



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS
MESTRADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

KRISTY EMANUEL SILVA FONTES

**ALTERNATIVAS PARA EXTRAÇÃO DE SAIS A PARTIR DE EFLUENTES DA
INDÚSTRIA SALINEIRA SOB DIFERENTES CONDIÇÕES DE UMIDADE E
PLASMA ATMOSFÉRICO**

MOSSORÓ - RN

2020

KRISTY EMANUEL SILVA FONTES

**ALTERNATIVAS PARA EXTRAÇÃO DE SAIS A PARTIR DE EFLUENTES DA
INDÚSTRIA SALINEIRA SOB DIFERENTES CONDIÇÕES DE UMIDADE E
PLASMA ATMOSFÉRICO**

Dissertação apresentada ao Mestrado em
Ciência e Engenharia de Materiais do Programa
de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais - PPGCEM da Universidade Federal
Rural do Semi-Árido - UFERSA como
requisito para obtenção do título de Mestre em
Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Clodomiro Alves Jr.

MOSSORÓ - RN

2020

©Todos os direitos estão reservados à Universidade Federal Rural do Semi-Árido. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do (a) autor (a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996, e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. O conteúdo desta obra tornar-se-á de domínio público após a data de defesa e homologação da sua respectiva ata, exceto as pesquisas que estejam vinculadas ao processo de patenteamento. Esta investigação será base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu (a) respectivo (a) autor (a) sejam devidamente citados e mencionados os seus créditos bibliográficos.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Biblioteca Central Orlando Teixeira (BCOT)
Setor de Informação e Referência (SIR)

F683a Fontes, Kristy Emanuel Silva.
ALTERNATIVAS PARA EXTRAÇÃO DE SAIS A PARTIR DE
EFLUENTES DA INDÚSTRIA SALINEIRA SOB DIFERENTES
CONDIÇÕES DE UMIDADE E PLASMA ATMOSFÉRICO / Kristy
Emanuel Silva Fontes. - 2020.
80 f. : il.

Orientador: Clodomiro Alves Jr..
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal
Rural do Semi-árido, Programa de Pós-graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais, 2020.

1. recuperação e caracterização de sais;. 2.
plasma atmosférico catódico em líquido;. 3. flor de
sal;. 4. salinicultura.. I. Alves Jr., Clodomiro,
orient. II. Título.

Bibliotecário-Documentalista
Nome do profissional, Bib. Me. (CRB-15/10.000)

KRISTY EMANUEL SILVA FONTES

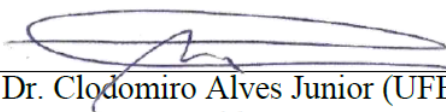
**ALTERNATIVAS PARA EXTRAÇÃO DE SAIS A PARTIR DE EFLUENTES DA
INDÚSTRIA SALINEIRA SOB DIFERENTES CONDIÇÕES DE UMIDADE E
PLASMA ATMOSFÉRICO**

Dissertação apresentada ao Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - PPGCEM da Universidade Federal Rural do Semi-Árido – UFERSA como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Clodomiro Alves Jr.

Defendida em: 26 / 03 / 2020.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Clodomiro Alves Junior (UFERSA)
Presidente



Prof. Dr. Rogerio Taygra Vasconcelos Fernandes (UFERSA)
Membro Examinador Externo ao Programa



Profª. Drª. Elidiane Cipriano Rangel (UNESP)
Membro Examinador Externo à Instituição

*Dedico esse trabalho ao meu pai Prof. Valmir
Antônio Fontes (In Memoriam), que partiu,
deixando uma saudade dolorosa que persiste.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a **Deus**, por me ensinar a ter força e persistência na vida, e dar todas as demais condições necessárias para eu seguir em frente.

Aos meus pais, **Valmir Antônio Fontes e Francisca Nilma da Silva Fontes** que, como bons pais e bons professores, não mediram esforços ao me incentivarem nos estudos.

À minha irmã **Katharine** que, desde cedo, me deu bons estímulos, muita força e inspiração na vida. Também à minha irmã **Kênia** que me deu um grande suporte para a conclusão dessa fase.

À minha namorada **Ádna Érica**, pessoa muito especial que vem sendo para mim uma grande companheira, me aconselhando e compartilhando os momentos bons e maus da vida.

Aos meus grandes amigos(as) **João Freire, Socorro Freire, Laura Freire, Diego e Vânia**, sem os quais eu não seria capaz de iniciar esse mestrado.

Ao meu professor e orientador **Prof. Dr. Clodomiro**, que sempre insistiu em extrair o melhor de mim durante todo esse tempo, além de buscar as melhores condições possíveis e se mostrar sempre disponível para que a pesquisa continuasse.

Aos meus colegas mais próximos de pesquisa, com os quais compartilhei a maior parte desse tempo de mestrado e que muito me ajudaram nas minhas maiores dificuldades, além de estarem presentes no nosso tradicional café da tarde, que são: **Jussier, Liliane, Jordana, Leonardo, Richelly, Rodrigo e Anne**.

Por fim, agradeço também ao suporte dado pelo Conselho Nacional de Pesquisa – **CNPq** (atual Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico). Também ao **Prof. José Francismar de Medeiros** e à **equipe do Laboratório de Solos da UFERSA**, pelo suporte dado nas análises.

Muitas pessoas sonham com o sucesso. Para mim, o sucesso somente pode ser atingido através de repetidos fracassos e da introspecção. De fato, o sucesso representa aquele 1% de seu trabalho que resulta exclusivamente dos 99% que são chamados de fracassos.

- Soichiro Honda

RESUMO

Dados da produção salineira nas regiões próximas à cidade de Mossoró, no estado do Rio Grande do Norte – RN, mostram que são rejeitados em torno de 2,5 m³ de efluente (água-mãe) a cada 1 tonelada de sal produzido. Este efluente é rico em sais que podem ser extraídos, compostos de íons, como por exemplo: Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻ e SO₄²⁻. Sob essa perspectiva, no presente trabalho buscou-se explorar rotas alternativas para a recuperação de sais por evaporação em condições controladas de laboratório. Para isso, a água-mãe foi submetida à evaporação estimulada por chapa aquecedora a 40 °C. Investigou-se a influência da umidade relativa do ar em 50 % (Ur 50 %) e 70 % (Ur 70 %), além da ação do plasma atmosférico catódico sob umidade relativa de 50 % (Ur 50 %_P). Durante a evaporação, a cada 3 horas consecutivas, foram extraídos os sais produzidos na superfície da água-mãe (Flor de Sal – FS), os sais acumulados no fundo do recipiente (Sedimentado – Sed.) e alíquotas de 1 ml da água-mãe (Concentrado – Conc.), possibilitando análises mássica e química dos sais recuperados. Constatou-se que mudanças morfológicas ocorreram na FS obtida na condição sob tratamento do plasma, caracterizado pelo aumento da densidade de núcleos e redução do tamanho de grãos a valores 96,74 % menores que os gerados naturalmente. Considerando a evaporação em diferentes umidades, verificou-se que em 70 % de umidade (Ur 70 %) houve maior recuperação de sais da água-mãe por meio da FS (onde conseguiu-se extrair mais Ca²⁺ que nas demais condições); na condição Ur 50 % mais sais foram recuperados por meio do Sed. (onde foi extraído mais Na⁺ e Mg²⁺ que nas demais condições); e na condição Ur 50 %_P conseguiu-se estimular tanto uma maior recuperação de sais por FS como por Sed., compostos por sais consideravelmente mais ricos em K⁺ que nas demais condições. Os experimentos, nas três condições, foram conduzidos durante a evaporação da água de 1,235 g/cm³ até 1,261 g/cm³, nos quais foram comparadas grandezas tais como volume total médio evaporado, acidificação média da água-mãe e condutividade média da solução.

Palavras-chave: recuperação e caracterização de sais; plasma atmosférico catódico em líquido; flor de sal; salinicultura.

ABSTRACT

Salt production data in the regions close to the city of Mossoró, in the state of Rio Grande do Norte - RN, show that around 2.5 m³ of effluent (bittern) is discarded for every 1 ton of salt produced. This effluent is rich in salts that can be extracted, composed of ions, such as: Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻ and SO₄²⁻. From this perspective, the present work sought to explore alternative routes for the recovery of salts by evaporation under controlled laboratory conditions. For this, the mother liquor was subjected to evaporation stimulated by a heating plate at 40 ° C. The influence of relative air humidity in 50 % (Ur 50 %) and 70 % (Ur 70 %) was investigated, in addition to the action of atmospheric cathodic plasma under 50 % relative humidity (Ur 50 % _P). During the evaporation, every 3 consecutive hours, the salts produced on the surface of the bittern (Flower of Salt - FS), the accumulated salts at the bottom of the container (Sedimented - Sed.) and 1 ml aliquots of the bittern (Concentrated - Conc.), enabling mass and chemical analysis of recovered salts. It was found that morphological changes occurred in the FS obtained in the condition under plasma treatment, characterized by an increase in the density of nuclei and a reduction in the size of grains to values 96.74 % lower than those naturally generated. Considering the evaporation in different humidities, it was verified that in 70 % of humidity (Ur 70 %) there was a greater recovery of salts from the bittern through the FS (where it was possible to extract more Ca²⁺ than in the other conditions); in Ur 50 % condition more salts were recovered through Sed. (where more Na⁺ and Mg²⁺ were extracted than in other conditions); and in the Ur 50 % _P condition, it was possible to stimulate both a greater recovery of salts by FS and Sed., composed of salts considerably richer in K⁺ than in other conditions. The experiments, in the three conditions, were conducted during the evaporation of water from 1.235 g/cm³ to 1.261 g/cm³, in which quantities were compared such as average total volume evaporated, average acidification of the bittern and average conductivity of the solution.

Keywords: recovery and characterization of salts; atmospheric cathodic plasma in liquid; flower of salt; culture of salt production.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -Principais regiões da zona salineira do estado do Rio Grande do Norte. Fonte:(COSTA, 2013a).	16
Figura 2 -Etapas da produção de sal por evaporação em uma salina. Fonte: (FERNANDES, 2019).....	17
Figura 3 -Empilhamento do sal, depois de lavado, na região da Costa Branca brasileira. Fonte: (FERNANDES, 2019).	18
Figura 4 -Pilhas de sal na região da Costa Branca brasileira. Fonte: (FERNANDES, 2019)..	19
Figura 5 -Região produtora onde foi coletada a água-mãe. Fonte: adaptado de (COSTA, 2010).....	19
Figura 6 -Estuário Rio Apodí-Mossoró abastece as salinas da região. Fonte: adaptado de (NASA EARTH OBSERVATORY, 2019).....	20
Figura 7 -Flor de sal: a) coleta em tanques cristalizadores; b) imagem em lupa zoom de 7,5 X; c) imagem em lupa zoom de 30 X. Fonte: adaptado de (VIEIRA, 2015).	22
Figura 8 -Ilustração explicativa: a) na osmose direta a água do mar é separada, por membrana, de uma solução concentrada; b) a membrana, por pressão osmótica, permite apenas a passagem da água, diluindo a solução concentrada; c) na osmose reversa a água do mar é pressionada contra uma membrana; d) a membrana permite apenas a passagem de água pura. Fonte: adaptado de (QASIM et al., 2015).	25
Figura 9 -Processo da eletrodialise. Fonte: adaptado de (HASSANVAND et al., 2017).	26
Figura 10 -Representação de flotação verdadeira e por arraste hidrodinâmico ou aprisionamento mecânico. Fonte: adaptação de CAPPONI, 2009 apud (SANTOS, 2010).	27
Figura 11 -Fenômenos físico-químicos na interface plasma líquido. Fonte: adaptado de (PERINBAN; ORSAT; RAGHAVAN, 2019).	28
Figura 12 -Cristalização em solução salina: a) não tratada por plasma e b) tratada por plasma.	28
Figura 13 -Íons presentes na água-mãe que podem formar flor de sal, sal sedimentado ou permanecerem diluídos na solução, conforme seu estado preferencial.	29
Figura 14 -Aparato para a condição de Ur 50 %.	30
Figura 15 -Aparato para a condição de Ur 50 %_P.....	31
Figura 16 -Aparato para a condição de Ur 70 %.	32

Figura 17 -Ciclo de produção de flor de sal, monitoramento e coleta de amostras nas condições Ur 50 % e Ur 70 %: a) nucleação; b) aumento dos cristais; c) coleta da FS; d) medições dos parâmetros de interesse e coleta do Conc. e Sed.	33
Figura 18 -Primeiros cristais de flor de sal nucleados na superfície: a) recipiente com os primeiros cristais nucleados; b) cristais fotografados por lupa zoom de 135 X.....	34
Figura 19 -Ciclo de produção de flor de sal, com aplicação de plasma, coletas e monitoramento em Ur 50 %_P: a) nucleação b) aplicação do plasma e surgimento de ponto de concentração salina; c) aumento dos cristais; d) coleta da FS; e) medições dos parâmetros de interesse e coleta de Conc. e Sed.	34
Figura 20 -Flor de sal formada na superfície da água-mãe sem estímulo do plasma.....	36
Figura 21 -Fotos de momentos característicos na formação do PCS: a) cátodo a 3 mm acima da água-mãe; b) início da descarga de plasma e acúmulo de sais no eletrodo; c) início da formação do PCS; d) aumento de área do PCS; e) formação de CS ligando eletrodo ao PCS; f) PCS unido ao eletrodo por CS; g) PCS totalmente formado.	37
Figura 22 -PCS na superfície da solução ainda na água-mãe por ação do plasma: a) captura de imagem por câmera comum; b) captura de imagem por lupa zoom de 10 X.....	38
Figura 23 -Cristais de sal nucleiam na superfície de bolhas de gás no PCS na superfície da água-mãe 1,238 g/cm ³ : a) PCS fotografado por lupa zoom de 10 X; b) cristalização nas superfícies de bolhas fotografado por lupa zoom de 135 X.	38
Figura 24 -Fluxograma de nucleação de cristais em volta de bolhas de gás.	39
Figura 25 -Redução de área gerada sob efeito do plasma na formação do PCS com aumento da densidade.	39
Figura 26 -Furo no PCS causado pela descarga de plasma: a) lupa zoom 10 X; b) zoom 20 X.	40
Figura 27 -Cristalização estimulada na flor de sal provocado pela ação do plasma: a) lupa zoom 7,5 X; b) zoom 30 X.	41
Figura 28 -Demonstração do efeito do plasma na gota de salmoura: a) momentos antes do início da descarga; b) descarga provoca atração da gota; c) turbulência e cristalização estimulada.....	42
Figura 29 -Gradiente de tamanho dos cristais na FS conforme distância do ponto de aplicação e zona mais estimulada pelo plasma: a) lupa zoom 7,5 X; b), c) e d) lupa zoom 60 X.....	42
Figura 30 -Área média dos cristais da flor de sal sob influência do plasma em função da distância do ponto de aplicação.	43

Figura 31 -MEV da flor de sal na condição de Ur 50 % na densidade de 1,236 g/cm ³ , produzida na água-mãe na densidade de 1,236 g/cm ³ . Em detalhes, cristais de sal bem definidos.	44
Figura 32 -MEV da FS na condição Ur 50 %_P, na água-mãe a densidade de 1,236 g/cm ³ . Em detalhes, orifício causado pela passagem do plasma gerando gradiente do tamanho dos cristais.	44
Figura 33 -Temperaturas e umidades: a) umidades nas respectivas condições; b) gradiente térmico monitorado na superfície da água-mãe na condição de Ur 50 %; c) gradiente térmico na condição de Ur 50 %_P; d) gradiente térmico na condição de Ur 70 %.	45
Figura 34 -Variação da densidade em função do tempo de evaporação.	46
Figura 35 -Volume evaporado em função do tempo de evaporação.	47
Figura 36 -Variação de pH em função do tempo de evaporação.	47
Figura 37 -Variação da condutividade elétrica em função do tempo de evaporação.	48
Figura 38 -Valores médios de nitrato e nitrito presentes na água-mãe na condição Ur 50 %_P.	49
Figura 39 -Nucleação de cristais submersos distribuídos no volume da água-mãe a 1,235 g/cm ³ : a) nucleação de cristais como pontos brilhantes submersos e flutuantes; b) nucleação cessa após superfície da solução estar coberta por FS.....	50
Figura 40 -Massas de flor de sal produzidas em função do tempo de evaporação.	51
Figura 41 -Variação na concentração de massas de sais diluídos na água-mãe em função do tempo de evaporação.	52
Figura 42 -Variação nas massas de sais sedimentados em função do tempo de evaporação.	53
Figura 43 -Formação preferencial dos sais: a) Ur 50 %; b) Ur 50 %_P; c) Ur 70 %.	54
Figura 44 -Proporção da massa de sais recuperados da água-mãe em cada condição.	55
Figura 45 -Concentração preferencial do Sódio (Na ⁺) na: a) FS; b) Conc.; c) Sed.	57
Figura 46 -Concentração preferencial do Potássio (K ⁺) na: a) FS; b) Conc.; c) Sed.	58
Figura 47 -Concentração preferencial do Cálcio (Ca ²⁺) na: a) FS; b) Conc.; c) Sed.	59
Figura 48 -Concentração preferencial do Magnésio (Mg ²⁺) na: a) FS; b) Conc.; c) Sed.	60
Figura 49 -Concentração preferencial do Cloro (Cl ⁻) na: a) FS; b) Conc.; c) Sed.	61
Figura 50 -Concentração preferencial do Sulfato (SO ₄ ⁻²) na: a) FS; b) Conc.; c) Sed.	62
Figura 51 -Porcentagem química nas soluções a 400 mg/L com amostras da condição de Ur 50 %: a) FS; b) Conc.; c) Sed.	63
Figura 52 -Porcentagem química nas soluções a 400 mg/L com amostras da condição de Ur 50 %_P: a) FS; b) Conc.; c) Sed.	64

Figura 53 -Porcentagem química nas soluções a 400 mg/L com amostras da condição de Ur 70 %: a) FS; b) Conc.; c) Sed.	65
Figura 54 -Difratogramas de amostras da FS na condição de Ur 50 %.	66
Figura 55 -Difratogramas de amostras de Sed. na condição de Ur 50 %.....	67
Figura 56 -Difratogramas de amostras da FS na condição de Ur 50 %_P.	68
Figura 57 -Difratogramas de amostras da Sed. na condição de Ur 50 %_P.....	68
Figura 58 -Difratogramas de amostras da FS na condição de Ur 70 %.	70
Figura 59 -Difratogramas de amostras da Sed. na condição de Ur 70 %.....	70

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
1.1 OBJETIVOS	14
1.1.1 Objetivos Gerais.....	14
1.1.2 Objetivos Específicos	14
2. REFERENCIAL TEÓRICO	15
2.1 BREVE HISTÓRICO	15
2.2 PRODUÇÃO SALINA NO RIO GRANDE DO NORTE	16
2.3 SAIS SEDIMENTADOS.....	20
2.4 FLOR DE SAL	21
2.5 ALTERNATIVAS PARA ÁGUA-MÃE.....	23
2.6 PRINCIPAIS TÉCNICAS DE DESSALINIZAÇÃO	24
2.7 PLASMA EM LÍQUIDO.....	27
3. METODOLOGIA	29
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4.1 MORFOLOGIA DOS CRISTAIS DE FLOR DE SAL ATIVADOS POR PLASMA ..	36
4.2 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS	44
4.3 MASSAS DE SAIS	49
4.4 ANÁLISE QUÍMICA.....	56
4.5 PORCENTAGEM QUÍMICA	62
4.6 ANÁLISE MICROESTRUTURAL POR DIFRAÇÃO DE RAIO-X.....	65
5. CONCLUSÃO	71
REFERÊNCIAS.....	72

1. INTRODUÇÃO

O volume de água residual da produção salina (água-mãe) gerado pode chegar em torno de 2,5 m³ a cada 1 tonelada de sal produzido, segundo dados dos produtores da região de Mossoró no Rio Grande do Norte - RN (ROCHA, 2001). Estas águas são ricas em diferentes sais recuperáveis, compostos principalmente por: Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻ e SO₄²⁻. Este efluente é normalmente descartado ao mar e pode prejudicar o bioma da região (COSTA, 2013a; GEERTMAN, 2000; SHIRAZI; ZAMANI; BAHADORAN, 2015).

O aproveitamento da água-mãe pode ser por dessalinização ou recuperação de sais por meio das várias técnicas disponíveis que hoje são utilizadas (HUSSEIN; ZOHDY; ABDELKREEM, 2017; QASIM *et al.*, 2015). Um dos seus componentes importantes é o magnésio (Mg), usado em ligas leves, na indústria de transportes, na engenharia biomédica, em suplementos alimentares e em fertilizantes (HAMDY MAKHLOUF; GAJARLA, 2020; HEAKAL; ELKHOLY, 2020; MELO *et al.*, 2020), sendo as reações químicas, eletroquímica e evaporação fracionada técnicas muito utilizadas para sua extração (AMRULLOH *et al.*, 2019, 2020; SHIRAZI; ZAMANI; BAHADORAN, 2015). O potássio (K), por sua vez, muito usado para fertilizantes ou como alternativa para substituir o sódio (Na) na produção do sal light (FILIPINI *et al.*, 2014; OLIVEIRA *et al.*, 2016; VOGEL, 2011), pode ser extraído da água-mãe por técnicas como reações químicas, evaporação pura ou alternada com resfriamento, além da cristalização fracionada (GHARA *et al.*, 2014; MAITI; GHARA; GHOSH, 2018; PAUL *et al.*, 2012; TRIVEDI *et al.*, 2017).

Os sais, quando atingem o limite de solubilidade, podem ser extraídos a partir da precipitação na superfície da água salina em forma de flor de sal (placas de sais sobrenadantes) ou como sais sedimentados no fundo do tanque, sendo a umidade relativa do ambiente um fator importante no processo (GEERTMAN, 2000; VIEIRA, 2015). Estudos preliminares realizados no Labplasma (Laboratório de plasma aplicado na agricultura, saúde e meio ambiente), mostraram que o plasma estimula a cristalização e precipitação (BARAUNA *et al.*, 2017; FONTES *et al.*, 2019a, 2019b), podendo assim ser usado na recuperação de sais, até mesmo em possíveis pré-tratamentos na dessalinização.

Portanto, tendo em vista o potencial da água-mãe rica em sais, o presente trabalho pretende investigar a influência da umidade e do plasma em líquido, como ativador na cristalização.

1.1 OBJETIVOS

Percebendo a umidade como fator importante na produção de sal e o plasma atmosférico catódico em líquido como ativador da cristalização de sais em soluções saturadas, podendo ser usado na recuperação de sais ou em pré-tratamentos na dessalinização, este trabalho objetivou investigar as suas influências em diversos parâmetros e variáveis.

1.1.1 Objetivos Gerais

- Investigar a influência do plasma atmosférico catódico na morfologia dos cristais da flor de sal, nas características físico-químicas da água-mãe, a sua capacidade de recuperação de sais e sua influência nas características químicas e estruturais dos cristais.
- Analisar a influência da umidade relativa do ar (Ur) sobre características físico-químicas da água-mãe, o mecanismo e cinética de precipitação, e características químicas e estruturais dos cristais.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Investigar as alterações morfológicas na flor de sal produzida sob atuação do plasma atmosférico catódico;
- Analisar as mudanças físico-químicas da água durante o processo de extração nas diferentes condições;
- Caracterizar quimicamente os íons contidos na solução e nos sais extraídos da água-mãe;
- Analisar a microestrutura das amostras de sais extraídos.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

Na produção salina, os diferentes sais ao atingirem seu ponto de saturação podem ser extraídos ao precipitarem, tanto como sais sedimentados no fundo do tanque (que forma o corpo de fundo), como na superfície da água salina em forma de flor de sal (placas de sais sobrenadantes) (GEERTMAN, 2000; VIEIRA, 2015). Após a extração dos principais produtos de interesse, o efluente (água-mãe) normalmente é descartado, mesmo sendo muito rico em outros sais que podem ser extraídos e têm sua importância comercial. Desta forma faz-se necessário uma explanação breve sobre a história, produção e o resíduo (água-mãe) da produção salineira do Rio Grande do Norte, bem como algumas alternativas para aproveitamento do mesmo, inclusive aplicação do plasma como estimulador da cristalização e recuperação de sais.

2.1 BREVE HISTÓRICO

O potencial salineiro do RN foi percebido há mais de 4 séculos, quando Jerônimo D'Albuquerque, em 1605, escreveu a seus filhos sobre a região salineira de Macau – RN e a formação de salinas que surgiam naturalmente. Na década de 50, com ações do governo de Juscelino Kubitschek, foi criado o Grupo de Trabalho para o Desenvolvimento do Nordeste – GTDN, resultando na criação também da Superintendência de Desenvolvimento do Nordeste – SUDENE. Entre 1963 e 1965 a SUDENE se empenhou na implementação da indústria de grande porte e modernização de setores artesanais, integrando a economia e agregando valor aos produtos. Na década de 60 ocorre um grande aumento na demanda de sal, devendo-se principalmente ao crescente desenvolvimento da indústria química no Brasil, fazendo com que fosse permitida e incentivada a entrada de capital estrangeiro e multinacionais no Nordeste para estimular a produção (CARVALHO; BEZERRA, 2004; COSTA *et al.*, 2013; DINIZ; VASCONCELOS., 2019).

A década de 70 foi marcada pela entrada do capital e companhias estrangeiras, desencadeando fortes mudanças como a contínua modernização do setor produtivo artesanal e ativação de grandes unidades produtoras. Em 1974 ocorre a inauguração do Terminal Salineiro de Areia Branca – RN conhecido como Porto-Ilha, construído com tecnologia americana, facilitando o escoamento para exportação do sal marinho. E em 1977 o Presidente Ernesto Geisel autoriza o estudo para implantação do Complexo Químico-Metalúrgico do Rio Grande do Norte, projeto este que até o momento não foi consolidado na região, que objetivava principalmente a produção da barrilha (carbonato de sódio: Na_2CO_3) e derivados da Álcalis do Rio Grande do Norte – ALCANORTE, além do aproveitamento de águas-mães residuais das salinas para extração de magnésio e outros derivados, o que seria um grande passo no

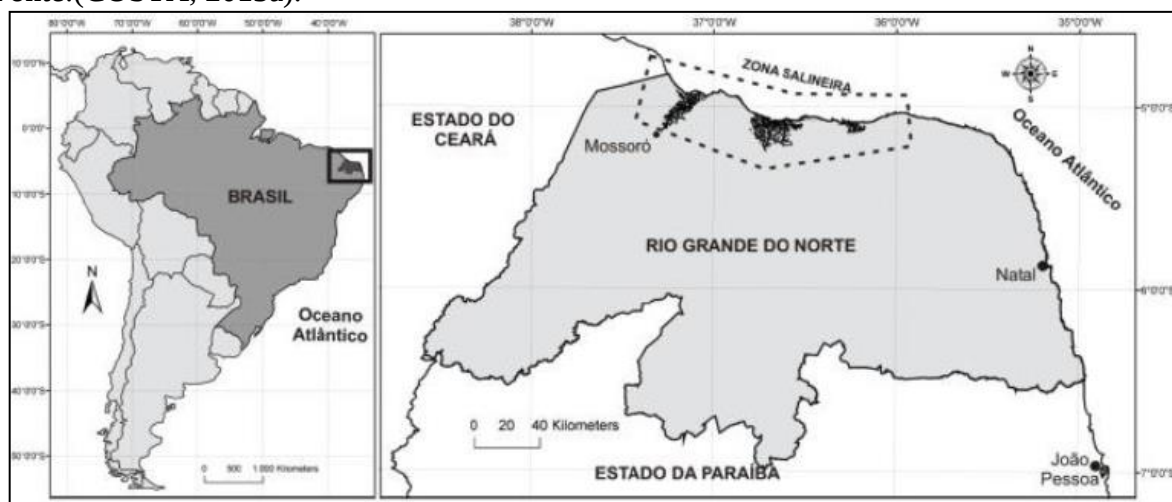
desenvolvimento tecnológico e econômico da cadeia produtiva do sal (CARVALHO; BEZERRA, 2004; CORTÊS, 2015; COSTA *et al.*, 2013; DINIZ; VASCONCELOS., 2019).

Nos últimos anos, além dos produtos tradicionais da produção salineira, um novo tipo de sal vem ganhando força no mercado gastronômico, chamado “flor de sal”. Graças ao domínio da técnica por parte dos produtores locais, sua comercialização torna-se ponto relevante no histórico da produção salina do RN (CARVALHO; BEZERRA, 2004). Seu custo no mercado é cerca de 500 vezes o do sal refinado tradicional, em função das condições de obtenção, pureza e textura (BEZERRA *et al.*, 2012; GEERTMAN, 2000).

2.2 PRODUÇÃO SALINA NO RIO GRANDE DO NORTE

O Rio Grande do Norte é o estado brasileiro que reúne condições geográficas e climáticas bastante favoráveis para extração do sal por evaporação da água do mar como: o acesso às águas do oceano Atlântico que penetram na região (Figura 1), exposição solar durante boa parte do ano, calor intenso e poucas chuvas. Desta forma o estado é responsável por frações que podem chegar a mais de 95 % da produção nacional de sal. O processo de extração consiste na obtenção de sais precipitados a partir da evaporação da água do mar confinada em reservatórios. Devido à evaporação a concentração salina da água aumenta, precipitando os sais que atingem seu limite de solubilidade. Assim, acompanhando a densidade da água, por meio de aerômetro ou densímetro (geralmente em escala Graus Baumé “°Bé”), e com a vivência do processo, pode-se acompanhar e prever a obtenção de diferentes sais em cada fase da evaporação. (COSTA *et al.*, 2013; GEERTMAN, 2000).

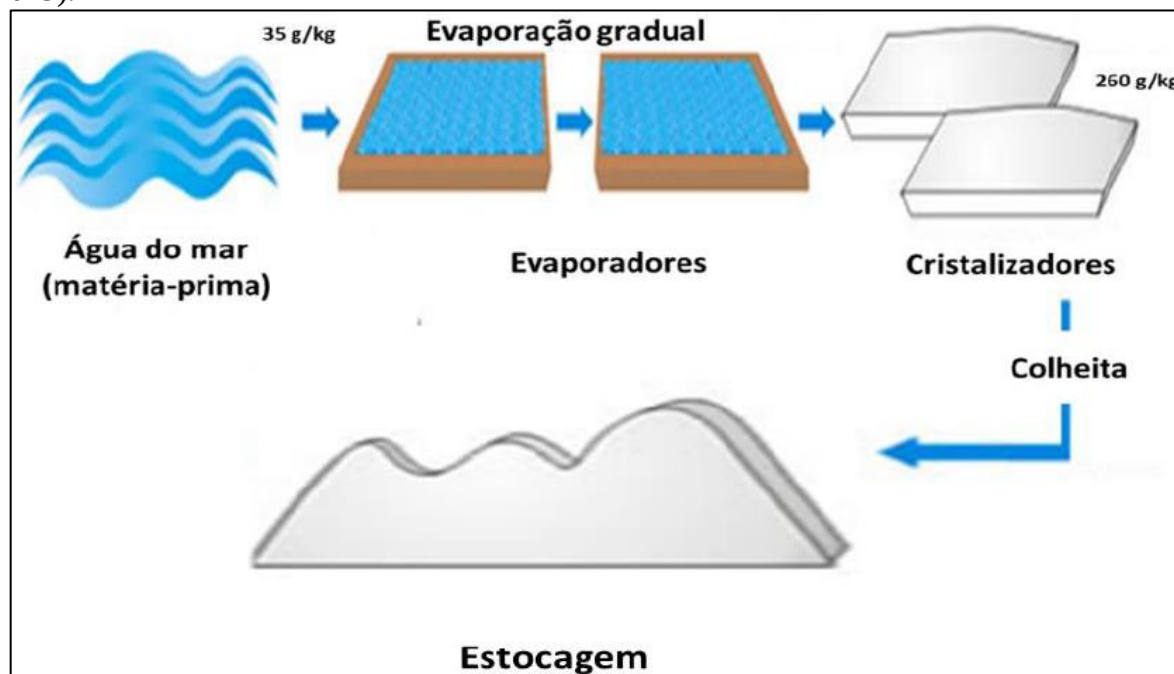
Figura 1-Principais regiões da zona salineira do estado do Rio Grande do Norte. Fonte:(COSTA, 2013a).



O início da produção (Figura 2) ocorre com a captação da água do mar, “água virgem”, com densidade inicial em torno de 3,5 °Bé, por bombeamento ou comportas. Em seguida, a água é transferida para grandes reservatórios chamados tanques evaporadores, onde ocorre a

evaporação de grande parte de seu volume de água. Evaporando e passando de densidades em torno de 3,5 °Bé (aproximadamente 1,03 g/cm³) até atingir valores em torno de 26 °Bé (aproximadamente 1,215 g/cm³), são precipitados principalmente minerais como compostos de Fe₂O₃, CaCO₃ e CaSO₄, respectivamente. A água então (a 26 °Bé) é transferida para tanques menores, chamados cristalizadores, onde inicia a precipitação e ocorre o pico de produção do NaCl até atingir densidades entre 28 a 29 °Bé (aproximadamente entre 1,235 e 1,245 g/cm³). Após produzir o cloreto de sódio a água se torna um efluente, chamado de “água-mãe” (COSTA *et al.*, 2013; GEERTMAN, 2000). O volume gerado pode chegar em torno de 2,5 m³ de água-mãe a cada 1 tonelada de sal produzido (ROCHA, 2001).

Figura 2-Etapas da produção de sal por evaporação em uma salina. Fonte: (FERNANDES, 2019).



Para um manejo adequado da água-mãe, que deve ser praticado pelos produtores locais da nossa região, é necessário seguir as orientações de um Termo de Ajuste de Conduta - TAC (que consta nos autos da Peça de Informação nº 028/2007, da 3ª Promotoria de Justiça da Comarca de Mossoró) que consiste no descarte controlado para o mar ou corpos d'água conforme o ciclo entre marés altas e baixas (RAYANA, 2020). Desta forma percebe-se que ainda há pouca regulamentação com relação ao descarte, ameaçando causar impactos ambientais com este resíduo altamente salino, afetando o bioma da região (BEZERRA *et al.*, 2012). Uma outra forma de manejo da água-mãe é a prática da recirculação, que consiste no bombeamento da água-mãe para os evaporadores, refazendo todo o ciclo de produção desde o início. No entanto esta prática não é comum entre os produtores locais, pois este efluente é muito rico em outros componentes indesejáveis em uma produção de NaCl mais puro. Algumas

alternativas são citadas como possíveis soluções para este cenário, como o acompanhamento da salinidade da água da região de descarte, bem como a capacidade de diluição da água-mãe descartada (FERNANDES, 2019).

Após o período de precipitação do NaCl, ocorre a drenagem dos tanques cristalizadores e o sal é colhido por máquinas e transportado para o sistema de lavagem, que é feita com água salgada da própria salina, pois a água doce diluiria o sal. Após a lavagem o sal é empilhado, com auxílio de esteiras e máquinas (Figura 3), na área de estocagem, para posterior beneficiamento (Figura 4). Nos períodos de chuva a produção de sal cai consideravelmente, pois dificulta a evaporação e produtividade das salinas. Desta forma os fenômenos naturais das estações secas ou estiagens muitas vezes estimulam o desenvolvimento desta atividade econômica tão importante para o estado (BEZERRA et al., 2012).

