



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

LUCAS CABRAL ROCHA

PROPOSTA DE EQUIPAMENTO A PLASMA PARA MAXIMIZAÇÃO NA
PRODUÇÃO DE FLOR DE SAL A PARTIR DE ÁGUAS RESIDUAIS DA SALINA

MOSSORÓ

2023

LUCAS CABRAL ROCHA

PROPOSTA DE EQUIPAMENTO A PLASMA PARA MAXIMIZAÇÃO NA
PRODUÇÃO DE FLOR DE SAL A PARTIR DE ÁGUAS RESIDUAIS DA SALINA

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

Linha de Pesquisa: Aplicações tecnológicas
de materiais regionais.

Orientador: Clodomiro Alves Júnior, Prof.
Dr.

MOSSORÓ

2023

© Todos os direitos estão reservados a 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 tomar-se-á de domínio público após a data de defesa e homologação da sua respectiva ata. A mesma poderá servir de 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.

R672p Rocha , Lucas Cabral.
PROPOSTA DE EQUIPAMENTO A PLASMA PARA
MAXIMIZAÇÃO NA PRODUÇÃO DE FLOR DE SAL A PARTIR
DE ÁGUAS RESIDUAIS DA SALINA / Lucas Cabral Rocha
. - 2024.
84 f. : il.

Orientador: Clodomiro Alves Junior.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal
Rural do Semi-árido, Programa de Pós-graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais, 2024.

1. Água-Mãe. 2. Reaproveitamento. 3.
Tratamento a Plasma. I. Alves Junior, Clodomiro,
orient. II. Título.

Ficha catalográfica elaborada por sistema gerador automático em conformidade
com AACR2 e os dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Biblioteca Campus Mossoró / Setor de Informação e Referência
Bibliotecária: Keina Cristina Santos Sousa e Silva
CRB: 15/120

O serviço de Geração Automática de Ficha Catalográfica para Trabalhos de Conclusão de Curso (TCC's) foi desenvolvido pelo Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação da Universidade de São Paulo (USP) e gentilmente cedido para o Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (SISBI-UFERSA), sendo customizado pela Superintendência de Tecnologia da Informação e Comunicação (SUTIC) sob orientação dos bibliotecários da instituição para ser adaptado às necessidades dos alunos dos Cursos de Graduação e Programas de Pós-Graduação da Universidade.

LUCAS CABRAL ROCHA

**PROPOSTA DE EQUIPAMENTO A PLASMA PARA MAXIMIZAÇÃO NA
PRODUÇÃO DE FLOR DE SAL A PARTIR DE ÁGUAS RESIDUAIS DA SALINA**

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

Linha de Pesquisa: Aplicações tecnológicas
de materiais regionais.

Defendida em: 30 de janeiro de 2024

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Clodomiro Alves Junior, (UFERSA)

Prof. Dr. Rodrigo Sávio Pessoa (ITA)

Prof. Dr. Rogério Taygra de Vasconcelos (UFERSA)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha mãe Ione Cabral, por todo apoio e ensinamento, por ter sido pilar que permitiu chegar até aqui, e pelo privilégio de ser filho de uma mulher tão maravilhosa.

A minha Madrinha Maria da Conceição Cabral, por todo apoio e ajuda para que eu possa estar ocupando esse espaço hoje.

Ao meu companheiro Tony Manaia, pelo apoio ao longo dessa caminhada.

Ao professor e orientador Prof. Dr. Clodomiro Alves Junior, por todos os ensinamentos nessa fase importante do meu crescimento acadêmico, pelo esforço e paciência em desenvolver esta pesquisa, e pelo meu enriquecimento enquanto profissional.

Aos meus amigos Geidilany, Karine, João Paulo e em especial, Tatiane Fonseca, pelo companheirismo e dedicação para que essa pesquisa pudesse acontecer.

Agradeço a toda a equipe do CITED, Tec. Leonardo, Jussier, seu Claudio, Prof. Ricardo Leito, e às minhas amigas Camila Texeira e Camila Nascimento.

Ao Prof. Francismar e toda equipe do Lab. De Solos pela atenção e pelo espaço para realização de muitas das análises.

“Na vida, não existe nada a temer, mas a entender”

Marie Curie

RESUMO

A Flor de Sal (FS) é um produto de alto valor agregado na cadeia produtiva do sal. Seu preço é 60 vezes superior ao sal refinado. Em salinas, sua formação ocorre na superfície da salmoura e depende de fatores climáticos ainda pouco investigados, o que limitam a produção e colheita a dias e horários específicos do ano. O presente trabalho tem como objetivo investigar a produção de FS a partir de águas residuais das salinas (águas-mães) utilizando o plasma como fonte energética para ativação da precipitação. A eficiência energética e a viabilidade técnica e econômica da produção de flor de sal ativada por plasma, comparada com a produção por evaporação natural. Os resultados indicaram que a composição química da flor de sal produzida por plasma é semelhante à da produção tradicional. Além disso, a massa de flor de sal em solução de água-mãe ativada por plasma foi 89,45% superior à produzida sem ativação. O tempo de ativação por plasma de 10 segundos mostrou-se o mais vantajoso em termos de custo-benefício, e a aplicação de plasma em 4 pontos distribuídos uniformemente foi mais eficaz do que em 9 pontos. Uma eficiência energética de 120 g/kW foi alcançada na produção de flor de sal. Com base nesses achados, um modelo de protótipo foi proposto para a produção de flor de sal em salinas artesanais, sugerindo um potencial significativo para a implementação dessa tecnologia em escala comercial.

Palavras-chave: Água-Mãe; Reaproveitamento; Tratamento a Plasma

ABSTRACT

Flor de Sal (FS) is a product with high added value in the salt production chain. Its price is 60 times higher than refined salt. In salt pans, its formation occurs on the surface of the brine and depends on climatic factors that are still poorly investigated, which limit production and harvesting to specific days and times of the year. The present work aims to investigate the production of FS from saline wastewater (motherwater) using plasma as an energy source to activate precipitation. The energy efficiency and technical and economic viability of plasma-activated fleur de sel production, compared to production by natural evaporation. The results indicated that the chemical composition of fleur de sel produced by plasma is similar to that of traditional production. Furthermore, the mass of fleur de sel in plasma-activated mother liquor solution was 89.45% higher than that produced without activation. The plasma activation time of 10 seconds proved to be the most advantageous in terms of cost-benefit, and the application of plasma to 4 evenly distributed points was more effective than to 9 points. An energy efficiency of 120 g/kW was achieved in fleur de sel production. Based on these findings, a prototype model was proposed for the production of fleur de sel in artisanal salt pans, suggesting a significant potential for implementing this technology on a commercial scale.

Keywords: Mother Water; Reuse; Plasma Treatment

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Localização da região salineira no Estado do Rio Grande do Norte.	20
Figura 2 – Tanques de uma salina solar no estuário do rio Apodi-Mossoró (RN).	21
Figura 3 – Representação esquemática do processo de produção de sal (1) Água do mar, (2) Evaporadores, (3) Concentradores, (4) Cristalizadores, (5) Colheita, (6) Lavagem, (7) Estocagem e (8) Beneficiamento.	22
Figura 4 - Ordem de precipitação em água do mar segundo Copeland (1967) e Baseggio (1973).	23
Figura 5 - Mecanismo de nucleação em duas etapas.	24
Figura 6 - Morfologia Hopper em cubo a) e cristais de tremonha b).	25
Figura 7 - Produção de FS. FS formada no cristalizador a), ferramenta usada para coleta da FS b) e secagem da FS c).	27
Figura 8 - Aspecto de cristais da FS, formando-se na superfície de água salina a) e detalhes da morfologia de um cristal de FS b).	28
Figura 9 - Sistemas de processamento de plasma em líquido. a) descarga direta em fase líquida; b) plasma em fase gasosa sem contato direto com o líquido (jato de plasma); c) descarga em fase gasosa com eletrodo líquido; d) descarga na interface plasma-líquido; e) aerossóis e f) bolhas em líquido.	33
Figura 10 – Espécies formadas na interação com o plasma em a) cátodo líquido e b) ânodo líquido.	35
Figura 11 - Aspecto e composição de a) e c) água mãe tratada com plasma e b) e d) água mãe sem tratamento.	36
Figura 12 - Gota séssil de água-mãe a) sem tratamento por plasma e b) tratada por descarga corona.	37
Figura 13: Esquema experimental para aquecimento da solução salina.	42
Figura 14: A) Esquema da configuração de plasma usado, B) Região de aplicação do plasma antes da aplicação, C) Aplicação do plasma corona.	43
Figura 15: Esquema do posicionamento da câmera.	44

Figura 16: Esquema para realização da medição da corrente usada na aplicação do plasma.	45
Figura 17: Esquema da aplicação do plasma na de vidro 20cm X 20cm.	46
Figura 18a): 9 pontos de aplicação	47
Figura 18b): 4 Ponto de aplicação	47
Figura 19: MEV dos cristais obtidos a partir de diferentes tensões.	49
Figura 20a): Amostra de FS por evaporação natural.	51
Figura 20b): Amostra de FS ativada por plasma.	51
Figura 22: Imagem MEV da lateral da placa de FS formada na superfície da amostra controle, (b) Imagem lateral da FS produzida na superfície da água ativada por plasma.	54
Figura 23: Imagem MEV de cristais de FS representativos do processo de precipitação natural, (b) processo de precipitação ativada por plasma.	55
Figura 24: Sequência esquemática do processo de formação da FS durante evaporação natural.	56
Figura 25: Esquema simplificado do mecanismo de precipitação de FS com aplicação de plasma. a) Aplicação da descarga; b) Micro evaporações localizadas e aglomeração dos íons livre presente na interface liquido/ar; c) Cristalização dos cristais na superfície. ..	57
Figura 26: Efeito do plasma sobre a solvatação dos íons presentes em solução. a) Íons solvatos em solução; b) Aplicação de plasma na superfície; c) Alinhamento dos dipolos da água com o campo elétrico proveniente do plasma; d) Aproximação dos íons; e) Formação dos primeiros núcleos cristalinos.	58
Figura 27: Sequência de formação da FS (detalhado em amarelo) em cada 10 min, para 1 h de observação da precipitação por evaporação natural, mostrando também precipitados de sais no volume e sedimentados.	59
Figura 28: Sequência de formação do filme de FS em cada 10 min, para 1 h de observação, da precipitação ativada por plasma	60
Figura 29: Sequência de formação do filme de FS em cada 10 min, para 1 h de observação, da precipitação por evaporação natural, tratado pelo software Fiji imageJ	61

Figura 30: Sequência de formação do filme de FS em cada 10 min, para 1 h de observação, da precipitação por ativação a plasma, tratado pelo software Fiji imageJ	62
Figura 31: Primeiros instantes de interação da descarga com a solução hipersalina, mostrando os momentos da descarga na superfície da água e posterior formação da névoa de micro sítios de nucleação	64
Figura 32: Comparação da FS formada em solução ativada por plasma usando diferentes tempos	65
Figura 33: (a) Curva $V(t) \times t$ e $I(t) \times t$ e (b) Curva $V(t) \cdot I(t) \times t$ durante a descarga	66
Figura 34: Crescimento dos cristais com a configuração de 9 pontos de plasma; (1º) primeiros 10 minutos pós o tratamento; (2º) 20 minutos pós tratamento; (3º) 30 minutos pós tratamento; (4º) 40 minutos pós tratamento; (5º) 50 minutos pós tratamento; (6º) 60 minutos pós tratamento.	67
Figura 35: Crescimento dos cristais com a configuração de 4 pontos de plasma; (1º) primeiros 10 minutos pós o tratamento; (2º) 20 minutos pós tratamento; (3º) 30 minutos pós tratamento; (4º) 40 minutos pós tratamento; (5º) 50 minutos pós tratamento; (6º) 60 minutos pós tratamento.	68
Figura 36: Imagem da <i>Spidercam</i>	70
Figura 37: Modelo do funcionamento da <i>Spidercam</i>	71
Figura 38: Ilustração do componente de aplicado de plasma por descarga corona.	72
Figura 39: Posicionamento do sensor de proximidade.	73
Figura 40: Motor de paço acoplado com o sistema de roldanas ao poste de sustentação no vértice do tanque de cristalização.	74
Figura 41: Esquema de movimento do flutuador por intermédio da tração por cordas.	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição da FS e sal grosso.....	29
---	----

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1: Variação na composição química da FS formada, a partir de diferentes tensões de plasma.	50
Gráfico 2: Curva de crescimento da FS por evaporação natural.	63
Gráfico 3: Curva de crescimento da FS tratado por palma.	63

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

FS	Flor de Sal
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
DRX	Difração de Raio-X
DBD	Descarga por Barreira Dielétrica

SUMARIO

INTRODUÇÃO.....	16
1. OBJETIVO GERAL.....	18
2.1 Objetivos específicos	18
REFERENCIAL TEÓRICO	19
3.1 Produção de sal marinho no Brasil	19
3.1.1 Tecnologias de Produção de Sal.....	20
3.1.3 Uso de Águas Residuais (Águas Mães)	25
3.2 A Flor de Sal.....	26
3.2.1 Estudos Climáticos Relacionados	30
3.3 Plasma e Aplicações em Processos Industriais	31
3.3.1 Interação plasma-líquido.....	33
3.3.2 Métodos de Precipitação	35
3.3.2.1 Interpretações da precipitação ativada por plasma	38
3.4 Sustentabilidade e Inovação na Indústria Salineira	39
4. METODOLOGIA.....	41
4.1 EXPERIMENTO 1	41
4.2 EXPERIMENTO 2	44
4.3 EXPERIMENTO 3	46
4.4 PROPOSTA DO EQUIPAMENTO A PLASMA PARA PRODUÇÃO DE FLOR DE SAL.....	48
5. RESULTADOS.....	49
5.1 Caracterização física e química da FS	49
5.2 EXPERIMENTO 1	52
5.3 EXPERIMENTO 2	64
5.4 EXPERIMENTO 3	66

5.5 Perspectiva econômica da produção	68
5.6 Proposta e protótipo do equipamento de aplicação a plasma.	70
6. CONCLUSÕES.....	76
7. REFERENCIAS.....	78

INTRODUÇÃO

A produção de sal marinho no Brasil se remete ao final do século XVI. Nesta época a produção se baseava nas piscinas naturais de cristalização de sal, e era perceptível importância desse produto oriundo da evaporação da água do mar pelo seu valor econômico. Assim a indústria salineira veio crescendo junto ao desenvolvimento de novas técnicas e ampliação da produção de sal. Assim foi percebido na costa nordestina, em especial o Rio Grande Do Norte, condições perfeitas para a produção de sal marinho, vindo a se tornar líder na produção nacional de flor-se-sal (FS), com uma produção de 5,7 milhões de toneladas (COSTA et al., 2015, 2013, 2018).

O estado do Rio Grande do Norte é responsável por mais de 95% da produção brasileira de sal marinho. A flor de sal (FS) vem ganhando espaço nos cristalizadores das grandes empresas salineiras, por se tratar de um produto de alta valorização no mercado interno e externo. Grandes chefes de cozinha e restaurantes renomados utilizam-se desse produto pela brancura e sabor diferenciado à comida. Assim a preferência desse produto por parte dos grandes chefes de cozinha, trouxe uma alta valorização da FS. Traços de magnésio, cálcio, potássio e matéria orgânica absorvida, traz sabores diferentes que o sal de cozinha tradicional não consegue realçar nos alimentos (SAINZ; BOSKI, [s.d.]). A forma de produção artesanal e manual desse produto, traz consigo um custo agregado que o torna mais caro, chegando a ser 130 vezes mais caro que o sal comum refinado.

As tecnologias utilizadas para extração do sal se baseiam nas máquinas pesadas com capacidade de trabalhar com toneladas de sal por dia. Apesar desses avanços na mecanização da produção do sal comum, ela não é apropriada para a coleta de FS, uma vez que esta acontece na superfície da água e pequenas perturbações podem causar instabilidade na placa de FS, fragmentando-a e em seguida, sendo reabsorvida pela água ou sedimentando no fundo do tanque. Assim na produção da FS, começa pela colheita de forma manual e cuidadosa, assim como, em horários específicos onde os ventos são mais amenos e não perturba a formação da flor de sal.

O uso do resíduo oriundo do descarte das salinas, denominados águas-mães teve estudos iniciais sobre seu reaproveitamento. Esse resíduo é descartado porque contém íons, tais como Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ e K^+ , que se encontram em estado supersaturados, tornando difícil a extração seletiva do $NaCl$, mas abre uma janela para a produção de flor-de-sal. A utilização de fontes de energia que causem gradientes térmicos na

superfície da água hipersalina, pode ser uma estratégia para ocorrer precipitação seletiva de sais.

O grupo de pesquisa do Lab. Plasma – UFERSA/Mossoró, utiliza plasma como fonte energética para diferentes aplicações. Nos últimos anos vem realizando pesquisas na área de ativação de água para uso na agricultura. Também investiga a interação plasma produzido por fontes de Descarga por Barreira Dielétrica (DBD) e corona em águas salinas. Resultados promissores têm sido observados na interação entre água salina e plasma. Fontes (2020) menciona um aumento na precipitação de sal quando descargas de plasma corona são utilizadas na superfície de líquidos salinos. Almada (ALMADA, 2020) relata mudanças morfológicas dos cristais formados, além de evidenciar aumento na quantidade de núcleos formados quando comparados com a forma natural de evaporação, mostrando em seus resultados um aumento na quantidade de sal extraído da salmoura. Resultados semelhantes foram confirmados por Melo (MELO, 2023), usando gotas de água de diferentes salinidades com ativação por plasma DBD.

Com os indicadores vistos nos trabalhos citados anteriormente, o plasma atmosférico pode ser um agente que maximize a produção da FS a partir da água residual. Assim, o presente trabalho traz a proposta do uso do plasma como fonte energética para produção da FS, em escala industrial, a partir das águas residuais das salinas. Com objetivos de estudar a viabilidade do plasma tipo corona na maximização da nucleação da flor de sal, vindo ao aumento a sua produção.

1. OBJETIVO GERAL

Investigar a ação do plasma corona como agente nucleados de FS em águas-mães, com o intuito de agregar valor aos resíduos oriundos da indústria salino.

2.1 Objetivos específicos

- Determinar a massa de FS produzida para diferentes tempos ativação e comparar com o processo sem ativação por plasma
- Determinar a área, espessura e densidade das placas de FS produzidas para os diferentes tempos de ativação.
- Determinar a potência dissipada por aplicação do plasma e o rendimento energético para produção da FS
- Estimar o custo de produção da FS usando plasma e por evaporação natural
- Analisar a viabilidade técnica e econômica de uma unidade industrial, simulando um equipamento a plasma para ativar uma área típica de tanque de salina e calcular o custo energético x lucro.

REFERENCIAL TEÓRICO

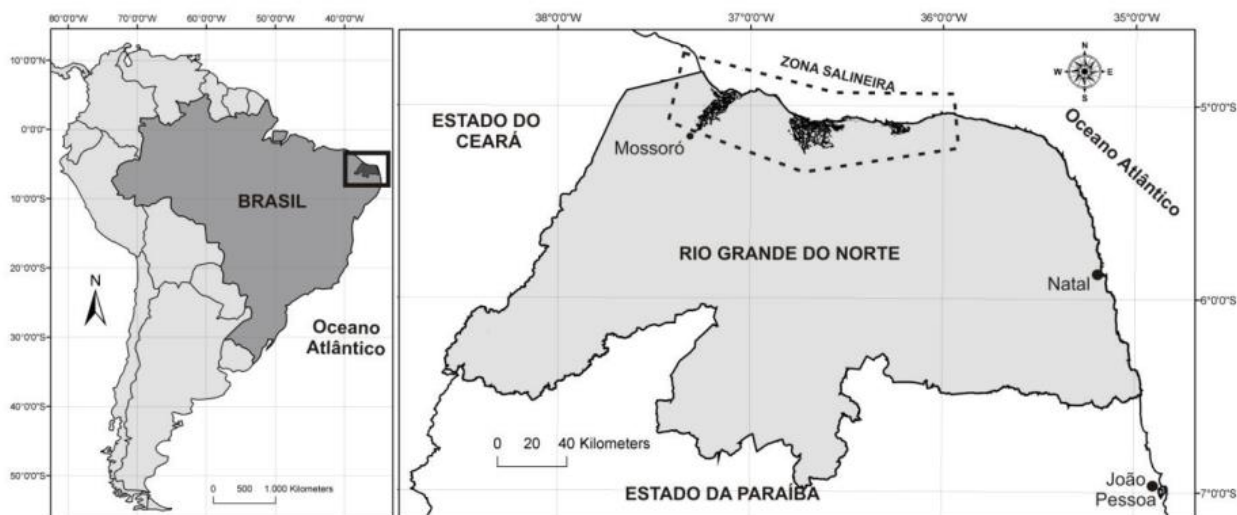
3.1 Produção de sal marinho no Brasil

O início da atividade salineira no Brasil remonta ao final do século XVI, quando foram descobertas as primeiras salinas naturais situadas na costa da capitania do Rio Grande do Norte. Estas salinas consistiam em grandes várzeas onde a água do mar era naturalmente represada e sofria cristalização (COSTA *et al.*, 2013). Nessa região, predominam características como forte insolação diária (temperaturas acima de 28 °C), proximidade a estuários, baixos índices pluviométricos (menos de 800 mm/ano) e presença de fortes ventos, o que acelera o processo de evaporação da água e, portanto, favoreceu ao desenvolvimento da exploração do sal marinho no país (COSTA *et al.*, 2015, 2013, 2018).

Com o aumento da demanda pelo produto, pequenas salinas solares começaram a ser construídas ao longo da região Nordeste, utilizando métodos de produção rudimentares. Entretanto, as elevadas demandas por matéria-prima pela indústria química, a partir do século XIX, logo levaram à implantação de uma produção salineira de grande porte no Brasil (COSTA *et al.*, 2013)

Como consequência dessa modernização ao longo dos anos, de acordo com dados do Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM) do ano de 2018, a produção de sal brasileira foi estimada em cerca de 7,4 milhões de toneladas em 2017. Dentre esses, 5,7 milhões de toneladas são oriundas das salinas solares situadas no Estado do Rio Grande do Norte, o que representa 77,3% da produção total de sal do país (PUTY NETO, 2021). As maiores salinas solares brasileiras situam-se ao longo do litoral norte do Estado, às margens dos estuários; em uma região conhecida como “costa branca potiguar” (pela formação de dunas de sal em suas salinas, que se misturam com as areias da paisagem litorânea), composta pelos estuários dos rios Apodi-Mossoró, Piranhas-Açú e Galinhos Guamaré, responsáveis por praticamente toda a produção de sal do Brasil (PUTY NETO, 2021; FERNANDES, 2018). A Fig. 1 mostra a localização da região salineira no mapa do Rio Grande do Norte.

Figura 1 - Localização da região salineira no Estado do Rio Grande do Norte.



Fonte: Costa *et al.* (2013).

Em termos de área, Fernandes (2018), ao mapear indústrias salineras instaladas em áreas de proteção permanente no Rio Grande do Norte, constatou que a região da Costa Branca possui uma área produtiva de 29.686,41 hectares no total. Essa área se encontra distribuída entre os sistemas estuarinos da seguinte forma: Apodi/Mossoró com 13.777,08ha e 17 salinas; Piranhas/Açu com 12.878,27 há e 8 salinas; Galinhos/Guamaré com 3.031,05 há e 2 salinas (FERNANDES, 2018). Dentre os principais produtores artesanais nessa região destaca-se o município de Grossos, localizado no sistema Apodi/Mossoró, com área de 873,330 hectares destinados à produção de sal marinho (FERNANDES;FERNANDES, 2023)

3.1.1 Tecnologias de Produção de Sal

A produção do sal ocorre, predominantemente, em salinas solares, através do processo de cristalização fracionada por evaporação natural da água do mar, mas existem outras formas de obter o NaCl, tais como a mineração e extração de depósitos profundos por dissolução em água. Nesse tópico, será dada uma maior atenção ao primeiro processo.

As salinas solares são ecossistemas artificiais supra maré, compostos por tanques de 20 a 200 cm de altura, onde a água do mar é armazenada e transferida, conforme sofre evaporação e precipita seus sais (COSTA *et al.*, 2013; JAVOR, 1989; ROCHA, 2011).

Os tanques, geralmente, são naturalmente impermeabilizados pela argila que compõe o solo local, favorecendo ao processo de evaporação; além disso, localizam-se em regiões planas, o que facilita seu enchimento pelas marés (GALVIS-SÁNCHEZ *et al.*, 2013).

Esses tanques são de três tipos: reservatório, evaporador e cristalizador. O primeiro recebe a água diretamente do mar, que passa pelo processo inicial de precipitação; quando a densidade da água nos reservatórios atinge cerca de 50 g/L é feita a transferência para os tanques evaporadores (geralmente, divididos em vários compartimentos estrategicamente posicionados em relação ao reservatório), onde o processo de evaporação continua e espécies de baixa solubilidade como carbonatos e sulfatos de cálcio precipitam em uma faixa de concentração de 80 a 160 g/L; por fim, o líquido concentrado remanescente é transferido para os cristalizadores, onde a precipitação do cloreto de sódio (NaCl) ocorre quando a salmoura atinge uma concentração de 260 g/L (BASEGGIO, 1973; COSTA *et al.*, 2018; GALVIS-SÁNCHEZ *et al.*, 2013). A Fig. 2 mostra os tanques em uma salina solar, obtidos através de imagens aéreas.

