



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

LILIANE FERREIRA ARAÚJO DE ALMADA

**CRISTALIZAÇÃO DE FLOR DE SAL EM SOLUÇÕES HIPERSALINAS NATURAIS
INDUZIDA POR EVAPORAÇÃO EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE UMIDADE E
PLASMA ATMOSFÉRICO**

MOSSORÓ

2020

LILIANE FERREIRA ARAÚJO DE ALMADA

**CRISTALIZAÇÃO DE FLOR DE SAL EM SOLUÇÕES HIPERSALINAS NATURAIS
INDUZIDA POR EVAPORAÇÃO EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE UMIDADE E
PLASMA ATMOSFÉRICO**

Dissertação apresentada ao Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal Rural do Semi-Árido 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.

Coorientador: Francisco Edson Nogueira Fraga, Prof. Dr.

MOSSORÓ

2020

© 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.

A444c Almada, Liliane Ferreira Araújo de.
Cristalização de Flor de Sal em Soluções
Hipersalinas Naturais Induzida por Evaporação em
Diferentes Condições de Umidade e Plasma
Atmosférico / Liliane Ferreira Araújo de Almada. -
2020.
104 f. : il.

Orientador: Clodomiro Alves Júnior.
Coorientador: Francisco Edson Nogueira Fraga.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal
Rural do Semi-árido, Programa de Pós-graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais, 2020.

1. Gradiente térmico. 2. Densidade. 3.
Morfologia. 4. Composição química. 5.
Microestrutura. I. Júnior, Clodomiro Alves,
orient. II. Fraga, Francisco Edson Nogueira, co-
orient. III. Título.

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.

LILIANE FERREIRA ARAÚJO DE ALMADA

**CRISTALIZAÇÃO DE FLOR DE SAL EM SOLUÇÕES HIPERSALINAS NATURAIS
INDUZIDA POR EVAPORAÇÃO EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE UMIDADE E
PLASMA ATMOSFÉRICO**

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

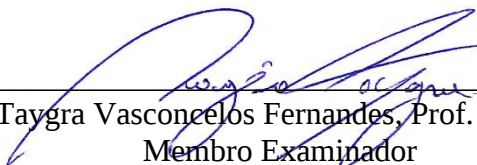
Linha de Pesquisa: Aplicações tecnológicas de
materiais regionais.

Defendida em: 26 / 03 / 2020.

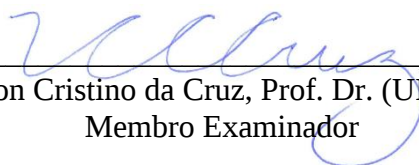
BANCA EXAMINADORA



Clodomiro Alves Junior, Prof. Dr. (UFERSA)
Presidente



Rogério Taygra Vasconcelos Fernandes, Prof. Dr. (UFERSA)
Membro Examinador



Nilson Cristino da Cruz, Prof. Dr. (UNESP)
Membro Examinador

*Aos meus pais, Edilson e Dionice, por sempre acreditarem
em mim e por terem abdicado de suas vidas em prol das
realizações e da felicidade de seus filhos.*

*À minha amada filha Anny Luiza, por todo amor e
carinho, minha força para conquistar meus objetivos.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pela dádiva da vida e por me permitir realizar tantos sonhos nesta existência. Obrigado por me permitir errar, aprender e crescer.

Agradeço aos meus pais, Edilson e Dionice, por todas as lições de amor, companheirismo, amizade, caridade, dedicação, cuidados, compreensão e perdão que vocês me dão a cada novo dia.

Agradeço à minha princesa, Anny Luiza, por todo amor incondicional que me deu e me fez ter forças de seguir até o fim.

Agradeço às minhas irmãs Laura e Luciana por todo apoio, ajuda e pelos cuidados com minha amada filha nos momentos que necessitei.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Clodomiro, por sua competência, profissionalismo, disposição, incentivo e dedicação tão importantes.

Agradeço ao Prof. Edson, pela Coorientação, conselhos e disposição.

Agradeço a Banca Examinadora por tão gentilmente aceitaram participar e colaborar com esta dissertação.

Agradeço à equipe do Laboratório de processamento de materiais por plasma por todo o apoio, ajuda, momentos de descontração e confraternização que contribuíram para o meu crescimento profissional, realização desse objetivo e fortaleceram nossos laços de amizade.

Agradeço aos meus Amigos Shesna, Sayonara, Amanda, Richelly, Jordana, Alyne, Aleft, Rodrigo, Jussier, Kristy, Dácio, Júlio, Ingrid, Fernanda e muitos outros que participaram direta e indiretamente para a realização desta dissertação.

O importante não é ver o que ninguém nunca viu, mas sim, pensar o que ninguém nunca pensou sobre algo que todo mundo vê.

Arthur Schopenhauer

RESUMO

A água do mar, se apresenta como um recurso inesgotável de onde é possível extrair água potável e inúmeros minerais com elevada importância para o desenvolvimento tecnológico e ambiental. Em virtude de sua complexidade e composição química única, a recuperação dos minerais presentes na água do mar é um processo bastante estudado. Ainda hoje, o principal método de extração desses minerais, na forma de sais, é a evaporação natural em ecossistemas artificiais, tendo o NaCl como o produto mais explorado comercialmente. Um tipo de NaCl bastante específico, ainda não bem compreendido, produzido por poucas indústrias salineiras do Brasil é a Flor de sal (*Fleur de sel*), cristais que se formam estritamente na superfície das salmouras naturais. Sua cristalização depende essencialmente das condições climáticas locais que alteram constantemente a termodinâmica do processo, impossibilitando o controle da sua produção. Neste contexto, outro método ainda pouco estudado, mas que já apresentou resultados positivos quanto à cristalização na superfície de salmouras, consiste na aplicação de descargas a pressão atmosférica, plasma atmosférico, na superfície da solução. Com base nisso, este trabalho teve como objetivo investigar a influência do gradiente térmico gerado em diferentes condições de umidade no mecanismo da cristalização na superfície de salmouras naturais, como também estudar a atuação da descarga de plasma atmosférico em contato com a superfície dessas soluções. Para esse estudo, amostras de soluções hipersalinas naturais, com densidade de 26°Bé, foram obtidas diretamente dos tanques de cristalização de uma indústria salineira e submetidas a um gradiente térmico gerado entre o ar ambiente e seu interior. A umidade relativa média do ar foi controlada em dois níveis e a formação de cristais na superfície foi acompanhada juntamente com a densidade, concentração total de sais, condutividade elétrica e pH da solução. A influência do plasma na cristalização da solução hipersalina foi avaliada por meio da aplicação de descargas luminescentes em atmosfera de ar na superfície de gotas dessa mesma solução. Os cristais obtidos nesses experimentos foram caracterizados quanto a sua massa por meio da pesagem em balança analítica, morfologia através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), composição química por espectroscopia de absorção atômica, espectrometria de emissão atômica e titulação de Morh e a microestrutura foi avaliada por difração de raios X (DRX). As análises mostraram que o gradiente térmico possibilitou a formação dos cristais na superfície da solução nas duas condições de umidade. O efeito da umidade foi significativo principalmente para a taxa de evaporação, massa e morfologia dos cristais formados na superfície. A composição química variou em função da densidade com o decorrer do tempo de evaporação, na qual a quantidade íons Ca^{2+} , K^+ , Cl^- decresceram e Mg^{2+} e SO_4^{2-} aumentaram. O plasma atuou significativamente na cristalização, percebida pelo aumento considerável na massa dos sólidos presentes na solução após o tratamento e por observação de sua atuação sob lupa estereoscópica. Esses cristais apresentaram diferenças em sua morfologia e composição química que variaram tanto com a densidade como com a aplicação do plasma, que atuou reduzindo as concentrações de Na^+ e aumentando as de K^+ , SO_4^{2-} , Mg^{2+} e Ca^{2+} . As microestruturas dos materiais apresentaram diferenças na cristalinidade e fases presentes em relação a umidade, densidade e efeito do plasma, sendo mais significativa a presença de picos de fases de NaCl. Dessa forma, foi possível compreender não só da formação de flor de sal, mas também da sua morfologia, microestrutura e composição química. Além disso, o plasma se mostrou um método extremamente eficiente na extração de minerais de salmouras e pode ser estudado como uma técnica avançada de dessalinização.

Palavras-chave: Gradiente térmico. Densidade. Morfologia. Composição química. Microestrutura.

ABSTRACT

Sea water presents itself as an inexhaustible resource from which it's possible to extract drinking water and numerous minerals with high importance for technological and environmental development. Due to its complexity and unique chemical composition, the recovery of minerals present in seawater is a well-studied process. Even today, the main method of extracting these minerals, in the form of salts, is natural evaporation in artificial ecosystems, with NaCl as the most commercially explored product. A very specific type of NaCl, still not well understood, produced by few salt industries in Brazil is Sal Flower (*Fleur de sel*), crystals that are formed strictly on the surface of natural brines. Its crystallization depends essentially on the local climatic conditions that constantly change the thermodynamics of the process, making it impossible to control its production. In this context, another method still little studied, but which has already presented positive results regarding crystallization of particles on the surface of brines, consists of the application of discharges at atmospheric pressure, atmospheric plasma, on the surface of the solution. Based on this, this work aims to investigate the influence of thermal gradient generated in different humidity conditions on the crystallization mechanism on the surface of natural brines, as well as to study the performance of atmospheric plasma discharge in contact with the surface of these solutions. For this study, samples of natural hypersaline solutions, with a density of 26 °Bé, were obtained directly from the crystallization tanks of a saline industry and subjected to a thermal gradient generated between the ambient air and its interior. The average relative humidity of the air was controlled at two levels and the formation of crystals on the surface was monitored together with the density, total salt concentration, electrical conductivity and pH of the solution. The influence of plasma on the crystallization of the hypersaline solution was evaluated through the application of luminescent discharges in an atmosphere of air on the surface of drops of this same solution. The crystals obtained in these experiments were characterized in terms of their mass through weighing on an analytical balance, morphology using scanning electron microscopy (SEM), chemical composition by atomic absorption spectroscopy, atomic emission spectrometry and Morh titration and the microstructure was assessed by X-ray diffraction (XRD). The analyzes showed that the thermal gradient enabled the formation of crystals on the solution surface in both humidity conditions. The moisture effect was significant for the evaporation rate, mass and morphology of the crystals formed on the surface. The chemical composition varied according to the density over the evaporation time, in which the amount of Ca^{2+} , K^+ , Cl^- ions decreased and Mg^{2+} and SO_4^{2-} increased. The plasma acted significantly in the crystallization, noticed by the considerable increase in the mass of the solids present in the solution after the treatment and by observation of its performance under a stereoscopic magnifying glass. These crystals showed differences in their morphology and chemical composition that varied both with density and with the application of plasma, which acted by reducing the concentrations of Na^+ and increasing those of K^+ , SO_4^{2-} , Mg^{2+} and Ca^{2+} . The microstructures of the materials showed differences in crystallinity and phases present in relation to humidity, density and plasma effect, with presence of NaCl phases peaks being more significant. In this way, it was possible to understand not only the formation of salt flower, but also its morphology, microstructure and chemical composition. In addition, plasma has proved to be an extremely efficient method for extracting minerals from brines and can be studied as an advanced desalination technique.

Keywords: Thermal gradient. Density. Morphology. Chemical composition. Microstructure

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. F. Souto Sal S. A. Indústria Salineira e Refinaria de Sal Marinho - Salina Maranhão, Grossos – Brasil, RN.	23
Figura 2. Processo produtivo do sal por evaporação da água da maré.....	25
Figura 3. Variação da concentração iônica da água do mar do caribe em relação ao aumento do grau de evaporação.	28
Figura 4. Flor de sal, a) Placas formadas na superfície da salmoura e b) colheita.....	32
Figura 5. MEV de um cristal de flor de sal crescido em solução salina.....	34
Figura 6. Etapas de crescimento de um cristal de tremonha.	34
Figura 7. Diagrama do comportamento das energias livres do sistema durante a nucleação.	37
Figura 8. Teoria classica da nucleação (CTN) x Regra de estágios de Ostwald (Mecanismo em duas etapas).....	39
Figura 9. Snapshots das configurações em diferentes tempos durante a simulação da nucleação de um cristal de NaCl. A moléculas de água apresentam hidrogênios em cinza e oxigênios em vermelho. O número de íons Na ⁺ (preto) Cl ⁻ (amarelo) é dado entre parênteses dentro de 2 nm a partir do íon de referência central.	40
Figura 10. Morfologias dos cristais observados para supersaturação acima de 1,45. a) Formato piramidal oco durante a secagem em gota, b) cubo oco em soluções com a presença de cristais e c) cadeia de cristais cúbicos interconectados em tubo microcapilar.	45
Figura 11. Aparência típica de cristais de NaCl observados em soluções com alta taxa de supersaturação. a) cristais cúbicos lisos, b) cristais ocos e c) cristais em degrau.	45
Figura 12. Diagrama de fases esquemático da saturação de soluções como função da temperatura.	46
Figura 13. Morfologias aproximadas de hopper a) cúbica e b) octaédrica observadas após evaporação completa e cristalização iniciada por diferentes taxas de resfriamento.....	49
Figura 14. Ruptura da rigidez dielétrica no espaço entre os eletrodos.....	52
Figura 15. Curvas de Paschen da ruptura de diferentes gases atômicos e moleculares.	53
Figura 16. Principais configurações de plasma atmosférico em líquidos, a) plasma no interior do líquido, b) plasma na superfície do líquido e c) plasma em bolhas no interior do líquido..	54
Figura 17. Mecanismo de geração do plasma com gás argônio em pressões variando de kPa à pressão atmosférica utilizando o a) líquido como cátodo e b) ânodo.....	55