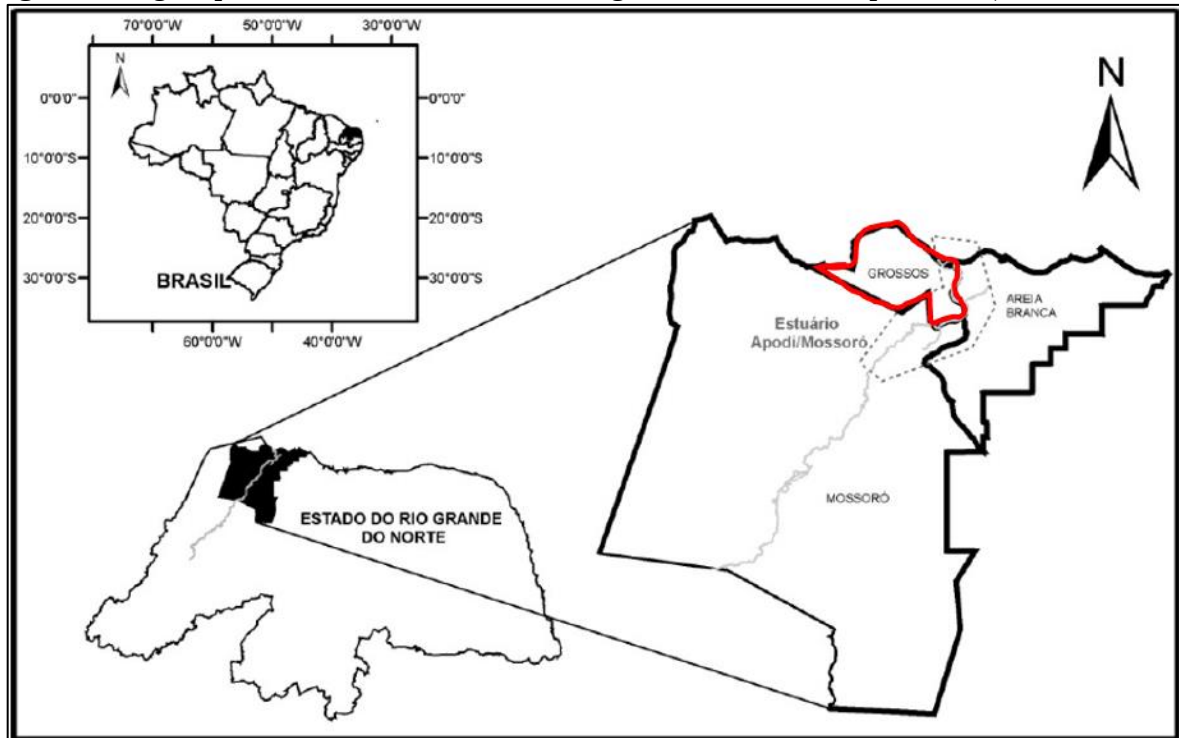
Figura 3-Empilhamento do sal, depois de lavado, na região da Costa Branca brasileira. Fonte: (FERNANDES, 2019).



Figura 4-Pilhas de sal na região da Costa Branca brasileira. Fonte: (FERNANDES, 2019).



Figura 5-Região produtora onde foi coletada a água-mãe. Fonte: adaptado de (COSTA, 2010).



No estado, a salinidade da água do mar é considerada ideal e a qualidade do sal é superior às demais regiões, o que colabora para a produção de um NaCl mais puro

(CARVALHO; BEZERRA, 2004). Além disso, o favorecimento geográfico (Figura 5 e Figura 6) permite que as águas do oceano penetrem no território do estado (por meio do estuário) de modo a viabilizar o grande potencial e produção salineira da região (COSTA, 2013a).

Figura 6-Estuário Rio Apodí-Mossoró abastece as salinas da região. Fonte: adaptado de (NASA EARTH OBSERVATORY, 2019).



2.3 SAIS SEDIMENTADOS

Dos sais sedimentados durante a produção salina parte deles cristaliza e sedimenta entre 3,5 e 26 °Bé, principalmente o Fe_2O_3 , CaCO_3 e CaSO_4 . E parte sedimenta entre 26 e 29 °Bé, principalmente NaCl . Além do NaCl , as propriedades destes outros sais vêm sendo exploradas e pesquisadas para fins diversos, mostrando-se como possíveis alternativas para suas aplicações e aproveitamento.

O óxido de ferro III (Fe_2O_3) junto ao óxido de titânio (TiO_2), são capazes de formar nanopartículas de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, que vem sendo usados em pesquisas como soluções antialgas na água marinha, promovendo pré-tratamentos ecológicos fotocatalíticos (sob luz visível) da água do mar para fins industriais. O Fe_2O_3 também vem sendo pesquisado como nanopartículas que, juntamente com o NaCl , reduzem o efeito do estresse da salinidade em plantas (BANIAMERIAN *et al.*, 2020; MORADBEGYGI *et al.*, 2020).

Trabalhos foram feitos utilizando-se do CaCO_3 , juntamente com NaCl , para analisar seu desempenho na respiração do solo. O carbonato de cálcio vem mostrando resultados também em pesquisas envolvendo materiais biopoliméricos extracelulares e bioprecipitação. Com o carbonato de cálcio combinado a outros materiais, é possível provocar a retenção de sulfato de

sódio e assim a recuperação de petróleo (ERCOLE *et al.*, 2012; JAVORNIK *et al.*, 2015; SETIA *et al.*, 2010).

O CaSO_4 é um composto residual da indústria salineira que sedimenta formando crostas de um sal de aspecto mais grosseiro chamados de “carago cru” ou “malacacheta”. Este sal é composto principalmente por gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) que depois de um processo de calcinação se torna um gesso de resíduo salino, também chamado de “salgesso” ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) que pode ser aplicado na construção civil. Pesquisas mostram que as características do salgesso estão dentro das normas e que ainda podem ser melhoradas ajustando tempo e temperaturas no processo de calcinação (COSTA, 2013b; GOMES, 2012; ROCHA, 2017).

Pesquisas vem sendo feitas explorando também as propriedades do NaCl em aumentar a capacidade de bioextração da quinoa, pois na presença de cloreto de sódio a quinoa conseguiu acumular mais cromo do solo em suas raízes e mais ferro em suas folhas. Desta forma, na presença de NaCl, a quinoa pode aumentar sua capacidade de bioextração do Cr, permitindo um solo mais propício a outros cultivos. Em outros estudos o NaCl estimula o aumento de massa das raízes e induz o acúmulo de outros íons nas plantas (GUARINO *et al.*, 2020; ORREGO *et al.*, 2020).

2.4 FLOR DE SAL

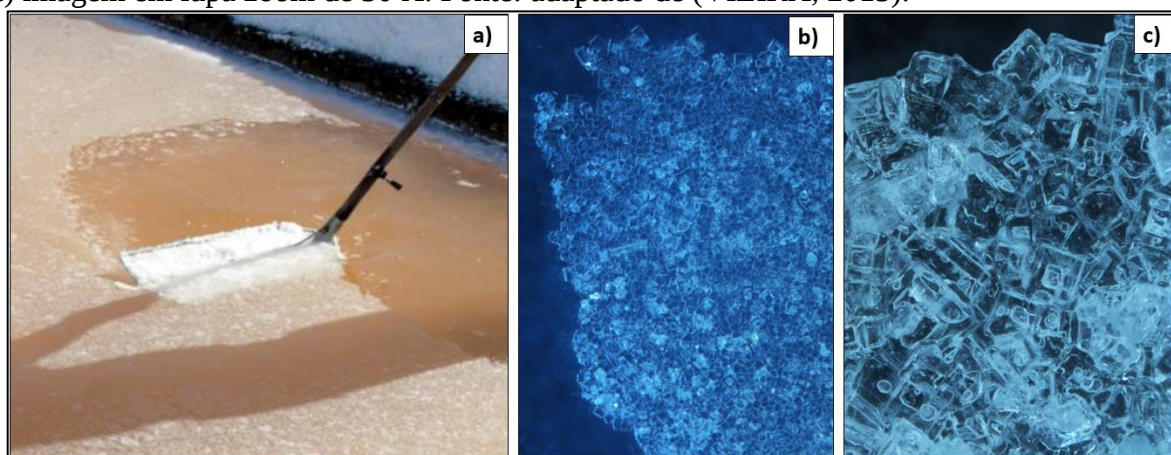
A indústria salineira tem grande potencial a ser explorado e pesquisado, visando extrair outros produtos além do que atualmente é produzido. E nos últimos anos vem-se explorando um novo produto que pode ser extraído em meio ao processo de produção que é a “flor de sal”.

Este produto constitui-se de um fino filme salino que surge e permanece flutuando na superfície da salmoura (Figura 7), composta de pequenos cristais, principalmente de NaCl. A flor de sal é produzida de uma forma mais artesanal e menos industrializada que o sal comum. Depois de recolhida manualmente e seca naturalmente ao sol, não é submetida a intenso processo industrial (DONADIO *et al.*, 2011). O cultivo da flor de sal pode ser uma atividade bastante lucrativa pois sua produção é barata e o produto bastante valorizado no mercado atual. Um fator importante é que para a produção da flor de sal não são necessárias grandes áreas, e sendo de caráter artesanal, pequenas salinas podem ser administradas por grupos familiares, se tornando uma fonte de renda mais comum para as populações nas regiões hipersalinas (COSTA, 2013a).

Sua estrutura consiste de cristais porosos (causa da sua baixa densidade), pequenos e muito unidos, formando placas. Ela surge principalmente como nucleação primária, um tipo de nucleação provocada apenas por supersaturação, que ocorre em sistemas que não contêm impurezas ou pequenos cristais pré-existentes que possam induzir a nucleação e cristalização

(RODRIGUES *et al.*, 2011; VIEIRA, 2015). Estes cristais (de cristalização primária) ou impurezas pré-existent são chamados de “sementes” (seeds), que funcionam como núcleos já formados, induzindo a cristalização secundária a partir deles, servindo assim como pontos de nucleação (ALAMDARI *et al.*, 2008).

Figura 7-Flor de sal: a) coleta em tanques cristalizadores; b) imagem em lupa zoom de 7,5 X; c) imagem em lupa zoom de 30 X. Fonte: adaptado de (VIEIRA, 2015).



O arranjo dos cristais tende a ter um formato de menor energia livre de superfície possível, crescendo ou coalescendo-se a outros cristais. No caso da flor de sal são basicamente três fases: fase de nucleação dos cristais na superfície; em seguida vem a fase de crescimento dos cristais e, por fim, a fase de união entre eles por crescimento de borda, provocando a formação de placas. Portanto as placas se formam e crescem tanto pela a união entre cristais como pelo aumento de suas dimensões (WILLIAM D. CALLISTER; RETHWISCH, 2012).

A flor de sal se forma quando a camada superficial da água fica supersaturada, por uma combinação de fatores como: evaporação na superfície por energia termosolar, ventos leves e frios ou clima seco e calor intenso (STEINHORN, 1983; VIEIRA, 2015). Ao mesmo tempo que a radiação solar e o clima seco ajudam na evaporação, a superfície do cristalizador é resfriada pelo vento leve do clima frio, exercendo uma troca de calor com a superfície da água, reduzindo sua capacidade de dissolução dos íons, promovendo uma supersaturação da camada superficial da água e desencadeando a cristalização.

A nucleação e o crescimento ocorrem em meios supersaturados, seja pelo aumento na concentração (evaporação do solvente, por exemplo) ou por redução da temperatura (BORDUI, 1987). Com a supersaturação, os íons diluídos na água salina, principalmente “Na⁺” e “Cl⁻” que são os componentes mais abundantes na água do mar, se combinam, já que não estão mais solvatados, formando estruturas cristalinas de sal, que aos poucos vão se unindo e formando aglomerados maiores e placas, como ilhas salinas flutuantes.

2.5 ALTERNATIVAS PARA ÁGUA-MÃE

A água-mãe, como efluente residual da produção salinizada, vem sendo bastante pesquisada em muitos lugares do mundo, tendo em vista sua rica composição em sais e minerais economicamente importantes, compostos por exemplo de: Na^{+1} , K^{+1} , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Cl^{-1} e SO_4^{-2} . No entanto, ainda não chama a atenção dos produtores locais da nossa região a extração destes sais. O aproveitamento da água-mãe pode ser para fins de dessalinização ou recuperação de sais por meio das várias técnicas disponíveis que hoje são utilizadas (HUSSEIN; ZOHDY; ABDELKREEM, 2017). Neste tópico iremos abordar alguns dos principais íons e sais recuperáveis da água-mãe que hoje possuem uma importante demanda, um pouco das técnicas utilizadas, bem como sua aplicação em algumas pesquisas.

O magnésio (Mg^{+2}) é um dos minerais de maior interesse presentes na água-mãe, tendo em vista sua importância na metalurgia para a composição de ligas leves, na indústria de transportes, na engenharia biomédica, no ramo nutricional para a produção de suplementos e na agronomia em compostos fertilizantes (HAMDI MAKHLOUF; GAJARLA, 2020; HEAKAL; ELKHOLY, 2020; MELO *et al.*, 2020). As reações químicas são bastante utilizadas para uma extração mais seletiva de compostos, como exemplo é possível citar a extração de carbonato de magnésio (MgCO_3) que pode ser obtido a partir da mistura de carbonato de sódio (Na_2CO_3) com água-mãe rica em cloreto de magnésio (MgCl_2). Também é possível citar a extração de hidróxido de magnésio (Mg(OH)_2) da água-mãe que pode ser feita usando hidróxido de sódio (NaOH), bem como a extração de óxido de magnésio (MgO) por hidróxido de amônio (NH_4OH). A estruvita ou fosfato de amônio e magnésio ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), muito usado como fertilizante, pode ser obtida utilizando-se de resíduos industriais de carbonato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, como fonte de N), ácido polifosfórico ($\text{P}_2\text{O}_5(\text{H}_2\text{O})_{<3}$ como fonte de P) e água-mãe (como fonte de Mg) (APRIANI; HADI; MASDUQI, 2019; DONG *et al.*, 2017, 2018; LI *et al.*, 2019b; SANGHAVI *et al.*, 2020; SHAHJOEI; HORMATI; REZAI, 2019). Há também trabalhos recentes de recuperação de magnésio por eletroquímica e evaporação fracionada (AMRULLOH *et al.*, 2019, 2020; SHIRAZI; ZAMANI; BAHADORAN, 2015).

O potássio (K^{+1}), por sua vez, muito usado para fins agrônômicos como fertilizantes, também é um dos componentes mais valorizados contidos na água-mãe. Além disso o potássio vem sendo visto como alternativa para a produção do sal light, substituindo, por exemplo, até 50 % do sódio presente nos sais comumente consumidos, podendo ser indicado principalmente aos hipertensos (FILIPINI *et al.*, 2014; OLIVEIRA *et al.*, 2016; VOGEL, 2011). Sua extração da água-mãe, dentre outras alternativas, pode ser por meio de evaporação pura ou evaporação alternada com resfriamento, que reduz a capacidade de dissolução de sais na água. Técnicas

envolvendo reações químicas seletivas também são usadas para a recuperação de potássio da água-mãe. O ácido tartárico ($C_4H_6O_6$) pode ser aplicado para a precipitação seletiva do bitartarato de potássio ($KC_4H_5O_6$) e posterior decomposição e obtenção de nitrato de potássio (KNO_3) da água-mãe. Bem como o uso de bitartarato de potássio como intermediário para a obtenção de compostos como, por exemplo, sulfato de potássio e amônio (H_4KNO_4S) e fosfato mono potássico (KH_2PO_4) a partir da água-mãe. O sulfato de potássio (K_2SO_4) também pode ser obtido a partir do sal misto cainita ($KClMgSO_4 \cdot 3H_2O$) extraído da água-mãe por cristalização fracionada (GHARA *et al.*, 2014; MAITI; GHARA; GHOSH, 2018; PAUL *et al.*, 2012; TRIVEDI *et al.*, 2017).

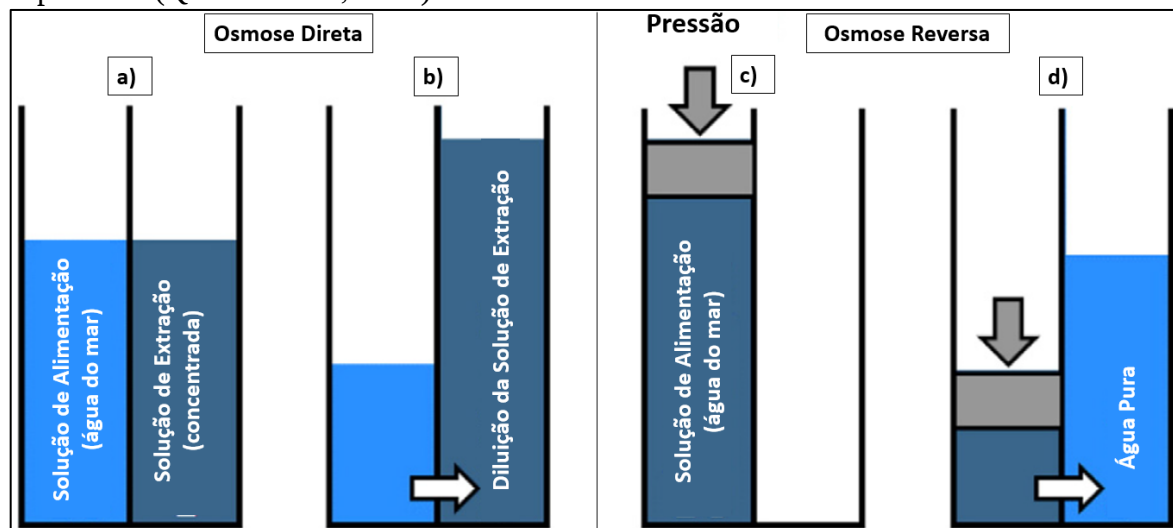
O lítio vem mostrando uma importância cada vez maior na construção de aeronaves, na indústria espacial, automotiva, energia nuclear, bem como em sistemas de armazenamento de energia, passando assim por uma crescente demanda. Países como Austrália, Canadá, Brasil e China extraem esse metal principalmente a partir de minerais sólidos, já o Chile, Argentina e EUA investem na sua recuperação a partir da água-mãe (principalmente em regiões áridas), sendo o carbonato de lítio (Li_2CO_3) o componente de maior interesse final. Com o aumento da demanda do Li^+ , a água-mãe vem sendo cada vez mais explorada neste sentido. Entre os métodos atuais de extração de lítio da água do mar, a adsorção por peneiras de dióxido de manganês (MnO_2) foi considerada a mais promissora para aplicação industrial (BISHIMBAYEVA *et al.*, 2018; LIU *et al.*, 2015).

Dentre as demais ações de aproveitamento da água-mãe, também é possível citar a recuperação de sais com alta ou baixa concentração de NaCl por meio da evaporação ou extração por descompressão (APRIANI; HADI; MASDUQI, 2018; ZHOU *et al.*, 2010; ZUÑIGA, 2013). Além disso a água-mãe, junto com a aplicação da técnica de osmose direta, vem sendo estudada como auxiliar em processos de extração de fosfato de águas residuais domésticas, bem como em processos de concentração de sacarose de cana-de-açúcar (HONMANE *et al.*, 2018; MONDAL *et al.*, 2015; XUE *et al.*, 2020).

2.6 PRINCIPAIS TÉCNICAS DE DESSALINIZAÇÃO

Apesar deste trabalho ter o foco na recuperação de sais a partir da água-mãe, a dessalinização é uma outra via que vale a pena ser citada como forma de reaproveitar esse efluente, uma vez que o plasma também pode ser aplicado como pré-tratamento do processo. Das principais técnicas de dessalinização é possível destacar o uso das membranas de troca seletiva, aplicadas nos principais sistemas de separação de solutos em líquidos como: troca catiônica; troca aniônica; osmose direta e reversa. Há também outras formas de dessalinização e arranjos com membranas que podem auxiliar na eficiência das separações (KIM, 2011).

Figura 8-Ilustração explicativa: a) na osmose direta a água do mar é separada, por membrana, de uma solução concentrada; b) a membrana, por pressão osmótica, permite apenas a passagem da água, diluindo a solução concentrada; c) na osmose reversa a água do mar é pressionada contra uma membrana; d) a membrana permite apenas a passagem de água pura. Fonte: adaptado de (QASIM *et al.*, 2015).

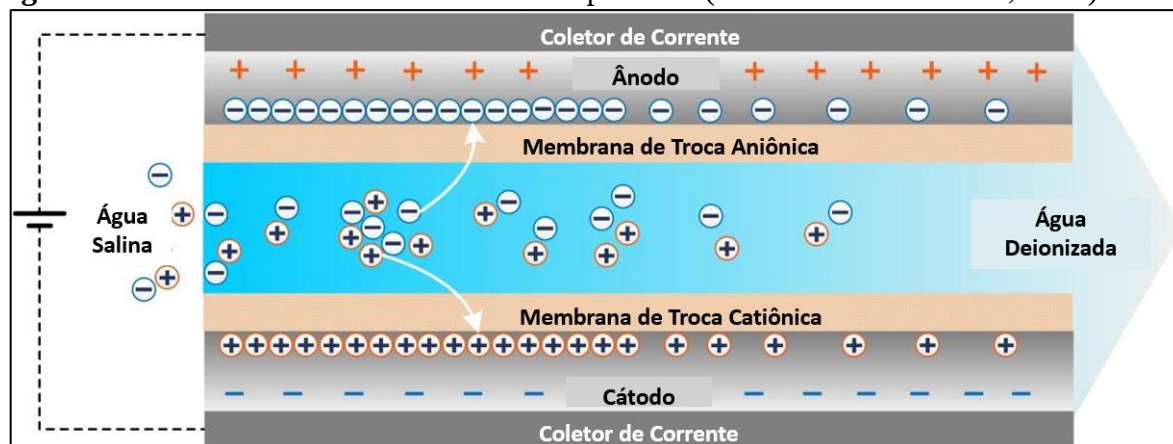


A osmose direta (Figura 8 a) e b)) funciona baseada na diferença de pressão osmótica nas faces de uma membrana especial, que fica entre uma água menos concentrada de sais e uma água mais concentrada de sais. Permitindo a passagem de solvente (água) através da membrana, e rejeitando o soluto (sais), da água menos concentrada para a mais concentrada. Dessa forma, a osmose direta permite naturalmente que a água do meio menos concentrado atravesse a membrana e dilua a água mais concentrada de sais. Já a osmose reversa força o movimento contrário da osmose direta, aplicando pressão (maior e contrária à pressão osmótica) sobre a solução mais concentrada, de forma que apenas a água atravessa a membrana e os sais permanecem retidos. Para isso, a osmose reversa necessita da membrana e de sistemas de bombeamento, enquanto que a osmose direta necessita apenas da membrana dividindo os fluidos de concentrações diferentes (QASIM *et al.*, 2015).

As membranas de troca aniônica inicialmente vêm impregnadas com cátions (por exemplo: NH_3^+ , NRH_2^+ , NR_2H^+ e NR_3^+) em seus poros. A sua função é rejeitar cátions (íons positivos como, por exemplo: K^{+1} , Ca^{+2} , Na^{+1} e Mg^{+2}) e permitir a passagem de ânions (íons negativos como, por exemplo: SO_4^{-2} , CO_3^{-2} , Cl^-) presentes no líquido que se deseja purificar. Já a membrana de troca catiônica vem inicialmente enriquecida com ânions (como SO_3^- , COO^- e PO_3^{2-}) e aqui ocorre o oposto do caso anterior, sendo a função desta membrana rejeitar ânions e permitir a passagem de cátions presentes no líquido. Com base nessa ideia, diferentes arranjos e sistemas de dessalinização e separações de solutos de solventes são concebidos. Como, por exemplo, a destilação por membrana a vácuo, que envolve a redução de pressão em um

sistema, provocando a evaporação e separação de soluto e solvente (AZIMI *et al.*, 2020; HASSANVAND *et al.*, 2017; SØRENSEN; LAM; SUDHOFF, 2014).

Figura 9-Processo da eletrodialise. Fonte: adaptado de (HASSANVAND *et al.*, 2017).



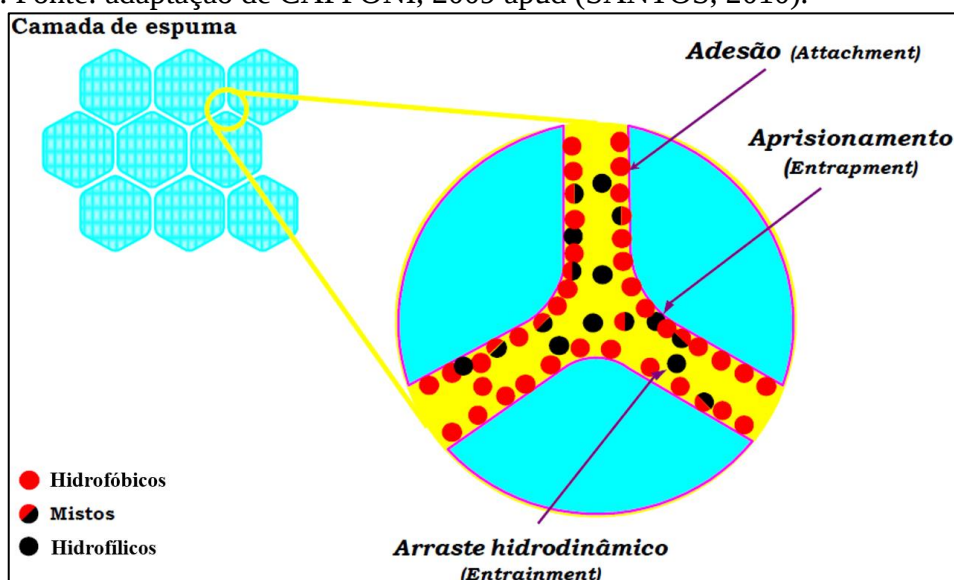
A eletrodialise (Figura 9) é uma técnica que também emprega camadas de membranas seletivas em meio a uma solução submetida à diferença de potencial gerando campo elétrico (polos negativo e positivo, cátodo e ânodo, respectivamente), provocando o movimento de íons negativos e positivos na solução. As membranas seletivas servem para permitir e garantir que apenas cátions passem por ela e se aproximem do cátodo, e apenas ânions se aproximem do ânodo. Atraindo assim os íons da solução para as extremidades do recipiente, permitindo uma água mais pura no centro (AZIMI *et al.*, 2020).

Algumas formas de aproveitamento de energias renováveis também são usadas para dessalinização, como a geotérmica que usa do calor proveniente do subsolo para separação da água dos sais. Bem como a energia solar, inclusive bastante usada na produção salina tradicional, que pode ser usada na destilação para a obtenção de água potável. Sem falar que estas fontes de energias podem ser recombinadas em sistemas complexos otimizados e mais eficientes (CHANDRASEKHARAM *et al.*, 2019; COLMENAR-SANTOS *et al.*, 2020; MOLLAHOSSEINI *et al.*, 2019).

A flotação é outra técnica bastante utilizada para separação de sais e minerais de soluções. Consiste no borbulhamento por injeção de ar na parte inferior de um recipiente abastecido com solução contendo diferentes compostos hidrofílicos (geralmente iônicos ou polares) e hidrofóbicos (geralmente apolares), que se deseja separar. Naturalmente as bolhas sobem por empuxo carregando consigo os compostos hidrofóbicos adsorvidos para a superfície, formando uma espuma, enquanto os hidrofílicos permanecem na solução. Com o auxílio de reações químicas e aditivos pode-se tornar partículas hidrofílicas em hidrofóbicas (hidrofobizadas) e hidrofóbicas em hidrofílicas (hidrofilizadas), e assim explorar outras formas de seletividade. As partículas hidrofóbicas/hidrofobizadas são transportadas por flotação

verdadeira, e as partículas hidrofílicas/hidrofilizadas podem ser transportadas por flotação por arraste hidrodinâmico ou aprisionamento mecânico (Figura 10). Esta técnica é bastante usada no setor de mineração e separação seletiva de sais (LIU *et al.*, 2019; NGUYEN; EVANS, 2004; SANTANA, 2011).

Figura 10-Representação de flotação verdadeira e por arraste hidrodinâmico ou aprisionamento mecânico. Fonte: adaptação de CAPPONI, 2009 apud (SANTOS, 2010).

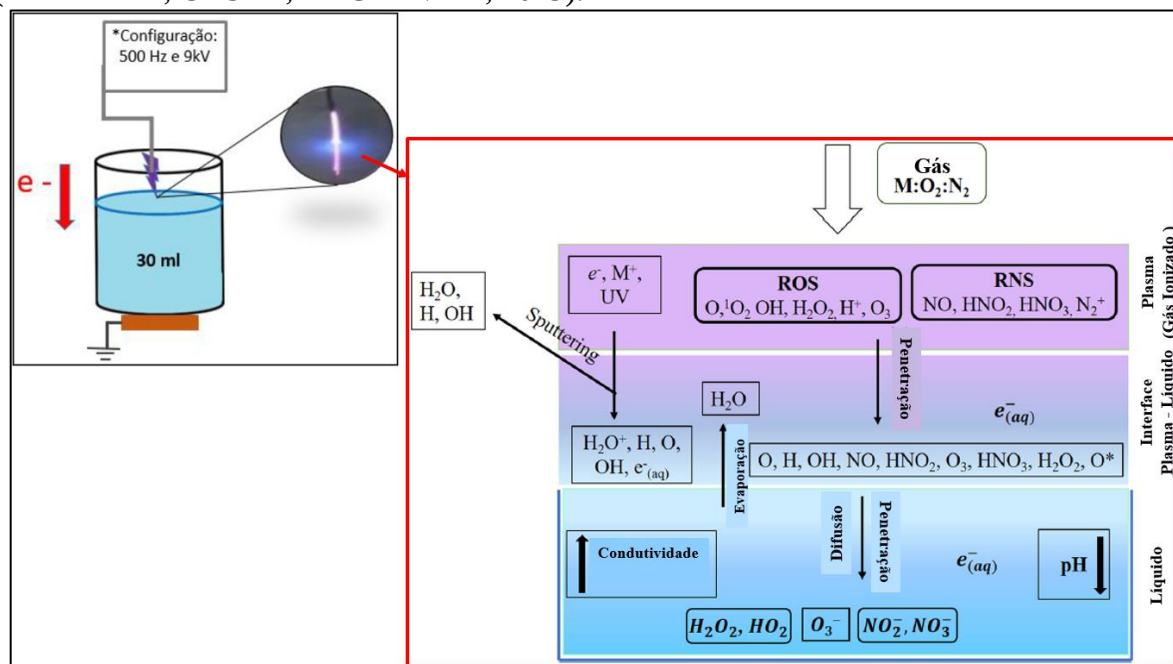


A biossorção também é uma técnica de separação de metais e outros resíduos das águas por meio de matéria orgânica viva ou morta. Pesquisas mostram resultados de separação de íons de cádmio, cobre e arsênico por meio de algas marinhas e extrato de carambola, bem como extração de corantes com uso de bagaço de cana (ANDRADE SIQUEIRA *et al.*, 2020; GOSIACO *et al.*, 2019; SULAYMON; MOHAMMED; AL-MUSAWI, 2013).

2.7 PLASMA EM LÍQUIDO

O plasma atmosférico ocorre por meio da ionização de um gás que é submetido a uma diferença de potencial, provocando uma descarga de elétrons. Esta descarga pode ser usada para diferentes fins, pois sua interação com o ar atmosférico e deste com o líquido, produz diferentes eventos que dão origem às mais diversas aplicações do plasma em líquidos (Figura 11). Um destes eventos é a formação de espécies reativas compostas da recombinações de oxigênio, nitrogênio e hidrogênio (que possuem efeito oxidante) além da produção de elétrons solvatados (com forte efeito redutor) e efeito sputtering, que consiste na retropulverização de íons ou gotículas do líquido da superfície, devido às colisões iônicas do plasma com o líquido (GOPALAKRISHNAN *et al.*, 2016; KANEKO *et al.*, 2017; PENG *et al.*, 2018; PERINBAN; ORSAT; RAGHAVAN, 2019; RUMBACH; CLARKE; GO, 2017; SIGMUND, 1981; ZHOU *et al.*, 2018).

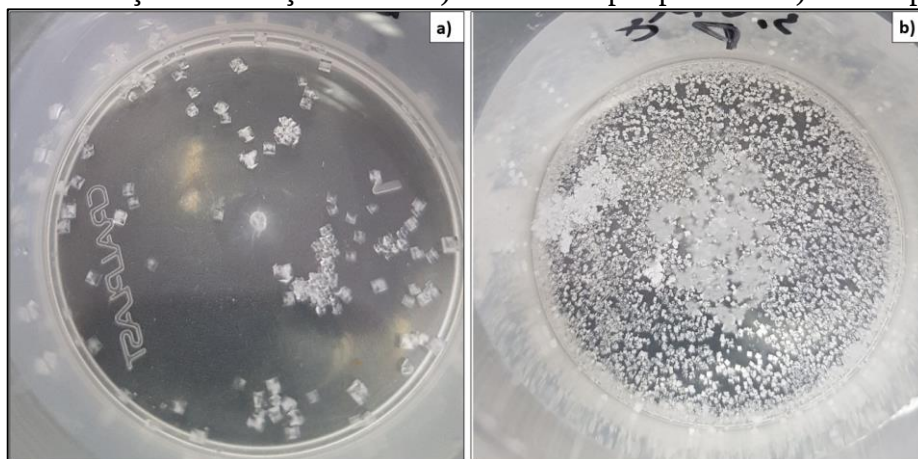
Figura 11-Fenômenos físico-químicos na interface plasma líquido. Fonte: adaptado de (PERINBAN; ORSAT; RAGHAVAN, 2019).



Desses efeitos, várias aplicações estão sendo atualmente utilizadas comercialmente ou ainda em nível de pesquisa como a de apoptose de células cancerígenas, em equipamentos para procedimentos cirúrgicos e conservação de alimentos (GAY-MIMBRERA *et al.*, 2016; GUO *et al.*, 2018; MATEU-SANZ *et al.*, 2020; PATANGE *et al.*, 2019; STALDER *et al.*, 2001; WOLOSZKO; STALDER; BROWN, 2002; YAN *et al.*, 2015).

A aplicação do plasma atmosférico como potencial auxiliar na extração de sais vem mostrando resultados importantes em alguns trabalhos que nosso grupo vem desenvolvendo (Laboratório de Plasma Aplicado na Agricultura, Saúde e Meio Ambiente – LabPlasma). Uma maior precipitação de sais diluídos em soluções é notada quando a solução salina é submetida a tratamento por descarga de plasma (BARAUNA *et al.*, 2017; FONTES *et al.*, 2019a, 2019b), como é possível observar na Figura 12.