Figura 2 – Tanques de uma salina solar no estuário do rio Apodi-Mossoró (RN).



Fonte: Adaptado de Costa *et al.* (2013).

Uma vez que é possível visualizar as camadas de sal cristalizado no interior dos tanques cristalizadores, a água residual é drenada e tem início a etapa de coleta do produto, que passa por lavagem, estocagem e beneficiamento, antes de ser comercializado (LIMA, 2017; PUTY NETO, 2021). Esse processo é ilustrado esquematicamente na Fig. 3.

Figura 3 – Representação esquemática do processo de produção de sal (1) Água do mar, (2) Evaporadores, (3) Concentradores, (4) Cristalizadores, (5) Colheita, (6) Lavagem, (7) Estocagem e (8) Beneficiamento.



Fonte: CIMSAL (2023).

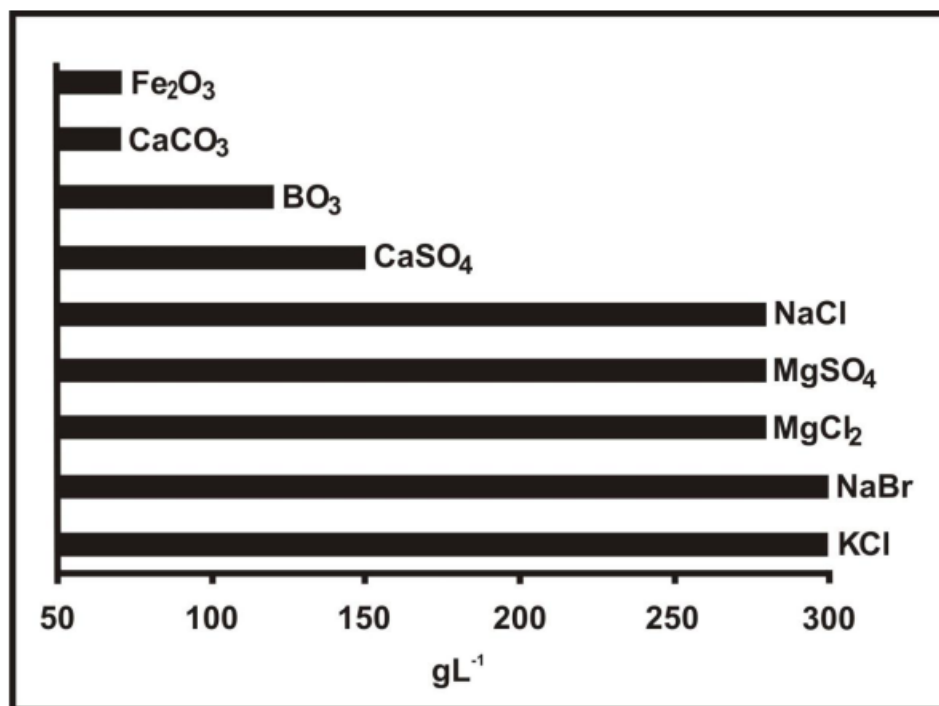
Em termos quantitativos, para a produção de cada tonelada de sal comercial produzida no Rio Grande do Norte, estima-se que são utilizados, em média, de 30 a 60 m³ da água de estuários (sem considerar a infiltração) (COSTA *et al.*, 2015).

3.1.2 Particularidades da evaporação natural: ordem de precipitação dos sais e formação de cristais

O processo de formação de cristais a partir da água do mar, acontece naturalmente, quando as condições são termodinamicamente favoráveis ao agrupamento das inúmeras espécies em solução. A constituição dos cristais é, portanto, determinada pela composição química do líquido, bem como, pela cinética de crescimento das próprias estruturas cristalinas inicialmente formadas a partir da solubilidade dos componentes da solução (MEDEIROS; ROCHA; COSTA, 2015).

Seguindo a ordem de precipitação natural na água do mar, os compostos de carbonato de cálcio são os menos solúveis e, por isso, os primeiros a precipitar sob a forma de calcita (CaCO_3), quando a água do mar atinge uma concentração de sais dissolvidos entre 50 e 80 g/L. Na sequência, o cálcio se associa aos sulfatos, formando gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e anidrita (CaSO_4), que precipitam até que a salmoura esteja com 150-160 g/L de sais dissolvidos (OREN, 2002; 2009). Apenas quando a saturação chega a 210 g/L os cristais de halita começam a precipitar e, ao atingir cerca de 280 g/L, outros sais como silvita (KCl), epsomita ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), biscofita ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), carnalita ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e polialita ($\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) passam a se associar ao NaCl (BASEGGIO, 1973; COSTA *et al.*, 2018). Essas informações estão representadas graficamente na Figura 4.

Figura 4 - Ordem de precipitação em água do mar segundo Copeland (1967) e Baseggio (1973).



Fonte: Costa *et al.* (2014).

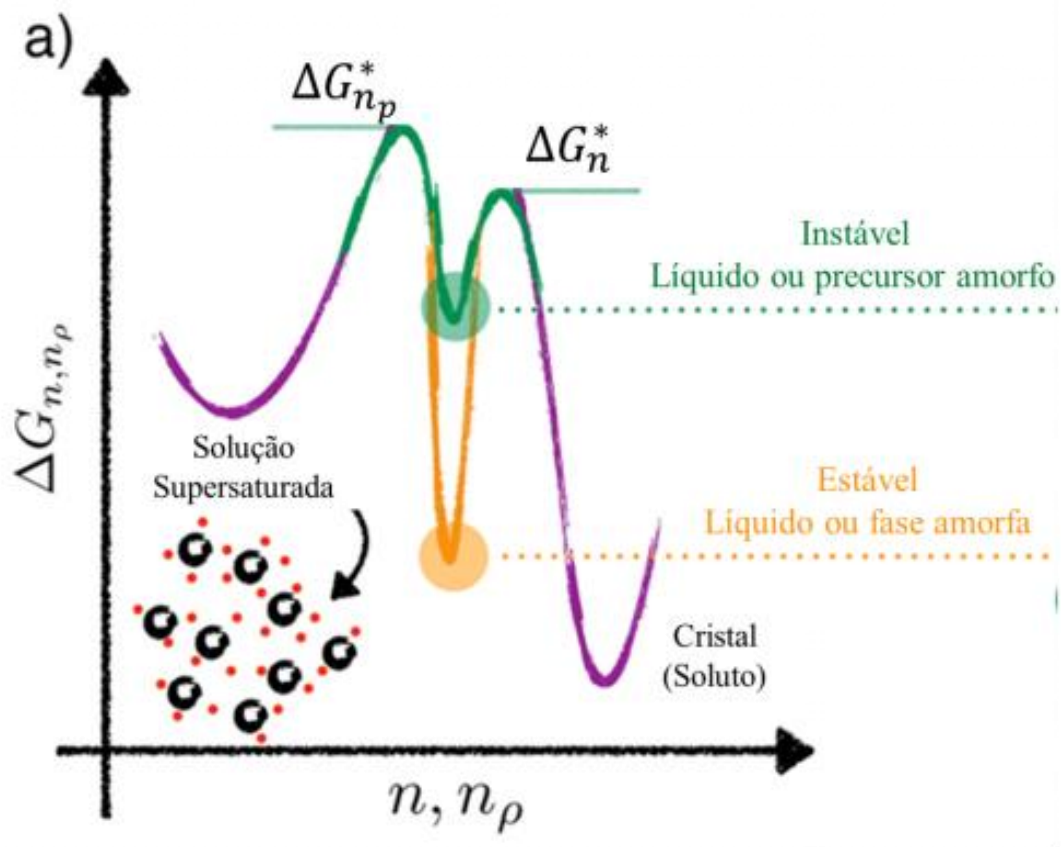
Essa ordem de precipitação sofre influência da temperatura, uma vez que a solubilidade apresenta relação direta com essa propriedade. Nesse sentido, Lwanyaga; Kasedde; KirabiraI (2019), ao estudarem o processo de precipitação através da evaporação da água do mar, reportam que a 30 °C a halita e a trona ($\text{Na}_3\text{HCO}_3\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) são os minerais mais abundantes no precipitado, seguidas pela tenardita (Na_2SO_4) e natrita (Na_2CO_3); em 40 °C, halita, burkeite ($\text{Na}_6(\text{CO}_3)(\text{SO}_4)_2$), glaserita ($\text{K}_6\text{Na}_2(\text{SO}_4)_4$) e hanksita ($\text{KNa}_{22}(\text{SO}_4)_9(\text{CO}_3)_2\text{Cl}$) são os principais produtos; elevando a temperatura para 50 °C o carbonato e bicarbonato de sódio são os precipitados predominantes, com vestígios de arcanita (K_2SO_4) e tenardita; já quando a salmoura atinge 60 °C, os compostos predominantes continuam sendo os carbonatos e bicarbonatos de sódio, ao lado dos sulfatos e cloretos de sódio, por fim, são formados, principalmente, natrita e hanksita à temperatura de 70 °C.

No que se refere a morfologia estrutural, a halita é dominada pela estrutura cristalina cúbica. No entanto, quando esses cristais são formados sob evaporação de

soluções aquosas como a água do mar, a perfeição do cubo é negativamente afetada pelos altos valores de supersaturação. Assim, a morfologia estrutural dos cristais de caracteriza-se pela formação de faces em forma de funil e ramos dendríticos, na fase de endurecimento do cristal (AQUILANO *et al.*, 2016).

Em termos físico-químicos, a formação dos cristais de NaCl tem início com a aglomeração dos átomos em solução formando um núcleo estável de tamanho crítico, denominada genericamente de n^* , cujo estado energético é menor do que as espécies separadas em meio líquido. Para que isso seja possível, de acordo com a Teoria Clássica da Nucleação em Duas Etapas, o sistema deve superar uma barreira de energia livre, representada graficamente como $\Delta G^*_{n_p}$ na Fig. 5, para que consiga formar um aglomerado de átomos com tamanho n^*p , que poderá dar origem a um cristal, caso o sistema vença uma segunda barreira energética referente à organização em uma estrutura cristalina. Essa segunda barreira é representada por ΔG^*_n (SOSSO *et al.*, 2016).

Figura 5 - Mecanismo de nucleação em duas etapas.



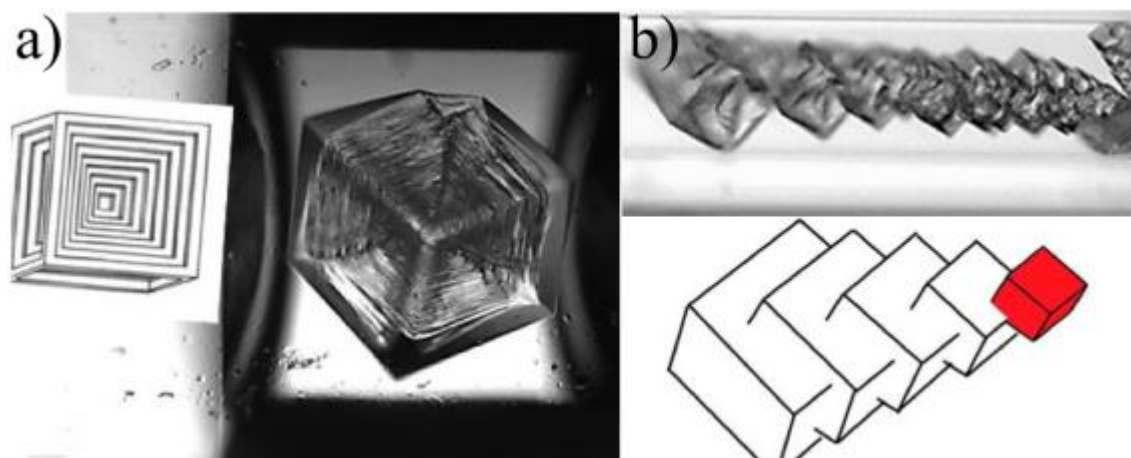
Fonte: Adaptado de Sosso *et al.* (2016).

A taxa de nucleação depende da concentração do líquido, de modo que, um crescimento muito rápido do núcleo crítico ocasiona uma queda na supersaturação local,

com isso, a tendência da nucleação é a formação de cristais cúbicos únicos (DESARNAUD *et al.*, 2014). No entanto, uma vez concluído o processo de nucleação, os núcleos estáveis formados crescem, podendo adsorver íons e moléculas aditivas em locais de crescimento como dobras e degraus das partículas minerais nesse processo (RODRIGUEZ-NAVARRO; BENNING, 2013).

Os núcleos de halita crescem no formato de um cristal *Hopper* ou cadeia de cristais, como resultado da supersaturação secundária nos cantos dos núcleos primários em crescimento. Essa supersaturação contribui para a estabilidade dos átomos que se unem na superfície (DE YOREO; VEKILOV, 2003; DESARNAUD *et al.*, 2014; SHAHIDZADEH; DESARNAUD, 2012). Com isso, pode-se observar as seguintes morfologias de crescimento dos cristais NaCl (Fig. 6).

Figura 6 - Morfologia Hopper em cubo a) e cristais de tremonha b).



Fonte: Adaptado de Desarnaut *et al.* (2014).

3.1.3 Uso de Águas Residuais (Águas Mães)

Quando a maior parte do sal comercial precipita, a água residual que é drenada dos cristalizadores apresenta uma alta concentração em espécies de magnésio (Mg^{2+}), potássio (K^+), cloreto (Cl^-) e sulfato (SO_4^{2-}) (COSTA *et al.*, 2018; OREN, 2002). Esse resíduo é conhecido popularmente como “água-mãe” ou “água amarga” e é produzido em grande quantidade (JUMAERI *et al.*, 2021; PILARSKA; KLAPISZEWSKI; JESIONOWSKI, 2017).

A fim de evitar a contaminação do cloreto de sódio pela precipitação conjunta de sais amargos, como cloretos de magnésio e potássio, brometos de sódio e magnésio e sulfatos de magnésio, a água mãe é, em geral, descartada de volta ao mar (COSTA *et al.*,

2018; SANTOS JUNIOR, 2017). No entanto, essa não é uma prática recomendada do ponto de vista ambiental, visto que, em razão da elevada concentração salina, o descarte da água-mãe no ambiente marinho pode causar impactos negativos ao bioma da região, assim como, seu descarte no solo pode ocasionar salinização (HUSSEIN; ZOHDY; ABDELKREEM, 2017; MAVUKKANDY *et al.*, 2019; MELO, 2023).

O inadequado manejo desse subproduto é, ainda, uma das vulnerabilidades da atividade salineira no país, assim como a forte influência das variações climáticas que esta atividade sofre, gerando oscilações no valor do sal comercial. Por estes motivos, a indústria salineira do RN tem investido em modernização, como forma de tornar seu produto mais competitivo nacional e internacionalmente, o que implica na busca por produzir um sal de maior pureza e em um manejo de produtos e subprodutos que respeite as normas ambientais do em vigor no país (COSTA *et al.*, 2013).

O reaproveitamento da água-mãe já vem sendo estudado, sobretudo como forma de recuperar componentes como magnésio, potássio e lítio (FONTES, 2020; JAVOR, 1989). A extração do magnésio, por exemplo, é realizada por meio de reações químicas, eletroquímica e técnicas de evaporação fracionada (AMRULLOH *et al.*, 2019, 2020; SHIRAZI; ZAMANI; BAHADORAN, 2015). O potássio, por sua vez, pode ser recuperado a partir de evaporação pura ou alternada com o resfriamento, reações químicas e por cristalização fracionada (GHARA *et al.*, 2014; MAITI; GHARA; GHOSH, 2018; PAUL *et al.*, 2012; TRIVEDI *et al.*, 2017). Enquanto o lítio, tem sido extraído da água-mãe por meio de reações que resultam na formação carbonato de lítio (Li_2CO_3) como produto final, bem como através de adsorção em peneiras de dióxido de manganês (MnO_2) (BISHIMBAYEVA *et al.*, 2018; LIU *et al.*, 2015).

Outras possibilidades de aproveitamento desse resíduo são, ainda, a obtenção de sais de NaCl de alta ou baixa concentração, por meio de técnicas como evaporação ou extração por descompressão (APRIANI; HADI; MASDUQI, 2018; ZHOU *et al.*, 2010; ZUÑIGA, 2013; FONTES, 2020). No entanto, são necessários maiores esforços em pesquisa nesse campo, a fim de tornar a recuperação desse resíduo uma prática cada vez mais viável do ponto de vista econômico e energético.

3.2 A Flor de Sal

Em algumas salinas artesanais, além do sal marinho comercial, também é realizada a produção da FS, uma fina camada de cristais de halita que se forma na

superfície dos cristalizadores a medida uma fração de 1/40 da água fornecida sofre evaporação (GALVIS-SÁNCHEZ *et al.*, 2013; HE; MACGREGOR, 2009; RAMOS, 2022). Esses cristais têm uma estrutura cristalina única, menor densidade aparente, grande área superficial e sabor melhorado em relação ao sal cúbico comum (KHAN *et al.*, 2019). Por estas razões, tornou-se uma mercadoria de alto valor comercial, utilizada na alta gastronomia (LASZLO, 2001; RAMOS, 2022).

Uma vez que flutuam sobre a superfície, os cristais de FS tendem a se formar em dias de menor umidade relativa do ar e brisa moderada, pois ventos muito fortes podem causar instabilidade nas placas de FS, fazendo com que o produto afunde nos tanques cristalizadores. É também por esta razão que a produção do sal flutuante (Figura 7.a) se dá de forma artesanal; sua coleta é realizada de uma a duas vezes por dia, utilizando ferramentas chamadas *skimmers* (Figura 7.b); o excesso de água é retirado por evaporação natural, expondo o produto ao sol (Fig. 7.c) e, logo depois, a FS é embalada para comercialização sem passar por qualquer outra forma de processamento (GALVIS-SÁNCHEZ *et al.*, 2013; RODRIGUES *et al.*, 2011; SAINZ; BOSKI, [s.d.]).

Figura 7 - Produção de FS. FS formada no cristalizador a), ferramenta usada para coleta da FS b) e secagem da FS c).

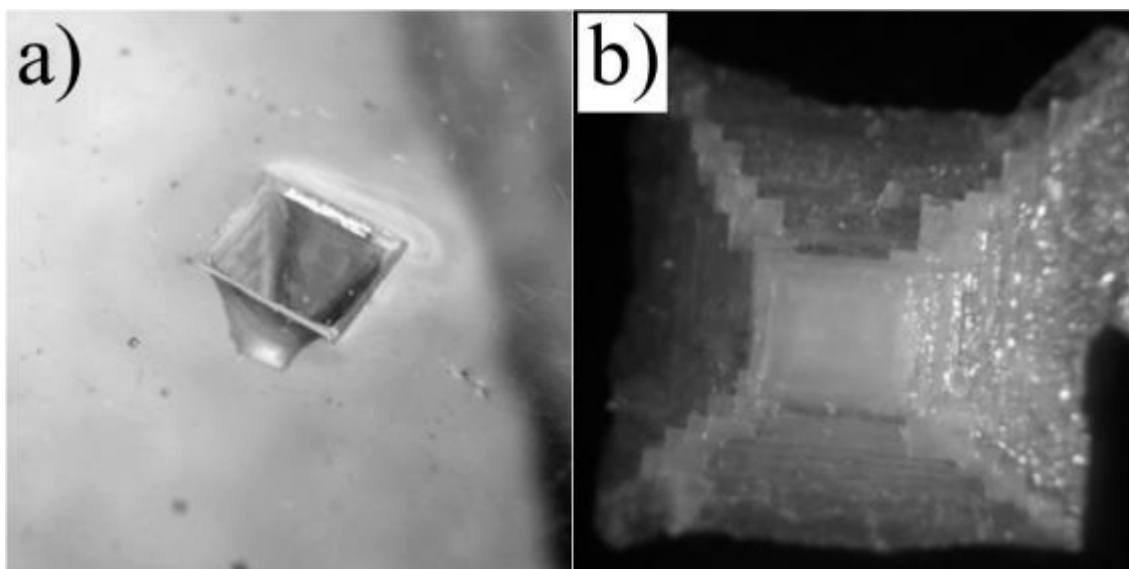


Fonte: Adaptado de Sainz; Boski (2015).

A FS aparece nos cristalizadores, inicialmente sob a forma de flocos bidimensionais, medindo cerca de alguns milímetros de suas dimensões. À medida que crescem, esses cristais passam a assumir a forma de uma pirâmide tetragonal oca e invertida, cujo crescimento ocorre ao longo das bordas (Fig. 8) (SAINZ; BOSKI, [s.d.]). Esses flocos tendem a formar placas quando as condições climáticas permitem a supersaturação do líquido na superfície, isto é, quando ocorre a evaporação por energia termosolar, na presença de ventos leves e frios ou clima seco e calor intenso. Isso ocorre porque a radiação solar aliada ao clima seco favorecem o processo de evaporação na

superfície dos tanques que, resfriada pelo vento leve, reduz a taxa de dissolução dos íons e desencadeia a cristalização superficial (STEINHORN, 1983; VIEIRA, 2015; FONTES, 2020).

Figura 8 - Aspecto de cristais da FS, formando-se na superfície de água salina a) e detalhes da morfologia de um cristal de FS b).



Fonte: Adaptado de Khan *et al.* (2019) e Sainz-López; Boski (2019).

Em termos de composição, a FS consiste em aproximadamente 96% de NaCl, além de traços de magnésio, cálcio, potássio e matéria orgânica adsorvida – esses componentes agregados a FS é responsável pelo seu sabor característico (SAINZ; BOSKI, [s.d.]). Estima-se que na FS podem ser encontrados cerca de 84 oligoelementos e micronutrientes (DE MEDEIROS ROCHA *et al.*, 2012; RAMOS, 2022). A Tabela 1 compara a composição da FS a do sal grosso comercial, obtidos em salinas solares.

Tabela 1 - Composição da FS e sal grosso.

Componentes	FS	Sal grosso
Cloreto de sódio (g/kg)	966	968
umidade (g/kg)	45,7	37,1
Matéria insolúvel (g/kg)	0,1	0,2
Sulfatos (g/kg)	14	10,9
Cálcio (g/kg)	2,4	0,6
Potássio (g/kg)	0,9	1,8
Magnésio (g/kg)	6,1	7
Iodo (mg/kg)	0,51	0,552
Cobre (mg/kg)	<0,05	<0,05
Ferro (mg/kg)	0,06	0,12
Chumbo (mg/kg)	<0,05	<0,05
Merúrio (mg/kg)	<0,01	<0,01
Arsênio (mg/kg)	<0,02	<0,02
Cádmium (mg/kg)	<0,02	<0,02

Fonte: Adaptado de Sainz; Boski, ([s.d.]).

A origem do sal, fonte da salmoura e processo de fabricação conferem aos produtos da salina solar composições químicas características, bem como, tamanho, formato e cor de cristais singulares (SAINZ-LÓPEZ; BOSKI, 2019; VELLA; MARCONE; DUIZER, 2012). No mercado da FS, as exigências do produto referem-se a

um conjunto dessas características, destacando-se, em geral, a busca por grãos mais finos (medindo de 1 a 3 mm) e de cor esbranquiçada – que, em geral, se formam em águas ricas em oligoelementos (RAMOS, 2022).

Considerando, a origem da salmoura, Almada et al. (2021) mostraram que também é possível produzir FS de alta pureza (mais de 90% de NaCl) em condições controladas de umidade e temperatura a partir de água-mãe. Em seu estudo, os autores apontam que, com o aumento da densidade do líquido utilizado (maior concentração salina da salmoura), menor foi a pureza da FS obtida, variando em uma faixa de 94,2 a 90,54% de cloreto de sódio. No entanto, essa redução mostrou relação direta com o aumento do teor de sulfatos no líquido. Em outras palavras, desde que monitoradas determinadas condições, é possível obter um produto de alto valor comercial a partir do reaproveitamento do resíduo da indústria salineira (ALMADA *et al.*, 2021a).

Resultados como esses são muito importantes, pois indicam um ponto de partida para o desenvolvimento de novas tecnologias que potencializem o efeito de extração dos NaCl desse resíduo, que é produzido em grande quantidade pela indústria salineira local e, normalmente, descartado no meio ambiente.

No Brasil, a primeira empresa a da indústria salineira a produzir a flor de sal foi a Comércio e Indústria de Moagem e Refinação Santa Cecília Ltda (CIMSAL), localizada em Mossoró, Rio Grande do Norte. Posteriormente, outras empresas como Norsal e Salinor passaram a produzir a flor de sal (ORENSTEIN, 2012; ALMADA, 2020). O preço desse produto varia de 30 a 35 reais, por embalagens contendo 150 g (KISS, 2011; ALMADA, 2020).