Figura 18. Deformação na superfície de solução aquosa submetida a uma descarga de plasma atmosférico a) momento anterior ao brilho, b) após 15µs com eletrodo metálico catódico e c) anódico.	57
Figura 19. Esquema da montagem do experimento 1.	59
Figura 20. Fluxograma esquemático dos procedimentos realizados após a formação de cristais na superfície da solução.....	60
Figura 21. Aparato experimental utilizado para a descarga de plasma gota a gota da solução.	61
Figura 22. Esquema da montagem no segundo momento do experimento 2.....	62
Figura 23. Montagem do sistema correspondente ao Experimento 3.	63
Figura 24. Variação da umidade em relação às condições desejadas no decorrer da evaporação.	65
Figura 25. Variação da temperatura nos pontos T ₀ , T ₁ e T ₂ para uma umidade relativa média do ar de a) 50% e b) 70%.	66
Figura 26. Imagens da superfície do líquido sob as diferentes condições de umidade, obtidas por meio de lupa estereoscópica, ampliação 30x, após a) e d) 30, b) e e) 75 e c) e f) 240 min de evaporação.....	67
Figura 27. Variação de densidade e concentração da solução durante sua evaporação em diferentes condições de umidade.....	69
Figura 28. Taxa de evaporação sob as duas condições de umidade.....	70
Figura 29. Comportamento da variação de pH e CE em função do tempo de evaporação.	71
Figura 30. Comportamento da massa e tamanho médio dos cristais durante a evaporação....	72
Figura 31. MEV dos cristais obtidos com umidade de 50,33% a) em t = 4h, ampliação (30x), b) em t = 61h, ampliação (30x), c) precipitado final, ampliação (300x), e com umidade 71,20% d) t = 4h, ampliação (30x), e) t = 61, ampliação (30x), e f) precipitado final, ampliação (60x).	74
Figura 32. Morfologias ampliadas dos cristais obtidos, a) hopper (190x) e b) cúbicos ocos (160x), c) prismáticos (60x) e d) aglomerado de cúbicos lisos (80x).	75
Figura 33. Composição iônica da flor de sal e da salmoura durante o período de evaporação. a) Mg ²⁺ , b) Ca ²⁺ , c) Na ⁺ , d) Cl ⁻ , e) K ⁺ e f) SO ₄ ²⁻	77
Figura 34. Difrátogramas em cascata das amostras de flor de sal e sedimentado.....	81
Figura 35. Difrátogramas em offsets.....	82
Figura 36. Drx do porta amostra de Al.....	83

Figura 37. Massa de partículas suspensas em 100 mL de salmoura sem tratamento e com tratamento por plasma atmosférico.....	84
Figura 38. Composição das partículas filtradas com e sem tratamento por plasma. a) Na^+ , b) Cl^- , c) SO_4^{2-} , d) Ca^{2+} , e) K^+ e f) Mg^{2+}	86
Figura 39. Micrografias das amostras filtradas obtidas da solução de a) 26°Bé sem tratamento (500x), b) 26 °Bé após tratamento (550x), c) 28°Bé sem tratamento (500x) e d) 28 °Bé após tratamento (550x).	87
Figura 40. Fotografias com ampliação de 10x das superfícies de gotas da solução após 50 min de secagem a) 26°Bé sem tratamento, b) 26°Bé após tratamento, c) 28°Bé sem tratamento e d) 28°Bé após tratamento.....	88
Figura 41. Difratomogramas em cascata dos sólidos obtidos após filtragem nas duas condições de densidade com (T) e sem tratamento por plasma (ST).....	89
Figura 42. Difrátograma das amostras em offset evidenciando os demais picos identificados.	90
Figura 43. Coloração do plasma durante o tratamento a) antes da incrustação e b) após a incrustação.	91
Figura 44. Espectros de emissão óptica do plasma utilizado após a incrustação (CI) e antes da incrustação (SI).....	92
Figura 45. Crescimento dos cristais durante a secagem de uma gota de solução hipersalina sem tratamento por plasma, ampliação em lupa de 30x.	93
Figura 46. a) Modelo de crescimento de "Hopper Crystals" a partir de gotas de solução hipersalina e b) MEV da parte superior desses cristais.	94
Figura 47. Dinâmica da cristalização na superfície de uma gota da solução hipersalina durante a aplicação de plasma de descarga atmosférica. a) aglomerado de cristais formado após 18s de aplicação da descarga (10x), b) detalhes da dinâmica da cristalização (30x), c) após 108s (30x) e d) após 180s (10x).	95
Figura 48. a) Modelo do crescimento do aglomerado de cristais na superfície da gota em função do tempo de aplicação do plasma de descarga atmosférica e b) Micrografia eletrônica do aglomerado de cristais formados na superfície da gota após 180 s da aplicação do plasma (500x).	96
Figura 49. Dinâmica da cristalização no momento a) anterior a descarga, b) imediatamente à aplicação da descarga e c) após 10 s de aplicação da descarga.	97

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais íons dissolvidos na água do mar	24
Tabela 2. Gramas de íons em 1000 gramas de salmoura como função da densidade da salmoura (g/cm ³) a 22.2°C	30
Tabela 3. Influência da temperatura na solubilidade de diferentes tipos de minerais em água.	47
Tabela 4. Tabela contendo valores da umidade relativa média real do ar e das temperaturas acima da superfície, na superfície e abaixo da superfície da solução.....	66
Tabela 5. Tabela contendo valores das concentrações de íons no precipitado final proporção de 400mg/L	79

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AF50	Amostra final a umidade de 50%
AF70	Amostra final a umidade de 70%
AI50	Amostra inicial a umidade de 50%
AI70	Amostra inicial a umidade de 70%
CE	Condutividade elétrica
CI26	Com incrustação 26°Bé
CI28	Com incrustação 27°Bé
CTN	Teoria clássica da nucleação
DRX	Difração de raios X
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NM	Nanomateriais
OES	Espectroscopia de emissão óptica
PF50	Precipitado final a umidade de 50%
PF70	Precipitado final a umidade de 70%
pH	Potencial hidrogeniônico
PLIs	Interações plasma-líquido
SI26	Sem incrustação 26°Bé
SI28	Sem incrustação 28°Bé
UR%	Umidade Relativa do ar
UV-vis	Ultravioleta visível
26ST	26°Bé sem tratamento
26T	26°Bé tratado
28ST	28°Bé sem tratamento
28T	28°Bé tratado

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
1.1 Objetivos	20
1.1.1 Objetivo geral	20
1.1.2 Objetivos específicos	20
2. REFERENCIAL TEÓRICO	21
2.1 O sal marinho no brasil	21
2.2 Cadeia produtiva do sal por evaporação natural	23
2.2.1 Produtos	26
2.2.2 Subprodutos	27
2.3 Alterações físico-químicas da água do mar durante sua evaporação.....	29
2.3.1 Concentração e densidade	29
2.3.2 pH e condutividade elétrica	31
2.4 Flor de sal.....	32
2.5 Cristalização em soluções saturadas	35
2.5.1 Nucleação	36
2.5.2 Crescimento do cristal	40
2.6 Fatores que influenciam a cristalização em soluções eletrolíticas.....	43
2.6.1 Supersaturação.....	43
2.6.2 Solubilidade	46
2.6.3 Impurezas.....	47
2.6.4 Temperatura.....	48
2.6.5 Campos eletromagnéticos.....	49
2.7 Plasma atmosférico	50
2.7.1 Plasma atmosférico em líquidos	53
2.7.2 Interações plasma-líquido.....	55
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	58
3.1 Experimento 1	58
3.2 Experimento 2	60
3.3 Experimento 3.....	62
3.4 Análises químicas	63
3.5 Análises morfológicas.....	64
3.6 Análises Microestruturais	64
3.7 Análise das espécies presentes no Plasma atmosférico	64

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	65
4.1 Experimento 1.....	65
4.1.1 Mecanismo da cristalização na superfície da solução hipersalina.....	65
4.1.2 Propriedades da solução durante a evaporação	68
4.1.3 Massa e morfologia dos cristais obtidos.....	71
4.1.4 Composição química dos materiais durante a evaporação	76
4.1.5 Difratogramas das amostras obtidas	80
4.2 Experimento 2.....	84
4.2.1 Avaliação da massa do filtrado.....	84
4.2.2 Composição química do filtrado.....	85
4.2.3 Análise morfológica do filtrado.....	87
4.2.4 Análise microestrutural das partículas filtradas.....	89
4.2.5 Espectroscopia de emissão óptica (OES) do plasma	91
4.3 Experimento 3.....	92
5. CONCLUSÕES FINAIS.....	98
REFERÊNCIAS	100

1. INTRODUÇÃO

A água do mar é qualificada como a maior reserva de minerais disponíveis para a exploração, na qual estão dissolvidas toneladas de sólidos que são continuamente fornecidos através das águas dos rios, fazendo do mar, uma reserva infinita para a produção de sais minerais. Íons sódio (Na^+), cloreto (Cl^-), sulfato (SO_4^{2-}), magnésio (Mg^{2+}), potássio (K^+) e cálcio (Ca^{2+}) são encontrados em maior quantidade e são recuperados comercialmente na forma de sais (BARDI, 2010; LOGANATHAN; NAIDU; VIGNESWARAN, 2017). A Halita, mais conhecida como NaCl, é o principal mineral obtido através da água do mar. Entre os métodos utilizados para a sua obtenção, a técnica de evaporação natural, com registros desde 5000 anos atrás, continua sendo empregada por meio de salinas solares, ecossistemas formados por uma série de tanques de baixa profundidade que são abastecidos com água da maré promovendo a precipitação gradativa de diferentes minerais, principalmente NaCl, em virtude da evaporação sob a ação do vento e do sol. Essa precipitação ocorre segundo uma ordem que está de acordo com o limite de solubilidade dos compostos (OREN, 2009).

A Flor de sal é um tipo específico de sal, obtido através da evaporação da água do mar, reconhecido e bastante apreciado na culinária de diversos países do mundo (DONADIO *et al.*, 2011). É diferenciado, especificamente, por sua formação incomum na superfície das salmouras presentes nos tanques cristalizadores. Possui brancura maior em relação ao sal marinho por nunca tocar o fundo dos tanques e não passar por processamentos após sua colheita (ROCHA *et al.*, 2012). As condições em que a flor de sal é produzida ainda não são conhecidas, embora saiba-se que a temperatura, velocidade do vento e umidade relativa do ar são variáveis importantes no processo (DONADIO *et al.*, 2011). Sendo assim, atualmente, sua extração ainda se trata de um processo completamente artesanal. A concentração média de 25% de NaCl, a uma temperatura de 34°C, já permite a formação dos diferentes tipos de sais no fundo dos tanques cristalizadores. No entanto, a flor de sal sempre surge em primeiro lugar e permanece como um sobrenadante na superfície da salmoura natural antes de ser colhida (ANTON *et al.*, 2000). A teoria de sua formação está associada a uma supersaturação ocorrendo na superfície devido a evaporação intensa no local. Assim, os cristais nucleiam e crescem formando uma placa na superfície que é sustentada pelo empuxo e tensão superficial (FONTANA; SCHEFER; PETTIT, 2011; DELLWIG, 1969).

A cristalização de sais ocorrendo na interface líquido - ar, isto é, na superfície soluções salinas, já foram observadas em estudos microscópicos da secagem de gotas, mas não se tem conhecimento que esse estudo tenha sido realizado em volumes maiores. Yakhno (2014), em sua pesquisa, detalhou a interação entre NaCl e albumina por meio do exame microscópico da

dinâmica de transição de fase durante a secagem de uma gota de uma solução contendo esses compostos. Shahidzadeh *et al.* (2008) estudou a influência das propriedades interfaciais de uma lâmina na cristalização de gotas de soluções contendo NaCl e Na₂SO₄ e pôde observar, em tempo real, o padrão da cristalização e a morfologia dos cristais formados na superfície da gota. Fontana, Schefer e Pettit (2011) estudando a morfologia de cristais durante a secagem de gotas, de soluções de NaCl, com 10 mm de diâmetro em condições de microgravidade na Estação Espacial Internacional (ISS), constatou a formação de cristais piramidais, com ápice voltado para baixo, surgindo na superfície da solução. Desarnaud *et al.* (2018) observaram a influência de diferentes supersaturações nas morfologias de cristais formados na superfície de gotículas de soluções de NaCl de alta pureza durante sua secagem.

Com base na hipótese de que a flor de sal surge devido uma supersaturação local da concentração de íons Na⁺ e Cl⁻, o presente trabalho foi desenvolvido. Além disso, trabalhos desenvolvidos recentemente mostraram que cristais se formaram na superfície de salmouras naturais submetidas à descargas elétricas e apresentaram diferenças na composição química e tamanho dos cristais, quando comparados com os formados por evaporação natural (BARAUNA *et al.*, 2017).

Diante disso foi proposto, no presente trabalho, a investigação da produção de flor de sal induzida por dois diferentes caminhos, a saber: (a) controlando a umidade relativa do ar; (b) alterando a distribuição de íons por descarga elétrica.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

Investigar a produção de flor de sal induzida por dois diferentes caminhos, a saber: (a) controlando a umidade relativa do ar durante a evaporação; (b) alterando a distribuição de íons por descarga elétrica.

1.1.2 Objetivos específicos

- Investigar propriedades físicas e químicas da solução durante a evaporação nas diferentes condições de umidade;
- Avaliar a massa, morfologia e composição iônica dos cristais formados com relação ao tempo de evaporação e condições de umidade;
- Determinar as microestruturas formadas e associar as fases à densidade da solução e condições de umidade;
- Verificar a influência da descarga de plasma atmosférico na cristalização em gotas da solução hipersalina e no crescimento dos cristais durante a secagem da gota;
- Caracterizar os cristais formados através do tratamento por plasma quanto à morfologia, composição química e microestrutura.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 O sal marinho no brasil

Comumente chamado de sal de cozinha, ou simplesmente sal, trata-se na verdade de um termo químico dado a uma substância produzida pela reação de um ácido com uma base. O cloreto de sódio, cuja fórmula química é representada por NaCl , é o principal constituinte do que chamam de sal. Existem diferentes tipos de sais e o sal marinho é aquele que é obtido através da água do mar. Trata-se do sal mais consumido pelo homem, é extremamente rico em cloreto de sódio, possui um sabor característico chamado de salgado, no entanto, pequenos percentuais de outros sais também podem estar presentes, como o cloreto de magnésio (MgCl_2), cloreto de potássio (KCl) ou sulfato de sódio (NaSO_4), pois todos esses minerais estão dissolvidos na água do mar (KURLANSKY, 2002).

O sal é um dos minerais mais utilizados pela humanidade desde a antiguidade, inclusive atualmente, graças à diversidade de aplicações e constantes melhorias na produção. Possui fundamental importância para o consumo humano, sendo importante para a digestão, sistema respiratório, nervoso, movimentação dos músculos, em outras palavras, indispensável para o preparo e também conservação de alimentos. O Brasil, com uma população de mais de cento e cinquenta milhões de habitantes, e com um dos maiores rebanhos bovinos do mundo, é um grande produtor e consumidor de sal (ANDRADE, 2018). Além disso, as indústrias químicas e petroquímicas fazem grande uso desse mineral para a produção soda cáustica, hidróxido de sódio, produção de plásticos, vidros, borrachas, papel etc. O número citado é de mais de 14.000 usos e incluem ainda a fabricação de produtos farmacêuticos, fertilizantes agrícolas, fabricação de sabão, derretimento de gelo em estradas, entre inúmeros outros (KURLANSKY, 2002).