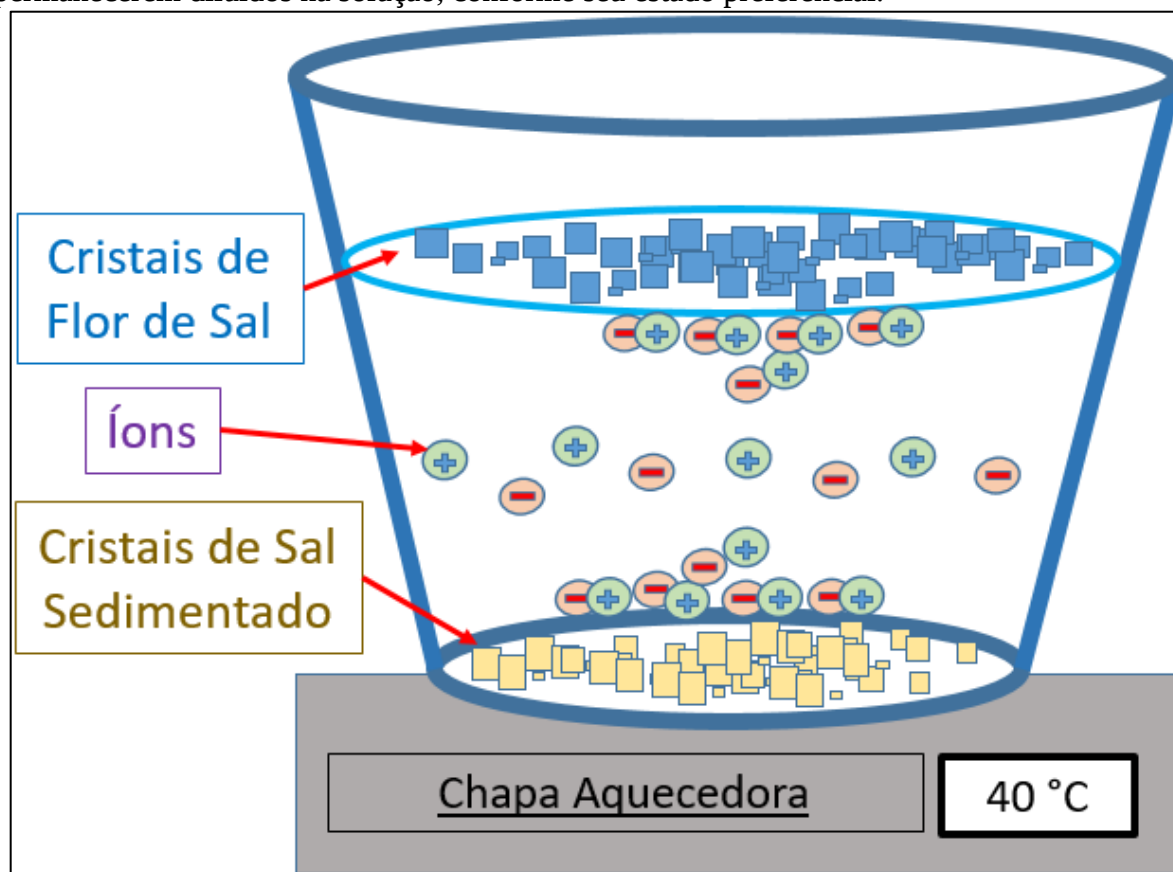
Figura 12-Cristalização em solução salina: a) não tratada por plasma e b) tratada por plasma.



3. METODOLOGIA

Este trabalho, basicamente, consistiu em evaporar a água-mãe, extrair os sais que surgiram tanto na superfície da água como sais sedimentados no fundo do recipiente, ao mesmo tempo que se coletou amostras da água para análise (Figura 13). Esse procedimento foi repetido para três condições diferentes, a saber: evaporação em umidade de 70 %; evaporação em umidade de 50 % e evaporação ativada por plasma em umidade de 50 %. Foram realizadas medições de parâmetros como densidade, pH, condutividade elétrica e pesos dos sais. Posteriormente foram feitas análises morfológicas da flor de sal, das composições químicas dos íons presentes nas amostras de sais extraídos e na água-mãe, além das microestruturas dos cristais de sais da flor de sal e sais sedimentados.

Figura 13—Íons presentes na água-mãe que podem formar flor de sal, sal sedimentado ou permanecerem diluídos na solução, conforme seu estado preferencial.



Os experimentos foram realizados em laboratório, sob condições controladas de temperatura e umidade. Água-mãe, obtida na salina Maranhão (Grossos-RN), foi aquecida sobre uma chapa aquecedora para estimular a evaporação. Para isso foi usado um recipiente de polipropileno (pp) contendo 300 ml de água-mãe, sobre a chapa aquecedora a 40 °C. Todas as observações, coletas de amostras e dados foram feitas em triplicata para cada condição imposta.

A Figura 14 dá detalhes do arranjo experimental utilizado para estudo da evaporação térmica da água-mãe (na condição de 50 % umidade). Na Figura 15 estão os detalhes do arranjo experimental para o estudo da evaporação ativada por plasma. Na condição de evaporação com umidade de 50 % (Ur 50 %) e na condição de evaporação ativada por plasma em atmosfera de umidade 50 % (Ur 50 %_P), os experimentos ocorreram em laboratório fechado, climatizado com condicionador de ar mantendo o ambiente em média a 25 °C. Na condição de evaporação com umidade de 70 % (Ur 70 %), o experimento ocorreu no mesmo laboratório fechado, climatizado com condicionador de ar mantendo o ambiente em média a 25 °C, adicionando ao aparato um umidificador de ar (próximo ao recipiente contendo água-mãe) para manter a umidade relativa do ar média em torno de 70 % (Figura 16).

Figura 14-Aparato para a condição de Ur 50 %.

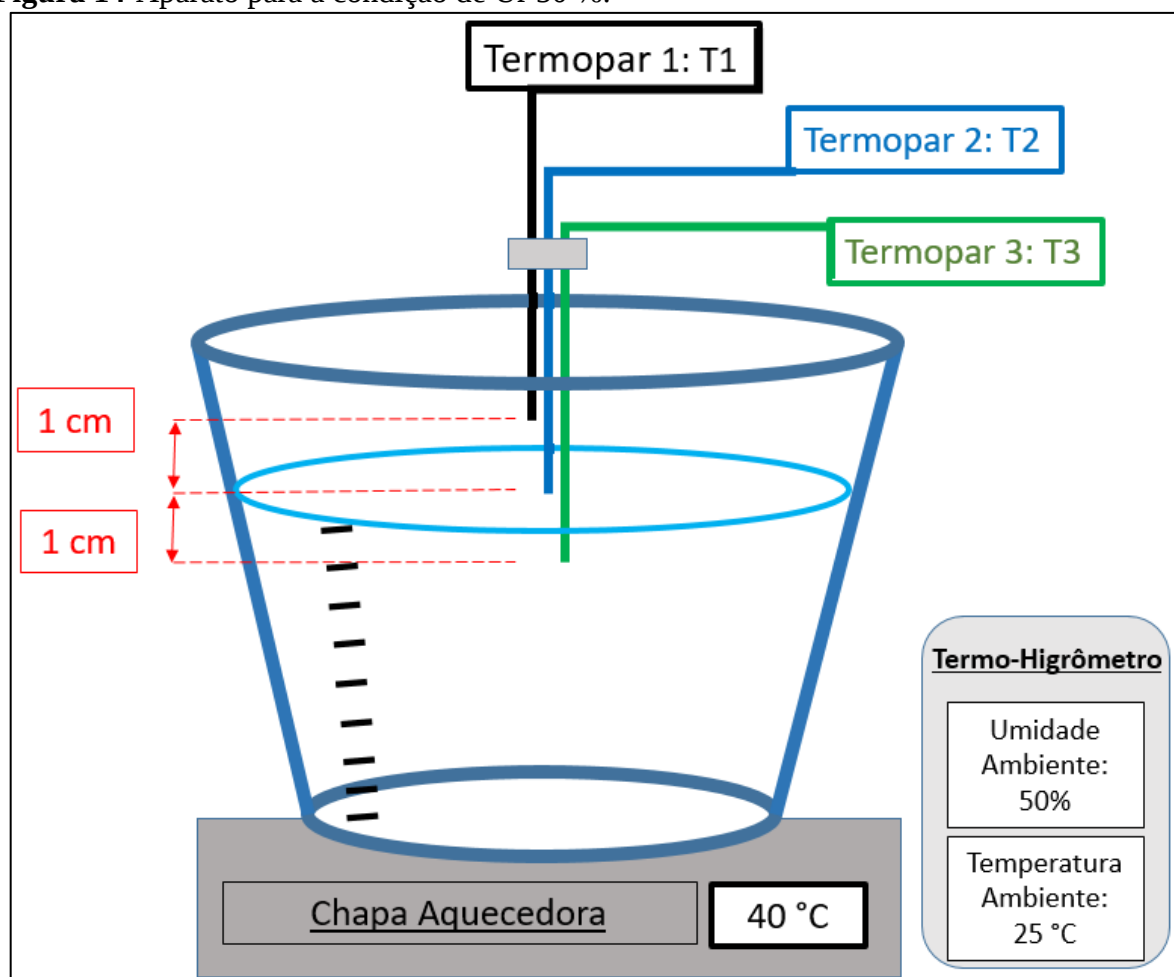
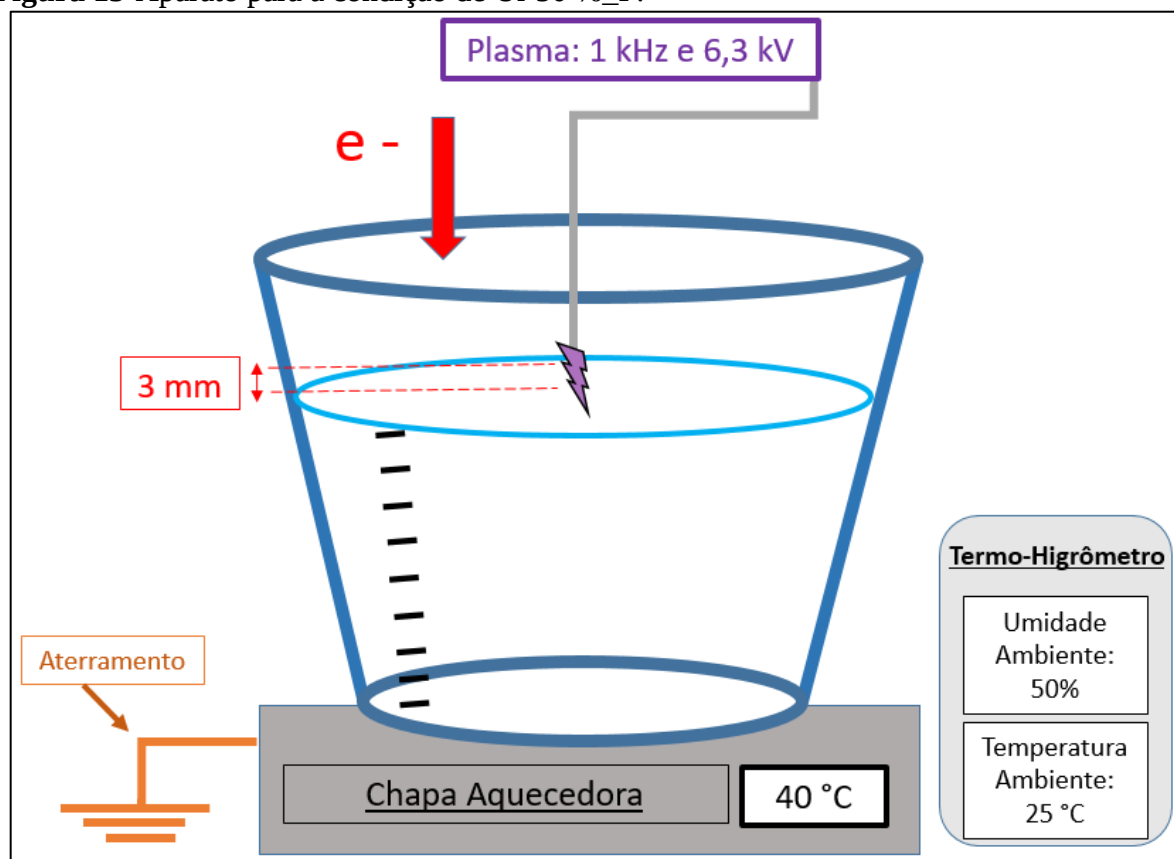


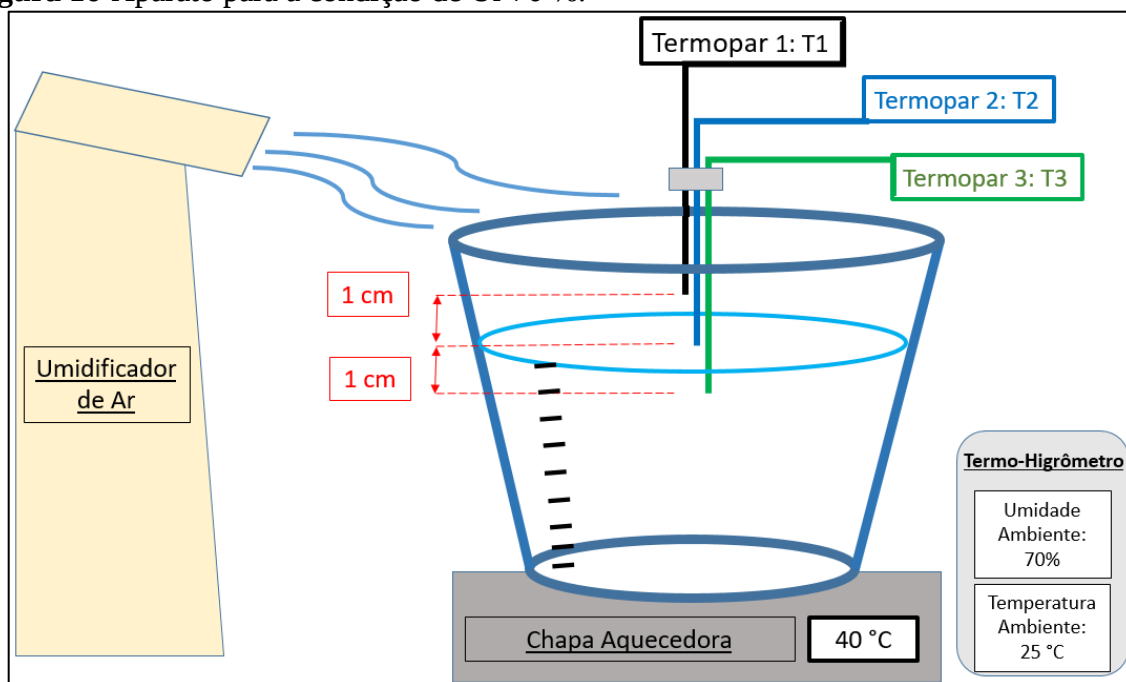
Figura 15-Aparato para a condição de Ur 50 %_P.



Nas três condições, os experimentos foram iniciados com água-mãe em densidade de $1,235 \text{ g/cm}^3$ e ocorreram até que a água-mãe atingisse densidades aproximadas a $1,261 \text{ g/cm}^3$, após evaporação.

Três termopares foram utilizados para medir periodicamente a temperatura em três pontos distintos em todas as condições do experimento. Os termopares foram fixados numa plataforma flutuante, posicionados no centro do recipiente, sendo um deles em contato com a superfície da água (T2) e os demais posicionados 1 cm acima (T1) e 1 cm abaixo da superfície da solução (T3). As temperaturas e umidades do ambiente próximo ao aparato também foram monitoradas com termo-higrômetro.

Figura 16-Aparato para a condição de Ur 70 %.

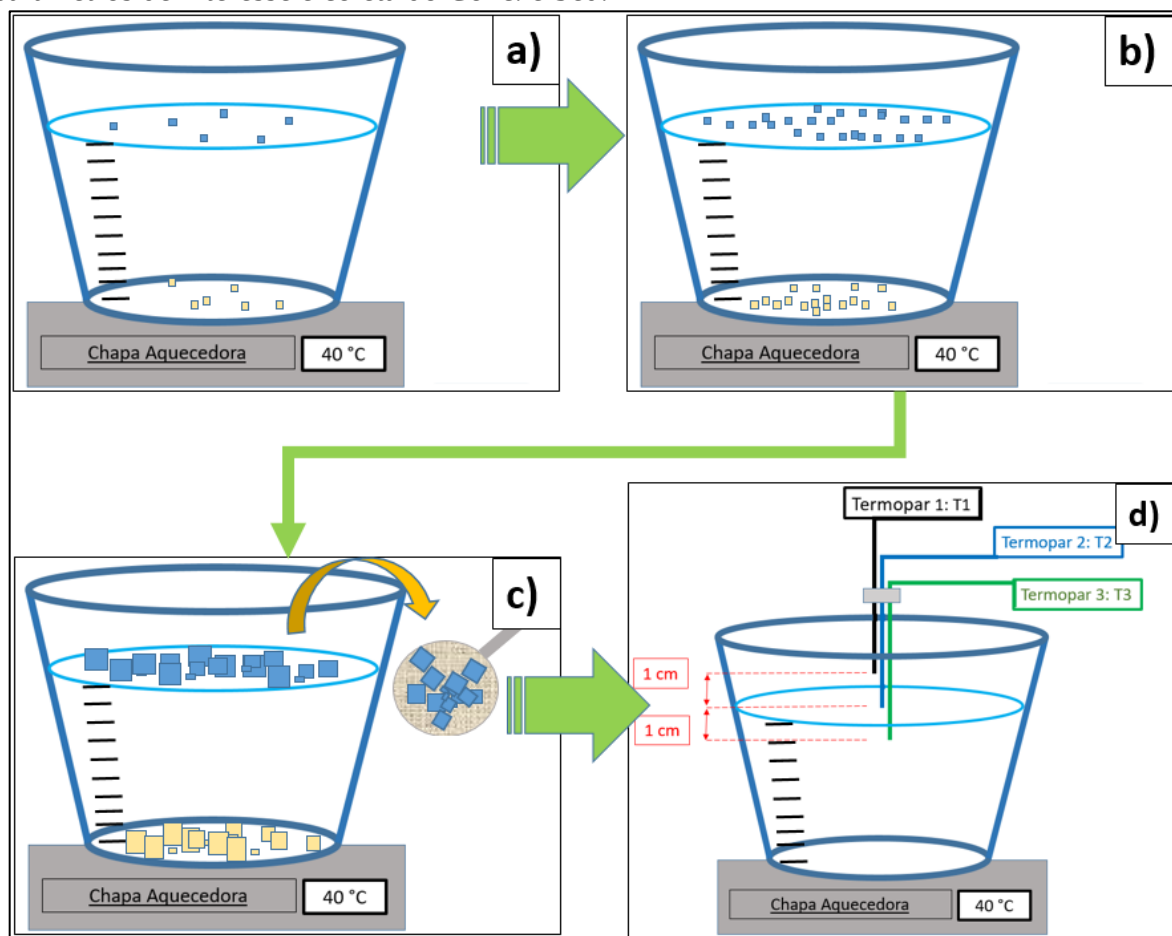


As seguintes medidas foram realizadas na água-mãe em diferentes intervalos de tempo: pH, por meio de um pHmetro de bancada Bel (modelo PHS3BW com eletrodo de vidro Kasvi, modelo K38-1465, acoplado); condutividade elétrica, com auxílio de condutivímetro (medidor portátil impermeável de CE/Resistividade/TDS/NaCl Hanna, modelo HI98192); e densidade, usando um picnômetro (de 25 ml). Para monitorar a taxa de evaporação, o recipiente foi previamente calibrado levando em conta uma relação “Volume (ml) x Nível da Água (cm)” e assim, com o a redução do nível, pôde-se estimar o volume evaporado com o tempo. Também foram acompanhadas as concentrações de nitrato (NO_3^-) e nitrito (NO_2^-) por meio de fita indicadora (quantofix sulfito 10-1000 mg/L).

Estes dados foram registrados simultaneamente às coletas da flor de sal (FS), as quais foram realizadas com auxílio de peneira. A cada 3 horas consecutivas 1 ml da solução (Conc.) era coletada com pipeta de pasteur e todo o sal sedimentado no fundo do recipiente (Sed.) separado do restante da solução por decantação.

O intervalo de tempo (coletas e análises a cada 3 horas) foi determinado com base em experimentos preliminares, onde se observou que a flor de sal durava, em média, 3 horas para ser completamente gerada na superfície (Figura 17). Uma vez que, decorrido esse tempo, seu peso seria maior que o empuxo, fazendo com que a mesma afunde e sedimente no fundo do recipiente, misturando-se com outros sais naturalmente precipitados no volume da solução. Então, para retirar o material de forma a manter sua composição química, a flor de sal foi coletada ainda na superfície, após 3 horas.

Figura 17-Ciclo de produção de flor de sal, monitoramento e coleta de amostras nas condições Ur 50 % e Ur 70 %: a) nucleação; b) aumento dos cristais; c) coleta da FS; d) medições dos parâmetros de interesse e coleta do Conc. e Sed.



Na condição de Ur 50 %_P, ocorridas no mesmo ambiente e condição de Ur 50 %, após passados os primeiros 20 minutos, tempo necessário para a nucleação dos primeiros cristais na superfície (Figura 18), a fonte de plasma atmosférico catódico foi acionada (nas configurações de 1 kHz e 6,3 kV) e desta forma foram feitas aplicações pontuais, com eletrodo de aço cirúrgico (diâmetro x comprimento: 1,2 x 40 mm) a 3 mm acima da superfície da água-mãe, durante 20 minutos (Figura 19). O plasma foi aplicado na solução ainda sob aquecimento mantido a 40 °C e então, 2 horas e 40 minutos depois da aplicação do plasma, a flor de sal foi coletada (completando as 3 horas de formação). Após as coletas de amostras e demais dados de interesse, reiniciou-se o processo: foram novamente aguardados 20 minutos para uma nova aplicação de descarga de plasma, e assim seguiu-se o ciclo durante todo o experimento.

Figura 18-Primeiros cristais de flor de sal nucleados na superfície: a) recipiente com os primeiros cristais nucleados; b) cristais fotografados por lupa zoom de 135 X.

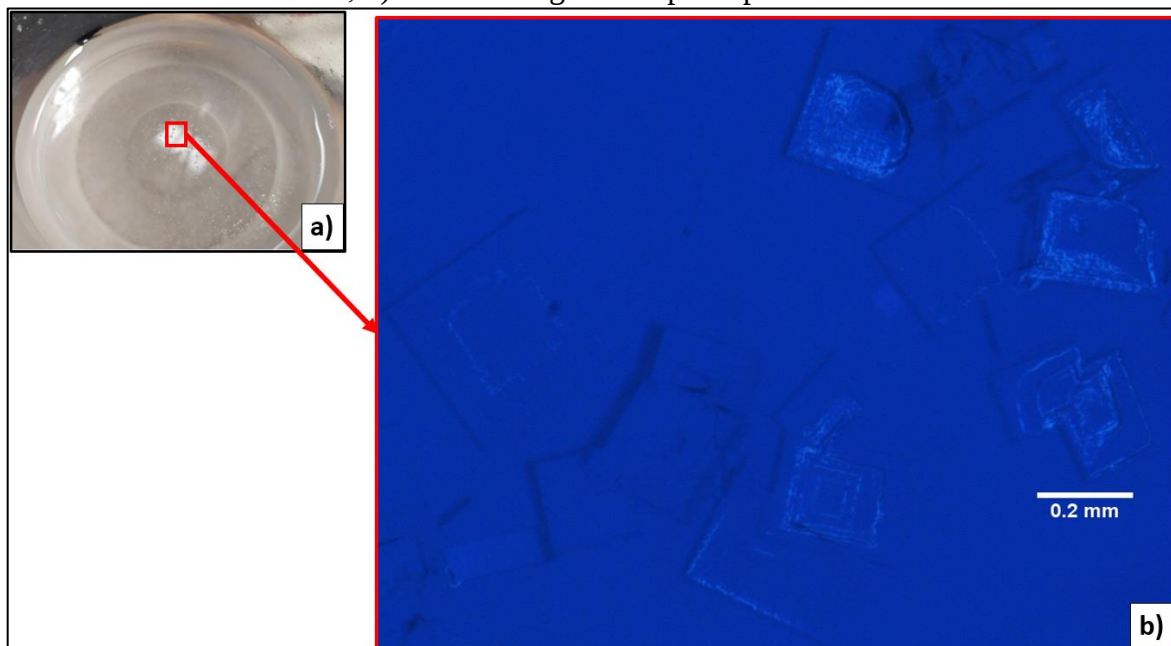
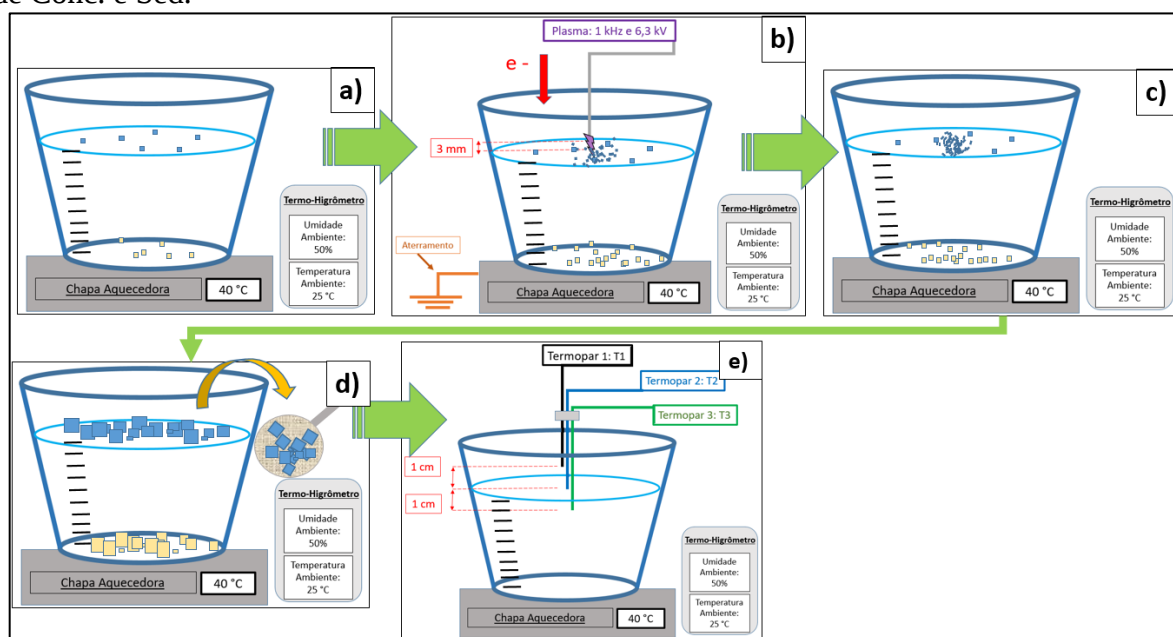


Figura 19-Ciclo de produção de flor de sal, com aplicação de plasma, coletas e monitoramento em Ur 50 %_P: a) nucleação b) aplicação do plasma e surgimento de ponto de concentração salina; c) aumento dos cristais; d) coleta da FS; e) medições dos parâmetros de interesse e coleta de Conc. e Sed.



A flor de sal que surgiu nas soluções tratadas a plasma apresentou um ponto de concentração salina (neste trabalho sendo referido como PCS), precisamente no local em que a descarga de plasma entrou em contato com a solução. Em seguida ocorreu o surgimento de uma coluna salina (neste trabalho sendo referido como CS) ligando o PCS ao eletrodo. Então este PCS foi separado do restante da flor de sal e foi submetido à secagem, para análise de suas características morfológicas, químicas e microestruturais.

Ao término do experimento, as amostras coletadas nas três condições (de FS, Conc. e Sed.) foram postas em estufa a 60 °C para secagem até o peso permanecer constante. Da alíquota da solução (1 ml), depois de seca, permaneceram apenas os sais. Após secadas, suas massas foram registradas para efeitos de comparação. Em seguida, foram extraídas de cada amostra desses sais (FS, Conc. e Sed. das três condições), 20 mg para serem diluídas em 50 ml de água deionizada, resultando numa concentração de 400 mg/L, solução esta que foi submetida às análises químicas (a parte da FS da condição Ur 50 %_P usada para fazer a solução foi o PCS). Também foram analisadas as morfologias por lupa estereoscópica (Nikon MSZ 18 acoplada à câmera Nikon DS-F12 e sistema digital de aquisição de imagens junto ao software NIS elements Br) e microscopia eletrônica de varredura (MEV - Tescan Vega 3 com filamento de tungstênio operando a 20kV) dos sais de FS de Ur 50 % e Ur 50 %_P e difração de raios – x (DRX – difratômetro Shimadzu, modelo XRD-6000, operando a 40 kV e 30 mA, com tubo de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5409 \text{ \AA}$), ângulos de varredura de 20-80 °, com uma etapa angular de 0,02 ° e intensidades registradas por 0,6 s em cada etapa) para caracterização microestrutural da FS e Sed. das condições Ur 50 %, Ur 50 %_P e Ur 70 %. Os diagramas do DRX foram interpretados com software X'pert Highscore Plus v.3.0.5, da PANalytical, baseado nos bancos de dados do ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) e COD (Crystallography Open Database).

As análises químicas para determinação dos íons foram feitas da seguinte forma: Sódio (Na^{+1}) e Potássio (K^{+1}) em espectrômetro de emissão atômica por chama (modelo) (equipamento foi calibrado com soluções padrões de 2, 4, 6, 8, 10 e 20 mg/L de Na^{+1} e 2, 4, 6, 8, 10 e 20 mg/L de K^{+1}); Cálcio (Ca^{+2}) e Magnésio (Mg^{+2}) em espectrômetro de absorção atômica por chama (Digimed, modelo DM-62, calibrado com soluções de 10, 20 e 30 mg/L de Ca e 2, 4 e 6 mg/L de Mg); Cloro (Cl^{-1}) pelo método de Mohr (Solução Titulante a 0,01 mol/L de AgNO_3 e Indicador a 5% de K_2CrO_4) e Sulfato (SO_4^{-2}) foi determinado por diferença.

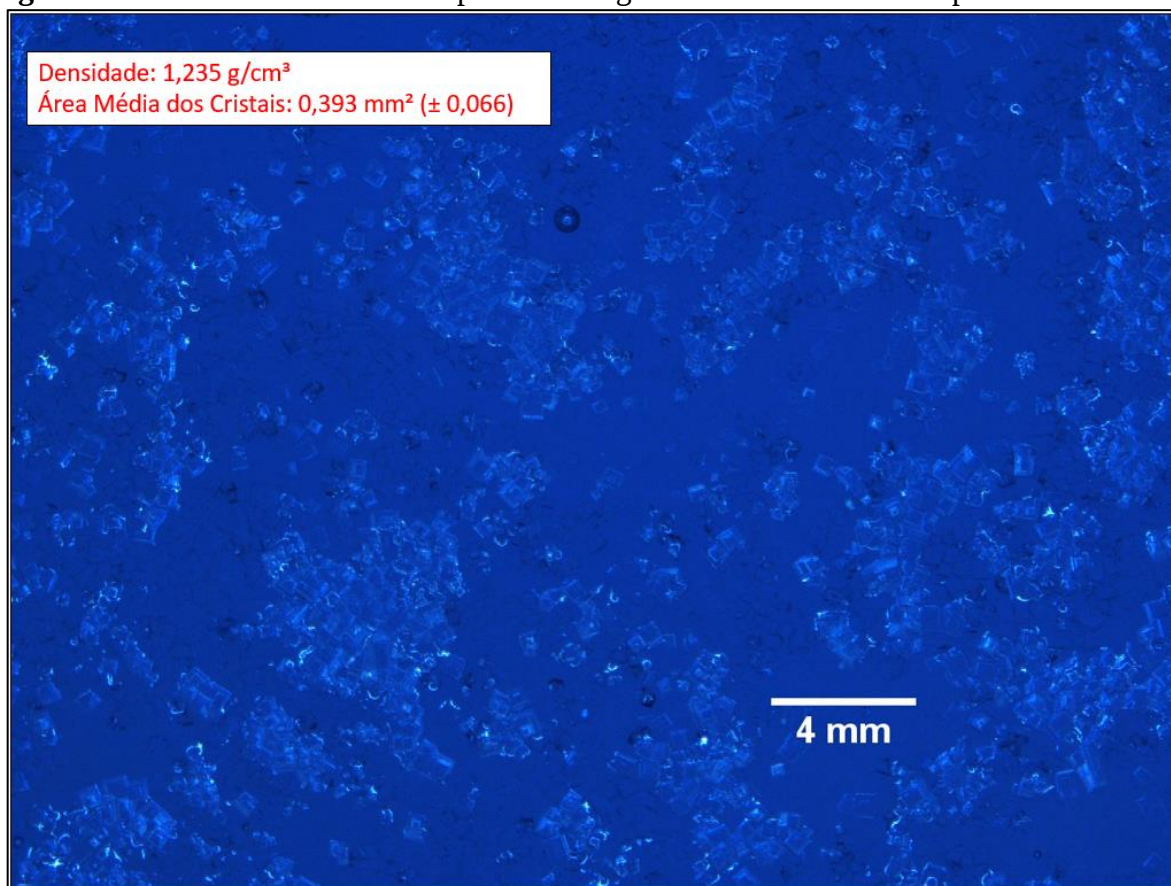
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 MORFOLOGIA DOS CRISTAIS DE FLOR DE SAL ATIVADOS POR PLASMA

Durante a evaporação, no ponto onde o eletrodo (cátodo) ficou posicionado 3 mm acima da superfície da água-mãe, foram observados a formação do PCS e posterior surgimento da CS durante a produção da FS. Cada PCS que surgiu mostrou formas e aspectos diferentes, mas as principais características constantemente percebidas foram: a coloração de um branco intenso e concentrado; e os cristais gerados eram bem menores e mais aglomerados. Já na flor de sal gerada sem influência do plasma os cristais mostraram-se com aspecto visual homogêneo em relação as suas dimensões e distribuição, além de serem transparentes e maiores (comparados à cristalização por plasma). Alguns casos de PCS e observações relevantes a seguir serão comentados.

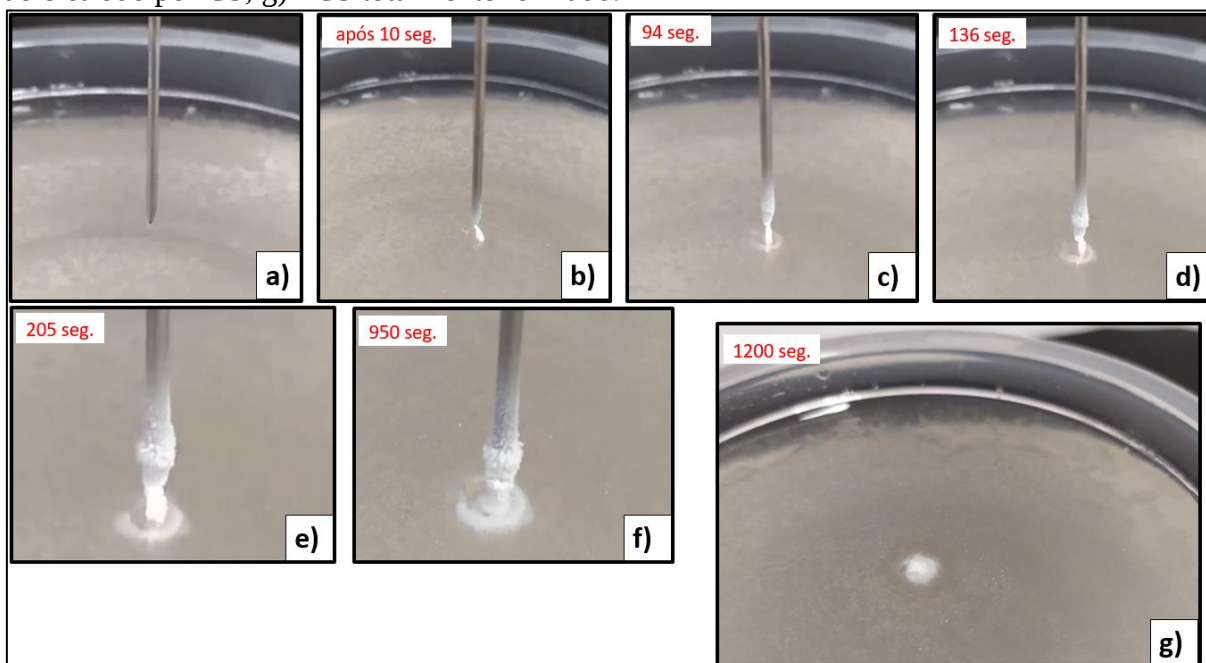
Na Figura 20 temos cristais de flor de sal sendo gerados sem a influência do plasma. Percebe-se, pela sua morfologia, cristais de dimensões e distribuição homogênea, sendo a transparência uma qualidade característica deles. Estes cristais nucleiam naturalmente, e preferencialmente, por cristalização primária devido à própria condição de saturação da solução e limite de solubilidade dos sais, em meio a um ajuste cadenciado do sistema.