3.2.1 Estudos Climáticos Relacionados

A influência de parâmetros meteorológicos na produção da flor de sal ocorre de forma combinada, isto é, a otimização da formação desses cristais depende da combinação de parâmetros favoráveis. De acordo com Vieira (2015), as melhores condições para a formação da flor de sal em salinas solares são: temperatura da salmoura acima de 34 °C e temperatura do ar acima de 29 °C; velocidade do vento inferior a 6 m/s e umidade relativa do ar abaixo de 70% (ALMADA, 2020; VIEIRA, 2015).

Em razão do clima seco, temperatura média de 34 °C e velocidade dos ventos em torno de 22 km/h (6,1 m/s) durante praticamente todo o ano, os cristais de flor de sal se

formam nas superfícies dos tanques de salinas do RN em momentos inesperados do dia e da noite (KISS, 2011; ALMADA, 2020).

A influência da umidade relativa do ar para a produção da flor de sal foi investigada detalhadamente por Almada (2020), que observou que a UR de 50% desencadeia a formação de cristais de FS com morfologia cúbica oca e de menor tamanho do que os produzidos em UR de 70%. No mesmo estudo, foi analisada a influência de uma descarga de plasma na produção da flor de sal em mesmas condições de UR e, constatou-se que a técnica aumentou a extração de sal cristalizado na superfície em relação à evaporação superficial (ALMADA, 2020). Esse aumento na extração da FS através do tratamento da salmoura por plasma provocou uma produção maior do que o processo convencional em ambas as condições de umidade (FONTES, 2020).

3.3 Plasma e Aplicações em Processos Industriais

O plasma é considerado popularmente como o quarto estado da matéria, caracterizado por um gás inicialmente neutro que se torna parcialmente ionizado devido ao fornecimento de energia, que pode ser elétrica, térmica, óptica, entre outras formas. O fornecimento dessa energia por meio de campos elétricos ou eletromagnéticos, que é a forma mais comum, ocasiona uma excitação das espécies constituintes do gás, sendo assim, no estado de plasma coexistem: íons, elétrons, radicais livres, fótons, moléculas, átomos excitados e não-excitados que, juntos, formam um meio altamente reativo, mas neutro do ponto de vista macroscópico (BÁRDOS; BARÁNKOVÁ, 2010; REZAEI *et al.*, 2019).

Diferentes tipos de plasma podem ser produzidos a depender das aplicações necessárias e condições de operação empregadas, tais como temperatura do gás; temperatura dos elétrons; magnitude da corrente; modo de alimentação; grau de ionização; pressão do gás etc. Essa última é uma das mais importantes e está diretamente relacionada à densidade das partículas e, portanto, à frequência de colisão entre elas, determinando as condições para que se atinja o equilíbrio energético no plasma (BÁRDOS; BARÁNKOVÁ, 2010; REZAEI *et al.*, 2019).

Quanto ao estado de equilíbrio termodinâmico, o plasma pode ser caracterizado como um plasma térmico (em equilíbrio) ou não-térmico (estado de não-equilíbrio). Diz-se que um plasma é térmico quando a temperatura dos elétrons (T_e) é aproximadamente igual a temperatura do plasma (T_p). Desse modo, os plasmas térmicos geralmente são

obtidos em altas pressões (maiores ou iguais à 10^5 Pa), condição em que há maior número de colisão e todos os componentes do plasma se encontram quase na mesma temperatura (variando de 4×10^3 a 20×10^3 K), isto é, aproxima-se de uma condição de equilíbrio termodinâmico local (LTE). Já os plasmas não-térmicos, são obtidos geralmente à baixa pressão. Nos últimos anos, com o desenvolvimento de novas abordagens de fontes de tensão e/ou configuração de sistemas a plasma, foi possível a produção de plasma frio em pressões atmosféricas. (BÁRDOS; BARÁNKOVÁ, 2010).

As aplicações industriais das tecnologias de plasma envolvem muitos campos, sobretudo a indústria eletrônica, iluminação, revestimentos, tratamento e processamento de materiais, metalurgia e sistemas de energia, em virtude da alta eficiência energética e produtividade capazes de serem alcançadas pelo processamento por plasma. Um exemplo é a dissociação de CO_2 com plasmas térmicos, onde é possível utilizar 90% da descarga para a produção de CO, atingindo uma produção de 1 milhão de litros do gás por hora de processamento, utilizando uma potência média de até 1 MW (FRIDMAN, KENNEDY, 2011).

O uso dos plasmas térmicos, no entanto, apresenta como desvantagem o superaquecimento do meio reacional à medida que a energia é consumida pelos reagentes, por isso, a eficiência energética desse tipo de sistema é baixa. Como alternativa, o processamento por plasma não-térmico permite o processamento do gás com boa seletividade, eficiência e baixo custo, a uma pressão limitada. Nessas condições, descargas silenciosas como corona, pulsada, microondas e radiofrequência são produzidas diretamente no gás sob baixa pressão. Nessas condições os processos de ionização dominam os processos térmicos e fornecem espécies altamente energéticas que promovem modificações nos materiais, no entanto, o processo é limitado pela transição para a descarga de arco (FRIDMAN, KENNEDY, 2011).

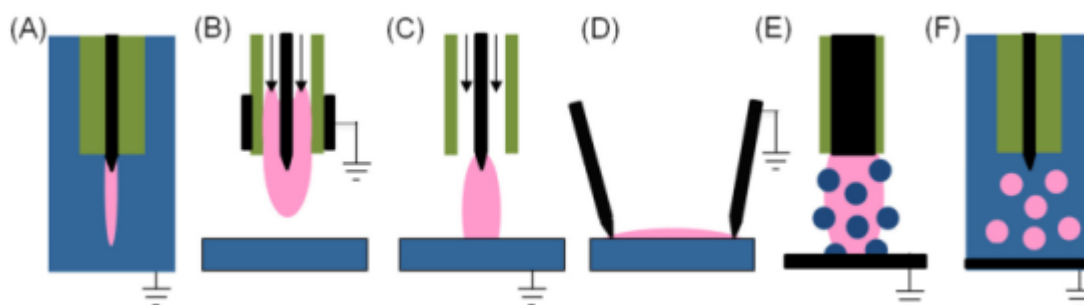
Uma vez que nas condições de baixa pressão são necessários equipamentos sofisticados e de alto valor agregado, nas últimas décadas, o processamento de materiais por plasma vem sendo realizado por meio de sistemas de plasma frio atmosférico, utilizando condições padrão de temperatura e pressão ($P \approx 1$ atm, $T_{\text{gas}} \approx 300$ K) para operação (BÁRDOS; BARÁNKOVÁ, 2010; REZAEI *et al.*, 2019). Além disso, existem condições em que o limite de temperatura suportado pelo material a ser processado é baixo e, nesses casos, é necessário que o plasma não esteja em equilíbrio não danificar o substrato, em outras palavras, é preciso fazer uso do plasma frio (BÁRDOS; BARÁNKOVÁ, 2010).

3.3.1 Interação plasma-líquido

Os usos do plasma não se restringem aos materiais sólidos, sendo assim, estudos recentes reportam a interação do plasma com diferentes líquidos para inúmeras finalidades, como na síntese de nanopartículas, por exemplo (REZAEI *et al.*, 2019).

Os sistemas de processamento por plasma em líquido podem ser classificados com base na sua configuração em: descargas diretas em fase líquida; plasmas em fase gasosa; sem contato direto com o líquido; eletrodo líquido; na interface plasma-líquido; aerossóis e bolhas em líquido (Fig. 9) (BRUGGEMAN *et al.*, 2016).

Figura 9 - Sistemas de processamento de plasma em líquido. a) descarga direta em fase líquida; b) plasma em fase gasosa sem contato direto com o líquido (jato de plasma); c) descarga em fase gasosa com eletrodo líquido; d) descarga na interface plasma-líquido; e) aerossóis e f) bolhas em líquido.



Fonte: Bruggeman *et al.* (2016).

Dentre estes, os plasmas diretos em fase líquida, também conhecidos como descarga corona, se destacam por serem produzidos por excitação pulsada em configurações ponto a ponto ou ponto a plano. Em meio líquido, essas descargas são parciais, isto significa que a ruptura entre os eletrodos, geralmente não é atingida, mas a continuidade da corrente de descarga ocorre através da formação de íons lentos no líquido em vez de elétrons móveis na fase gasosa (BRUGGEMAN *et al.*, 2016).

Isso porque a ruptura dielétrica depende diretamente da relação r/d (onde r é o raio do eletrodo e d é a distância entre eletrodos), de modo que, quando essa razão resulta em valores menores que 1, é formada uma descarga estável próxima ao eletrodo pontual antes

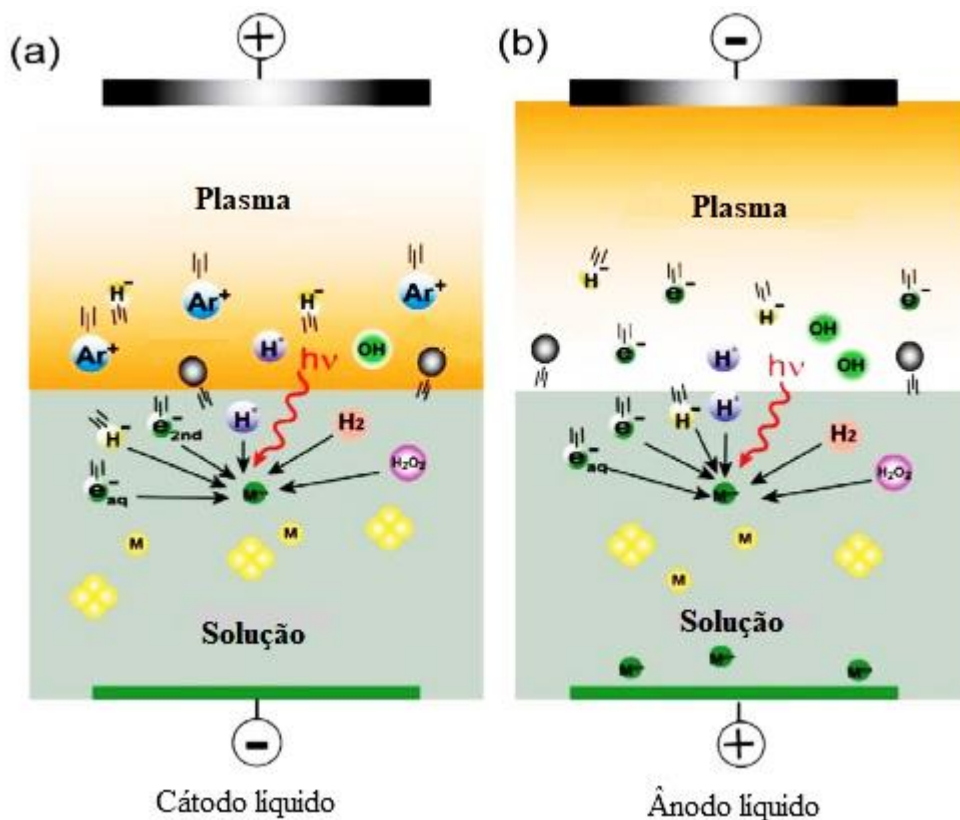
da ruptura dielétrica, ao passo que, um vento iônico forma “depressões” na superfície. Por outro lado, quando r/d é maior ou igual a 1 a descarga resulta na formação de instabilidades na superfície do líquido (BRUGGEMAN; LEYS, 2009).

Essas instabilidades ocorrem quando o campo elétrico na interface se torna mais forte do que o campo gravitacional e a tensão superficial do líquido podem compensar, com isso, em função do aumento da força elétrica perto da superfície, formam-se estruturas que recebem o nome de cones de Taylor, causadas pela elevação do líquido em direção ao eletrodo pontual da descarga corona (BRUGGEMAN *et al.*, 2007).

Modificações quanto ao padrão da descarga corona são também obtidos em função da mudança da polarização. Quando o eletrodo pontual está polarizado negativamente, a descarga apresenta uma estrutura semelhante a um cogumelo, ao passo que, quando este eletrodo se encontra polarizado positivamente, observa-se a formação de múltiplos canais de descarga filamentosos, em virtude da alta queda de tensão na superfície nesse caso (BRUGGEMAN *et al.*, 2007; LU; LAROUCSI, 2003; SUN; HUO; ZHUANG, 2016). No primeiro caso, a descarga luminosa é sustentada pelos elétrons livres existentes na região de alto campo elétrico, sendo direcionados no sentido do líquido; por sua vez, no segundo caso, esses elétrons são “rebatidos” em direção ao eletrodo pontual, assim, a descarga se propaga na direção de desvio do elétron (SUN; HUO; ZHUANG, 2016).

Consequentemente, a alteração na polaridade da descarga modifica as espécies reativas formadas e, portanto, pode gerar diferentes resultados no processamento do líquido. De acordo com Chen; Kaneko; Hatakeyama (2012), quando o cátodo é líquido, a alta-tensão na superfície do líquido ocasiona a formação de uma bainha catódica responsável por acelerar os íons do plasma em direção à solução, com isso, elétrons secundários (e^-_{2nd}) são emitidos e/ou os componentes do líquido são decompostos (Fig. 10.a). Ao contrário, quando o ânodo é líquido, apenas um fluxo de elétrons de baixa energia chega até a solução produzindo espécies redutoras de menor eficiência, tais como e^-_{aq} , H, H_2O_2 e radiação ultravioleta (Fig. 10.b).

Figura 10 – Espécies formadas na interação com o plasma em a) cátodo líquido e b) ânodo líquido.



Fonte: Adaptado de Chen; Kaneko; Hatakeyama (2012).

Como resultado da interação, alterações na condutividade e pH do líquido são observadas. A primeira tende a aumentar, em razão do bombardeamento do líquido com espécies reativas, ao passo que o pH tende a diminuir, como resultado da ionização das moléculas de água em H^+ e interação com o ar ambiente, que leva a formação de espécies reativas de oxigênio e nitrogênio (RONS) precursoras de HNO , HNO_2 e HNO_3 (MELO *et al.*, 2022; REZAEI *et al.*, 2019).

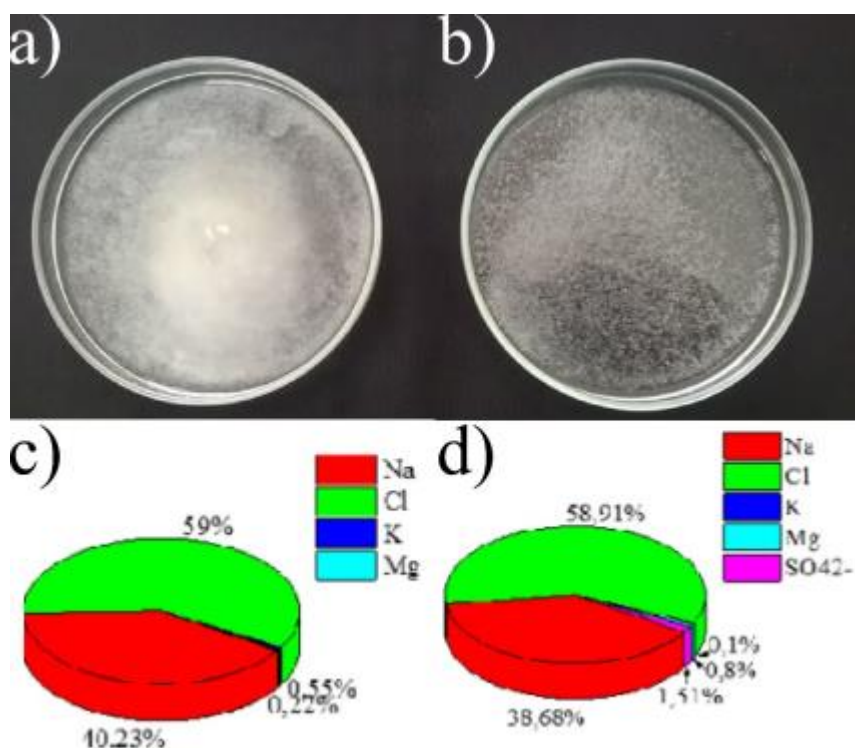
3.3.2 Métodos de Precipitação

Embora o processo de precipitação dos sais comerciais se dê convencionalmente a partir da evaporação natural da água do mar, o campo da interação plasma-líquido tem mostrado a possibilidade de obter esses produtos através do processamento de líquidos iônicos.

Desde o ano de 2005, estudos voltados para a interação do plasma com soluções iônicas têm ganhado destaque, inclusive no que se refere ao processamento da água do mar e resíduos da indústria salinera, como a água-mãe (MELO *et al.*, 2022). Nesse processo, as espécies reativas do plasma, ao interagir com esses íons, causam efeitos físico-químicos adicionais na solução, dentre os quais a precipitação das espécies sob a forma de sais. Isso torna o plasma uma ferramenta promissora para processos de dessalinização e recuperação de minerais em líquidos, por exemplo (EKANAYAKE *et al.*, 2020).

Em termos comparativos, foi constatado que a interação da água-mãe com uma descarga de plasma do tipo corona ocasiona a formação de maior quantidade de sal sob a forma de precipitado, e cuja precipitação é seletiva em relação a algumas espécies, em relação ao processo de precipitação por evaporação natural. Nessa oportunidade observou-se que o sal formado durante o tratamento por plasma continha maior percentual de NaCl (Fig.11) (BARAUNA *et al.*, 2017).

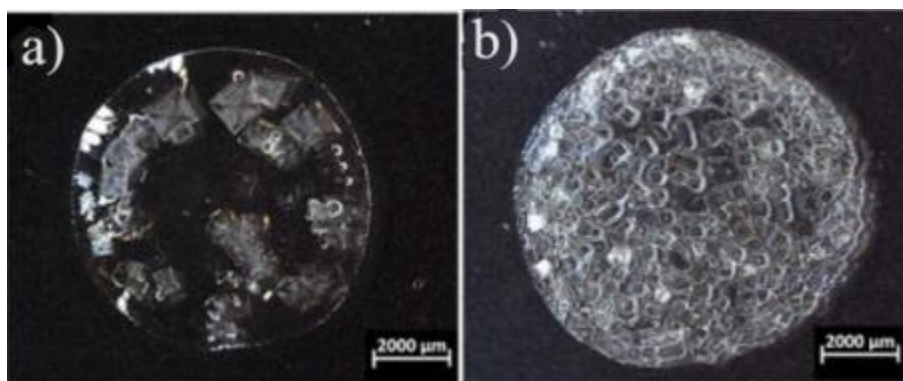
Figura 11 - Aspecto e composição de a) e c) água mãe tratada com plasma e b) e d) água mãe sem tratamento.



Fonte: Adaptado de Barauna *et al.* (2017).

Um estudo mais detalhado demonstrou que a interação da descarga corona com gotas de água mãe pode ocasionar uma cinética de precipitação diferente do processo de evaporação natural. Dessa forma, a interação com o campo elétrico leva a formação de cristais de menor tamanho, porém mais numerosos quando comparados àqueles obtidos sem ação do plasma (Fig. 12). Esse efeito foi atribuído principalmente ao aquecimento localizado da descarga, responsável pela maior taxa de evaporação e cristalização no líquido tratado (ALMADA *et al.*, 2021b).

Figura 12 - Gota séssil de água-mãe a) sem tratamento por plasma e b) tratada por descarga corona.



Fonte: Adaptado de Almada *et al.* (2021b).

Alterações na polaridade da descarga corona utilizada para o tratamento da água-mãe causa diferentes efeitos com relação à extração dos sais. A esse respeito, Alves-Junior *et al.* (2021) observaram que em configuração catódica do plasma, é formada uma grande quantidade de soluto na superfície do líquido, favorecendo a extração de cátions metálicos sob a forma de sais, principalmente de NaCl. Em configuração anódica, os autores apontam que a extração de sais é dificultada, isto é, as espécies tendem a permanecer em solução e, quando essa precipitação ocorre, leva a obtenção de um sal misto de NaCl, MgCl₂, MgSO₄ e sais duplos com diferentes estados de hidratação (ALVES-JUNIOR *et al.*, 2021).

Uma vez que uma maior tendência de extração de sais em água-mãe foi demonstrada, a partir do uso do plasma frio atmosférico com configuração ponto a plano e polarização catódica, estudos voltados para o uso dessa técnica na obtenção de produtos de valor comercial, como a FS, são de suma importância. A possibilidade de obtenção

desse produto foi demonstrada por Fontes (2020), no entanto, um estudo mais aprofundado para aumento da eficiência do processo se faz necessário.

3.3.2.1 Interpretações da precipitação ativada por plasma

A interpretação físico-química do processo de precipitação em águas salinas submetidas à interação com plasma perpassa duas vias principais: a primeira, defende a predominância do efeito termodinâmico da descarga elétrica para a ocorrência da nucleação e cristalização, já a segunda, argumenta sobre a ocorrência do efeito de aquecimento localizado para desencadear a precipitação.

É fato que a interação do campo elétrico com os íons e moléculas na água do mar pode favorecer à precipitação das espécies, uma vez que realinha os dipolos da água enfraquecendo a camada de solvatação dos íons, que ficam livres para formar núcleos salinos e precipitar (ALMADA *et al.*, 2021b). Em descargas cuja temperatura é limitada por materiais dielétricos, esse efeito se mostrou satisfatório para explicar a formação de uma maior massa de sal a partir do tratamento de águas hipersalinas naturais, quando comparado ao processo de precipitação natural (MELO, 2023).

Entretanto, em descargas cujo efeito da temperatura não sofre limitação essa via não pode ser interpretada como predominante para a ocorrência desse efeito, uma vez que o aquecimento tem como consequência direta o aumento da supersaturação do líquido, o que influencia diretamente na precipitação.

Na descarga corona, o aquecimento do líquido em interação com o plasma ocorre de modo que três regiões de temperaturas distintas podem ser distinguidas: a interface, onde o efeito do aquecimento é maior e se manifesta como uma fina película de líquido quente na superfície; a região central, em que o líquido é cerca de 66% mais frio do que na superfície e que se estende por uma maior profundidade; e a terceira zona que é onde a temperatura do líquido encontra-se praticamente uniforme e mais baixa do que nas demais zonas (SILSBY *et al.*, 2022).

Silby *et al.* (2022) observaram que o filme fino superficial de alta temperatura é resultado do fluxo de aquecimento iônico que tem origem na zona de plasma e é transferido para o líquido sob a forma de calor, até que se atinja o equilíbrio térmico local da descarga. Já na segunda zona, a temperatura é mantida pelo aquecimento ôhmico iônico, em razão da pequena área superficial na interface de onde a corrente provém, logo,

a densidade de corrente neste ponto é mais alta do que no restante do líquido e o aquecimento volumétrico é máximo nessa região.

O efeito de aquecimento interfacial do líquido é acompanhado pela rarefação do gás na zona de plasma, contribuindo para a vaporização do líquido (SILSBY *et al.*, 2022). A composição dos vapores pode variar, uma vez que diferentes constituintes requerem diferentes energias para sofrerem evaporação. No entanto, de maneira geral, essa vaporização é favorecida com o aumento da energia da descarga e redução da distância entre o pino e a superfície do líquido (BARAUNA *et al.*, 2017; EKANAYAKE *et al.*, 2020).

Na água do mar, a vaporização impulsionada pelo aquecimento localizado pode ser explicada pela interação entre as espécies de alta energia do plasma com íons e moléculas presentes no líquido, que leva ao enfraquecimento tanto da camada de solvatação iônica quanto das interações intermoleculares da água, favorecendo a mudança de fase líquida para gasosa e a precipitação, simultaneamente (BARAUNA *et al.*, 2017; EKANAYAKE *et al.*, 2020). Uma consequência disso, é a formação de um filme de pequenos cristais em gotas hipersalinas na direção do ponto de incidência da descarga corona pulsada, conforme observado por Almada *et al.* (2021b).

3.4 Sustentabilidade e Inovação na Indústria Salineira

Apesar da produção de sal bruto no Rio Grande do Norte ser um oligopólio homogêneo, novas tecnologias de processamento (moagem e refino), bem como, a exploração de novos mercados como o da flor de sal, aumentam a competitividade e diferenciação do produto. O sal moído e refinado, por exemplo, apresentam certo grau de diferenciação entre marcas e até mesmo, em diferentes mercadorias de um mesmo produtor, em razão de alterações na cadeia produtiva (BEZERRA *et al.*, 2012).

O potencial para entregar um produto cada vez mais competitivo é um fator para a superação de deficiências como a queda de preços. Tal potencial pode ser alcançado por meio de investimentos em modernização e gestão de oferta pelas empresas produtoras de sal (BEZERRA *et al.*, 2012). Por outro lado, o que se observa na região é um cenário de baixa inovação tecnológica, de acordo com o estudo realizado por Silva *et al.* (2023), com gestores de empresas salineiras em Mossoró-RN. Nessa ocasião, foi constatado que as inovações no setor, quando existem, são trazidas por empresas da região sul do país ou ainda, são adquiridas através de participação em feiras de negócios de outros Estados, em

outras palavras, a inovação na indústria salineira local tem sido uma busca individual devido a exigências grandes empresas com certificado de qualidade (SILVA *et al.*, 2023).

