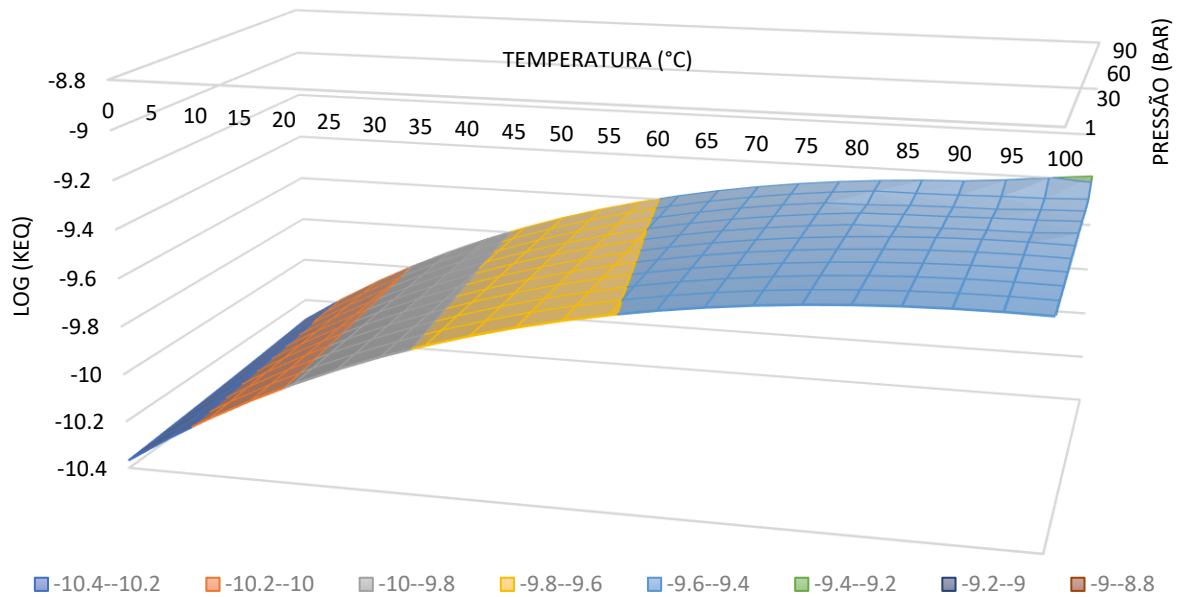
Para ambos os casos, arredondamentos de valores também podem ter alcance nos resultados. A discrepância de informações entre a metodologia e o Multiscale alcançou 17,46%, com relação a Equação (20) atingiu 12,70%. Entre o recurso computacional e o modelo de Blount, a discordância de resultados alternou de 0,14% a 28,04%.

Figura 18 - Representação do efeito combinado da temperatura e da pressão no logaritmo da constante de equilíbrio do sulfato de bário através da aplicação da metodologia.



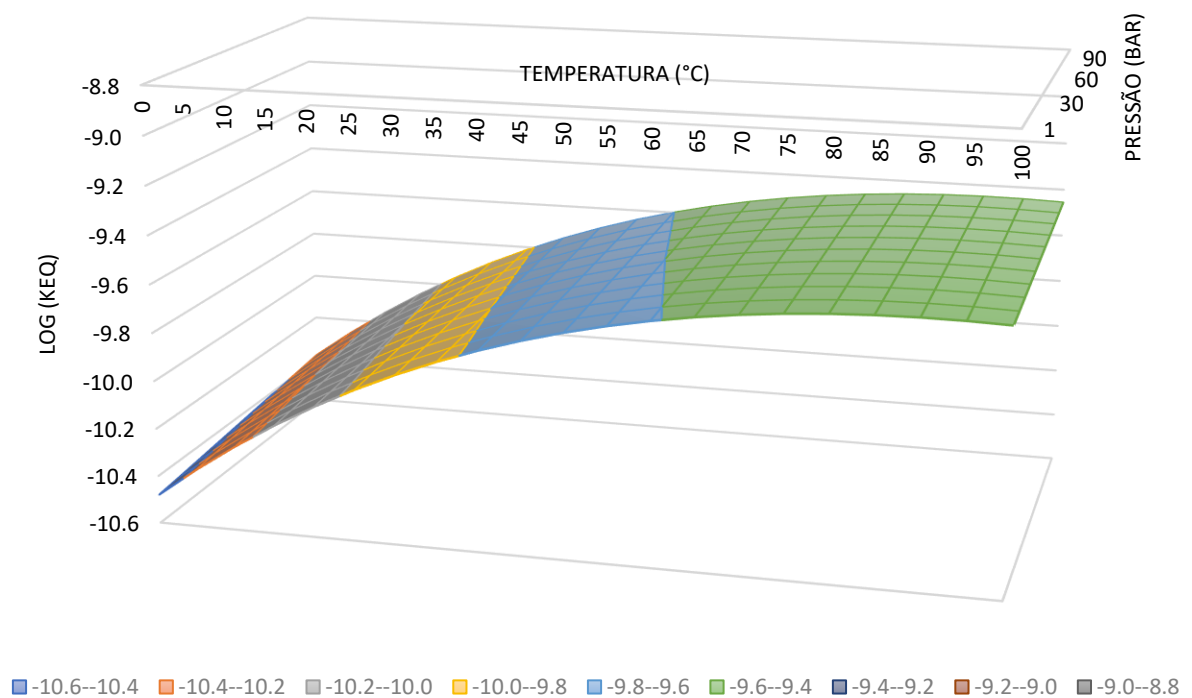
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 19 - Representação do efeito combinado da temperatura e da pressão no logaritmo da constante de equilíbrio do sulfato de bário utilizando-se os resultados do Multiscale.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 20 - Representação do efeito combinado da temperatura e da pressão no logaritmo da constante de equilíbrio do sulfato de bário advindos do emprego do modelo de Blount (1977).



Fonte: Elaborado pelo autor.

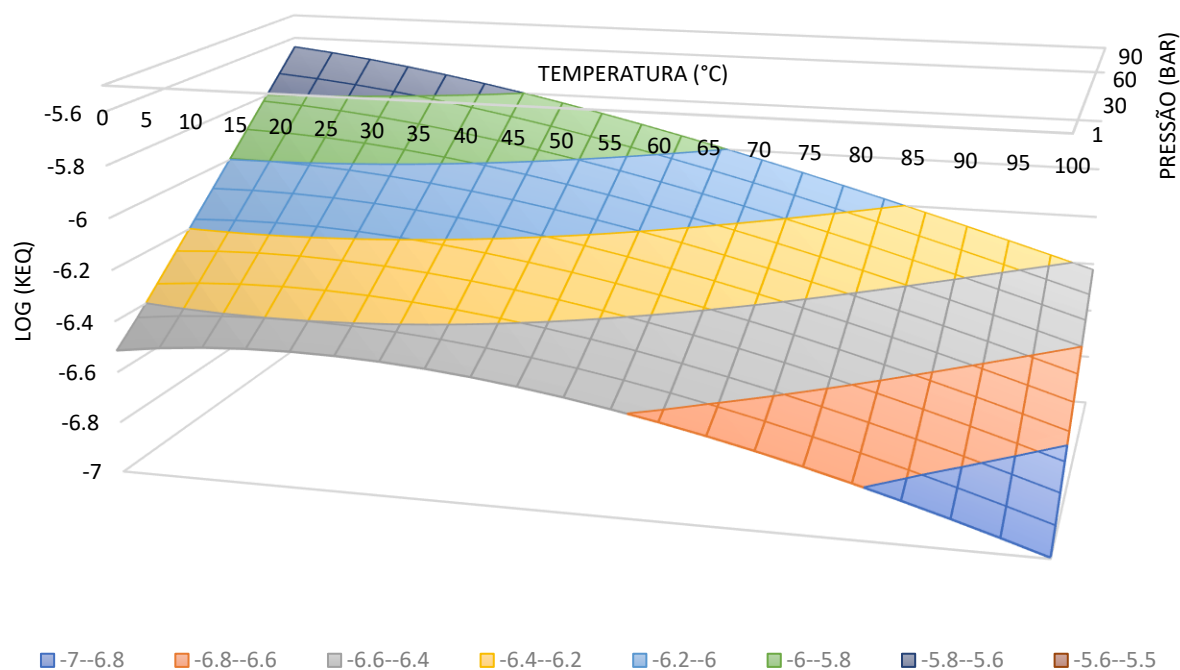
Com relação ao sulfato de estrôncio, percebeu-se que os resultados exibidos pela aplicação da metodologia com os dados de ΔG^0 , ΔH^0 e ΔC_p^0 ofertados por Dean (1999) são de certo grau díspares aos informados pelo Multiscale.

O mapa de solubilidade gerado por este estudo é demonstrado na Figura 21 e mais uma vez indica grande coerência com o que a literatura informa, ou seja, a solubilidade diminui com a elevação da temperatura e ascende com o aumento de pressão.

A Figura 22 apresenta a curva de solubilidade proporcionada pelos dados provindos do Multiscale. Percebe-se que o *software* novamente informou valores que apontam pouca influência da variação de pressão na solubilidade, possivelmente causados por uma visão resguardada em se gerar os dados em conjunto com arredondamentos numéricos. A discordância de valores entre a metodologia e o Multiscale variou entre 0,02% e 35,48%.

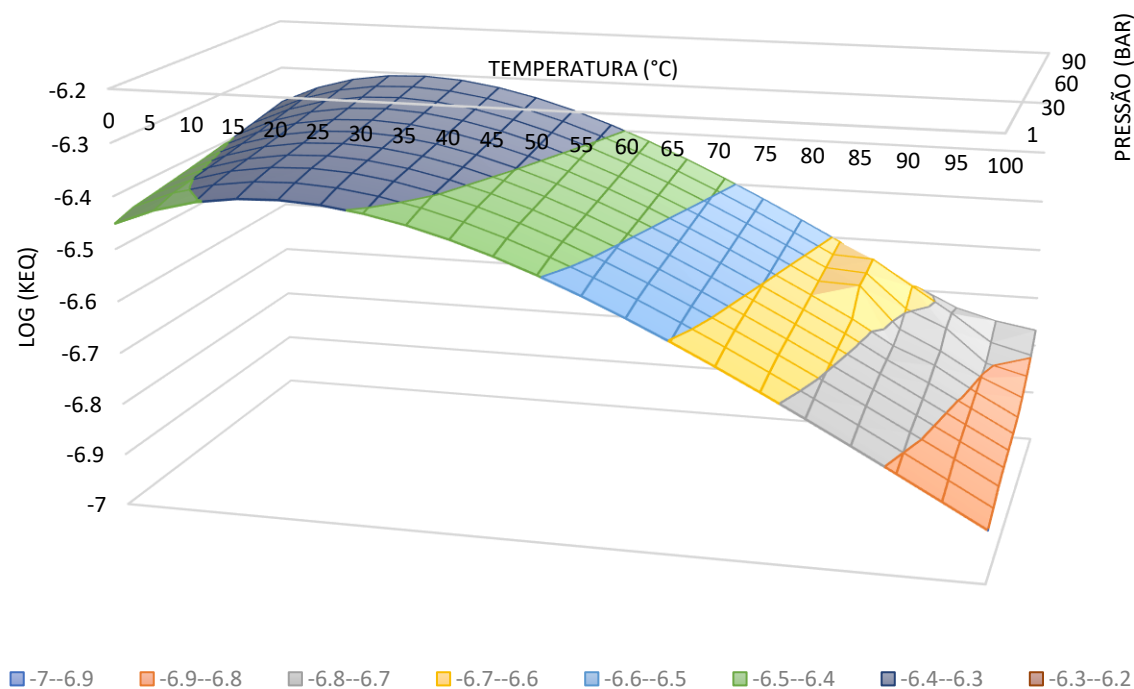
No apêndice C encontram-se os valores de $\log(K_{eq})$ em função da variação de temperatura e pressão. Em relação ao sulfato de bário, os dados são referentes a metodologia, ao Multiscale e a Equação (20) de forma respectiva. Para o sulfato de estrôncio os resultados são alusivos a metodologia e ao Multiscale, nesta ordem.

Figura 21 - Representação do efeito combinado da temperatura e da pressão no logaritmo da constante de equilíbrio do sulfato de estrôncio pela aplicação da metodologia.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 22 - Representação do efeito combinado da temperatura e da pressão no logaritmo da constante de equilíbrio do sulfato de estrôncio utilizando-se os resultados do Multiscale.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.4 Cálculo dos coeficientes de atividade

Para a utilização da Equação (24), primeiramente foi necessário o cálculo dos parâmetros envolvidos, apresentados nas Equações (25), (26), (27) e (28), para ambos os compostos, dentro do intervalo de temperaturas e de pressões utilizados na metodologia.

O apêndice D demonstra tais valores para os sulfatos de bário e de estrôncio, respectivamente. A junção destas informações com as relacionadas às outras variáveis apresentadas na seção 2.9 tornou possível calcular os valores do coeficiente de atividade.

Similar ao que foi feito com a constante de equilíbrio, também foram comparados os valores gerados pela metodologia com os ofertados pelo Multiscale, para os mesmos compostos inorgânicos. Para tal, também foi necessário inserir no *software* como dados de entrada informações sobre concentração dos sais, temperatura e pressão.

Comparando-se os resultados, tem-se que para o sulfato de bário, a discrepância atinge 11,89%. Para o sulfato de estrôncio, a disparidade varia entre 0,01% e 26,39%. É possível verificar que, para o sulfato de bário, conforme a temperatura e a pressão aumentam conjuntamente, a diferença entre os valores também majora. Já para o sulfato de estrôncio, a divergência entre os dados acresce somente conforme a temperatura incrementa.

A incoerência de informações provavelmente é causada pelo fato de que a metodologia utiliza a equação de Guggenheim (1935) enquanto que o Multiscale emprega um método chamado modelo de Pitzer. Os resultados providos pelo *software* para o coeficiente de atividade estão divulgados no apêndice E.

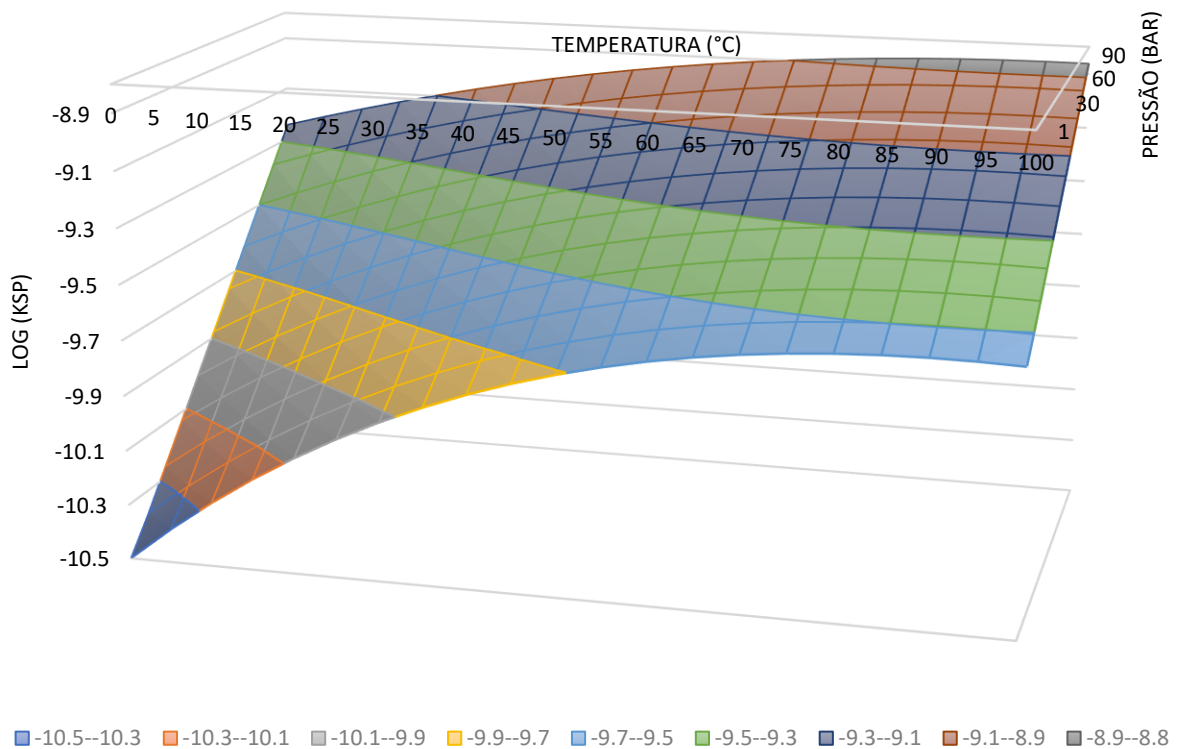
4.5 Formação da constante de solubilidade e dos mapas de solubilidade relacionando $\log(K_{sp})$, pressão e temperatura.

Após os cálculos relacionados dos coeficientes de atividade e dos valores dos logaritmos das constantes de equilíbrio dos sulfatos de bário e de estrôncio, utilizando-se a Equação (29), obtiveram-se os valores do logaritmo da constante de solubilidade. Esses valores são importantes para a formação de um novo mapa de solubilidade, considerado mais próximo da realidade.

Considerando-se a aplicação da metodologia, tais mapas são mostrados nas Figuras 23 e 24 para os sulfatos de bário e de estrôncio, respectivamente. Os resultados finais confirmam a completa concordância com as informações da literatura.

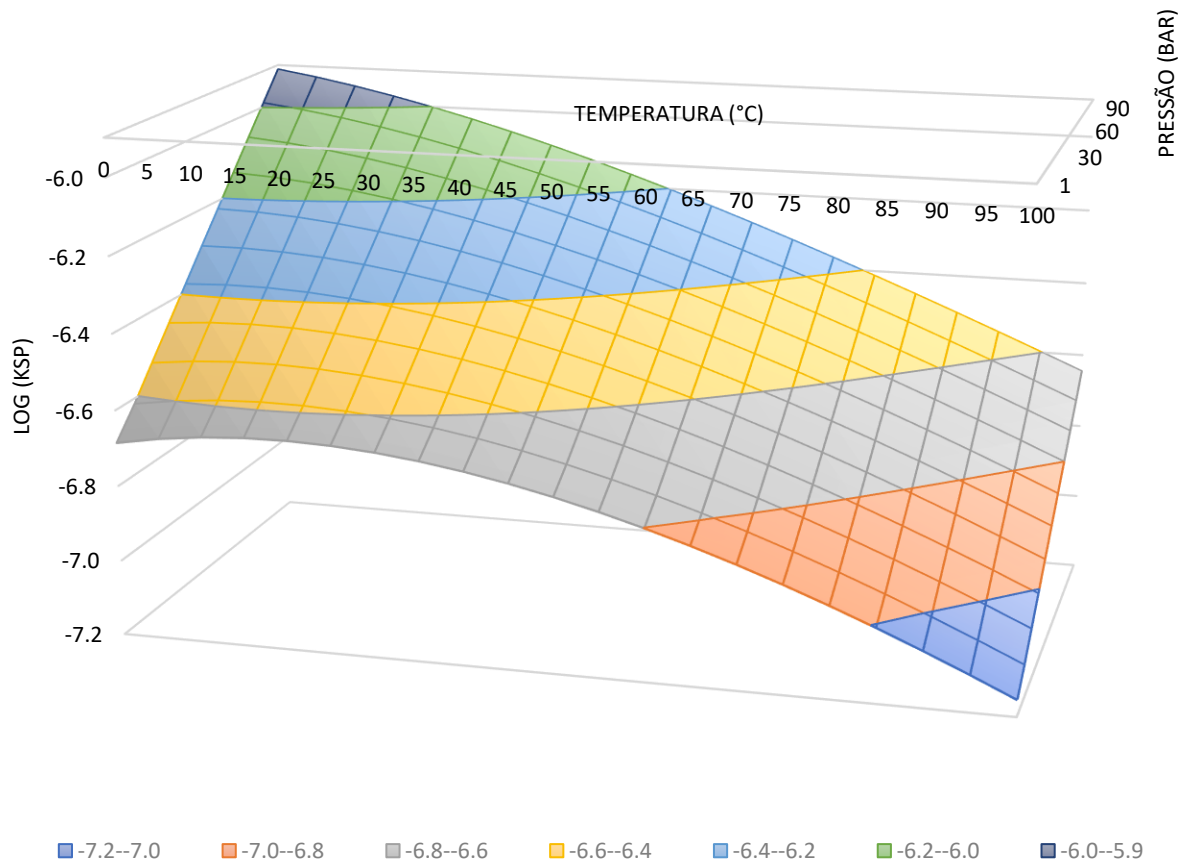
Para o sulfato de bário a solubilidade acresce com a ampliação de temperatura e com o incremento de pressão e para o sulfato de estrôncio a solubilidade diminui com o aumento de temperatura e ascende com a elevação de pressão.

Figura 23 - Representação do efeito combinado da temperatura e da pressão no logaritmo da constante de solubilidade do sulfato de bário através da aplicação da metodologia. (Autor)



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 24 - Representação do efeito combinado da temperatura e pressão no logaritmo da constante de solubilidade do sulfato de estrôncio através da aplicação da metodologia.

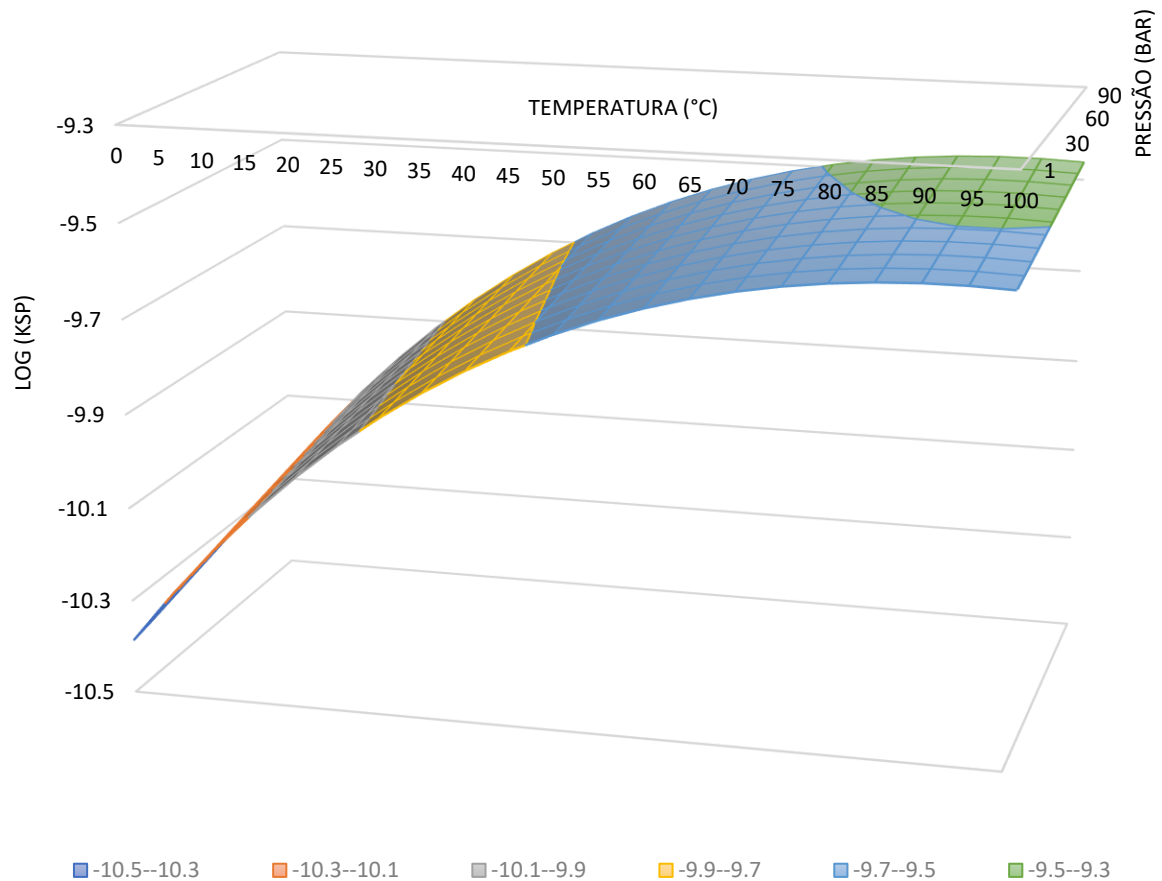


Fonte: Elaborado pelo autor.