Figura 20-Flor de sal formada na superfície da água-mãe sem estímulo do plasma.



Na Figura 21 temos as fases da formação do PCS. Ao iniciar a aplicação do plasma observa-se o acúmulo de sais no eletrodo (aos 10 segundos). É possível que estes sais sejam formados devido a ação do cone de Taylor (HUANG *et al.*, 2014), que surge por interação com forte campo elétrico e aquecimento localizado, produzindo vapores e gotículas de água-mãe ao redor da descarga, resultando numa ponte salina vertical. A combinação da evaporação local e de alinhamento dos dipolos das camadas de solvatação dos íons, resulta numa alta taxa de nucleação de cristais (LESAIN, 2016). Dessa forma ocorre um acúmulo de sais precisamente no ponto de aplicação (PCS) na FS, superfície da água-mãe (aos 94 segundos). Dando continuidade a este processo, tendo sais depositados no eletrodo e o PCS já formado, ocorre o surgimento da CS que liga o PCS ao cátodo (aos 950 segundos) (MANAHAN, 2013; SHIRAI *et al.*, 2014).

Figura 21-Fotos de momentos característicos na formação do PCS: a) cátodo a 3 mm acima da água-mãe; b) início da descarga de plasma e acúmulo de sais no eletrodo; c) início da formação do PCS; d) aumento de área do PCS; e) formação de CS ligando eletrodo ao PCS; f) PCS unido ao eletrodo por CS; g) PCS totalmente formado.



O PCS formado pode ser observado com mais detalhes na Figura 22, após a aplicação do plasma durante 1200 segundos, em água-mãe a $1,235 \text{ g/cm}^3$, gerou uma área (PCS) de $192,3 \text{ mm}^2$ de cristalização estimulada. Observa-se no PCS cristais de morfologia diferenciadas, sem um arranjo estrutural organizado de cristais bem definidos, que é normalmente visto na flor de sal gerada sem a atuação do plasma.

Como mencionado anteriormente, os PCS's gerados não apresentam uma estrutura e formato padrão. Outra configuração pode ser observada consistindo de cristais em torno de bolhas de gás (Figura 23). A presença dos gases atmosféricos e gases formados na interface

plasma-líquido, em meio às turbulências e agitações no ponto de aplicação, produzem bolhas que podem funcionar como sítios de nucleação de cristais. Nas superfícies destas bolhas ocorre a nucleação de cristais de sal, possivelmente provocados por alinhamento de dipolos solvatados que auxiliam na precipitação dos cristais de sais (Figura 24) (HUANG *et al.*, 2019; LI *et al.*, 2019a; LIU *et al.*, 2019; MANCINELLI *et al.*, 2007; SANTANA, 2011; SCHUBERT, 1999).

Figura 22-PCS na superfície da solução ainda na água-mãe por ação do plasma: a) captura de imagem por câmera comum; b) captura de imagem por lupa zoom de 10 X.

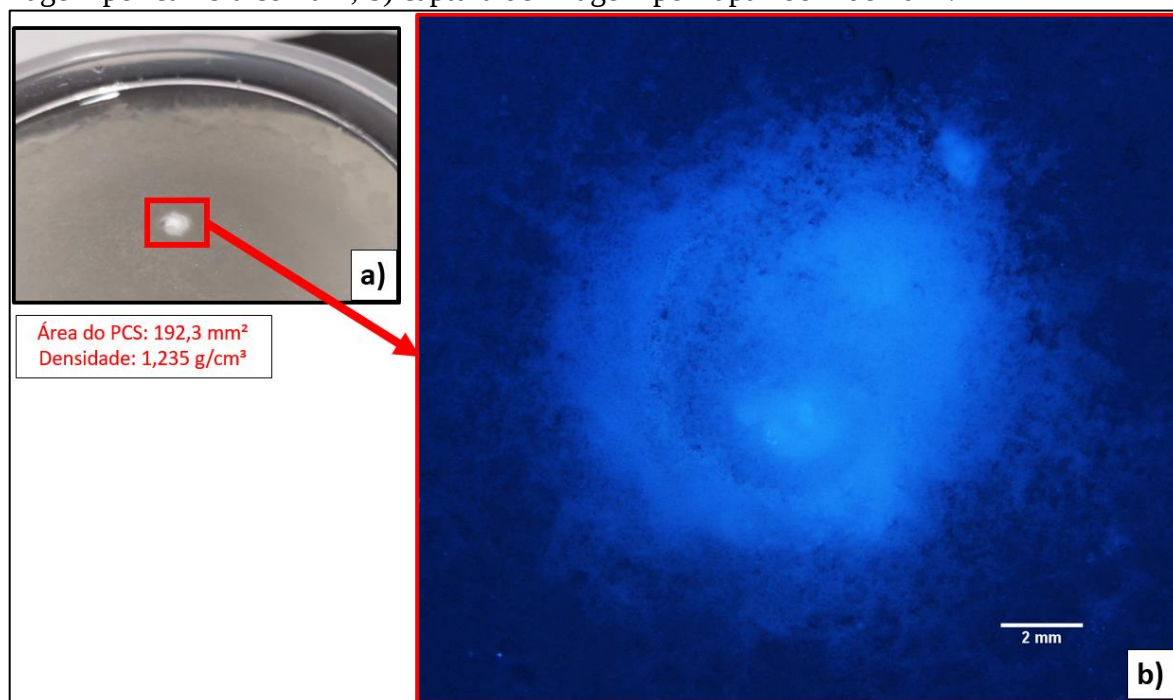


Figura 23-Cristais de sal nucleiam na superfície de bolhas de gás no PCS na superfície da água-mãe 1,238 g/cm³: a) PCS fotografado por lupa zoom de 10 X; b) cristalização nas superfícies de bolhas fotografado por lupa zoom de 135 X.

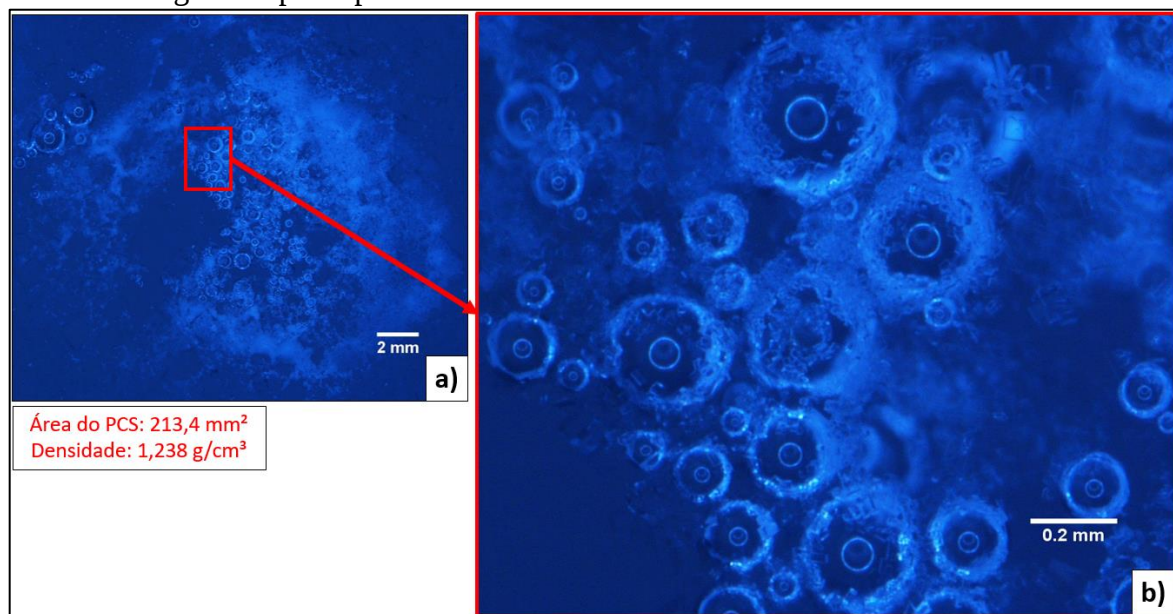
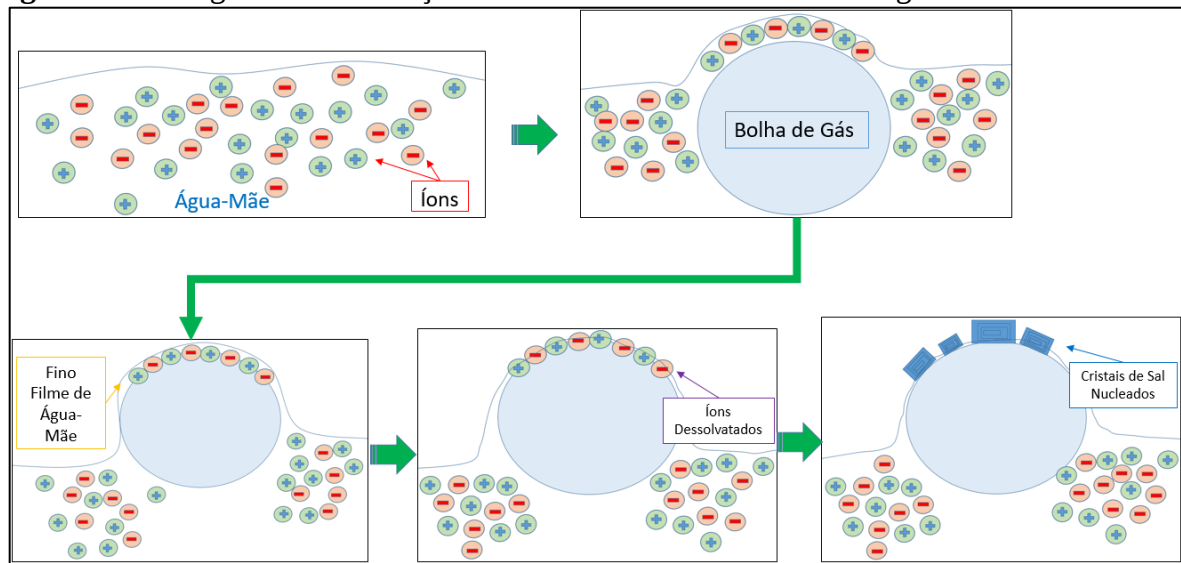
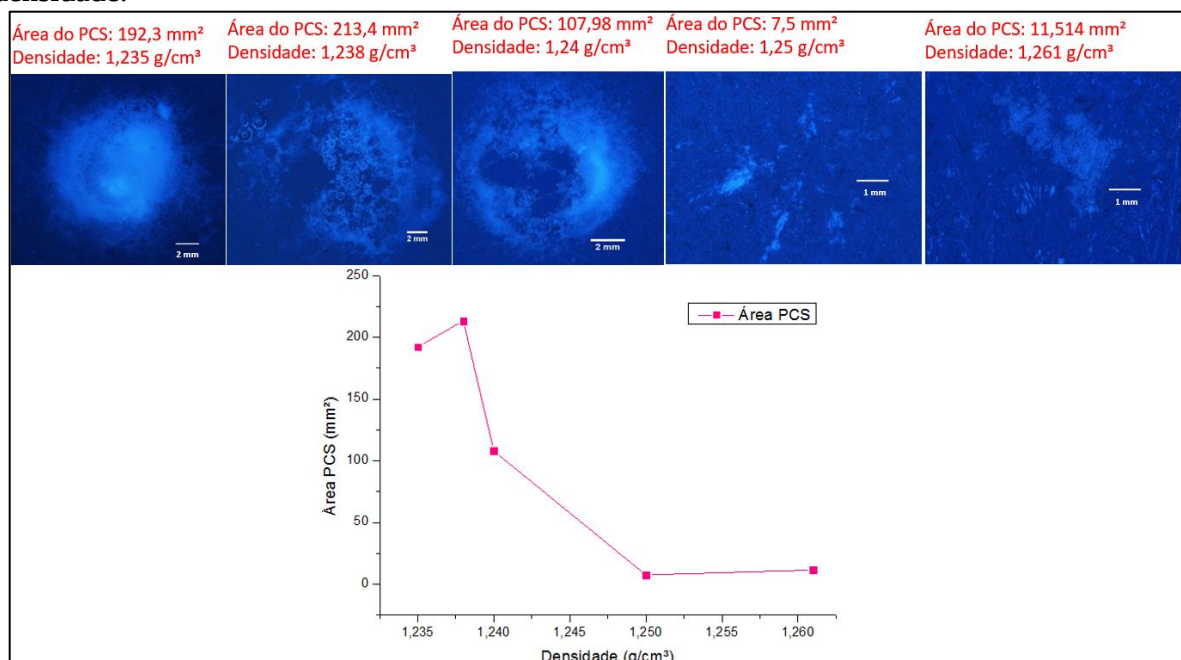


Figura 24-Fluxograma de nucleação de cristais em volta de bolhas de gás.



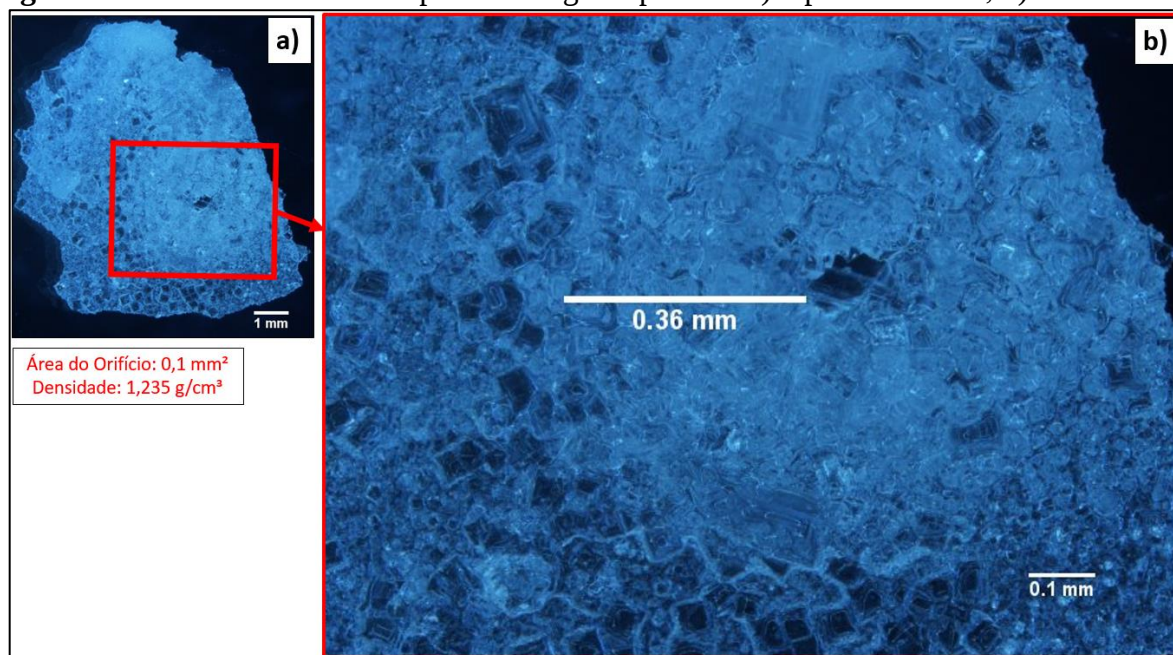
Na Figura 25, por meio de algumas imagens de PCS em momentos mais representativos, é possível observar também que conforme aumenta a densidade da água-mãe, ocorre uma diminuição da área do PCS formado na FS. Acredita-se que isto se deva à decrescente quantidade de sódio disponível na água-mãe que é consumida para a produção da FS. A FS gerada também é cada vez mais frágil e tem massa cada vez menor com o aumento de densidade, como será visto em resultados expostos mais adiante, onde se discute a massa de sais extraídos da solução. Sendo assim o PCS fica cada vez mais difícil de ser formado com o aumento da densidade.

Figura 25-Redução de área gerada sob efeito do plasma na formação do PCS com aumento da densidade.



Após a extração e análise de imagens da flor de sal já seca foi possível observar mais detalhes da estrutura formada. Observou-se a ocorrência de uma cristalização estimulada, onde pequenos cristais se sobrepõem, formando um PCS com relevo diferenciado, indicando um crescimento de cristais em direção ao ponto focal da descarga (Figura 26), no caso desta amostra foi gerada uma borda de 0,36 mm de espessura de cristalização estimulada pelo plasma. Observa-se, também, um orifício (de área 0,1 mm²) no agregado cristalino do PCS, local exato por onde a descarga do plasma passou e atingiu a superfície da água-mãe.

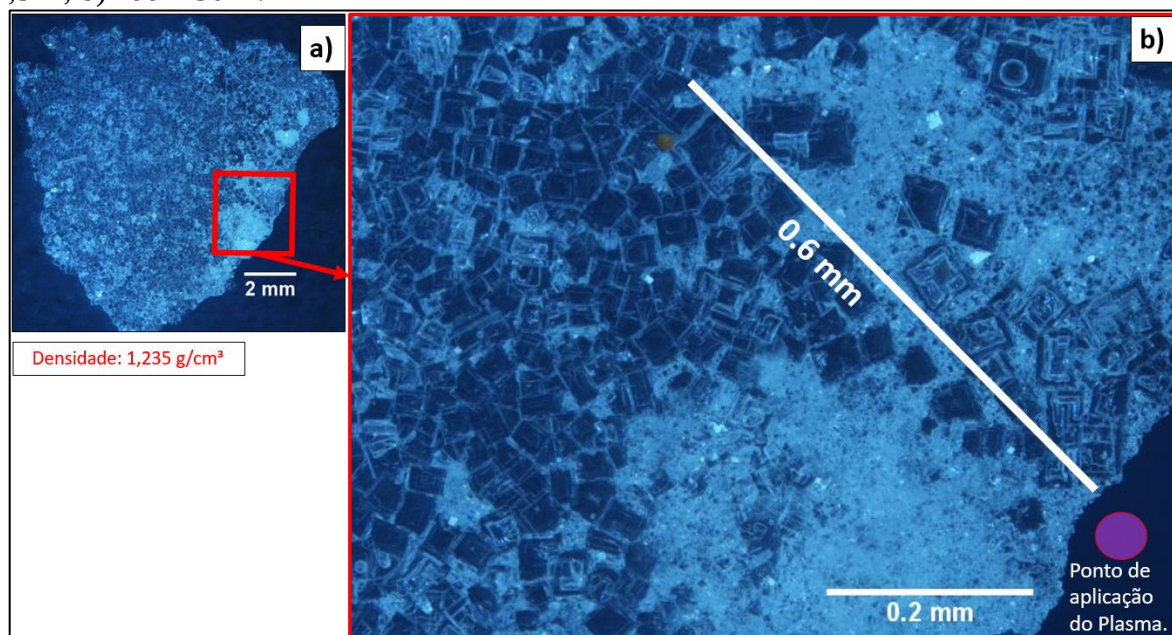
Figura 26-Furo no PCS causado pela descarga de plasma: a) lupa zoom 10 X; b) zoom 20 X.



Na amostra da Figura 27 é possível observar que no ponto de aplicação da descarga há uma alta densidade de cristais num raio de até 0,6 mm, onde eles se apresentam com formas menos ordenadas e menos definidas que na cristalização sem influência do plasma. Percebe-se que quanto maior a distância do ponto de aplicação, menor é a influência da ação da descarga, e os cristais tendem a nuclear naturalmente com maiores dimensões, transparência e homogeneidade.

Sem a atuação do plasma a flor de sal se desenvolve da seguinte forma: passam por uma fase inicial de nucleação na superfície da água-mãe, e depois estes cristais nucleados aumentam suas dimensões, em seguida aumentam suas bordas e se unem formando uma placa cobrindo toda a superfície livre da solução, gerando assim cristais bem definidos com formatos predominantemente quadrados ou retangulares, sendo este um processo lento, progredindo conforme o equilíbrio do sistema. No entanto, com a influência do plasma estes cristais nucleiam mais rapidamente, têm dimensões menores, agregados e amontoados, com morfologia diferente, sendo estes resultados de uma cristalização ativada fora do equilíbrio do sistema.

Figura 27-Cristalização estimulada na flor de sal provocado pela ação do plasma: a) lupa zoom 7,5 X; b) zoom 30 X.



Uma tentativa de explicação para esse fenômeno de cristalização induzido pelo plasma é ilustrada na Figura 28. Estas imagens foram geradas expondo uma gota de salmoura à descarga de plasma catódico. O que se percebeu foi que, seguindo a sequência da Figura 28: a) a gota foi atraída pelo eletrodo de onde sai a descarga, e a principal explicação para tal fato é que o eletrodo catódico (-) atraiu os cátions (+) presentes na solução; b) houve a deformação da gota em direção ao eletrodo; c) estes cátions foram atraídos de tal forma que foram dessolvatados da água, os cátions precisam de ânions (-) para se estabilizarem, estimulando uma cristalização de sais na superfície da gota (MANAHAN, 2013; SHIRAI *et al.*, 2014), além disso o choque da descarga com a superfície da água gera turbulências localizadas provocando bolhas de gás formadas na salmoura.

Na Figura 29 observa-se uma fatia da placa circular de flor de sal que é formada na superfície da água-mãe, tendo como centro o ponto atingido pela descarga de plasma. É notável que os cristais apresentam uma densidade de sítios de nucleação maior nas proximidades do ponto de aplicação da descarga.

Figura 28-Demonstração do efeito do plasma na gota de salmoura: a) momentos antes do início da descarga; b) descarga provoca atração da gota; c) turbulência e cristalização estimulada.

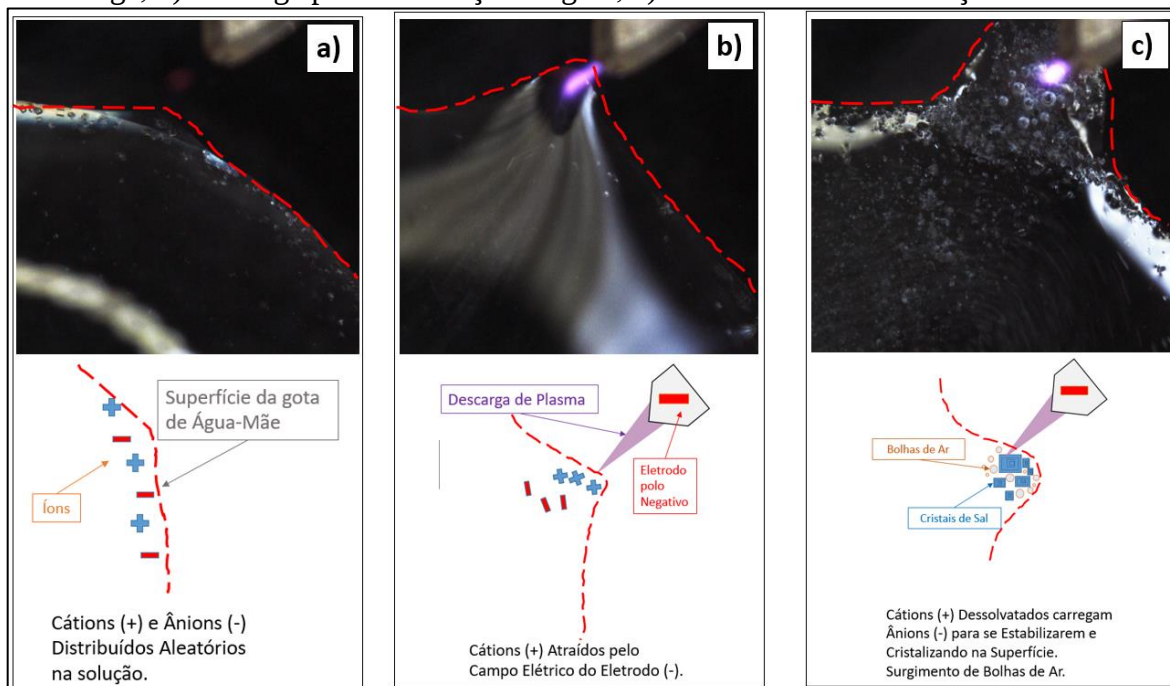
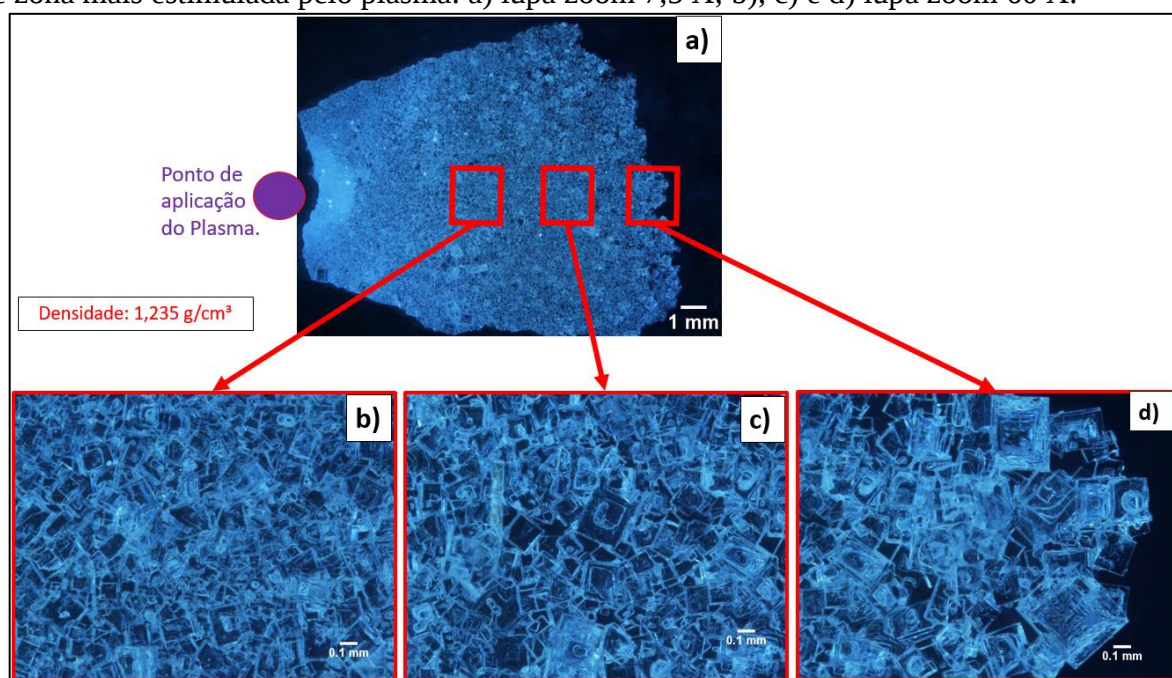


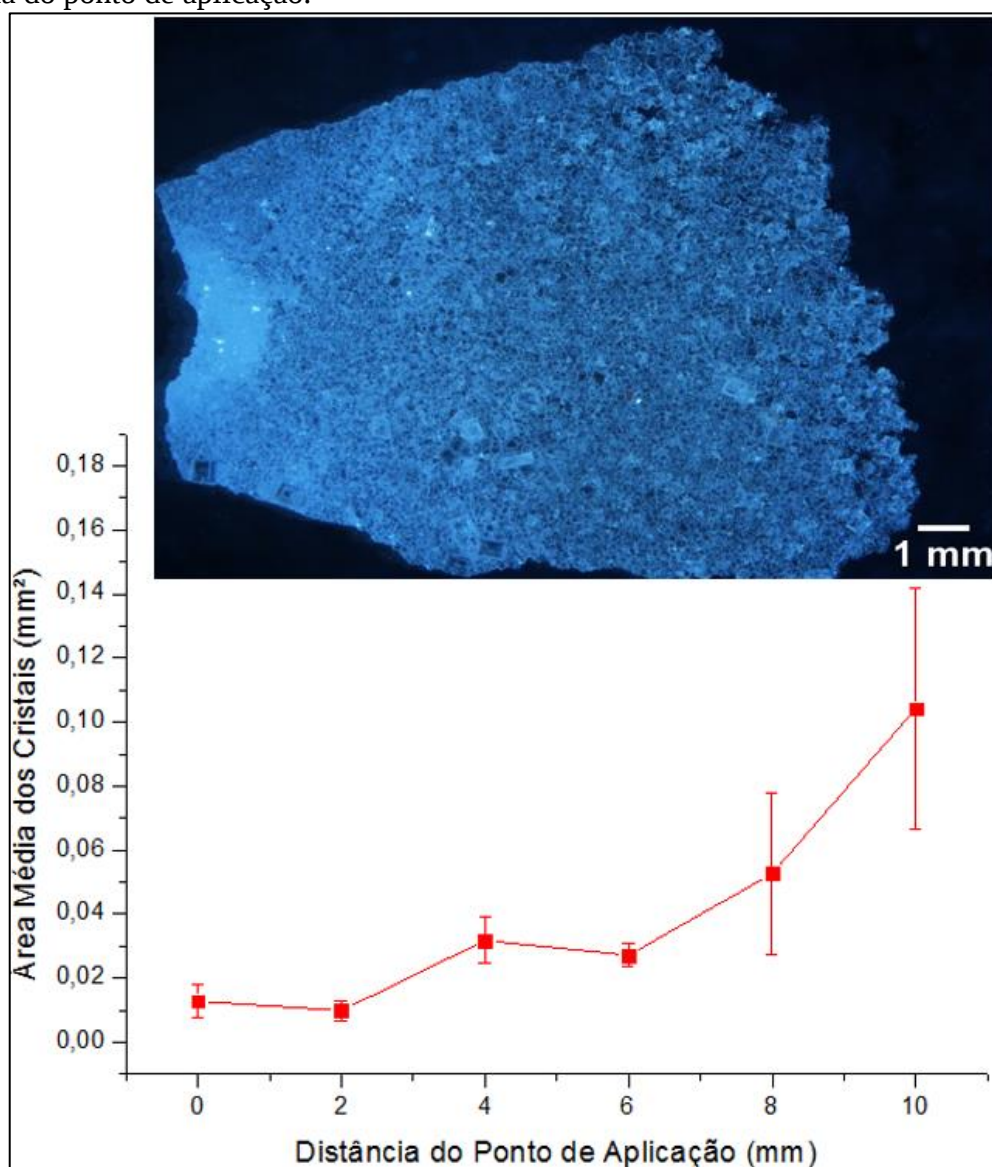
Figura 29-Gradiente de tamanho dos cristais na FS conforme distância do ponto de aplicação e zona mais estimulada pelo plasma: a) lupa zoom 7,5 X; b), c) e d) lupa zoom 60 X.



Este gradiente de tamanho dos cristais é mais perceptível no círculo central com raio de 10 mm a partir do ponto de aplicação. Nas análises de imagens observou-se que os tamanhos médios dos cristais mudam, conforme expresso no gráfico da Figura 30 gerado com médias de 5 cristais a cada 2 mm. Percebeu-se redução média de até 87,72 % no tamanho dos cristais gerados sob maior influência do plasma, comparados ao tamanho médio dos cristais a 10 mm de distância da descarga.

Comparando o tamanho destes cristais de FS ativados por plasma com os cristais de FS que surgem em processo natural (conforme visto na Figura 20) a redução é ainda maior, chegando a 96,74 %. Dessa forma o plasma mostrar-se como eficiente ativador da cristalização, sendo esses cristais muito menores que os produzidos em processo natural.

Figura 30-Área média dos cristais da flor de sal sob influência do plasma em função da distância do ponto de aplicação.



A Figura 31 mostra o MEV da FS na condição Ur 50 % e na Figura 32 na condição de Ur 50 %_P. Percebe-se que, apesar da água-mãe ter mesma densidade (1,236 g/cm³), foram geradas FS de morfologias diferentes, onde os cristais na condição Ur 50 % apresentaram tamanhos bem maiores e mais bem definidos que na condição Ur 50 %_P, como foi destacado. Também é possível perceber em destaque o orifício por onde passou a descarga de plasma (na Figura 29), gerando um gradiente de tamanho de cristais a partir dele até as extremidades da FS.

Figura 31-MEV da flor de sal na condição de Ur 50 % na densidade de 1,236 g/cm³, produzida na água-mãe na densidade de 1,236 g/cm³. Em detalhes, cristais de sal bem definidos.

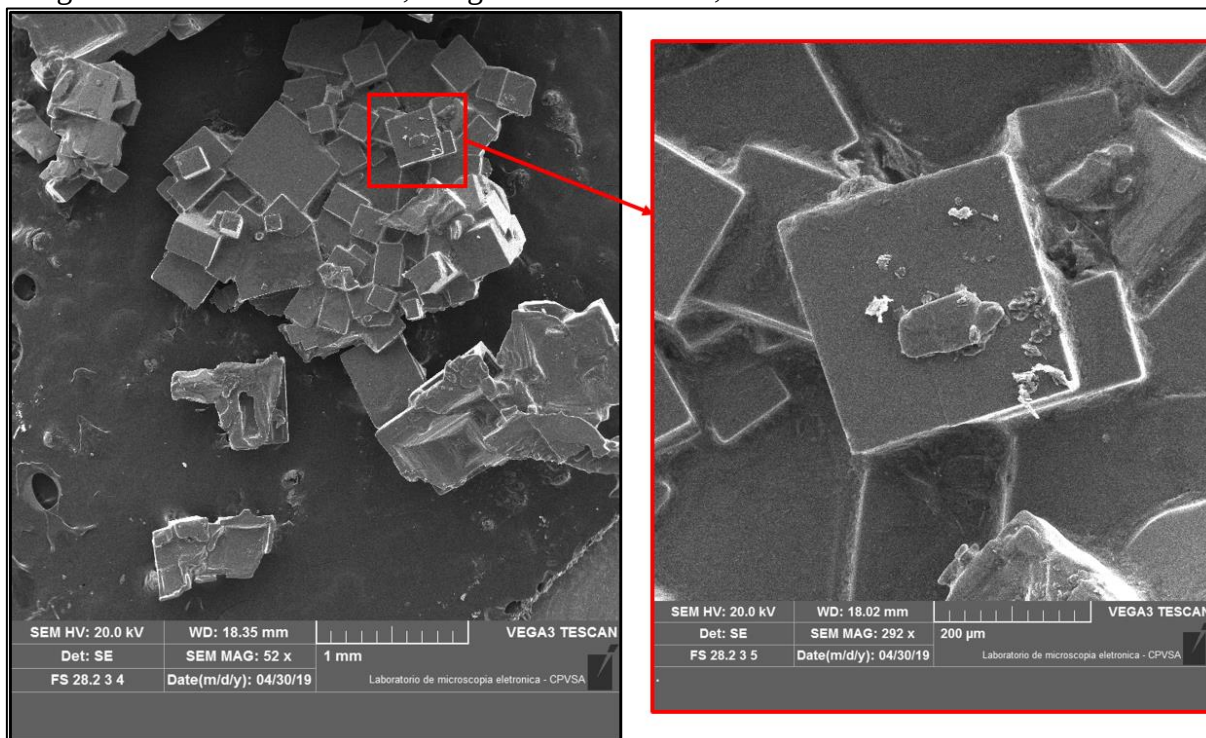
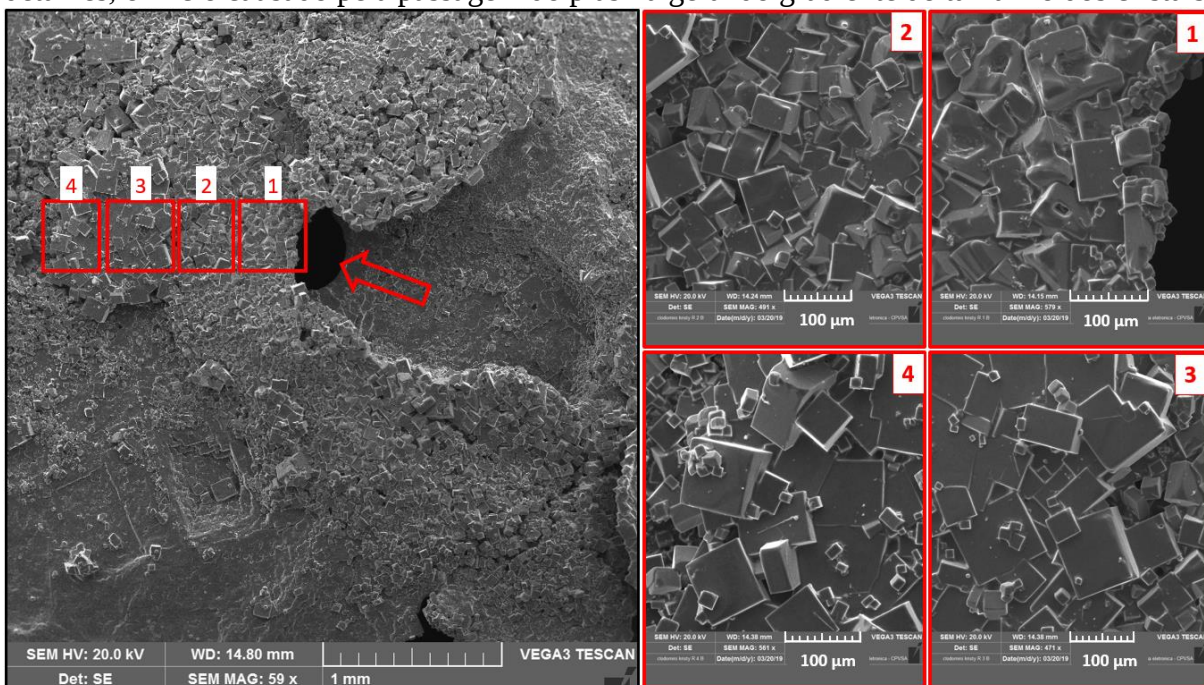


Figura 32-MEV da FS na condição Ur 50 %_P, na água-mãe a densidade de 1,236 g/cm³. Em detalhes, orifício causado pela passagem do plasma gerando gradiente do tamanho dos cristais.