Aliado a isso, existem fatores que limitam a produção em determinadas épocas do ano, como os períodos chuvosos que vão de Janeiro a Abril no Rio Grande do Norte, uma vez que a falta de insolação intensa reduz consideravelmente a evaporação e cristalização dos sais (BEZERRA *et al.*, 2012). Nesse sentido, o desenvolvimento de tecnologias que permitam manter a produção com menor dependência de fatores climáticos é um ponto chave para o aumento da produção na indústria salineira durante todo o ano.

De mãos dadas com o desenvolvimento tecnológico na indústria salineira, a sustentabilidade visa otimizar a alocação dos recursos na quantidade certa e necessária, minimizando os desperdícios. Assim, a adoção de práticas conservacionistas aliada ao aparato tecnológico adequado agrega valor ao produto final. Para tanto, Bezerra *et al.* (2012) recomenda, na elaboração e análise de projetos de salinas, observar a ocorrência de: alterações ambientais, como o aumento da concentração de sal na água, uma vez que pode provocar a morte da microfauna; necessidade de remoção na vegetação nativa para implantar a infraestrutura; alterações no meio ambiente em razão do descarte de resíduos como a água-mãe.

4. METODOLOGIA

O presente trabalho adotou uma metodologia experimental, com o intuito de testar a ação do plasma em aumentar a capacidade de produção de FS. Visando maximizar a produção da FS e aumentar o rendimento energético. Inicialmente foi testada a eficácia do tratamento em potencializar a produção de FS, comparando o método tradicional de evaporação natural com o método de ativação por plasma, descrito no primeiro experimento. Posteriormente, no experimento 2, é testado o tempo de ativação da água mais adequado, com o intuito de padronizar o tempo de aplicação do plasma, visando o melhor custo - benefício do ponto de vista energético. No experimento 3 foi testado a área de cobertura da FS induzida por plasma, frente a FS formada por evaporação natural.

Todos os experimentos descritos a seguir passaram por captação de imagens, para posteriores análises. As imagens adquiridas foram tratadas pelo software FIJI ImageJ, onde foi possível a seleção das áreas de FS de interseção e sua contabilização. A caracterização química se deu pelo uso do EDS, onde é possível se observar a composição total da FS. A morfologia foi possível ser observada a partir da técnica de microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

4.1 EXPERIMENTO 1

Foram utilizados dois Becker de 250mL, uma chapa aquecedora com controle de temperatura, um termômetro, câmera SKU KP-8012. Em cada Becker foram transferidos 200mL de água salina a 30°Bé equivalente a 1,261 g/cm³). Em seguida são tampados com plástico filme e levados à chapa aquecedora. A temperatura da solução foi monitorada até atingir 40°C (Fig. 13). Com o intuito de evitar a perda de água por evaporação antes do início do experimento, foi utilizado o plástico filme como tampa. Como consequência do processo de aquecimento do líquido, houve condensações no plástico utilizado como tampa. Os líquidos condensados foram recuperados para a realização do experimento.

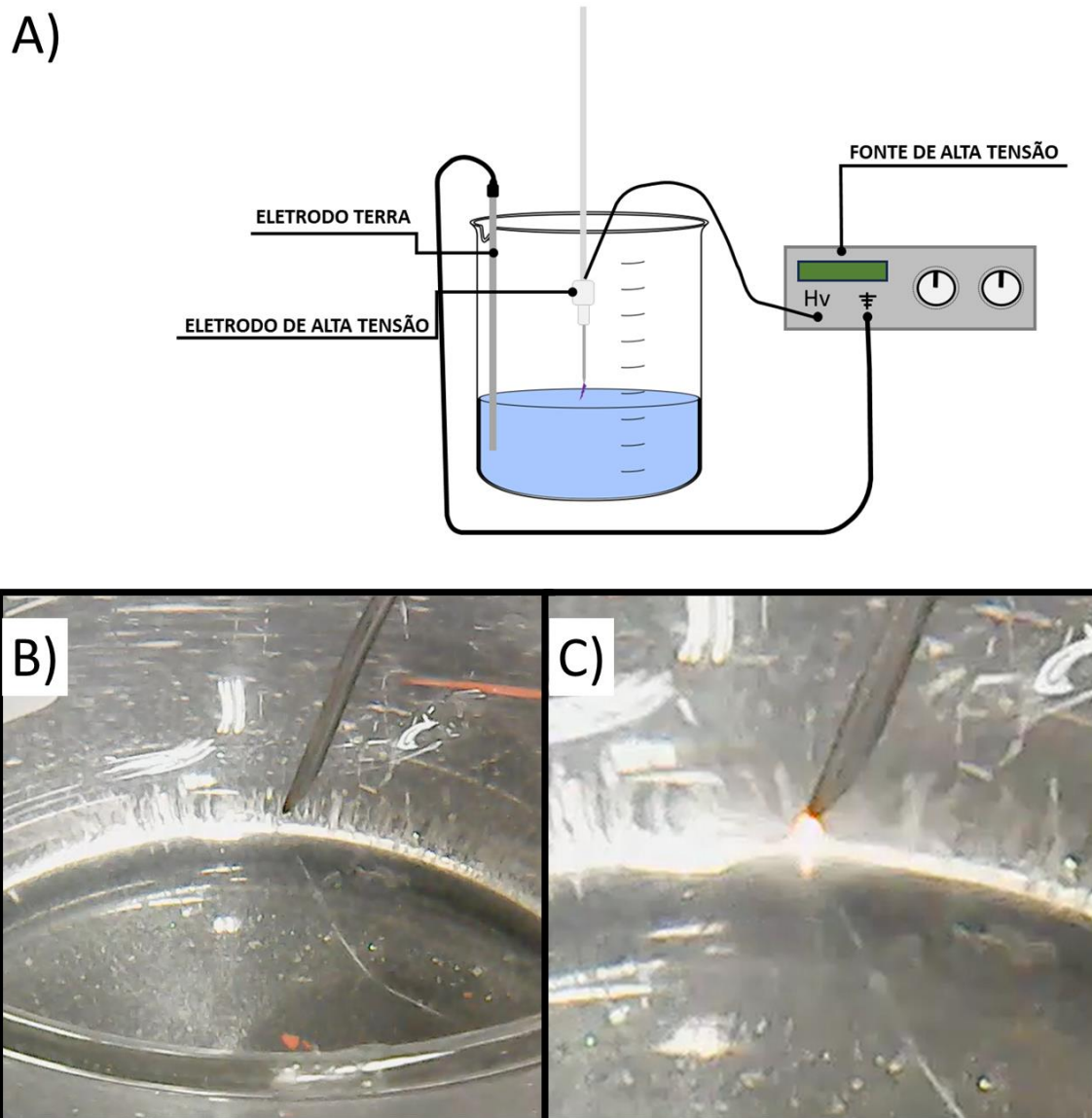
Figura 13: Esquema experimental para aquecimento da solução salina



Fonte: Autoria própria (2023)

A partir do momento em que se atinge a temperatura desejada, o plástico filme é retirado. Um dos Becker foi utilizado como controle, no qual será executada a evaporação natural sem ação do plasma. No outro Becker é realizado a aplicação de uma descarga de plasma corona na superfície do líquido. A aplicação do plasma ocorreu a 5 mm da superfície do líquido, com diferentes tempos de aplicação, que são descritos posteriormente no Experimento 2, com valores de tensão e frequência iguais a 11,5kV e 450Hz, respectivamente. O experimento foi repetido para tensões de 9,5 kV e 8,0 kV. A configuração da aplicação do plasma está representada na Fig. 14.

Figura 14: A) Esquema da configuração de plasma usado, B) Região de aplicação do plasma antes da aplicação, C) Aplicação do plasma corona.

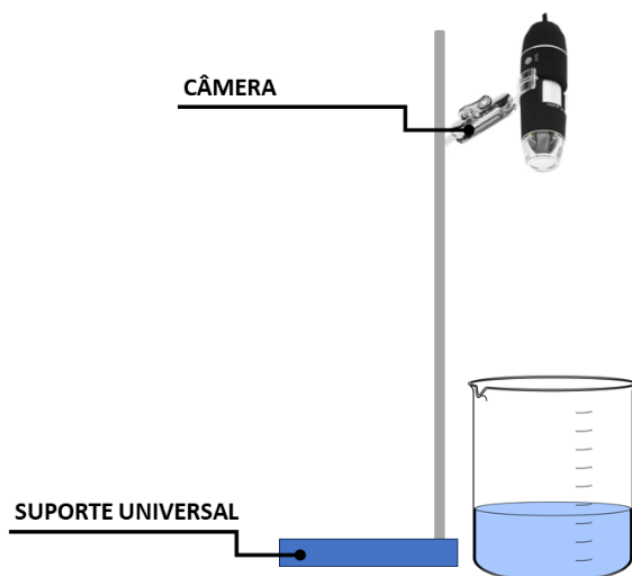


Fonte: Autoria própria (2023)

Uma haste metálica é utilizada para fazer o aterramento da solução, simulando a situação em aplicações práticas nos cristalizadores das salinas, uma vez que nestes a solução salina está em contato direto com o solo.

Após o início do experimento, o processo de crescimento da FS foi observado durante 1 hora. O registro fotográfico foi realizado com o posicionamento da câmera no topo da solução, com auxílio de um suporte universal (Fig. 15).

Figura 15: Esquema do posicionamento da câmera.



Fonte: Autoria própria (2023)

Posteriormente, a coleta da flor do sal foi realizada. Para evitar a re-dissolução dos sais produzidos, a filtração a vácuo foi usada como método de coleta das amostras de FS, onde a e feita coleta um uma pequena peneira e elevado ao filtro a vácuo para remoção do líquido residual. Com esse procedimento é possível também preservar a morfologia dos cristais produzidos. Após a coleta realizada, os cristais são completamente secos em estufa, a 60°C, por tempo necessário até a completa secagem das amostras, verificado pela estabilidade no peso. Posteriormente, eles eram embalados em sacos plásticos e encaminhados para as análises de imagem como a microscopia ótica e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Difração de Raio-X (DRX).

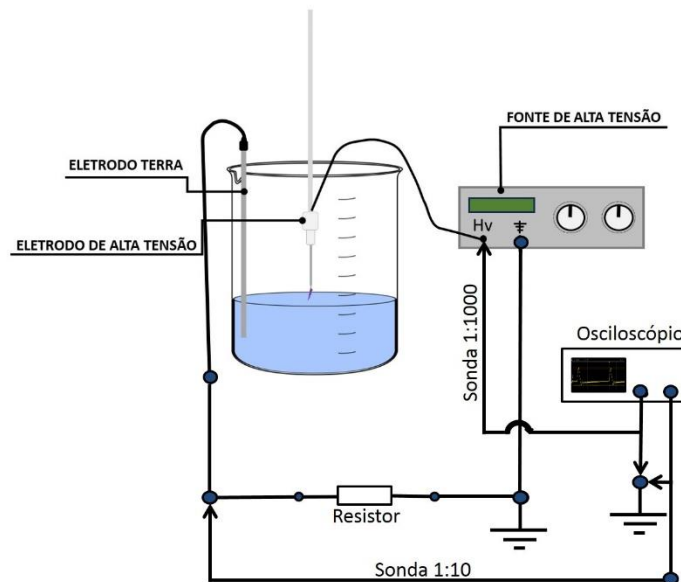
4.2 EXPERIMENTO 2

Tratando-se de uma aplicação comercial, o custo energético com uso do plasma é algo a se preocupar. O consumo de energia é de extrema relevância para validar o método

como comercialmente viável. Visando elucidar essas questões, foi realizado vários testes com diferentes tempos de aplicação do plasma, para determinar qual aquele de maior eficiência energética. A corrente elétrica do circuito foi determinada através da medição indireta, usando um resistor de 940 Ohm e medindo a diferença de potencial, como ilustrado na Fig. 16. A partir da curva do produto da tensão e corrente contra o tempo, foi determinada a potência média dissipada, dada pela equação 1:

$$E_p = \frac{t_p}{T} \int_0^T V(t)I(t)dt$$

Figura 16: Esquema para realização da medição da corrente usada na aplicação do plasma.



Fonte: Autoria própria (2023)

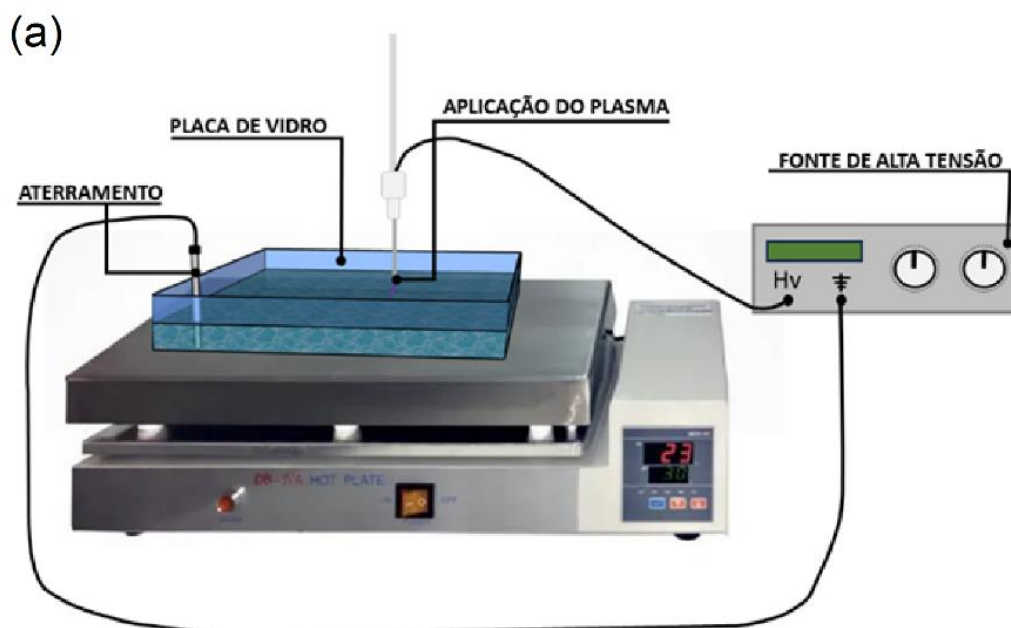
Considerando que a eficiência energética do sistema proposto é a quantidade de FS produzida por unidade de potência, kg/W, em cada experimento era pesado a FS resultante. Foram utilizados 4 tempos de ativação por plasma da solução: 5, 10, 15 e 20 segundos. Seguindo o mesmo esquema de aplicação de plasma descrito no experimento 1, foram feitas as aplicações de plasma na superfície do líquido, com duração de tratamento predeterminado.

Posteriormente a cada tratamento, imagens foram obtidas para fins de comparação entre os tratamentos, no tocante de área de cobertura da FS. O procedimento de coleta, secagem e armazenamento das amostras, segue a sequência de passos descrito no Experimento 1.

4.3 EXPERIMENTO 3

A produção da FS na indústria salineira, ocorre em áreas muito maiores que a dimensão de um Becker. Assim realizou-se o teste em uma área maior de líquido, utilizando o tempo que resultou na maior eficiência energética determinado pelo experimento 2. Uma placa de vidro de dimensões 20 x 20 centímetros foi utilizada para realizar este experimento. Seguindo o mesmo procedimento dos experimentos anteriores, o líquido foi aquecido até 40°C. Atingindo essa temperatura, foi feita a aplicação do plasma, respeitando a mesma configuração usada nos Becker. A Fig.17 demonstra o experimento descrito.

Figura 17: Esquema da aplicação do plasma na de vidro 20cm X 20cm.



Fonte: Autoria própria (2023)

Foram realizados experimentos usando duas distribuições de pontos de ativação do plasma (Fig. 17a e Fig. 17b). O primeiro procedeu-se com a aplicação de 9 pontos de plasma igualmente distribuídos sobre a área total, onde cada aplicação dispõe de um raio de 5cm de distância das paredes do recipiente e das outras aplicações, disponível (Fig. 18a). O segundo teste utilizou-se com 4 pontos de aplicação de plasma igualmente distribuídos com um raio de 7,5cm de distância das paredes e das outras aplicações (Fig. 18b).

Figura 18a): 9 pontos de aplicação

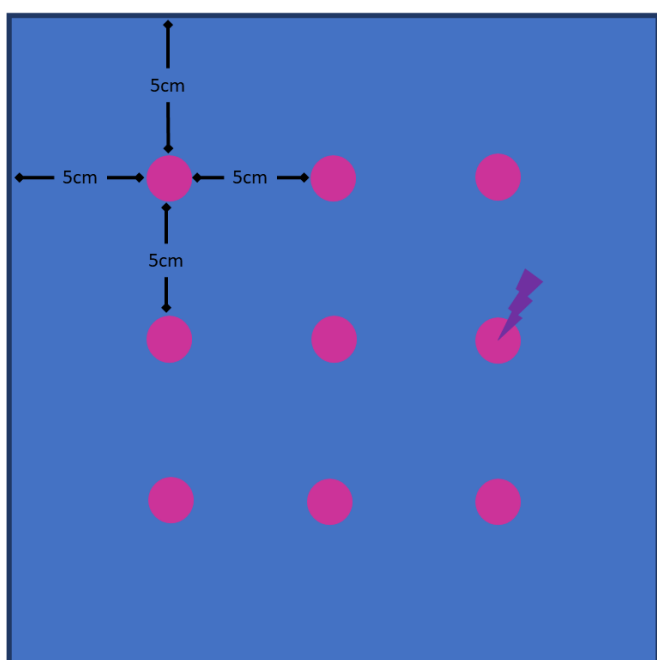
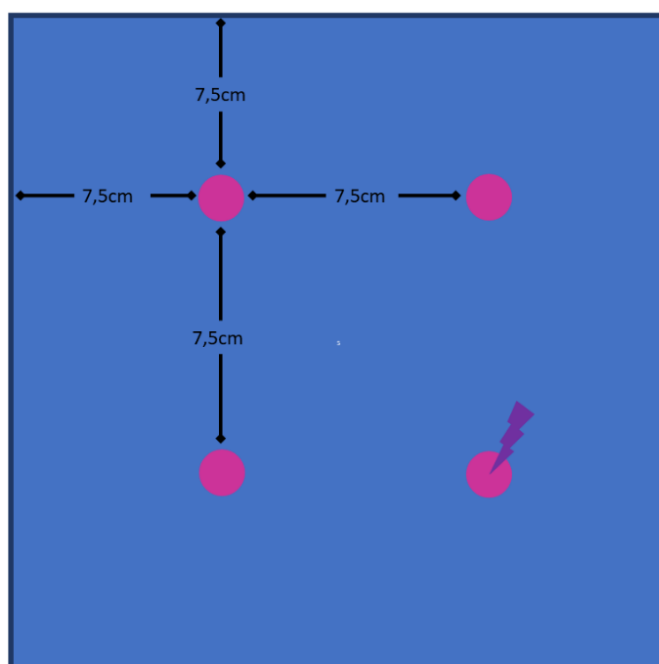


Figura 18b): 4 Ponto de aplicação



Fonte: Autoria própria (2023)

Após a aplicação do plasma, decorre-se o tempo de 1 hora para as duas condições propostas. Ao fim do tempo determinado, é averiguado a eficiência dos tratamentos na formação da camada de FS na superfície, através da aquisição de imagens.

4.4 PROPOSTA DO EQUIPAMENTO A PLASMA PARA PRODUÇÃO DE FLOR DE SAL

A partir dos dados obtidos nos experimentos proposto anteriormente pelo trabalho, foi realizado a esquematização de um protótipo, com a intenção de uma aplicação prática em uma salina produtora de flor de sal. Tendo em vista os desafios encontrados em campo, nas salinas, a proposta do equipamento procura trazer a forma mais simplificada e eficiente, de levar a técnica de aplicação de plasma em superfície de líquidos para o campo de trabalho. Desta forma, buscando burlar uma grande problemática, que é a corrosão de materiais metálicos, boa parte do equipamento é sugerido construir em material não metálico, como Filamento ABS.

Com boa parte do equipamento proposto, é projetado sobre medida. É necessário ser construído em material inerte a interações elétricas (isolante), e resistente a corrosão, por esta em um ambiente propício a corrosão de materiais metálicos. A impressão 3D, é o meio de usinagem de peças e carcaça escolhido para esse projeto. No qual o software SolidWorks, poder ser utilizador para o desenho de projeto, e posterior exclusão do mesmo, junta a impressão 3D.

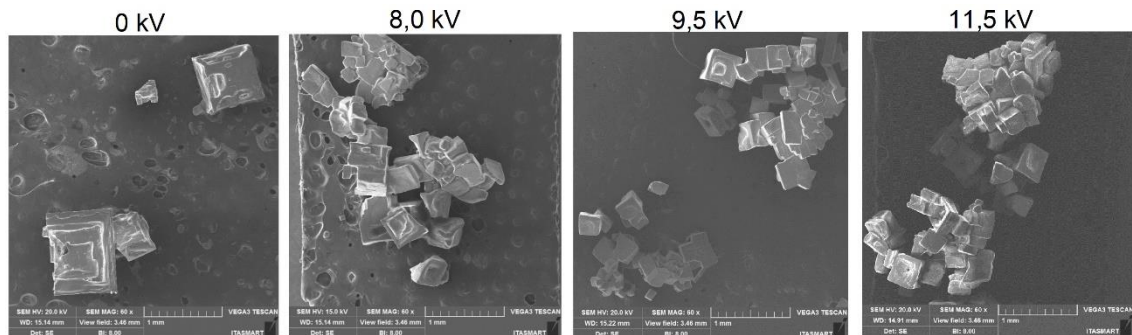
As peças metálicas indispensáveis, como fios condutores, cabos de aço e hastes metálicas, são revestidos com materiais plásticos que evita o contato com água e ar da região da salina. A tecnologia trazida para esse protótipo tem como base a utilizada na *Spidercam*, que mantém o protótipo suspenso, assim não entrando em contato com o líquido. A placa de controle sugerida, é o Arduino. Programado em linguagem C++, esse componente eletrônico possui uma alta versatilidade com relação à programação e uma vasta quantidade de componentes eletrônicos compatíveis. Motores de passo, sensores, conexão wifi, medidor de umidade entre outros, são alguns dos componentes que pode ser atribuído ao projeto para melhoramento do mesmo.

5. RESULTADOS

5.1 Caracterização física e química da FS

Visualmente, as descargas elétricas para tensões inferiores a 10,5 kV foram menos estáveis. Entretanto, não se observou mudanças significativas na morfologia e tamanho dos cristais (Fig.19).

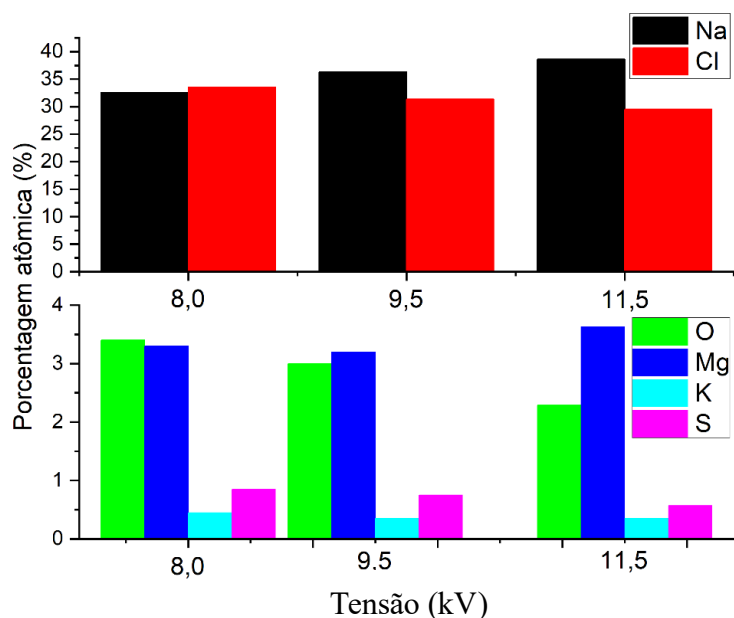
Figura 19: MEV dos cristais obtidos a partir de diferentes tensões.