Para os dois compostos em estudo, comparou-se as informações adquiridas com as fornecidas pelo Multiscale. Foi necessário inserir no *software* dados de entrada sobre concentração dos sais, temperatura e pressão. Comparando-se os valores, tem-se que para o sulfato de bário, a diferença varia entre 0,01% e 11,17%. Para o sulfato de estrôncio, a diferença varia entre 0,03% e 10,67%.

Nas Figuras 25 e 26 estão apresentados os mapas de solubilidade gerados pelo recurso computacional para os sulfatos de bário e de estrôncio, respectivamente. O apêndice F apresenta os valores do logaritmo da constante de solubilidade influenciada pela temperatura e pela pressão resultantes da metodologia e do Multiscale.

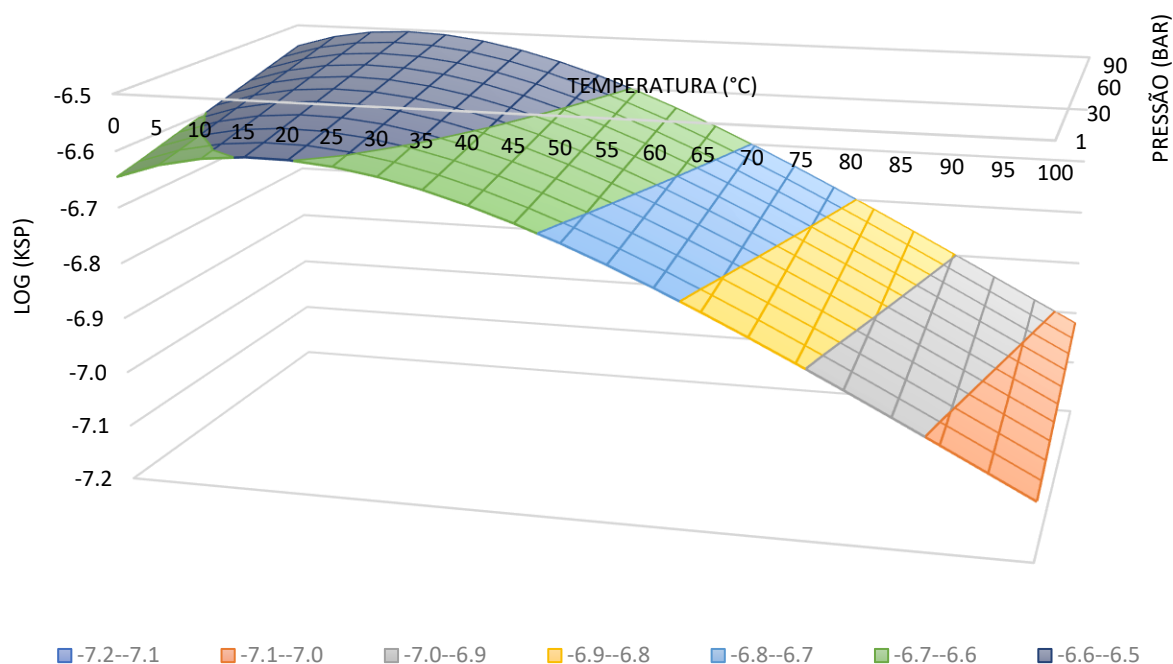
Figura 25 - Representação do efeito combinado da temperatura e da pressão no logaritmo da constante de solubilidade do sulfato de bário gerado pelo Multiscale.



Fonte: Elaborado pelo autor.

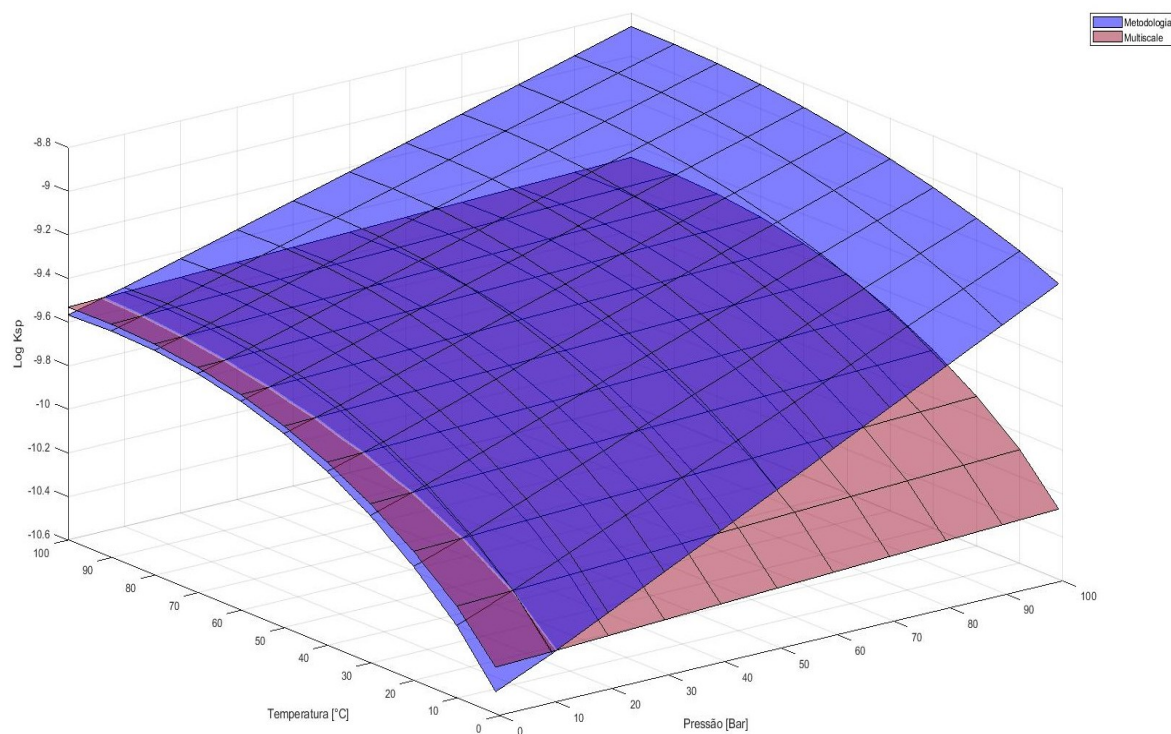
Nas Figuras 27 e 28 são apresentadas, de maneira gráfica, as diferenças entre os mapas de solubilidade gerados pela metodologia (superfície em azul) e pelo Multiscale (superfície em vermelho) para os sulfatos de bário e de estrôncio, respectivamente. O eixo x é relacionado à pressão, em bar, o eixo y à temperatura, em graus Celsius, e o eixo z é referente ao logaritmo da constante de solubilidade.

Figura 26 - Representação do efeito combinado da temperatura e da pressão no logaritmo da constante de solubilidade do sulfato de estrôncio gerado pelo Multiscale.



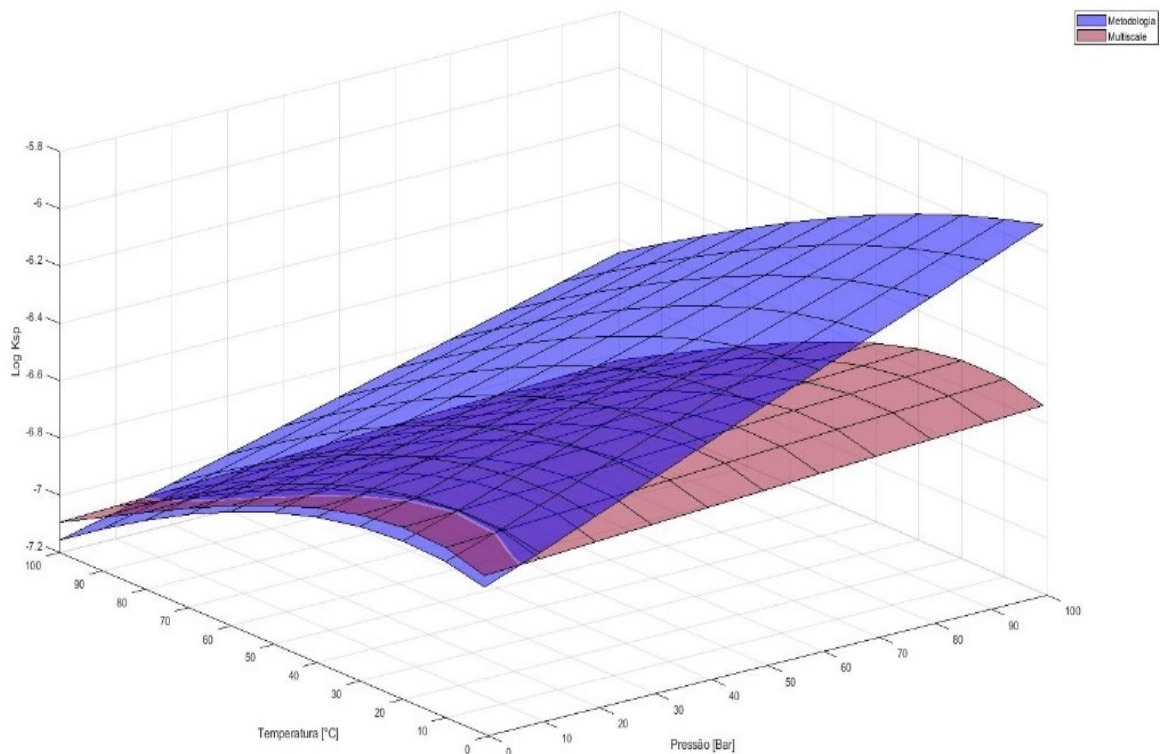
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 27 - Representação do efeito combinado da temperatura e pressão no logaritmo da constante de solubilidade do sulfato de bário gerado pelo Multiscale e pela metodologia. (Autor)



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 28 - Representação do efeito combinado da temperatura e da pressão no logaritmo da constante de solubilidade do sulfato de estrôncio gerado pelo Multiscale e pela metodologia.



Fonte: Elaborado pelo autor.

É possível perceber que para o sulfato de bário, para baixas pressões, conforme a temperatura aumenta, a diferença entre os valores de $\log(K_{sp})$ aumenta. Já para o sulfato de estrôncio é possível perceber que a divergência de informações aumenta conforme a temperatura e a pressão crescem, concomitantemente.

Ou seja, de maneira geral, o *software* aponta para condições de supersaturação através do emprego de menores concentrações. Isto pode levar a imprecisões sobre a capacidade de exploração do reservatório, por exemplo, uma vez que indicaria mais facilmente grandes chances de precipitação.

Para o sulfato de estrôncio, foi possível também avaliar o mapa resultante da junção das Equações (19) e (31), conforme é mostrado na Figura 29. Percebe-se que tais informações também estão em conformidade com o que foi exposto na literatura.

A equação proposta por Monnin (1999) é uma formulação moderna, baseada em dados experimentais que puderam ser obtidos com equipamentos mais precisos do que os utilizados por autores anteriores.

Tal modelo é dois anos mais novo que a Equação (14), e já inclui o cálculo do coeficiente de atividade através do modelo de Pitzer. Apesar de poder haver alguma

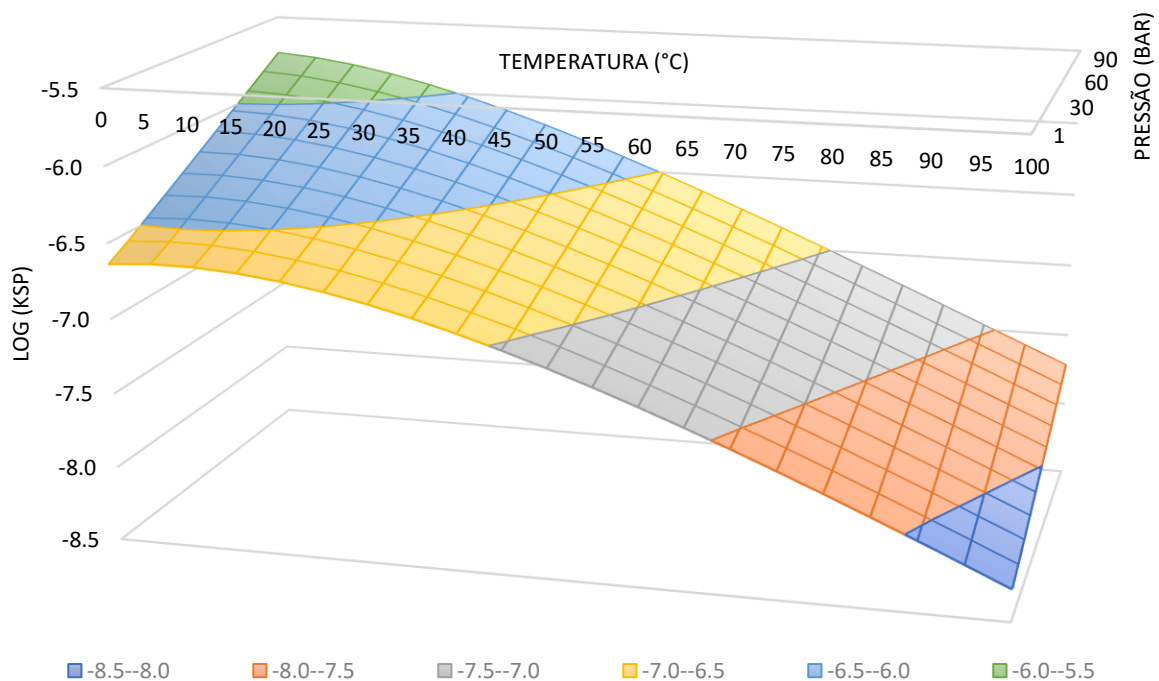
incoerência de valores, que podem ser resultantes de arredondamentos ocorridos nos modelos e diferenças no coeficiente de atividade, considera-se esta equação como um bom guia para a aplicação da metodologia.

A Figura 30 explicita a comparação dos mapas obtidos pelos dois modelos citados, onde a superfície em azul representa os dados providos da metodologia e a verde é referente às Equações (19) e (31). O eixo x é relacionado à pressão, em bar, o eixo y à temperatura, em graus Celsius, e o eixo z é referente ao logaritmo da constante de solubilidade.

Para este caso, a discrepância de valores não alternou demasiadamente, permanecendo entre 0,03% e 16,15%, reafirmando a capacidade das equações empregadas nesta pesquisa.

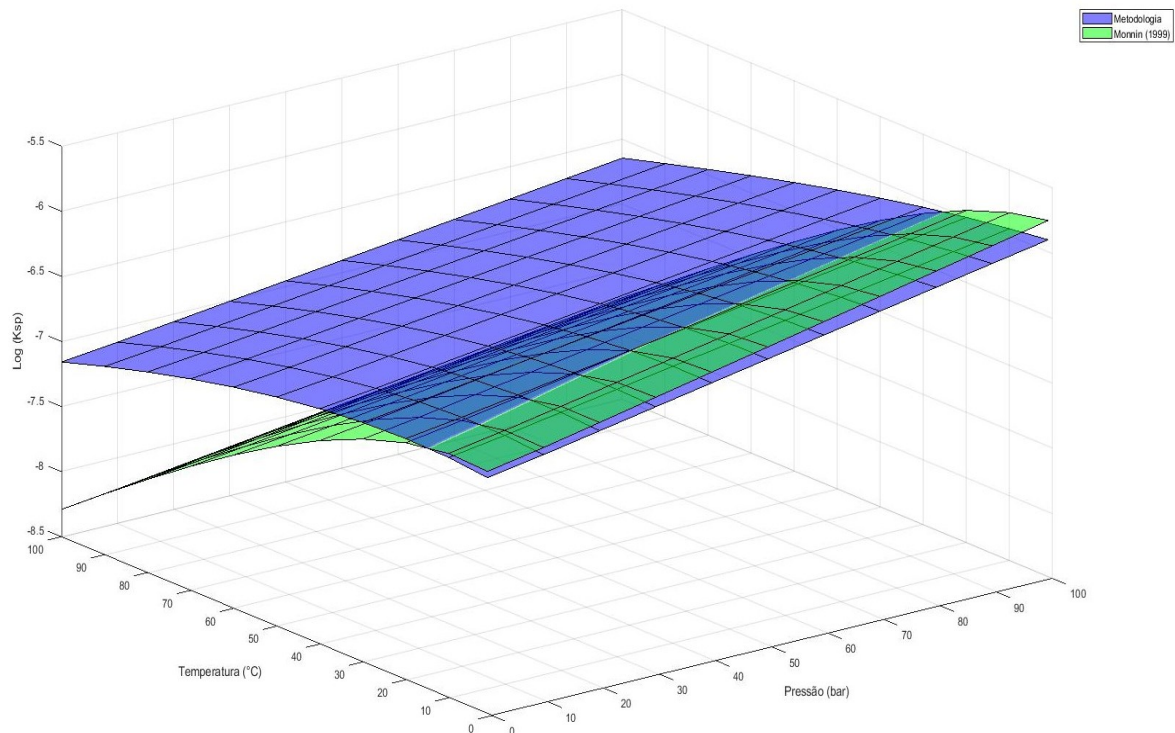
No apêndice G estão apresentadas as Figuras (27), (28) e (30) em melhor resolução, e o apêndice H informa os valores do logaritmo da constante de solubilidade em função da temperatura e da pressão em estudo para a expressão de Monnin (1999) conjugada com a equação de Aggarwal et al. (1990).

Figura 29 - Mapa de solubilidade do sulfato de estrôncio a partir da junção do modelo de Monnin (1999) com o modelo de Aggarwal et al. (1990).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 30 - Representação do efeito combinado da temperatura e da pressão no logaritmo da constante de solubilidade do sulfato de estrôncio gerado pela equação de Monnin (1999) e pela metodologia.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.6 Cálculos da quantidade de massa precipitada

A determinação dos valores das massas dos sulfatos de bário e de estrôncio precipitadas foram realizados com base na metodologia descrita na seção 5.6. Implementou-se as expressões matemáticas em linguagem de programação no *software* Matlab. A maior formação de precipitados ocorre quando se move de um estado com alta massa de sal solublizado para um estado com menor.

Analisando-se as Figuras 23 e 24 pode-se notar que para o sulfato de bário a região com maior quantidade de sal solublizado é aquela de alta pressão e alta temperatura, e a região com menor parcela é relativa a baixa pressão e baixa temperatura. Já para o sulfato de estrôncio, a região de maior concentração de sal solublizado situa-se a baixa temperatura e alta pressão, e a referente a menor encontra-se na área de alta temperatura e baixa pressão.

Os valores obtidos pela metodologia foram comparados com os dados gerados pelo Multiscale. Para o sulfato de bário, considerou-se uma transformação partindo-

se de um estado a 95°C e 100 bar para um outro a 35°C e 25 bar. Estas são variações comuns de serem encontradas (em uma condição real de produção em poços de petróleo). Os dados das concentrações foram obtidos a partir da aplicação da Equação (35) nas tabelas do logaritmo da constante de solubilidade para o sulfato de bário. Considerou-se uma vazão de 1000 m³/dia.

O resultado da quantidade de massa precipitada calculado pela metodologia foi de 1,565 kg/dia e o resultado da quantidade de massa precipitada calculado pelo Multiscale foi de 1,693 kg/dia, indicando um desvio de 7,50%. Ressalta-se que no *software* foram utilizados como dados de entrada as mesmas concentrações, temperaturas e pressões empregadas na Metodologia.

Para o sulfato de estrôncio, realizaram-se as mesmas etapas, porém considerando-se uma transformação de estados ainda maior, de 5°C e 100 bar para 100°C e 1 bar. O resultado da quantidade de massa precipitada para o sulfato de estrôncio através da aplicação da metodologia foi 196,62 kg/dia, enquanto que o valor informado pelo Multiscale foi de 217,19 kg/dia, indicando um desvio de 10,50%.

Apesar de não serem muito discrepantes, as informações explicitam a forma moderada com a qual o *software* produz resultados. Tal fato pode levar os utilizadores do recurso computacional a se alarmarem antecipadamente em relação a possíveis problemas, sendo plausível de resultar em tomadas de decisões precoces sobre a exploração do reservatório de petróleo.

5 CONCLUSÃO

Os mapas de solubilidade provenientes da metodologia estão em acordo com o que se informa na literatura para os compostos estudados, afirmando que é possível utilizar tal equacionamento para sulfatos.

Durante o desenvolvimento deste trabalho, notou-se que alguns cuidados precisam ser tomados. Primeiramente, deve-se sempre buscar na literatura dados atuais sobre as propriedades ΔG^0 , ΔH^0 e ΔC_p^0 . Apesar de que para ambos os compostos os dados da literatura não culminaram em grande divergência, comprovou-se que variações de dados causam algum impacto nas curvas de solubilidade dos sais.

Em sequência, deve-se ter cuidado em como empregar a variável ΔV_{ref} . Tal parâmetro pode ser calculado através de dados da literatura, ou diretamente através de modelos propostos que são dependentes da temperatura. Para ambos os casos, as informações devem ser atuais e de preferência relacionadas à água marinha.

Observou-se na biblioteca do Multiscale que este *software* faz uso dos mesmos modelos que relacionam temperatura, pressão e solubilidade explanados neste documento, porém não há informação sobre quais valores de propriedades termodinâmicas são utilizadas. Este fato em concomitância com possíveis arredondamentos numéricos têm a capacidade de produzir informações conservadoras, que podem causar imprecisões de valores.

A aquisição e a utilização do citado recurso computacional foram primordiais para a finalização deste estudo, uma vez que, similar ao que é realizado no presente documento, tal *software* possui a capacidade de apresentar os efeitos combinados de pressão e temperatura na capacidade de solubilização, podendo ser posteriormente empregado na comparação com outros sais.

Pode-se notar também que durante o desenvolvimento da metodologia, muitas variáveis tiveram de ser calculadas. Explicita-se que todos os cálculos devem ser realizados com cuidado e poucos arredondamentos, pois qualquer pequena diferença de valores pode resultar em grandes mudanças na formação do mapa de solubilidade.