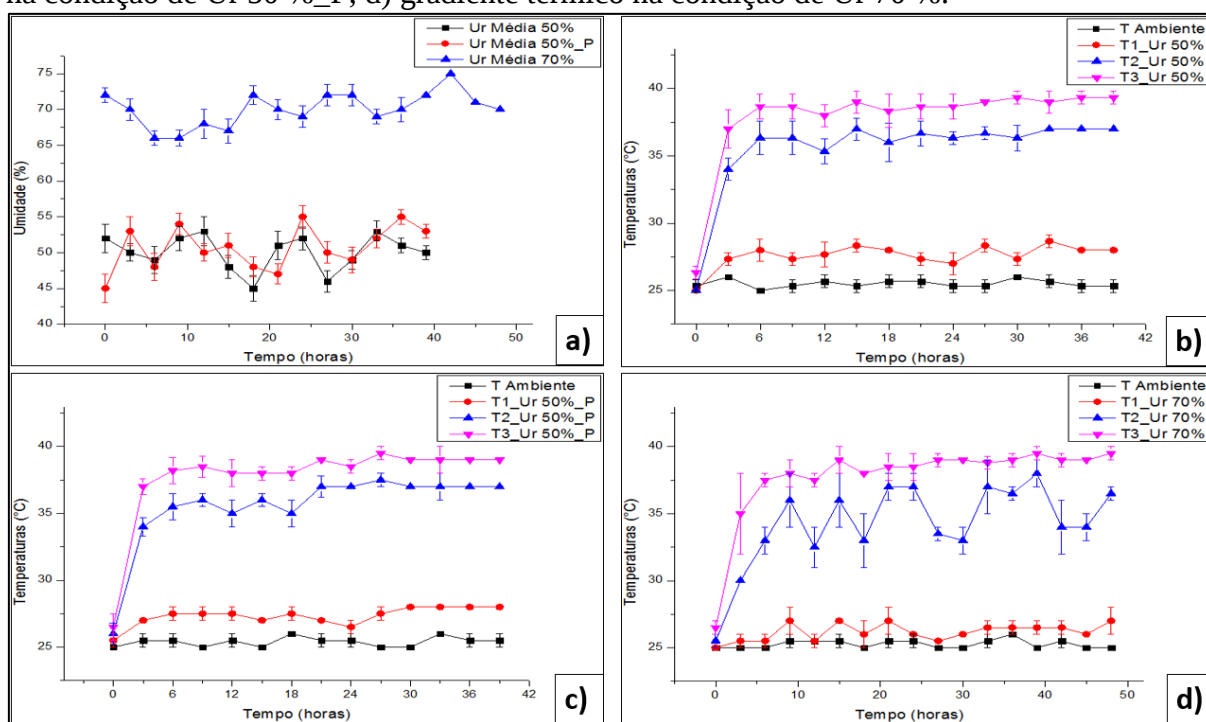


4.2 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

Para as três condições de processo investigadas, Ur 50 %, Ur 70 % e Ur 50 %_P, foram monitoradas as umidades relativas do ar, temperaturas T1, T2, T3 e T ambiente, conforme apresentado na Figura 33. Nos gráficos percebe-se que foi possível manter as umidades relativa do ar propostas, em média Ur 50 % e Ur 70 % (Figura 33 a)).

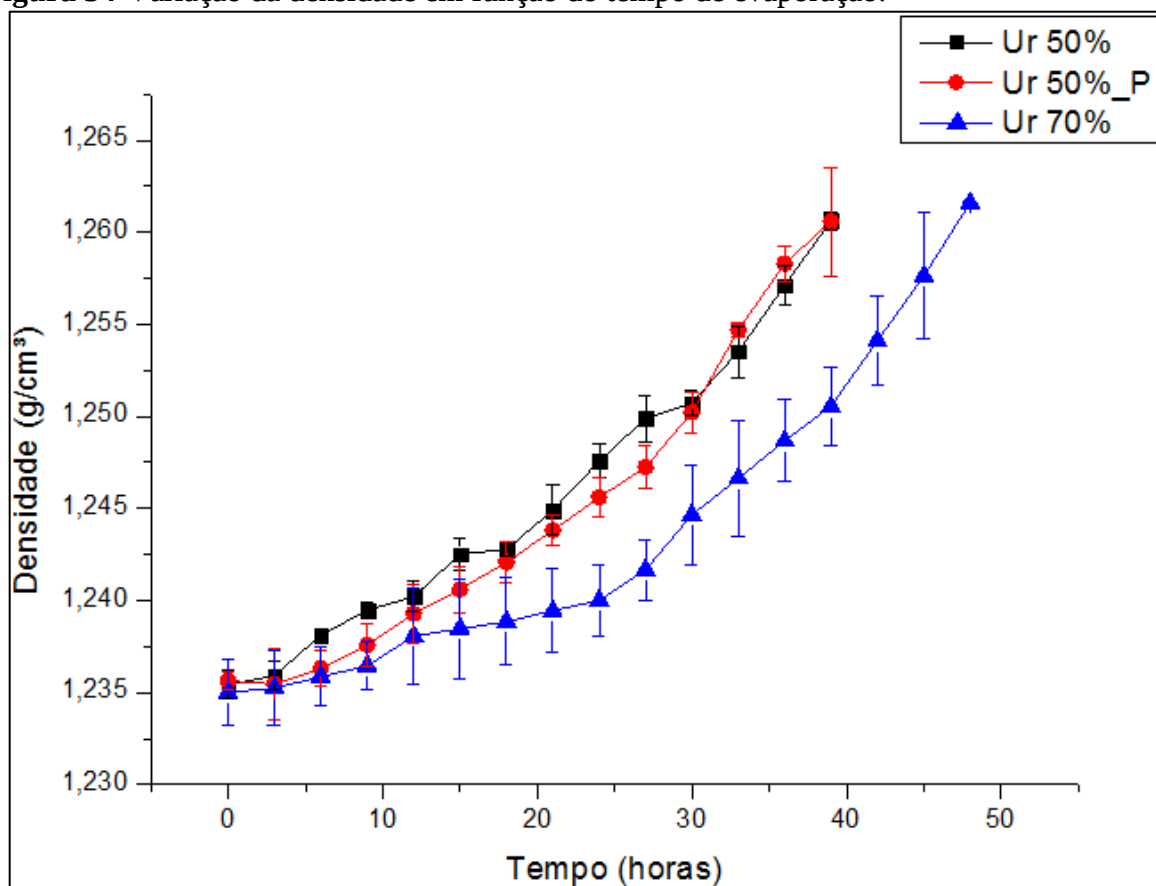
Com relação às temperaturas, observa-se que a T ambiente foi mantida em torno de 25 °C nas três condições. Na condição de Ur 70 % (Figura 33 d)) as temperaturas T1 e T2 foram reduzidas (comparadas a condição Ur 50 %), indicando que uma maior umidade neste ambiente de condições controladas provocou o resfriamento da superfície da água-mãe, o que possivelmente estimulou uma maior produção de flor de sal. Enquanto nas condições Ur 50 % e Ur 50 %_P (menores umidades), as temperaturas variam de forma semelhante (Figura 33 b)) e c)).

Figura 33-Temperaturas e umidades: a) umidades nas respectivas condições; b) gradiente térmico monitorado na superfície da água-mãe na condição de Ur 50 %; c) gradiente térmico na condição de Ur 50 %_P; d) gradiente térmico na condição de Ur 70 %.



Na Figura 34 é demonstrado o aumento de densidade da água-mãe em função do tempo nas três condições. Até as 12 primeiras horas percebe-se que os comportamentos das densidades são semelhantes nas três condições. A partir daí, na condição de Ur 70 % onde a densidade é de 1,238 g/cm³, percebe-se um retardamento no aumento da densidade devido esta condição de maior umidade imposta.

Figura 34-Variação da densidade em função do tempo de evaporação.



Na Figura 35 é possível observar o volume do líquido evaporado em função do tempo. A variação média entre as três condições ocorre a partir de um volume inicial de 300 ml até 151,33 ml ($\pm 0,94$). Com relação à condição Ur 70 %, comparando as curvas de densidade e do volume evaporado com o tempo, percebe-se que a redução na taxa de aumento da densidade surge num instante anterior (percebido a partir das 15 primeiras horas de experimento) que a taxa de evaporação (percebido a partir de 30 horas de experimento). Isto pode ser explicado pelo fato de o resfriamento superficial ter estimulado uma grande produção de FS, extraindo mais sais da solução, e assim retardando o aumento da densidade da água-mãe apesar de sua evaporação seguir semelhante às demais condições na maior parte do experimento. Desta forma, na condição Ur 70 %, a precipitação de sais na superfície da água-mãe, formando FS, é a principal responsável pelo retardamento de seu aumento de densidade.

Na Figura 36 percebe-se a queda de pH nas três condições, apresentando uma redução média de 7,01 ($\pm 0,01$) até 6,68 ($\pm 0,01$), sendo que na condição tratada a plasma houve um menor decréscimo. Alguns trabalhos também constatarem a acidificação de soluções líquidas tratadas a plasma, no entanto, para uma discussão mais aprofundada é necessário um estudo mais aplicado que poderá ser feito em trabalhos posteriores, uma vez que a interação plasma no

líquido é complexa e requer estudos mais específicos (FONTES *et al.*, 2019c; PERINBAN; ORSAT; RAGHAVAN, 2019).

Figura 35-Volume evaporado em função do tempo de evaporação.

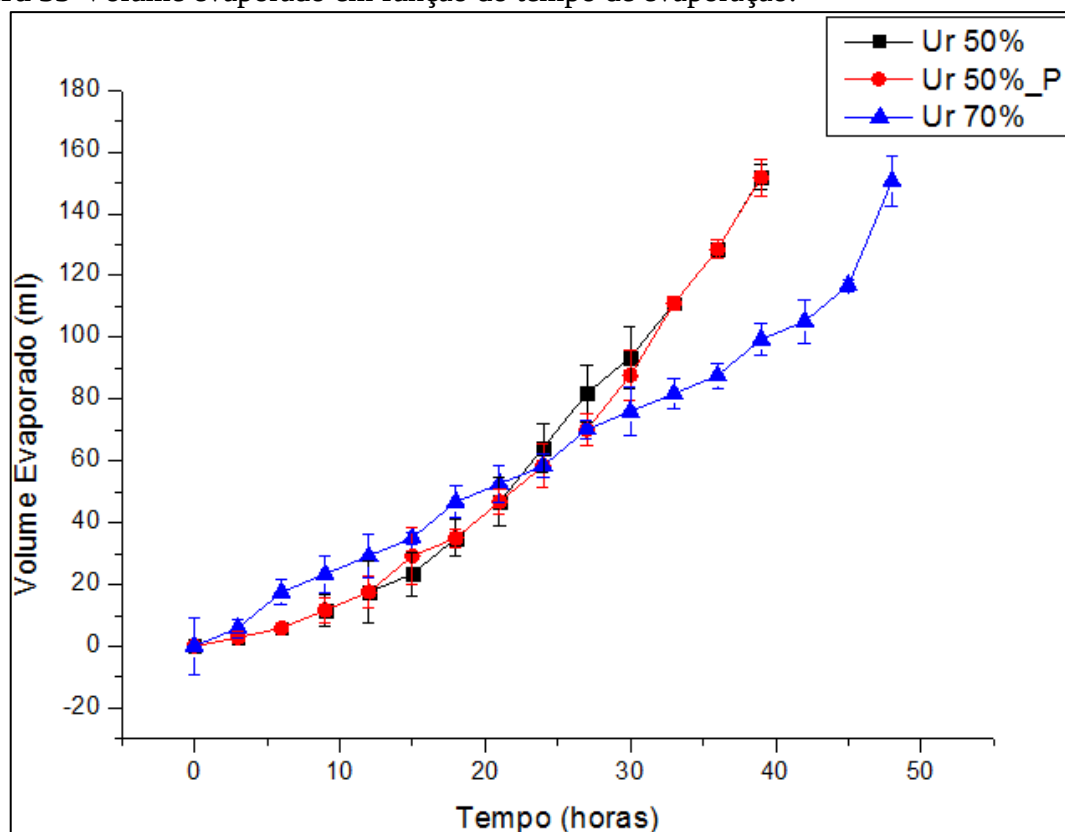
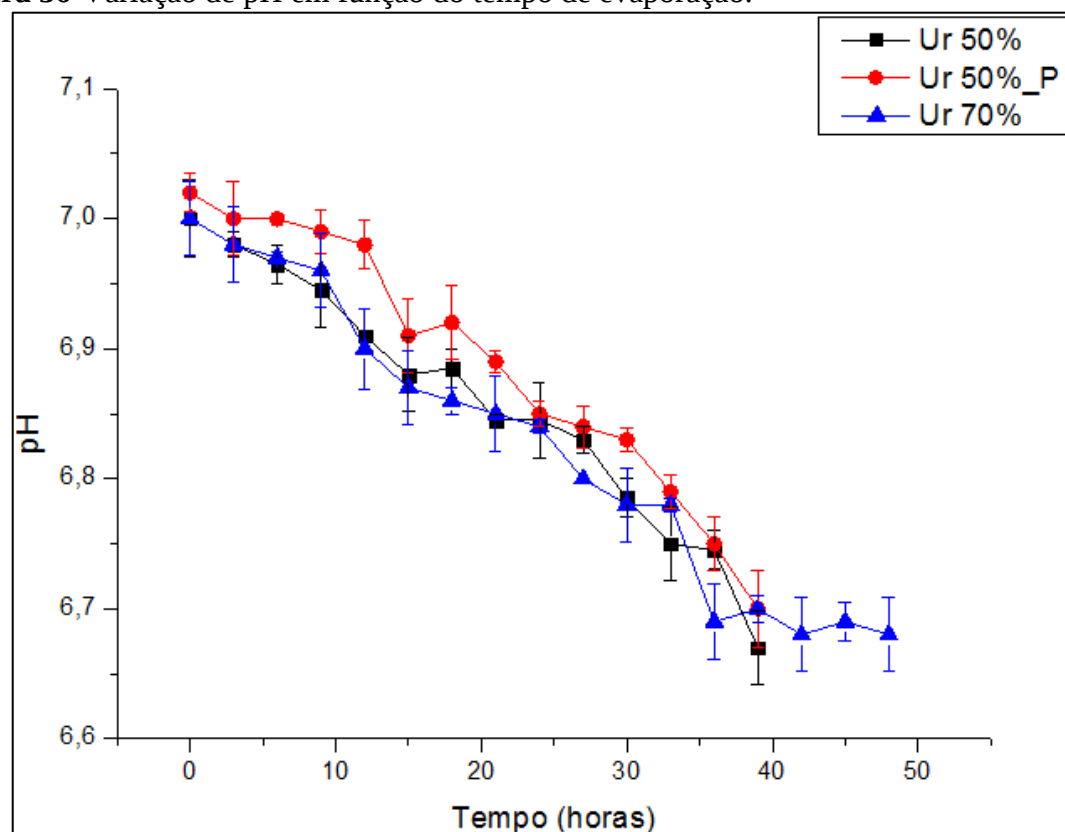
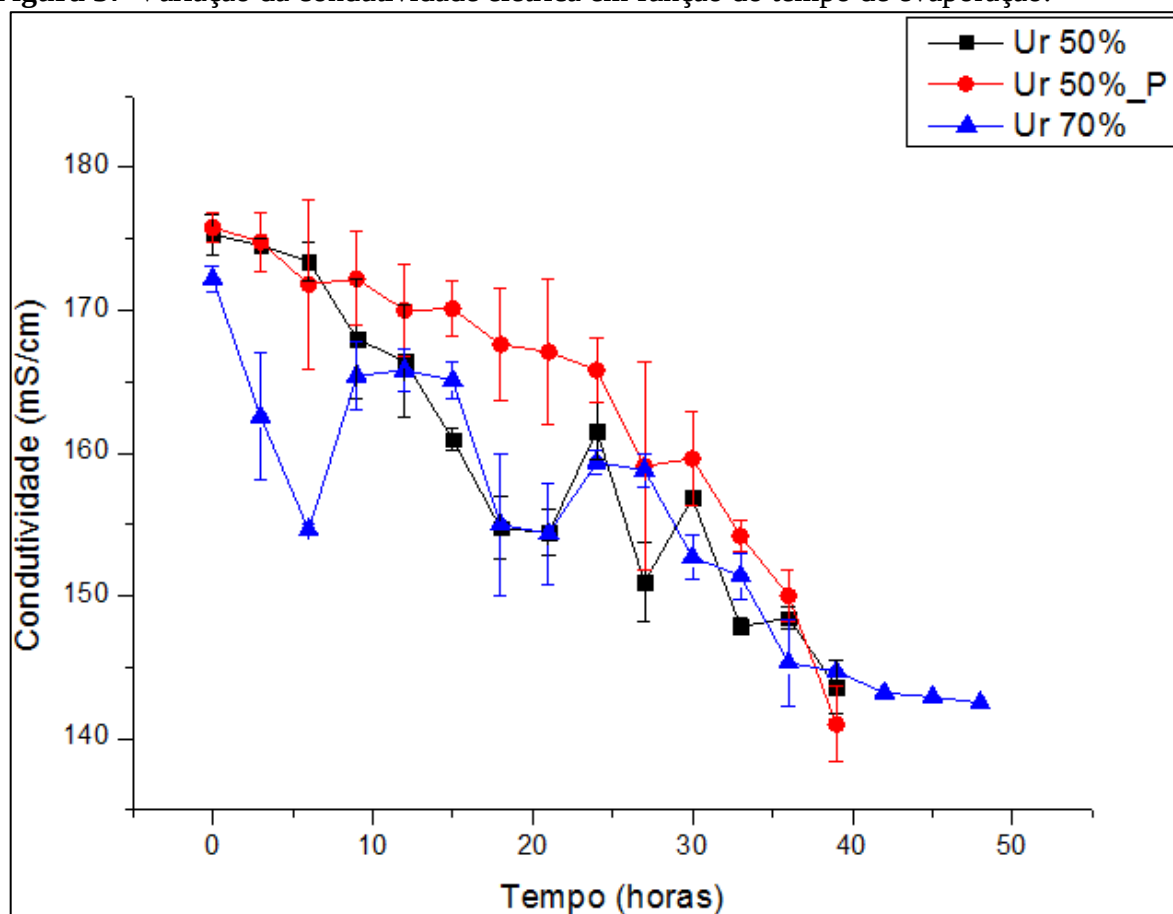


Figura 36-Variação de pH em função do tempo de evaporação.



A condutividade elétrica reduz conforme os íons se unem formando sais que se precipitam, isto é observado nas três condições impostas (Figura 37). A redução média entre as três condições ocorre de 174,43 mS/cm ($\pm 1,6$) até 142,37 mS/cm ($\pm 1,06$). Percebe-se que a condutividade na condição Ur 50 %_P se mostra um pouco acima das demais, indicando uma possível presença de espécies eletricamente carregadas por efeitos do plasma, como elétrons solvatados ou íons provenientes de espécies reativas. As condutividades na condição Ur 70 % e Ur 50 % demonstraram valores com pouca diferença entre si.

Figura 37-Variação da condutividade elétrica em função do tempo de evaporação.

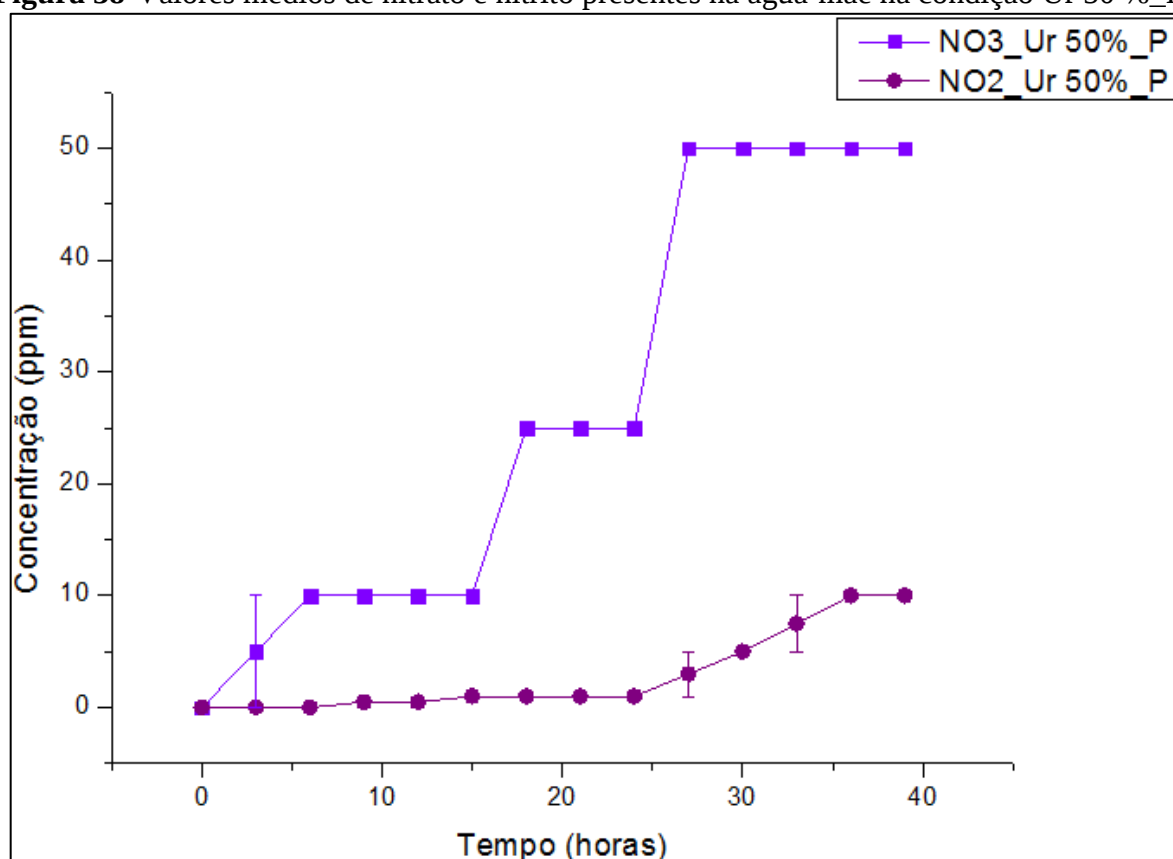


O nitrogênio presente nas reações que ocorrem em meio às interações na interface plasma em líquido também se mostram presentes na água-mãe tratada. As análises indicam os valores médios crescentes de nitrato (NO_3^-) e nitrito (NO_2^-) na água-mãe tratada a plasma (Figura 38). As soluções não tratadas (Ur 50 % e Ur 70 %) também foram analisadas, mas não foram constatadas a presença destes componentes.

A concentração do nitrogênio na água-mãe pode ser uma alternativa para o uso agrônomo, uma vez que pesquisas vêm sendo feitas em busca de melhores alternativas para fixação deste nutriente para plantas (BENNETT; PANKIEVICZ; ANÉ, 2020; BLOCH *et al.*, 2020).

Em algumas pesquisas foi observado que o magnésio e compostos de nitrogênio demonstram certa afinidade em meio às soluções (REZAEI; GODINI; JORFI, 2010; SHABIR, 2010). Sendo assim, como a água-mãe tem o Mg^{+2} como um dos seus principais componentes concentrados, e as reações do plasma como geradores de compostos ativos a base de nitrogênio, é possível que esta relação também seja observada nesse resultado.

Figura 38-Valores médios de nitrato e nitrito presentes na água-mãe na condição Ur 50 %_P.



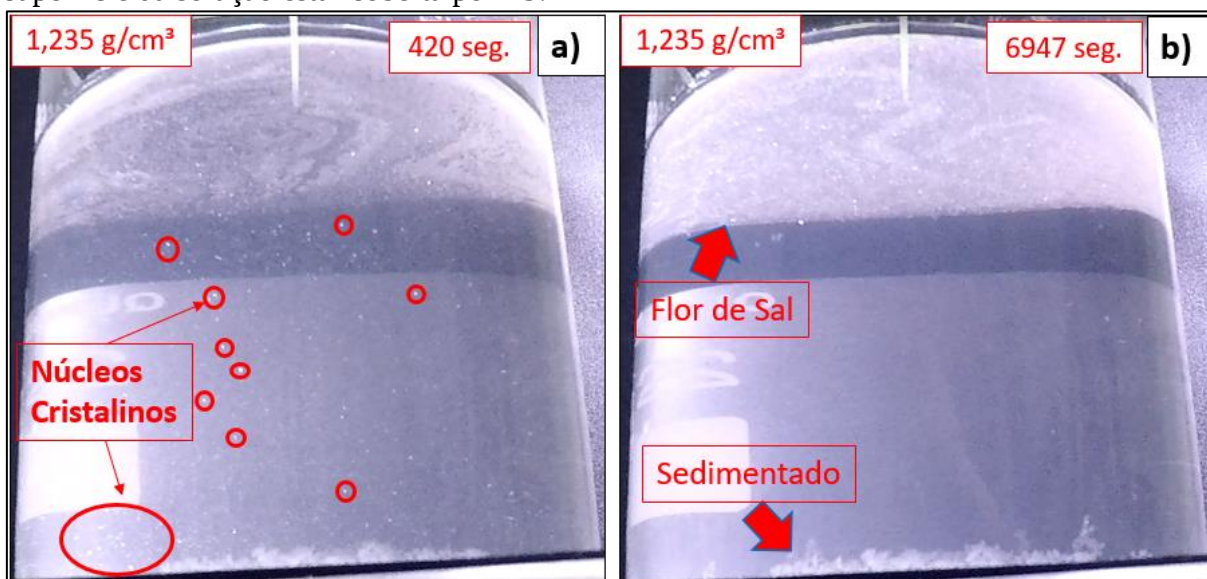
4.3 MASSAS DE SAIS

Como foi visto na metodologia, dos íons presentes na água-mãe parte irão compor os sais na FS e parte os sais no Sed. Aqui serão feitas algumas observações a respeito das massas de sais formadas na flor de sal e no sal sedimentado, além de analisar a massa de sais que permanece diluída na água-mãe.

Para observar o comportamento dos sais, a formação da FS e Sed. na água-mãe foi filmada lateralmente em um recipiente sob aquecimento (na densidade de $1,235 \text{ g/cm}^3$ e condição Ur 50 %). O que se percebeu foi uma intensa nucleação de cristais ainda submersos na solução durante a formação da FS, comprovada pela presença de pontos cristalinos brilhantes flutuantes em todo o volume dando um aspecto de turbidez, destacados com círculos vermelhos na Figura 39 a). O aparecimento destes pontos brilhantes cessa a partir do momento em que a FS toma de conta de toda a área superficial (Figura 39 b)), deixando o volume da solução com

aspecto transparente. Percebe-se também que parte destes cristais flutuantes passam a compor o sal Sed., e isto é comprovado pela quantidade de sais que aumenta no fundo do recipiente (Figura 39 a) e b)). Estas observações mostram a solução sob aquecimento, buscando seu equilíbrio onde a água evapora e os íons diluídos que atingem seu ponto de saturação formam núcleos de sais que aos poucos vão compondo a FS e o Sed.

Figura 39-Nucleação de cristais submersos distribuídos no volume da água-mãe a 1,235 g/cm³: a) nucleação de cristais como pontos brilhantes submersos e flutuantes; b) nucleação cessa após superfície da solução estar coberta por FS.

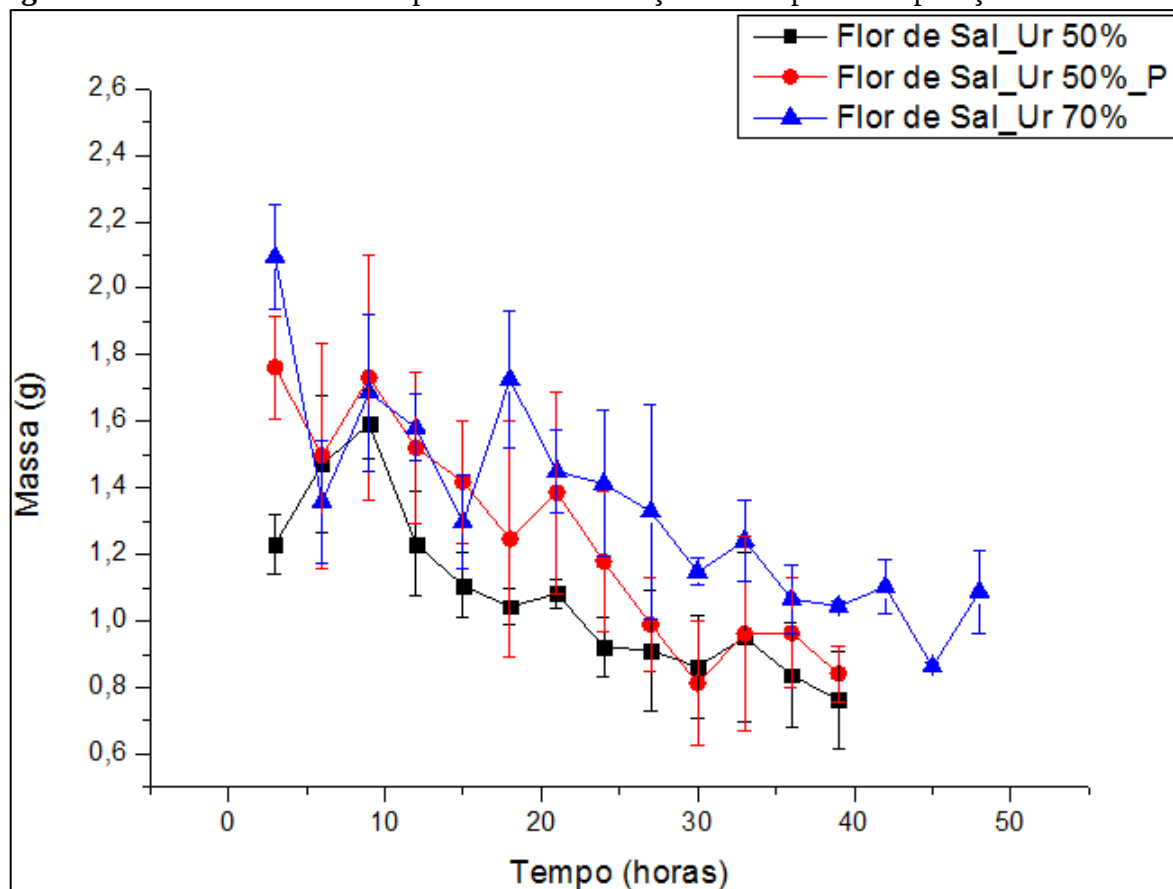


Observou-se que, apesar de haver perda de íons para a flor de sal e sedimentado, ainda há aumento de concentração de íons na água-mãe com o decorrer da evaporação, explicando o aumento de densidade. Entretanto, esse aumento possui um comportamento relacionado com o limite de solubilidade dos compostos na solução. Na Figura 40 é possível observar a massa de flor de sal extraída em diferentes densidades da água-mãe nas condições impostas. Observa-se que na condição de Ur 70 % foi extraída uma massa média maior que nas demais condições, mesmo assim alguns pontos na condição de Ur 50 %_P superam os valores da Ur 70 %. Na condição Ur 50 %_P a massa do PCS tem colaboração importante no aumento com relação a Ur 50 %. Isto significa que a condição de Ur 50 %_P poderia ter uma diferença ainda superior se a cristalização em toda a área da superfície da água-mãe fosse igualmente induzida pelo plasma.

Quanto à redução de massas de flor de sal, acredita-se que seja devido à redução de sódio disponível na solução, sendo este um dos componentes como maior participação na sua composição, como será visto nas análises químicas. Nas últimas coletas percebeu-se realmente que a flor de sal final era muito mais fina que a inicial, e os cristais cada vez menores e de

aspecto visual indefinido, com pouca distinção de cristais individualizados. Isso também foi percebido na formação do PCS onde foram feitos comentários sobre a morfologia.

Figura 40-Massas de flor de sal produzidas em função do tempo de evaporação.