Fonte: Autoria Própria (2023)

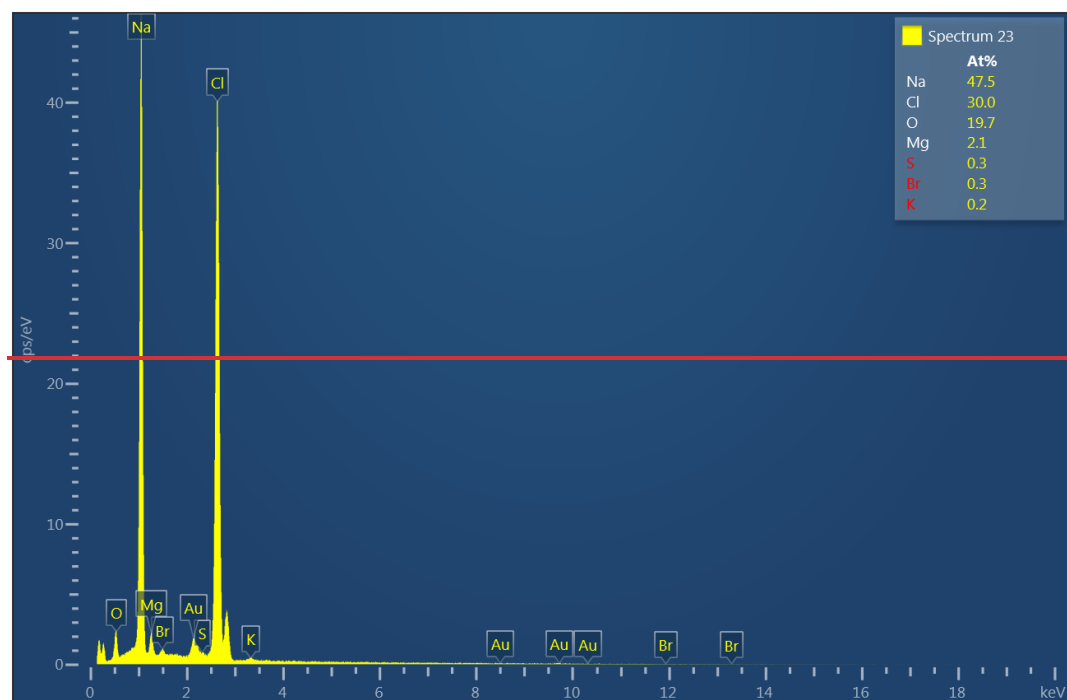
Alguns cristais apresentam morfologia cúbica ou de pirâmide oca, com tamanho entre 100 a 250 μm , bem inferior ao tamanho dos cristais produzidos por evaporação natural, que são da ordem de 500 a 700 μm . Com relação à composição química, verifica-se uma tendência de enriquecimento dos elementos majoritários (Cl e Na) com o aumento da tensão Gráfico 1.

Gráfico 1: Variação na composição química da FS formada, a partir de diferentes tensões de plasma.



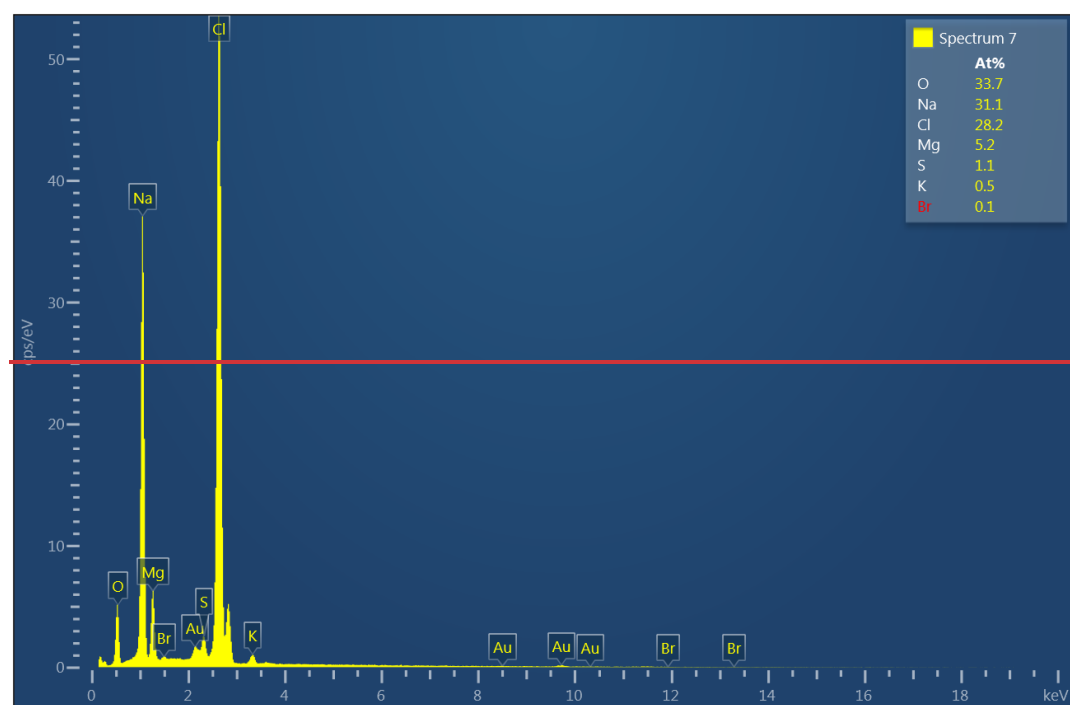
Comparações de análises de EDS, nos confirma as relações de aumento e reduções apontados pelos pesquisadores. Como pode ser visto nas Figuras 20a) e 20b), temos uma redução na presença de Cl^- , na composição do sólido cristalino, cerca de e 1,8% respectivamente. Com o aumento do Enxofre juntamente com Magnésio e Potássio, nos indica uma maior precipitação de espécies de sulfatos, como Sulfato de magnésio (MgSO_4) e Sulfato de Potássio (KSO_4).

Figura 20a): Amostra de FS por evaporação natural.



Fonte: Autoria Própria (2023)

Figura 20b): Amostra de FS ativada por plasma.



Fonte: Autoria Própria (2023)

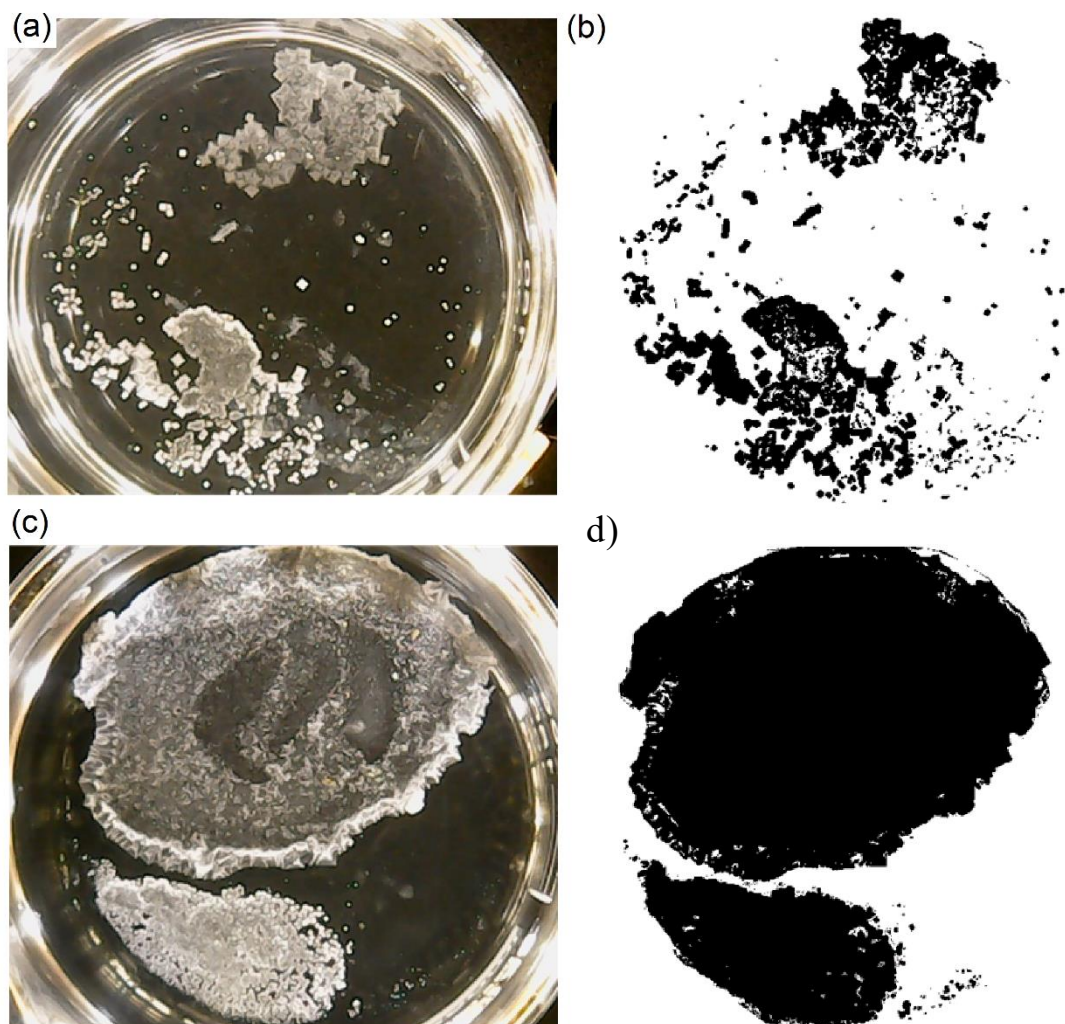
Com as camadas de solvatação em torno dos íons de cloro mais enfraquecidas do que as camadas dos íons de sódio, o cloro tem se torna mais reativo ao campo elétrico exercido sobre o líquido no momento da aplicação do plasma. Assim tornando mais suscetível a um afastamento do sódio, que por sua vez se torna um elemento mais disponível a precipitar junto aos íons de sulfato (Ferreira et al., 2021; MELO, 2023; Ren et al., 2014).

Tendo como critério de escolha da tensão a estabilidade da descarga e a pureza da FS, optou-se pela tensão de 11,5 kV como o valor a ser utilizados em todos os experimentos.

5.2 EXPERIMENTO 1

Após 10 s de ativação por plasma da solução salina, documentou-se a evolução da precipitação de cristais na superfície durante 1 h. Compararam-se os resultados da FS (FS) formada com e sem ativação por plasma. Como pode ser visto na Fig. 21, houve aumento significativo na precipitação de cristais de sais da solução ativada, comparativamente à solução sem ativação.

Figura 21: FS produzida na superfície da água salina. (a) Imagem da FS na solução controle, após 1 h de evaporação, (b) respectiva imagem processada; (c) imagem da FS produzida na solução ativada por plasma, (d) respectiva imagem processada.



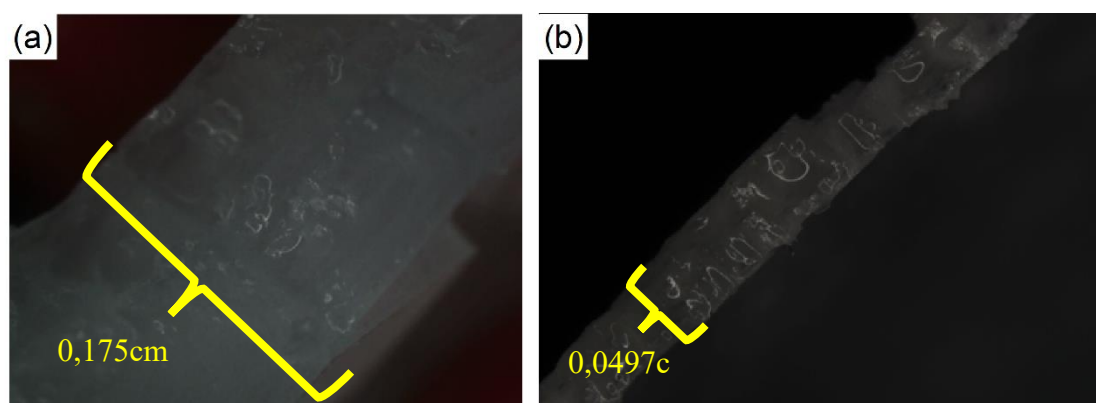
Fonte: Autoria Própria (2023)

Após processamento das imagens (Fig. 21b) e 21d), a área total da placa de cristais precipitados revelou um aumento de 261,15% na área de FS para solução ativada por plasma. Enquanto a FS na solução sem ativação foi de 1,130cm², a área revestida pela FS na solução ativada por plasma foi de 4,081cm².

Após o registro fotográfico, as placas de FS foram extraídas e pesadas. Nesse caso a diferença de pesos foi menor que a da área revestida pelo filme de FS. Enquanto na

solução controle a massa foi de 0,332g, na solução ativada esse valor foi de 0,629g, resultando num aumento de 89,45% em relação à FS da solução controle. A justificativa para essas diferenças entre área revestida e massa pode ser encontrada na análise da espessura do filme de FS (Fig. 22). Enquanto a espessura da placa de FS produzida por evaporação natural foi de 0,175 cm, a da FS produzida com ativação por plasma é de apenas 0,0497 cm.

Figura 22: Imagem MEV da lateral da placa de FS formada na superfície da amostra controle, (b) Imagem lateral da FS produzida na superfície da água ativada por plasma.



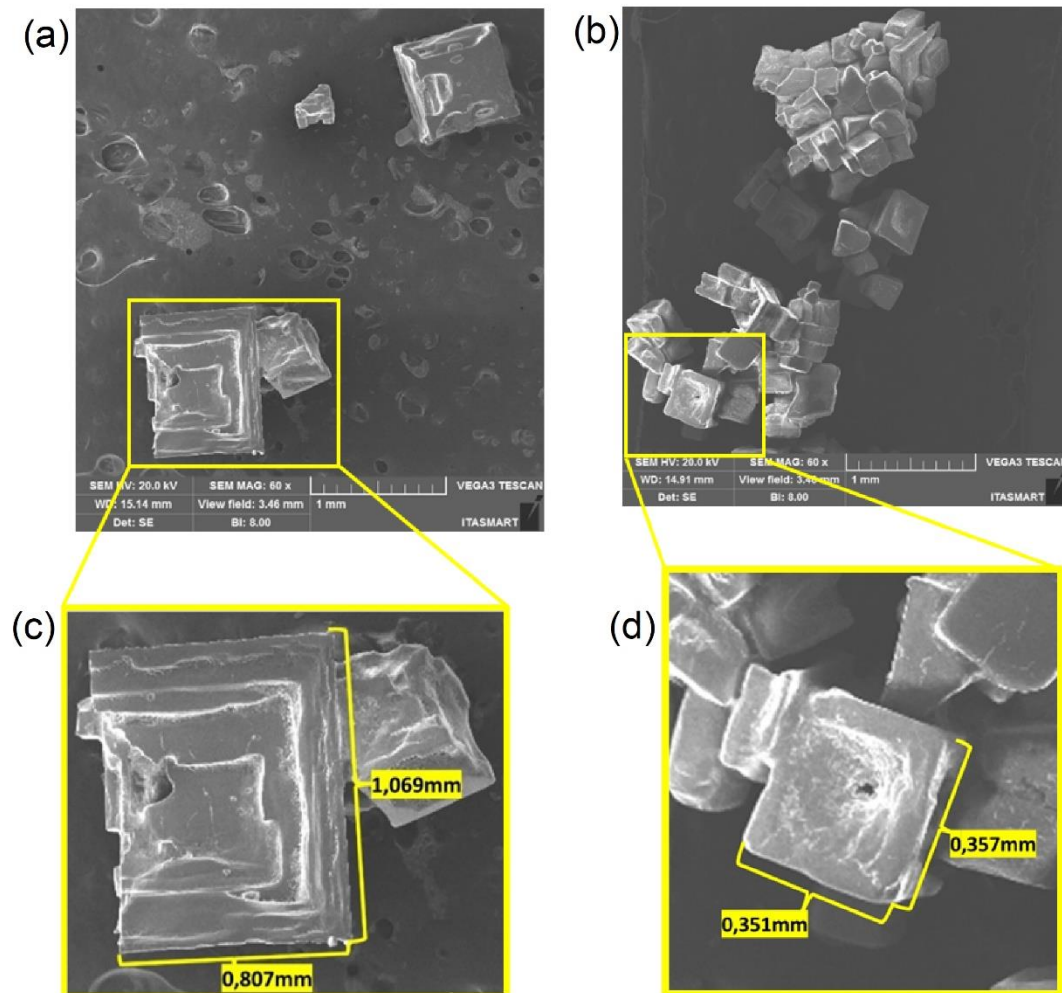
Fonte: Autoria Própria (2023)

A nucleação de FS ativado por plasma, tem efeito direto sobre o tamanho do grão formado. Desta forma, a aglomeração de cristais menores provenientes da ação do plasma, nos dá a formação de um filme de FS mais fino. Uma vez que a deposição de matéria para crescimento do cristal e o cado em poucos núcleos, no caso da evaporação natural. Assim dando origem a cristais maiores que quando comparados aos pequenos cristais formados no plasma em uma quantidade muito superior, tem uma massa de sal formada menor.

Imagens obtidas por MEV mostram essa diferença (Fig. 23). Para o grão de FS representativo dos precipitados na amostra controle, mostrado na Fig. 23 a) e detalhado na Fig. 23 b), obteve-se uma área de 0,86 mm², que é mais de 7 vezes maior que a área do grão da FS produzida na solução ativada por plasma, que foi de apenas 0,12 mm². Essa diferença de tamanho entre os grãos produzidos na solução controle e solução ativada por plasma já foi observada em outros trabalhos (FONTES, 2020). Apesar da notória redução no tamanho dos grãos por ação do plasma, é possível notar uma segunda característica,

que é a quantidade de cristais formados. Enquanto na imagem dos cristais formados por evaporação natural, contabilizamos cerca de 4 cristais, nas amostras ativadas por plasma, temos a formação de 50 cristais.

Figura 23: Imagem MEV de cristais de FS representativos do processo de precipitação natural, (b) processo de precipitação ativada por plasma.

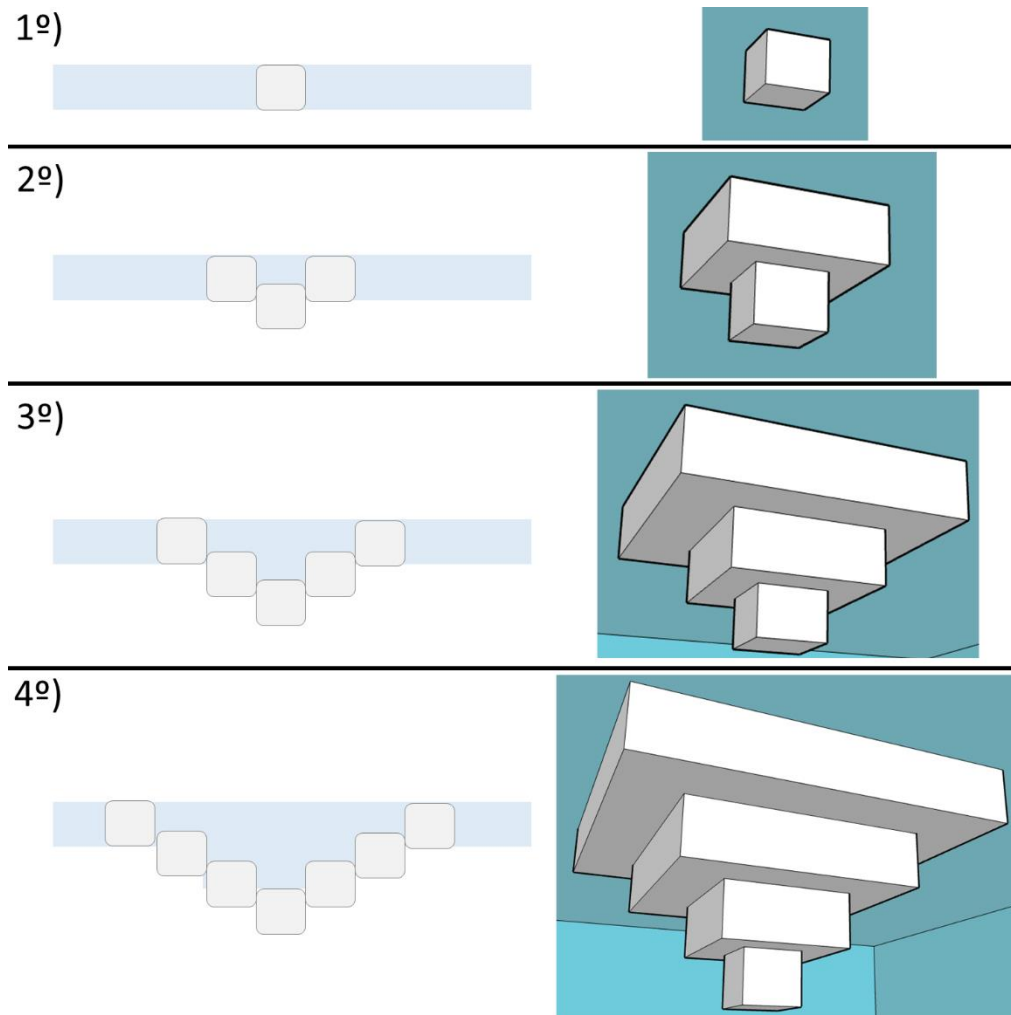


Fonte: Autoria Própria (2023)

A descarga elétrica proveniente da aplicação do plasma, modifica o mecanismo de nucleação da FS. A cristalização por evaporação natural se dá pelos limites de solubilidades que são atingidos na interface líquido/ar, na superfície do líquido. Uma camada de alta densidade de salmoura é formada pela diferença de temperatura, entre a água salina e a atmosfera propiciando a nucleação inicial, que dará base para o crescimento da FS. Com o ponto inicial formado, o crescimento da pirâmide oca invertida dar-se-á pela deposição dos íons nas bordas do cristal inicial. A Fig. 24 ilustra,

esquemáticamente, a formação da FS para evaporação natural (Ferreira et al., 2021; FONTES, 2020).

Figura 24: Sequência esquemática do processo de formação da FS durante evaporação natural.

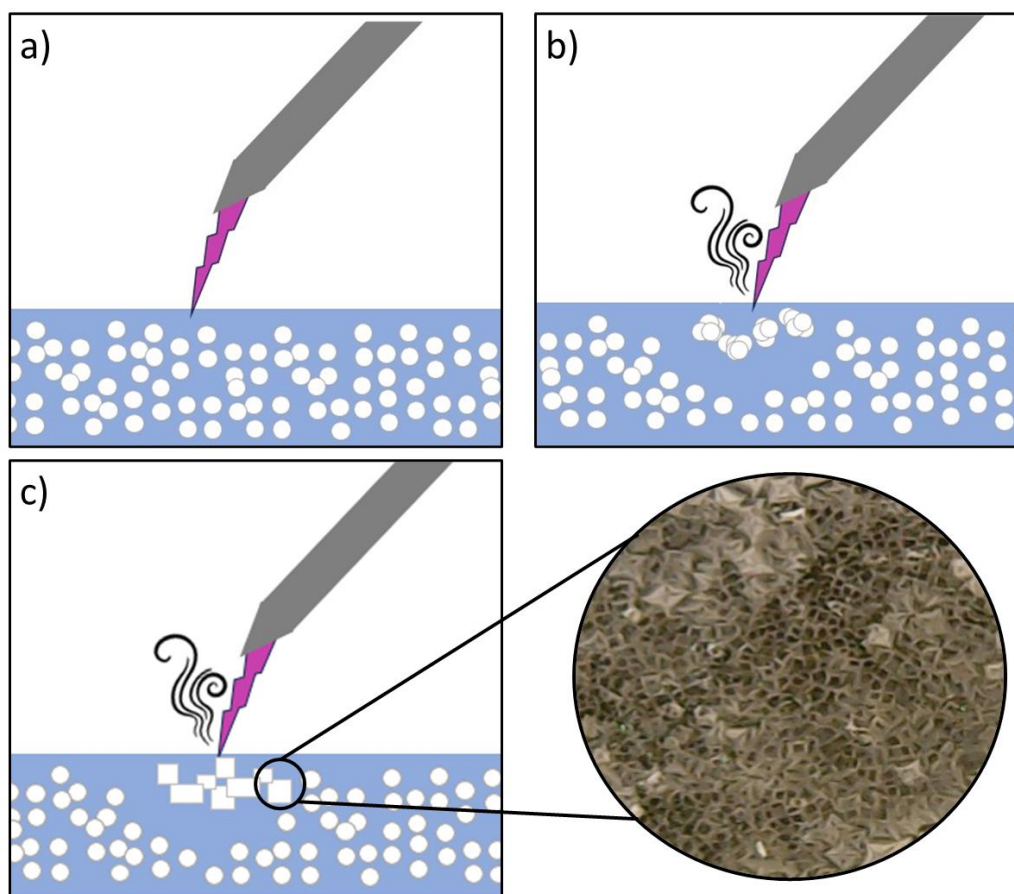


Fonte: Autoria Própria (2023)

A cristalização da FS por intermédio do plasma ainda não está completamente entendida. Um modelo computacional Axis simétrico bidimensional dependente do tempo foi utilizado para estudar o gradiente térmico na superfície de um líquido ativado por plasma numa configuração de descarga tipo pin-to-water (SILSBY et al., 2022). Foi mostrado que na superfície do líquido, um filme fino de aproximadamente 10 μm existe, onde a temperatura é aproximadamente 3 vezes maior que a temperatura do volume. No presente estudo, os grãos de FS produzidos com ativação de plasma tiveram uma espessura de aproximadamente 300 μm , ou seja, 30 vezes maior que o filme fino

investigado no modelo anterior. Apesar disso, pode-se admitir a hipótese de uma evaporação aumentada devido aquecimento localizado produzido pelo plasma (Fig. 25).

Figura 25: Esquema simplificado do mecanismo de precipitação de FS com aplicação de plasma. a) Aplicação da descarga; b) Micro evaporações localizadas e aglomeração dos íons livre presente na interface liquido/ar; c) Cristalização dos cristais na superfície.