Afirma-se que relativo aos mapas de solubilidade gerados pelo Multiscale, para os sulfatos de bário e de estrôncio, considerando-se todos os fatores que causam imprecisões, os resultados finais são muito satisfatórios. Com relação a diferença de resultados, a metodologia mostra que para o sulfato de bário, a solubilidade é menor

para baixas pressões e um pouco maior para altas pressões do que os valores indicados pelo software. Para o sulfato de estrôncio, a principal diferença que a metodologia define é que a solubilidade é mais alta para altas pressões. Ainda para este composto, dada a comparação com o mapa decorrente pelo emprego do modelo de Monnin (1999), atesta-se a similaridade de resultados, reafirmando a capacidade da modelagem apresentada no presente estudo.

Por fim, sobre o cálculo de massa precipitada, além da muito aparente informação conservadora de resultados advindos do Multiscale, deve-se considerar também o que é citado na literatura para o sulfato de estrôncio, onde é dito que a solubilidade é afetada, além da temperatura e da pressão, pelo total de sólidos dissolvidos. Esse é um fator que não foi considerado e pode ser muito explorado em trabalhos futuros.

Ressalta-se que toda a pesquisa foi financiada pela indústria Petróleo Brasileiro S.A, Petrobras, que todo o desenvolvimento foi pautado nas demandas repassadas por esta e que a demanda final, a formação dos mapas de solubilidade do sulfato de bário e do sulfato de estrôncio da maneira mais próxima possível da realidade, foi concluída com sucesso.

5.1 Sugestão para trabalhos futuros

Indica-se realizar mais estudos sobre os modelos relacionados a ΔV_{ref} para ambos os sulfatos. Tanto no âmbito de obter mais dados experimentais, como modelos dependentes somente da temperatura, mas que sejam relacionados a água marinha. Sugere-se, também, a execução de constantes buscas na literatura para valores de ΔG^0 , ΔH^0 , ΔC_p^0 referentes a sulfatos, possibilitando o entendimento destes para outras espécies.

Aconselha-se efetuar trabalhos experimentais que possam ser utilizados para comparação, uma vez que todas as informações encontradas na bibliografia possuem mais de dez anos.

Além do Multiscale, existem outros *softwares* comerciais, não gratuitos, que trabalham com equilíbrio de fases, precipitação e incrustação de compostos inorgânicos, como por exemplo o OliStudio. Tais recursos computacionais também podem ser empregados em posteriores estudos a título de avaliação de informações, análises e comparações.

REFERÊNCIAS

ANDRADE, J. L. (2021). **Desenvolvimento de metodologia para cálculo de formação de precipitado de sulfato de bário**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Mecânica) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Curitiba – PR, Brasil.

AGGARWAL, P. K.; GUNTER, W. D.; Kharaka, Y. K. (1990). **Chapter 7. In Effect of pressure on aqueous equilibria**. Chemical Modelling of Aqueous Systems II (p. 87–101). Washington DC: American Chemical Society.

ALMEIDA NETO, J. B. (2012). **Estudo da Formação de Depósitos Inorgânicos em Campos Petrolíferos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Sergipe (UFS), São Cristóvão – SE, Brasil.

BELLARBY, J. (2009). **Well Completion Design**. Elsevier Science. Aberdeen, UK, 1st ed.

BETHKE, C. M.; FARREL, B.; YEAKEL, S. (2018). **GWB Essentials Guide**. Aqueous Solutions LLC. Champaign, USA.

BLOUNT, C. W. (1977). **Barite solubilities and thermodynamic quantities up to 300°C and 1400 bars**. American Mineralogist. Vol. 62, p.942-957. Disponível em: http://www.minsocam.org/ammin/AM62/AM62_942.pdf

BOWLING, R. A. (1988). **A Theoretical Review of Particle Adhesion. Particles on Surfaces 1**, Springer, Boston, USA.

BROWNLOW, A. H. (1979). **Geochemistry**. Prentice-Hall. Englewood Cliffs, USA, Inc. 2nd ed.

BURGOT, J.-L. (2012). **Ionic equilibria in analytical chemistry**. Springer Science & Business Media, New York, USA, 1st ed.

CAMIZA, D. D. (2015). **Recuperação secundária em reservatórios naturalmente fraturados**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC), Rio de Janeiro – RJ, Brasil.

CHEN, C. T.; FINE, R. A.; MILLERO, F. J. (1977). **The equation of state of pure water determined from sound speeds**. Journal of Chemical Physics, 66 (number 5), p. 2142–2144.

CLARK, I. (2015). **Groundwater Geochemistry and Isotopes**. CRC Press. Boca Raton, USA, 1st. ed.

CRABTREE, M; ESLINGER, D.; FLETCHER, P.; MILLER, M.; JOHNSON, A.; KING, G. (1999). **Fighting scale–removal and prevention**. Oilfield Review, p. 30-45, Autumn.

COSMO, R. P. (2013). **Modelagem e Simulação Termodinâmica da Precipitação de Calcita em Condições de Poço**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Universitário Norte do Espírito Santo, São Mateus – ES, Brasil. Disponível em: http://portais4.ufes.br/posgrad/teses/tese_6881_Rafael%20Cosmo.pdf

DA SILVA, R. M.; P BREDIKOVETSKY, P. (2007). **Previsão da perda da produtividade e de injetividade na Bacia de Campos Devido à incrustação de sulfatos**. Boletim técnico da produção de petróleo, vol. 2, nº2, p. 341-371, Rio de Janeiro – RJ, Brasil.

DEAN, J. A. (1999). **Lange's handbook of chemistry**. McGraw-Hill, New York, USA, 15th ed.

DEUTSCH, W. J. (1997). **Groundwater geochemistry: fundamentals and applications to contamination**. CCR Press LLC, New York, USA, 1st ed.

DE YOREO, J. J.; VEKILOV, P. (2003). **Principles of crystal nucleation and growth**. Reviews in Mineralogy & Geochemistry – Biomineralization, vol. 54, nº 1, p. 57-93. Mineralogical Society of America, Washington, USA.

ELIMELECH, M.; GREGORY, J.; Jia X.; WILLAMS, R. A. (1995). **Particle Deposition & Aggregation**. Butterworth-Heinemann, Oxford, UK, 1st ed.

FRENIER, W. W.; ZIAUDDIN, M. (2008). **Formation, removal and inhibition of inorganic scale in the oilfield environment**. Society of Petroleum Engineers (SPE Books), Richardson, USA.

GUGGENHEIM, E. A. L. (1935). **The specific thermodynamic properties of aqueous solutions of strong electrolytes**. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, vol. 19, p. 588-643, 127th ed.

HAAS J. L., FISHER J. R. (1976). **Simultaneous evaluation and correlation of Thermodynamic data**. American Journal of Science, vol. 276 (4), p. 525-545. Disponível em: <https://www.ajsonline.org/content/276/4/525>

HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. (2009). **Fundamentos de física**. LTC, vol. 4, Rio de Janeiro – RJ, Brasil, 8. ed.

HAMAKER, H. C. (1937). **The London-van der Waals attraction between spherical particles**. Physica, vol. 4, nº 10, p. 1058–1072.

JOHNSON, J. W.; OELKERS, E. H.; HELGESON, H. C. (1992). **SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar and 0 to 1000 °C**. Computers & Geosciences. Vol. 18, Issue 7, p. 899-947. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/009830049290029Q>

KIEL, S. (2015). **Did shifting seawater sulfate concentrations drive the evolution of deep-sea methane-seep ecosystems?** Proceedings of the Royal Society Biological Sciences, Vienna, Austria.

KORETSKY, M. D. (2013). **Engineering and Chemical Thermodynamics**. John Wiley & Sons, Danvers, USA, 2nd. ed.

LANGMUIR, D. (1997). **Aqueous environmental**. Geochemistry Prentice Hall: Upper Saddle River, New Jersey, USA. Vol. 600.

LEWIS, G. N.; RANDALL, M. (1921) **The activity coefficient of strong electrolytes**. The Journal of American Chemical Society, Vol. XLIII, p. 1112-1154.

LOWN, D. A.; THIRSK, H. R.; WYNNE-JONES, L. (1968). **Effect of pressure on ionization equilibria in water at 25 °C**. Transactions of the Faraday Society, vol. 64, p. 2073-2080.

MAHAN, B. H. (1972). **Química um curso universitário**. Editora Edgard Blücher, São Paulo – SP, Brasil, 2ª ed.

MARSHALL, J. S.; LI, S. (2014). **Adhesive Particle Flow: A Discrete-Element Approach**. Cambridge University Press, New York, USA.

MERDHAH, A. B. B., YASSIN, A. A. M. (2009). **Scale Formation in Oil Reservoir During Water Injection at High-Salinity Formation Water**. Journal of Applied Sciences, 7(21), p.3198–3207.

MERSMANN, A. (2001). **Crystallization Technology Handbook**. Marcel Dekker, Inc. San Antonio, EUA, 2nd ed.

MILLERO, F. J. (1982). **The effect of pressure on the solubility of minerals in water and seawater**. Geochimico et Cosmochimica Acta, Vol. 46, p. 11-22.

MIYAKE, M.; MINATO, I.; MORIKAWA, H.; IWAI S. I. (1978). **Crystal structures and sulphate force constants of barite, celestite and anglesite**. American Mineralogist, v. 63, p. 506-510.

MOGHADASI, J.; JAMIALAHMADI, M.; MÜLLER-STEINGHAGEN, H.; SHARIF, A.; GHALAMBOR, A.; IZADPANAH, M. R.; MOTAIE, E. (2003). **Scale formation in Iranian oil reservoir and production equipment during water injection**. Society of Petroleum Engineers. Symposium on Oilfield Scale. Disponível em: <https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-80406-MS>

MONNIN, C. (1999). **A thermodynamic model for the solubility of barite and celestite in electrolyte solutions and seawater to 200 °C and to 1 kbar**. Chemical Geology. Vol. 153, Issues 1–4, p. 187-209.

MORAN, M. J.; SHAPIRO, H. N.; BOETTHER, D. D.; BAILEY, M. B. (2013). **Princípios de termodinâmica para engenharia**. Livros Técnicos e Científicos Ltda, Rio de Janeiro – RJ, Brasil, 7ª ed.

NORTH N. A. (1974). **Pressure dependence of SO_4 solubility**. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1974, Vol. 38, p.1075-1081.

ODDO, J. E.; TOMSON, M. B. (1989). **A Discussion of Calcium Carbonate Scaling Problems and Solutions with Respect to Produced Brines**. 64th Annual Technical Conference and Exhibition, San Antonio, EUA.

OLAJIRE, A. A. (2015). **A Review of Oilfield Scale Management Technology for Oil and Gas Production**. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Vol. 135, p. 723–737.

OLIVEIRA, P. M. C. de; DECHOUM, K. (2003). **Facilitando a Compreensão da Segunda Lei da Termodinâmica**. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, Niterói - RJ, Brasil, 4^a ed., v. 25, p. 359-363.

ÖNCÜL, A. A.; SUNDMACHER, K.; THÉVENIN, D. (2005). **Numerical investigation of the influence of the activity coefficient on Barium sulphate crystallization**. *Chemical Engineering Science*, vol. 60, p. 5395–5405.

PARKER, V. B.; WAGMAN, D. D.; EVANS, W. H. (1971). **Selected values of chemical thermodynamic properties: Tables for the alkaline earth elements (elements 92 through 97 in the standard order of arrangement)**. U. S. Department of Commerce, National Bureau of Standards/NBS, Technical Note 270-6.

PARKHURST, D. L. (1990). **Ion-association models and mean activity coefficients of various salts**. *Chemical Modeling of Aqueous Systems II*. American Chemical Society, Washington, USA, cap. 3, p. 30-43.

PITZER, K. S. (2018). **Activity Coefficients in Electrolyte Solutions**. CRC Press, Boca Raton, USA, 2nd ed.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. C. (1999). **Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria**. Prentice Hall PTR., New Jersey, USA, Vol. 78, Issue 2, p. 429-430.

RIVERA, J. E. (2015). **Combate exitoso de incrustaciones minerales en el sistema de ductos de los Activos de Producción Samaria-Luna y Macuspana-Muspac, (campos petroleros Tizón, Cráter y Costero). Metodología para identificar, prevenir y combatir la formación de incrustaciones en instalaciones superficiales de producción**. *Ingeniería Petrolera*. Vol. 55, nº 11.

ROBIE, R. A.; BETHKE P. M.; BEARDSLEY K. M. (1967). **Selected X-ray Crystallographic Data Molar Volumes, and Density of Minerals and Related Substances**. U. S. Geological Survey Bulletin, Series 1248, Washington, USA.

ROBIE, R. A.; HEMINGWAY, B. S.; FISHER, J. R. (1979). **Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298,15 K and 1 Bar (105 Pascals) Pressure and at Higher Temperatures**. U.S. Geological Survey Bulletin, Series 1452, Washington, USA.

ROCHA, A. A.; FRYDMAN, M.; FONTOURA, S. A. B.; ROSÁRIO, F. F.; BEZERRA, M. C. M. (2001). **Numerical modeling of salt precipitation during produced water reinjection**. SPE Third International Symposium on Oilfield Scale.

ROSA, A. J.; CARVALHO, R. De S.; XAVIER, J. A. D. (2006). **Engenharia de Reservatórios de Petróleo**. Editora Interciência. Rio de Janeiro – RJ, Brasil, 1ª ed.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. (2007). **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro – RJ, Brasil, 7ª. ed.

THOMAS, J. E. (2004). **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. Editora Interciência. Rio de Janeiro – RJ, Brasil, 2ª ed.

VAZIRIAN, M. M; Charpentier, T.; Penna, M.; Neville A.. **Surface inorganic scale formation in oil and gas industry: As adhesion and deposition processes**. Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 137, p. 22–32, 2016.

WAGMAN, D. D.; EVANS, W. H.; HALOW, I.; PARKER, V. B.; BAILEY, S. M.; SCHUMM, R. H. (1965). **Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties. Part 1: Tables for the First Twenty-Three Elements in the Standard Order of Arrangement**. U. S. Department of Commerce, National Bureau of Standards/NBS, Technical Note 270-1.

WANG, C. F.; HSU, M. H.; KUO, A. Y. (2004). **Residence time of the Danshuei River estuary**. Estuarine, Coastal and Shelf Science, Taiwan, Vol. 60, p. 381-393.

WESTIN, K. J.; RASMUSON, Å. C. (2004). **Nucleation of calcium carbonate in presence of citric acid, DTPA, EDTA and pyromellitic acid**. Journal of Colloid and Interface Science, vol. 282, p. 370-379.

WOOD, B. J., FRASER, D. G. (1976). **Elementary thermodynamics for geologists**. Oxford University Press, Oxford, UK.

WYLDE, J. J.; ALLEN, G. C.; C. IAN R. (2002) **A surface sensitive study of the influence of corrosion inhibitor on chemical scale inhibition**. International Symposium on Oilfield Scale. SPE 74677.

YUAN, M. (1989). **Prediction of sulphate scaling tendency and investigation of barium and strontium sulphate solid solution scale formation**. Thesis (Phd), Heriot-Watt University, Edinburgh, Scotland.

APÊNDICE A – Resultados de $\log(K_{eq})$ em função da temperatura obtidos pelos modelos estudados.

Abaixo seguem os diferentes valores de Log (K_{eq}) em função da temperatura. Para ambos os compostos, os resultados foram providos pelos modelos Van't Hoff Expandido - Dean (1999), Parker et al. (1971) em conjunto com Wagman et al. (1965), e Robie et al. (1979), pela equação de Langmuir (1997), advindos dos *softwares* SUPCRT92, GWB e Multiscale. Para o sulfato de bário se obteve também os resultados fornecidos pela expressão de blount (1977). A Tabela A1 apresenta os dados para o sulfato de bário e a Tabela A2 explana as informações para o sulfato de estrôncio.

Tabela A1 - Tabela com os valores de Log (K_{eq}) para o sulfato de bário de acordo com diferentes modelos

T (°C)	Log (K _{eq})							
	VH [DEAN]	VH [PWE]	VH [RHF]	BLOUNT	LANGMUIR	SUPCRT92	GWB	MULTISCALE
0	-10,48	-10,37	-10,45	-10,48	-10,48	-	-10,48	-10,37
5	-10,36	-10,27	-10,34	-10,34	-10,36	-10,35	-10,36	-10,23
10	-10,25	-10,19	-10,24	-10,25	-10,25	-10,24	-10,25	-10,16
15	-10,15	-10,11	-10,15	-10,15	-10,14	-10,14	-10,15	-10,07
20	-10,06	-10,04	-10,06	-10,05	-10,05	-10,05	-10,06	-9,98
25	-9,98	-9,95	-9,98	-9,97	-9,97	-9,97	-9,97	-9,91
30	-9,91	-9,93	-9,91	-9,90	-9,90	-9,90	-9,90	-9,84
35	-9,84	-9,88	-9,84	-9,83	-9,83	-9,83	-9,83	-9,78
40	-9,78	-9,84	-9,77	-9,77	-9,77	-9,77	-9,77	-9,73
45	-9,73	-9,80	-9,72	-9,72	-9,72	-9,73	-9,72	-9,68
50	-9,68	-9,78	-9,67	-9,68	-9,68	-9,68	-9,68	-9,64
55	-9,64	-9,75	-9,62	-9,64	-9,64	-9,64	-9,64	-9,61
60	-9,61	-9,74	-9,58	-9,61	-9,61	-9,61	-9,60	-9,58
65	-9,58	-9,72	-9,54	-9,58	-9,58	-9,58	-9,57	-9,55
70	-9,56	-9,71	-9,50	-9,56	-9,56	-9,56	-9,55	-9,53
75	-9,54	-9,71	-9,47	-9,54	-9,54	-9,54	-9,53	-9,51
80	-9,52	-9,71	-9,44	-9,53	-9,53	-9,53	-9,52	-9,50
85	-9,51	-9,71	-9,42	-9,53	-9,52	-9,52	-9,51	-9,49
90	-9,51	-9,72	-9,40	-9,52	-9,52	-9,51	-9,51	-9,49
95	-9,50	-9,73	-9,38	-9,52	-9,52	-9,51	-9,51	-9,49
100	-9,50	-9,75	-9,37	-9,53	-9,53	-9,51	-9,51	-9,49

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela A2 - Tabela com os valores de Log (K_{eq}) para o sulfato de estrôncio de acordo com diferentes modelos.

T(°C)	Log (K _{eq})						
	VH [Dean]	VH [PWE]	VH [RHF]	Langmuir	SUPCRT	GWB	MULTISCALE
0	-10,48	-10,37	-10,45	-10,48	-10,48	-	-10,48
5	-10,36	-10,27	-10,34	-10,36	-10,36	-10,35	-10,36
10	-10,25	-10,19	-10,24	-10,25	-10,25	-10,24	-10,25
15	-10,15	-10,11	-10,15	-10,15	-10,14	-10,14	-10,15
20	-10,06	-10,04	-10,06	-10,05	-10,05	-10,05	-10,06
25	-9,98	-9,98	-9,98	-9,97	-9,97	-9,97	-9,97
30	-9,91	-9,93	-9,91	-9,90	-9,90	-9,90	-9,90
35	-9,84	-9,88	-9,84	-9,83	-9,83	-9,83	-9,83
40	-9,78	-9,84	-9,77	-9,77	-9,77	-9,77	-9,77
45	-9,73	-9,80	-9,72	-9,72	-9,72	-9,72	-9,72
50	-9,68	-9,78	-9,67	-9,68	-9,68	-9,68	-9,68
55	-9,64	-9,75	-9,62	-9,64	-9,64	-9,64	-9,64
60	-9,61	-9,74	-9,57	-9,61	-9,61	-9,61	-9,60
65	-9,58	-9,72	-9,54	-9,58	-9,58	-9,58	-9,57
70	-9,56	-9,71	-9,50	-9,56	-9,56	-9,56	-9,55
75	-9,54	-9,71	-9,47	-9,54	-9,54	-9,54	-9,53
80	-9,52	-9,71	-9,44	-9,53	-9,53	-9,53	-9,52
85	-9,51	-9,71	-9,42	-9,53	-9,52	-9,52	-9,51
90	-9,51	-9,72	-9,40	-9,52	-9,52	-9,51	-9,51
95	-9,50	-9,73	-9,38	-9,52	-9,52	-9,51	-9,51
100	-9,50	-9,75	-9,37	-9,53	-9,53	-9,51	-9,51

Fonte: Elaborado pelo autor.

APÊNDICE B – Valores calculados dos parâmetros da Equação de Aggarwal et al. (1990).

Apresenta-se os resultados dos parâmetros relacionados ao uso da Equação (19) para ambos os compostos. As Tabelas B1, B3, B4, B7, B8, B11 e B12 são referentes ao sulfato de bário. As Tabelas B2, B5, B6, B9 e B10, B13 e B14 são referentes ao sulfato de estrôncio.

Tabela B1 - Valores calculados para a constante de solubilidade para o sulfato de bário, através das Equações (21a), (19.1), (19.2), (19.3) e (19.4) respectivamente.

T [°C]	$\Delta V^{\circ}_{\text{ref}}$ [ml/mol]	A'	B'	kw'	pH₂O (Tc)
0	-65,39	3,26	7,21E-05	19652,17	1,00E+00
5	-62,34	3,27	4,46E-05	20337,16	1,00E+00
10	-59,62	3,28	2,08E-05	20916,32	1,00E+00
15	-57,20	3,30	-2,00E-07	21398,18	9,99E-01
20	-55,07	3,32	-1,90E-05	21790,48	9,98E-01
25	-53,21	3,35	-3,70E-05	22100,27	9,97E-01
30	-51,62	3,38	-5,40E-05	22333,84	9,96E-01
35	-50,27	3,41	-7,10E-05	22496,76	9,94E-01
40	-49,15	3,45	-8,90E-05	22593,83	9,92E-01
45	-48,26	3,49	-1,10E-04	22629,17	9,90E-01
50	-47,58	3,53	-1,30E-04	22606,11	9,88E-01
55	-47,11	3,57	-1,60E-04	22527,29	9,86E-01
60	-46,83	3,61	-1,90E-04	22394,57	9,83E-01
65	-46,74	3,66	-2,20E-04	22209,10	9,81E-01
70	-46,82	3,70	-2,60E-04	21971,30	9,78E-01
75	-47,08	3,75	-3,10E-04	21680,83	9,75E-01
80	-47,50	3,79	-3,60E-04	21336,65	9,72E-01
85	-48,08	3,84	-4,20E-04	20936,94	9,69E-01
90	-48,80	3,88	-4,90E-04	20479,18	9,65E-01
95	-49,67	3,92	-5,70E-04	19960,09	9,62E-01
100	-50,68	3,96	-6,60E-04	19375,69	9,58E-01

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela B2 - Valores calculados para a constante de solubilidade para o sulfato de estrôncio através das Equações (34), (19.1), (19.2), (19.3) e (19.4) respectivamente.