Em escala mundial, o sal é obtido por meio de diferentes fontes, entre elas, a mais importante é a água do mar, matéria prima associada a maior parte da produção brasileira. O Brasil possui duas grandes áreas extremamente apropriadas à exploração do sal proveniente da água do mar, o sal marinho. Uma delas abrange o litoral nordestino, iniciando no Rio Grande do Norte até o Maranhão. A outra área fica localizada na região Sudeste, e inclui Araruama, Cabo Frio e Rio de Janeiro. No entanto, esta última apresenta algumas desvantagens naturais em relação à primeira (ANDRADE, 2018). No Rio Grande do Norte, o sal marinho foi um dos primeiros produtos minerais a ser comercializado e exportado, e sua exploração extensiva nas cidades de Mossoró, Areia Branca, Macau e Açu, teve início em 1802 e dura até os dias atuais (BEZERRA *et al.*, 2012).

Segundo o DNPM - DF e CE, a produção nacional de sal no país em 2016 foi estimada em 7,5Mt, com 1,5Mt de sal gema, e 6,0Mt de sal marinho. Houve queda de pouco mais de 2,5% em

relação a 2015, resultante de uma leve queda nas produções de sal marinho. Dentre os estados produtores, o Rio Grande do Norte, ainda possui liderança absoluta, com 5,8Mt por ano, representando em média 77% da produção total de sal do país e 95,3% da produção brasileira de sal marinho. O restante da produção de sal marinho corresponde a 3% produzido no Rio de Janeiro, seguido do Ceará, com 1,6%, e do Piauí, com 0,1%.

A eficiência do processo de obtenção do sal por evaporação necessita de condições específicas como ventos fortes, incidência de luz solar, alta evaporação, baixa precipitação pluviométrica e terrenos planos. As maiores salinas do país estão localizadas no estado do Rio Grande do Norte, onde a relação evaporação/precipitação pluviométrica é de 5/1. Esta atividade é considerada como viável quando a relação atinge 3/1. Além disso, as salinas, preferencialmente, estão localizadas próximas ao mar, pois terão uma fonte de alimentação e descarte das águas amargas, residuais, com custo reduzido e também menor impacto ambiental (MELO; CARVALHO; PINTO, 2018). Nesse quesito, o litoral nordestino apresenta vantagens de ordem morfológica, climática e de localização geográfica. A região conta com marés oceânicas de grandes amplitudes, maiores que 3 metros, o que permite que uma vasta área fique coberta durante a maré alta e descoberta na maré baixa. Apesar de nessa área a superfície de tabuleiros se aproximar bastante da costa, inclusive com ocorrência de falésias, as aberturas dos rios Piranhas-Açu, Apodi-Mossoró, Jaguaribe, Acaraú, etc, possuem vários quilômetros de largura, por meio das quais a água do mar na maré alta entra e, ao sair, deixa nas depressões existentes poças d'água, lagoas e canais onde ela se acumula, ficando exposta à evaporação, devido à intensidade dos ventos e à elevada temperatura (ANDRADE, 2018).

As condições climáticas que envolvem ventos e temperaturas no Nordeste são as mais rigorosas. Caracterizado como clima semiárido, a estação seca é longa e dura de 7 a 9 meses. As temperaturas são elevadas durante todo o ano, superiores a 22° C, ultrapassando os 30° C no verão. A taxa pluviométrica varia de 150 mm a 1300 mm por ano com maiores concentrações entre os meses de março e abril (RAMALHO, 2013). Além disso, existe a forte influência dos ventos que se formam no sudeste e os ventos alísios que se formam no Atlântico Sul, se dirigindo de sudeste para noroeste, atravessando a faixa próxima ao litoral na porção oriental do Nordeste (SILVA, 2003).

Fica claro que as principais características que põe o nordeste brasileiro como o maior produtor de sal marinho do país, são os macroaspectos ambientais, geomorfologia, tipo de solo e em especial o clima.

2.2 Cadeia produtiva do sal por evaporação natural

A produção de sal através de técnicas de manejo aplicada em áreas propícias a cristalização de Cloreto de Sódio (NaCl), já vem sendo realizada há milhares de anos em diversos lugares do mundo. Existem registros históricos da produção feita por egípcios no delta do Nilo a cerca de 5000 anos atrás e também na China, cuja produção já era realizada de forma estruturada como hoje (DINIZ, 2013; COSTA, 2013). Atualmente, assim como nos primórdios dessa atividade, os procedimentos são basicamente os mesmos. Há o represamento da água do mar ou de estuários em tanques impermeáveis aguardando a cristalização fracionada dos diferentes sais que ocorre de acordo com a concentração desses minerais em diversos estágios de interação química, até que seja obtido o produto desejado (COSTA, 2013).

Os ecossistemas artificiais por meio dos quais ocorre a obtenção do sal através da evaporação natural são chamados de salinas solares. Há registros desses ecossistemas, no decorrer da cronologia espaço-temporal, na Mesopotâmia, Norte da África, Império Romano, Portugal, até chegar ao Brasil no início da colonização (DINIZ, 2013). As salinas são constituídas de uma série de tanques preenchidos com salmoura que se torna cada vez mais concentrada devido a evaporação sob a ação da energia solar e dos ventos para a evaporação, que associada a diferença de solubilidade dos diferentes minerais contidos na água desencadeiam as precipitações (JAVOR, 1989). A Figura 1 representa os típicos ecossistemas artificiais usados no Brasil.

Figura 1. F. Souto Sal S. A. Indústria Salineira e Refinaria de Sal Marinho - Salina Maranhão, Grossos – Brasil, RN.



Fonte: F. Souto Sal S. A (2018).

A composição dos sais precipitados apresenta uma relação volumétrica ligada à composição iônica da água do mar que deu origem a esses sais. Existe uma variação da quantidade total de sais dissolvidos na água do mar em relação a região geográfica e a profundidade da coluna de água. No entanto, esses sais mantem suas proporções aproximadamente constantes em todos os oceanos. Esse mantimento das proporções dos íons dissolvidos na água do mar segue o princípio de Marcet ou Lei das proporções constantes (MCKONE, 1992). De acordo com Milleiro (2013), as proporções entre os principais íons dissolvidos na água do mar são as apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Principais íons dissolvidos na água do mar

Composição média da Água do Mar (Sp = 35.000, T = 25°C)					
Componentes Químicos	Conteúdo g/kg	Proporção (%)	Componentes Químicos	Conteúdo g/kg	Proporção (%)
Cálcio (Ca^{2+})	0,412	1,172	Bicarbonato (HCO_3^-)	0,104	0,304
Magnésio (Mg^{2+})	1.283	3,652	Sulfato (SO_4^{2-})	2.712	7,716
Sódio (Na^+)	10.781	30,678	Cloreto (Cl^-)	19.352	55,056
Potássio (K^+)	0,399	1,135	Brometo (Br^-)	0,067	0,191
Estrôncio (Sr^{2+})	0,0079	0,022	Carbonato (CO_3^{2-})	0,0143	0,046
Borato ($\text{B}(\text{OH})_4^-$)	0,0079	0,022	Fluoreto (F^-)	0,0013	0,004
Total de sólidos dissolvidos (Sp)					

Fonte: Milleiro (2013).

Ainda que a água do mar apresente um sistema iônico complexo, a sequência de deposição de alguns dos sais por evaporação segue uma ordem de acordo com a solubilidade dos diversos constituintes e é com base nessa ordem que a produção de sal marinho é realizada (MELO; CARVALHO; PINTO, 2018).

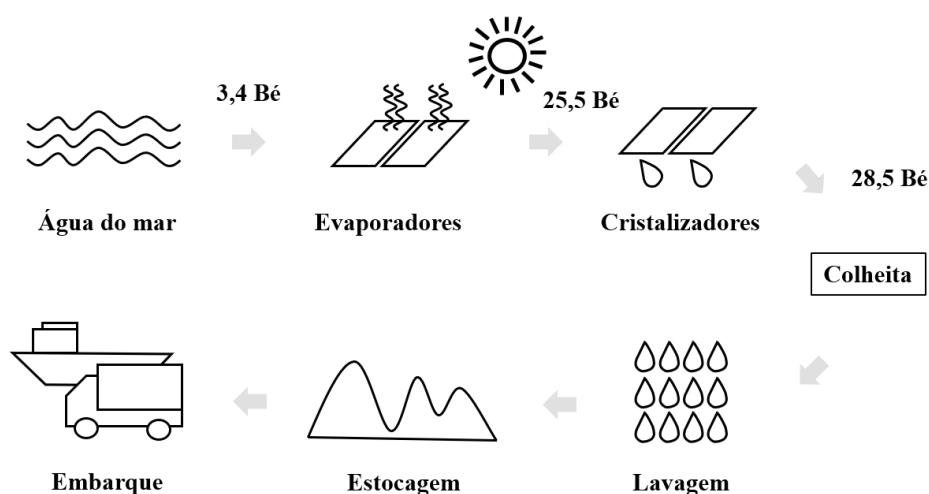
A cadeia produtiva é normalmente dividida em dois estágios principais, concentração ou evaporação e cristalização ou deposição. No primeiro estágio, concentração, o objetivo é aumentar a concentração da água da maré captada até a saturação do NaCl, primordial para iniciar o estágio seguinte. No segundo estágio ocorre a cristalização e produção propriamente dita do sal, tendo em vista que, ultrapassando a saturação de NaCl ocorre a precipitação deste no fundo dos tanques. Esse ponto corresponde a evaporação de cerca de 90% do volume inicial. A precipitação ocorre ao mesmo tempo em que a densidade da salmoura vai aumentando e atinge um valor especificado para o descarte, nesse momento, a salmoura, denominada de água mãe, é drenada e descartada (CÂMARA, 1999).

O controle da saturação e consequentemente dos estágios de produção, é realizado por meio de medições da gravidade específica da água salina em uma unidade denominada Baumé (°Bé) ou graus Baumé. A relação existente entre essa unidade e a gravidade específica (adimensional), a uma temperatura de 15,6°C, é dada pela Equação 1 (KISHORE, 2012).

$$\text{Gravidade específica (15,6°C)} = \frac{145}{145 - ^\circ\text{Bé}} \quad (1)$$

O Baumé se trata de uma escala higrométrica e foi desenvolvida por um farmacêutico francês, Antoine Baumé, em 1768, para medição da densidade de diferentes soluções. Para isso, ele utilizou soluções de água pura e soluções com cloreto de sódio (KJERFVE *et al.*, 1996). A indústria salineira faz uso dessa escala pela praticidade da medição utilizando um instrumento denominado higrômetro ou aerômetro de Baumé, que nada mais é que um densímetro graduado, cujo funcionamento tem por base o princípio da flutuabilidade (OLIVEIRA; FILHO; AFONSO, 2013). Apesar de não ser uma medida direta de densidade, essa escala pode ser relacionada devido a existência de um padrão de referência, a água. A Figura 2 mostra um esquema da sequência das etapas do processo produtivo do sal marinho.

Figura 2. Processo produtivo do sal por evaporação da água da maré.



Fonte: Adaptado de Cimsal Indústria Salineira (2014).

A produção inicia com a captação da água do mar, em uma densidade de referência 3,5 °Bé, correspondente a concentração de 26g/L de NaCl, por meio de uma estação de bombeamento, ou pela abertura de comportas em maré alta. A água salina circula por tanques evaporadores por gravidade ou através do sistema de bombeamento até atingir aproximadamente 25,5 a 26 °Bé equivalente à uma concentração entre 255 e 268 g/L de NaCl. Nesse estágio a salmoura é

transferida por bombeamento para a área de cristalização do NaCl, até atingir 28,5 °Bé, 368,5 g/L de NaCl, fase em que a salmoura, chamada de “água mãe”, é descartada no mar ou corpo de água mais próximo, podendo ainda trazer prejuízos adversos ao receptor (BEZERRA *et al.*, 2012).

No período de colheita a água presente nos tanques cristalizadores é drenada e o sal presente no fundo é colhido por máquinas e encaminhado à etapa de lavagem para remoção de impurezas que englobam restos de tecido animal, areia, resíduos metálicos e óxidos proveniente do maquinário. Após essa etapa, o sal é estocado em pilhas por meio de tratores e esteiras, ficando pronto para a etapa de beneficiamento. Nesta etapa, o material passa por uma sequência de fornos para retirada de umidade, em seguida é moído e peneirado de modo a garantir a granulometria e qualidade final. Essa fase ainda conta com o processo de ensacamento e estocagem para posterior comercialização, também é apontada como a etapa que oferece mais riscos ao trabalhador (NOGUEIRA *et al.*, 2013). Durante as etapas de produção, alguns compostos são adicionados ao sal, o ferrocianeto de sódio, que atua como antiaglomerante, é adicionado durante a etapa de moagem, e o iodato de potássio, nesse caso, por recomendações da organização mundial da saúde, é adicionado na faixa de concentração de 10 a 20 mg/kg do sal de cozinha (DINIZ, 2013; FONSECA *et al.*, 2016).

2.2.1 Produtos

São diversos os tipos de produtos obtidos pela indústria salineira que trabalha com a evaporação da água do mar. Esses produtos podem ser destinados ao consumo humano, nutrição de animais, indústria química, indústria farmacêutica, indústria têxtil etc. São duas as formações principais que levam a subdivisão em outros tipos de sais, a flor de sal e o sal marinho.

A flor de sal, é conhecida como sementes do sal que se acumula ao fundo dos tanques, sendo assim a primeira formação de sal nos tanques cristalizadores (DELLWIG, 1969). Essa forma de sal é única e se diferencia do restante por cristalizar na superfície da salmoura natural, ser colhida artesanalmente e não passar por nenhum tipo de processamento. Sua formação depende de fatores climáticos específicos, que limitam a produção e colheita a dias e horários específicos do ano. Possui grande valor nutricional e comercial, além de ser fortemente apreciado por chefes gourmet em todo o mundo. Este sal é limitado ao consumo humano, estritamente no preparo de alimentos (ROCHA *et al.*, 2012; RODRIGUES *et al.*, 2011). Mais detalhes sobre esse produto serão fornecidos em um tópico posterior.