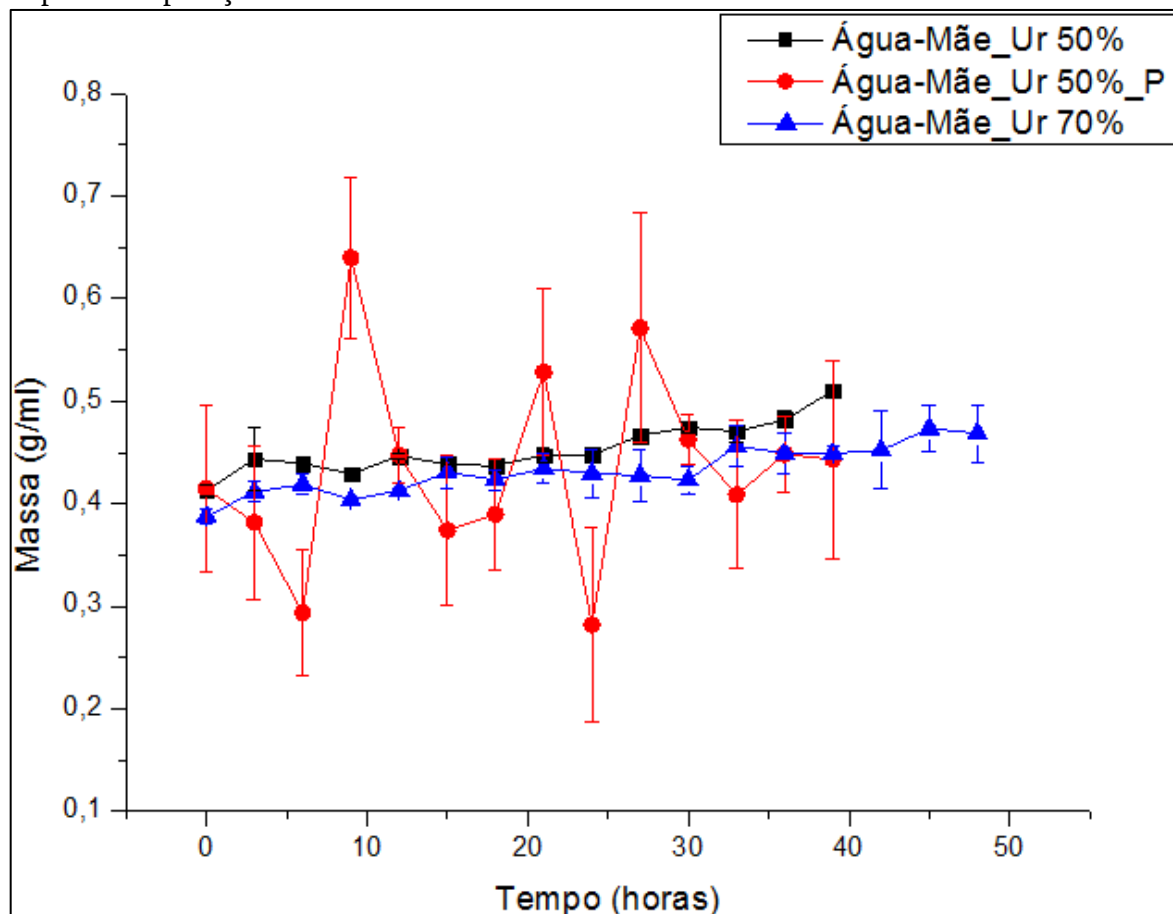


O fato da condição Ur 70 % apresentar temperaturas menores na superfície (T2) ao passo que produz uma maior massa de flor de sal, é uma indicação de que houve uma maior cristalização em meio à saturação por resfriamento da superfície. Sugerindo, portanto, que a cristalização da flor de sal numa condição de maior umidade, evaporação estimulada por aquecimento na parte inferior do recipiente, em ambiente com condicionamento de ar, ocorreu preferencialmente em saturação por resfriamento.

Quando se determina a massa de sólidos presentes em amostras da solução da água-mãe (Figura 41), observa-se que, apesar das curvas de condições Ur 50 % e Ur 70 % terem comportamentos de subida suaves, na cursa de condição Ur 50 %_P as concentrações apresentam picos e vales bastante acentuados, indicando um provável desequilíbrio na solução provocada pela descarga. Na condição tratada por plasma os vales na curva da água-mãe coincidem com os picos do sedimentado, e os picos da água-mãe coincidem com os picos da flor de sal. Mostrando que ocorreu uma maior concentração de íons na camada mais superficial da solução no momento da formação de flor de sal com maior massa, já que as coletas de

amostras da solução foram feitas na superfície, bem como uma menor concentração de íons nesta camada no momento que há picos de massa de sais sedimentados.

Figura 41-Variação na concentração de massas de sais diluídos na água-mãe em função do tempo de evaporação.

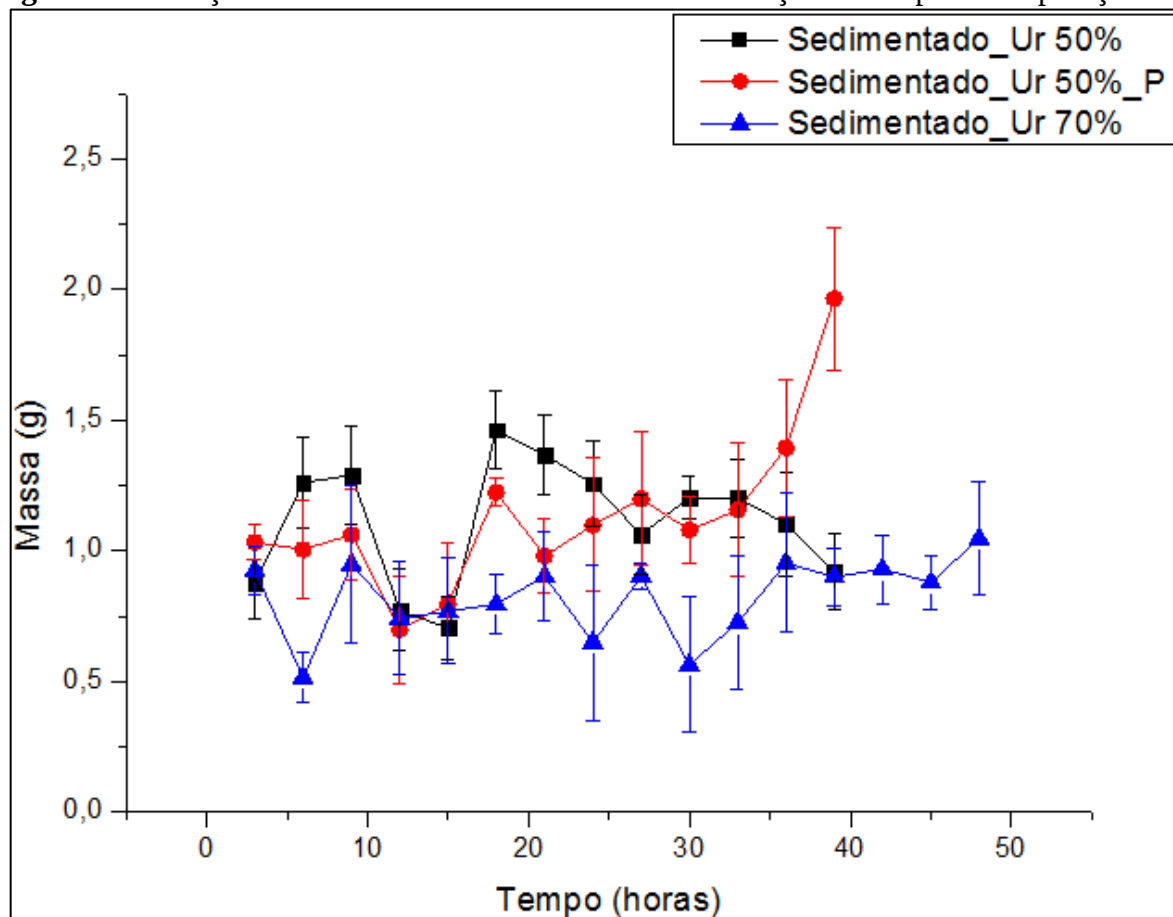


Acredita-se que a concentração dos íons presentes na água-mãe é tão alta que tendem a unir-se ainda na solução, nucleando e formando pequenos cristais imersos. Isto ocorre com maior frequência conforme aumenta a densidade e a concentração iônica, em um volume cada vez menor, explicando o aspecto de pontos brilhantes cristalinos de sais na solução. Este raciocínio pode ajudar a explicar porque, mesmo com o perceptível aumento de concentração de sais na água mãe, ocorre queda nos valores de condutividade. Pois a condutividade é função da quantidade de íons livres na solução, que vão unindo-se e formando cristais de sais conforme a solução vai perdendo água e sua capacidade de diluição.

Com relação ao sedimentado (Figura 42), a condição de Ur 50 % foi mais eficiente na recuperação de sais por este meio até as primeiras 24 h, na densidade de 1,248 g/cm³, quando então há uma queda na massa extraída nessa condição. A partir da hora 30 a condição Ur 50 %_P (densidade 1,25 g/cm³) desencadeia valores de extração de sais sedimentados crescentes e superiores às demais condições. Mostrando que o plasma pode funcionar como potencial

indutor na recuperação de sais que ainda não atingiram seu pico de precipitação para serem extraídos. Para explicar tal fato deve-se levar em conta a alta concentração de íons, o limite de solubilidade dos sais e o fato da solução já estar com um volume menor que o inicial, sofrendo maior influência da descarga de plasma.

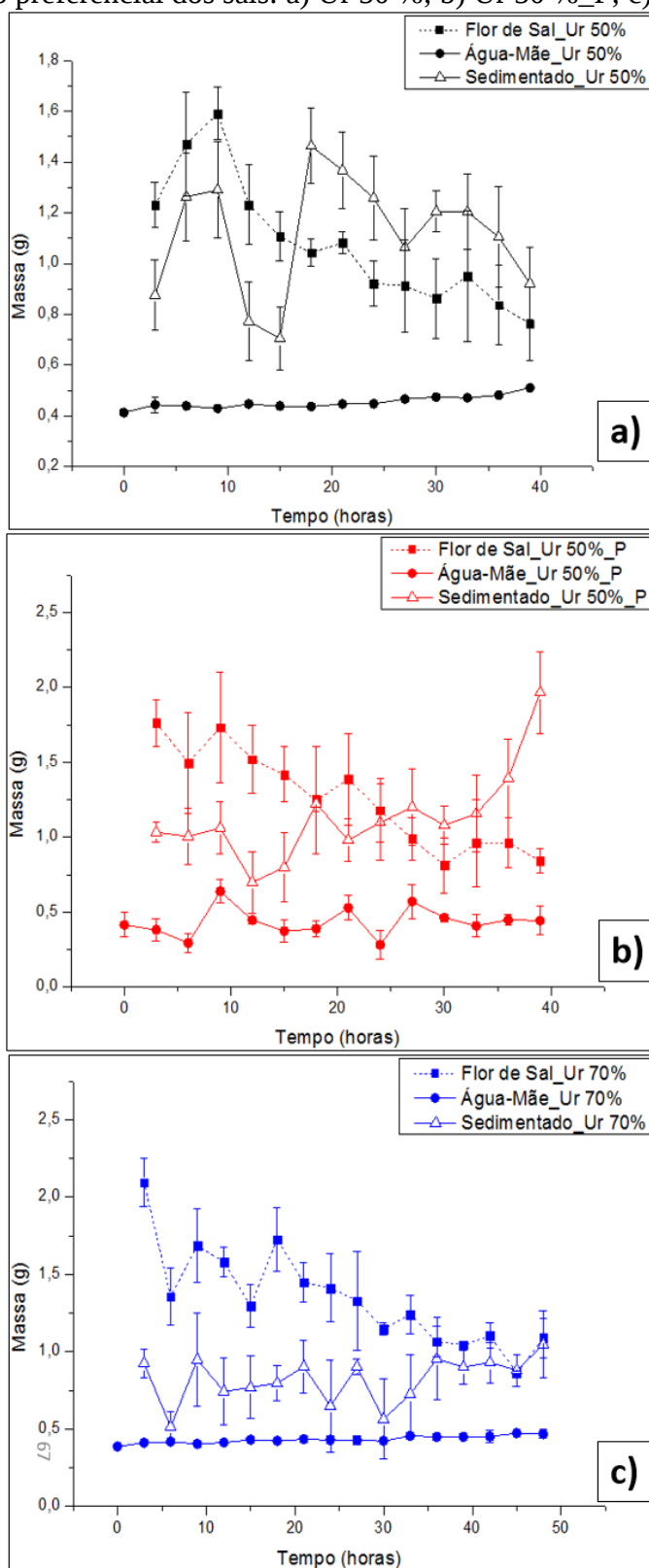
Figura 42-Variação nas massas de sais sedimentados em função do tempo de evaporação.



Portanto, houve uma maior produção de flor de sal a uma maior umidade relativa do ar durante todo o experimento devido resfriamento superficial (Ur 70 %). Quando a umidade relativa é menor (Ur 50 %), a produção pode ser aumentada com a aplicação do plasma (Ur 50 %_P). A condição de menor umidade mostra um melhor desempenho para extrair sedimentados da solução, mas a partir do momento em que perde eficiência, o plasma pode atuar como um otimizador na extração e recuperação de sais.

Observações interessantes também podem ser feitas com relação ao padrão de comportamento das curvas de massas de flor de sal e sedimentado. Na flor de sal os picos e vales estão coincidentes ou muito próximos nas três condições, assim como no sedimentado. Seguindo estes padrões pode-se escolher o melhor momento, em termos de densidade, para fazer coletas no pico de produção de FS ou maior extração de Sed.

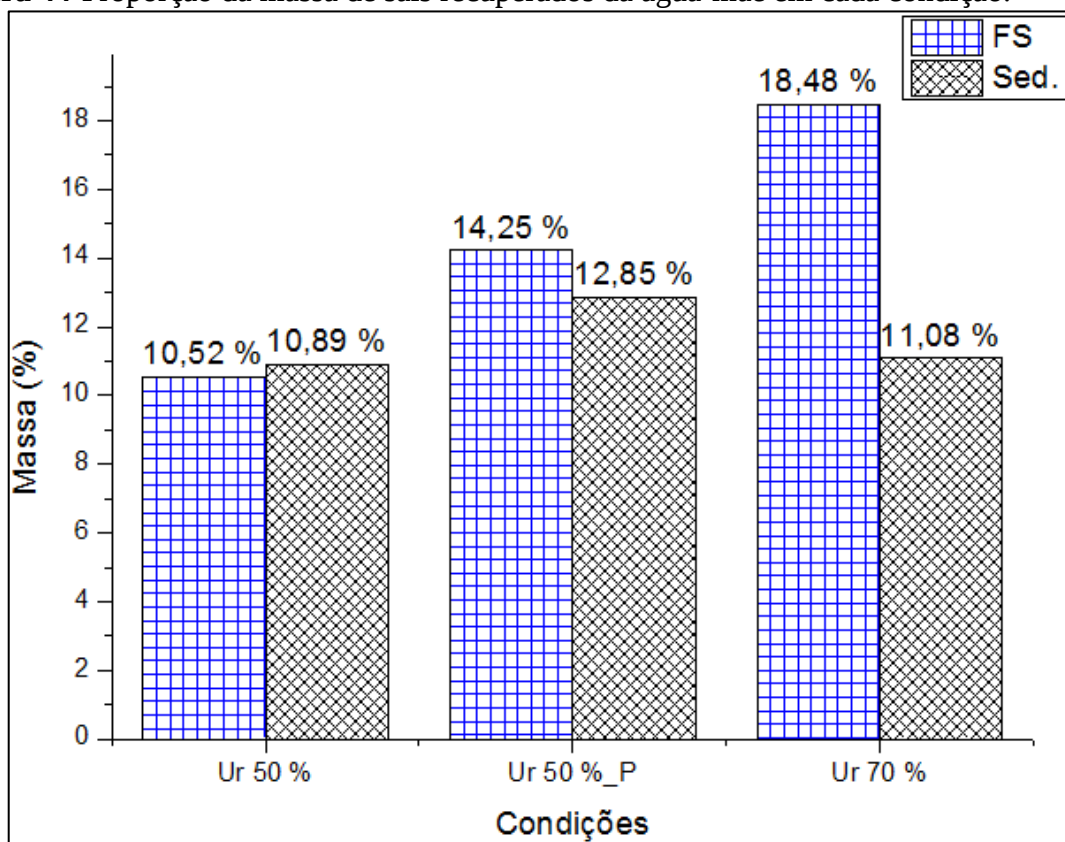
Figura 43-Formação preferencial dos sais: a) Ur 50 %; b) Ur 50 %_P; c) Ur 70 %.



Na Figura 43 os gráficos das massas de sais foram agrupados de forma que é possível ver, em cada condição do experimento, qual a situação preferencial dos sais. Na condição Ur 50 % (Figura 43 a)) até as 15 primeiras horas, densidade 1,2425 g/cm³, a massa de sais diluída

na água-mãe direciona-se para a formação da FS, já a partir das 18h, densidade 1,2428 g/cm³, as curvas se invertem e a massa de sais Sed. é superior a FS. Na condição tratada a plasma Ur 50 %_P (Figura 43 b)) conseguiu-se extrair uma maior massa de sais por meio da FS por mais tempo, até 24 h (onde a densidade é de 1,246 g/cm³), e a inversão da curva ocorre partir das 27 h (densidade 1,247 g/cm³), onde a extração de sais sedimentados ocorre de forma crescente, diferente da condição Ur 50 %. Na condição Ur 70 % (Figura 43 c)) os sais presentes na água-mãe foram preferencialmente extraídos por meio da FS durante todo o experimento, demonstrando tendência de inversão de curva nos instantes finais.

Figura 44-Proporção da massa de sais recuperados da água-mãe em cada condição.



A Figura 44 mostra os números obtidos da soma de todas as médias das massas de FS e Sed. extraídos (Figura 43) no decorrer das coletas e suas respectivas proporções com relação a massa média de sais diluídas em todo o volume inicial da água-mãe (300 ml) no instante zero dos experimentos. Desta forma percebeu-se que para uma umidade de 50 % a extração de sais de água-mãe ocorreu preferencialmente pelo sedimentado, mas sob o tratamento do plasma é possível reverter, recuperando os sais principalmente pela flor de sal. Já em umidades maiores, de 70 %, foi possível recuperar os sais preferencialmente por meio da FS.

Em resumo, as massas de sais recuperados da água-mãe foram de 21,41 % (10,52 % como FS e 10,89 % como Sed.) na condição Ur 50 %; 27,1 % (14,25 % como FS e 12,85 %

como Sed.) na condição Ur 50 %_P; e 29,56 % (18,48 % como FS e 11,08 % como Sed.) na condição Ur 70 %.

4.4 ANÁLISE QUÍMICA

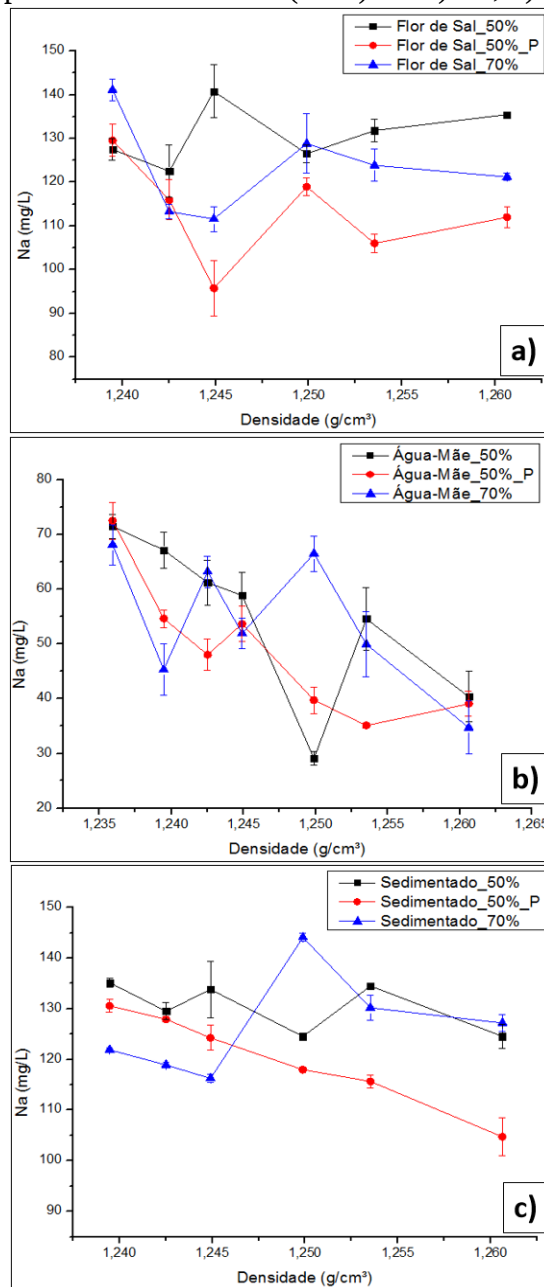
Na análise química, foram tomados pontos que melhor caracterizassem a composição das amostras de flor de sal (na condição Ur 50 %_P foi analisado o PCS), água-mãe e sedimentado, indicando o comportamento e situação preferencial dos íons nas respectivas condições, com o aumento da densidade. Para uma análise coerente, as soluções foram preparadas com mesma massa de amostra de sais em um mesmo volume de água deionizada (20 mg diluídos em 50 mL, respectivamente) formando uma solução com concentração de 400 mg/L.

Esta análise não visa determinar a exata composição dos sais, e sim dar uma ideia de migração preferencial dos íons. Podendo auxiliar na extração de íons específicos indicando a melhor condição para isso, possibilitando adaptações para extrações mais eficientes.

- **Sódio (Na^{+1})**

Percebe-se que o sódio que sai da água-mãe (curvas decrescentes na Figura 45 b)) tende a formar principalmente flor de sal (Figura 45 a)), uma vez que estas curvas são crescentes ou constantes, nas três condições. Já as curvas no Sed. (Figura 45 c)) tendem a descer. Como foi observado anteriormente a massa de FS formada reduz com o passar das coletas e com o aumento da densidade (visto na análise das massas de sais), assim como redução de sódio na água-mãe observado nas curvas de Conc. A condição de Ur 50 % conseguiu extrair os maiores valores de sódio por meio da FS e Sed.

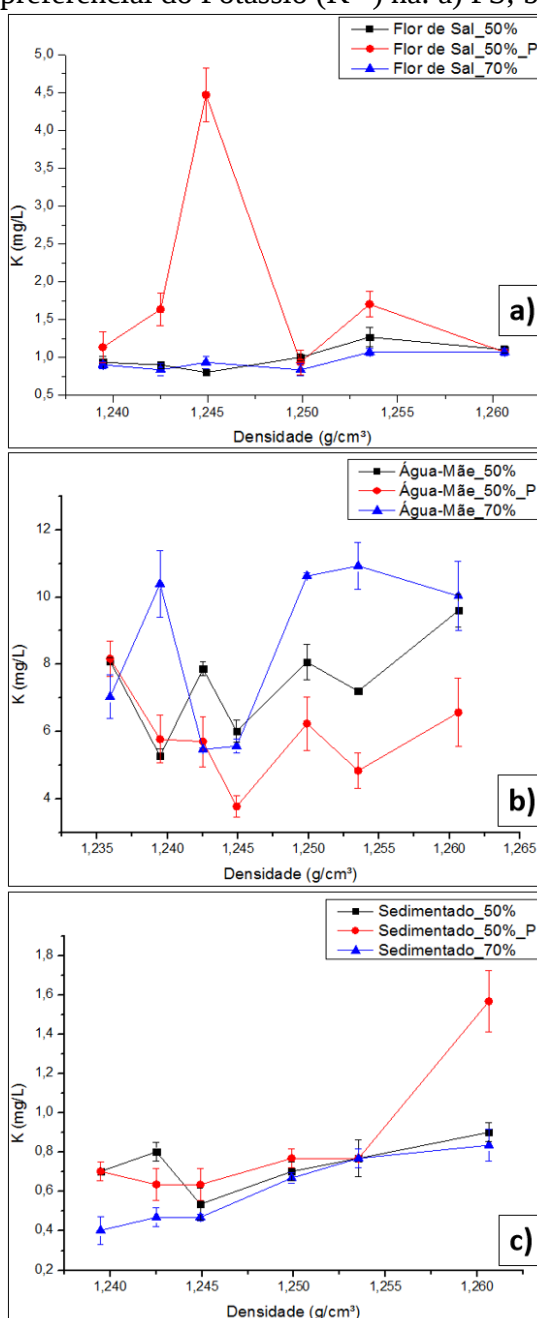
Figura 45-Concentração preferencial do Sódio (Na^+) na: a) FS; b) Conc.; c) Sed.



- **Potássio (K^{+1})**

Analisando os gráficos, percebe-se claramente a seletividade da retirada de potássio na condição Ur 50 %_P, principalmente por meio da FS (Figura 46 a)) mostrando picos de até 4,5 mg/L onde a média nas demais condições foi de 1 mg/L. As curvas no Sed. (Figura 46 c)) mostram também Ur 50 %_P com valores de potássio acima das demais condições (picos de concentração de até 1,6 mg/L onde a média é 0,8 mg/L) e uma grande queda de concentração na Conc. (Figura 46 b)). Mostrando que a condição tratada por plasma conseguiu recuperar mais potássio (pela FS e Sed.) da água-mãe do que as demais condições.

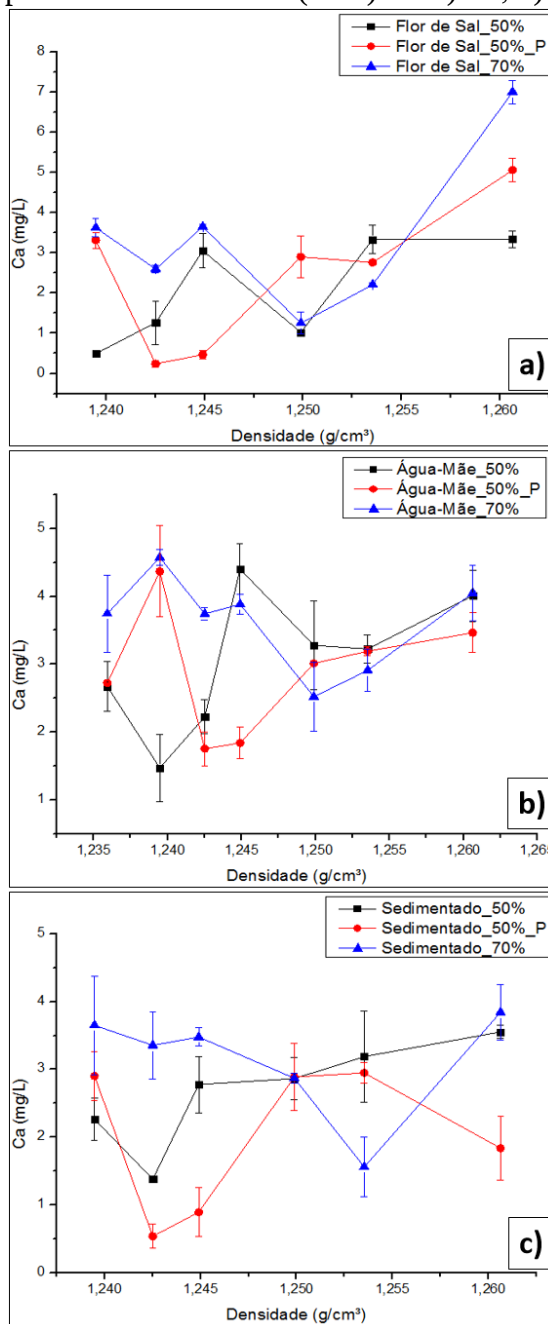
Figura 46-Concentração preferencial do Potássio (K^{+1}) na: a) FS; b) Conc.; c) Sed.



- **Cálcio (Ca^{+2})**

Aqui é possível observar pequenas quantidades de cálcio que ainda permanecem na água-mãe (Figura 47 b)) depois de seu pico de precipitação em densidades menores, fora da nossa faixa de estudo. Percebe-se que na Conc. os picos no máximo chegam a 4 mg/L seguidos de queda. No mais, as maiores quantidades extraídas, tanto na FS (Figura 47 a)) como no Sed. (Figura 47 c)), são percebidas na condição Ur 70 %.

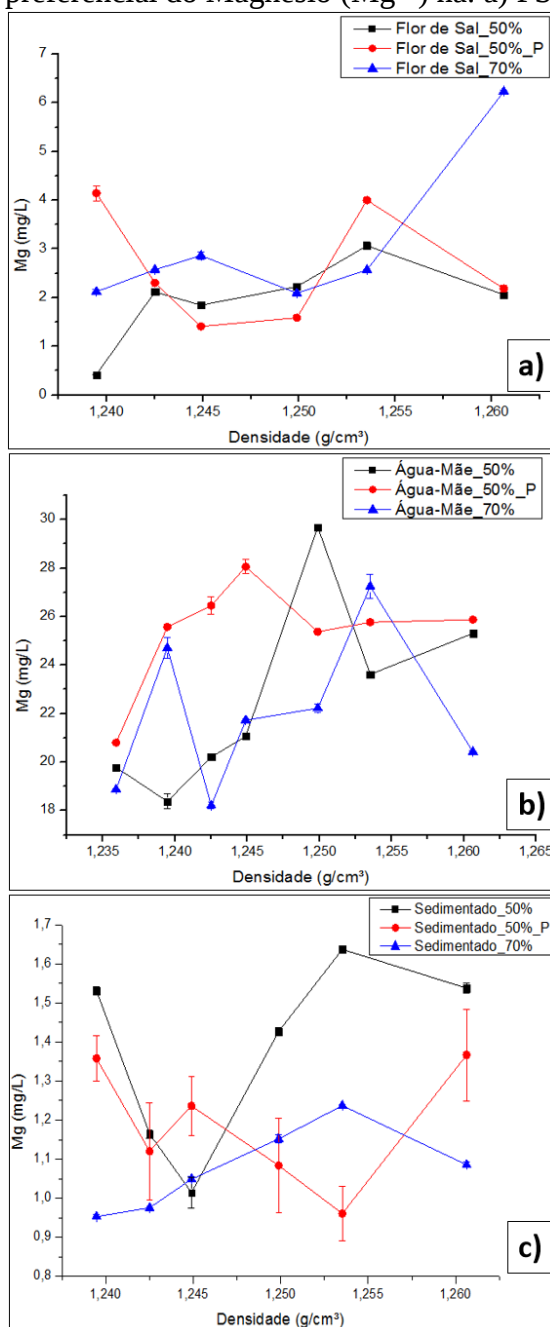
Figura 47-Concentração preferencial do Cálcio (Ca^{+2}) na: a) FS; b) Conc.; c) Sed.



- **Magnésio (Mg^{+2})**

A condição de Ur 50 % demonstra que o magnésio extraído da água-mãe teve uma preferência de se acumular no sedimentado (Figura 48 c)). Na condição Ur 50 %_P e Ur 70 % a tendência foi de maior extração de magnésio na FS (Figura 48 a)). Na condição tratada a plasma houve uma maior retenção de magnésio na Conc. (Figura 48 b)), o que pode tornar possível uma posterior extração de magnésio mais puro.

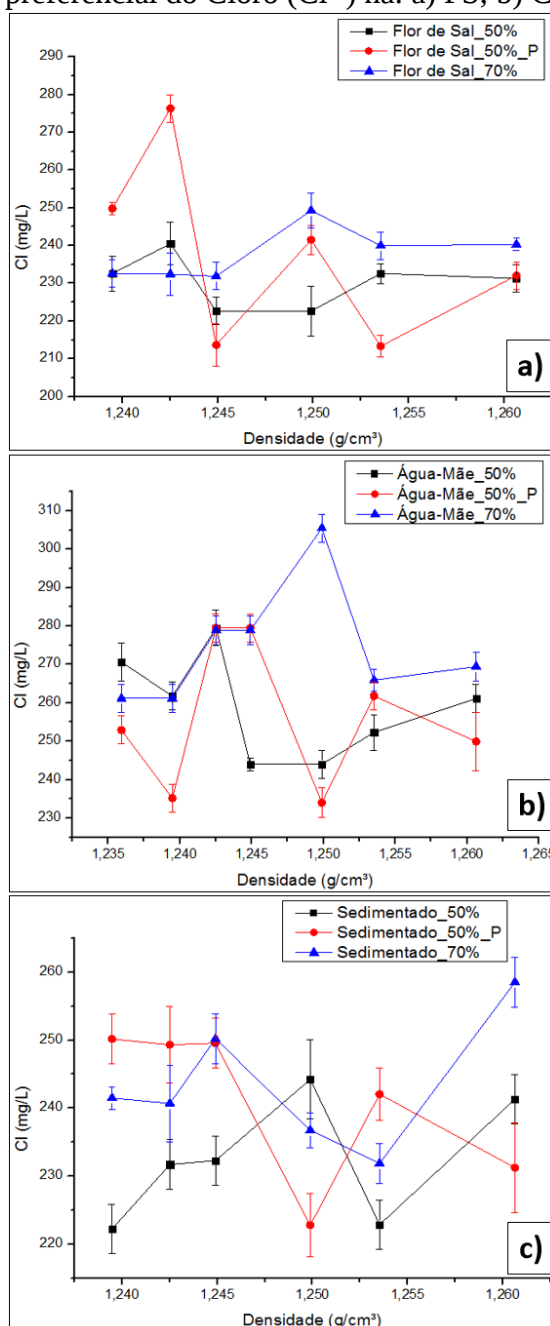
Figura 48-Concentração preferencial do Magnésio (Mg^{+2}) na: a) FS; b) Conc.; c) Sed.



- **Cloro (Cl^{-1})**

Os compostos de cloro foram extraídos da água-mãe (Figura 49 b)) preferencialmente compondo a flor de sal (Figura 49 a)) na condição de Ur 70 %. Na condição Ur 50 %_P conseguiu-se picos de extração do cloro em alguns pontos iniciais tanto na flor de sal, valores muito acima da média, como no sedimentado (Figura 49 c)).

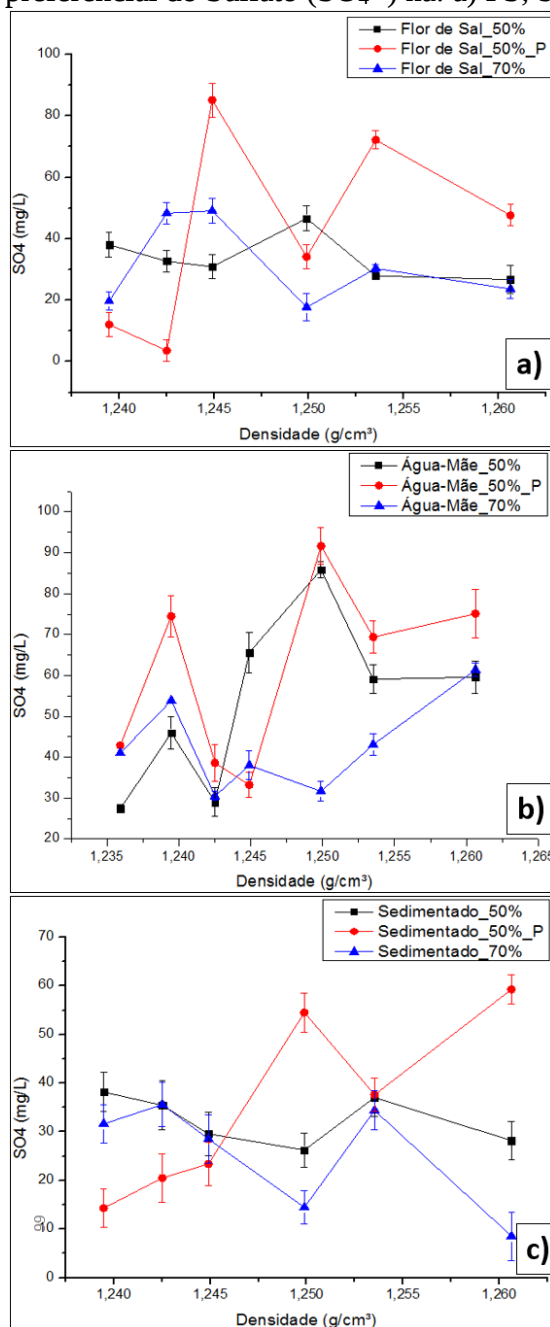
Figura 49-Concentração preferencial do Cloro (Cl^{-1}) na: a) FS; b) Conc.; c) Sed.



- **Sulfato (SO_4^{2-})**

Na condição Ur 50 %_P, a partir da densidade 1,245 g/cm³, conseguiu-se extrair mais sulfato tanto por meio da flor de sal (Figura 50 a)) como pelo sedimentado (Figura 50 c)), com exceção dos pontos iniciais.

Figura 50-Concentração preferencial do Sulfato (SO_4^{2-}) na: a) FS; b) Conc.; c) Sed.