T [°C]	$\Delta V^{\circ}_{\text{ref}}$ [ml/mol]	A'	B'	kw'	pH₂O (Tc)
0	-44,94	3,26	7,21E-05	19652,17	1,00E+00
5	-43,64	3,27	4,46E-05	20337,16	1,00E+00
10	-42,45	3,28	2,08E-05	20916,32	1,00E+00
15	-41,37	3,30	-2,00E-07	21398,18	9,99E-01
20	-40,40	3,32	-1,90E-05	21790,48	9,98E-01
25	-39,54	3,35	-3,70E-05	22100,27	9,97E-01
30	-38,79	3,38	-5,40E-05	22333,84	9,96E-01
35	-38,16	3,41	-7,10E-05	22496,76	9,94E-01
40	-37,63	3,45	-8,90E-05	22593,83	9,92E-01
45	-37,22	3,49	-1,10E-04	22629,17	9,90E-01
50	-36,92	3,53	-1,30E-04	22606,11	9,88E-01
55	-36,73	3,57	-1,60E-04	22527,29	9,86E-01
60	-36,65	3,61	-1,90E-04	22394,57	9,83E-01
65	-36,68	3,66	-2,20E-04	22209,10	9,81E-01
70	-36,82	3,70	-2,60E-04	21971,30	9,78E-01
75	-37,07	3,75	-3,10E-04	21680,83	9,75E-01
80	-37,44	3,79	-3,60E-04	21336,65	9,72E-01
85	-37,92	3,84	-4,20E-04	20936,94	9,69E-01
90	-38,50	3,88	-4,90E-04	20479,18	9,65E-01
95	-39,20	3,92	-5,70E-04	19960,09	9,62E-01
100	-40,01	3,96	-6,60E-04	19375,69	9,58E-01

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela B3 - Valores calculados para o sulfato de bário através das Equações (19.5) em um intervalo de pressão entre 1 e 50 bar.

k_w	P [bar]					
T [°C]	1	10	20	30	40	50
0	19652,17	19681,92	19714,98	19748,07	19781,16	19814,27
5	20337,16	20366,96	20400,07	20433,20	20466,34	20499,48
10	20916,32	20946,23	20979,46	21012,70	21045,94	21079,18
15	21398,18	21428,24	21461,64	21495,04	21528,44	21561,84
20	21790,48	21820,74	21854,37	21887,99	21921,60	21955,21
25	22100,27	22130,78	22164,67	22198,55	22232,42	22266,28
30	22333,84	22364,63	22398,82	22433,00	22467,18	22501,34
35	22496,76	22527,85	22562,38	22596,90	22631,41	22665,90
40	22593,83	22625,26	22660,17	22695,05	22729,92	22764,77
45	22629,17	22660,96	22696,25	22731,53	22766,78	22802,01
50	22606,11	22638,28	22673,99	22709,67	22745,33	22780,96
55	22527,29	22559,84	22595,97	22632,08	22668,15	22704,19
60	22394,57	22427,51	22464,09	22500,63	22537,12	22573,58
65	22209,10	22242,45	22279,47	22316,44	22353,37	22390,25
70	21971,30	22005,06	22042,52	22079,92	22117,27	22154,57
75	21680,83	21715,00	21752,90	21790,73	21828,51	21866,22
80	21336,65	21371,21	21409,54	21447,80	21485,98	21524,09
85	20936,94	20971,89	21010,64	21049,31	21087,89	21126,38
90	20479,18	20514,50	20553,66	20592,72	20631,67	20670,53
95	19960,09	19995,78	20035,32	20074,75	20114,06	20153,25
100	19375,69	19411,72	19451,62	19491,39	19531,02	19570,52

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela B4 - Valores calculados para o sulfato de bário através das Equações (19.5) em um intervalo de pressão entre 60 e 100 bar.

k_w	P [bar]				
T [°C]	60	70	80	90	100
0	19847,40	19880,54	19913,69	19946,86	19980,05
5	20532,64	20565,80	20598,97	20632,15	20665,35
10	21112,43	21145,68	21178,94	21212,20	21245,46
15	21595,24	21628,65	21662,05	21695,45	21728,85
20	21988,82	22022,42	22056,02	22089,61	22123,20
25	22300,14	22333,99	22367,84	22401,67	22435,50
30	22535,49	22569,62	22603,75	22637,87	22671,97
35	22700,37	22734,83	22769,28	22803,71	22838,13
40	22799,60	22834,41	22869,20	22903,98	22938,74
45	22837,22	22872,40	22907,57	22942,71	22977,83
50	22816,56	22852,13	22887,68	22923,20	22958,70
55	22740,20	22776,18	22812,12	22848,03	22883,91
60	22610,00	22646,39	22682,73	22719,04	22755,31
65	22427,08	22463,87	22500,62	22537,32	22573,97
70	22191,82	22229,01	22266,15	22303,24	22340,27
75	21903,86	21941,45	21978,97	22016,43	22053,82
80	21562,13	21600,09	21637,98	21675,79	21713,53
85	21164,78	21203,10	21241,34	21279,48	21317,55
90	20709,28	20747,94	20786,49	20824,94	20863,29
95	20192,33	20231,28	20270,13	20308,85	20347,46
100	19609,89	19649,12	19688,21	19727,17	19766

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela B5 - Valores calculados para o sulfato de estrôncio através das Equações (19.5) em um intervalo de pressão entre 1 e 50 bar.

k_w	P [bar]					
T [°C]	1	10	20	30	40	50
0	19652,17	19681,92	19714,98	19748,07	19781,16	19814,27
5	20337,16	20366,96	20400,07	20433,20	20466,34	20499,48
10	20916,32	20946,23	20979,46	21012,70	21045,94	21079,18
15	21398,18	21428,24	21461,64	21495,04	21528,44	21561,84
20	21790,48	21820,74	21854,37	21887,99	21921,60	21955,21
25	22100,27	22130,78	22164,67	22198,55	22232,42	22266,28
30	22333,84	22364,63	22398,82	22433,00	22467,18	22501,34
35	22496,76	22527,85	22562,38	22596,9	22631,41	22665,9
40	22593,83	22625,26	22660,17	22695,05	22729,92	22764,77
45	22629,17	22660,96	22696,25	22731,53	22766,78	22802,01
50	22606,11	22638,28	22673,99	22709,67	22745,33	22780,96
55	22527,29	22559,84	22595,97	22632,08	22668,15	22704,19
60	22394,57	22427,51	22464,09	22500,63	22537,12	22573,58
65	22209,10	22242,45	22279,47	22316,44	22353,37	22390,25
70	21971,30	22005,06	22042,52	22079,92	22117,27	22154,57
75	21680,83	21715,00	21752,9	21790,73	21828,51	21866,22
80	21336,65	21371,21	21409,54	21447,8	21485,98	21524,09
85	20936,94	20971,89	21010,64	21049,31	21087,89	21126,38
90	20479,18	20514,5	20553,66	20592,72	20631,67	20670,53
95	19960,09	19995,78	20035,32	20074,75	20114,06	20153,25
100	19375,69	19411,72	19451,62	19491,39	19531,02	19570,52

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela B6 - Valores calculados para o sulfato de estrôncio através das Equações (19.5) em um intervalo de pressão entre 60 e 100 bar.

k_w	P [bar]				
T [°C]	60	70	80	90	100
0	19847,40	19880,54	19913,69	19946,86	19980,05
5	20532,64	20565,80	20598,97	20632,15	20665,35
10	21112,43	21145,68	21178,94	21212,2	21245,46
15	21595,24	21628,65	21662,05	21695,45	21728,85
20	21988,82	22022,42	22056,02	22089,61	22123,2
25	22300,14	22333,99	22367,84	22401,67	22435,50
30	22535,49	22569,62	22603,75	22637,87	22671,97
35	22700,37	22734,83	22769,28	22803,71	22838,13
40	22799,60	22834,41	22869,20	22903,98	22938,74
45	22837,22	22872,40	22907,57	22942,71	22977,83
50	22816,56	22852,13	22887,68	22923,20	22958,70
55	22740,20	22776,18	22812,12	22848,03	22883,91
60	22610,00	22646,39	22682,73	22719,04	22755,31
65	22427,08	22463,87	22500,62	22537,32	22573,97
70	22191,82	22229,01	22266,15	22303,24	22340,27
75	21903,86	21941,45	21978,97	22016,43	22053,82
80	21562,13	21600,09	21637,98	21675,79	21713,53
85	21164,78	21203,10	21241,34	21279,48	21317,55
90	20709,28	20747,94	20786,49	20824,94	20863,29
95	20192,33	20231,28	20270,13	20308,85	20347,46
100	19609,89	19649,12	19688,21	19727,17	19766,00

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela B7 - Valores calculados para o sulfato de bário através das Equações (19.6) em um intervalo de pressão entre 1 e 50 bar.

$K_{H_2O}^T$	P [bar]					
T [°C]	1	10	20	30	40	50
0	5,09E-05	5,08E-05	5,06E-05	5,05E-05	5,03E-05	5,09E-05
5	4,92E-05	4,90E-05	4,89E-05	4,88E-05	4,86E-05	4,92E-05
10	4,78E-05	4,77E-05	4,76E-05	4,74E-05	4,73E-05	4,78E-05
15	4,67E-05	4,66E-05	4,65E-05	4,64E-05	4,63E-05	4,67E-05
20	4,59E-05	4,58E-05	4,57E-05	4,55E-05	4,54E-05	4,59E-05
25	4,52E-05	4,51E-05	4,50E-05	4,49E-05	4,48E-05	4,52E-05
30	4,48E-05	4,47E-05	4,46E-05	4,44E-05	4,43E-05	4,48E-05
35	4,45E-05	4,43E-05	4,42E-05	4,41E-05	4,40E-05	4,45E-05
40	4,43E-05	4,42E-05	4,40E-05	4,39E-05	4,38E-05	4,43E-05
45	4,42E-05	4,41E-05	4,40E-05	4,39E-05	4,37E-05	4,42E-05
50	4,42E-05	4,41E-05	4,40E-05	4,39E-05	4,38E-05	4,42E-05
55	4,44E-05	4,43E-05	4,42E-05	4,40E-05	4,39E-05	4,44E-05
60	4,47E-05	4,45E-05	4,44E-05	4,43E-05	4,42E-05	4,47E-05
65	4,50E-05	4,49E-05	4,48E-05	4,47E-05	4,45E-05	4,50E-05
70	4,55E-05	4,54E-05	4,53E-05	4,51E-05	4,50E-05	4,55E-05
75	4,61E-05	4,60E-05	4,59E-05	4,57E-05	4,56E-05	4,61E-05
80	4,69E-05	4,67E-05	4,66E-05	4,64E-05	4,63E-05	4,69E-05
85	4,78E-05	4,76E-05	4,75E-05	4,73E-05	4,72E-05	4,78E-05
90	4,88E-05	4,87E-05	4,85E-05	4,84E-05	4,82E-05	4,88E-05
95	5,01E-05	4,99E-05	4,98E-05	4,96E-05	4,94E-05	5,01E-05
100	5,16E-05	5,14E-05	5,13E-05	5,11E-05	5,09E-05	5,16E-05

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela B8 - Valores calculados para o sulfato de bário através das Equações (19.6) em um intervalo de pressão entre 60 e 100 bar.

$K_{H_2O}^T$	P [bar]				
T [°C]	60	70	80	90	100
0	5,00E-05	4,99E-05	4,98E-05	4,96E-05	4,95E-05
5	4,84E-05	4,82E-05	4,81E-05	4,8E-05	4,79E-05
10	4,71E-05	4,69E-05	4,68E-05	4,67E-05	4,66E-05
15	4,60E-05	4,59E-05	4,58E-05	4,57E-05	4,55E-05
20	4,52E-05	4,51E-05	4,50E-05	4,48E-05	4,47E-05
25	4,46E-05	4,44E-05	4,43E-05	4,42E-05	4,41E-05
30	4,41E-05	4,40E-05	4,39E-05	4,38E-05	4,36E-05
35	4,38E-05	4,37E-05	4,35E-05	4,34E-05	4,33E-05
40	4,36E-05	4,35E-05	4,34E-05	4,32E-05	4,31E-05
45	4,35E-05	4,34E-05	4,33E-05	4,32E-05	4,30E-05
50	4,35E-05	4,34E-05	4,33E-05	4,32E-05	4,31E-05
55	4,37E-05	4,36E-05	4,34E-05	4,33E-05	4,32E-05
60	4,39E-05	4,38E-05	4,37E-05	4,36E-05	4,34E-05
65	4,43E-05	4,42E-05	4,40E-05	4,39E-05	4,38E-05
70	4,47E-05	4,46E-05	4,45E-05	4,44E-05	4,42E-05
75	4,53E-05	4,52E-05	4,50E-05	4,49E-05	4,48E-05
80	4,60E-05	4,59E-05	4,57E-05	4,56E-05	4,55E-05
85	4,69E-05	4,67E-05	4,66E-05	4,64E-05	4,63E-05
90	4,79E-05	4,77E-05	4,76E-05	4,74E-05	4,73E-05
95	4,91E-05	4,89E-05	4,88E-05	4,86E-05	4,85E-05
100	5,05E-05	5,04E-05	5,02E-05	5,00E-05	4,99E-05

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela B9 - Valores calculados para o sulfato de estrôncio através das Equações (19.6) em um intervalo de pressão entre 1 e 50 bar.

$K^T_{H_2O}$	P [bar]					
T [°C]	1	10	20	30	40	50
0	5,09E-05	5,08E-05	5,06E-05	5,05E-05	5,03E-05	5,02E-05
5	4,92E-05	4,90E-05	4,89E-05	4,88E-05	4,86E-05	4,85E-05
10	4,78E-05	4,77E-05	4,76E-05	4,74E-05	4,73E-05	4,72E-05
15	4,67E-05	4,66E-05	4,65E-05	4,64E-05	4,63E-05	4,61E-05
20	4,59E-05	4,58E-05	4,57E-05	4,55E-05	4,54E-05	4,53E-05
25	4,52E-05	4,51E-05	4,50E-05	4,49E-05	4,48E-05	4,47E-05
30	4,48E-05	4,47E-05	4,46E-05	4,44E-05	4,43E-05	4,42E-05
35	4,45E-05	4,43E-05	4,42E-05	4,41E-05	4,40E-05	4,39E-05
40	4,43E-05	4,42E-05	4,40E-05	4,39E-05	4,38E-05	4,37E-05
45	4,42E-05	4,41E-05	4,40E-05	4,39E-05	4,37E-05	4,36E-05
50	4,42E-05	4,41E-05	4,40E-05	4,39E-05	4,38E-05	4,37E-05
55	4,44E-05	4,43E-05	4,42E-05	4,40E-05	4,39E-05	4,38E-05
60	4,47E-05	4,45E-05	4,44E-05	4,43E-05	4,42E-05	4,40E-05
65	4,50E-05	4,49E-05	4,48E-05	4,47E-05	4,45E-05	4,44E-05
70	4,55E-05	4,54E-05	4,53E-05	4,51E-05	4,50E-05	4,49E-05
75	4,61E-05	4,60E-05	4,59E-05	4,57E-05	4,56E-05	4,54E-05
80	4,69E-05	4,67E-05	4,66E-05	4,64E-05	4,63E-05	4,62E-05
85	4,78E-05	4,76E-05	4,75E-05	4,73E-05	4,72E-05	4,70E-05
90	4,88E-05	4,87E-05	4,85E-05	4,84E-05	4,82E-05	4,80E-05
95	5,01E-05	4,99E-05	4,98E-05	4,96E-05	4,94E-05	4,93E-05
100	5,16E-05	5,14E-05	5,13E-05	5,11E-05	5,09E-05	5,07E-05

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela B10 - Valores calculados para o sulfato de estrôncio através das Equações (19.6) em um intervalo de pressão entre 50 e 100 bar.

$K_{H_2O}^T$	P [bar]				
T [°C]	60	70	80	90	100
0	5,00E-05	4,99E-05	4,98E-05	4,96E-05	4,95E-05
5	4,84E-05	4,82E-05	4,81E-05	4,80E-05	4,79E-05
10	4,71E-05	4,69E-05	4,68E-05	4,67E-05	4,66E-05
15	4,60E-05	4,59E-05	4,58E-05	4,57E-05	4,55E-05
20	4,52E-05	4,51E-05	4,50E-05	4,48E-05	4,47E-05
25	4,46E-05	4,44E-05	4,43E-05	4,42E-05	4,41E-05
30	4,41E-05	4,40E-05	4,39E-05	4,38E-05	4,36E-05
35	4,38E-05	4,37E-05	4,35E-05	4,34E-05	4,33E-05
40	4,36E-05	4,35E-05	4,34E-05	4,32E-05	4,31E-05
45	4,35E-05	4,34E-05	4,33E-05	4,32E-05	4,30E-05
50	4,35E-05	4,34E-05	4,33E-05	4,32E-05	4,31E-05
55	4,37E-05	4,36E-05	4,34E-05	4,33E-05	4,32E-05
60	4,39E-05	4,38E-05	4,37E-05	4,36E-05	4,34E-05
65	4,43E-05	4,42E-05	4,40E-05	4,39E-05	4,38E-05
70	4,47E-05	4,46E-05	4,45E-05	4,44E-05	4,42E-05
75	4,53E-05	4,52E-05	4,50E-05	4,49E-05	4,48E-05
80	4,60E-05	4,59E-05	4,57E-05	4,56E-05	4,55E-05
85	4,69E-05	4,67E-05	4,66E-05	4,64E-05	4,63E-05
90	4,79E-05	4,77E-05	4,76E-05	4,74E-05	4,73E-05
95	4,91E-05	4,89E-05	4,88E-05	4,86E-05	4,85E-05
100	5,05E-05	5,04E-05	5,02E-05	5,00E-05	4,99E-05

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela B11 - Valores calculados para o sulfato de bário através das Equações (19.7) em um intervalo de pressão entre 1 e 50 bar.

pH₂O	P [bar]					
T [°C]	1	10	20	30	40	50
0	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00
5	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00
10	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00
15	9,99E-01	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00
20	9,98E-01	9,99E-01	9,99E-01	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00
25	9,97E-01	9,97E-01	9,98E-01	9,98E-01	9,99E-01	9,99E-01
30	9,96E-01	9,96E-01	9,97E-01	9,97E-01	9,97E-01	9,98E-01
35	9,94E-01	9,94E-01	9,95E-01	9,95E-01	9,96E-01	9,96E-01
40	9,92E-01	9,93E-01	9,93E-01	9,94E-01	9,94E-01	9,94E-01
45	9,90E-01	9,91E-01	9,91E-01	9,91E-01	9,92E-01	9,92E-01
50	9,88E-01	9,88E-01	9,89E-01	9,89E-01	9,90E-01	9,90E-01
55	9,86E-01	9,86E-01	9,87E-01	9,87E-01	9,87E-01	9,88E-01
60	9,83E-01	9,84E-01	9,84E-01	9,84E-01	9,85E-01	9,85E-01
65	9,81E-01	9,81E-01	9,81E-01	9,82E-01	9,82E-01	9,83E-01
70	9,78E-01	9,78E-01	9,79E-01	9,79E-01	9,80E-01	9,80E-01
75	9,75E-01	9,75E-01	9,76E-01	9,76E-01	9,77E-01	9,77E-01
80	9,72E-01	9,72E-01	9,73E-01	9,73E-01	9,74E-01	9,74E-01
85	9,69E-01	9,69E-01	9,70E-01	9,70E-01	9,70E-01	9,71E-01
90	9,65E-01	9,66E-01	9,66E-01	9,67E-01	9,67E-01	9,68E-01
95	9,62E-01	9,62E-01	9,63E-01	9,63E-01	9,64E-01	9,64E-01
100	9,58E-01	9,59E-01	9,59E-01	9,60E-01	9,60E-01	9,61E-01

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela B12 - Valores calculados para o sulfato de bário através das Equações (19.7) em um intervalo de pressão entre 60 e 100 bar.

pH₂O	P [bar]				
T [°C]	60	70	80	90	100
0	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00
5	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00
10	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00
15	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00
20	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00
25	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00
30	9,98E-01	9,99E-01	9,99E-01	1,00E+00	1,00E+00
35	9,97E-01	9,97E-01	9,98E-01	9,98E-01	9,98E-01
40	9,95E-01	9,95E-01	9,96E-01	9,96E-01	9,97E-01
45	9,93E-01	9,93E-01	9,94E-01	9,94E-01	9,95E-01
50	9,91E-01	9,91E-01	9,92E-01	9,92E-01	9,92E-01
55	9,88E-01	9,89E-01	9,89E-01	9,90E-01	9,90E-01
60	9,86E-01	9,86E-01	9,87E-01	9,87E-01	9,88E-01
65	9,83E-01	9,84E-01	9,84E-01	9,84E-01	9,85E-01
70	9,80E-01	9,81E-01	9,81E-01	9,82E-01	9,82E-01
75	9,78E-01	9,78E-01	9,78E-01	9,79E-01	9,79E-01
80	9,75E-01	9,75E-01	9,75E-01	9,76E-01	9,76E-01
85	9,71E-01	9,72E-01	9,72E-01	9,73E-01	9,73E-01
90	9,68E-01	9,69E-01	9,69E-01	9,70E-01	9,70E-01
95	9,65E-01	9,65E-01	9,66E-01	9,66E-01	9,67E-01
100	9,61E-01	9,62E-01	9,62E-01	9,63E-01	9,63E-01

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela B13 - Valores calculados para o sulfato de estrôncio através das Equações (19.7) em um intervalo de pressão entre 1 e 50 bar.

pH₂O	P [bar]					
T [°C]	1	10	20	30	40	50
0	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00
5	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00
10	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00
15	9,99E-01	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00
20	9,98E-01	9,99E-01	9,99E-01	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00
25	9,97E-01	9,97E-01	9,98E-01	9,98E-01	9,99E-01	9,99E-01
30	9,96E-01	9,96E-01	9,97E-01	9,97E-01	9,97E-01	9,98E-01
35	9,94E-01	9,94E-01	9,95E-01	9,95E-01	9,96E-01	9,96E-01
40	9,92E-01	9,93E-01	9,93E-01	9,94E-01	9,94E-01	9,94E-01
45	9,90E-01	9,91E-01	9,91E-01	9,91E-01	9,92E-01	9,92E-01
50	9,88E-01	9,88E-01	9,89E-01	9,89E-01	9,90E-01	9,90E-01
55	9,86E-01	9,86E-01	9,87E-01	9,87E-01	9,87E-01	9,88E-01
60	9,83E-01	9,84E-01	9,84E-01	9,84E-01	9,85E-01	9,85E-01
65	9,81E-01	9,81E-01	9,81E-01	9,82E-01	9,82E-01	9,83E-01
70	9,78E-01	9,78E-01	9,79E-01	9,79E-01	9,80E-01	9,80E-01
75	9,75E-01	9,75E-01	9,76E-01	9,76E-01	9,77E-01	9,77E-01
80	9,72E-01	9,72E-01	9,73E-01	9,73E-01	9,74E-01	9,74E-01
85	9,69E-01	9,69E-01	9,70E-01	9,70E-01	9,70E-01	9,71E-01
90	9,65E-01	9,66E-01	9,66E-01	9,67E-01	9,67E-01	9,68E-01
95	9,62E-01	9,62E-01	9,63E-01	9,63E-01	9,64E-01	9,64E-01
100	9,58E-01	9,59E-01	9,59E-01	9,60E-01	9,60E-01	9,61E-01

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela B14 - Valores calculados para o sulfato de estrôncio através das Equações (19.7) em um intervalo de pressão entre 60 e 100 bar.

pH₂O	P [bar]				
T [°C]	60	70	80	90	100
0	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00
5	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00
10	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00
15	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00
20	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00
25	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00
30	9,98E-01	9,99E-01	9,99E-01	1,00E+00	1,00E+00
35	9,97E-01	9,97E-01	9,98E-01	9,98E-01	9,98E-01
40	9,95E-01	9,95E-01	9,96E-01	9,96E-01	9,97E-01
45	9,93E-01	9,93E-01	9,94E-01	9,94E-01	9,95E-01
50	9,91E-01	9,91E-01	9,92E-01	9,92E-01	9,92E-01
55	9,88E-01	9,89E-01	9,89E-01	9,90E-01	9,90E-01
60	9,86E-01	9,86E-01	9,87E-01	9,87E-01	9,88E-01
65	9,83E-01	9,84E-01	9,84E-01	9,84E-01	9,85E-01
70	9,80E-01	9,81E-01	9,81E-01	9,82E-01	9,82E-01
75	9,78E-01	9,78E-01	9,78E-01	9,79E-01	9,79E-01
80	9,75E-01	9,75E-01	9,75E-01	9,76E-01	9,76E-01
85	9,71E-01	9,72E-01	9,72E-01	9,73E-01	9,73E-01
90	9,68E-01	9,69E-01	9,69E-01	9,70E-01	9,70E-01
95	9,65E-01	9,65E-01	9,66E-01	9,66E-01	9,67E-01
100	9,61E-01	9,62E-01	9,62E-01	9,63E-01	9,63E-01

Fonte: Elaborado pelo autor.