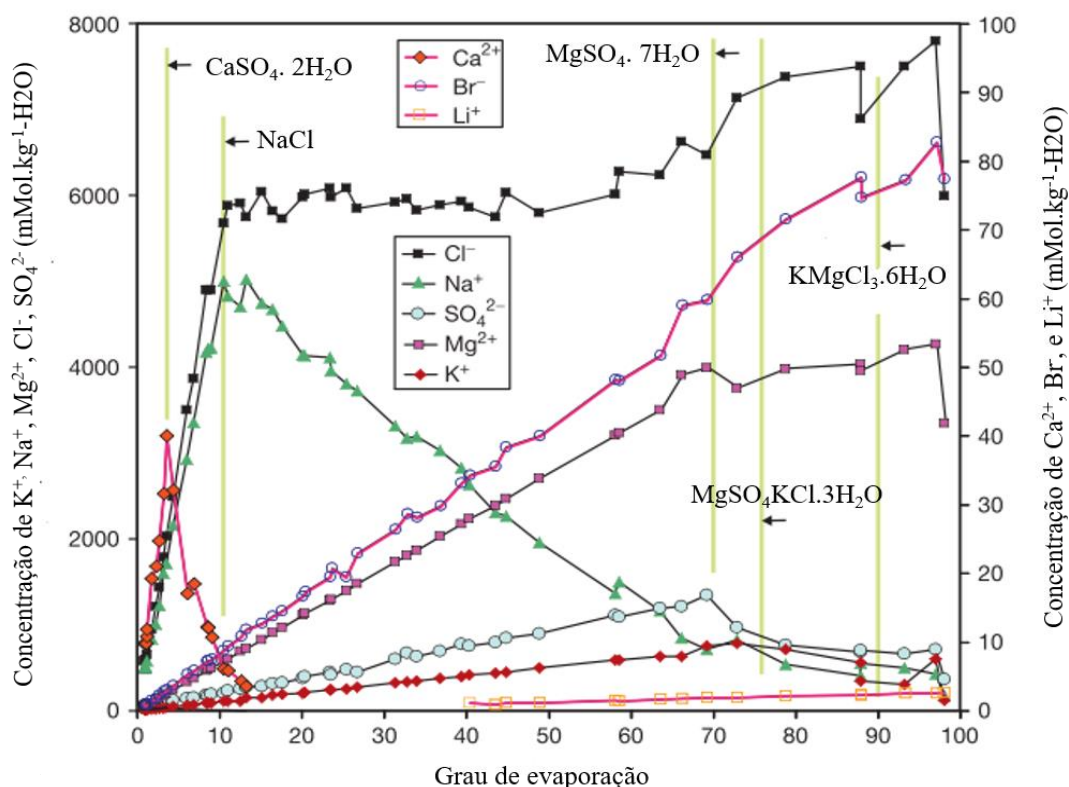
O sal marinho é a base para os diferentes tipos de sais comercializados pelas indústrias salineiras. Esse material cristaliza no fundo dos tanques formando uma camada rígida de cristais aglomerados com uma espessura média de 30 cm. Ao atingir a densidade descarte, a água mãe é

drenada e essa camada espessa é raspada por meio de maquinário específico e encaminhado para lavagem. Após essa etapa, o sal marinho pode ser processado de diferentes formas para as mais diversas aplicações, sendo comercializado como sal refinado, sal granulado, sal micronizado, sal moído, sal triturado, sal peneirado e sal grosso, podendo ser acrescido ou não de iodo (SMA BRASIL, 2009).

2.2.2 Subprodutos

Como já mencionado, durante o processo produtivo do sal, diferentes minerais, além do NaCl, vão precipitando ao longo do circuito de acordo com o seu limite de solubilidade, sendo assim a ordem de precipitação inicia pelos minerais menos solúveis até os mais solúveis. Esses são conhecidos como subprodutos da cadeia e estão diretamente relacionados com os elementos presentes na água do mar. Entre eles, o Ca^{2+} precipita em forma de sais de carbonato e sulfato nos tanques evaporadores, enquanto as salmouras dos cristalizadores estão saturadas com NaCl e quase desprovidas de Ca^{2+} . Em alguns sistemas, sais de potássio contendo várias combinações de Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Cl^- e SO_4^{2-} atingem a saturação nas salmouras mais concentradas. Nesse ponto, a salmoura é drenada e descartada, ou reutilizada no processo (COSTA *et al.*, 2014; GEERTMAN, 2008). A Figura 3 apresenta a sequência de precipitação de alguns sais dissolvidos na água do mar do Caribe, bem como o comportamento da concentração dos íons conforme a evaporação progride.

Figura 3. Variação da concentração iônica da água do mar do caribe em relação ao aumento do grau de evaporação.



Fonte: Adaptado de Babel e Schreiber (2014).

O grau de evaporação apresentado no gráfico da Figura 3 foi assumido como a razão entre a concentração do magnésio em solução, como elemento conservador, e sua concentração inicial na água do mar. O aumento gradual da concentração da água do mar promove primeiramente a precipitação de óxido de ferro (Fe_2O_3) e carbonato de cálcio (CaCO_3), no entanto, a quantidade de óxido de ferro produzida é desprezível. Na sequência precipitam o sulfato de cálcio di-hidratado, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e em seguida o cloreto de sódio (NaCl) (KJERFVE *et al.*, 1996). Nesse momento, a salmoura é concentrada em relação ao sódio e cloro. Após a cristalização de cerca de 75% do cloreto de sódio disponível, equivalente a evaporação de 97% de H_2O , vários sais de magnésio, potássio, sulfato e cloreto, como cloreto de potássio (KCl), cloreto de magnésio (MgCl_2), sulfato de potássio (K_2SO_4), sulfato de sódio (Na_2SO_4), sulfato de magnésio (MgSO_4) e sais duplos (NaKCl), ($\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), ($\text{MgSO}_4\text{KCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) passam a cristalizar justamente com o restante de NaCl (BABEL; SCHREIBER, 2014; GEERTMAN, 2000; MCKONE, 1992). Além desses, sais de brometo, como brometo de sódio (NaBr), começará a cristalizar como uma solução sólida com cloreto de sódio. Uma gama de outros componentes podem ocorrer de acordo com variações físico-químicas da salmoura (GEERTMAN, 2000).

Entre as precipitações apresentadas, as mais expressivas são do sulfato de cálcio hidratado, derivado do carbonato de cálcio, também denominado de gipsita ou “carago cru”, é o primeiro a precipitar em grandes quantidades e é descartado no solo, no mar ou rios. Em seguida ocorre a precipitação do sulfato de cálcio (CaSO_4), e posteriormente o cloreto de sódio (OREN, 2002).

2.3 Alterações físico-químicas da água do mar durante sua evaporação

Os sais dissolvidos em água se dissociam em ânions e cátions, que são solvatados, ou seja, envoltos por camadas de água eletricamente orientadas em função de seus dipolos. Os íons perturbam o campo eletrostático da água na solução, que passa a ter comportamento distinto da água destilada, em aspectos como condutividade elétrica, densidade, taxa de evaporação, entre outros (COSTA; ANDRADE, 2015).

2.3.1 Concentração e densidade

A densidade é um parâmetro fundamental na modelagem da transferência de calor e massa em ambientes aquáticos. Em uma solução contendo sais dissolvidos a densidade é alterada pelas densidades dos componentes da solução e pela influência do soluto na força da ligação de hidrogênio, alterando o comprimento da ligação ou a densidade de empacotamento de água no líquido (DOUGHERTY, 2001; MONNIN, 1994). Durante a evaporação da água do mar ocorre o aumento da densidade e da concentração (salinidade), mesmo havendo a precipitações de sais (BASEGGIO, 1974). A Tabela 2 mostra as proporções dos principais íons e a concentração total com o aumento da densidade da água marinha a uma temperatura de 22.2°C.

Tabela 2. Gramas de íons em 1000 gramas de salmoura como função da densidade da salmoura (g/cm³) a 22.2°C

g/cm³	°Bé	Ca²⁺	SO₄²⁻	Mg²⁺	Cl⁻	K⁺	Na²⁺	Br⁻	Total	H₂O
1,0050	0,72	0,100	0,630	0,304	4,55	0,091	2,51	0,016	8,20	996,80
1,0100	1,44	0,181	1,151	0,553	8,29	0,166	4,58	0,028	14,94	995,06
1,0150	2,14	0,257	1,677	0,805	12,06	0,242	6,67	0,041	21,75	993,25
1,0200	2,84	0,342	2,206	1,056	15,82	0,317	8,75	0,054	28,55	991,45
1,0300	4,22	0,504	3,278	1,566	23,49	0,471	13,01	0,080	42,41	987,59
1,0400	5,58	0,667	4,367	2,080	31,24	0,625	17,31	0,107	56,39	983,61
1,0500	6,91	0,830	5,472	2,598	39,08	0,782	21,66	0,133	70,56	979,44
1,0600	8,21	0,993	6,593	3,120	47,01	0,941	26,09	0,161	84,91	975,09
1,0700	9,49	1,159	7,732	3,649	55,03	1,102	30,55	0,188	99,41	970,59
1,0800	10,74	1,324	8,887	4,182	63,15	1,265	35,08	0,216	114,10	965,90
1,0900	11,97	1,486	10,032	4,735	71,14	1,424	39,50	0,244	128,56	961,44
1,1000	13,18	1,382	10,65	5,328	80,20	1,606	44,56	0,275	144,00	956,00
1,1100	14,37	1,284	11,29	5,926	89,29	1,787	49,64	0,305	159,52	950,48
1,1200	15,54	1,191	11,92	6,527	98,39	1,970	54,71	0,337	175,05	944,95
1,1300	16,68	1,102	12,57	7,134	107,5	2,153	59,81	0,368	190,64	939,36
1,1400	17,81	1,017	13,21	7,744	116,7	2,337	64,92	0,400	206,33	933,67
1,1500	18,91	0,934	13,88	8,358	125,9	2,521	70,04	0,431	222,06	927,94
1,1600	20,00	0,853	14,55	8,977	135,1	2,705	75,14	0,463	237,79	922,21
1,1700	21,07	0,775	15,22	9,601	144,5	2,893	80,20	0,495	253,68	916,32
1,1800	22,12	0,697	15,91	10,23	153,9	3,081	85,55	0,527	269,90	910,10
1,1900	23,15	0,621	16,59	10,86	163,1	3,267	90,64	0,559	285,64	904,36
1,2000	24,17	0,547	17,29	11,50	172,6	3,455	96,07	0,590	302,05	897,95
1,2100	25,17	0,573	17,99	12,14	182,1	3,646	101,2	0,623	318,17	891,83
1,2200	26,15	0,397	19,92	13,91	190,2	4,154	103,7	0,711	332,99	887,01
1,2300	27,11	0,312	30,95	21,68	188,6	6,482	92,20	1,171	341,40	888,60
1,2400	28,06	0,241	41,13	29,18	188,4	8,716	81,63	1,488	350,79	889,21
1,2500	29,00	0,175	50,89	36,45	188,4	10,89	71,48	1,863	360,15	889,85

Fonte: Adaptado de Baseggio (1974).

É possível perceber o aumento gradual da densidade e da concentração total enquanto a quantidade de H_2O é reduzida em virtude da evaporação. Quanto às proporções iônicas, nota-se o aumento contínuo da concentração dos íons SO_4^{2-} , Mg^{2+} , Cl^- , K^+ e Br^- , enquanto os íons Ca^{2+} e Na^+ sofrem acréscimos até 17,81 e 26,15 °Bé respectivamente, e em seguida decrescem mostrando que as proporções são alteradas na solução conforme o progresso da evaporação e consequentes precipitações.

2.3.2 pH e condutividade elétrica

Em geral, em soluções aquosas, o pH é a indicação da atividade hidrogeniônica, isto é, atividade de íons H^+ , e é utilizado para especificar a acidez ou basicidade da solução. Seu valor pode ser calculado pela aproximação com a concentração molar de H^+ . Na água do mar o pH juntamente com a salinidade atuam como fatores no controle de contaminantes. Um pH baixo indica elevada capacidade corrosiva e risco de contaminação podendo dissolver minerais de rochas e se tornar inclusive tóxica para animais marinhos. No caso de um pH elevado, há a facilidade de precipitações e incrustações (JAKHRANI *et al.*, 2012). A faixa de variação do pH da água do mar está sempre entre 7,5 e 8,5, no entanto durante sua evaporação ocorrem variações que decorrem das precipitações. Trabalhos da década de 80 mostram uma variação não linear da redução do pH com o aumento do tempo de evaporação (LAZAR *et al.*, 1983; MCCAFFREY; LAZAR; HOLLAND, 1987). Também há relatos de que o pH apresenta dependência com a concentração de sais em uma solução em virtude de variações na força iônica que modificam a atividade iônica com base na equação de Beybe-Huckel. No entanto, essa relação só apresenta aplicações práticas para soluções muito diluídas (SERESHTI; ALIAKBARZADEH, 2013).

Para a condutividade elétrica de uma solução existe uma relação direta com o total de sólidos dissolvidos e a sua composição química (PRYOR; PH, 2013). A capacidade de um líquido conduzir eletricidade depende dos tipos e da concentração dos portadores de carga, nesse caso os íons presentes na solução. Ao contrário dos portadores de carga eletrônicos, os íons tem massa considerável, de modo que a passagem de corrente elétrica é acompanhada da movimentação de matéria (DU *et al.*, 2017). Além disso, cada íon possui uma camada de solvatação que aumenta a resistência ao movimento, bem como o aumento na concentração provoca alterações eletrostáticas entre íons de cargas opostas dificultando a movimentação (GOLDSACK; FRANCHETTO; FRANCHETTO, 1976; ZHANG *et al.*, 2013).

Trabalhos que mostrem alterações no pH e condutividade elétrica e suas relações com a composição química de soluções hipersalinas naturais, isto é, obtidas através da evaporação da água do mar, e partir da primeira precipitação de NaCl, não são fáceis de encontrar na literatura.

Neste trabalho, esses parâmetros serão explorados juntamente com as alterações de concentração e densidade da solução.

2.4 Flor de sal

A flor de sal é um tipo de sal comercializado, bem específico e, até famoso em algumas partes do mundo, principalmente na França, Portugal e Brasil. O nome tem origem Francesa, “*Fleur de Sel*”, rico em minerais, com sabor particular e elevado valor de mercado (RODRIGUES *et al.*, 2011). Trata-se de uma forma de halita que surge como uma fina camada na superfície da salmoura presente nos tanques de cristalização. Essa fina camada possui coloração extremamente branca com uma estrutura cristalina rígida com elevado teor de umidade e, por ser oca se torna crocante na boca, apresentando uma textura bastante apreciada. Se apresenta como uma estrutura organizada em aglomerado de microcristais que são colhidos por meio de peneiras específicas e expostos ao sol e ao vento para secagem. Não passam por nenhum tipo de processamento, após secos são diretamente envasados e comercializados. Por ser um produto completamente natural, é conhecido por apresentar vestígios dos 84 oligoelementos e micronutrientes encontrados na água do mar, em outras palavras, este material é visto como uma fonte natural de potássio, cálcio, cobre, zinco e magnésio (ROCHA *et al.*, 2012; RODRIGUES *et al.*, 2011). A Figura 4 a mostra os cristais presente na superfície da salmoura nos tanques de cristalização e em b uma imagem de sua colheita.

Figura 4. Flor de sal, a) Placas formadas na superfície da salmoura e b) colheita.



Fonte: Adaptado de Orenstein (2012).