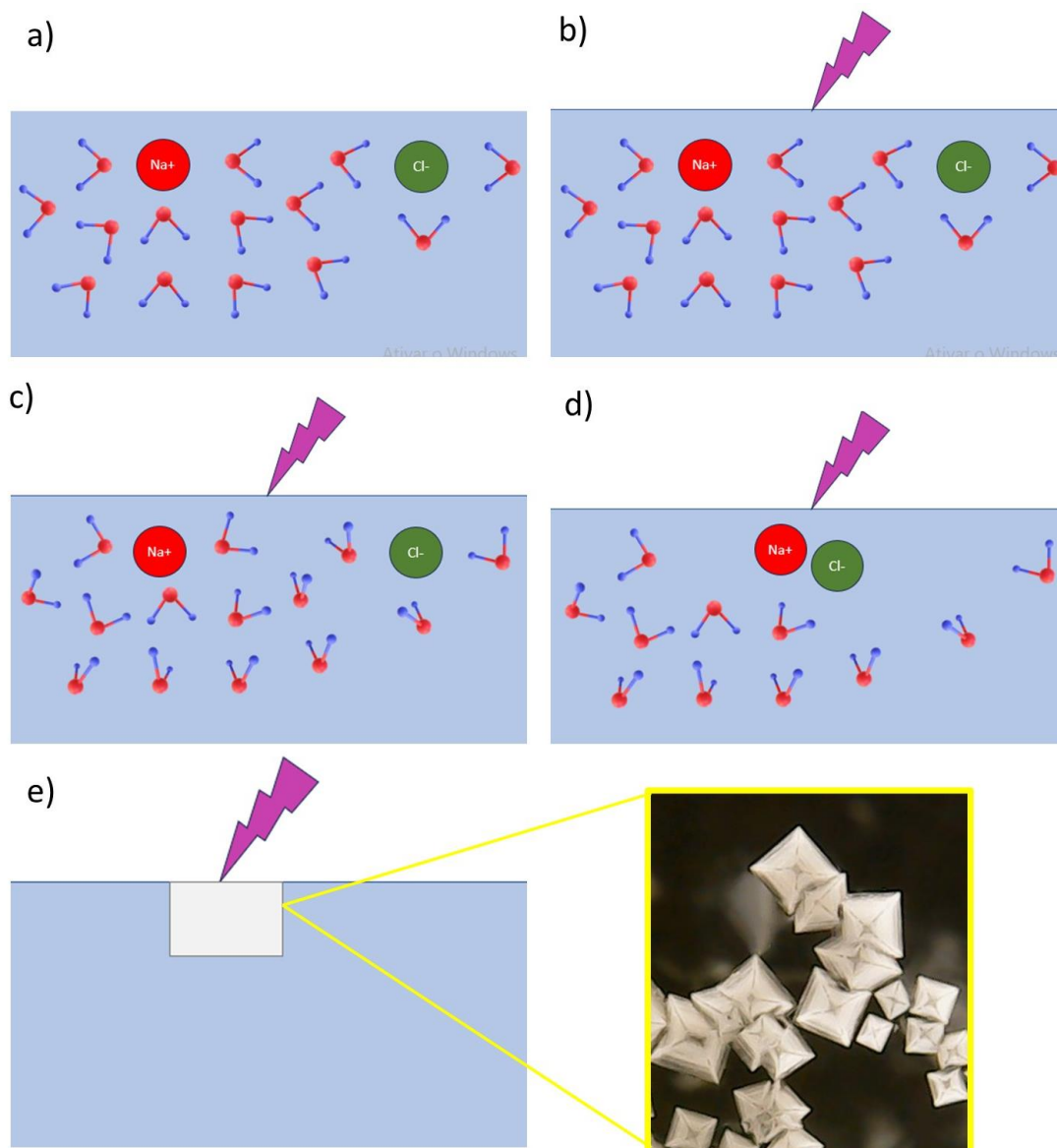


Fonte: Autoria própria (2024)

É muito difícil separar o efeito do aquecimento localizado do efeito da dinâmica molecular produzidos pelo campo elétrico. No nosso caso, um campo elétrico de cerca de 4×10^7 V/m é gerado quando uma tensão de 11 kV é aplicada entre um eletrodo com ponta de raio igual a 0,27 mm e superfície de gota. O alinhamento do dipolo da água causado pelo campo elétrico pode causar cristalização, uma vez que o campo elétrico externo compete com o campo de íons individuais. Assim, temos alinhamento dipolo unidirecional versus alinhamento dipolo central em torno dos íons. Devido a isso, o campo externo enfraquece a solvatação dos íons. Íons menos solvatados são mais

propensos a formar pares, aglomerados e, eventualmente, precipitar (Fig. 26) (VANRAES; BOGAERTS, 2018)

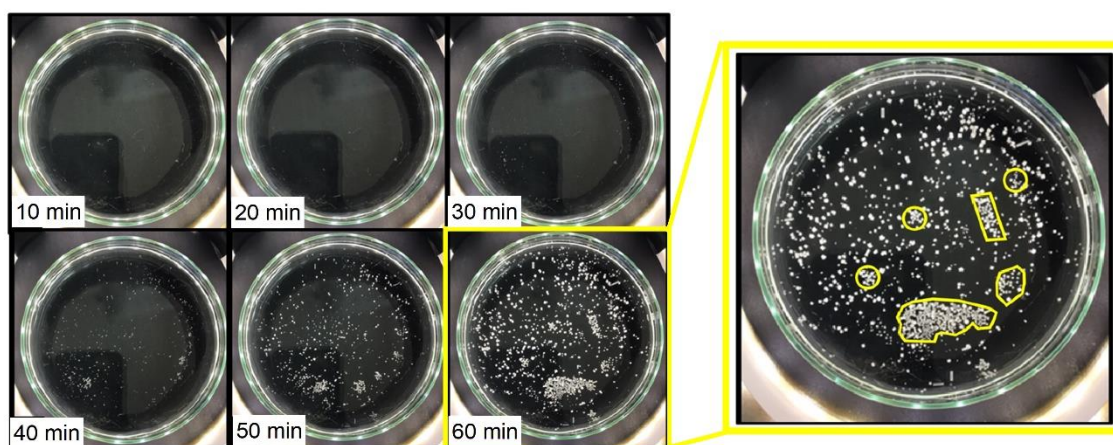
Figura 26: Efeito do plasma sobre a solvatação dos íons presentes em solução. a) Íons solvatados em solução; b) Aplicação de plasma na superfície; c) Alinhamento dos dipolos da água com o campo elétrico proveniente do plasma; d) Aproximação dos íons; e) Formação dos primeiros núcleos cristalinos.



Fonte: Autoria própria (2024)

Análises de sequência de quadros do vídeo, extraídos durante o processo de precipitação dos cristais na solução controle (evaporação natural), mostram diferenças fundamentais entre o processo de precipitação por evaporação natural e o processo ativado por plasma. No processo por evaporação natural, observa-se um crescimento de grãos pontualmente distribuídos no volume do líquido (Fig. 27).

Figura 27: Sequência de formação da FS (detalhado em amarelo) em cada 10 min, para 1 h de observação da precipitação por evaporação natural, mostrando também precipitados de sais no volume e sedimentados.



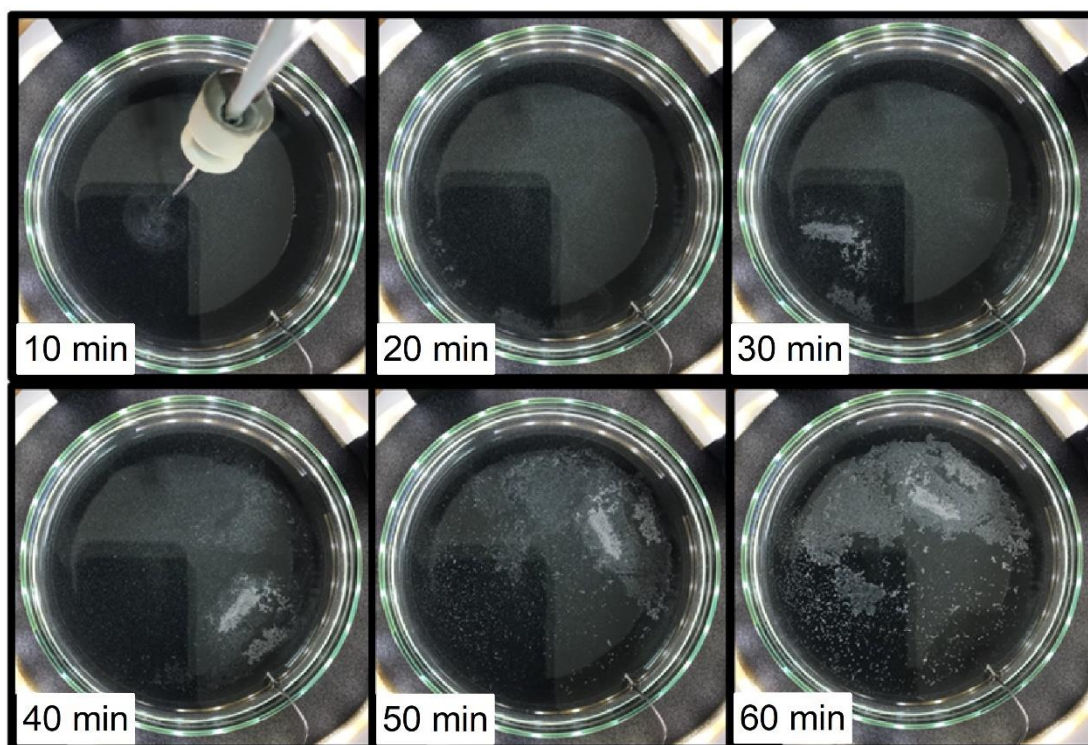
Fonte: Autoria Própria (2023)

Nas imagens apresentadas, não foi possível separar aquelas produzidas no volume e, posteriormente, sedimentadas no fundo do béquer, daquelas precipitadas na superfície. Devido a essa limitação, dá-se a impressão de que a quantidade de FS formada é muito maior que a real. Como pode ser visto na imagem ampliada, o equivalente a FS está circulado em amarelo. Os pontos brancos de sais não circulados, são cristais formados no volume e sedimentados. FONTES, 2020 constatou em seus experimentos a nucleação de cristais submersos, onde são formados quando a salmoura atinge a temperatura de trabalho para a produção de FS.

Esses cristais nucleados no volume da solução, concorrem com a produção de FS, uma vez que são sedimentados. O crescimento desses cristais sedimentados reduz a quantidade de sódio disponível para precipitação da FS. Ao contrário do processo por evaporação natural, na solução ativada por plasma os núcleos cristalinos formados

iniciam apenas na superfície da solução (Fig. 28). Nos primeiros 20 minutos há um processo aparente de incubação, seguida de crescimento após os 30 min de observação.

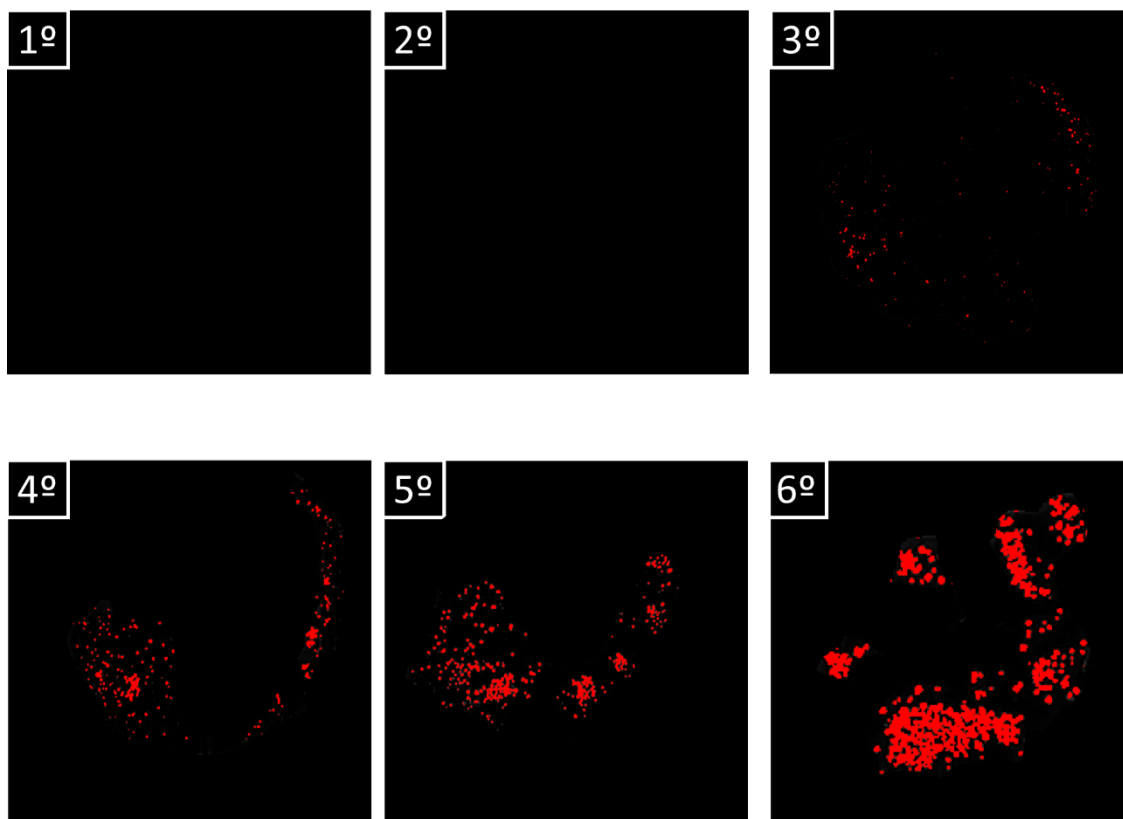
Figura 28: Sequência de formação do filme de FS em cada 10 min, para 1 h de observação, da precipitação ativada por plasma



Fonte: Autoria Própria (2023)

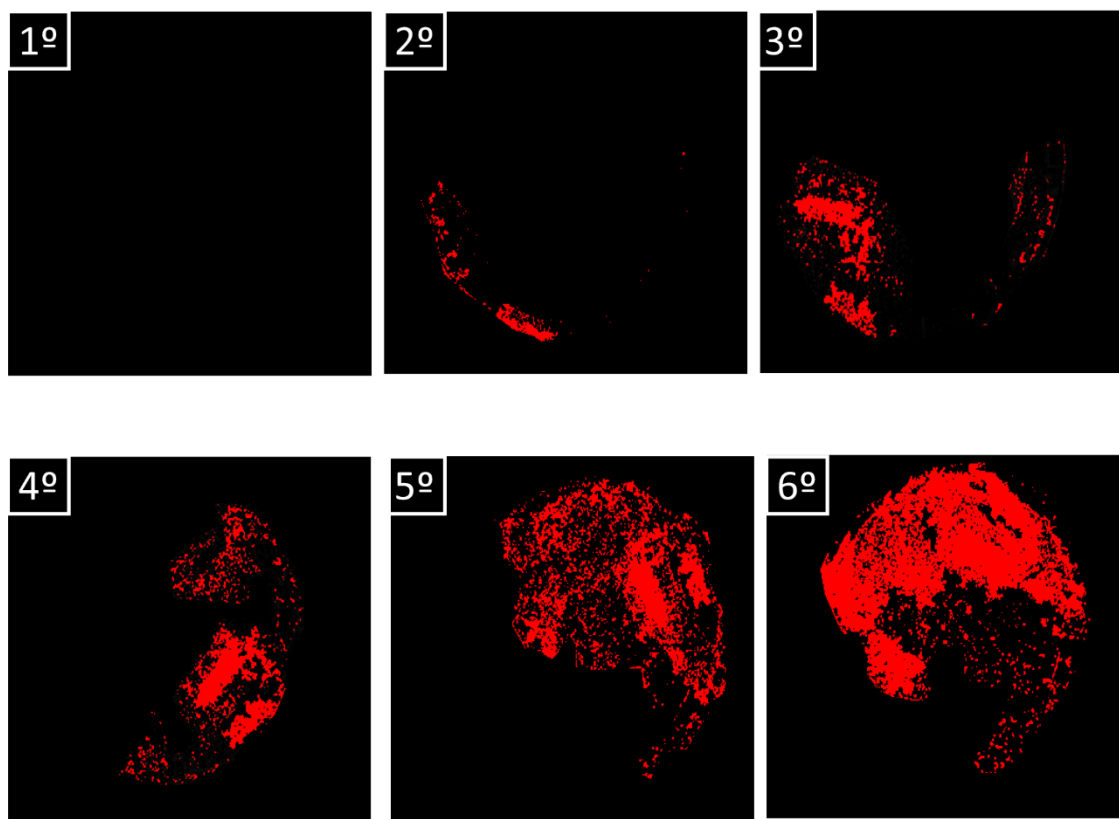
O tratamento das sequências de imagens retiradas dos vídeos, mostradas a acima, nos mostra o crescimento da FS, em cada situação. Onde é observado o avanço dos cristais a medida em que o tempo decorre. A figura 29 e 30 nas mostras respectivamente a FS não tratada por plasma e a FS tratada por plasma. O desenvolvimento da FS tratada por plasma tem um crescimento acelerado, sendo possível observa o surgimento de cristãos a partir de 20 minutos.

Figura 29: Sequência de formação do filme de FS em cada 10 min, para 1 h de observação, da precipitação por evaporação natural, tratado pelo software Fiji imageJ



Fonte: Autoria Própria (2023)

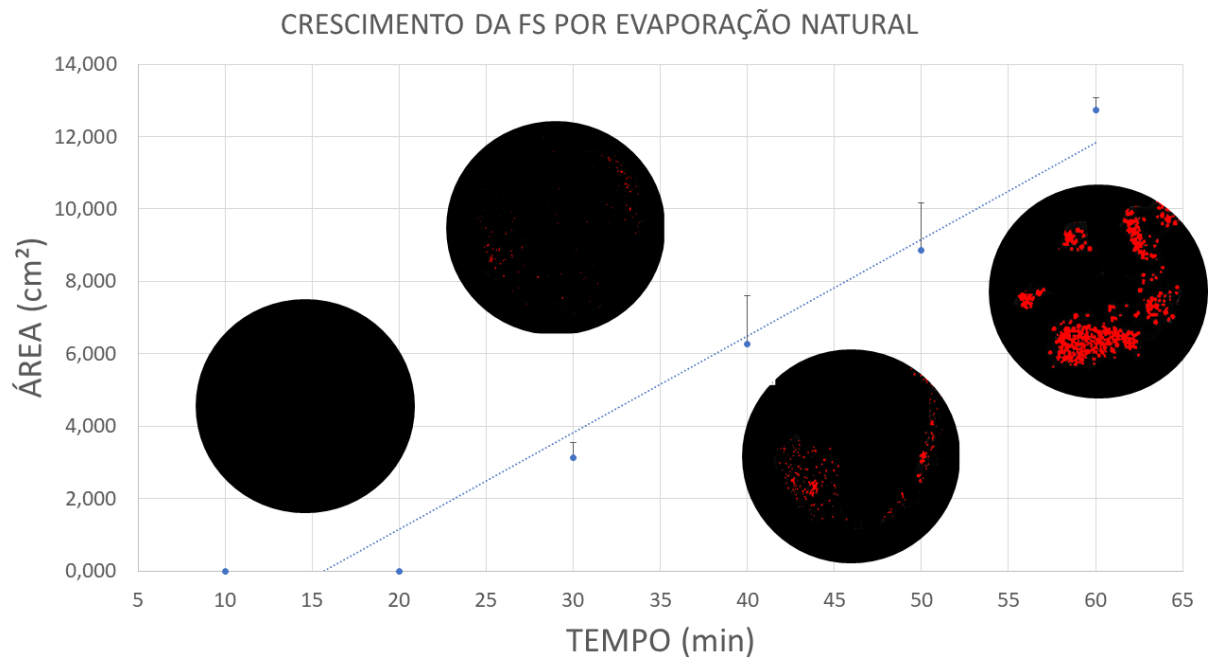
Figura 30: Sequência de formação do filme de FS em cada 10 min, para 1 h de observação, da precipitação por ativação a plasma, tratado pelo software Fiji imageJ



Fonte: Autoria Própria (2023)

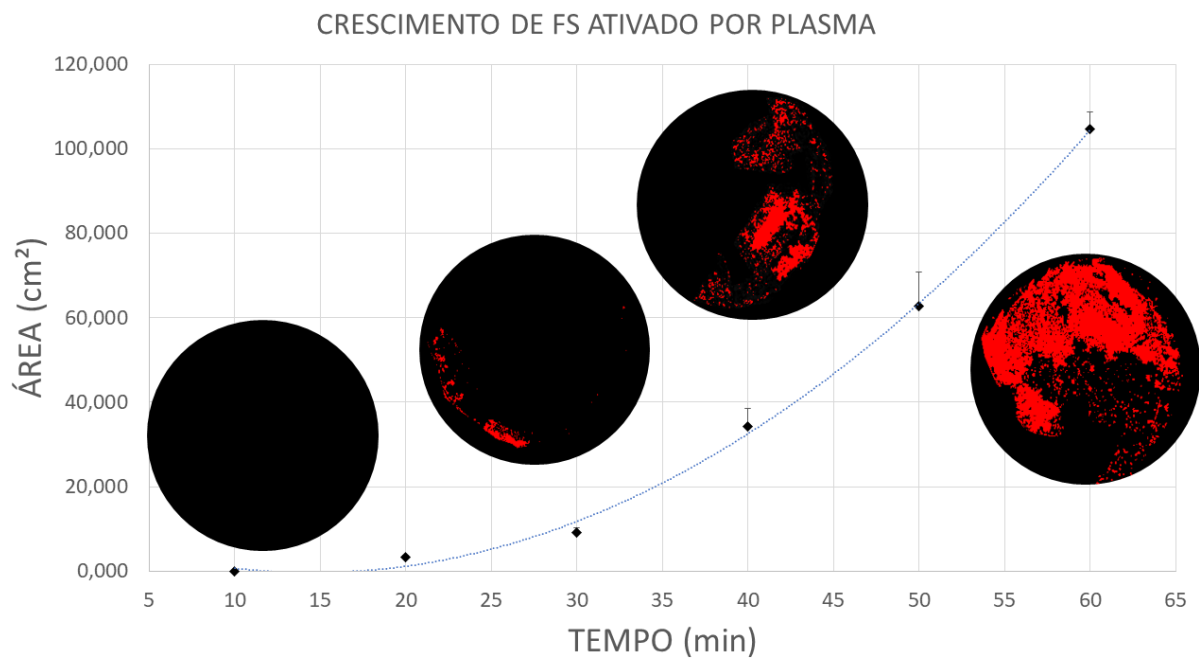
A partir das análises de imagem realizadas, foi possível ver a curva de crescimento dos sais. Os gráficos 2 e 3 nos mostra respectivamente, a curva que representa o crescimento da FS não tratada por plasma e a tratada por plasma. O gráfico 2, nos mostra uma linha de tendência linear, assim o crescimento da FS por evaporação natural segue uma tendência linear. Diferente da FS tratado por plasma, que tem uma linha de tendência exponencial, nos indicando que o mecanismo de crescimento da FS foi alterado. Essa alteração, causada pelo Plasma, permite que a produção seja expandida, e maximizada sem a necessidade de construção de novos espaços

Gráfico 2: Curva de crescimento da FS por evaporação natural.



Fonte: Autoria Própria (2023)

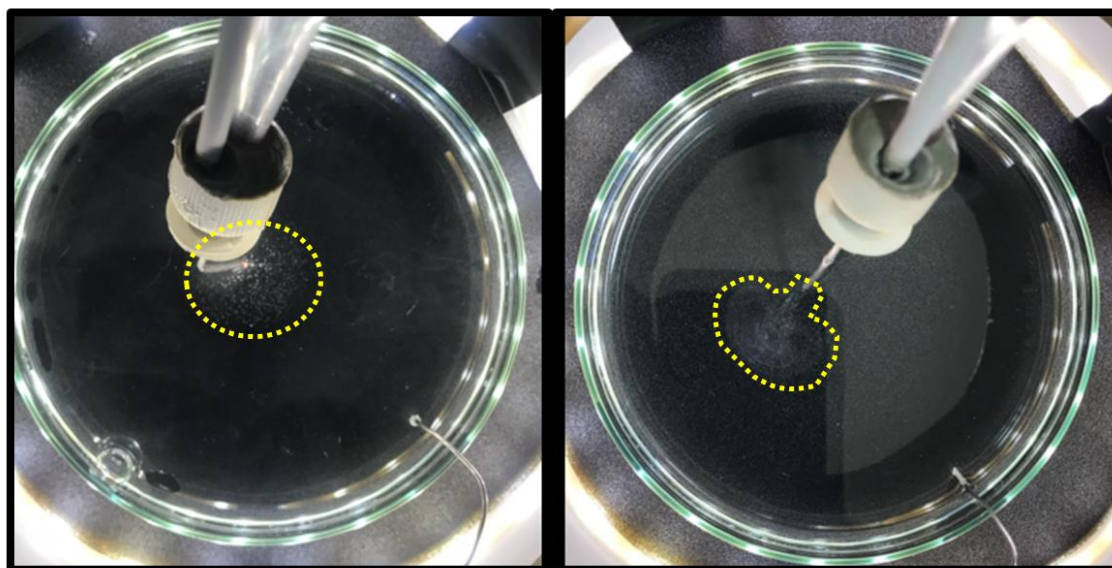
Gráfico 3: Curva de crescimento da FS tratado por palma.