APÊNDICE C – Valores de $\log(K_{eq})$ para pressões entre 1 e 100 bar e temperaturas entre 0 e 100°C gerados por diferentes modelos.

Explana-se os valores da constante de equilíbrio em função da temperatura e da pressão de acordo com diferentes modelos. Em relação ao sulfato de bário, as Tabelas C1, C2, C3, C4, C5 e C6 informam os dados oferecidos pela metodologia, pelo Multiscale e pela equação de Blount (1977), respectivamente. Para o sulfato de estrôncio, as Tabelas C4 e C5 demonstram os dados advindos do emprego da metodologia e do *software*, por essa ordem.

Tabela C1 - Valores de $\log(K_{eq})$ do BaSO_4 para pressões entre 1 e 50 bar e temperaturas entre 0 e 100°C gerados pela metodologia.

$\log(K_{eq})$	P [bar]					
T [°C]	1	10	20	30	40	50
0	-10,48	-10,37	-10,24	-10,11	-9,98	-9,85
5	-10,36	-10,25	-10,13	-10,01	-9,89	-9,77
10	-10,25	-10,15	-10,03	-9,92	-9,81	-9,70
15	-10,14	-10,05	-9,94	-9,84	-9,73	-9,63
20	-10,05	-9,96	-9,86	-9,76	-9,66	-9,56
25	-9,97	-9,89	-9,79	-9,70	-9,60	-9,50
30	-9,90	-9,82	-9,72	-9,63	-9,54	-9,45
35	-9,83	-9,75	-9,67	-9,58	-9,49	-9,41
40	-9,77	-9,70	-9,61	-9,53	-9,45	-9,36
45	-9,72	-9,65	-9,57	-9,49	-9,41	-9,33
50	-9,68	-9,61	-9,53	-9,45	-9,37	-9,29
55	-9,64	-9,57	-9,49	-9,42	-9,34	-9,26
60	-9,61	-9,54	-9,47	-9,39	-9,32	-9,24
65	-9,58	-9,51	-9,44	-9,37	-9,29	-9,22
70	-9,56	-9,49	-9,42	-9,35	-9,28	-9,20
75	-9,54	-9,48	-9,41	-9,33	-9,26	-9,19
80	-9,53	-9,47	-9,40	-9,32	-9,25	-9,18
85	-9,52	-9,46	-9,39	-9,32	-9,25	-9,17
90	-9,52	-9,46	-9,39	-9,31	-9,24	-9,17
95	-9,52	-9,46	-9,39	-9,32	-9,24	-9,17
100	-9,53	-9,46	-9,39	-9,32	-9,25	-9,17

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela C2 - Valores de $\log(K_{eq})$ do BaSO_4 para pressões entre 60 e 100 bar e temperaturas entre 0 e 100°C gerados pela metodologia.

$\log(K_{eq})$	P [bar]				
T [°C]	60	70	80	90	100
0	-9,73	-9,60	-9,47	-9,34	-9,21
5	-9,65	-9,53	-9,41	-9,29	-9,17
10	-9,58	-9,47	-9,36	-9,24	-9,13
15	-9,52	-9,41	-9,31	-9,20	-9,09
20	-9,46	-9,36	-9,26	-9,16	-9,06
25	-9,41	-9,31	-9,22	-9,12	-9,02
30	-9,36	-9,27	-9,18	-9,09	-8,99
35	-9,32	-9,23	-9,14	-9,05	-8,97
40	-9,28	-9,19	-9,11	-9,02	-8,94
45	-9,24	-9,16	-9,08	-9,00	-8,92
50	-9,21	-9,13	-9,05	-8,98	-8,90
55	-9,19	-9,11	-9,03	-8,95	-8,88
60	-9,16	-9,09	-9,01	-8,94	-8,86
65	-9,15	-9,07	-9,00	-8,92	-8,85
70	-9,13	-9,06	-8,98	-8,91	-8,83
75	-9,12	-9,04	-8,97	-8,90	-8,82
80	-9,11	-9,04	-8,96	-8,89	-8,82
85	-9,10	-9,03	-8,96	-8,88	-8,81
90	-9,10	-9,03	-8,95	-8,88	-8,81
95	-9,10	-9,02	-8,95	-8,88	-8,80
100	-9,10	-9,03	-8,95	-8,88	-8,80

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela C3 - Valores de $\log(K_{eq})$ do BaSO_4 para pressões entre 1 e 50 bar e temperaturas entre 0 e 100°C gerados pelo Multiscale.

$\log(K_{eq})$	P [bar]					
T [°C]	1	10	20	30	40	50
0	-10,37	-10,36	-10,35	-10,35	-10,34	-10,37
5	-10,26	-10,25	-10,24	-10,24	-10,23	-10,26
10	-10,16	-10,15	-10,14	-10,14	-10,13	-10,16
15	-10,06	-10,06	-10,05	-10,05	-10,04	-10,06
20	-9,98	-9,98	-9,97	-9,96	-9,96	-9,98
25	-9,91	-9,90	-9,90	-9,89	-9,88	-9,91
30	-9,84	-9,84	-9,83	-9,82	-9,82	-9,84
35	-9,78	-9,78	-9,77	-9,76	-9,76	-9,78
40	-9,73	-9,72	-9,72	-9,71	-9,70	-9,73
45	-9,68	-9,68	-9,67	-9,66	-9,66	-9,68
50	-9,64	-9,63	-9,63	-9,62	-9,62	-9,64
55	-9,61	-9,60	-9,59	-9,59	-9,58	-9,61
60	-9,58	-9,57	-9,56	-9,56	-9,55	-9,58
65	-9,55	-9,54	-9,54	-9,53	-9,53	-9,55
70	-9,53	-9,52	-9,52	-9,51	-9,51	-9,53
75	-9,51	-9,51	-9,50	-9,50	-9,49	-9,51
80	-9,50	-9,49	-9,49	-9,48	-9,48	-9,50
85	-9,49	-9,49	-9,48	-9,48	-9,47	-9,49
90	-9,49	-9,48	-9,48	-9,47	-9,47	-9,49
95	-9,49	-9,48	-9,48	-9,47	-9,47	-9,49
100	-9,49	-9,48	-9,48	-9,47	-9,47	-9,49

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela C4 - Valores de $\log(K_{eq})$ do BaSO_4 para pressões entre 60 e 100 bar e temperaturas entre 0 e 100°C gerados pelo Multiscale.

$\log(K_{eq})$	P [bar]				
T [°C]	60	70	80	90	100
0	-10,33	-10,32	-10,31	-10,30	-10,30
5	-10,22	-10,21	-10,20	-10,19	-10,19
10	-10,12	-10,11	-10,10	-10,09	-10,09
15	-10,02	-10,02	-10,01	-10,00	-9,99
20	-9,94	-9,94	-9,93	-9,92	-9,91
25	-9,87	-9,86	-9,85	-9,85	-9,84
30	-9,80	-9,80	-9,79	-9,78	-9,78
35	-9,74	-9,74	-9,73	-9,72	-9,72
40	-9,69	-9,69	-9,68	-9,67	-9,67
45	-9,65	-9,64	-9,63	-9,63	-9,62
50	-9,61	-9,60	-9,59	-9,59	-9,58
55	-9,57	-9,56	-9,56	-9,55	-9,55
60	-9,54	-9,53	-9,53	-9,52	-9,52
65	-9,52	-9,51	-9,50	-9,50	-9,49
70	-9,50	-9,49	-9,48	-9,48	-9,47
75	-9,48	-9,47	-9,48	-9,46	-9,46
80	-9,48	-9,47	-9,47	-9,46	-9,44
85	-9,47	-9,47	-9,47	-9,46	-9,44
90	-9,47	-9,46	-9,47	-9,45	-9,42
95	-9,47	-9,46	-9,46	-9,45	-9,40
100	-9,46	-9,45	-9,45	-9,44	-9,38

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela C5 - Valores de $\log(K_{eq})$ do BaSO_4 para pressões entre 1 e 50 bar e temperaturas entre 0 e 100°C gerados pela Equação (20).

$\log(K_{eq})$	P [bar]					
T [°C]	1	10	20	30	40	50
0	-10,48	-10,47	-10,46	-10,45	-10,44	-10,43
5	-10,36	-10,35	-10,34	-10,33	-10,32	-10,31
10	-10,25	-10,24	-10,23	-10,22	-10,21	-10,20
15	-10,14	-10,14	-10,13	-10,12	-10,11	-10,10
20	-10,05	-10,04	-10,04	-10,03	-10,02	-10,01
25	-9,97	-9,96	-9,95	-9,95	-9,94	-9,93
30	-9,90	-9,89	-9,88	-9,87	-9,86	-9,85
35	-9,83	-9,82	-9,82	-9,81	-9,80	-9,79
40	-9,77	-9,77	-9,76	-9,75	-9,74	-9,73
45	-9,72	-9,71	-9,71	-9,70	-9,69	-9,68
50	-9,68	-9,67	-9,66	-9,65	-9,65	-9,64
55	-9,64	-9,63	-9,62	-9,62	-9,61	-9,60
60	-9,61	-9,60	-9,59	-9,58	-9,58	-9,57
65	-9,58	-9,57	-9,57	-9,56	-9,55	-9,54
70	-9,56	-9,55	-9,54	-9,54	-9,53	-9,52
75	-9,54	-9,54	-9,53	-9,52	-9,51	-9,51
80	-9,53	-9,52	-9,52	-9,51	-9,50	-9,50
85	-9,52	-9,52	-9,51	-9,50	-9,50	-9,49
90	-9,52	-9,52	-9,51	-9,50	-9,49	-9,49
95	-9,52	-9,52	-9,51	-9,50	-9,49	-9,49
100	-9,53	-9,52	-9,51	-9,51	-9,50	-9,49

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela C6 - Valores de $\log(K_{eq})$ do BaSO_4 para pressões entre 60 e 100 bar e temperaturas entre 0 e 100°C gerados pela Equação (20).

$\log(K_{eq})$	P [bar]				
T [°C]	60	70	80	90	100
0	-10,42	-10,41	-10,40	-10,39	-10,38
5	-10,30	-10,29	-10,28	-10,27	-10,26
10	-10,19	-10,18	-10,17	-10,16	-10,15
15	-10,09	-10,08	-10,07	-10,06	-10,05
20	-10,00	-9,99	-9,98	-9,97	-9,96
25	-9,92	-9,91	-9,90	-9,89	-9,88
30	-9,85	-9,84	-9,83	-9,82	-9,81
35	-9,78	-9,77	-9,77	-9,76	-9,75
40	-9,72	-9,72	-9,71	-9,70	-9,69
45	-9,67	-9,67	-9,66	-9,65	-9,64
50	-9,63	-9,62	-9,61	-9,61	-9,60
55	-9,59	-9,59	-9,58	-9,57	-9,56
60	-9,56	-9,55	-9,55	-9,54	-9,53
65	-9,54	-9,53	-9,52	-9,51	-9,51
70	-9,51	-9,51	-9,50	-9,49	-9,48
75	-9,50	-9,49	-9,48	-9,48	-9,47
80	-9,49	-9,48	-9,47	-9,47	-9,46
85	-9,48	-9,47	-9,47	-9,46	-9,45
90	-9,48	-9,47	-9,46	-9,46	-9,45
95	-9,48	-9,47	-9,46	-9,46	-9,45
100	-9,48	-9,48	-9,47	-9,46	-9,46

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela C7 - Valores de $\log(K_{eq})$ do SrSO_4 para pressões entre 1 e 50 bar e temperaturas entre 0 e 100°C gerados pela metodologia.

$\log(K_{eq})$	P [bar]					
T [°C]	1	10	20	30	40	50
0	-6,52	-6,43	-6,35	-6,26	-6,17	-6,08
5	-6,49	-6,41	-6,33	-6,25	-6,16	-6,08
10	-6,48	-6,40	-6,32	-6,24	-6,16	-6,08
15	-6,47	-6,40	-6,32	-6,24	-6,17	-6,09
20	-6,47	-6,40	-6,32	-6,25	-6,18	-6,10
25	-6,47	-6,40	-6,33	-6,26	-6,19	-6,12
30	-6,48	-6,41	-6,34	-6,28	-6,21	-6,14
35	-6,49	-6,43	-6,36	-6,30	-6,23	-6,16
40	-6,51	-6,45	-6,38	-6,32	-6,25	-6,19
45	-6,53	-6,47	-6,41	-6,35	-6,28	-6,22
50	-6,56	-6,50	-6,44	-6,38	-6,31	-6,25
55	-6,59	-6,53	-6,47	-6,41	-6,35	-6,29
60	-6,62	-6,56	-6,50	-6,45	-6,39	-6,33
65	-6,66	-6,60	-6,54	-6,49	-6,43	-6,37
70	-6,70	-6,64	-6,58	-6,53	-6,47	-6,41
75	-6,74	-6,68	-6,63	-6,57	-6,51	-6,46
80	-6,79	-6,73	-6,67	-6,62	-6,56	-6,50
85	-6,84	-6,78	-6,72	-6,67	-6,61	-6,55
90	-6,89	-6,83	-6,77	-6,72	-6,66	-6,60
95	-6,94	-6,88	-6,83	-6,77	-6,71	-6,65
100	-7,00	-6,94	-6,88	-6,82	-6,77	-6,71

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela C8 - Valores de $\log(K_{eq})$ do SrSO_4 para pressões entre 60 e 100 bar e temperaturas entre 0 e 100°C gerados pela metodologia.

$\log(K_{eq})$	P [bar]				
T [°C]	60	70	80	90	100
0	-5,99	-5,90	-5,82	-5,73	-5,64
5	-5,99	-5,91	-5,83	-5,74	-5,66
10	-6,00	-5,92	-5,84	-5,76	-5,68
15	-6,01	-5,94	-5,86	-5,78	-5,70
20	-6,03	-5,95	-5,88	-5,81	-5,73
25	-6,05	-5,98	-5,90	-5,83	-5,76
30	-6,07	-6,00	-5,93	-5,86	-5,79
35	-6,10	-6,03	-5,96	-5,90	-5,83
40	-6,13	-6,06	-6,00	-5,93	-5,87
45	-6,16	-6,09	-6,03	-5,97	-5,90
50	-6,19	-6,13	-6,07	-6,01	-5,95
55	-6,23	-6,17	-6,11	-6,05	-5,99
60	-6,27	-6,21	-6,15	-6,09	-6,03
65	-6,31	-6,25	-6,19	-6,14	-6,08
70	-6,35	-6,30	-6,24	-6,18	-6,12
75	-6,40	-6,34	-6,28	-6,23	-6,17
80	-6,45	-6,39	-6,33	-6,28	-6,22
85	-6,50	-6,44	-6,38	-6,32	-6,27
90	-6,55	-6,49	-6,43	-6,37	-6,32
95	-6,60	-6,54	-6,48	-6,42	-6,37
100	-6,65	-6,59	-6,53	-6,48	-6,42

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela C9 - Valores de $\log(K_{eq})$ do SrSO_4 para pressões entre 1 e 50 bar e temperaturas entre 0 e 100°C gerados pelo Multiscale.

$\log(K_{eq})$	P [bar]					
T [°C]	1	10	20	30	40	50
0	-6.45	-6.44	-6.43	-6.43	-6.42	-6.41
5	-6.42	-6.41	-6.40	-6.39	-6.39	-6.38
10	-6.40	-6.39	-6.38	-6.37	-6.37	-6.36
15	-6.39	-6.38	-6.37	-6.36	-6.35	-6.35
20	-6.39	-6.38	-6.37	-6.36	-6.35	-6.34
25	-6.39	-6.38	-6.37	-6.36	-6.36	-6.35
30	-6.40	-6.39	-6.38	-6.37	-6.37	-6.36
35	-6.42	-6.41	-6.40	-6.39	-6.38	-6.38
40	-6.44	-6.43	-6.42	-6.41	-6.41	-6.40
45	-6.47	-6.46	-6.45	-6.44	-6.43	-6.43
50	-6.50	-6.48	-6.48	-6.47	-6.46	-6.46
55	-6.53	-6.52	-6.51	-6.50	-6.50	-6.49
60	-6.56	-6.55	-6.54	-6.54	-6.53	-6.52
65	-6.60	-6.59	-6.58	-6.58	-6.57	-6.56
70	-6.64	-6.63	-6.62	-6.61	-6.61	-6.60
75	-6.68	-6.67	-6.66	-6.66	-6.65	-6.64
80	-6.72	-6.71	-6.70	-6.70	-6.69	-6.68
85	-6.77	-6.76	-6.75	-6.74	-6.73	-6.73
90	-6.81	-6.80	-6.79	-6.78	-6.78	-6.77
95	-6.86	-6.84	-6.83	-6.83	-6.82	-6.81
100	-6.90	-6.89	-6.88	-6.87	-6.86	-6.86

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela C10 - Valores de $\log(K_{eq})$ do SrSO_4 para pressões entre 60 e 100 bar e temperaturas entre 0 e 100°C gerados pelo Multiscale.

$\log(K_{eq})$	P [bar]				
T [°C]	60	70	80	90	100
0	-6,41	-6,40	-6,39	-6,38	-6,37
5	-6,37	-6,37	-6,36	-6,35	-6,34
10	-6,35	-6,34	-6,34	-6,33	-6,32
15	-6,34	-6,33	-6,32	-6,32	-6,31
20	-6,34	-6,33	-6,32	-6,31	-6,30
25	-6,34	-6,33	-6,33	-6,32	-6,31
30	-6,35	-6,34	-6,34	-6,33	-6,32
35	-6,37	-6,36	-6,35	-6,35	-6,34
40	-6,39	-6,38	-6,38	-6,37	-6,36
45	-6,42	-6,41	-6,40	-6,40	-6,39
50	-6,45	-6,44	-6,43	-6,43	-6,42
55	-6,48	-6,47	-6,47	-6,46	-6,45
60	-6,52	-6,51	-6,50	-6,50	-6,49
65	-6,56	-6,55	-6,54	-6,53	-6,53
70	-6,59	-6,59	-6,58	-6,57	-6,57
75	-6,64	-6,63	-6,62	-6,62	-6,61
80	-6,68	-6,63	-6,63	-6,62	-6,67
85	-6,73	-6,72	-6,70	-6,67	-6,69
90	-6,76	-6,75	-6,73	-6,72	-6,73
95	-6,81	-6,80	-6,80	-6,78	-6,75
100	-6,85	-6,84	-6,82	-6,80	-6,77

Fonte: Elaborado pelo autor.

APÊNDICE D – Dados referentes aos parâmetros calculados para o emprego do modelo de Guggenheim (1935) de coeficiente de atividade.

Informam-se os valores calculados dos parâmetros referentes ao coeficiente de atividade para ambos os compostos. As Tabelas D1, D2, D5, D6, D9, D10, D13 e D14 demonstram os dados para o sulfato de bário. As Tabelas D3, D4, D7, D8, D11, D12, D15 e D16 apresentam as informações para o sulfato de estrôncio.

Tabela D1- Resultados calculados do parâmetro A^* para o sulfato de bário em um intervalo de temperaturas entre 0 e 100°C e um intervalo de pressões entre 1 e 50 bar.

A*	P [bar]					
T [°C]	1	10	20	30	40	50
0	0,49	0,49	0,49	0,49	0,49	0,49
5	0,49	0,49	0,50	0,50	0,50	0,50
10	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
15	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
20	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51
25	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51
30	0,51	0,51	0,52	0,52	0,52	0,52
35	0,52	0,52	0,52	0,52	0,52	0,52
40	0,52	0,52	0,53	0,53	0,53	0,53
45	0,53	0,53	0,53	0,53	0,53	0,53
50	0,53	0,54	0,54	0,54	0,54	0,54
55	0,54	0,54	0,54	0,54	0,54	0,54
60	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55
65	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55
70	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56
75	0,56	0,57	0,57	0,57	0,57	0,57
80	0,57	0,57	0,57	0,57	0,57	0,57
85	0,58	0,58	0,58	0,58	0,58	0,58
90	0,59	0,59	0,59	0,59	0,59	0,59
95	0,59	0,59	0,59	0,59	0,60	0,60
100	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela D2- Resultados calculados do parâmetro A^* para o sulfato de bário em um intervalo de temperaturas entre 0 e 100°C e um intervalo de pressões entre 60 e 100 bar.

A*	P [bar]				
T[°C]	60	70	80	90	100
0	0,49	0,49	0,49	0,50	0,50
5	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
10	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
15	0,50	0,51	0,51	0,51	0,51
20	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51
25	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51
30	0,52	0,52	0,52	0,52	0,52
35	0,52	0,52	0,52	0,52	0,52
40	0,53	0,53	0,53	0,53	0,53
45	0,53	0,53	0,53	0,53	0,53
50	0,54	0,54	0,54	0,54	0,54
55	0,54	0,54	0,54	0,55	0,55
60	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55
65	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56
70	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56
75	0,57	0,57	0,57	0,57	0,57
80	0,57	0,58	0,58	0,58	0,58
85	0,58	0,58	0,58	0,58	0,58
90	0,59	0,59	0,59	0,59	0,59
95	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60
100	0,60	0,61	0,61	0,61	0,61

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela D3- Resultados calculados do parâmetro A^* para o sulfato de estrôncio em um intervalo de temperaturas entre 0 e 100°C e um intervalo de pressões entre 1 e 50 bar.