A produção desse material exige cuidados incomuns às indústrias. Consiste em um processo completamente artesanal, originário da França, o método foi desenvolvido e registrado em ata por monges da abadia de Landévennec, em Guérande, no ano de 945 e é utilizado até hoje (ORENSTEIN, 2012). A colheita desse material pode ser realizada até mesmo diariamente, dependendo especificamente das condições climáticas do local. Na França por exemplo, a colheita

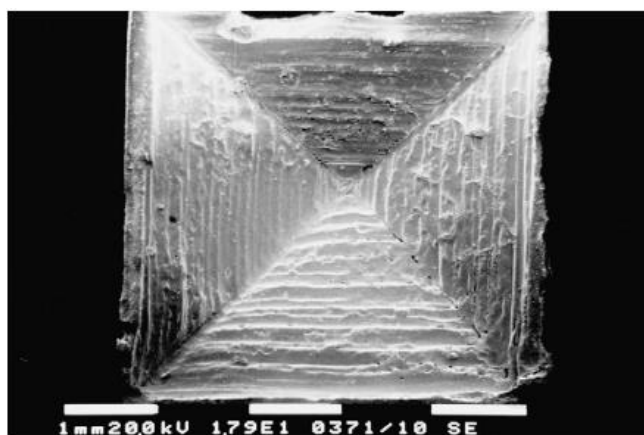
só é possível entre os meses de junho e agosto, nos dias mais quentes, no início da manhã e ao final da tarde (DONADIO *et al.*, 2011). Alguns apontam que é necessário que os dias sejam mais quentes, com umidade e velocidade dos ventos reduzidas (VIEIRA, 2015). Segundo Boski (2009) a formação desses cristais ocorre quando a evaporação na superfície é muito intensa e a camada superior da salmoura fica sobressaturada, assim uma fina camada de cristais vai se formando à superfície da salmoura.

No Brasil, a primeira empresa produtora de sal a notar a formação da flor de sal foi a Cimsal - Comércio e Indústria de Moagem e Refinação Santa Cecília Ltda, situada em Mossoró – RN e criada em 1974. Levou ao mercado consumidor, no ano de 2008, a primeira Flor de Sal brasileira acrescida de iodo. Nos anos de 2012 e 2013, outras empresas, como a Norsal e Salinor também passaram a compor o quadro de produtores brasileiros desses preciosos cristais (ORENSTEIN, 2012). Por possuir o clima seco, temperatura de 34°C e velocidade dos ventos de 22km/h durante praticamente todo o ano, os cristais se formam na superfície das salmouras em momentos inesperados, do dia ou da noite. Na Cimsal, quatro profissionais especializados precisam estar a postos para realizar a colheita dos flocos irregulares e úmidos que possam “brotar”. São utilizadas apenas pás de inox para realização da colheita e bastante delicadeza, de modo que esses cristais nunca toquem o fundo dos tanques. Além disso, o coordenador comercial da empresa afirma a pulverização de 0,04g de iodo para 1kg de flor de sal, em atendimento a exigência presente na lei 6.150 de 1974, que regulamenta a produção de sal no país. Embalagens contendo 150g custam em torno de 30 a 35 reais, e entre os principais consumidores estão São Paulo, Rio de Janeiro e Curitiba. Já a unidade de importados apresentam preços próximo de 60 reais (KISS, 2011).

Com relação a área necessária a produção desse tipo de sal, são suficientes lagoas menores que 1 hectare e por ser um produto artesanal, podem ser produzidas em pequenas salinas e operadas por pequenos grupos, até mesmo familiares, funcionando como uma fonte de renda para as populações que vivem em áreas hipersalinas do país (ROCHA *et al.*, 2012).

Quanto a sua morfologia, foram denominados de “*hopper Crystals*”, cuja tradução significa cristais de tremonha, também conhecida pela forma de pirâmide oca (FONTANA; PETTIT; CRISTOFORETTI, 2015). A Figura 5 a seguir mostra a microscopia eletrônica de varredura de um cristal de tremonha típico com 4,5 mm de tamanho.

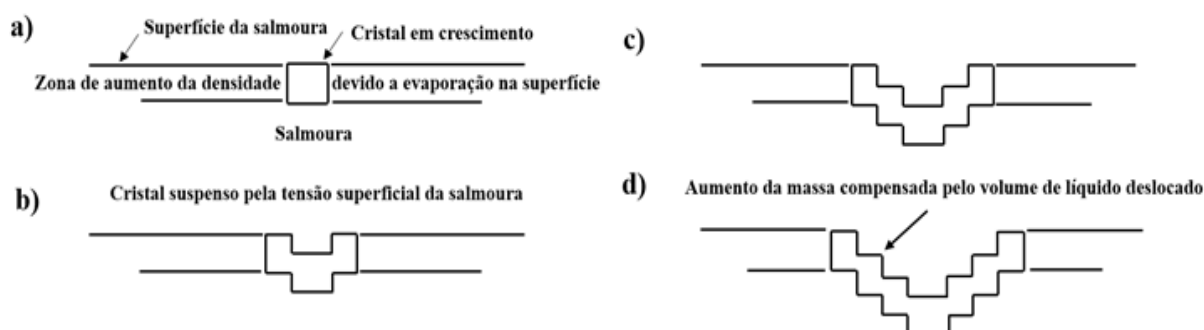
Figura 5. MEV de um cristal de flor de sal crescido em solução salina.



Fonte: Fontana, Schefer e Pettit (2011).

Esses cristais se formam quando a temperatura de evaporação se encontra abaixo da temperatura de ebulição, permitindo a formação de um fino filme de alta densidade na superfície da salmoura propício a nucleação e cristalização. Com a continuidade do crescimento, os cristais tendem a afundar em virtude do seu próprio peso, no entanto são sustentados pela tensão superficial. Considerando que apenas uma face do cubo está em contato com o filme de alta densidade, o crescimento ocorre ao longo de suas bordas resultando em uma pirâmide oca com ápice voltado para baixo. Qualquer perturbação na superfície pode provocar a inundação dos cristais e decantação, são extremamente delicados e suportam pouco manuseio (DELLWIG, 1969; FONTANA; SCHEFER; PETTIT, 2011). O esquema apresentado na Figura 6 mostra as etapas de crescimento desses cristais.

Figura 6. Etapas de crescimento de um cristal de tremonha.



Fonte: Adaptado de Dellwig (1969).

A primeira etapa, Figura 6 a consiste na formação da primeira camada, formato de um cubo, na zona de aumento da densidade, zona supersaturada em relação ao restante da salmoura.

As demais etapas, Figuras 6 b, c e d, incidem no crescimento das bordas em contato com o filme de alta densidade de forma mais rápida que as partes em contato com o restante da salmoura. Enquanto o próprio peso desloca o cristal para baixo alterando as partes em contato com o filme de alta densidade, não há crescimento na face superior em contato com o ar resultando no formato apresentado. Em algumas ocasiões, quando a área é pequena, vários cristais podem se formar e ficar presos uns aos outros resultando em uma crosta ou tapete, que pode afundar inteiramente como uma placa com o passar do tempo (DELLWIG, 1969).

A flor de sal foi estudada quanto a influência de parâmetros meteorológicos na sua formação em uma salina localizada nas marinhas da Ilha dos Puxadoiros, em Ria de Aveiro - Portugal, com o objetivo de encontrar meios de aumentar sua produção. Em suas conclusões, Santos (2015) afirma que a flor de sal não apresenta dependência evidente com relação a um único parâmetro, mas sim do conjunto das condições meteorológicas que reunidas favorecem ou não sua formação. O conjunto de condições mais favoráveis para a formação foram: temperatura da salmoura acima de 34°C; temperatura do ar acima de 29 °C; velocidade do vento inferior a 6 m.s⁻¹ e humidade relativa do ar abaixo de 70%. A umidade se mostrou um dos fatores menos conclusivos. Além disso, informações científicas relacionadas à cinética da formação, morfologia, microestrutura e composição química desse material são escassas.

2.5 Cristalização em soluções saturadas

A cristalização de um material sólido a partir de uma solução é provavelmente a operação unitária mais frequente em processos industriais e em laboratórios de pesquisa. As extrações fracionárias por meio da cristalização contribuíram pra muitos avanços da química orgânica por décadas. Apesar de sua aplicabilidade quase universal, o mecanismo do processo de cristalização é um dos fenômenos menos compreendidos na química (NANCOLLAS, 1979).

Um fator primordial para que as precipitações em soluções iônicas ocorram é a supersaturação ou sobressaturação. Essa propriedade pode ser alcança por diferentes métodos, como a mistura de soluções contendo íons de interesse ou alterando a temperatura da solução para que se atinja o limite de solubilidade necessário (MULLIN, 2001; NANCOLLAS, 1979; RICHARDSON; HARKER; BACKHURST, 2002).

De modo geral, a cristalização ou a transformação de fases líquido-sólido pode ser descrita por duas etapas: a de nucleação, cuja característica principal é a do aparecimento de pequenas regiões com arranjo ordenado de átomos (no caso de metais) ou moléculas (para outros materiais); e a de crescimento, onde estas regiões, após se estabilizarem como núcleos da nova fase formam uma estrutura cristalina que é continuamente incorporada com solutos da fase líquida, e assim

crecem formando cristais (MULLIN, 2001). O estudo da nucleação e crescimento de cristais em líquidos iônicos é fundamental para descrever os estágios da formação de um cristal a partir de uma solução eletrolítica e entender os processos que promovem alterações microestruturais, morfológicas e químicas (KOWACZ; PRIETO; PUTNIS, 2010).

2.5.1 Nucleação

Apesar de ser um fator primordial, somente a condição de supersaturação não é suficiente para que um sistema comece a cristalizar. Antes que os cristais se desenvolvam, deve existir na solução vários corpos sólidos, embriões, núcleos ou sementes, que atuam como centros de cristalização. A nucleação pode ocorrer espontaneamente ou pode ser induzida artificialmente. No entanto, nem sempre é possível decidir se os núcleos em um sistema surgiram por conta própria ou se ocorreu sob a influência de algum estímulo externo (MULLIN, 2001).

A nucleação em líquidos é avaliada como um dos fenômenos mais onipresentes da natureza, cuja importância se concentra em áreas que envolve desde mudanças climáticas até a produção de medicamentos (SOSSO *et al.*, 2016). É a primeira etapa do processo de cristalização, um fator determinante para a estrutura e distribuição dos tamanhos dos cristais (KOWACZ; PRIETO; PUTNIS, 2010).

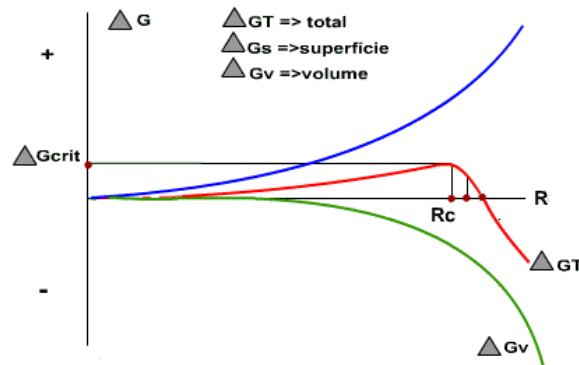
Inúmeros mecanismos podem influenciar a geração de núcleos em líquidos iônicos supersaturados tornando muito complexo o entendimento e formulação de uma teoria que enquadre diferentes sistemas (RICHARDSON; HARKER; BACKHURST, 2002).

2.5.1.1 Teoria clássica da nucleação (CTN)

A teoria clássica da nucleação (CTN) foi desenvolvida para descrever a condensação de vapores supersaturados em fase líquida, no entanto, a maioria dos conceitos podem ser aplicados a cristalização de líquidos super-resfriados e soluções supersaturadas (SOSSO *et al.*, 2016). De acordo com a CTN, a termodinâmica da nucleação de cristais tem por base que a energia livre, ΔG , para a formação de um núcleo cristalino esférico com raio, r , e deve considerar duas formas de energias: a redução da energia livre volumétrica, ΔG_V , associada à fase líquida e ao cristal; e o aumento da energia livre interfacial, ΔG_S , que é a energia associada a superfície interfacial que separa o cristal do meio amorfo que o rodeia. A soma dessas formas de energia, com base no aumento do raio do núcleo formado, é positiva até um raio crítico, r_c , e em seguida reduz. Esse ponto marca o início da estabilidade do núcleo cristalino formado na solução, de modo que para raios menores que o crítico a instabilidade faz com que o núcleo seja redissolvido na solução e para raios maiores, o núcleo estável passa a crescer dando origem a um cristal macroscópico

(CHAKRABORTY; PATEY, 2013; MULLIN, 2001; SOSSO et al., 2016). A Figura 7 mostra um diagrama da variação da energia livre em função do raio do núcleo.

Figura 7. Diagrama do comportamento das energias livres do sistema durante a nucleação.



Fonte: Centro de informação metal mecânica (CIMM).

A Equação 2 refere-se a energia livre, em três dimensões, de um sistema para a formação de um núcleo esférico cristalino de raio r (SOSSO et al., 2016).

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma - \frac{4\pi}{3} r^3 \Delta G_v \quad (2)$$

Em que, γ refere-se a tensão interfacial entre o líquido e a área do núcleo cristalino e ΔG_v é a variação da energia livre da transformação por unidade de volume. Essa função, esboçada na Figura 7, também exibe uma energia livre máxima correspondente ao núcleo de raio crítico. Esse valor máximo é determinado pela maximização da Equação 2, resultando na Equação 3. O tamanho crítico do núcleo representa o número de átomos que devem ser incluídos no *cluster* cristalino, isto é, no aglomerado ordenado (MULLIN, 2001).

$$r_c = \frac{2\gamma}{\Delta G_v} \quad (3)$$

Logo, a equação da energia livre máxima resulta na Equação 4.

$$\Delta G_{crit} = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v)^2} \quad (4)$$

Com base nessa teoria, a cinética da nucleação de cristais é tipicamente abordada assumindo que não existe correlação entre eventos sucessivos aumentando ou diminuindo o

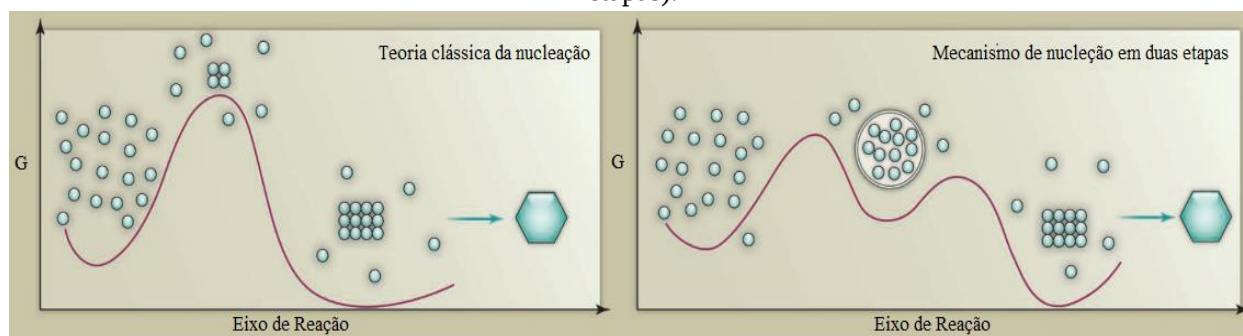
número de constituintes do núcleo cristalino, prevendo que a evolução temporal do tamanho do núcleo seja um processo no qual os átomos no líquido se ordenam um a um de maneira cristalina ou se dissolvem um a um na fase líquida (SOSSO *et al.*, 2016).