Fonte: Autoria Própria (2023)

A aplicação da descarga de plasma na superfície, produz micro sítios de nucleação instantâneos, observável em forma de uma névoa sobre o líquido tratado por plasma (Fig. 31). Posteriormente a névoa desaparece, provavelmente devido à dispersão dos núcleos, que irão iniciar o processo de formação do filme de FS após os 30 min de observação.

Figura 31: Primeiros instantes de interação da descarga com a solução hipersalina, mostrando os momentos da descarga na superfície da água e posterior formação da névoa de micro sítios de nucleação



Fonte: Autoria Própria (2023)

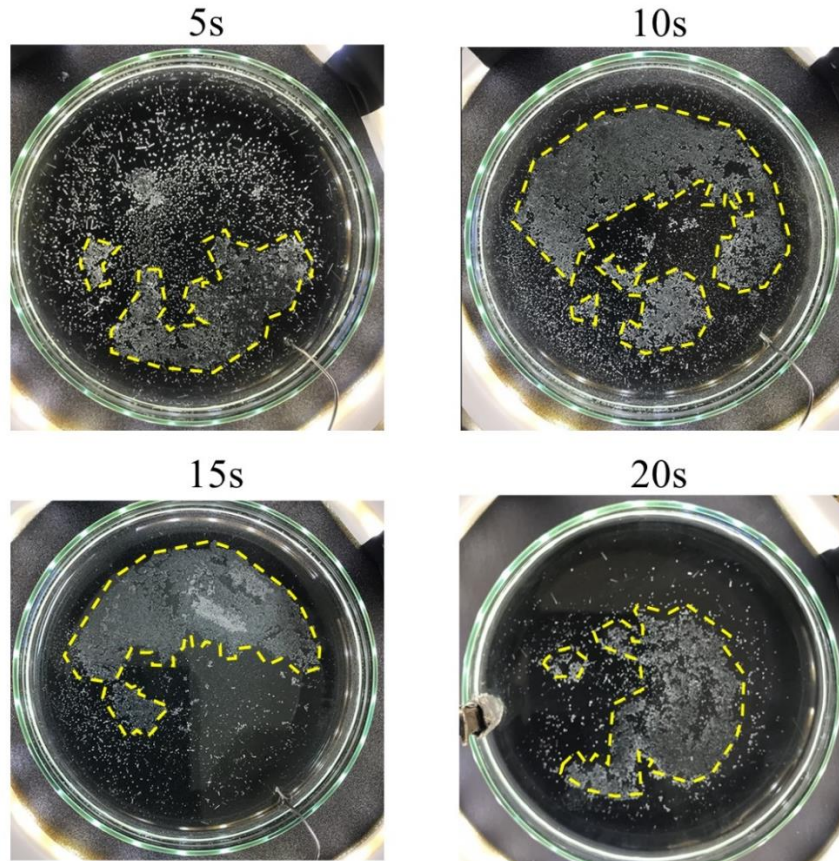
5.3 EXPERIMENTO 2

Utilizaram-se tempos de ativação de 5, 10, 15 e 20 s, na água hipersalina e observou-se a precipitação da FS durante 1h. Os três últimos tempos de ativação citados, não tiveram diferenças significativas entre si com respeito à produção de FS (Fig. 32). Assim, foi escolhido o tempo de 10 s como aquele de maior eficiência energética. Ou seja, para dimensionar um protótipo para produzir FS comercialmente, esse tempo de 10 s será o escolhido.

Uma diferença interessante é observada para o tempo de aplicação de 5s, quando comparada com outras amostras. Para essa condição, são observados núcleos de cristais também no volume da solução, que se assemelha ao processo de precipitação por

evaporação natural. Portanto, esse tempo de ativação, além de produzir poucos cristais de FS, produz cristais no volume que são concorrentes da FS.

Figura 32: Comparação da FS formada em solução ativada por plasma usando diferentes tempos



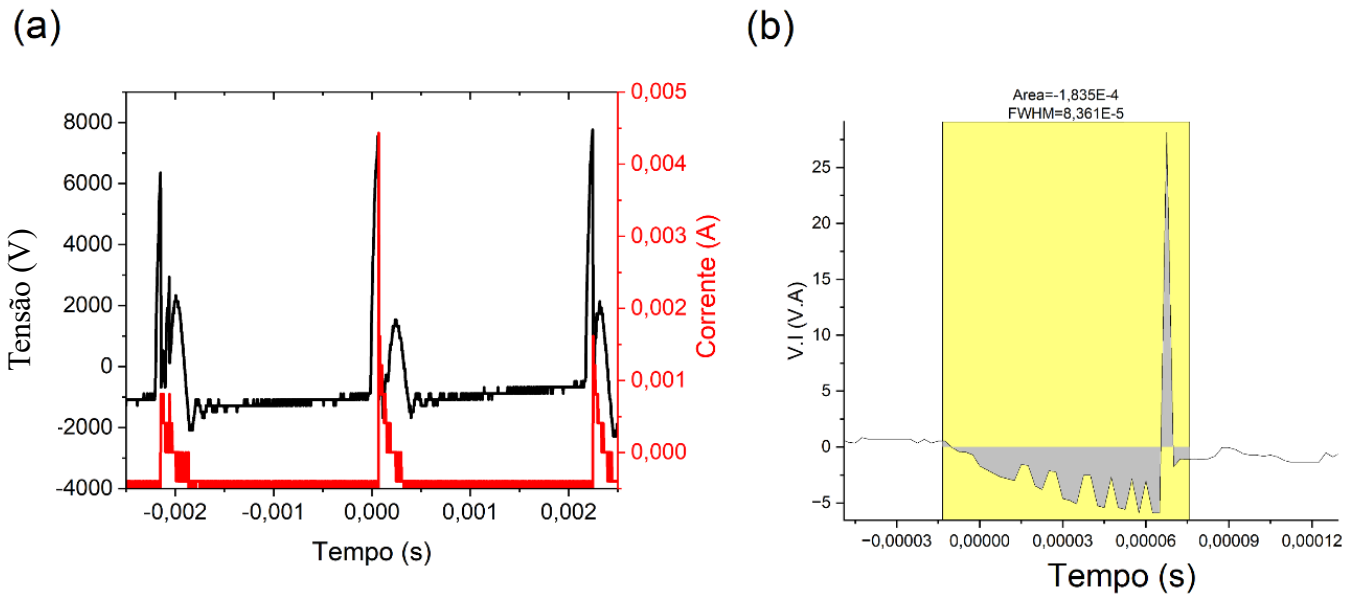
Fonte: Autoria Própria (2023)

Com o tempo determinado em 10s, a potência dissipada para o processo pode ser calculada pela Equação 4.1. A potência pode ser então calculada a partir do gráfico $V(t) \times I(t)$ obtido durante a descarga (Fig. 33), onde o termo da integral é obtido pela área sob a área da curva $V(t) \cdot I(t) \times t$.

$$P_{diss} = \frac{1}{T} \cdot \int_0^T V(t) \cdot I(t) dt \quad (4.1)$$

Onde P_{diss} é a potência dissipada média pela descarga elétrica (W); $V(t)$, tensão elétrica(V); $i(t)$, corrente elétrica (A); T é o período.

Figura 33: (a) Curva $V(t) \times t$ e $I(t) \times t$ e (b) Curva $V(t) \cdot I(t) \times t$ durante a descarga



Fonte: Autoria Própria (2023)

Considerando que a frequência foi de 450 Hz e a energia dissipada em cada ciclo, dada pela figura 28b, é de $1,8 \times 10^{-4} \text{ J}$, tem-se que a energia total dissipada em 10 s será $8,1 \times 10^{-2} \text{ J}$, ou $2,3 \times 10^{-2} \text{ W-h}$.

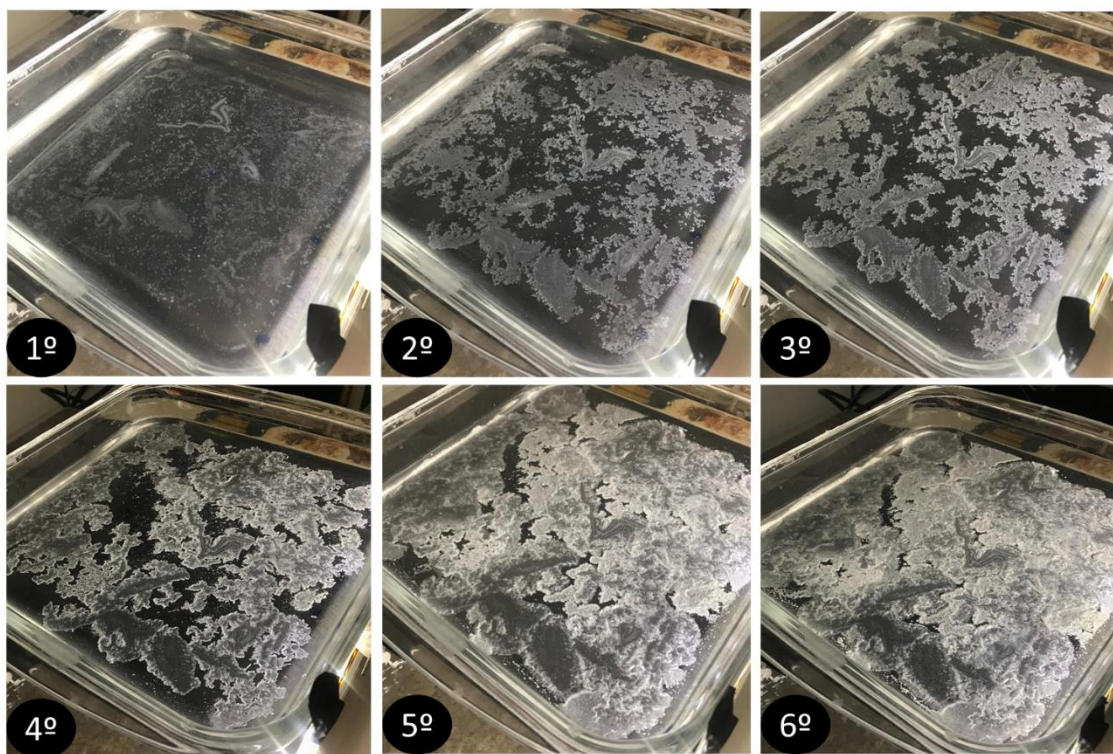
5.4 EXPERIMENTO 3

Visando testar a capacidade de produção da FS em uma área maior, foi realizado o teste com um recipiente de vidro quadrado, medindo 20 cm de lado e 4 cm de profundidade. Foram utilizadas duas condições experimentais. Na primeira aplicou-se plasma por 10 s, em 9 pontos distintos, uniformemente distribuídos na área de 400 cm^2 (Fig. 31) e na segunda utilizou-se apenas 4 pontos, durante 1 hora de observação, houve uma cobertura total da área de 400 cm^2 (Fig. 32). Como pode ser observado, nas duas condições houve recobrimento total da área por placas de FS.

Também se observou que as massas foram aproximadamente as mesmas, 10,584 g e 11,053 g, para a condição com 9 pontos e 4 pontos, respectivamente. Uma vez que a potência dissipada durante 10 s de aplicação é de $2,3 \times 10^{-2} \text{ W-h}$, tem-se que a potência dissipada será 0,21 W-h e 0,092 W-h, para a primeira e segunda condição, respectivamente. Assim, temos que a eficiência energética será de 50,4 g/kW e 120 g/kW,

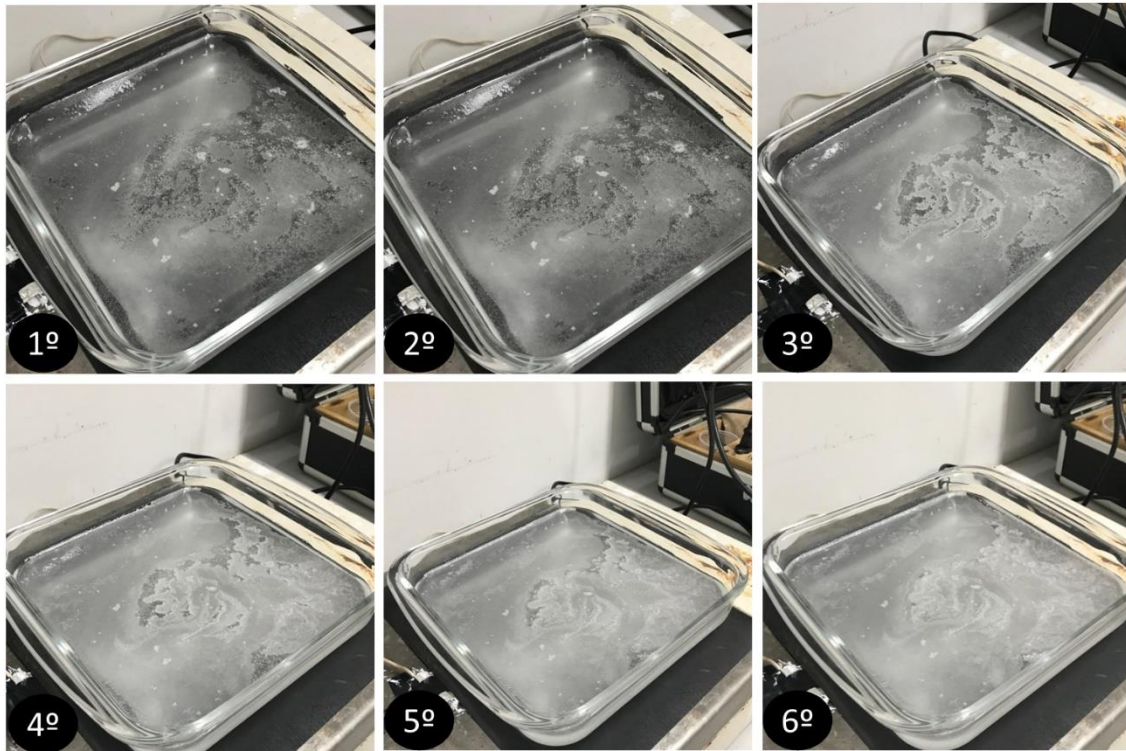
respectivamente. A (Fig. 34), representa a sequência de frames extraídas do vídeo documentando a precipitação ativada por plasma, através de 9 pontos de aplicação uniformemente distribuídos na área de 400 cm², posteriormente a (Fig. 35), representa a sequência do crescimento dos cristais coma configuração de 4 pontos.

Figura 34: Crescimento dos cristais com a configuração de 9 pontos de plasma; (1º) primeiros 10 minutos pós o tratamento; (2º) 20 minutos pós tratamento; (3º) 30 minutos pós tratamento; (4º) 40 minutos pós tratamento; (5º) 50 minutos pós tratamento; (6º) 60 minutos pós tratamento.



Fonte: Aatoria Própria (2023)

Figura 35: Crescimento dos cristais com a configuração de 4 pontos de plasma; (1º) primeiros 10 minutos pós o tratamento; (2º) 20 minutos pós tratamento; (3º) 30 minutos pós tratamento; (4º) 40 minutos pós tratamento; (5º) 50 minutos pós tratamento; (6º) 60 minutos pós tratamento.



Fonte: Autoria Própria (2023)

5.5 Perspectiva econômica da produção

Com as informações adquirida nos tópicos anteriores, é possível projetar uma real influência na produção de FS com o uso do plasma como agente ativador. Considerando a condição de 4 pontos de aplicação uniformemente distribuídos, que foi o mais energeticamente eficiente, associado ao padrão de consumo energético de kWh, podemos realizar uma estimativa de produção com aplicação dessa nova tecnologia. Para um custo médio/kWh de R\$ 0,54 e preço do quilograma da FS no mercado de aproximadamente R\$ 64,00 (Sessenta e quatro reais), tem-se que o custo de produção da FS ativada por

plasma (sem considerar o investimento de capital e manutenção) é insignificante frente ao alto valor agregado da FS.

Com essa quantidade de aplicações, segundo os dados obtidos no Tópico 5.4, é possível recobrir uma área de $3,6 \text{ m}^2$ em 1 h de aplicação, para a formação de FS. Com um aumento previsto de 89,45% na massa de sal produzido, estima-se uma produção de 5.500 g/m^2 de FS, frente a 2.900 g/m^2 do processo sem ativação por plasma. Tendo em vista que esses resultados foram projetados a partir dos dados obtidos em 1h de crescimento de FS, podemos ter valores proporcionais ao número de vezes que a solução hiper saturada seja substituída para novo processo de ativação por plasma.

O experimento 1 trouxe a percepção da capacidade de crescimento da produção. O crescimento de 89,45% na quantidade de massa produzida de FS, traz valores significativos de ganho econômico para as salinas. A FS já se torna um produto de maior receita quando comparados com outros produtos da salina. Em relação ao sal refinado, apresenta um valor agregado em média de 60 vezes maior.

O crescimento da produção com o uso do plasma, traz custo agregados com equipamentos e consumo de energia. Assim, os experimentos 2 e 3 nos traz informações suficientes para atestar a viabilidade econômica de implementação do sistema a plasma.

Considerando o preço médio do grama de FS, no mercado interno de R\$ 0,064 reais (CINSAL, 2023), juntamente ao rendimento esperado de produção de massa por kW. Temos que o rendimento de 120 g/kW , representa uma receita de R\$ 7,68. Com o custo de R\$ 0,54, vemos que o custo com energia para as aplicações de plasma é de 7,03%.

A possibilidade de uso de energias renováveis, reduz ainda mais os custos com o tempo, uma vez que a implementação de energia solar ou eólica, gera um equipamento independente da rede habitual de abastecimento energético, por ser possível construir um equipamento autônomo com fácil instalação no local de uso. Isso traz economia para a indústria salineira, uma vez que custos com instalações, cabos, postes seriam alto, ao considerar as grandes distâncias entre os tanques da salina.

Essa possibilidade nos traz deslumbres dos avanços possíveis com a implementação dessa nova tecnologia, e as possibilidades que são possíveis gerar com a praticidade de sua aplicação.

5.6 Proposta e protótipo do equipamento de aplicação a plasma.

Do ponto de vista técnico é possível propor um protótipo para ativação por plasma de um tanque típico de uma salina. Considerando um tanque retangular, com dimensões de 2m X 5m, um sistema de plasma corona pulsado poderá ser adaptado por cabos, que o suspende acima da lâmina d'água, e lê do livre acesso a toda área do tanque. A tecnologia de suspender um objeto por cabos, vem da *Spidercam*. Desenvolvida para uso com câmeras em estádios de futebol, ela permite uma movimentação precisa do equipamento suspenso, assim como o controle de altura. Como pode ser visto na (Fig. 36).

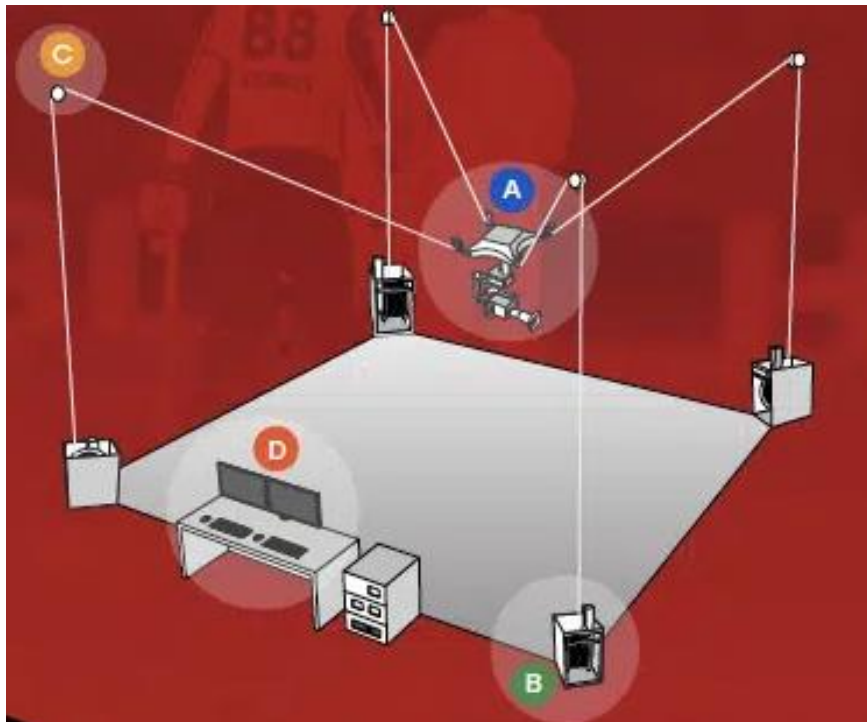
Figura 36: Imagem da *Spidercam*



Fonte: ROSS Vídeo (2023)

A *Spidercam*, tem um funcionamento baseado na suspensão do equipamento de filmagem por cabos. No qual, os cabos são controlados por motores que assim possibilitam o livre movimento da câmera por todo o espaço de filmagem. Na (Fig. 37), temos o destelhamento do funcionamento da *Spidercam*.

Figura 37: Modelo do funcionamento da *Spidercam*.



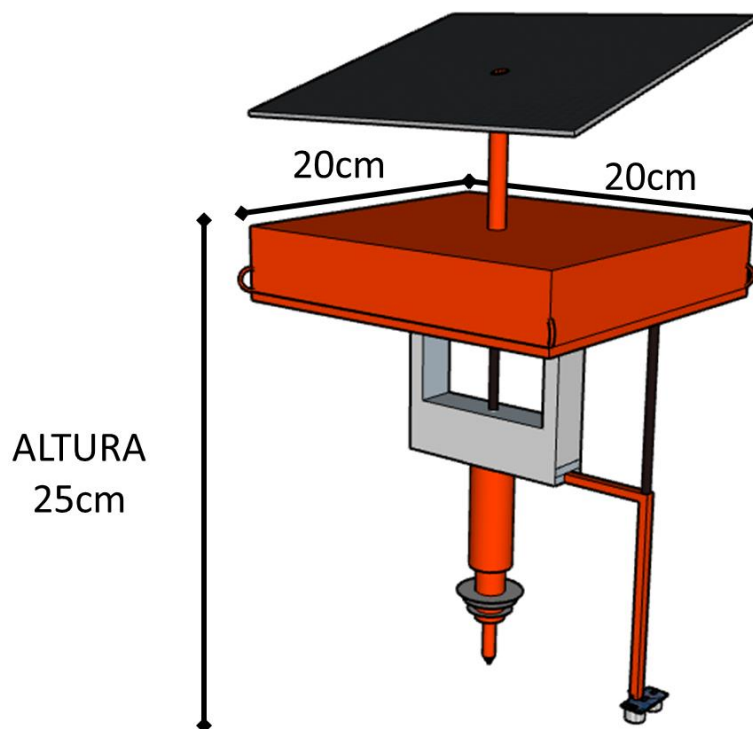
Fonte: ROSS Vídeo (2023)

Na imagem, temos que “A” é a câmera, “B” são os motores que controlam os cabos, “C” são as roldanas no qual os cabos são sustentados e “D”, é a central de controle, que comanda a rotação dos motores e consequentemente o movimento da câmera.

A necessidade de locomoção do protótipo sobre a superfície, sem causar ondulação no líquido, nos leva a utilizar dessa tecnologia para mover o protótipo. O uso de sensores de proximidade acoplado ao equipamento nos permite ter um controle da distância da ponta da ponteira da superfície, assim mantendo uma distância fixa em todos os tratamentos.

A proposta do protótipo, busca usar da tecnologia empregada na *Spidercam*, para possibilitar um livre acesso ao tanque cristalizador, sem causar perturbações na superfície da do líquido. Visando essa necessidade, o seguinte protótipo foi projetado como pode ser observado na (Fig. 38). Construído sobre medida em impressora 3D, o material utilizado é o Filamento ABS. Material com boas propriedades isolantes e resistência mecânica, foi escolhida visando substituir materiais metálicos, que teria uma baixa durabilidade por se encontrar em constante contato com ambiente propício à corrosão do mesmo.

Figura 38: Ilustração do componente de aplicado de plasma por descarga corona.