A*	P [bar]					
T [°C]	1	10	20	30	40	50
0	0,49	0,49	0,49	0,49	0,49	0,49
5	0,49	0,49	0,50	0,50	0,50	0,50
10	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
15	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
20	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51
25	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51
30	0,51	0,51	0,52	0,52	0,52	0,52
35	0,52	0,52	0,52	0,52	0,52	0,52
40	0,52	0,52	0,53	0,53	0,53	0,53
45	0,53	0,53	0,53	0,53	0,53	0,53
50	0,53	0,54	0,54	0,54	0,54	0,54
55	0,54	0,54	0,54	0,54	0,54	0,54
60	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55
65	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55
70	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56
75	0,56	0,57	0,57	0,57	0,57	0,57
80	0,57	0,57	0,57	0,57	0,57	0,57
85	0,58	0,58	0,58	0,58	0,58	0,58
90	0,59	0,59	0,59	0,59	0,59	0,59
95	0,59	0,59	0,59	0,59	0,60	0,60
100	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela D4- Resultados calculados do parâmetro A^* para o sulfato de estrôncio em um intervalo de temperaturas entre 0 e 100°C e um intervalo de pressões entre 60 e 100 bar.

A^*	P [bar]				
$T[^\circ\text{C}]$	60	70	80	90	100
0	0,49	0,49	0,49	0,50	0,50
5	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
10	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
15	0,50	0,51	0,51	0,51	0,51
20	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51
25	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51
30	0,52	0,52	0,52	0,52	0,52
35	0,52	0,52	0,52	0,52	0,52
40	0,53	0,53	0,53	0,53	0,53
45	0,53	0,53	0,53	0,53	0,53
50	0,54	0,54	0,54	0,54	0,54
55	0,54	0,54	0,54	0,55	0,55
60	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55
65	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56
70	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56
75	0,57	0,57	0,57	0,57	0,57
80	0,58	0,58	0,58	0,58	0,58
85	0,58	0,58	0,58	0,58	0,58
90	0,59	0,59	0,59	0,59	0,59
95	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60
100	0,60	0,61	0,61	0,61	0,61

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela D5- Resultados calculados do parâmetro B^* para o sulfato de bário em um intervalo de temperaturas entre 0 e 100°C e um intervalo de pressões entre 1 e 50 bar.

B*	P [bar]					
T [°C]	1	10	20	30	40	50
0	3,25E-09	3,25E-09	3,25E-09	3,25E-09	3,25E-09	3,25E-09
5	3,25E-09	3,26E-09	3,26E-09	3,26E-09	3,26E-09	3,26E-09
10	3,26E-09	3,26E-09	3,26E-09	3,27E-09	3,27E-09	3,27E-09
15	3,27E-09	3,27E-09	3,27E-09	3,27E-09	3,28E-09	3,28E-09
20	3,28E-09	3,28E-09	3,28E-09	3,28E-09	3,28E-09	3,28E-09
25	3,29E-09	3,29E-09	3,29E-09	3,29E-09	3,29E-09	3,29E-09
30	3,29E-09	3,29E-09	3,30E-09	3,30E-09	3,30E-09	3,30E-09
35	3,30E-09	3,30E-09	3,30E-09	3,31E-09	3,31E-09	3,31E-09
40	3,31E-09	3,31E-09	3,31E-09	3,31E-09	3,32E-09	3,32E-09
45	3,32E-09	3,32E-09	3,32E-09	3,32E-09	3,32E-09	3,33E-09
50	3,33E-09	3,33E-09	3,33E-09	3,33E-09	3,33E-09	3,33E-09
55	3,34E-09	3,34E-09	3,34E-09	3,34E-09	3,34E-09	3,34E-09
60	3,34E-09	3,35E-09	3,35E-09	3,35E-09	3,35E-09	3,35E-09
65	3,35E-09	3,36E-09	3,36E-09	3,36E-09	3,36E-09	3,36E-09
70	3,36E-09	3,36E-09	3,37E-09	3,37E-09	3,37E-09	3,37E-09
75	3,37E-09	3,37E-09	3,38E-09	3,38E-09	3,38E-09	3,38E-09
80	3,38E-09	3,38E-09	3,39E-09	3,39E-09	3,39E-09	3,39E-09
85	3,39E-09	3,39E-09	3,40E-09	3,40E-09	3,40E-09	3,40E-09
90	3,40E-09	3,40E-09	3,41E-09	3,41E-09	3,41E-09	3,41E-09
95	3,41E-09	3,41E-09	3,42E-09	3,42E-09	3,42E-09	3,42E-09
100	3,42E-09	3,42E-09	3,43E-09	3,43E-09	3,43E-09	3,43E-09

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela D6- Resultados calculados do parâmetro B^* para o sulfato de bário em um intervalo de temperaturas entre 0 e 100°C e um intervalo de pressões entre 60 e 100 bar.

B*	P [bar]				
T[°C]	60	70	80	90	100
0	3,26E-09	3,26E-09	3,26E-09	3,26E-09	3,26E-09
5	3,26E-09	3,26E-09	3,27E-09	3,27E-09	3,27E-09
10	3,27E-09	3,27E-09	3,27E-09	3,28E-09	3,28E-09
15	3,28E-09	3,28E-09	3,28E-09	3,28E-09	3,28E-09
20	3,29E-09	3,29E-09	3,29E-09	3,29E-09	3,29E-09
25	3,29E-09	3,30E-09	3,30E-09	3,30E-09	3,30E-09
30	3,30E-09	3,30E-09	3,31E-09	3,31E-09	3,31E-09
35	3,31E-09	3,31E-09	3,31E-09	3,32E-09	3,32E-09
40	3,32E-09	3,32E-09	3,32E-09	3,32E-09	3,33E-09
45	3,33E-09	3,33E-09	3,33E-09	3,33E-09	3,33E-09
50	3,34E-09	3,34E-09	3,34E-09	3,34E-09	3,34E-09
55	3,35E-09	3,35E-09	3,35E-09	3,35E-09	3,35E-09
60	3,35E-09	3,36E-09	3,36E-09	3,36E-09	3,36E-09
65	3,36E-09	3,37E-09	3,37E-09	3,37E-09	3,37E-09
70	3,37E-09	3,38E-09	3,38E-09	3,38E-09	3,38E-09
75	3,38E-09	3,38E-09	3,39E-09	3,39E-09	3,39E-09
80	3,39E-09	3,39E-09	3,40E-09	3,40E-09	3,40E-09
85	3,40E-09	3,40E-09	3,41E-09	3,41E-09	3,41E-09
90	3,41E-09	3,42E-09	3,42E-09	3,42E-09	3,42E-09
95	3,42E-09	3,43E-09	3,43E-09	3,43E-09	3,43E-09
100	3,43E-09	3,44E-09	3,44E-09	3,44E-09	3,44E-09

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela D7- Resultados calculados do parâmetro B^* para o sulfato de estrôncio em um intervalo de temperaturas entre 0 e 100°C e um intervalo de pressões entre 1 e 50 bar.

B^*	P [bar]					
T [°C]	1	10	20	30	40	50
0	3,25E-09	3,25E-09	3,25E-09	3,25E-09	3,25E-09	3,25E-09
5	3,25E-09	3,26E-09	3,26E-09	3,26E-09	3,26E-09	3,26E-09
10	3,26E-09	3,26E-09	3,26E-09	3,27E-09	3,27E-09	3,27E-09
15	3,27E-09	3,27E-09	3,27E-09	3,27E-09	3,28E-09	3,28E-09
20	3,28E-09	3,28E-09	3,28E-09	3,28E-09	3,28E-09	3,28E-09
25	3,28E-09	3,29E-09	3,29E-09	3,29E-09	3,29E-09	3,29E-09
30	3,29E-09	3,29E-09	3,30E-09	3,30E-09	3,30E-09	3,30E-09
35	3,30E-09	3,30E-09	3,30E-09	3,31E-09	3,31E-09	3,31E-09
40	3,31E-09	3,31E-09	3,31E-09	3,31E-09	3,32E-09	3,32E-09
45	3,32E-09	3,32E-09	3,32E-09	3,32E-09	3,32E-09	3,33E-09
50	3,33E-09	3,33E-09	3,33E-09	3,33E-09	3,33E-09	3,33E-09
55	3,34E-09	3,34E-09	3,34E-09	3,34E-09	3,34E-09	3,34E-09
60	3,34E-09	3,35E-09	3,35E-09	3,35E-09	3,35E-09	3,35E-09
65	3,35E-09	3,36E-09	3,36E-09	3,36E-09	3,36E-09	3,36E-09
70	3,36E-09	3,36E-09	3,37E-09	3,37E-09	3,37E-09	3,37E-09
75	3,37E-09	3,37E-09	3,38E-09	3,38E-09	3,38E-09	3,38E-09
80	3,38E-09	3,38E-09	3,39E-09	3,39E-09	3,39E-09	3,39E-09
85	3,39E-09	3,39E-09	3,40E-09	3,40E-09	3,40E-09	3,40E-09
90	3,40E-09	3,40E-09	3,41E-09	3,41E-09	3,41E-09	3,41E-09
95	3,41E-09	3,41E-09	3,42E-09	3,42E-09	3,42E-09	3,42E-09
100	3,42E-09	3,42E-09	3,43E-09	3,43E-09	3,43E-09	3,43E-09

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela D8- Resultados calculados do parâmetro B^* para o sulfato de estrôncio em um intervalo de temperaturas entre 0 e 100°C e um intervalo de pressões entre 60 e 100 bar.

B^*	P [bar]				
$T[^\circ\text{C}]$	60	70	80	90	100
0	3,26E-09	3,26E-09	3,26E-09	3,26E-09	3,26E-09
5	3,26E-09	3,26E-09	3,27E-09	3,27E-09	3,27E-09
10	3,27E-09	3,27E-09	3,27E-09	3,28E-09	3,28E-09
15	3,28E-09	3,28E-09	3,28E-09	3,28E-09	3,28E-09
20	3,29E-09	3,29E-09	3,29E-09	3,29E-09	3,29E-09
25	3,29E-09	3,30E-09	3,30E-09	3,30E-09	3,30E-09
30	3,30E-09	3,30E-09	3,31E-09	3,31E-09	3,31E-09
35	3,31E-09	3,31E-09	3,31E-09	3,32E-09	3,32E-09
40	3,32E-09	3,32E-09	3,32E-09	3,32E-09	3,33E-09
45	3,33E-09	3,33E-09	3,33E-09	3,33E-09	3,33E-09
50	3,34E-09	3,34E-09	3,34E-09	3,34E-09	3,34E-09
55	3,35E-09	3,35E-09	3,35E-09	3,35E-09	3,35E-09
60	3,35E-09	3,36E-09	3,36E-09	3,36E-09	3,36E-09
65	3,36E-09	3,37E-09	3,37E-09	3,37E-09	3,37E-09
70	3,37E-09	3,37E-09	3,38E-09	3,38E-09	3,38E-09
75	3,38E-09	3,38E-09	3,39E-09	3,39E-09	3,39E-09
80	3,39E-09	3,39E-09	3,40E-09	3,40E-09	3,40E-09
85	3,40E-09	3,40E-09	3,41E-09	3,41E-09	3,41E-09
90	3,41E-09	3,42E-09	3,42E-09	3,42E-09	3,42E-09
95	3,42E-09	3,43E-09	3,43E-09	3,43E-09	3,43E-09
100	3,43E-09	3,44E-09	3,44E-09	3,44E-09	3,44E-09

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela D9- Resultados calculados do parâmetro ε para o sulfato de bário em um intervalo de temperaturas entre 0 e 100°C e um intervalo de pressões entre 1 e 50 bar.

ε	P [bar]					
T [°C]	1	10	20	30	40	50
0	87,85	87,81	87,77	87,73	87,69	87,65
5	85,88	85,84	85,80	85,76	85,72	85,68
10	83,94	83,91	83,87	83,83	83,79	83,75
15	82,05	82,01	81,97	81,94	81,90	81,86
20	80,19	80,16	80,12	80,08	80,04	80,01
25	78,38	78,34	78,31	78,27	78,23	78,19
30	76,60	76,57	76,53	76,49	76,45	76,42
35	74,86	74,83	74,79	74,75	74,72	74,68
40	73,16	73,13	73,09	73,05	73,02	72,98
45	71,50	71,46	71,43	71,39	71,36	71,32
50	69,87	69,84	69,80	69,77	69,73	69,69
55	68,28	68,25	68,21	68,17	68,14	68,10
60	66,72	66,69	66,65	66,62	66,58	66,55
65	65,20	65,17	65,13	65,10	65,06	65,03
70	63,71	63,68	63,65	63,61	63,57	63,54
75	62,26	62,23	62,19	62,16	62,12	62,08
80	60,84	60,80	60,77	60,73	60,70	60,66
85	59,44	59,41	59,38	59,34	59,31	59,27
90	58,08	58,05	58,02	57,98	57,94	57,91
95	56,75	56,72	56,69	56,65	56,61	56,58
100	55,45	55,42	55,38	55,35	55,31	55,28

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela D10- Resultados calculados do parâmetro ε para o sulfato de bário em um intervalo de temperaturas entre 0 e 100°C e um intervalo de pressões entre 60 e 100 bar.

ε	P [bar]				
T [°C]	60	70	80	90	100
0	87,60	87,56	87,52	87,48	87,44
5	85,64	85,60	85,56	85,52	85,47
10	83,71	83,67	83,63	83,59	83,55
15	81,82	81,78	81,74	81,70	81,66
20	79,97	79,93	79,89	79,85	79,81
25	78,15	78,12	78,08	78,04	78,00
30	76,38	76,34	76,31	76,27	76,23
35	74,64	74,61	74,57	74,53	74,49
40	72,94	72,91	72,87	72,83	72,80
45	71,28	71,25	71,21	71,17	71,14
50	69,66	69,62	69,58	69,55	69,51
55	68,07	68,03	67,99	67,96	67,92
60	66,51	66,48	66,44	66,40	66,37
65	64,99	64,95	64,92	64,88	64,85
70	63,50	63,47	63,43	63,40	63,36
75	62,05	62,01	61,98	61,94	61,90
80	60,63	60,59	60,55	60,52	60,48
85	59,23	59,20	59,16	59,13	59,09
90	57,87	57,84	57,80	57,76	57,73
95	56,54	56,51	56,47	56,43	56,40
100	55,24	55,20	55,17	55,13	55,09

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela D11- Resultados calculados do parâmetro ε para o sulfato de estrôncio em um intervalo de temperaturas entre 0 e 100°C e um intervalo de pressões entre 1 e 50 bar.

ε	P [bar]					
T [°C]	1	10	20	30	40	50
0	87,85	87,81	87,77	87,73	87,69	87,65
5	85,88	85,84	85,80	85,76	85,72	85,68
10	83,94	83,91	83,87	83,83	83,79	83,75
15	82,05	82,01	81,97	81,94	81,90	81,86
20	80,19	80,16	80,12	80,08	80,04	80,01
25	78,38	78,34	78,31	78,27	78,23	78,19
30	76,60	76,57	76,53	76,49	76,45	76,42
35	74,86	74,83	74,79	74,75	74,72	74,68
40	73,16	73,13	73,09	73,05	73,02	72,98
45	71,50	71,46	71,43	71,39	71,36	71,32
50	69,87	69,84	69,80	69,77	69,73	69,69
55	68,28	68,25	68,21	68,17	68,14	68,10
60	66,72	66,69	66,65	66,62	66,58	66,55
65	65,20	65,17	65,13	65,10	65,06	65,03
70	63,71	63,68	63,65	63,61	63,57	63,54
75	62,26	62,23	62,19	62,16	62,12	62,08
80	60,84	60,80	60,77	60,73	60,70	60,66
85	59,44	59,41	59,38	59,34	59,31	59,27
90	58,08	58,05	58,02	57,98	57,94	57,91
95	56,75	56,72	56,69	56,65	56,61	56,58
100	55,45	55,42	55,38	55,35	55,31	55,28

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela D12- Resultados calculados do parâmetro ε para o sulfato de estrôncio em um intervalo de temperaturas entre 0 e 100°C e um intervalo de pressões entre 60 e 100 bar.

ε	P [bar]				
T[°C]	60	70	80	90	100
0	87,60	87,56	87,52	87,48	87,44
5	85,64	85,60	85,56	85,52	85,47
10	83,71	83,67	83,63	83,59	83,55
15	81,82	81,78	81,74	81,70	81,66
20	79,97	79,93	79,89	79,85	79,81
25	78,15	78,12	78,08	78,04	78,00
30	76,38	76,34	76,31	76,27	76,23
35	74,64	74,61	74,57	74,53	74,49
40	72,94	72,91	72,87	72,83	72,80
45	71,28	71,25	71,21	71,17	71,14
50	69,66	69,62	69,58	69,55	69,51
55	68,07	68,03	67,99	67,96	67,92
60	66,51	66,48	66,44	66,40	66,37
65	64,99	64,95	64,92	64,88	64,85
70	63,50	63,47	63,43	63,40	63,36
75	62,05	62,01	61,98	61,94	61,90
80	60,63	60,59	60,55	60,52	60,48
85	59,23	59,20	59,16	59,13	59,09
90	57,87	57,84	57,80	57,76	57,73
95	56,54	56,51	56,47	56,43	56,40
100	55,24	55,20	55,17	55,13	55,09

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela D13- Resultados calculados do parâmetro I para o sulfato de bário em um intervalo de temperaturas entre 0 e 100°C e um intervalo de pressões entre 1 e 50 bar.

I T [°C]	P [bar]					
	1	10	20	30	40	50
0	2,3E-05	2,46E-05	2,83E-05	3,28E-05	3,8E-05	4,4E-05
5	2,65E-05	2,82E-05	3,22E-05	3,69E-05	4,24E-05	4,86E-05
10	3,01E-05	3,2E-05	3,62E-05	4,11E-05	4,68E-05	5,33E-05
15	3,39E-05	3,58E-05	4,02E-05	4,54E-05	5,13E-05	5,8E-05
20	3,76E-05	3,97E-05	4,43E-05	4,97E-05	5,57E-05	6,26E-05
25	4,14E-05	4,35E-05	4,83E-05	5,38E-05	6,01E-05	6,71E-05
30	4,51E-05	4,73E-05	5,22E-05	5,79E-05	6,43E-05	7,14E-05
35	4,86E-05	5,09E-05	5,59E-05	6,18E-05	6,83E-05	7,56E-05
40	5,2E-05	5,43E-05	5,95E-05	6,55E-05	7,21E-05	7,95E-05
45	5,51E-05	5,75E-05	6,28E-05	6,89E-05	7,57E-05	8,31E-05
50	5,8E-05	6,05E-05	6,59E-05	7,21E-05	7,89E-05	8,64E-05
55	6,06E-05	6,31E-05	6,86E-05	7,49E-05	8,18E-05	8,94E-05
60	6,29E-05	6,54E-05	7,1E-05	7,74E-05	8,44E-05	9,2E-05
65	6,49E-05	6,74E-05	7,31E-05	7,95E-05	8,66E-05	9,43E-05
70	6,65E-05	6,9E-05	7,47E-05	8,13E-05	8,84E-05	9,61E-05
75	6,77E-05	7,03E-05	7,61E-05	8,26E-05	8,98E-05	9,76E-05
80	6,86E-05	7,12E-05	7,7E-05	8,36E-05	9,09E-05	9,87E-05
85	6,91E-05	7,18E-05	7,76E-05	8,43E-05	9,15E-05	9,94E-05
90	6,94E-05	7,2E-05	7,79E-05	8,46E-05	9,18E-05	9,98E-05
95	6,92E-05	7,19E-05	7,78E-05	8,45E-05	9,18E-05	9,98E-05
100	6,88E-05	7,15E-05	7,74E-05	8,41E-05	9,14E-05	9,95E-05

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela D14- Resultados calculados do parâmetro I para o sulfato de bário em um intervalo de temperaturas entre 0 e 100°C e um intervalo de pressões entre 60 e 100 bar.

I	P [bar]				
	60	70	80	90	100
T[°C]					
0	5,11E-05	5,92E-05	6,87E-05	7,98E-05	9,26E-05
5	5,59E-05	6,42E-05	7,38E-05	8,48E-05	9,76E-05
10	6,07E-05	6,92E-05	7,88E-05	8,98E-05	1,02E-04
15	6,55E-05	7,41E-05	8,38E-05	9,48E-05	1,07E-04
20	7,03E-05	7,89E-05	8,87E-05	9,97E-05	1,12E-04
25	7,49E-05	8,36E-05	9,34E-05	1,04E-04	1,17E-04
30	7,93E-05	8,81E-05	9,79E-05	1,09E-04	1,21E-04
35	8,36E-05	9,24E-05	1,02E-04	1,13E-04	1,25E-04
40	8,75E-05	9,65E-05	1,06E-04	1,17E-04	1,29E-04
45	9,12E-05	1,00E-04	1,10E-04	1,21E-04	1,33E-04
50	9,46E-05	1,04E-04	1,14E-04	1,24E-04	1,36E-04
55	9,77E-05	1,07E-04	1,17E-04	1,28E-04	1,40E-04
60	1,00E-04	1,09E-04	1,19E-04	1,30E-04	1,42E-04
65	1,03E-04	1,12E-04	1,22E-04	1,33E-04	1,45E-04
70	1,05E-04	1,14E-04	1,24E-04	1,35E-04	1,47E-04
75	1,06E-04	1,15E-04	1,26E-04	1,37E-04	1,49E-04
80	1,07E-04	1,17E-04	1,27E-04	1,38E-04	1,50E-04
85	1,08E-04	1,17E-04	1,28E-04	1,39E-04	1,51E-04
90	1,08E-04	1,18E-04	1,28E-04	1,39E-04	1,52E-04
95	1,08E-04	1,18E-04	1,28E-04	1,40E-04	1,52E-04
100	1,08E-04	1,18E-04	1,28E-04	1,40E-04	1,52E-04

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela D15- Resultados calculados do parâmetro I para o sulfato de estrôncio em um intervalo de temperaturas entre 0 e 100°C e um intervalo de pressões entre 1 e 50 bar.

I T [°C]	P [bar]					
	1	10	20	30	40	50
0	2,21E-03	2,42E-03	2,68E-03	2,96E-03	3,27E-03	3,62E-03
5	2,27E-03	2,47E-03	2,72E-03	2,99E-03	3,30E-03	3,63E-03
10	2,31E-03	2,51E-03	2,75E-03	3,01E-03	3,30E-03	3,62E-03
15	2,33E-03	2,52E-03	2,75E-03	3,01E-03	3,28E-03	3,59E-03
20	2,34E-03	2,52E-03	2,74E-03	2,98E-03	3,25E-03	3,54E-03
25	2,33E-03	2,51E-03	2,72E-03	2,95E-03	3,20E-03	3,47E-03
30	2,31E-03	2,47E-03	2,68E-03	2,89E-03	3,13E-03	3,39E-03
35	2,27E-03	2,43E-03	2,62E-03	2,83E-03	3,05E-03	3,30E-03
40	2,23E-03	2,38E-03	2,56E-03	2,75E-03	2,97E-03	3,19E-03
45	2,17E-03	2,31E-03	2,48E-03	2,67E-03	2,87E-03	3,08E-03
50	2,10E-03	2,24E-03	2,40E-03	2,58E-03	2,76E-03	2,97E-03
55	2,03E-03	2,16E-03	2,31E-03	2,48E-03	2,66E-03	2,84E-03
60	1,95E-03	2,08E-03	2,22E-03	2,38E-03	2,54E-03	2,72E-03
65	1,87E-03	1,99E-03	2,12E-03	2,27E-03	2,43E-03	2,60E-03
70	1,79E-03	1,90E-03	2,03E-03	2,16E-03	2,31E-03	2,47E-03
75	1,70E-03	1,80E-03	1,93E-03	2,06E-03	2,20E-03	2,34E-03
80	1,61E-03	1,71E-03	1,83E-03	1,95E-03	2,08E-03	2,22E-03
85	1,53E-03	1,62E-03	1,73E-03	1,84E-03	1,97E-03	2,10E-03
90	1,44E-03	1,53E-03	1,63E-03	1,74E-03	1,86E-03	1,98E-03
95	1,35E-03	1,44E-03	1,53E-03	1,64E-03	1,75E-03	1,87E-03
100	1,27E-03	1,35E-03	1,44E-03	1,54E-03	1,64E-03	1,76E-03

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela D16- Resultados calculados do parâmetro I para o sulfato de estrôncio em um intervalo de temperaturas entre 0 e 100°C e um intervalo de pressões entre 60 e 100 bar.