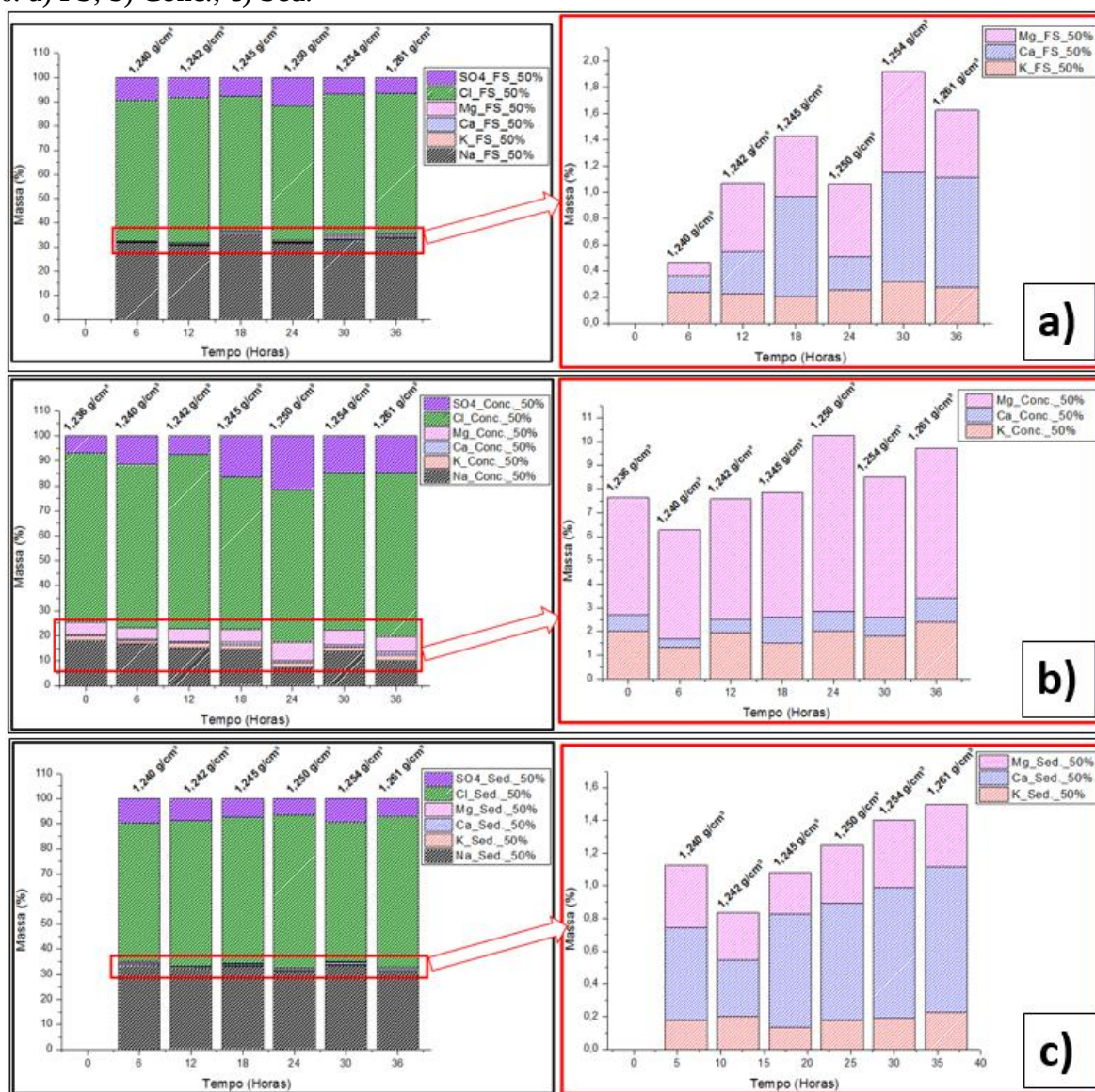
4.5 PORCENTAGEM QUÍMICA

Neste tópico serão feitas considerações com relação a proporção de cada elemento nas amostras analisadas em cada condição, permitindo uma visão mais geral e clara da composição. A princípio já se percebe que o Cl^{-1} e Na^{+1} são os íons com maior participação na composição dos sais da FS, Sed. e no Conc. em todas as condições.

- **Condição Ur 50 %**

Na Figura 51 a) é possível observar que a FS na condição Ur 50 % tem quase 2 % de massa composta da soma de frações de Mg^{+2} , Ca^{+2} e K^{+1} . O cálcio e magnésio demonstram valores crescentes na composição da FS. No Sed. (Figura 51 c)) os íons Mg^{+2} , Ca^{+2} e K^{+1} dividem uma fração máxima de aproximadamente 1,5 % da massa, sendo o cálcio o principal componente entre eles.

Figura 51-Porcentagem química nas soluções a 400 mg/L com amostras da condição de Ur 50 %: a) FS; b) Conc.; c) Sed.

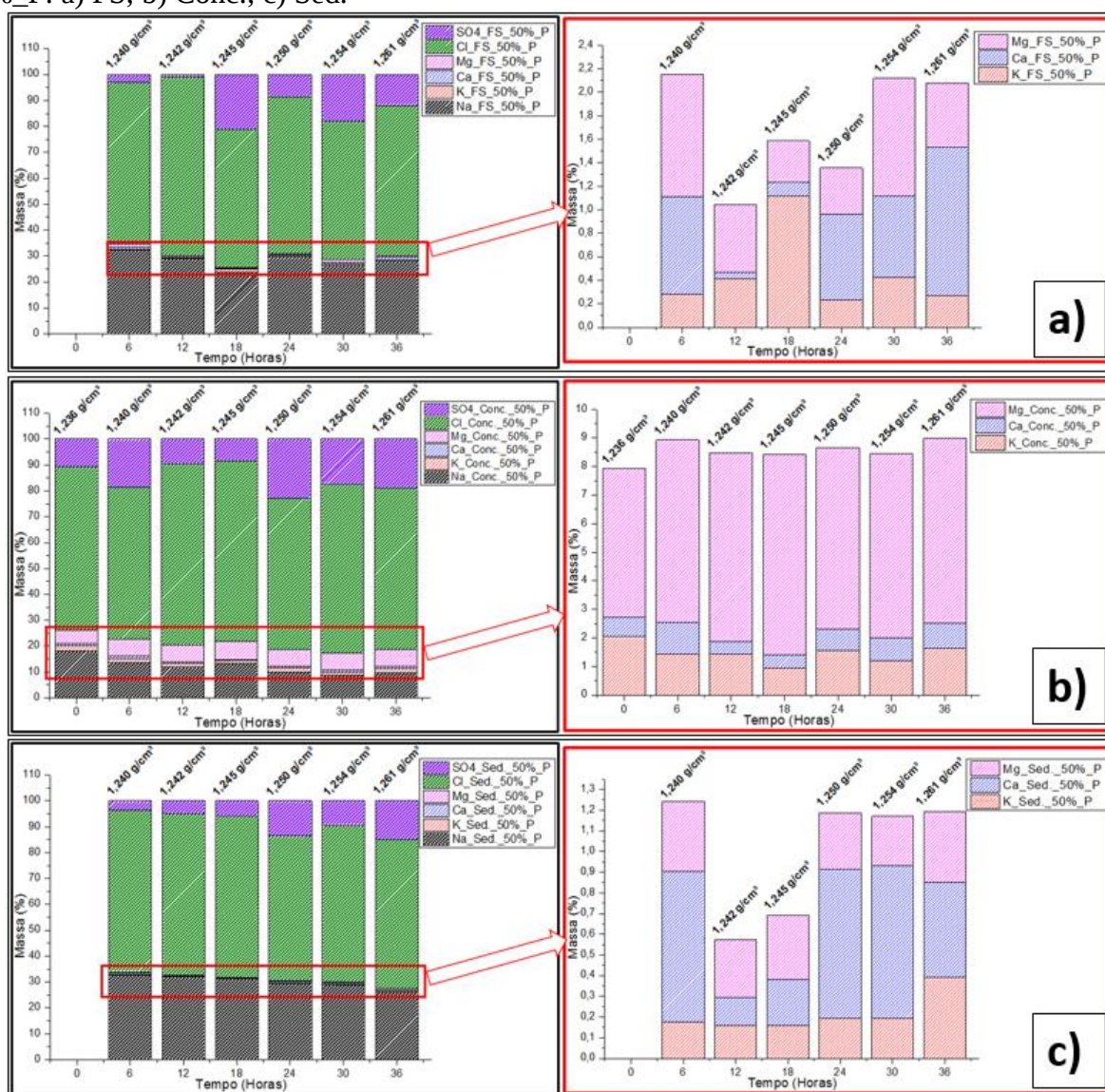


- **Condição Ur 50 %_P**

Na condição sob o tratamento do plasma, Ur 50 %_P, conseguiu-se produzir uma FS (Figura 52 a)) mais rica em sulfato que na Ur 50 %. Na flor de sal a soma dos componentes Mg^{+2} , Ca^{+2} e K^{+1} dividem uma fração máxima de até 2,1 % de massa (maior que a condição sem plasma), despontando participações bem maiores de magnésio e potássio.

Com relação aos sais sedimentados (Sed. na Figura 52 c)), há também um aumento de sulfato com relação a condição Ur 50 % e uma diminuição de participação de Mg^{+2} , Ca^{+2} e K^{+1} , chegando a um valor de soma máximo de 1,25 % em massa, onde o cálcio é o elemento que mais se destaca.

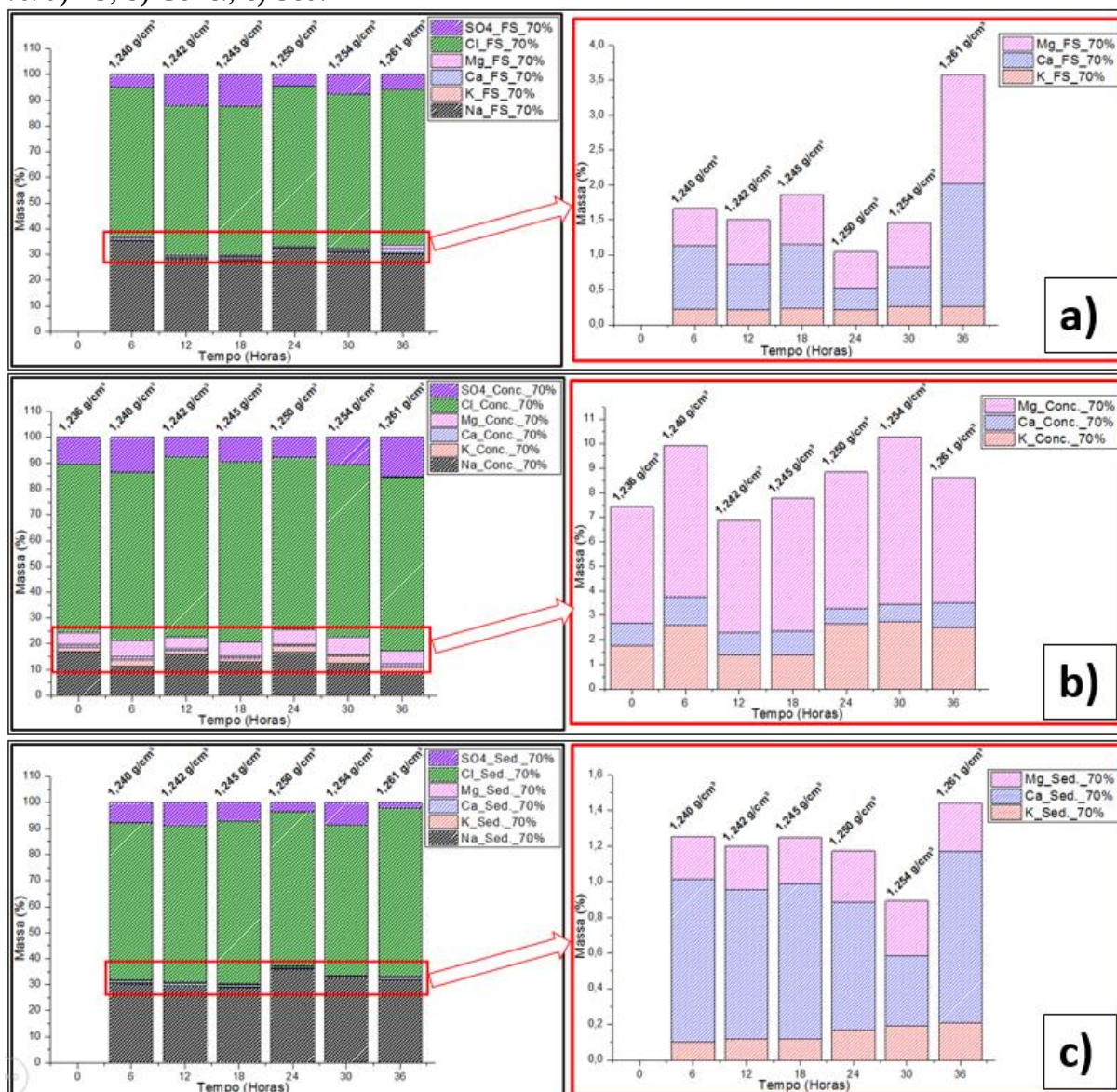
Figura 52-Porcentagem química nas soluções a 400 mg/L com amostras da condição de Ur 50 %_P: a) FS; b) Conc.; c) Sed.



- **Condição Ur 70 %**

Na Figura 53, condição Ur 70 %, percebe-se que a FS (Figura 53 a)) demonstra menor proporção em massa de Mg^{+2} , Ca^{+2} e K^{+1} com relação a massa total da FS, comparando com as demais condições, sendo o cálcio o que mais se destaca. Com relação a sedimentado conseguiu-se obter também um sal bastante rico em cálcio (Figura 53 c)).

Figura 53–Porcentagem química nas soluções a 400 mg/L com amostras da condição de Ur 70 %: a) FS; b) Conc.; c) Sed.



4.6 ANÁLISE MICROESTRUTURAL POR DIFRAÇÃO DE RAIO-X

Nesse tópico é possível analisar as fases nas quais os componentes químicos estão estruturados, discutindo em paralelo com as análises químicas que foram acima comentadas. É necessário observar que em todas as amostras, independente das condições, a fase do NaCl está sempre presente. As amostras analisadas foram coletadas nas seguintes densidades: 1,240; 1,242; 1,245; 1,254 e 1,261 g/cm³.

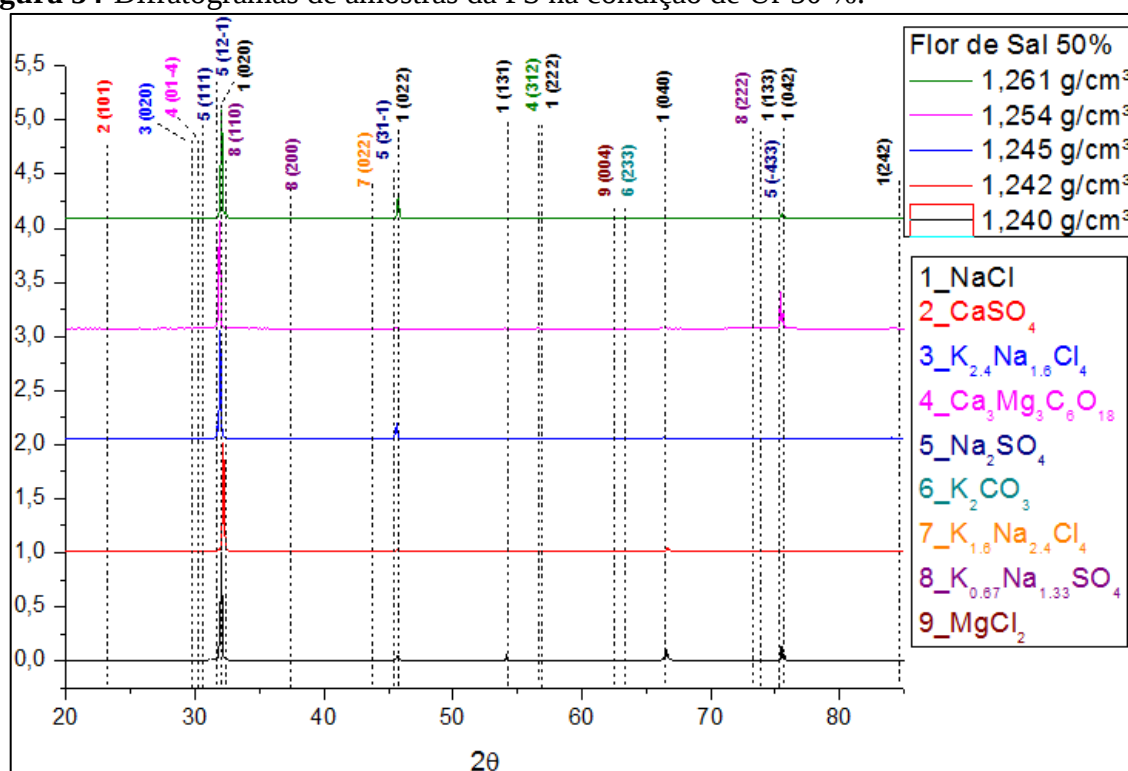
Com relação aos difratogramas procurou-se enfatizar os elementos favoravelmente extraídos em cada condição com base na análise química das amostras, como: na condição Ur 50 % extraiu-se principalmente o Na⁺ na FS e Na⁺ e Mg²⁺ no Sed.; na Ur 50 %_P extração de K⁺ e Mg²⁺ na FS e K⁺ no Sed.; Ur 70 % extração de Ca²⁺ e Mg²⁺ na FS e Ca²⁺ no Sed.

• **Condição Ur 50 %**

Na FS (Figura 54) percebe-se a redução do pico característico do NaCl 1(040), aumento de 1(022) e ausência do 1(111) com a evolução das coletas. O sódio, além do NaCl, está presente principalmente como Na_2SO_4 e $\text{K}_{0.67}\text{Na}_{1.33}\text{SO}_4$.

Para análise da FS na condição Ur 50 % as cartas utilizadas para caracterização dos picos foram: NaCl (96-900-6370_2016); CaSO_4 (00-026-0328_1970); $\text{K}_{2.40}\text{Na}_{1.60}\text{Cl}_{4.00}$ (96-900-3216_2016); $\text{Ca}_{3.00}\text{Mg}_{3.00}\text{C}_{6.00}\text{O}_{18.00}$ (Dolomita_96-900-3531_2016); Na_2SO_4 (00-033-1286_1970); $\text{K}_2(\text{CO}_3)$ (01-087-0730_1970); $\text{K}_{1.6}\text{Na}_{2.4}\text{Cl}_4$ (96-900-3257_2016); $\text{K}_{0.67}\text{Na}_{1.33}\text{SO}_4$ (00-020-0926_1970); MgCl_2 (96-810-3686_2016).

Figura 54-Difratogramas de amostras da FS na condição de Ur 50 %.

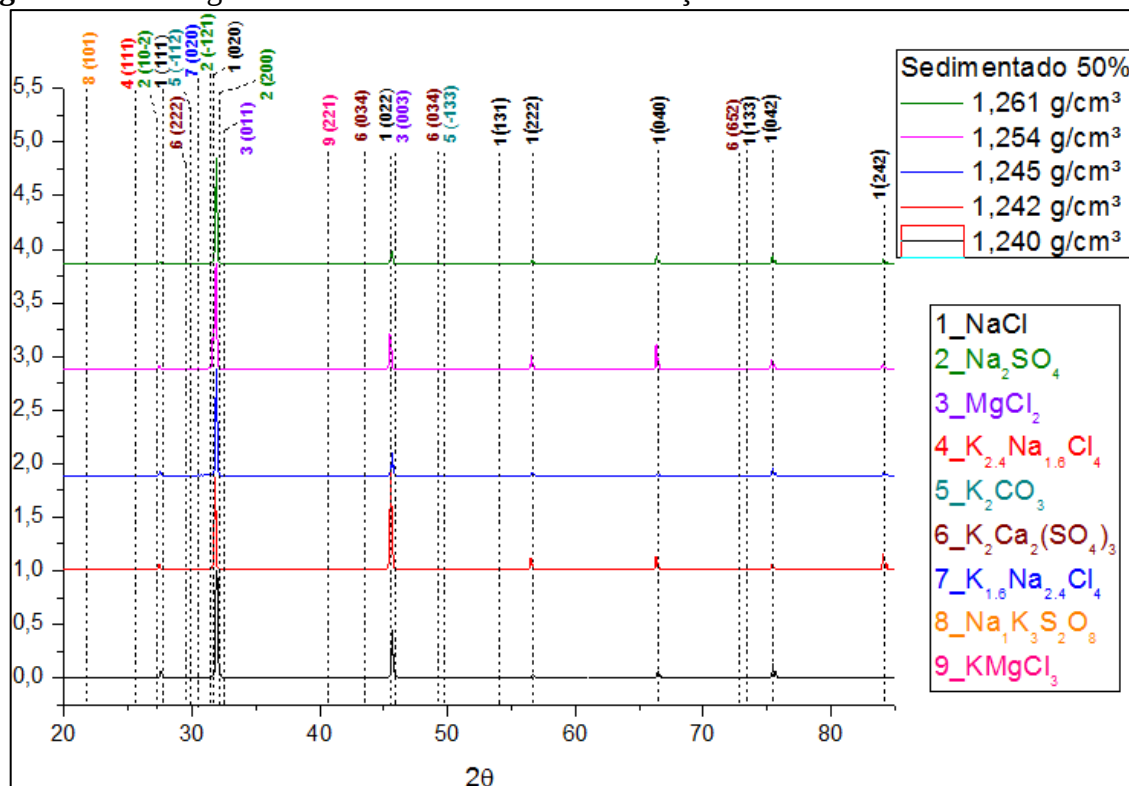


No sedimentado da condição Ur 50 % (Figura 55) há um maior número de picos do que na flor de sal, localizados principalmente nas proximidades do pico de NaCl 1(020). As fases são praticamente as mesmas, no entanto no sedimentado foi caracterizada a fase de KMgCl_3 pelo pico 9(221) que não foi caracterizada na flor de sal. A maioria dos picos de NaCl, como 1(022), 1(222), 1(040), 1(042) e 1(242), se destacam mais no sedimentado. O sódio está preferencialmente em forma de sulfato, e junto ao potássio como cloreto, e o magnésio como fases de cloreto.

Para análise do Sed. na condição Ur 50 % as cartas utilizadas para caracterização dos picos foram: $\text{Na}_{4.00}\text{Cl}_{4.00}$ (96-900-6370_2016); Na_2SO_4 (01-089-4751_1970); Na_2SO_4 (00-033-1286_1970); MgCl_2 (01-072-1517_1970); $\text{K}_{2.40}\text{Na}_{1.60}\text{Cl}_{4.00}$ (96-900-3216_2016); $\text{K}_2(\text{CO}_3)$ (01-

087-0730_1970); $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ (01-074-0327_1970); $\text{K}_{1.60}\text{Na}_{2.40}\text{Cl}_{4.00}$ (96-900-3257_2016); $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$ (01-074-1742_1970); KMgCl_3 (00-037-1408_1970).

Figura 55-Difratogramas de amostras de Sed. na condição de Ur 50 %.



• **Condição Ur 50 %_P**

Na flor de sal da condição Ur 50 %_P (Figura 56) há uma maior diversidade de fases do que no sedimentado, assim como em qualquer outra amostra das demais condições. O potássio está preferencialmente em fases como sulfato e carbonato, geralmente junto ao sódio.

Para análise da FS na condição Ur 50 %_P as cartas utilizadas para caracterização dos picos foram: $\text{Na}_{4.00}\text{Cl}_{4.00}$ (96-900-6370_2016); $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (01-072-1157_1970); $\text{K}_2(\text{CO}_3)$ (01-087-0730_1970); $\text{K}_{0.67}\text{Na}_{1.33}\text{SO}_4$ (00-020-0926_1970); $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$ (01-074-1742_1970); $\text{Na}_{16.00}\text{S}_{8.00}\text{O}_{32.00}$ (96-900-4093_2016); $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ (01-074-0327_1970); $\text{Mg}_3\text{Ca}(\text{CO}_3)_4$ (01-073-1403_1970); CaSO_4 (00-026-0328_1970); MgO_4 (00-027-0759_1970); $\text{Mg}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})$ (01-080-0545_1970); $\text{Ca}_{3.00}\text{Mg}_{3.00}\text{C}_{6.00}\text{O}_{18.00}$ (96-900-3531_2016); MgCl_2 (01-072-1517_1970).

Figura 56-Difratogramas de amostras da FS na condição de Ur 50 %_P.

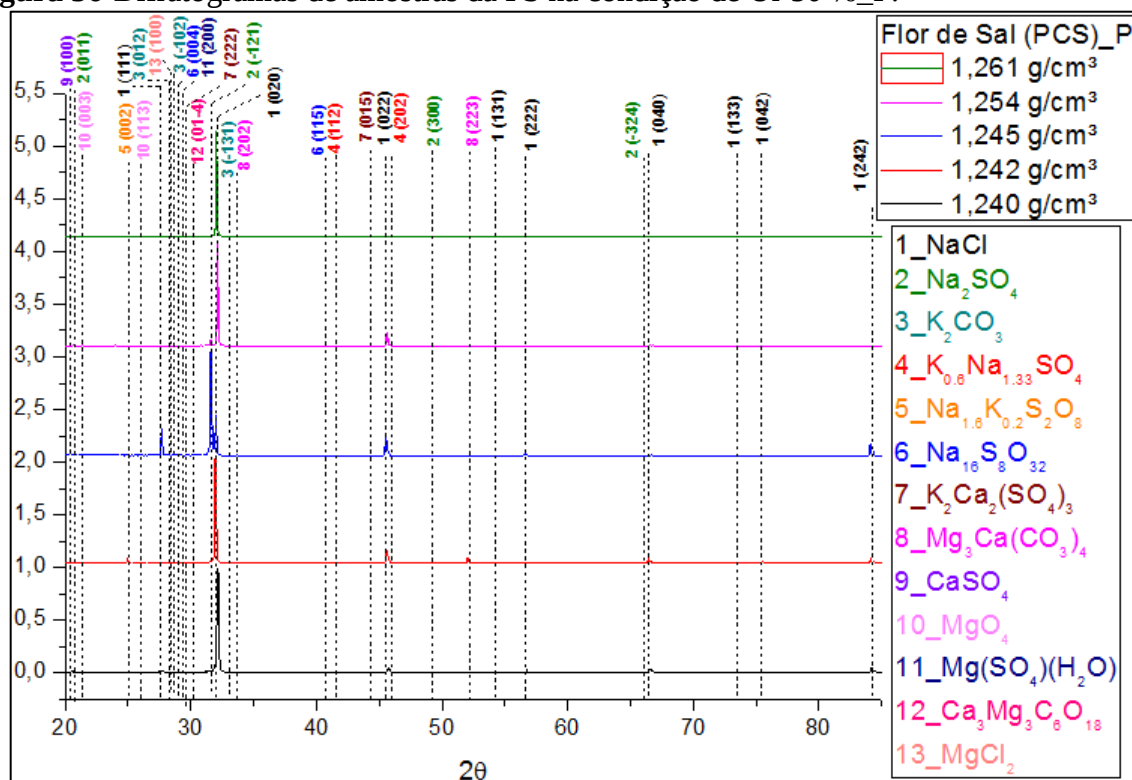
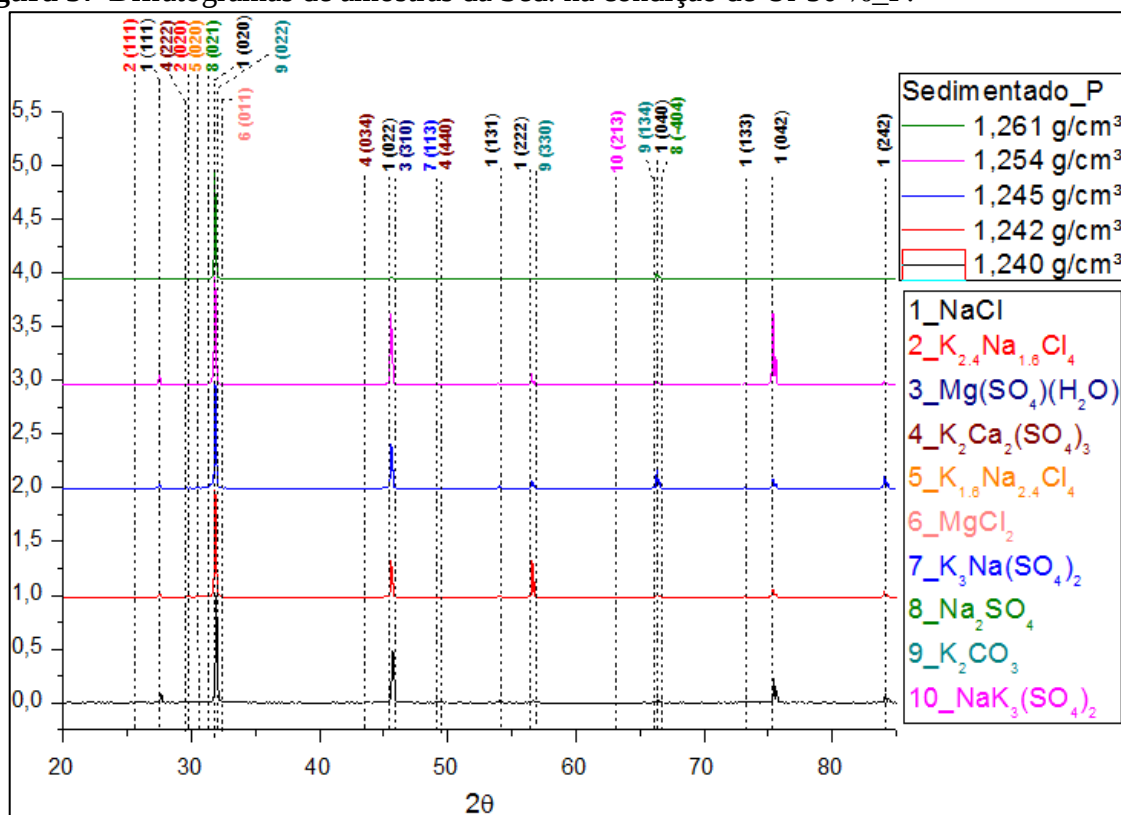


Figura 57-Difratogramas de amostras da Sed. na condição de Ur 50 %_P.



No sedimentado da condição Ur 50 %_P (Figura 57) os picos característicos do NaCl se destacam mais do que na flor de sal, principalmente 1(022), 1(222) e 1(042). Nestas amostras,

diferente da FS, foi possível obter fases de cloreto de potássio e sódio (KNaCl_2), em duas proporções diferentes.

Para análise do Sed. na condição Ur 50 %_P foram utilizadas as seguintes cartas para caracterização dos picos: $\text{Na}_{4.00}\text{Cl}_{4.00}$ (96-900-6370_2016); $\text{K}_{2.40}\text{Na}_{1.60}\text{Cl}_4$ (96-900-3216_2016); $\text{Mg}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})$ (01-080-0545_1970); $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ (01-074-0327_1970); $\text{K}_{1.60}\text{Na}_{2.40}\text{Cl}_{4.00}$ (96-900-3257_2016); MgCl_2 (01-072-1517_1970); $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ (01-074-0398_1970); Na_2SO_4 (01-072-1157_1970); $\text{K}_2(\text{CO}_3)$ (01-087-0730_1970); $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$ (01-074-1742_1970).

- **Condição Ur 70 %**

Na FS da condição Ur 70 % (Figura 58) existe uma maior diversidade de fases do que no Sed. desta mesma condição. Na flor de sal o magnésio apresenta-se como carbonato e cloreto, já o cálcio apresenta-se como sulfato junto com sódio ou potássio, bem como carbonato junto ao magnésio. Nota-se também a ausência dos picos característicos do NaCl 1(222) e 1(133) na FS da Ur 70 %, picos estes que se apresentam em todas as amostras, inclusive Sed. da mesma condição.

Para análise da FS na condição Ur 70 % foram utilizadas as seguintes cartas para caracterização dos picos: $\text{Na}_{4.00}\text{Cl}_{4.00}$ (96-900-6370_2016); $\text{Na}_{1.6}\text{Ca}_{0.2}(\text{SO}_4)$ (00-029-1196_1970); $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$ (01-074-1742_1970); $\text{K}_2(\text{CO}_3)$ (01-087-0730_1970); $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ (01-074-0327_1970); KCl (96-100-0051_2016); $\text{Ca}_{3.00}\text{Mg}_{9.00}\text{C}_{12.00}\text{O}_{36.00}$ (96-100-0053_1986); MgCl_2 (96-810-3686_2016); $\text{Na}_{0.9003}\text{K}_{0.0997}\text{Cl}$ (01-075-0305_1970).

No Sed. da condição Ur 70 % (Figura 59) os picos característicos de NaCl , como 1(022), 1(222), 1(042) e 1(242), são melhor percebidos do que na FS desta mesma condição, em todas as amostras analisadas. Nestas amostras de Sed. Ur 70 % o magnésio se apresenta principalmente como cloreto e óxido, diferente da FS desta condição. Já o cálcio se apresenta preferencialmente como sulfato.

Para análise do Sed. na condição Ur 70 % foram utilizadas as seguintes cartas para caracterização dos picos: $\text{Na}_{4.00}\text{Cl}_{4.00}$ (96-900-6370_2016); (01-074-1742_1970); $\text{K}_2(\text{CO}_3)$ (01-087-0730_1970); $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ (01-074-0327_1970); Na_2SO_4 (01-072-1157_1970); $\text{K}_{0.4}\text{Na}_{0.6}\text{Cl}$ (00-026-0919_1970); MgO_4 (00-027-0759_1970); MgCl_2 (01-072-1517_1970).

Figura 58-Difratogramas de amostras da FS na condição de Ur 70 %.