Estudos recentes têm demonstrado experimentalmente e através da modelagem molecular de materiais iônicos, como carbonato de cálcio, cloreto de sódio, proteínas e cristais moleculares orgânicos, que a nucleação em soluções não prossegue pela teoria clássica, mas segue rotas muito mais complexas (MYERSON; TROUT, 2013). Na cristalização a partir de fundidos as flutuações da densidade local não são particularmente relevantes, já que o fundido é denso o suficiente. Além disso, não é muito intuitivo pensar que a variação local de densidade em soluções supersaturadas na qual o aumento da concentração de moléculas ou íons presentes resultam no ordenamento cristalino exatamente na mesma escala de tempo. Por tanto, a formação de cristais a partir de moléculas em solução ocorre frequentemente de acordo com o mecanismo de nucleação em duas etapas, também conhecida como regra de estágios de Ostwald, e não condiz com a formulação original da CTN (MYERSON; TROUT, 2013; SOSSO *et al.*, 2016).

2.5.1.2 Mecanismo de nucleação em duas etapas

O mecanismo de nucleação em duas etapas descreve a existência de uma primeira barreira de energia livre que deve ser superada por meio de flutuações de densidade do soluto, de modo que um conjunto de moléculas conectadas de tamanho np seja formado na primeira etapa. Esse conjunto, aglomerado, não possui nenhum ordenamento cristalino e, dependendo do sistema em consideração, pode ser estável ou instável em relação a solução supersaturada. A segunda etapa consiste na superação de uma segunda barreira de energia livre para ordenar as moléculas dentro do aglomerado denso de forma cristalina (SOSSO *et al.*, 2016). Enquanto essa última barreira é vencida, teores consideráveis de água são removidos da estrutura enquanto o cristal cresce adquirindo estrutura ordenada e composição estequiométrica (COSTA; ANDRADE, 2015). Inúmeros trabalhos foram desenvolvidos para descrever a nucleação de cristais que se adequaram mais à regra de estágios de Ostwald do que à CTN, como a nucleação de CaCO_3 e NaCl (CHAKRABORTY; PATEY, 2013; WALLACE *et al.*, 2013). A Figura 8 mostra um esquema representativo da comparação entre as duas teorias da nucleação.

Figura 8. Teoria clássica da nucleação (CTN) x Regra de estágios de Ostwald (Mecanismo em duas etapas).

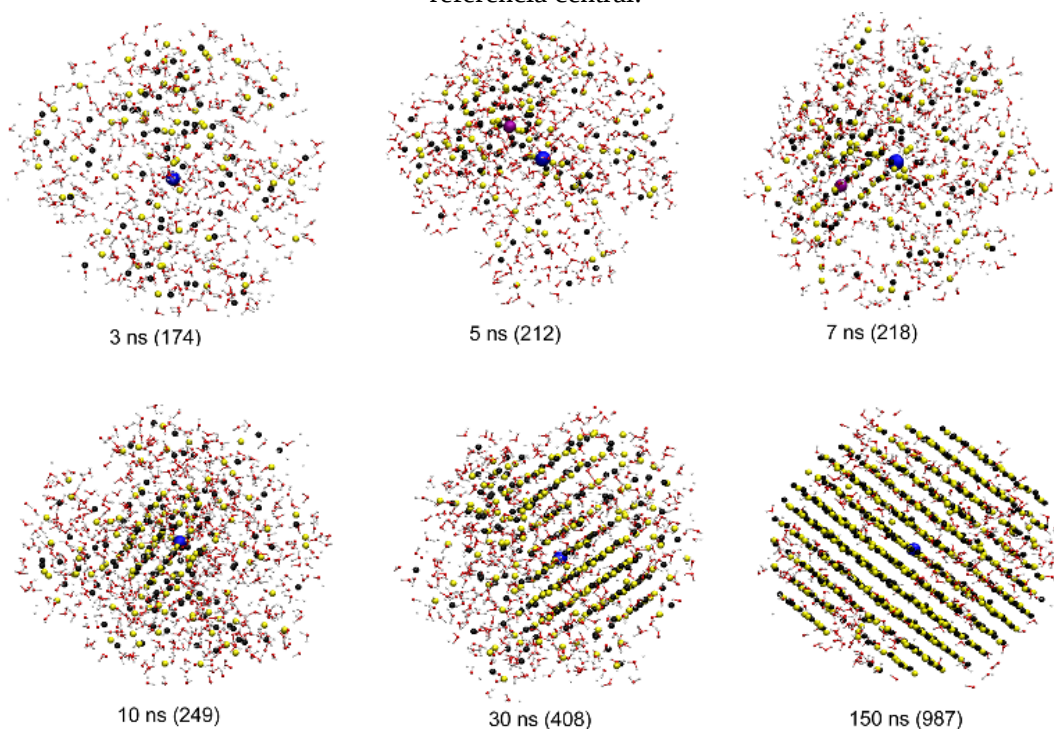


Fonte: Myerson e Trout (2013).

É possível perceber que na CTN apenas uma barreira de energia livre precisa ser vencida para a nucleação, enquanto na regra de estágios de Ostwald, duas barreiras precisam ser vencidas, uma leva a formação de uma região mais densa estável ou instável, sem ordenamento cristalino e a seguinte lava ao estado ordenado.

Chakraborty e Patey (2013) em seu trabalho, através de simulações de dinâmica molecular em larga escala, descreveram a nucleação e crescimento de um único cristal de uma solução ligeiramente supersaturada de NaCl durante 150 ns a uma temperatura de 300K e pressão de 1 atm. Os resultados mostraram a formação de uma região desordenada de alta concentração local dos íons antes da nucleação do cristal, de modo que o núcleo em estágio inicial não é um cristal nanométrico de NaCl anidro, mas um arranjo menos ordenado de íons que retém grande quantidade de água. Isso já era esperado, tendo em vista que a energia livre do núcleo inicial, composto por íons e moléculas de água, estivesse mais próxima da energia livre da solução do que de um cristal anidro de NaCl. Em seguida, a água presente é removida lentamente, à medida que o cristal evolui para o seu estado anidro estável. A Figura 9 mostra os snapshots das configurações observadas durante a simulação em intervalos de nano segundos de todos os íons presentes em um rádio de 2 nm a partir do íon de referência Na^+ apresentado no centro em cor azul.

Figura 9. Snapshots das configurações em diferentes tempos durante a simulação da nucleação de um cristal de NaCl. As moléculas de água apresentam hidrogênios em cinza e oxigênios em vermelho. O número de íons Na^+ (preto) Cl^- (amarelo) é dado entre parênteses dentro de 2 nm a partir do íon de referência central.



Fonte: Chakraborty e Patey (2013).

Nos primeiros 7ns é possível notar o aumento local da concentração de íons para a formação do primeiro núcleo, ainda com forma desordenada e com elevado teor de água, correspondente ao primeiro estágio da nucleação. Com o passar o tempo ocorre aumento local de íons e ordenamento cristalino com redução do teor de água, 150 ns, correspondente ao segundo estágio da nucleação.

Apesar das diferenças entre as teorias, em ambos os casos, a nucleação é mais frequente para regiões com maiores concentrações, nas quais, tanto o raio crítico para a CTN depende de um número mínimo de elementos, como na teoria de estágios de Ostwald há dependência da elevação da densidade local para a formação de um núcleo cristalino.

2.5.2 Crescimento do cristal

Assim que núcleos estáveis são formados em um sistema supersaturado, seu crescimento ocorre para tamanhos visíveis do cristal. Muitos são os mecanismos propostos que discutem o crescimento de cristais, no entanto, aqui serão abordadas aquelas que mais se adequam à cristalização em soluções iônicas supersaturadas; as teorias da difusão (MULLIN, 2001).

O processo de cristalização pode ser associado a construção de um prédio de tijolos. Os tijolos são transportados de outros lugares de diferentes maneiras para o local da construção. Lá, os tijolos são empilhados um a um e o prédio se torna cada vez maior (UWAHA, 2015).

De acordo com as teorias da difusão o processo de crescimento do cristal pode ser dividido em duas etapas; a etapa de difusão, na qual o soluto é transportado do fluido supersaturado através da camada limite da solução adjacente à superfície do cristal e uma etapa de integração, também chamada de etapa de reação ou deposição, na qual íons ou moléculas de soluto adsorvidos na superfície do cristal são depositados e integrados à estrutura cristalina (NANCOLLAS, 1979; RICHARDSON; HARKER; BACKHURST, 2002). Nos dois processos, considerando uma temperatura e pressão constantes, o potencial químico é consumido. Assim, a existência de um gradiente no potencial químico promove o transporte de material (UWAHA, 2015). Para descrever matematicamente esse processo Mullin (2001), Richardson, Harker e Backhurst, (2002) apresentam as Equação 5 e 6,

$$\frac{dm}{dt} = k_d A (c - c_i) \quad (5)$$

$$\frac{dm}{dt} = k_r A (c_i - c^*)^i \quad (6)$$

onde m refere-se a massa depositada em um tempo t , A é a área da superfície do cristal, c é a concentração do soluto na solução supersaturada, c^* é a concentração no equilíbrio da saturação, c_i é a concentração de soluto na interface entre a solução e o cristal, k_d é o coeficiente de transferência de massa e k_r é uma taxa constante para o processo de integração na superfície.

Na prática, por dificuldades nas medições das concentrações interfaciais, as Equações 5 e 6 não são facilmente aplicáveis. Desse modo, torna-se conveniente eliminar o termo c_i das equações considerando a existência de uma concentração de cristalização geral baseada na força motriz geral que pode ser descrita por $c - c^*$, e pode ser facilmente medida (MULLIN, 2001). Assim a equação geral para a cristalização é descrita conforme Equação 7.

$$\frac{dm}{dt} = K_G A (c - c^*)^g \quad (7)$$

Onde K_G é um coeficiente geral de crescimento de cristais e o expoente g é denominado de ordem geral do processo. Esse expoente não tem significado fundamental para o processo de

cristalização, nem está relacionado com o número de espécies elementares envolvidos. Se considerado como 1, c_i é eliminado da equação resultando na Equação 8.

$$\frac{dm}{dt} = \frac{A(c - c^*)}{1/k_d + 1/k_r} \quad (8)$$

De modo que a relação entre os coeficientes resulta na Equação 9.

$$K_G = \frac{k_d k_r}{k_d + k_r} \quad (9)$$

Assim, para os casos em que a reação é extremamente rápida, k_r é muito grande, $K_G \approx k_d$, e o processo de cristalização é controlado pela difusão das espécies. De forma similar, caso k_d seja muito grande, $K_G \approx k_r$ e o processo é controlado pela integração do soluto na rede cristalina.

O crescimento de um cristal é ainda muito mais complexo do que o simples processo em duas etapas. Podem ocorrer simultaneamente diversos processos de difusão, entre os quais devem estar o de íons hidratados na camada limite e na camada de adsorção, difusão superficial de íons hidratados e desidratados, desidratação total ou parcial de íons, integração de íons na rede e a saída de água através da camada de adsorção e da camada limite (MULLIN, 2001). Além disso, muitos fatores também podem interferir nos processos e consequentemente no crescimento do cristal, especialmente a concentração e a presença de corpos estranhos (AISLING; ÅKE, 2019; KOWACZ; PRIETO; PUTNIS, 2010).

Durante o crescimento em solução, as faces de um cristal crescem a taxas diferentes. Enquanto as faces com alto valor de supersaturação crescem mais rapidamente, as de baixo valor crescem lentamente. Alterações no ambiente de crescimento, como temperatura, pH da supersaturação, supersaturação, agitação e impurezas podem ter um efeito profundo no crescimento, e essas diferenças dão origem a mudanças de hábito no cristal (RICHARDSON; HARKER; BACKHURST, 2002).

Um cristal é limitado por suas faces, assim o conjunto das faces representam a sua morfologia. No entanto, só o conceito de morfologia não é suficiente para descrever totalmente a forma de um cristal, nesse caso é necessário aplicar o conceito de hábito do cristal (VEESLER; PUEL, 2015). A mudança no hábito é proveniente do ambiente de crescimento que induz no cristal um desenvolvimento em determinadas direções (MULLIN, 2001).

Na prática, os métodos mais utilizados para medições das taxas de crescimento dos cristais são; medição direta da taxa de crescimento linear de uma face do cristal e estimativas indiretas da

taxa de deposição de massa medidas em cristais individuais ou grupos em suspensão (DESARNAUD *et al.*, 2018; KOWACZ; PRIETO; PUTNIS, 2010; MOROZOV, 2019; PETROVA; DOLD; TSUKAMOTO, 2007).

2.6 Fatores que influenciam a cristalização em soluções eletrolíticas

Como mencionado anteriormente, diversos fatores podem interferir no processo de cristalização em soluções. Além da supersaturação como condição necessária à cristalização, fatores como agitação, choque mecânico, fricção, natureza e concentração de impurezas, presença de partículas sólidas, pressões extremas e diferenças de temperatura são fatores que alteram as condições do meio e induzem a nucleação (GEERTMAN, 2000; RICHARDSON; HARKER; BACKHURST, 2002; UWAHA, 2015; VEESLER; PUEL, 2015). Fatores externos, como campos eletromagnéticos, descargas elétricas, luz ultravioleta, raios X, raios γ , radiação sônica e ultrassônica também vem sendo estudados ao longo dos anos, porém sem muito êxito em aplicações significativas na prática de cristalização em larga escala (MULLIN, 2001). A seguir serão explorados alguns fatores que possuem valor significativo para esta pesquisa.

2.6.1 Supersaturação

A supersaturação é considerada como a força motriz para a nucleação e crescimento dos cristais. Seu controle permite controlar processos de cristalização importantíssimos em vários processos industriais (VEESLER; PUEL, 2015).