I T[°C]	P [bar]				
	60	70	80	90	100
0	4,01E-03	4,44E-03	4,92E-03	5,46E-03	6,05E-03
5	4,00E-03	4,41E-03	4,86E-03	5,36E-03	5,92E-03
10	3,97E-03	4,36E-03	4,78E-03	5,25E-03	5,77E-03
15	3,92E-03	4,28E-03	4,68E-03	5,12E-03	5,60E-03
20	3,85E-03	4,19E-03	4,57E-03	4,98E-03	5,43E-03
25	3,77E-03	4,09E-03	4,44E-03	4,82E-03	5,24E-03
30	3,67E-03	3,97E-03	4,30E-03	4,65E-03	5,04E-03
35	3,56E-03	3,84E-03	4,15E-03	4,48E-03	4,84E-03
40	3,44E-03	3,70E-03	3,99E-03	4,30E-03	4,64E-03
45	3,31E-03	3,56E-03	3,83E-03	4,12E-03	4,43E-03
50	3,18E-03	3,42E-03	3,67E-03	3,94E-03	4,23E-03
55	3,05E-03	3,27E-03	3,50E-03	3,76E-03	4,03E-03
60	2,91E-03	3,12E-03	3,34E-03	3,58E-03	3,83E-03
65	2,78E-03	2,97E-03	3,18E-03	3,40E-03	3,64E-03
70	2,64E-03	2,82E-03	3,02E-03	3,22E-03	3,45E-03
75	2,50E-03	2,68E-03	2,86E-03	3,05E-03	3,27E-03
80	2,37E-03	2,53E-03	2,71E-03	2,89E-03	3,09E-03
85	2,24E-03	2,39E-03	2,56E-03	2,73E-03	2,92E-03
90	2,12E-03	2,26E-03	2,41E-03	2,58E-03	2,76E-03
95	1,99E-03	2,13E-03	2,28E-03	2,43E-03	2,60E-03
100	1,88E-03	2,01E-03	2,14E-03	2,29E-03	2,45E-03

Fonte: Elaborado pelo autor.

APÊNDICE E – Resultados do coeficiente de atividade de acordo com a metodologia e o Multiscale.

Apresentam-se os resultados referentes ao cálculo do coeficiente de atividade advindos da aplicação da metodologia e também fornecidos pelo Multiscale. As tabelas E1, E2, E5 e E6 informam dados em relação ao sulfato de bário. As tabelas E3, E4, E7 e E8 fornecem os valores relativos ao sulfato de estrôncio.

Tabela E1 - Resultados para o coeficiente de atividade do sulfato de bário em um intervalo de temperatura de 0 a 100°C e um intervalo de pressão de 1 a 50 bar.

γ	P [bar]					
T [°C]	1	10	20	30	40	50
0	0,96	0,96	0,95	0,95	0,95	0,94
5	0,95	0,95	0,95	0,95	0,94	0,94
10	0,95	0,95	0,95	0,94	0,94	0,94
15	0,95	0,95	0,94	0,94	0,94	0,93
20	0,94	0,94	0,94	0,94	0,93	0,93
25	0,94	0,94	0,94	0,93	0,93	0,93
30	0,94	0,94	0,93	0,93	0,93	0,92
35	0,94	0,93	0,93	0,93	0,92	0,92
40	0,93	0,93	0,93	0,93	0,92	0,92
45	0,93	0,93	0,93	0,92	0,92	0,92
50	0,93	0,93	0,92	0,92	0,92	0,91
55	0,93	0,92	0,92	0,92	0,91	0,91
60	0,92	0,92	0,92	0,92	0,91	0,91
65	0,92	0,92	0,92	0,91	0,91	0,91
70	0,92	0,92	0,92	0,91	0,91	0,91
75	0,92	0,92	0,91	0,91	0,91	0,90
80	0,92	0,92	0,91	0,91	0,91	0,90
85	0,92	0,91	0,91	0,91	0,90	0,90
95	0,91	0,91	0,91	0,91	0,90	0,90
100	0,91	0,91	0,91	0,90	0,90	0,90

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela E2 - Resultados para o coeficiente de atividade do sulfato de bário em um intervalo de temperatura de 0 a 100°C e um intervalo de pressão de 60 a 100 bar.

γ	P [bar]				
T[°C]	60	70	80	90	100
0	0,94	0,93	0,93	0,92	0,92
5	0,93	0,93	0,93	0,92	0,91
10	0,93	0,93	0,92	0,92	0,91
15	0,93	0,92	0,92	0,91	0,91
20	0,93	0,92	0,92	0,91	0,91
25	0,92	0,92	0,91	0,91	0,90
30	0,92	0,92	0,91	0,91	0,90
35	0,92	0,91	0,91	0,90	0,90
40	0,91	0,91	0,91	0,90	0,90
45	0,91	0,91	0,90	0,90	0,89
50	0,91	0,91	0,90	0,90	0,89
55	0,91	0,90	0,90	0,89	0,89
60	0,91	0,90	0,90	0,89	0,89
65	0,90	0,90	0,89	0,89	0,89
70	0,90	0,90	0,89	0,89	0,88
75	0,90	0,90	0,89	0,89	0,88
80	0,90	0,89	0,89	0,88	0,88
85	0,90	0,89	0,89	0,88	0,88
90	0,89	0,89	0,89	0,88	0,88
95	0,89	0,89	0,88	0,88	0,88
100	0,89	0,89	0,88	0,88	0,87

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela E3 - Resultados para o coeficiente de atividade do sulfato de estrôncio em um intervalo de temperatura de 0 a 100°C e um intervalo de pressão de 1 a 50 bar.

γ	P [bar]					
T [°C]	1	10	20	30	40	50
0	0,68	0,66	0,65	0,64	0,62	0,61
5	0,67	0,66	0,65	0,63	0,62	0,61
10	0,67	0,66	0,64	0,63	0,62	0,61
15	0,66	0,65	0,64	0,63	0,62	0,61
20	0,66	0,65	0,64	0,63	0,62	0,60
25	0,66	0,65	0,64	0,63	0,62	0,60
30	0,66	0,65	0,64	0,63	0,62	0,61
35	0,66	0,65	0,64	0,63	0,62	0,61
40	0,66	0,65	0,64	0,63	0,62	0,61
45	0,66	0,65	0,64	0,63	0,62	0,61
50	0,66	0,65	0,64	0,63	0,62	0,61
55	0,66	0,65	0,64	0,63	0,62	0,61
60	0,66	0,65	0,65	0,64	0,63	0,62
65	0,67	0,66	0,65	0,64	0,63	0,62
70	0,67	0,66	0,65	0,64	0,63	0,62
75	0,67	0,66	0,65	0,65	0,64	0,63
80	0,67	0,67	0,66	0,65	0,64	0,63
85	0,68	0,67	0,66	0,65	0,65	0,64
90	0,68	0,67	0,67	0,66	0,65	0,64
95	0,69	0,68	0,67	0,66	0,65	0,64
100	0,69	0,68	0,68	0,67	0,66	0,65

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela E4 - Resultados para o coeficiente de atividade do sulfato de estrôncio em um intervalo de temperatura de 0 a 100°C e um intervalo de pressão de 60 a 100 bar.

γ	P [bar]				
T[°C]	60	70	80	90	100
0	0,60	0,58	0,57	0,55	0,54
5	0,59	0,58	0,57	0,55	0,54
10	0,59	0,58	0,57	0,55	0,54
15	0,59	0,58	0,57	0,55	0,54
20	0,59	0,58	0,57	0,56	0,54
25	0,59	0,58	0,57	0,56	0,54
30	0,59	0,58	0,57	0,56	0,55
35	0,60	0,58	0,57	0,56	0,55
40	0,60	0,59	0,58	0,56	0,55
45	0,60	0,59	0,58	0,57	0,56
50	0,60	0,59	0,58	0,57	0,56
55	0,61	0,60	0,59	0,57	0,56
60	0,61	0,60	0,59	0,58	0,57
65	0,61	0,60	0,59	0,58	0,57
70	0,62	0,61	0,60	0,59	0,58
75	0,62	0,61	0,60	0,59	0,58
80	0,62	0,61	0,60	0,59	0,58
85	0,63	0,62	0,61	0,60	0,59
90	0,63	0,62	0,61	0,60	0,59
95	0,64	0,63	0,62	0,61	0,60
100	0,64	0,63	0,62	0,61	0,60

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela E5 - Resultados para o coeficiente de atividade do sulfato de bário em um intervalo de temperatura de 0 a 100°C e um intervalo de pressão de 1 a 50 bar - Multiscale.

γ	P [bar]					
T [°C]	1	10	20	30	40	50
0	0,96	0,97	0,98	0,99	1,00	0,99
5	0,95	0,96	0,97	0,98	0,99	1,00
10	0,95	0,96	0,96	0,97	0,98	0,99
15	0,95	0,95	0,96	0,97	0,97	0,98
20	0,94	0,95	0,95	0,96	0,97	0,97
25	0,94	0,94	0,95	0,96	0,96	0,97
30	0,94	0,94	0,95	0,95	0,96	0,96
35	0,93	0,94	0,94	0,95	0,95	0,96
40	0,93	0,93	0,94	0,94	0,95	0,95
45	0,93	0,93	0,94	0,94	0,94	0,95
50	0,93	0,93	0,93	0,94	0,94	0,94
55	0,92	0,92	0,93	0,93	0,94	0,94
60	0,92	0,92	0,93	0,93	0,93	0,94
65	0,92	0,92	0,92	0,93	0,93	0,94
70	0,92	0,92	0,92	0,93	0,93	0,93
75	0,91	0,92	0,92	0,92	0,93	0,93
80	0,91	0,91	0,92	0,92	0,93	0,93
85	0,91	0,91	0,92	0,92	0,92	0,93
90	0,91	0,91	0,91	0,92	0,92	0,93
95	0,91	0,91	0,91	0,92	0,92	0,92
100	0,91	0,91	0,91	0,92	0,92	0,92

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela E6 - Resultados para o coeficiente de atividade do sulfato de bário em um intervalo de temperatura de 0 a 100°C e um intervalo de pressão de 60 a 100 bar - Multiscale.

γ	P [bar]				
T[°C]	60	70	80	90	100
0	0,99	0,98	0,97	0,96	0,96
5	1,00	0,99	0,98	0,98	0,97
10	0,99	1,00	0,99	0,99	0,98
15	0,99	0,99	1,00	1,00	0,99
20	0,98	0,98	0,99	0,99	1,00
25	0,97	0,98	0,98	0,99	0,99
30	0,97	0,97	0,97	0,98	0,98
35	0,96	0,97	0,97	0,97	0,98
40	0,96	0,96	0,96	0,97	0,97
45	0,95	0,96	0,96	0,96	0,97
50	0,95	0,95	0,96	0,96	0,96
55	0,94	0,95	0,95	0,95	0,96
60	0,94	0,95	0,95	0,95	0,95
65	0,94	0,94	0,95	0,95	0,95
70	0,94	0,94	0,94	0,95	0,95
75	0,93	0,94	0,94	0,94	0,95
80	0,92	0,94	0,99	0,94	0,94
85	0,95	0,94	0,99	0,91	0,94
90	0,93	0,93	0,99	0,97	0,85
95	0,93	0,94	0,97	0,98	0,85
100	0,93	0,94	0,95	0,92	0,83

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela E7 - Resultados para o coeficiente de atividade do sulfato de estrôncio em um intervalo de temperatura de 0 a 100°C e um intervalo de pressão de 1 a 50 bar - Multiscale.

γ	P [bar]					
T[°C]	1	10	20	30	40	50
0	0,64	0,64	0,64	0,65	0,65	0,66
5	0,63	0,63	0,63	0,64	0,64	0,64
10	0,63	0,62	0,62	0,63	0,63	0,63
15	0,62	0,61	0,61	0,62	0,62	0,62
20	0,62	0,61	0,68	0,61	0,61	0,62
25	0,61	0,61	0,60	0,61	0,61	0,61
30	0,61	0,60	0,60	0,60	0,61	0,61
35	0,61	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60
40	0,61	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60
45	0,61	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60
50	0,61	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60
55	0,61	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60
60	0,61	0,60	0,60	0,60	0,60	0,61
65	0,61	0,60	0,60	0,60	0,61	0,61
70	0,61	0,61	0,61	0,61	0,61	0,61
75	0,62	0,61	0,61	0,61	0,61	0,61
80	0,62	0,61	0,61	0,61	0,61	0,62
85	0,62	0,62	0,61	0,62	0,62	0,60
95	0,63	0,62	0,62	0,62	0,62	0,62
100	0,63	0,63	0,62	0,62	0,62	0,63

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela E8 - Resultados para o coeficiente de atividade do sulfato de estrôncio em um intervalo de temperatura de 0 a 100°C e um intervalo de pressão de 60 a 100 bar - Multiscale.

γ	P [bar]				
T[°C]	60	70	80	90	100
0	0,66	0,67	0,67	0,67	0,68
5	0,65	0,65	0,65	0,66	0,66
10	0,64	0,64	0,64	0,64	0,65
15	0,63	0,63	0,63	0,63	0,64
20	0,62	0,62	0,62	0,63	0,63
25	0,61	0,62	0,62	0,62	0,62
30	0,61	0,61	0,61	0,61	0,62
35	0,61	0,61	0,61	0,61	0,61
40	0,61	0,61	0,61	0,61	0,61
45	0,60	0,61	0,61	0,61	0,61
50	0,60	0,61	0,61	0,61	0,61
55	0,61	0,61	0,61	0,61	0,61
60	0,61	0,61	0,61	0,61	0,61
65	0,61	0,61	0,61	0,61	0,61
70	0,61	0,61	0,61	0,62	0,62
75	0,61	0,62	0,62	0,62	0,62
80	0,62	0,60	0,60	0,62	0,62
85	0,60	0,60	0,60	0,60	0,63
90	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60
95	0,63	0,60	0,60	0,60	0,60
100	0,63	0,60	0,60	0,60	0,59

Fonte: Elaborado pelo autor.

APÊNDICE F – Valores de $\log(K_{sp})$ para pressões entre 1 e 100 bar e temperaturas entre 0 e 100°C de acordo com a metodologia e o software Multiscale.

Explana-se os resultados referentes a influência da temperatura e da pressão no logaritmo da constante de solubilidade para ambos os compostos, de acordo a metodologia e ao software Multiscale. As tabelas F1, F2, F5 e F6 informam os valores para o sulfato de bário. As tabelas F3, F4, F7 e F8 declaram os dados para o sulfato de estrôncio.

Tabela F1 - Resultados para o logaritmo da constante de solubilidade do sulfato de bário em um intervalo de temperatura de 0 a 100°C e um intervalo de pressão de 1 a 50 bar.

$\log(K_{sp})$	P [bar]					
T [°C]	1	10	20	30	40	50
0	-10,50	-10,39	-10,26	-10,13	-10,01	-9,88
5	-10,38	-10,27	-10,15	-10,04	-9,92	-9,80
10	-10,27	-10,17	-10,06	-9,95	-9,84	-9,72
15	-10,17	-10,07	-9,97	-9,87	-9,76	-9,66
20	-10,08	-9,99	-9,89	-9,79	-9,69	-9,59
25	-10,00	-9,91	-9,82	-9,73	-9,63	-9,54
30	-9,92	-9,84	-9,75	-9,67	-9,58	-9,49
35	-9,86	-9,78	-9,70	-9,61	-9,53	-9,44
40	-9,80	-9,73	-9,65	-9,56	-9,48	-9,40
45	-9,75	-9,68	-9,60	-9,52	-9,44	-9,36
50	-9,71	-9,64	-9,56	-9,49	-9,41	-9,33
55	-9,67	-9,60	-9,53	-9,45	-9,38	-9,30
60	-9,64	-9,57	-9,50	-9,43	-9,35	-9,28
65	-9,62	-9,55	-9,48	-9,41	-9,33	-9,26
70	-9,59	-9,53	-9,46	-9,39	-9,32	-9,25
75	-9,58	-9,52	-9,45	-9,38	-9,30	-9,23
80	-9,57	-9,51	-9,44	-9,37	-9,30	-9,22
85	-9,56	-9,50	-9,43	-9,36	-9,29	-9,22
90	-9,56	-9,50	-9,43	-9,36	-9,29	-9,22
95	-9,56	-9,50	-9,43	-9,36	-9,29	-9,22
100	-9,57	-9,50	-9,43	-9,36	-9,29	-9,22

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela F2 - Resultados para o logaritmo da constante de solubilidade do sulfato de bário em um intervalo de temperatura de 0 a 100°C e um intervalo de pressão de 60 a 100 bar.

$\log(K_{sp})$	P [bar]				
T [°C]	60	70	80	90	100
0	-9,75	-9,63	-9,50	-9,37	-9,25
5	-9,68	-9,56	-9,44	-9,32	-9,21
10	-9,61	-9,50	-9,39	-9,28	-9,17
15	-9,55	-9,45	-9,34	-9,24	-9,13
20	-9,50	-9,40	-9,30	-9,20	-9,10
25	-9,44	-9,35	-9,26	-9,16	-9,07
30	-9,40	-9,31	-9,22	-9,13	-9,04
35	-9,36	-9,27	-9,18	-9,10	-9,01
40	-9,32	-9,23	-9,15	-9,07	-8,99
45	-9,28	-9,20	-9,12	-9,04	-8,96
50	-9,25	-9,18	-9,10	-9,02	-8,94
55	-9,23	-9,15	-9,08	-9,00	-8,93
60	-9,21	-9,13	-9,06	-8,99	-8,91
65	-9,19	-9,12	-9,04	-8,97	-8,90
70	-9,17	-9,10	-9,03	-8,96	-8,89
75	-9,16	-9,09	-9,02	-8,95	-8,88
80	-9,15	-9,08	-9,01	-8,94	-8,87
85	-9,15	-9,08	-9,01	-8,94	-8,87
90	-9,15	-9,08	-9,01	-8,93	-8,86
95	-9,15	-9,08	-9,00	-8,93	-8,86
100	-9,15	-9,08	-9,01	-8,93	-8,86

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela F3 - Resultados para o logaritmo da constante de solubilidade do sulfato de estrôncio em um intervalo de temperatura de 0 a 100°C e um intervalo de pressão de 1 a 50 bar.

$\log(K_{sp})$	P [bar]					
T [°C]	1	10	20	30	40	50
0	-6.69	-6.61	-6.54	-6.46	-6.38	-6.30
5	-6.67	-6.60	-6.52	-6.45	-6.37	-6.30
10	-6.65	-6.59	-6.52	-6.45	-6.38	-6.30
15	-6.65	-6.59	-6.52	-6.45	-6.38	-6.31
20	-6.65	-6.59	-6.52	-6.46	-6.39	-6.33
25	-6.65	-6.59	-6.53	-6.47	-6.41	-6.34
30	-6.66	-6.61	-6.54	-6.48	-6.42	-6.36
35	-6.67	-6.62	-6.56	-6.50	-6.44	-6.39
40	-6.69	-6.64	-6.58	-6.53	-6.47	-6.41
45	-6.71	-6.66	-6.61	-6.55	-6.50	-6.44
50	-6.74	-6.69	-6.64	-6.58	-6.53	-6.47
55	-6.77	-6.72	-6.67	-6.61	-6.56	-6.51
60	-6.80	-6.75	-6.70	-6.65	-6.60	-6.54
65	-6.84	-6.79	-6.74	-6.69	-6.63	-6.58
70	-6.87	-6.83	-6.78	-6.73	-6.67	-6.62
75	-6.92	-6.87	-6.82	-6.77	-6.72	-6.67
80	-6.96	-6.91	-6.86	-6.81	-6.76	-6.71
85	-7.01	-6.96	-6.91	-6.86	-6.81	-6.76
90	-7.05	-7.01	-6.96	-6.91	-6.86	-6.80
95	-7.10	-7.06	-7.01	-6.96	-6.90	-6.85
100	-7.16	-7.11	-7.06	-7.01	-6.96	-6.90

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela F4 - Resultados para o logaritmo da constante de solubilidade do sulfato de estrôncio em um intervalo de temperatura de 0 a 100°C e um intervalo de pressão de 60 a 100 bar.

log(K_{sp})	P [bar]				
T [°C]	60	70	80	90	100
0	-6,22	-6,14	-6,07	-5,99	-5,91
5	-6,23	-6,15	-6,08	-6,00	-5,93
10	-6,23	-6,16	-6,09	-6,02	-5,95
15	-6,24	-6,18	-6,11	-6,04	-5,97
20	-6,26	-6,20	-6,13	-6,07	-6,00
25	-6,28	-6,22	-6,15	-6,09	-6,03
30	-6,30	-6,24	-6,18	-6,12	-6,06
35	-6,33	-6,27	-6,21	-6,15	-6,09
40	-6,36	-6,30	-6,24	-6,18	-6,13
45	-6,39	-6,33	-6,28	-6,22	-6,16
50	-6,42	-6,36	-6,31	-6,26	-6,20
55	-6,45	-6,40	-6,35	-6,30	-6,24
60	-6,49	-6,44	-6,39	-6,34	-6,28
65	-6,53	-6,48	-6,43	-6,38	-6,33
70	-6,57	-6,52	-6,47	-6,42	-6,37
75	-6,62	-6,56	-6,51	-6,46	-6,41
80	-6,66	-6,61	-6,56	-6,51	-6,46
85	-6,71	-6,66	-6,60	-6,55	-6,50
90	-6,75	-6,70	-6,65	-6,60	-6,55
95	-6,80	-6,75	-6,70	-6,65	-6,60
100	-6,85	-6,80	-6,75	-6,70	-6,65

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela F5 - Resultados para o logaritmo da constante de solubilidade do sulfato de bário em um intervalo de temperatura de 0 a 100°C e um intervalo de pressão de 1 a 50 bar - Multiscale.