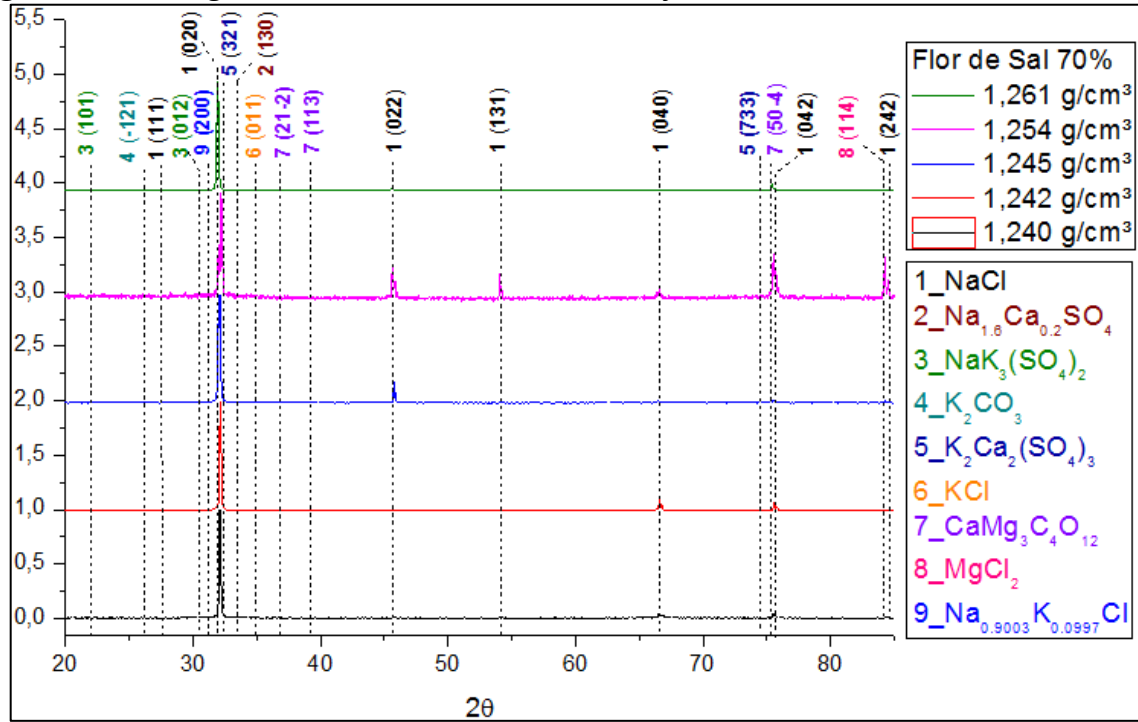
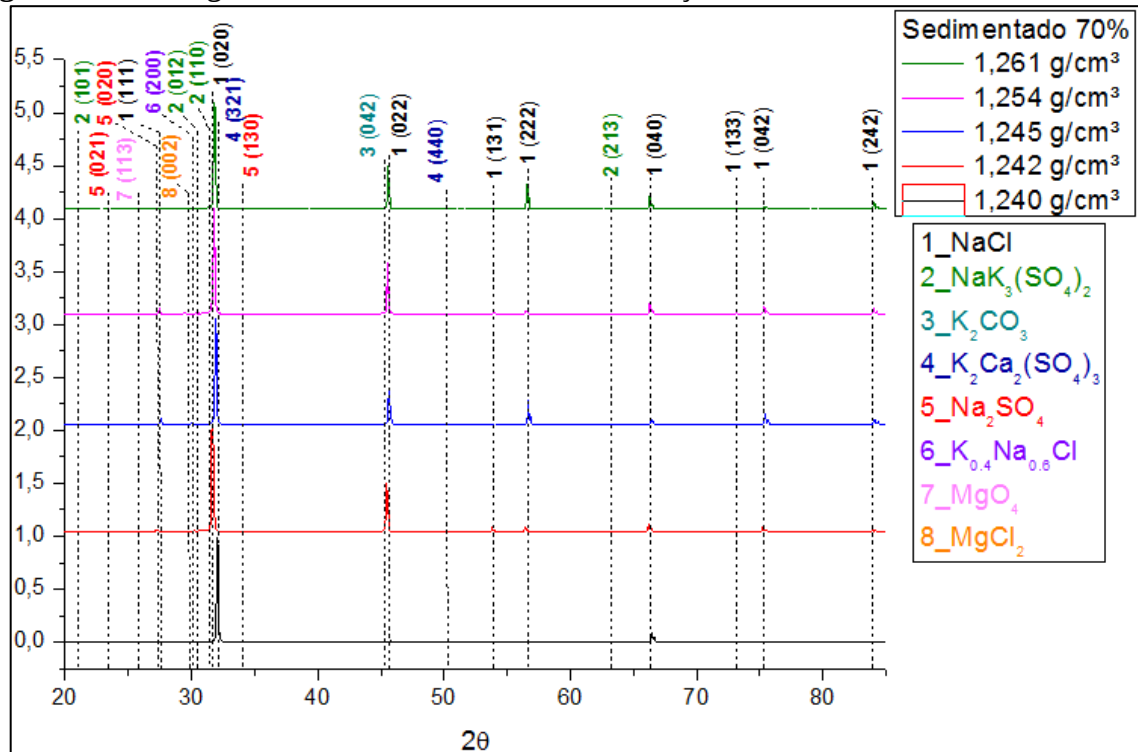


Figura 59-Difratogramas de amostras da Sed. na condição de Ur 70 %.



5. CONCLUSÃO

Na condição de maior umidade (Ur 70 %) conseguiu-se recuperar mais sais da água-mãe por meio da flor de sal. Com uma menor umidade (Ur 50 %) conseguiu-se precipitar mais sais sedimentados no fundo do recipiente. No entanto a atuação do plasma provocou aumento na produção de flor de sal na condição Ur 50 %_P, alcançando resultados tão eficientes (e em alguns pontos até mais) quanto à produção numa umidade maior. E na precipitação de sais sedimentados, no ponto a partir do qual a condição de Ur 50 % perde eficiência, a atuação do plasma provoca sequências de pontos crescentes de massa de sais sedimentados. Percebeu-se também que o plasma atuou efetivamente como modificador na morfologia dos cristais de FS.

Com relação a composição dos sais, a condição de Ur 50 % mostrou melhor eficiência em extrair compostos de Na^{+1} tanto pela FS como pelo Sed. Obteve também bons resultados na recuperação de Mg^{+2} pelo Sed.

Na condição de Ur 50 %_P conseguiu-se obter os melhores resultados na extração de K^{+1} , tanto pela FS como pelo Sed., apresentando picos também na extração de Mg^{+2} pela FS.

Na condição de Ur 70 % de umidade foi possível obter melhor desempenho na extração de Ca^{+2} e Mg^{+2} pela FS e um Sed. rico em Ca^{+2} .

Com relação aos difratogramas foi possível observar que, em todas as amostras independente da condição, ocorreu um acúmulo maior de picos junto ao pico de crescimento preferencial 1(020) de NaCl. O Na^{+1} e K^{+1} geralmente aparecem compondo fases juntos. Os sais (FS e Sed.) recuperados sob influência do plasma (Ur 50 %_P) apresentam uma maior diversidade de fases que as demais condições.

Portanto, nesse trabalho foram apresentadas, sob diferentes condições, formas alternativas de se extrair e recuperar sais a partir da água-mãe por meio da evaporação, sendo ela um resíduo comumente descartado pelas salinas, mas que se mostra com grande potencial de reutilização.

REFERÊNCIAS

- ALAMDARI, A. *et al.* Kinetics of magnesium hydroxide precipitation from sea bittern. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, [S. l.], v. 47, n. 2, p. 215–221, 2008. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0255270107000979>
- AMRULLOH, Hanif *et al.* Effect of Dilution and Electrolysis Time on Recovery of Mg^{2+} As $Mg(OH)_2$ from Bittern by Electrochemical Method. **The Journal of Pure and Applied Chemistry Research**, [S. l.], v. 8, n. 1, p. 87–95, 2019. Disponível em: <https://jpacr.ub.ac.id/index.php/jpacr/article/view/455/pdf>
- AMRULLOH, Hanif *et al.* Preparation of nano-magnesium oxide from Indonesia local seawater bittern using the electrochemical method. **Inorganic and Nano-Metal Chemistry**, [S. l.], v. 0, n. 0, p. 1–6, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/24701556.2020.1724146>
- ANDRADE SIQUEIRA, Thaisa Caroline *et al.* Sugarcane Bagasse as an Efficient Biosorbent for Methylene Blue Removal: Kinetics, Isotherms and Thermodynamics. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, [S. l.], v. 17, n. 2, p. 526, 2020. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1660-4601/17/2/526>
- APRIANI, Mirna; HADI, Wahyono; MASDUQI, Ali. Physicochemical Properties of Sea Water and Bittern in Indonesia: Quality Improvement and Potential Resources Utilization for Marine Environmental Sustainability. **Journal of Ecological Engineering**, [S. l.], v. 19, n. 3, p. 1–10, 2018. Disponível em: <http://www.journalssystem.com/jeeng/Physicochemical-properties-of-sea-water-and-bittern-in-Indonesia-quality-improvement,86150,0,2.html>
- APRIANI, Mirna; HADI, Wahyono; MASDUQI, Ali. The Kinetics of Magnesium Carbonate Crystallization for Traditional Salt Production Wastewater Recovery. **Materials Science Forum**, [S. l.], v. 964, p. 136–144, 2019. Disponível em: <https://www.scientific.net/MSF.964.136>
- AZIMI, Gisele *et al.* **Rare Metal Technology 2020**. Cham: Springer International Publishing, 2020. (The Minerals, Metals & Materials Series).v. 53E-book. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-030-36758-9>
- BANIAMERIAN, Hamed *et al.* Anti-algal activity of Fe_2O_3 – TiO_2 photocatalyst on *Chlorella vulgaris* species under visible light irradiation. **Chemosphere**, [S. l.], v. 242, p. 125119, 2020. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653519323586>
- BARAUNA, Jairo Breno Francisco de Oliveira *et al.* Sodium Chloride Crystallization by Electric Discharge in Brine. **Materials Research**, [S. l.], v. 20, n. suppl 2, p. 215–220, 2017. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392017000800215&lng=en&tlng=en
- BENNETT, Alan B.; PANKIEVICZ, Vânia C. S.; ANÉ, Jean-Michel. A Model for Nitrogen Fixation in Cereal Crops. **Trends in Plant Science**, [S. l.], v. 25, n. 3, p. 226–235, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tplants.2019.12.004>
- BERELSON, William M. *et al.* Benthic fluxes from hypoxia-influenced Gulf of Mexico sediments: Impact on bottom water acidification. **Marine Chemistry**, [S. l.], v. 209, n. January, p. 94–106, 2019. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304420318301798>
- BEZERRA, Joel Medeiros *et al.* Aspectos Econômicos e Ambientais da Exploração Salineira

- no Estado do Rio Grande do Norte. **Engenharia Ambiental**, [S. l.], v. 9, n. 2, p. 3–20, 2012.
- BISHIMBAYEVA, Gaukhar *et al.* Technological Improvement Lithium Recovery Methods from Primary Resources. **Oriental Journal of Chemistry**, [S. l.], v. 34, n. 6, p. 2762–2769, 2018. Disponível em: <http://www.orientjchem.org/vol34no6/technological-improvement-lithium-recovery-methods-from-primary-resources/>
- BLOCH, Sarah E. *et al.* Harnessing atmospheric nitrogen for cereal crop production. **Current Opinion in Biotechnology**, [S. l.], v. 62, p. 181–188, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2019.09.024>
- BORDUI, Peter. Growth of large single crystals from aqueous solution: A review. **Journal of Crystal Growth**, [S. l.], v. 85, n. 1–2, p. 199–205, 1987.
- CARVALHO, Otacílio Oziel de; BEZERRA, Francisco Assuero. **Avaliação e Diagnóstico Do Setor Mineral No Estado Rio Grande Do Norte**. [S. l.: s. n.] Disponível em: <http://www.mme.gov.br/documents/36108/406547/Diagnóstico+do+Setor+Mineral+do+Estado+do+Rio+Grande+do+Norte.pdf/0c4be9b0-08d8-8ffe-465a-c09d8cfed26e?version=1.0>
- CHANDRASEKHARAM, D. *et al.* Geothermal energy for sustainable water resources management. **International Journal of Green Energy**, [S. l.], v. 00, n. 00, p. 1–12, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/15435075.2019.1685998>
- COLMENAR-SANTOS, Antonio *et al.* Thermal desalination potential with parabolic trough collectors and geothermal energy in the Spanish southeast. **Applied Energy**, [S. l.], v. 262, n. August 2019, p. 114433, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.114433>
- CORTÊS, Ieris Ramalho. **Desenvolvimento Industrial da Barrilha no Rio Grande do Norte**. [S. l.]: Editora Baraúna, 2015.
- COSTA, Diógenes Félix da Silva. **CARACTERIZAÇÃO ECOLÓGICA E SERVIÇOS AMBIENTAIS PRESTADOS POR SALINAS TROPICAIS**. 2013a. - Universidade de Aveiro, [s. l.], 2013. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10773/12502>
- COSTA, Diógenes Félix da Silva *et al.* BREVE REVISÃO SOBRE A EVOLUÇÃO HISTÓRICA DA ATIVIDADE SALINEIRA NO ESTADO DO RIO GRANDE DO NORTE (BRASIL) Brief characterization about the historical evolution of the salt production activities in Rio Grande do Norte State's (Brazil). **Sociedade & Natureza**, [S. l.], v. 25, n. 1, p. 21–34, 2013. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/sn/v25n1/03.pdf>
- COSTA, DIÓGENES FÉLIX DA SILVA. **ANÁLISE FITOECOLÓGICA DO MANGUEZAL E OCUPAÇÃO DAS MARGENS DO ESTUÁRIO HIPERSALINO APODI/MOSSORÓ (RN – BRASIL)**. 2010. - UFRN, [s. l.], 2010. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/235250732%0APhytoecological>
- COSTA, Juliana Elionara Bezerra. **Análise comparativa entre as propriedades do gesso obtido de rejeito da produção de sal e gessos comerciais**. 2013b. - UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE - UFRN, [s. l.], 2013. Disponível em: <https://repositorio.ufrn.br/jspui/handle/123456789/12829>
- DINIZ, Marco Túlio Mendonça;; VASCONCELOS., Fábio Perdigão. A PRODUÇÃO DE SAL MARINHO NO BRASIL E SUA CORRELAÇÃO COM A PLUVIOMETRIA ANUAL E O CRESCIMENTO ECONÔMICO NACIONAL. **REVISTA CAMINHOS DE GEOGRAFIA**, [S. l.], n. Figura 1, p. 1–13, 2019. Disponível em:

<http://www.seer.ufu.br/index.php/caminhosdegeografia/issue/view/1821>

DONADIO, Clara *et al.* Carotenoid-derived aroma compounds detected and identified in brines and speciality sea salts (fleur de sel) produced in solar salterns from Saint-Armel (France). **Journal of Food Composition and Analysis**, [S. l.], v. 24, n. 6, p. 801–810, 2011. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0889157511000792>

DONG, Haoliang *et al.* Synthesis of reactive MgO from reject brine via the addition of NH₄OH. **Hydrometallurgy**, [S. l.], v. 169, p. 165–172, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.01.010>

DONG, Haoliang *et al.* Recovery of reactive MgO from reject brine via the addition of NaOH. **Desalination**, [S. l.], v. 429, p. 88–95, 2018. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0011916417315503>

ERCOLE, Claudia *et al.* Calcium Carbonate Mineralization: Involvement of Extracellular Polymeric Materials Isolated from Calcifying Bacteria. **Microscopy and Microanalysis**, [S. l.], v. 18, n. 4, p. 829–839, 2012. Disponível em: https://www.cambridge.org/core/product/identifiser/S1431927612000426/type/journal_article

FERNANDES, Rogério Taygra Vasconcelos. **ATIVIDADE SALINEIRA EM MANGUEZAIS: IMPACTOS AMBIENTAIS E REFLEXOS ECONÔMICOS DA RECUPERAÇÃO OU COMPENSAÇÃO AMBIENTAL DAS ÁREAS DEGRADADAS**. 2019. - UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO - UFRSA, [s. l.], 2019.

FILIPINI, Kacielli *et al.* ACEITAÇÃO DA DIETA HIPOSSÓDICA COM SAL DE CLORETO DE POTÁSSIO (SAL LIGHT) EM PACIENTES INTERNADOS EM UM HOSPITAL PÚBLICO. **Revista Brasileira Ciências da Saúde - USCS**, [S. l.], v. 12, n. 41, p. 11–18, 2014. Disponível em: http://seer.uscs.edu.br/index.php/revista_ciencias_saude/article/view/2093

FONTES, Kristy Emanuel Silva *et al.* MODIFICAÇÕES NA MICROESTRUTURA DE CRISTAIS CAUSADAS POR PLASMA ATMOSFÉRICO EM SOLUÇÃO HOMOGÊNEA SATURADA COM NaCl E MgCl₂ DE ALTA PUREZA. **I CONGRESSO INTERNACIONAL DE MEIO AMBIENTE E SOCIEDADE**, [S. l.], v. 1º, p. 1–10, 2019 a. Disponível em: <https://editorarealize.com.br/revistas/conidis/resumo.php?idtrabalho=725>

FONTES, Kristy Emanuel Silva *et al.* INFLUÊNCIA DO PLASMA ATMOSFÉRICO NA CRISTALIZAÇÃO E MICROESTRUTURA DE CRISTAIS EM SOLUÇÃO SATURADA DE NaCl E MgCl₂ DE ALTA PUREZA. **59º CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA**, [S. l.], v. 59º, p. 1–7, 2019 b. Disponível em: <http://www.abq.org.br/cbq/2019/trabalhos/12/1028-27820.html>

FONTES, Kristy Emanuel Silva *et al.* ALTERAÇÃO DE PH E CONDUTIVIDADE POR INFLUÊNCIA DO PLASMA ATMOSFÉRICO APLICADO EM SOLUÇÃO SATURADA DE NaCl E MgCl₂ DE ALTA PUREZA. **59º CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA**, [S. l.], v. 59º, p. 1–7, 2019 c. Disponível em: <http://www.abq.org.br/cbq/2019/trabalhos/12/1045-27820.html>

GAY-MIMBRERA, Jesús *et al.* Clinical and Biological Principles of Cold Atmospheric Plasma Application in Skin Cancer. **Advances in Therapy**, [S. l.], v. 33, n. 6, p. 894–909, 2016. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s12325-016-0338-1>

GEERTMAN, R. M. SODIUM CHLORIDE: CRYSTALLIZATION. In: **Encyclopedia of Separation Science**. [S. l.]: Elsevier, 2000. p. 4127–4134. E-book. Disponível em:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B0122267702060610>

GHARA, Krishna Kanta *et al.* Production of pure potassium salts directly from sea bittern employing tartaric acid as a benign and recyclable K + precipitant. **RSC Adv.**, [S. l.], v. 4, n. 65, p. 34706–34711, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C4RA04360J>

GOMES, Mayara Feliciano. **Otimização do tempo e da temperatura no processamento da gipsita oriunda dos cristalizadores da produção de sal para obter gesso de uso na construção civil**. 2012. - Universidade Federal do Rio Grande Do Norte - UFRN, [s. l.], 2012. Disponível em: <http://repositorio.ufrn.br:8080/jspui/handle/123456789/15828>

GOPALAKRISHNAN, R. *et al.* Solvated electrons at the atmospheric pressure plasma–water anodic interface. **Journal of Physics D: Applied Physics**, [S. l.], v. 49, n. 29, p. 295205, 2016. Disponível em: <http://stacks.iop.org/0022-3727/49/i=29/a=295205?key=crossref.f9ff3cc5a80856a3451e4283f1d4169e>

GOSIACO, Pierre Kendrick L. *et al.* Biosorption ability of starfruit (Averrhoa carambola L.) in removing cadmium and lead in contaminated water samples Biosorption ability of starfruit (Averrhoa carambola L.) in removing cadmium and lead in contaminated water samples. [S. l.], n. May, 2019. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/333114779%0ABiosorption>

GUARINO, Francesco *et al.* The combined effect of Cr(III) and NaCl determines changes in metal uptake, nutrient content, and gene expression in quinoa (Chenopodium quinoa Willd.). **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [S. l.], v. 193, n. September 2019, p. 110345, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110345>

GUO, Lu *et al.* Ar plasma modification of 2D MXene Ti₃C₂T_x nanosheets for efficient capacitive desalination. **FlatChem**, [S. l.], v. 8, p. 17–24, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.flatc.2018.01.001>

HAMDY MAKHLOUF, Abdel Salam; GAJARLA, Yashwanth. Advances in smart coatings for magnesium alloys and their applications in industry. In: **Advances in Smart Coatings and Thin Films for Future Industrial and Biomedical Engineering Applications**. [S. l.]: Elsevier, 2020. p. 245–261. *E-book*. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-849870-5.00016-1>

HASSANVAND, Armineh *et al.* The Role of Ion Exchange Membranes in Membrane Capacitive Deionisation. **Membranes**, [S. l.], v. 7, n. 3, p. 54, 2017. Disponível em: <http://www.mdpi.com/2077-0375/7/3/54>

HEAKAL, Fakiha El-Taib; ELKHOLY, Ayman E. Smart coatings on magnesium alloys in transportation industries. In: **Advances in Smart Coatings and Thin Films for Future Industrial and Biomedical Engineering Applications**. [S. l.]: Elsevier, 2020. p. 263–287. *E-book*. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-849870-5.00003-3>

HONMANE, Bharat *et al.* Channelizing the osmotic energy of proximate sea bittern for concentration of seawater by forward osmosis under realistic conditions to conserve land requirement for solar sea salt production. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 567, p. 329–338, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.09.022>

HUANG, Wei *et al.* Specific ion binding interactions in potash flotation. **Journal of Colloid and Interface Science**, [S. l.], v. 553, p. 418–426, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.06.057>

HUANG, Yifan *et al.* The electro-acoustic transition process of pulsed corona discharge in conductive water. **Journal of Physics D: Applied Physics**, [S. l.], v. 47, n. 25, p. 255204, 2014. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3727/47/25/255204>

HUSSEIN, Abdel Aal; ZOHDY, Khaled; ABDELKREEM, Maha. Seawater Bittern a Precursor for Magnesium Chloride Separation: Discussion and Assessment of Case Studies. **International Journal of Waste Resources**, [S. l.], v. 07, n. 01, 2017. Disponível em: <https://www.omicsonline.com/open-access/seawater-bittern-a-precursor-for-magnesium-chloride-separation-discussionand-assessment-of-case-studies-2252-5211-1000267.php?aid=88154>

JAVORNIK, G. *et al.* APLICAÇÃO DE NANOFLUIDOS DE CARBONATO DE CÁLCIO E SÍLICA NA RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO. In: ANAIS DO XX CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA 2015, São Paulo. **Anais [...]**. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 2015. p. 13871–13878. Disponível em: <http://www.proceedings.blucher.com.br/article-details/18377>

KANEKO, Toshiro *et al.* Gas-liquid interfacial plasmas producing reactive species for cell membrane permeabilization. **Journal of clinical biochemistry and nutrition**, [S. l.], v. 60, n. 1, p. 3–11, 2017. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/28163376>

KIM, Dae Hyun. A review of desalting process techniques and economic analysis of the recovery of salts from retentates. **Desalination**, [S. l.], v. 270, n. 1–3, p. 1–8, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2010.12.041>

LEE, Hae-Gyeong *et al.* Tipping points of gastric pH regulation and energetics in the sea urchin larva exposed to CO₂-induced seawater acidification. **Comparative Biochemistry and Physiology Part A: Molecular & Integrative Physiology**, [S. l.], v. 234, n. April, p. 87–97, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2019.04.018>

LESAINT, O. Prebreakdown phenomena in liquids: propagation ‘modes’ and basic physical properties. **Journal of Physics D: Applied Physics**, [S. l.], v. 49, n. 14, p. 144001, 2016. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3727/49/14/144001>

LI, Enze *et al.* Selective adsorption of octadecylamine hydrochloride on the surface of KCl crystal: adsorption energy based on density functional theory. **Adsorption**, [S. l.], v. 25, n. 8, p. 1553–1558, 2019 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10450-019-00134-1>

LI, Long *et al.* Preparation of LDHs Based on Bittern and Its Flame Retardant Properties in EVA/LDHs Composites. **Advances in Polymer Technology**, [S. l.], v. 2019, p. 1–13, 2019 b. Disponível em: <https://www.hindawi.com/journals/apt/2019/4682164/>

LIU, Luofeng *et al.* Lithium extraction from seawater by manganese oxide ion sieve MnO₂·0.5H₂O. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S. l.], v. 468, p. 280–284, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.12.025>

LIU, Runqing *et al.* Utilization of Ammonium Chloride as a Novel Selective Depressant in Reverse Flotation of Potassium Chloride. **Minerals**, [S. l.], v. 9, n. 1, p. 41, 2019. Disponível em: <http://www.mdpi.com/2075-163X/9/1/41>

MAITI, Pratyush; GHARA, Krishna Kanta; GHOSH, Pushpito Kumar. **A PROCESS OF PRODUCTION OF POTASSIUM AMMONIUM SULFATE COMPOUND FERTILIZER IN COST - EFFECTIVE MANNER DIRECTLY FROM CONCENTRATED SEA BITTERN**. Concessão: 2018.

MANAHAN, Stanley E. **Química Ambiental**. 6ª ed. [S. l.]: Bookman, 2013.

MANCINELLI, R. *et al.* Hydration of Sodium, Potassium, and Chloride Ions in Solution and the Concept of Structure Maker/Breaker. **The Journal of Physical Chemistry B**, [S. l.], v. 111, n. 48, p. 13570–13577, 2007. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp075913v>

MATEU-SANZ, Miguel *et al.* Cold Plasma-Treated Ringer's Saline: A Weapon to Target Osteosarcoma. **Cancers**, [S. l.], v. 12, n. 1, p. 227, 2020. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2072-6694/12/1/227>

MELO, Stéfany Rodrigues de Sousa *et al.* Suplementação com magnésio sobre a performance de atletas: uma revisão sistemática. **Research, Society and Development**, [S. l.], v. 9, n. 1, p. 117911754, 2020. Disponível em: <https://rsd.unifei.edu.br/index.php/rsd/article/view/1754>

MOLLAHOSSEINI, Arash *et al.* Renewable energy-driven desalination opportunities – A case study. **Journal of Environmental Management**, [S. l.], v. 239, n. February, p. 187–197, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.03.044>

MONDAL, Dibyendu *et al.* Four-fold concentration of sucrose in sugarcane juice through energy efficient forward osmosis using sea bitters as draw solution. **RSC Advances**, [S. l.], v. 5, n. 23, p. 17872–17878, 2015. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5RA00617A>

MORADBEYGI, Hanieh *et al.* Fe₂O₃ nanoparticles induced biochemical responses and expression of genes involved in rosmarinic acid biosynthesis pathway in Moldavian balm under salinity stress. **Physiologia Plantarum**, [S. l.], p. ppl.13077, 2020. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/ppl.13077>

NASA EARTH OBSERVATORY. **Salt , Oil , and Fruit from Mossoró**. [s. l.], 2019. Disponível em: <https://www.earthobservatory.nasa.gov/images/146090/salt-oil-and-fruit-from-mossoro>.

NGUYEN, Anh V.; EVANS, Geoffrey M. Movement of fine particles on an air bubble surface studied using high-speed video microscopy. **Journal of Colloid and Interface Science**, [S. l.], v. 273, n. 1, p. 271–277, 2004.

OLIVEIRA, Michele Lessa de *et al.* Desmistificando dúvidas sobre alimentação e nutrição. **Ministério da Saúde**, Brasília-DF, p. 166, 2016. Disponível em: http://bvsms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/desmistificando_duvidas_sobre_alimentacao_nutricao.pdf#page=92

ORREGO, Fabiola *et al.* Growth and physiological effects of single and combined Cu, NaCl, and water stresses on *Atriplex atacamensis* and *A. halimus*. **Environmental and Experimental Botany**, [S. l.], v. 169, n. October, p. 103919, 2020. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0098847219315163>

PATANGE, Apurva *et al.* Efficacy of cold plasma functionalised water for improving microbiological safety of fresh produce and wash water recycling. **Food Microbiology**, [S. l.], v. 84, n. May, p. 103226, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fm.2019.05.010>

PAUL, Parimal *et al.* **PROCESS FOR THE TIME RECOVERY OF SULPHATE OF POTASH (SOP) FROM SULPHATE RICH BITTERN**. Concessão: 2012.

PENG, Peng *et al.* In situ plasma-assisted atmospheric nitrogen fixation using water and spray-type jet plasma. **Chemical Communications**, [S. l.], v. 54, n. 23, p. 2886–2889, 2018. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C8CC00697K>

PERINBAN, Sellam; ORSAT, Valérie; RAGHAVAN, Vijaya. Nonthermal Plasma–Liquid Interactions in Food Processing: A Review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, [S. l.], v. 18, n. 6, p. 1985–2008, 2019. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/1541-4337.12503>

QASIM, Muhammad *et al.* Water desalination by forward (direct) osmosis phenomenon: A comprehensive review. **Desalination**, [S. l.], v. 374, p. 47–69, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2015.07.016>

RAYANA, Aruza. **Relatório Técnico de Avaliação Ambiental Salineira São Camilo Ltda.** [S. l.: s. n.].

REZAEI, Abbas; GODINI, Hatam; JORFI, Sahand. NITRATE REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTION USING MGCL₂ IMPREGNATED ACTIVATED CARBON. **Environmental Engineering and Management Journal**, [S. l.], v. 9, n. 3, p. 449–452, 2010. Disponível em: http://www.eemj.icpm.tuiasi.ro/pdfs/vol9/no3/39_Rezaei.pdf

ROCHA, Renato de Medeiros. **Parecer sobre o Descarte das Águas-Mães no Rio Mossoró.** Mossoró [s. n.].

ROCHA, Suelen Silva. **ANÁLISE COMPARATIVA DOS BENEFÍCIOS ECONÔMICOS, OPERACIONAIS E AMBIENTAIS DO MÉTODO TERRACE MINING NA MINERAÇÃO DE GIPSITA DO POLO GESSEIRO DO ARARIPE.** 2017. - UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO - UFPE, [s. l.], 2017. Disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/26893>

RODRIGUES, Carolina M. *et al.* Artisanal salt production in Aveiro/Portugal - an ecofriendly process. **Saline Systems**, [S. l.], v. 7, n. 1, p. 3, 2011. Disponível em: <http://aquaticbiosystems.biomedcentral.com/articles/10.1186/1746-1448-7-3>

RUMBACH, Paul; CLARKE, Jean Pierre; GO, David B. Electrostatic Debye layer formed at a plasma-liquid interface. **Physical Review E**, [S. l.], v. 95, n. 5, p. 053203, 2017. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.95.053203>

SANGHAVI, Rahul J. *et al.* Preparation of high-purity magnesium-ammonium-phosphate fertilizer using sea bittern and industrial waste streams. **Environmental Science and Pollution Research**, [S. l.], v. 27, n. 7, p. 7720–7728, 2020. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s11356-019-07445-4>

SANTANA, Ricardo Corrêa de. **Efeito da Altura da Coluna na Flotação de Minério Fosfático em Diferentes Granulometrias** Efeito da Altura da Coluna na Flotação de Minério Fosfático em Diferentes Granulometrias. 2011. - UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA, [s. l.], 2011. Disponível em: <http://clyde.dr.ufu.br/bitstream/123456789/15054/1/Tese Ricardo.pdf>

SANTOS, Mariana Alves dos. **ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE ÍONS CONTAMINANTES NA FLOTAÇÃO DE APATITA EM COLUNA.** 2010. - UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA, [s. l.], 2010. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/15142/1/mariana.pdf>

SCHUBERT, Heinrich. On the turbulence-controlled microprocesses in flotation machines. **International Journal of Mineral Processing**, [S. l.], v. 56, n. 1–4, p. 257–276, 1999. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301751698000489>

SETIA, Raj *et al.* Is CO₂ evolution in saline soils affected by an osmotic effect and calcium

carbonate? **Biology and Fertility of Soils**, [S. l.], v. 46, n. 8, p. 781–792, 2010. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s00374-010-0479-3>

SHABIR, M. Effect of Electrolytes on the Adsorption of Nitrite and Nitrate from Aqueous Solutions by Activated Carbon. **Journal of Applied Sciences and Environmental Management**, [S. l.], v. 14, n. 3, p. 5–11, 2010. Disponível em: <http://www.ajol.info/index.php/jasem/article/view/61448>

SHAHJOOEI, M.; HORMATI, A. R.; REZAI, B. The Selective Extraction of Magnesium Components from Bittern Using NaOH : Experimental and Pilot Scale Studies. **Amirkabir J. Civil Eng.**, [S. l.], v. 51, n. 1, p. 19–22, 2019.

SHIRAI, Naoki *et al.* Atmospheric negative corona discharge using Taylor cone as a liquid cathode. **Japanese Journal of Applied Physics**, [S. l.], v. 53, n. 2, p. 026001, 2014. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.7567/JJAP.53.026001>

SHIRAZI, Laleh; ZAMANI, Yahya; BAHADORAN, Farzad. Recovery of magnesium salts from bitterns by fractional crystallization method. **Petroleum and Coal**, [S. l.], v. 57, n. 3, p. 199–204, 2015. Disponível em: https://pdfs.semanticscholar.org/c008/344d3642cfc7ebf6228e67c8c0187b8804ea.pdf?_ga=2.6036659.1287789817.1580124697-377816466.1580124697

SIGMUND, Peter. Sputtering by ion bombardment theoretical concepts. In: [S. l.: s. n.]. p. 9–71. *E-book*. Disponível em: http://link.springer.com/10.1007/3540105212_7

SØRENSEN, Eva; LAM, Koon Fung; SUDHOFF, Daniel. Special Distillation Applications. In: **Distillation**. [S. l.]: Elsevier, 2014. p. 367–401. *E-book*. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-386876-3.00009-0>

STALDER, K. R. *et al.* Repetitive plasma discharges in saline solutions. **Applied Physics Letters**, [S. l.], v. 79, n. 27, p. 4503–4505, 2001. Disponível em: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1429752>

STEINHORN, Ilana. In situ salt precipitation at the Dead Sea. **Limnology and Oceanography**, [S. l.], v. 28, n. 3, p. 580–583, 1983. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.4319/lo.1983.28.3.0580>

SULAYMON, Abbas H.; MOHAMMED, Ahmed A.; AL-MUSAWI, Tariq J. Removal of lead, cadmium, copper, and arsenic ions using biosorption: equilibrium and kinetic studies. **Desalination and Water Treatment**, [S. l.], v. 51, n. 22–24, p. 4424–4434, 2013. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/19443994.2013.769695>

TRIVEDI, Khanjan *et al.* Evaluation of Fertilizer Potential of Different K Compounds Prepared Utilizing Sea Bittern as Feed Stock. **Frontiers in Plant Science**, [S. l.], v. 8, n. September, p. 1–12, 2017. Disponível em: <http://journal.frontiersin.org/article/10.3389/fpls.2017.01541/full>

VENN, A. A. *et al.* Effects of light and darkness on pH regulation in three coral species exposed to seawater acidification. **Scientific Reports**, [S. l.], v. 9, n. 1, p. 2201, 2019. Disponível em: <http://www.nature.com/articles/s41598-018-38168-0>

VIEIRA, Ana Sofia Santos. **Caracterização da cinética de formação da Flor de Sal**. 2015. - Universidade de Aveiro, [s. l.], 2015. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10773/15480>

VOGEL, Camila Cristine. Desenvolvimento de salsicha com teor de sódio reduzido (sal light). **RECEN - Revista Ciências Exatas e Naturais**, [S. l.], v. 13, n. 3, p. 305–316, 2011.

WILLIAM D. CALLISTER, Jr.; RETHWISCH, David G. **Cristalização_callister_Ciência e Engenharia de Materiais_8ª Ed - Livro - Português.pdf**. 8ª ed. Rio de Janeiro-RJ: Grupo Editora Nacional-GEN e Livros Técnicos e Científicos Editora-LTC, 2012.

WOLOSZKO, Jean; STALDER, K. R.; BROWN, I. G. Plasma characteristics of repetitively-pulsed electrical discharges in saline solutions used for surgical procedures. **IEEE Transactions on Plasma Science**, [S. l.], v. 30, n. 3, p. 1376–1383, 2002. Disponível em: <http://ieeexplore.ieee.org/document/1158301/>

XUE, Wenchao *et al.* Sea salt bittern-driven forward osmosis for nutrient recovery from black water: A dual waste-to-resource innovation via the osmotic membrane process. **Frontiers of Environmental Science & Engineering**, [S. l.], v. 14, n. 2, p. 32, 2020. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s11783-019-1211-7>

YAN, Dayun *et al.* Principles of using Cold Atmospheric Plasma Stimulated Media for Cancer Treatment. **Scientific Reports**, [S. l.], v. 5, n. 1, p. 18339, 2015. Disponível em: <http://www.nature.com/articles/srep18339>

ZHOU, Huan *et al.* Non-equilibrium State Salt-forming Phase Diagram: Utilization of Bittern Resource in High Efficiency. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, [S. l.], v. 18, n. 4, p. 635–641, 2010. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/S1004-9541\(10\)60268-6](http://dx.doi.org/10.1016/S1004-9541(10)60268-6)

ZHOU, Renwu *et al.* Cold atmospheric plasma activated water as a prospective disinfectant: the crucial role of peroxyne. **Green Chemistry**, [S. l.], v. 20, n. 23, p. 5276–5284, 2018. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C8GC02800A>

ZUÑIGA, Juan Antonio Flores. **METHODS OF PREPARATION OF LOW SODIUM SALT COMPOSITIONS**. Concessão: 2013.