Uma solução saturada é aquela em que a solução está em equilíbrio termodinâmico com a fase sólida do seu soluto pra uma determinada temperatura, isto é, todos os solutos estão dissolvidos. Um pequeno aumento na quantidade de soluto altera a saturação de equilíbrio e a solução passa a ser supersaturada (RICHARDSON; HARKER; BACKHURST, 2002; VEESLER; PUEL, 2015). A supersaturação de uma solução em relação a um soluto é comumente expressa em termos da força motriz da concentração, Δ_c , razão de supersaturação, S , e algumas vezes da supersaturação relativa, σ (MULLIN, 2001). A expressões matemáticas para cada um desses termos estão apresentadas nas Equações 10, 11 e 12.

$$\Delta_c = c - c^* \quad (10)$$

$$S = \frac{c}{c^*} \quad (11)$$

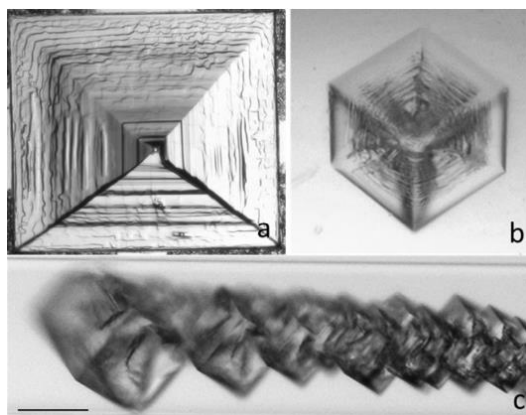
$$\sigma = \frac{\Delta c}{c^*} = S - 1 \quad (12)$$

Nas quais, c é a concentração da solução e c^* é a concentração da solução na saturação de equilíbrio.

Em soluções contendo sistemas mistos de sais, onde ocorrem associação de íons é muito difícil quantificar a supersaturação em relação a determinadas espécies. Assim, a verdadeira condição de referência da saturação de equilíbrio deve ser determinada a partir da identificação de todas as espécies únicas possíveis, pares de íons e equilíbrios entre fase sólida e líquida que podem ocorrer no sistema (MULLIN, 2001).

Muitos trabalhos que apresentam relações entre a supersaturação e o crescimento de cristais utilizam soluções aquosas de elevada pureza, garantindo o conhecimento de todas as espécies e consequentemente da referência de equilíbrio (DESARNAUD *et al.*, 2018; KOWACZ; PRIETO; PUTNIS, 2010; PETROVA; DOLD; TSUKAMOTO, 2007; SHAHIDZADEH-BONN *et al.*, 2008; TAKIYAMA; OTSUHATA; MATSUOKA, 1998). Desarnaud *et al.*, (2018) demonstram que existe uma relação entre a supersaturação e a cristalização de NaCl, de modo que a partir de determinada supersaturação, os cristais apresentam uma transição em sua morfologia. Em seus estudos, observaram a cristalização em gotas e em tubo microcapilar com volumes entre 10^{-2} e 10^{-3} μL de uma solução de NaCl de elevada pureza, concentração inicial de 4,9 mol/kg, sob condições controladas de evaporação, temperatura ambiente de 23,1°C e umidade relativa do ar de 50%. Seus principais resultados mostram que para supersaturações abaixo de 1,45 é possível observar claramente a formação de cristais cúbicos simples com faces cristalograficamente equivalentes, {100}. Já para supersaturações superiores, cristais de tremonha aparecem em uma forma estruturada de cadeia de cristais cúbicos, de modo que quanto maior a supersaturação no início da precipitação, maior o número de cristais cúbicos interconectados e o número de ramos da morfologia. A Figura 10 a seguir mostra as morfologias observadas durante a evaporação de pequenos volumes.

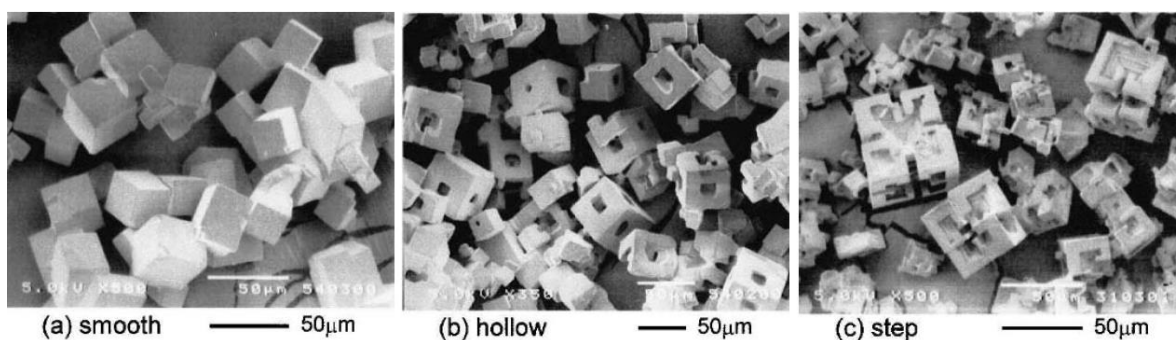
Figura 10. Morfologias dos cristais observados para supersaturação acima de 1,45. a) Formato piramidal oco durante a secagem em gota, b) cubo oco em soluções com a presença de cristais e c) cadeia de cristais cúbicos interconectados em tubo microcapilar.



Fonte: Desarnaud *et al.*, (2018).

Takiyama (1998) também observou que para altas taxas de supersaturação cristais de halita apresentam mudanças na aparência da superfície do cristal, variando de liso para oco, ou em degraus. Na Figura 11 são mostradas as três aparências observadas.

Figura 11. Aparência típica de cristais de NaCl observados em soluções com alta taxa de supersaturação. a) cristais cúbicos lisos, b) cristais ocos e c) cristais em degrau.



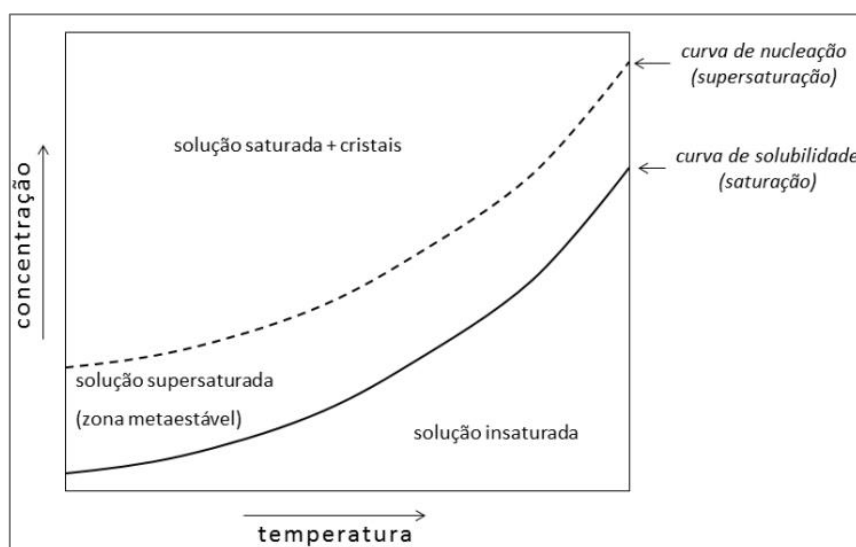
Fonte: Takiyama (1998).

Além da influência já observada na morfologia dos cristais, Prieto (2014) afirma que uma elevada supersaturação aumenta drasticamente a taxa de nucleação, de modo que se torna catastrófica. Assim, há sempre uma disputa entre taxas de nucleação e crescimento de cristais quando o limite de solubilidade é ultrapassado e a supersaturação é atingida (COSTA; ANDRADE, 2015).

2.6.2 Solubilidade

Para que uma solução se torne supersaturada, é necessário ultrapassar a saturação de equilíbrio, isto é, o limite de solubilidade (COSTA; ANDRADE, 2015). O diagrama de fases apresentado na Figura 12 mostra esquematicamente os vários estados das soluções em relação a sua saturação.

Figura 12. Diagrama de fases esquemático da saturação de soluções como função da temperatura.



Fonte: Costa e Andrade (2014).

Ao dissolver sais em água ocorre a dissociação em ânions e cátions que ficam envoltos por camadas de água, cujos dipolos se tornam eletricamente orientados. A adição de mais sais aumenta a concentração de sólidos totais dissolvidos na água, e consequentemente a concentração dos íons. Na região denominada de solução insaturada, o sistema apresenta uma única fase, a líquida. O máximo que o solvente, nesse caso a água, consegue dissolver é chamado de limite de solubilidade, ao ultrapassar esse limite existe uma zona metaestável, também monofásica, em que a solução se torna supersaturada. Nesse momento inúmeros fatores podem desencadear a formação de núcleos estáveis, como a presença de impurezas, solubilidade do sal, taxa de resfriamento, entre outros, que alteram a largura dessa zona. Após ultrapassar a curva de nucleação, o sistema se torna bifásico com a presença da fase líquida (solução saturada) e a fase sólida (cristais). O diagrama também mostra que existe uma relação entre a temperatura e a solubilidade de um sal para uma determinada concentração.

O efeito da temperatura na solubilidade de diferentes tipos de sais é importante em vários aspectos, entre os quais destaca-se sobretudo a investigação da sequência de cristalização durante

a evaporação da água do mar, não apenas para melhorar a produção de sal marinho e evitar incrustações no processo de dessalinização, mas também para explicar os processos naturais de formação de depósitos de sal (BALAREW, 1993). A Tabela 3 a seguir mostra o limite de solubilidade de diferentes minerais em água em diferentes condições de temperatura.

Tabela 3. Influência da temperatura na solubilidade de diferentes tipos de minerais em água.

Mineral	Solubilidade de minerais (base seca) g/100g H ₂ O em diferentes T(°C)							
	0	10	20	30	40	60	80	100
BaCl ₂	31.6	33.2	35.7	38.2	40.7	46.4	52.4	58.3
NH ₄ Cl	29.7	33.4	37.2	41.4	45.8	55.2	65.6	77.3
MgSO ₄	22.3	27.8	33.5	39.6	44.8	55.3	56.0	50.0
MgCl ₂	52.8	53.5	54.5	56	57.5	61	66	73
NiSO ₄	26	32	37	43	47	55	63	---
KCl	27.6	31.0	34.0	37.0	40.0	45.5	51.1	56.7
KNO ₃	13.3	20.9	31.6	45.8	63.9	110	169	247
K ₂ SO ₄	7.4	9.3	11.1	13.1	14.9	18.3	21.4	24.2
NaClO ₃	80	89	101	113	126	155	189	233
NaCl	35.6	35.7	35.8	36.1	36.4	37.1	38.1	39.8
NaNO ₃	72	78	85	92	98	---	133	163
Na ₂ SO ₄	4.8	9.0	19.4	40.8	48.8	45.3	43.7	42.5
Na ₂ S ₂ O ₃	52	61	70	84	103	207	250	266
Na ₃ PO ₄	1.5	4	11	20	31	55	81	108

Fonte: Adaptado de Seader, Henley e Roper (2011).

Apesar de possuírem limites de solubilidade específicos a presença de mais de um soluto altera essa solubilidade, interferindo no processo de cristalização. A água do mar trata-se de um sistema complexo com múltiplos componentes dissolvidos, e até mesmo os diagramas de fase dinâmicos para um sistema aquoso Na-K-Mg-Cl-SO₄ não representam bem a cristalização de salmouras naturais. Nesse caso, na cristalização de sistemas complexos, os fatores cinéticos ultrapassam as considerações termodinâmicas (MULLIN, 2001).

2.6.3 Impurezas

A beleza dos formatos dos flocos de neve está diretamente relacionada com a cinética de crescimento do gelo, enquanto que o equilíbrio termodinâmico gera sempre a mesma estrutura cristalina, hexagonal (DESARNAUD *et al.*, 2018). Na natureza os cristais raramente crescem em estado de equilíbrio; ao contrário disso, muitos minerais e sais se apresentam como aglomerados de regiões cristalinas interconectadas, apesar de possuírem a mesma estrutura elementar (MULLIN, 2001). Durante o crescimento dos cristais, a presença de impurezas faz com que ocorram alterações no padrão de crescimento, alterando o hábito do cristal, bem como a quantidade

e distribuição de tamanho dos mesmos (ALAMDARI *et al.*, 2008; DESARNAUD; SHAHIDZADEH-BONN, 2011). De acordo com Sedivy (2009), as salmouras naturais, provenientes da evaporação da água do mar, apresentam compostos orgânicos que afetam negativamente o hábito cristalino.

Alamdari *et al.* (2008), desenvolvendo um modelo mecanicista para a precipitação de hidróxido de magnésio através da água do mar, perceberam que as impurezas presentes na água do mar aumentavam o coeficiente da taxa de nucleação, reduziam o crescimento, e intensificava a aglomeração.

Kowacz, Prieto e Putnis (2010) estudando a cristalização de sulfato de bário em soluções aquosas com diferentes eletrólitos dissolvidos, KCl, NaCl, LiCl, NaBr e NaF perceberam alterações do tamanho médio dos cristais de BaSO₄ conforme variavam as concentrações dos demais eletrólitos.

Inoue e Hirasawa (2013) em uma pesquisa aprofundada sobre a relação entre a morfologia de cristais de CaSO₄.2H₂O e a intensidade dos picos apresentados em difratogramas dos cristais obtidos em soluções com diferentes aditivos mostrou que os aditivos alteraram o hábito cristalino modificando a intensidade dos picos ao longo do plano (021). Em suas observações, à medida que a intensidade relativa entre os picos aumentava, a razão de aspecto e a longitude média reduzia de modo que os grandes cristais em formato de agulha ou placa se transformavam em microcristais granulares.

Além das alterações de hábito cristalino, a forma de agregação e intercrescimento entre cristais é muito comum para a maioria dos minerais cristalinos que ocorrem naturalmente, assim como para os que são produzidos industrialmente. A presença de agregados é frequentemente indicativa de impureza, pois os aglomerados de cristais acabam restando licor mãe impuro alterando sua composição química (MULLIN, 2001).

2.6.4 Temperatura

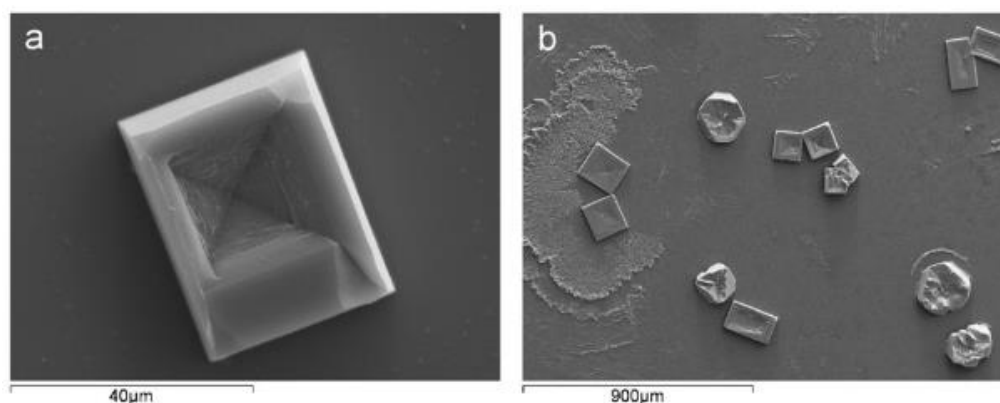
A temperatura é um fator importante na cristalização em soluções líquidas saturadas, pois a cristalização pode ser desencadeada por uma queda brusca na temperatura, isto é, um resfriamento rápido, ou pela existência de um gradiente térmico que altera as condições de transporte de massa dentro do líquido provocando um gradiente de concentração (MULLIN, 2001; NANCOLLAS, 1979).