$\log(K_{sp})$	P [bar]					
T [°C]	1	10	20	30	40	50
0	-10,39	-10,38	-10,37	-10,35	-10,34	-10,33
5	-10,28	-10,27	-10,26	-10,25	-10,24	-10,23
10	-10,18	-10,17	-10,16	-10,15	-10,14	-10,13
15	-10,09	-10,08	-10,07	-10,06	-10,05	-10,04
20	-10,01	-10,00	-9,99	-9,98	-9,97	-9,96
25	-9,93	-9,93	-9,92	-9,91	-9,90	-9,89
30	-9,87	-9,86	-9,85	-9,84	-9,84	-9,83
35	-9,81	-9,80	-9,80	-9,79	-9,78	-9,77
40	-9,76	-9,75	-9,74	-9,74	-9,73	-9,72
45	-9,71	-9,71	-9,70	-9,69	-9,68	-9,67
50	-9,67	-9,67	-9,66	-9,65	-9,64	-9,64
55	-9,64	-9,63	-9,63	-9,62	-9,61	-9,60
60	-9,61	-9,60	-9,60	-9,59	-9,58	-9,57
65	-9,59	-9,58	-9,57	-9,57	-9,56	-9,55
70	-9,57	-9,56	-9,55	-9,55	-9,54	-9,53
75	-9,55	-9,54	-9,54	-9,53	-9,52	-9,52
80	-9,54	-9,53	-9,53	-9,52	-9,51	-9,51
85	-9,53	-9,53	-9,52	-9,51	-9,50	-9,50
90	-9,53	-9,52	-9,52	-9,51	-9,50	-9,49
95	-9,53	-9,52	-9,52	-9,51	-9,50	-9,49
100	-9,53	-9,53	-9,52	-9,51	-9,50	-9,50

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela F6 - Resultados para o logaritmo da constante de solubilidade do sulfato de bário em um intervalo de temperatura de 0 a 100°C e um intervalo de pressão de 1 a 100 bar - Multiscale.

$\log(K_{sp})$	P [bar]				
T [°C]	60	70	80	90	100
0	-10,32	-10,31	-10,30	-10,29	-10,28
5	-10,21	-10,20	-10,19	-10,18	-10,17
10	-10,12	-10,11	-10,10	-10,09	-10,08
15	-10,03	-10,02	-10,01	-10,00	-9,99
20	-9,95	-9,94	-9,93	-9,92	-9,91
25	-9,88	-9,87	-9,86	-9,85	-9,85
30	-9,82	-9,81	-9,80	-9,79	-9,78
35	-9,76	-9,75	-9,74	-9,74	-9,73
40	-9,71	-9,70	-9,69	-9,69	-9,68
45	-9,67	-9,66	-9,65	-9,64	-9,63
50	-9,63	-9,62	-9,61	-9,60	-9,60
55	-9,59	-9,59	-9,58	-9,57	-9,56
60	-9,57	-9,56	-9,55	-9,54	-9,54
65	-9,54	-9,54	-9,53	-9,52	-9,51
70	-9,52	-9,52	-9,51	-9,50	-9,50
75	-9,51	-9,50	-9,49	-9,49	-9,48
80	-9,50	-9,49	-9,48	-9,48	-9,47
85	-9,49	-9,48	-9,48	-9,47	-9,46
90	-9,49	-9,48	-9,47	-9,47	-9,46
95	-9,49	-9,48	-9,47	-9,47	-9,46
100	-9,49	-9,48	-9,48	-9,47	-9,46

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela F7 - Resultados para o logaritmo da constante de solubilidade do sulfato de estrôncio em um intervalo de temperatura de 0 a 100°C e um intervalo de pressão de 1 a 50 bar - Multiscale.

$\log(K_{sp})$	P [bar]					
T [°C]	1	10	20	30	40	50
0	-6,65	-6,64	-6,63	-6,62	-6,60	-6,59
5	-6,62	-6,61	-6,60	-6,59	-6,58	-6,57
10	-6,61	-6,60	-6,59	-6,58	-6,57	-6,56
15	-6,60	-6,59	-6,58	-6,57	-6,56	-6,55
20	-6,60	-6,59	-6,58	-6,57	-6,56	-6,55
25	-6,61	-6,60	-6,59	-6,58	-6,57	-6,56
30	-6,62	-6,61	-6,60	-6,59	-6,58	-6,58
35	-6,64	-6,63	-6,62	-6,61	-6,60	-6,60
40	-6,66	-6,65	-6,64	-6,63	-6,63	-6,62
45	-6,69	-6,68	-6,67	-6,66	-6,65	-6,64
50	-6,71	-6,71	-6,70	-6,69	-6,68	-6,67
55	-6,75	-6,74	-6,73	-6,72	-6,72	-6,71
60	-6,78	-6,77	-6,77	-6,76	-6,75	-6,74
65	-6,82	-6,81	-6,80	-6,79	-6,79	-6,78
70	-6,85	-6,85	-6,84	-6,83	-6,82	-6,82
75	-6,89	-6,88	-6,88	-6,87	-6,86	-6,85
80	-6,93	-6,92	-6,92	-6,91	-6,90	-6,89
85	-6,97	-6,96	-6,96	-6,95	-6,94	-6,93
90	-7,01	-7,01	-7,00	-6,99	-6,98	-6,98
95	-7,05	-7,05	-7,04	-7,03	-7,02	-7,02
100	-7,09	-7,09	-7,08	-7,07	-7,07	-7,06

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela F8 - Resultados para o logaritmo da constante de solubilidade do sulfato de estrôncio em um intervalo de temperatura de 0 a 100°C e um intervalo de pressão de 60 a 100 bar - Multiscale.

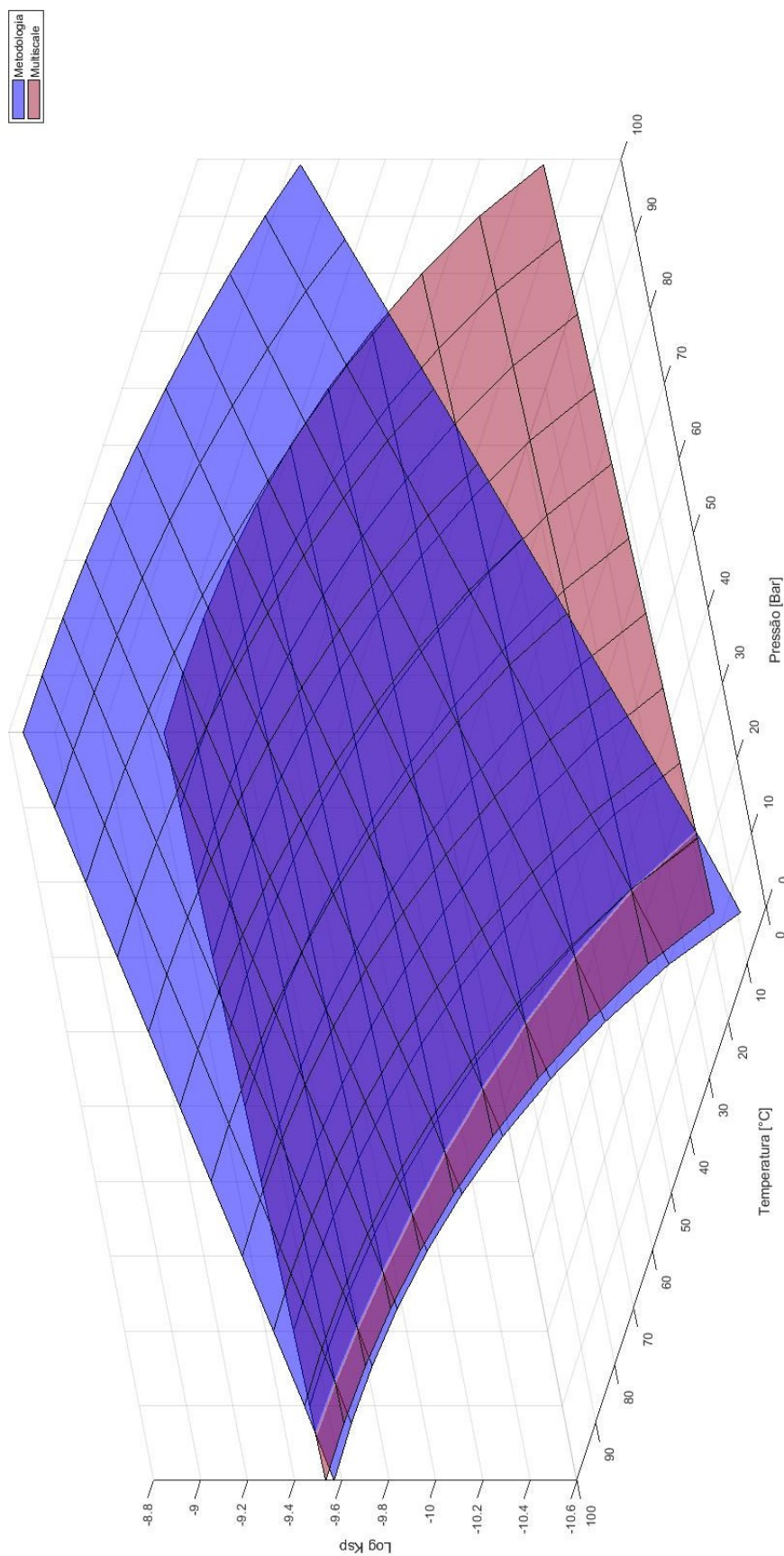
log(K_{sp})	P [bar]				
T [°C]	60	70	80	90	100
0	-6,58	-6,57	-6,56	-6,55	-6,54
5	-6,56	-6,55	-6,54	-6,53	-6,52
10	-6,55	-6,54	-6,53	-6,52	-6,51
15	-6,54	-6,53	-6,52	-6,51	-6,50
20	-6,54	-6,54	-6,53	-6,52	-6,51
25	-6,55	-6,54	-6,54	-6,53	-6,52
30	-6,57	-6,56	-6,55	-6,54	-6,53
35	-6,59	-6,58	-6,57	-6,56	-6,55
40	-6,61	-6,60	-6,59	-6,58	-6,58
45	-6,64	-6,63	-6,62	-6,61	-6,60
50	-6,67	-6,66	-6,65	-6,64	-6,63
55	-6,70	-6,69	-6,68	-6,68	-6,67
60	-6,73	-6,73	-6,72	-6,71	-6,70
65	-6,77	-6,76	-6,76	-6,75	-6,74
70	-6,81	-6,80	-6,79	-6,79	-6,78
75	-6,85	-6,84	-6,83	-6,82	-6,82
80	-6,89	-6,88	-6,87	-6,86	-6,86
85	-6,93	-6,92	-6,91	-6,91	-6,90
90	-6,97	-6,96	-6,95	-6,95	-6,94
95	-7,01	-7,00	-6,99	-6,99	-6,98
100	-7,05	-7,04	-7,04	-7,03	-7,02

Fonte: Elaborado pelo autor.

APÊNDICE G – Comparação entre os mapas de solubilidade advindos da metodologia e de outros modelos.

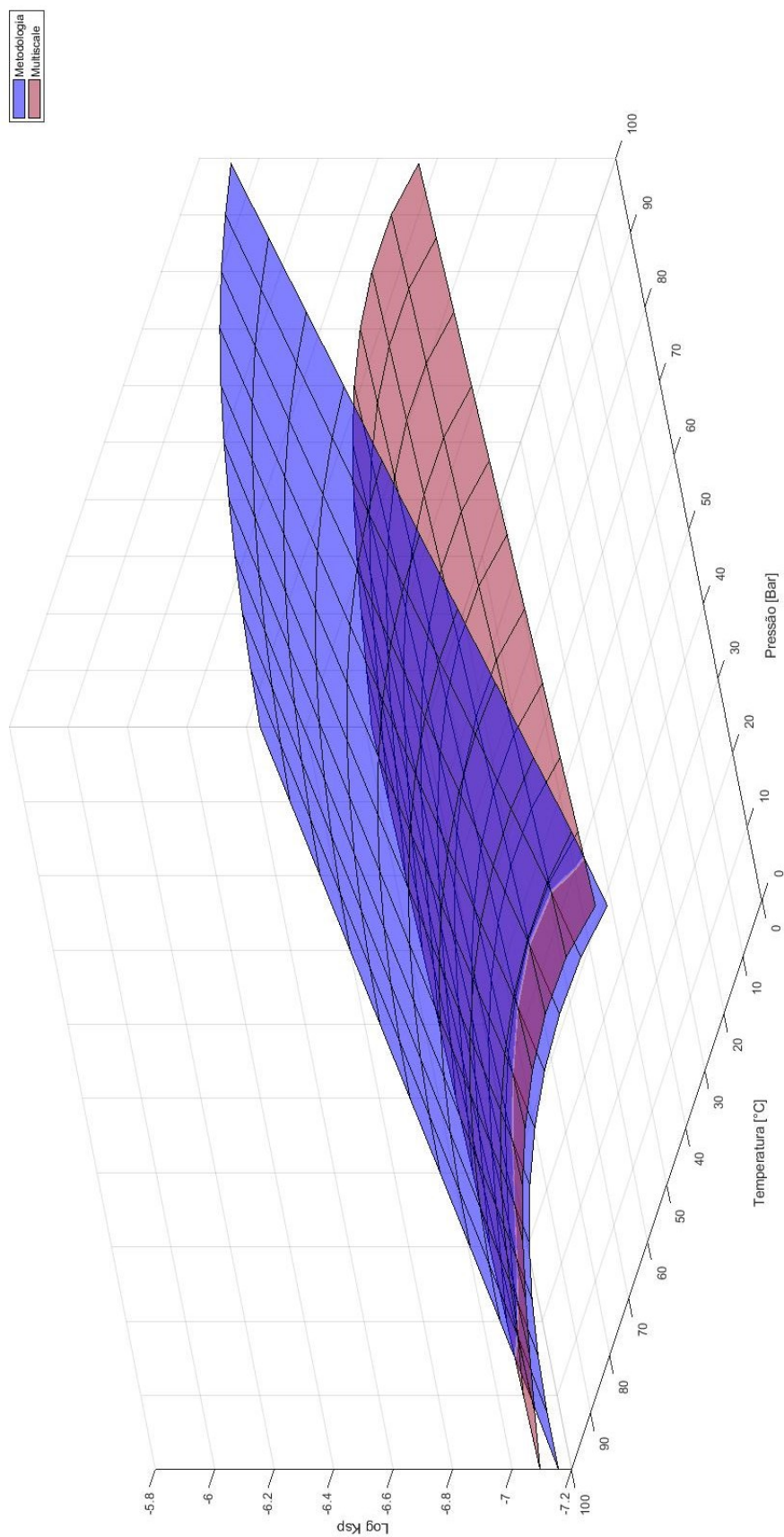
Exposição das Figuras 27, 28 e 30, presentes na seção Resultados, em melhor resolução. As Figuras 27 e 28 comparam os mapas de solubilidade gerados pela metodologia e pelo software Multiscale, onde a Figura 27 é referente ao sulfato de bário e a Figura 28 é alusiva ao sulfato de estrôncio. A Figura 30 compara os mapas de solubilidade formados pela metodologia e pela junção das Equação (19) e (31) pertinente ao sulfato de estrôncio.

Figura 27 - Representação do efeito combinado da temperatura e pressão no logaritmo da constante de solubilidade do sulfato de bário gerado pelo Multiscale e pela metodologia.



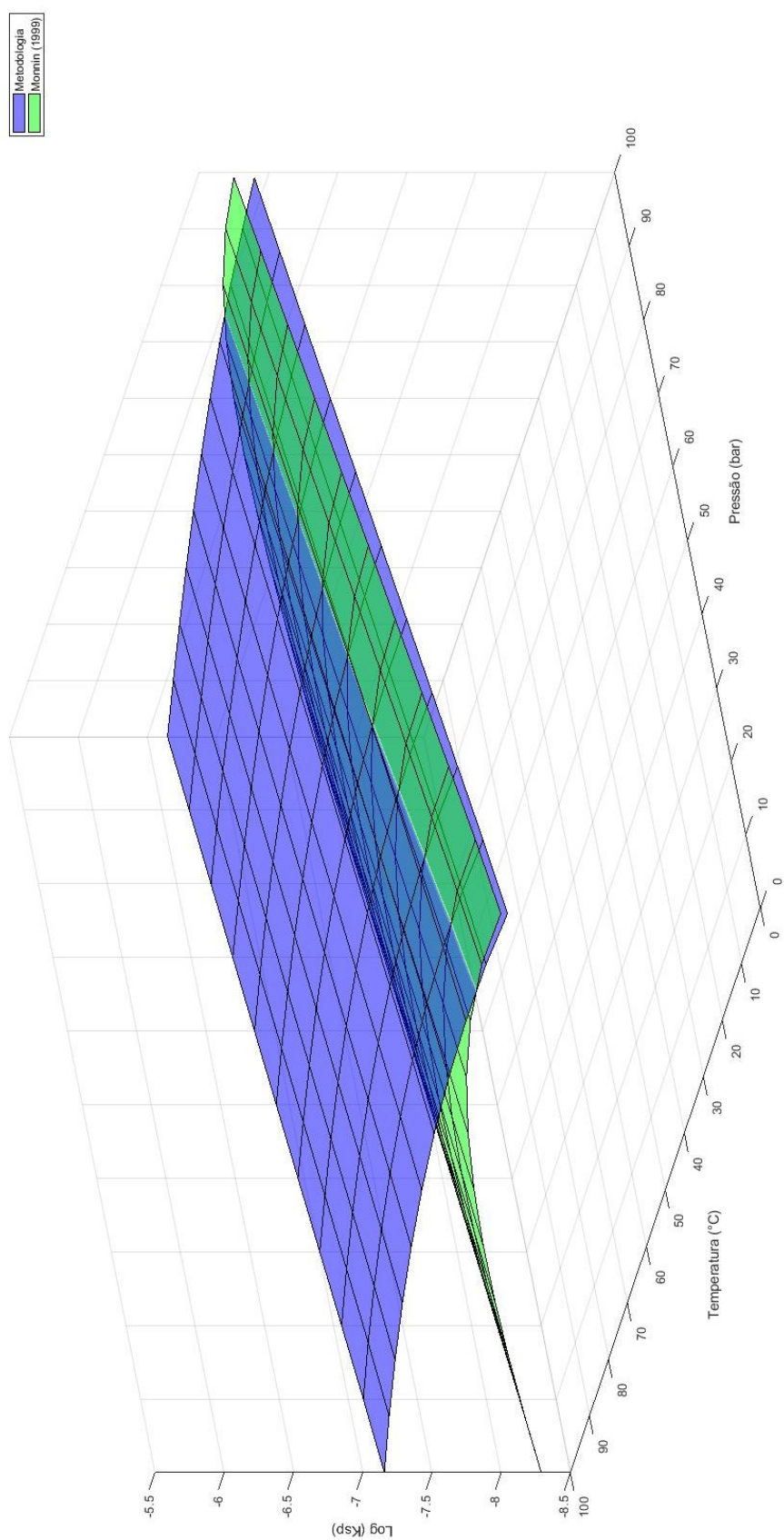
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 28 - Representação do efeito combinado da temperatura e da pressão no logaritmo da constante de solubilidade do sulfato de estrôncio gerado pelo Multiscale e pela metodologia.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 30 - Representação do efeito combinado da temperatura e da pressão no logaritmo da constante de solubilidade do sulfato de estrôncio gerado pela equação de Monnin (1999) e pela metodologia.



Fonte: Elaborado pelo autor.

APÊNDICE H – Tabela com os resultados para o logaritmo da constante de solubilidade do sulfato de estrôncio em um intervalo de temperatura de 0 a 100°C e um intervalo de pressão de 1 a 100 bar. Equações (19) e (31).

As Tabelas H1 e H2 exibem os dados do logaritmo da constante de solubilidade em função da temperatura e da pressão advindos da junção das Equações (19) e (31). Tais resultados são referentes ao mapa de solubilidade apresentado na Figura 30.

Tabela H1 - resultados para o logaritmo da constante de solubilidade do sulfato de estrôncio em um intervalo de temperatura de 0 a 100°C e um intervalo de pressão de 1 a 50 bar. Equações (19) e (31).

$\log(K_{sp})$	P [bar]					
T [°C]	1	10	20	30	40	50
0	-6,64	-6,56	-6,47	-6,38	-6,30	-6,21
5	-6,62	-6,55	-6,46	-6,38	-6,30	-6,21
10	-6,62	-6,55	-6,47	-6,39	-6,31	-6,23
15	-6,64	-6,58	-6,50	-6,42	-6,35	-6,27
20	-6,68	-6,61	-6,54	-6,47	-6,39	-6,32
25	-6,73	-6,66	-6,59	-6,52	-6,45	-6,38
30	-6,79	-6,73	-6,66	-6,59	-6,52	-6,45
35	-6,86	-6,80	-6,73	-6,67	-6,60	-6,53
40	-6,94	-6,88	-6,82	-6,75	-6,69	-6,62
45	-7,02	-6,97	-6,91	-6,84	-6,78	-6,72
50	-7,12	-7,06	-7,00	-6,94	-6,88	-6,82
55	-7,22	-7,16	-7,11	-7,05	-6,99	-6,93
60	-7,32	-7,27	-7,21	-7,15	-7,09	-7,04
65	-7,43	-7,38	-7,32	-7,27	-7,21	-7,15
70	-7,55	-7,50	-7,44	-7,38	-7,32	-7,27
75	-7,66	-7,61	-7,56	-7,50	-7,44	-7,39
80	-7,78	-7,73	-7,68	-7,62	-7,56	-7,51
85	-7,91	-7,86	-7,80	-7,74	-7,69	-7,63
90	-8,03	-7,98	-7,93	-7,87	-7,81	-7,76
95	-8,16	-8,11	-8,05	-8,00	-7,94	-7,88
100	-8,29	-8,24	-8,18	-8,12	-8,07	-8,01

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela H2 - resultados para o logaritmo da constante de solubilidade do sulfato de estrôncio em um intervalo de temperatura de 0 a 100°C e um intervalo de pressão de 60 a 100 bar. Equações (19) e (31).

$\log(K_{sp})$	P [bar]				
T [°C]	60	70	80	90	100
0	-6,12	-6,03	-5,94	-5,85	-5,76
5	-6,13	-6,04	-5,96	-5,87	-5,79
10	-6,15	-6,07	-5,99	-5,91	-5,83
15	-6,19	-6,11	-6,04	-5,96	-5,88
20	-6,25	-6,17	-6,10	-6,02	-5,95
25	-6,31	-6,24	-6,17	-6,10	-6,02
30	-6,38	-6,32	-6,25	-6,18	-6,11
35	-6,47	-6,40	-6,33	-6,27	-6,20
40	-6,56	-6,49	-6,43	-6,36	-6,30
45	-6,66	-6,59	-6,53	-6,47	-6,40
50	-6,76	-6,70	-6,63	-6,57	-6,51
55	-6,87	-6,80	-6,74	-6,68	-6,62
60	-6,98	-6,92	-6,86	-6,80	-6,74
65	-7,09	-7,03	-6,97	-6,92	-6,86
70	-7,21	-7,15	-7,09	-7,03	-6,98
75	-7,33	-7,27	-7,21	-7,16	-7,10
80	-7,45	-7,39	-7,34	-7,28	-7,22
85	-7,57	-7,52	-7,46	-7,40	-7,34
90	-7,70	-7,64	-7,58	-7,53	-7,47
95	-7,82	-7,77	-7,71	-7,65	-7,59
100	-7,95	-7,89	-7,84	-7,78	-7,72

Fonte: Elaborado pelo autor.