- Material Isolante (Filamento ABS)
- Cabos Elétricos Isolados (PP 1/ 2,5mm)
- Material de Alta Densidade

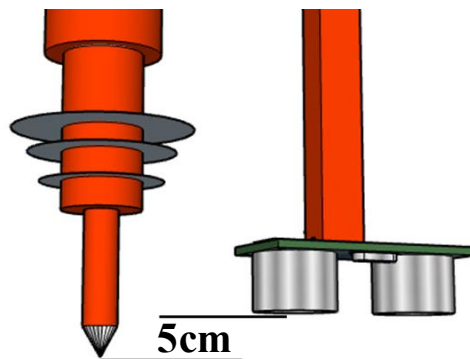
Fonte: Autoria própria (2023)

O protótipo conta com um módulo de controle, no qual consta a fonte de alta tensão alimentada pela placa solar. No seu interior, irá ser desposto a fonte alta tensão necessária para o tratamento com o plasma. A placa de controle sugerida, é o Arduino UNO Wifi Atmega328p. Ela é necessária por contar com cominação sem fio, assim possibilitando a comunicação com os motores sem o uso de cabos. O dimensionamento

da placa solar a ser utilizada, vai variar com a fonte de alta tensão a ser escolhida. Considerando Pequenas fontes comerciais que atingem 12kv de tensão, e utiliza-se da corrente doméstica para o seu funcionamento. Um painel solar de 150W, associado ao controlador de carga e um inversor para 220v. Temos a fonte de alimentação necessária para todos os componentes elétricos e eletrônicos presentes no protótipo. Equipamentos como esses são encontrados como kit onde são vendidos juntos.

O componente em cinza, intitulado “Material de Alta densidade”, é uma peça usinada em um material mais pesado, que é localizado a baixo do ponto de ancoragem, para fazer o papel de estabilizante. Assim deslocando o centro de massa para baixo e mantém a ponteira em um ângulo de 90° com a superfície do líquido. Lateralmente, temos o posicionamento de um sensor de proximidade, que se localiza 5cm a cima da ponta da ponteira (Fig. 39). Assim podendo realizar a calibração constante, da distância entre a ponta da ponteira e a superfície do líquido. O sensor de proximidade ultrassônico HC-SR04, consegue medir com precisão distancias entre 2cm e 400cm. Essa margem de captação da distância e de extrema importância, uma vez que é necessário manter uma distância entre 6mm e 10mm, para ser possível obter uma descarga corona eficiente e estável pelo tempo estimado de 10s.

Figura 39: Posicionamento do sensor de proximidade.

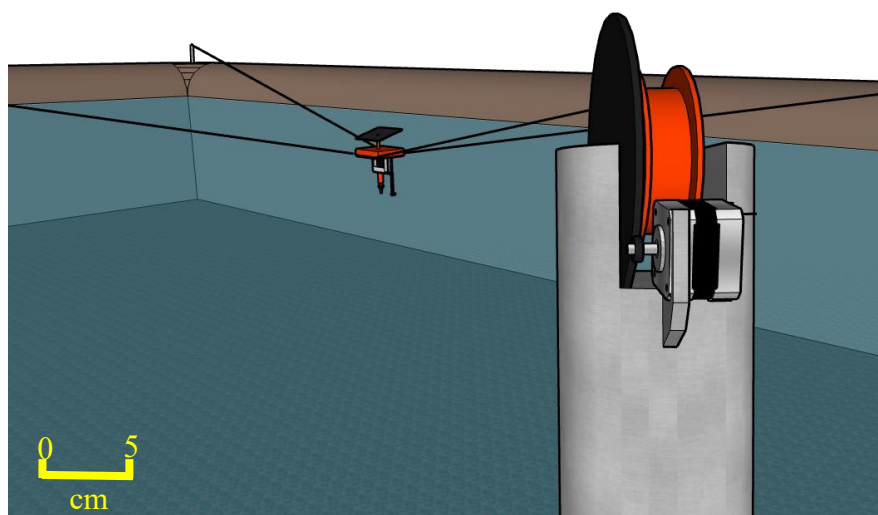


Fonte: Autoria própria (2023)

As argolas encontradas nos vértices do módulo de controle são os pontos de ancoragem dos cabos de aço inoxidável de 1mm, que será utilizado para realizar a suspensão do equipamento. Os cabos de aço são controlados por motores de passo

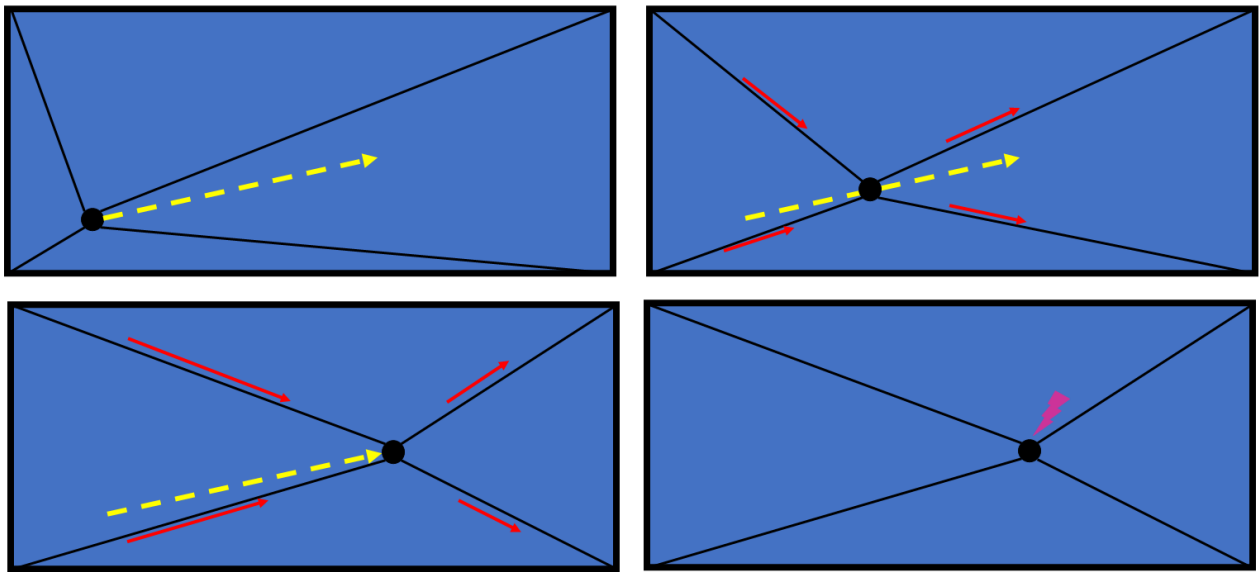
Nema17, localizados nos postes ancorados nos vértices do cristalizador, (Fig. 40). Os postes são acomodados de forma que o sistema de roldanas fique a 1 metro de altura do chão. Motores com uma força de tração de 7,5kg, associado ao sistema de redução, possibilita a sustentação do protótipo, assim como o seu livre controle sobre o cristalizador (Fig. 41). Quatro cabos de suspensão de aço inoxidável com diâmetro de 1mm, revestido por material plástico, serão responsáveis pela sustentação do protótipo. Os motores de passo encontrados nos postes, serão controlados de forma analógica. Uma placa de controle Arduino UNO Wifi Atmega328p, estará do lado de fora do cristalizador, conectadas por fios de comunicação aos motores, e em comunicação sem fio com o protótipo. Desta forma, possibilita o controle dos motores de passo, sem o uso de fios que possa atrapalhar os tratamentos a plasma do protótipo.

Figura 40: Motor de passo acoplado com o sistema de roldanas ao poste de sustentação no vértice do tanque de cristalização.



Fonte: Autoria Própria (2023)

Figura 41: Esquema de movimento do flutuador por intermédio da tração por cordas.



Fonte: Autoria Própria (2023)

A Fig. 41, nos dá uma noção do funcionamento do sistema de tração por cordas. A seta pontilhada amarela, representa a programação da trajetória a ser percorrida pelo flutuador, representado pelo ponto preto. Com a trajetória determinada, os cabos realizam os movimentos de puxar e soltar, indicados pelas setas vermelhas, para guiar o flutuador pela trajetória escolhida. Assim, ao término do trajeto, o flutuador é travado para agir o tratamento do plasma na superfície do líquido. As vantagens desse sistema, frente a outros sistemas de propulsão, é o melhor controle do flutuador, assim não permitindo movimentos indesejáveis oriundos da ação dos ventos. Uma movimentação lenta e constante, evitando movimentos repentinos ou paradas bruscas, pois essas perturbações na superfície do líquido podem levar as sementes de FS a afundarem.

6. CONCLUSÕES

O presente trabalho veio com a proposta de um equipamento a plasma, voltada a indústria salineira, com o intuito de fornecer tecnologias que auxiliasse a produção de forma mais eficiente, que trouxesse mais resultados nesse seguimento. Dentre os objetivos traçados nesse estudo, todos foram alcançados com resultados positivos e animadores para que a pesquisa possa ser aplicada de forma comercial em campo.

O experimento 1, nos trouxe a visão da capacidade de crescimento da produção. O crescimento de 89,45% na quantidade de massa produzida de FS, traz valores significativos de ganho econômico para as salinas. A FS já se torna um produto de maior receita quando comparados com outros produtos da salina. Em relação ao sal refinado, apresenta um valor agregado em média de 30 vezes maior.

O crescimento da produção com o uso do plasma, traz custo agregados com equipamentos e consumo de energia. Assim os experimentos 2 e 3 nos traz informações suficientes para atestar a viabilidade econômica de implementação do sistema a plasma, utilizando da configuração de quatro pontos de aplicação por 10s de duração de cada aplicação. É possível a produção estimada de 120kg de FS com o uso de um 1kW de energia, que representa um custo aceitável e com ótimos retornos em questões de produção.

O ganho de 89,45% na massa de FS produzida por m^2 , associado a uma valorização de até 60X quando comparado ao sal refinado, temos ganhos expressivos que justifiquem a aplicação comercial do plasma nesse seguimento da economia.

A possibilidade de uso de energias renováveis, reduz ainda mais os custos com o tempo, uma vez que a implementação de energia solar ou eólica, gera um equipamento independente da rede habitual de abastecimento energético, por ser possível construir um equipamento autônomo com fácil instalação no local de uso. Isso traz economia para a indústria salineira, uma vez que custos com instalações, cabos, postes seriam de alto valor agregado, ao considerar as grandes distâncias entre os tanques da salina.

A proposta de um protótipo para aplicações práticas em salinas foi sugerido. Com a ênfase na praticidade do uso do equipamento, assim como fontes de energia que facilitasse sua instalação assim como os componentes tecnológicos embarcados no

protótipo. O sistema de tração que movimenta o protótipo sobre o cristalizador, tem o objetivo de favorecer o máximo a produção de FS, minimizando as perturbações na superfície.

7. REFERENCIAS

1. 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>
2. 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>
3. ALMADA, L. F. A. (2020). CRISTALIZAÇÃO DE FS EM SOLUÇÕES HIPERSALINAS NATURAIS INDUZIDA POR EVAPORAÇÃO EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE UMIDADE DE PLASMA ATMOSFÉRICO. **UFERSA (Mossoró)**, v. 8, 2020. https://repositorio.ufersa.edu.br/bitstream/prefix/5434/1/LilianeFAA_DISSERT.pdf
4. ALMADA, L. F. A. DE *et al.* Mecanismo de crescimento e caracterização de cristais formados na superfície de águas residuais de salinas. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 26, n. 2, 2021a.
5. ALMADA, L. F. A. *et al.* Applying pulsed corona discharge in hypersaline droplets. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 54, n. 5, p. 055202, 4 fev. 2021b.
6. ALVES-JUNIOR, C. *et al.* Investigating the Influence of the Pulsed Corona Discharge Over Hypersaline Water. **Materials Research**, v. 24, n. 6, 2021.
7. AQUILANO, D. *et al.* Three study cases of growth morphology in minerals: Halite, calcite and gypsum. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, v. 62, n. 2, p. 227–251, 1 jun. 2016.
8. 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/Physicochemicalproperties-of-sea-water-and-bittern-in-Indonesia-quality-improvement,86150,0,2.html>

9. BARAUNA, J. B. F. DE O. et al. Sodium Chloride Crystallization by Electric Discharge in Brine. **Materials Research**, v. 20, n. suppl 2, p. 215–220, 6 jul. 2017.
10. BÁRDOS, L.; BARÁNKOVÁ, H. Cold atmospheric plasma: Sources, processes, and applications. **Thin Solid Films**, v. 518, n. 23, p. 6705–6713, 30 set. 2010.
11. BASEGGIO, G. **The composition of Sea Water and Its Concentrates**. [s.l.: s.n.].
12. BEZERRA, Joel Medeiros; BATISTA, Rafael Oliveira; SILVA, Paulo César Moura da; MORAIS, Carlos Thiago da Silveira Lopes; FEITOSA, Alex Pinheiro. Aspectos econômicos e ambientais da exploração salina no estado do Rio Grande do Norte. **Engenharia Ambiental**, Espírito Santo do Pinhal, v. 9, n. 2, p. 003-20, jun. 2012.
13. 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/>
14. BRUGGEMAN, P. J. et al. Plasma–liquid interactions: a review and roadmap. **Plasma Sources Science and Technology**, v. 25, n. 5, p. 053002, 30 set. 2016.
15. BRUGGEMAN, P. et al. Water surface deformation in strong electrical fields and its influence on electrical breakdown in a metal pin–water electrode system. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 40, n. 16, p. 4779–4786, 21 ago. 2007.
16. BRUGGEMAN, P.; LEYS, C. Non-thermal plasmas in and in contact with liquids. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 42, n. 5, p. 053001, 7 mar. 2009.
17. CIMSAL (Rio Grande do Norte). **Sobre o sal: produção e beneficiamento**. Produção e beneficiamento. 2023. Disponível em: <https://www.cimsal.com.br/novo/producao-e-beneficiamento/>. Acesso em: 20 set. 2023.
18. COSTA, D. F. D. S. et al. GEOGRAPHICAL LOCATION AND SOLAR SALT PRODUCTION localização geográfica e produção de sal. **Mercator**, v. 14, n. 2, p. 91–98, ago. 2015.
19. COSTA, D. F. DA S. et al. BREVE REVISÃO SOBRE A EVOLUÇÃO HISTÓRICA DA ATIVIDADE SALINEIRA NO ESTADO DO RIO GRANDE DO NORTE (BRASIL). **Soc. & Nat.**, v. 25, n. 1, p. 21–34, 2013.

20. COSTA, D. F. S.; et al. Precipitação Geoquímica em Ambientes Evaporíticos/Hipersalinos-o caso das Salinas Solares do Brasil. **Regne**, v. 4, n. 1, p. 58–70, 2018.
21. COSTA, Diógenes Félix da Silva; GUEDES, Dayane Raquel da Cruz; ROCHA, Renato de Medeiros; BARBOSA, José Etham de Lucena; SOARES, Amadeu M.V.M.; LILLEBØ, Ana Isabel. INFLUÊNCIA DE MACROASPECTOS AMBIENTAIS NA PRODUÇÃO DE SAL MARINHO NO LITORAL SEMIÁRIDO DO BRASIL. **Revista de Geografia (UFPE)**, S.I., v. 31, n. 3, p. 28-42, 2014.
22. CHEN, Q.; KANEKO, T.; HATAKEYAMA, R. Reductants in Gold Nanoparticle Synthesis Using Gas–Liquid Interfacial Discharge Plasmas. **Applied Physics Express**, v. 5, n. 8, p. 086201, 2 ago. 2012.
23. DE MEDEIROS ROCHA, R. et al. Brazilian solar saltworks - ancient uses and future possibilities. **Aquatic Biosystems**, v. 8, n. 1, p. 8, 10 dez. 2012.
24. DE YOREO, J. J.; VEKILOV, P. G. **Principles of Crystal Nucleation and Growth**. [s.l: s.n.].
25. DESARNAUD, J. et al. Metastability Limit for the Nucleation of NaCl Crystals in Confinement. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 5, n. 5, p. 890–895, 6 mar. 2014.
26. EKANAYAKE, U. G. M. et al. Atmospheric-pressure plasma seawater desalination: Clean energy, agriculture, and resource recovery nexus for a blue planet. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 25, p. e00181, 1 set. 2020.
27. FERNANDES, Rogério Taygra Vasconcelos. **Atividade Salineira em Manguezais do Semiárido: impactos ambientais e reflexos econômicos da recuperação ou compensação ambiental das áreas degradadas**. 2018. 99 f. Tese (Doutorado) - Curso de Doutorado em Ciência Animal, Universidade Federal Rural do Semiárido, Mossoró, 2018.
28. FERNANDES, Rogério Taygra Vasconcelos; FERNANDES, Raimunda Thyciana Vasconcelos (org.). **Povo do Sal: (re)conhecendo a atividade salineira artesanal do rio grande do norte**. Mossoró: Ed. dos Autores pdf, 2023. 199 p.
29. FONTES, K. E. S. **ALTERNATIVAS PARA EXTRAÇÃO DE SAIS A PARTIR DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA SALINEIRA SOB**

DIFERENTES CONDIÇÕES DE UMIDADE E PLASMA ATMOSFÉRICO.

Mossoró: Universidade Federal Rural do Semi-árido, 2020.

30. FRIDMAN, A.; KENNEDY, L. A. **Plasma Physics and Engineering**. 2. ed. 2011.
31. GALVIS-SÁNCHEZ, A. C. et al. Sea Salt. Em: **Comprehensive Analytical Chemistry**. [s.l.] Elsevier B.V., 2013. v. 60p. 719–740.
32. 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>
33. HE, F. J.; MACGREGOR, G. A. A comprehensive review on salt and health and current experience of worldwide salt reduction programmes. **Journal of human hypertension**, v. 23, n. 6, p. 363–84, jun. 2009.
34. HUSSEIN, A. A.; ZOHDY, K.; ABDELKREEM, M. Seawater Bittern a Precursor for Magnesium Chloride Separation: Discussion and Assessment of Case Studies. **International Journal of Waste Resources**, v. 07, n. 01, 2017.
35. JAVOR, B. **Hypersaline Environments**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1989.
36. JUMAERI et al. Recovery of high purity sodium chloride from seawater bittern by precipitation-evaporation method. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 1918, n. 3, p. 032023, 1 jun. 2021.
37. KHAN, F. U. et al. **Laboratory Scale Study for the Control Crystallization of Sodium Chloride Pyramid Crystals fleur de sel , Prepared by Solar SaltBull. Soc. Sea Water Sci., Jpn.** Japan: [s.n.].
38. KISS, Janice. A fina flor do sal. **Revista Globo Rural**, 2011. Disponível em: <<http://revistagloborural.globo.com/Revista/Common/0,EMI208536-18281,00-A+FINA+FLOR+DO+SAL.html>>.
39. LASZLO, P. **Salt grain of life**. [s.l: s.n.].
40. LWANYAGA, J. D.; KASEDE, H.; KIRABIRA, J. B. **Mineral Precipitation Sequence During Evaporation of Lake Katwe Brine**. [s.l: s.n.].
41. Lima S.V.M. 2017. **Avaliação dos parâmetros físico-químicos do sal obtido na empresa REFIMOSAL e desenvolvimento do sal hipossódico (sal light)**. TCC. Universidade Federal Rural do Semiárido. Disponível em: https://repositorio.ufersa.edu.br/bitstream/prefix/5530/1/SayonaraVML_MONO.pdf. Acesso em 17 set. de 2023.

42. LIU, Luofeng *et al.* Lithium extraction from seawater by manganese oxide ion sieve $\text{MnO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. **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>
43. LU, X.; LAROUSSI, M. Ignition phase and steady-state structures of a non-thermal air plasma. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 36, n. 6, p. 661–665, 21 mar. 2003.
44. 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.
45. MAVUKKANDY, M. O. et al. Brine management in desalination industry: From waste to resources generation. **Desalination**, v. 472, p. 114187, 15 dez. 2019.
46. MEDEIROS, D. H. M. DE; ROCHA, R. DE M.; COSTA, D. F. DA S. INFLUÊNCIA DE FATORES AMBIENTAIS NO PROCESSO DE EXTRAÇÃO DE SAL MARINHO EM SALINAS SOLARES DO BRASIL. **Caderno Prudentino de Geografia**, v. 1, n. 37, p. 92–109, 2015.
47. MELO, T. F. DE et al. Plasma–Saline Water Interaction: A Systematic Review. **Materials**, v. 15, n. 14, p. 4854, 12 jul. 2022.
48. MELO, T. F. **EFEITO DO PLASMA FRIO ATMOSFÉRICO NA PRECIPITAÇÃO DE SAIS DE ÁGUAS HIPERSALINAS NATURAIS MOSSORÓ 2023**. Mossoró: Universidade Federal Rural do Semi-Árido, 2023.
49. OREN. Chapter 14. Em: **Solar salterns**. [s.l: s.n.].
50. PAUL, Parimal *et al.* **PROCESS FOR THE TIME RECOVERY OF SULPHATE OF POTASH (SOP) FROM SULPHATE RICH BITTERN**. Concessão: 2012.
51. PILARSKA, A. A.; KLAPISZEWSKI, Ł.; JESIONOWSKI, T. Recent development in the synthesis, modification and application of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and MgO : A review. **Powder Technology**, v. 319, p. 373–407, 1 set. 2017.
52. PUTY NETO, C. O. F. **ASPECTOS MINERALÓGICOS E DE PRODUÇÃO DE HALITA DA REGIÃO DE MACAU, RIO GRANDE DO NORTE**. [s.l.] Universidade Federal do Pará, 2021.
53. RAMOS, J. Fleur de sel: How Does a Pinch of Suitable Choice Practices Value This Sustainable Natural Resource? **Resources**, v. 11, n. 7, p. 63, 12 jul. 2022.

54. REZAEI, F. et al. Applications of Plasma-Liquid Systems: A Review. **Materials**, v. 12, n. 17, p. 2751, 27 ago. 2019.
55. ROCHA, R. DE M. **FATORES DETERMINANTES NA ESTRATÉGIA DE CULTIVO DE ASTEROMONAS GRACILIS ARTARI (CHLOROPHYCEAE, DUNALIELLALES)**. Aracajú: [s.n.].
56. RODRIGUES, C. M. et al. Artisanal salt production in Aveiro/Portugal - an ecofriendly process. **Saline Systems**, v. 7, n. 1, p. 3, 4 nov. 2011.
57. RODRIGUEZ-NAVARRO, C.; BENNING, L. G. Control of Crystal Nucleation and Growth by Additives. **Elements**, v. 9, n. 3, p. 203–209, 1 jun. 2013.
58. SAINZ, N.; BOSKI, T. Salt harvesting. Em: **GUADIANA RIVER ESTUARY**. Espanha: UAlg cima, [s.d.]. p. 93–103.
59. SAINZ-LÓPEZ, N.; BOSKI, T. **Is all Fleur de sel the same? Experience from artisanal saltworks in Castro Marim, Portugal**. Japan: [s.n.].
60. SANTOS JUNIOR, T. G. DOS. **CARACTERIZAÇÃO HIDROGEOQUÍMICA DE UMA SALINA SOLAR**. Caicó: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2017.
61. 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
62. SILSBY, J. A. et al. Resolving the spatial scales of mass and heat transfer in direct plasma sources for activating liquids. **Frontiers in Physics**, v. 10, 25 nov. 2022.
63. SILVA, Sergio Luiz Pedrosa; COSTA, Wênika Preston L. B. da; SILVA, Janderson Dantas da; NASCIMENTO, Italo Carlos Soares do; PEDROSA, Camila Karen A.. A industria salineira do Rio Grande do Norte: análise de fatores para o desenvolvimento. **R. Bras. Planej. Desenv.**, Curitiba, v. 12, n. 2, p. 292-323, ago. 2023.
64. SUSPENDED REALITY. Rossvideo.com. Disponível em: <https://www.rossvideo.com/wp-content/uploads/2023/09/spidercam-safety-infographic-final-.pdf>. Acessado em: 29, dez 2023.
65. SCHAPER, L.; STALDER, K. R.; GRAHAM, W. G. Plasma production in electrically conducting liquids. **Plasma Sources Science and Technology**, v. 20, n. 3, p. 034004, 1 jun. 2011.

66. SUN, A.; HUO, C.; ZHUANG, J. Formation mechanism of streamer discharges in liquids: a review. **High Voltage**, v. 1, n. 2, p. 74–80, 1 jul. 2016.
67. SHAHIDZADEH, N.; DESARNAUD, J. Damage in porous media: role of the kinetics of salt (re)crystallization. **The European Physical Journal Applied Physics**, v. 60, n. 2, p. 24205, 13 nov. 2012.
68. SOSSO, G. C. et al. Crystal Nucleation in Liquids: Open Questions and Future Challenges in Molecular Dynamics Simulations. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 12, p. 7078–7116, 22 jun. 2016.
69. 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>
70. Plasma physics of liquids - A focused review. *Applied Physics Reviews*. 5. 10.1063/1.5020511, 2018
71. VELLA, D.; MARCONE, M.; DUIZER, L. M. Physical and sensory properties of regional sea salts. **Food Research International**, v. 45, n. 1, p. 415–421, jan. 2012.
72. 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> ORENSTEIN, José. **É sol, é sal, é flor de sal**. 2012. Disponível em: <<https://paladar.estadao.com.br/noticias/comida,e-sol--e-sal--e-flor-de-sal,10000010445>>.
73. 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)
74. ZUÑIGA, Juan Antonio Flores. **METHODS OF PREPARATION OF LOW SODIUM SALT COMPOSITIONS**. Concessão: 2013