Normalmente a relação entre um gradiente térmico e o fluxo de massa de íons resultante é determinada através do coeficiente de Soret. Este coeficiente quantifica a tendência de separação de uma mistura quando submetida a um gradiente térmico. Wang, Wiegand e Bresme (2013)

verificando essas relações em soluções contendo NaCl e KCl, perceberam que para uma condição fora do equilíbrio ambas as soluções apresentam uma tendência de acúmulo de íons no lado mais frio em temperaturas entre 10 e 45°C e independem da concentração, já para temperaturas inferiores a 9,8°C o comportamento é invertido e passa a existir dependência da composição e concentração.

Além desse efeito, estudos também mostram a influência de diferentes taxas de resfriamento na morfologia de cristais formados a partir de soluções de NaCl puras saturadas, inicialmente a 95°C e resfriadas até - 5°C. Em suas observações, Aquilano *et al.* (2009) notaram a formação de cristais cúbicos e octaédricos em um sistema fechado controlando a taxa de resfriamento. Ao deixar esses cristais crescerem, após o resfriamento, pela evaporação natural da solução, os cristais formados apresentaram duas formas aproximadas de cristais *hopper*. A Figura 13 apresenta as morfologias observadas.

Figura 13. Morfologias aproximadas de *hopper* a) cúbica e b) octaédrica observadas após evaporação completa e cristalização iniciada por diferentes taxas de resfriamento.



Fonte: Aquilano *et al.* (2009).

2.6.5 Campos eletromagnéticos

O efeito de campos eletromagnéticos no aprimoramento da cristalização é um fato bastante conhecido e aplicado, especialmente na área de cristalização de proteínas. De um modo geral, os campos elétricos e magnéticos podem reduzir o tempo de nucleação, controlar o local da nucleação, aumentar o rendimento dos cristais gerados, controlar o tamanho dos cristais, orientação e polimorfismo (ALEXANDER; RADACSI, 2019; HAMMADI; VEESLER, 2009).

A cristalização de sais inorgânicos a partir de soluções aquosas submetidas a campos elétricos e magnéticos também passou a ser explorada nos últimos anos. No entanto só existem

relatos experimentais do efeito na cristalização de sais que possuem íons metálicos diamagnéticos, com bons resultados principalmente na formação de carbonato de cálcio, CaCO_3 (GONCHARUK; BAGRII; BASHTAN, 2012; MADSEN, 1995; QI *et al.*, 2016).

Goncharuk, Bagrii e Bashtan, (2012) estudando a influência sequencial de campos elétricos e magnéticos na formação e velocidade de precipitação de sais de CaCO_3 perceberam que os precipitados obtidos apresentaram três fases de CaCO_3 , calcita, aragonita e vaterita basicamente na mesma proporção. Além disso, a velocidade de precipitação foi praticamente 5 vezes maior quando submetidos a tratamentos com campos eletromagnéticos.

Qi *et al.* (2016) investigando o papel do campo elétrico na determinação da estrutura, morfologia e características cristalográficas das nanoestruturas de CaCO_3 cristalizadas a partir de soluções aquosas verificaram que uma estrutura de calcita com morfologia cúbica é obtida geralmente em precipitações sem a atuação de campos e, sob fortes campos elétricos, surge uma estrutura de vaterita com morfologia alargada que podem se juntar em camadas espontaneamente resultando em um formato de flor.

Para soluções aquosas saturadas de NaCl, Ren e Wang (2015) afirmam com base em simulações de dinâmica molecular que a presença de um campo elétrico moderado acelera um processo irreversível de nucleação em direção à cristalização. Isso acontece porque corre o aumento da autodifusão aleatória, mudança na posição de partículas de mesmo tipo em função de mudanças na composição, e do movimento de deriva, movimento de cargas em relação a um campo elétrico, fazendo com que os íons passem através das camadas de solvatação e se associem mais facilmente.

2.7 Plasma atmosférico

O termo plasma foi utilizado pela primeira vez para se referir a um gás ionizado contendo íons e elétrons praticamente na mesma proporção, de modo que a carga espacial resultante é praticamente neutra (DARROW, 1948). Mais tarde o termo passou a designar o quarto estado da matéria, com maior energia e entropia que o estado gasoso, além de íons em sua composição, também é constituído por uma mistura complexa de elétrons, radicais, fótons, átomos e moléculas neutras e excitadas (SHAO; ZERDA, 2001).

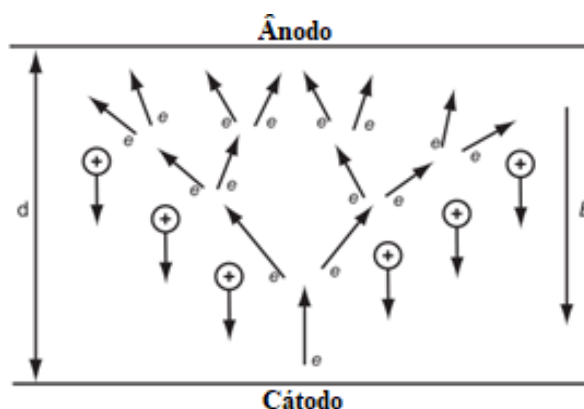
A propriedade de quase neutralidade do plasma faz com que sua resposta a qualquer desbalanceamento de cargas seja a produção de fortes campos elétricos no sentido de reestabelecer o equilíbrio, de modo que a densidade de íons positivos seja igual a densidade de íons negativos. Ao ionizar um gás, isto é, torná-lo plasma, pelo menos uma parcela das espécies neutras originais perde elétrons e se transforma em íons. Isso torna a ionização um parâmetro importante na geração

do plasma. O parâmetro *grau de ionização* representa a quantidade de espécies neutras originais, átomos e moléculas, que perdem elétrons e se transformam em íons positivos. Esse parâmetro classifica o plasma em fracamente ionizado, quando é muito menor que a unidade, e completamente ionizado caso seja muito próximo dela (ALVES JUNIOR, 2001; FRIDMAN, 2008).

Existem dois tipos de plasma, o térmico e o não térmico. Um gás fracamente ionizado é denominado de plasma não térmico ou frio. No plasma térmico há equilíbrio térmico entre as espécies. Já no plasma frio os elétrons possuem temperatura muito superior à das demais partículas, assim enquanto os elétrons possuem temperatura da ordem de 1eV (~10.000 K) o gás fica com temperatura próxima a do ambiente (FRIDMAN, 2008). Existem diversas formas de produzir plasma frio. Os métodos de produção tipificam o plasma quanto a características peculiares que o destinam para aplicações específicas (HOFFMANN; BERGANZA; ZHANG, 2013).

Descargas elétricas de alta tensão são utilizadas para gerar plasma frio. Na física uma descarga elétrica é definida como a passagem de corrente elétrica (I) através de um meio, normalmente não condutor, que é impulsionada por uma diferença de potencial (V). No caso de uma descarga de alta tensão a diferença de potencial aplicada em um meio possui magnitude suficiente para romper o potencial dielétrico formando um feixe de elétrons luminoso. A produção de descargas elétricas em geral é realizada a partir da aplicação de uma alta tensão entre dois eletrodos metálicos, um eletrodo ativo ou de alta tensão (cátodo) e um eletrodo terra (ânodo). Proporcionalmente a tensão aplicada é gerado um campo elétrico (E) que é inversamente proporcional a distância entre os eletrodos. Quando esse campo gerado supera a rigidez dielétrica do meio ocorre ejeção e aceleração de elétrons que ao chocar com partículas neutras provocam a ionização das mesmas e geração de mais elétrons formando uma avalanche no sentido do ânodo (D'AGOSTINO et al., 2007; FRIDMAN, 2008). A Figura 14 representa um esquema das partículas em movimento durante a quebra da rigidez dielétrica gerada pela aplicação de uma diferença de potencial entre dois eletrodos.

Figura 14. Ruptura da rigidez dielétrica no espaço entre os eletrodos.



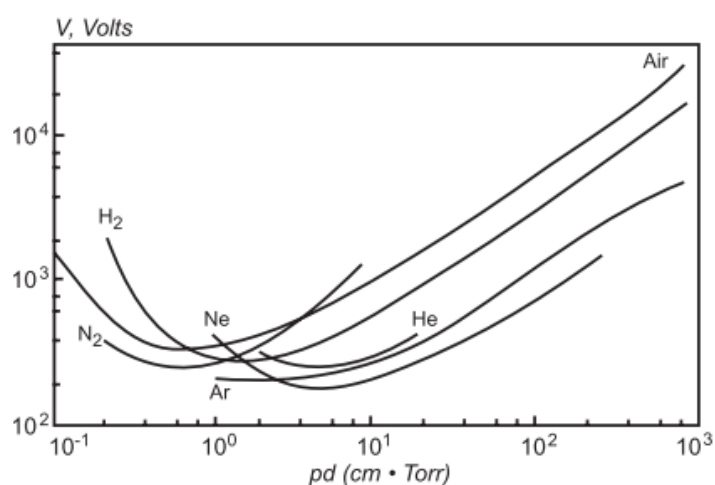
Fonte: Fridman (2008).

À medida que a diferença de potencial entre os eletrodos é aumentada o campo elétrico também aumenta impulsionando os elétrons livres que, agora dotados de energia cinética, colidem com partículas neutras e transferem sua energia provocando a liberação de mais elétrons que também serão impulsionados pelo campo elétrico. Quando a taxa de formação de íons e elétrons permanece constante a corrente é considerada como saturada e qualquer aumento adicional na tensão provoca aumento brusco da corrente gerando uma avalanche de elétrons e a tensão passa a corresponder a tensão de ruptura. A descarga dentro dessa região é chamada de descarga “Townsend”. Esse aumento contínuo da corrente permite que os elétrons adquiram velocidades suficientes para excitar as espécies próximas ao cátodo que o bombardeiam produzindo elétrons secundários, fazendo com que a região adjacente fique iluminada por fótons advindos das relaxações. Nesse momento a descarga se torna auto sustentada e a tensão necessária é menor do que aquela para acionar o plasma. Nessa região, denominada de descarga “normal”, a tensão atinge um valor mínimo e permanece constante enquanto a corrente aumenta. A partir de então a corrente elétrica e a tensão se tornam diretamente proporcionais para uma pressão constante constituindo a região denominada de descarga “abnormal”. Acima dessa região é tem-se a formação de arcos que são mais utilizados em plasmas térmicos. As configurações de descarga normal e abnormal são as mais aplicadas em processos de plasma atmosférico (ALVES JUNIOR, 2001).

A superação da rigidez dielétrica não varia somente em função da diferença de potencial aplicada, mas também da distância entre os eletrodos, meio físico, pressão etc. Além disso, esses parâmetros também podem produzir diferentes descargas, como a descarga luminosa, corona, deslizante etc (LIU *et al.*, 2018). Quando o espaço entre os eletrodos é preenchido por um gás a pressão atmosférica, o plasma gerado é chamado de plasma atmosférico e pode ser produzido na presença de diferentes atmosferas gasosas como ar, He, Ar, N₂, H₂ e O₂. Além disso, esse tipo de

plasma possui elevado valor para inúmeras aplicações industriais e trabalhos de pesquisa (HOFFMANN; BERGANZA; ZHANG, 2013). A dependência da tensão de ruptura com a pressão e distância entre eletrodos para descargas em diferentes gases é representada através das curvas de Paschen. Essas curvas apresentam um mínimo de tensão correspondente a condições de quebra mais fácil da rigidez dielétrica (FRIDMAN, 2008). A Figura 15 apresenta o comportamento das curvas para diferentes tipos de gases.

Figura 15. Curvas de Paschen da ruptura de diferentes gases atômicos e moleculares.



Fonte: Fridman (2008).

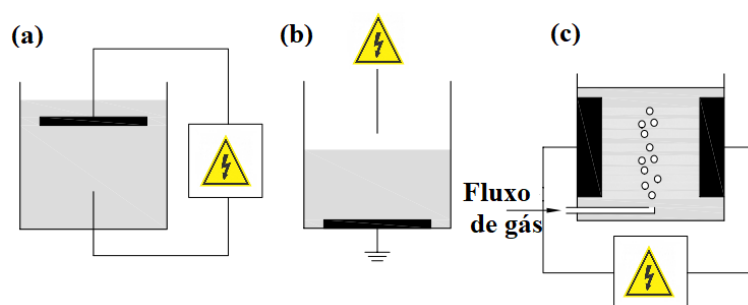
Nota-se que para a quebra de rigidez dielétrica do ar é necessária uma maior diferença de potencial em relação aos demais gases, no entanto pode ser obtida em pressões e espaço entre eletrodos menores. A utilização de ar como atmosfera de geração do plasma se intensificou bastante nos últimos anos e por apresentar vantagens como baixo custo e fonte inesgotável, em relação aos demais tipos, é usado em um grande número de aplicações (LIU *et al.*, 2018). Atualmente, descargas de plasma em ar atmosférico são bastante utilizadas nas áreas biomédicas, modificação de propriedades de superfícies de materiais, tratamento de efluentes, inativação de bactérias e na síntese de nanomateriais (D'AGOSTINO *et al.*, 2007; LOCKE *et al.*, 2006; MAGUREANU; BRADU; PARVULESCU, 2018; SHIRAI; UCHIDA; TOCHIKUBO, 2014).

2.7.1 Plasma atmosférico em líquidos

Pesquisas recentes voltadas para reatores de aplicação de descargas de plasma em fase líquida estão sendo bastante exploradas e desenvolvidas para muitas aplicações ambientais, especialmente para o tratamento de água potável e efluentes. Existe uma grande variedade de fatores físicos e químicos que tornam o processo difícil de explicar. Esses processos envolvem o

material e a geometria do eletrodo, presença de fases gasosa e líquida, condutividade e composição da solução (LOCKE et al., 2006). Os plasmas aplicados em líquidos são gerados principalmente no estado gasoso e líquido de modo que o estado líquido, na maioria dos casos, atua como um dos eletrodos se deformando e evaporando, tornando o processo muito mais complexo em comparação a eletrodos de metal inertes para plasmas não térmicos em fase gasosa. Descargas no interior e em contato com líquidos podem ser subdivididas em descarga direta em líquido, descarga na superfície de líquidos, nesse caso o gás se encontra na atmosfera acima da superfície e o líquido atua como eletrodo, e descargas em bolhas no interior do líquido (BRUGGEMAN; LEYS, 2009). A Figura 16 apresenta essas três configurações de plasma atmosférico em contato com líquido.

Figura 16. Principais configurações de plasma atmosférico em líquidos, a) plasma no interior do líquido, b) plasma na superfície do líquido e c) plasma em bolhas no interior do líquido.



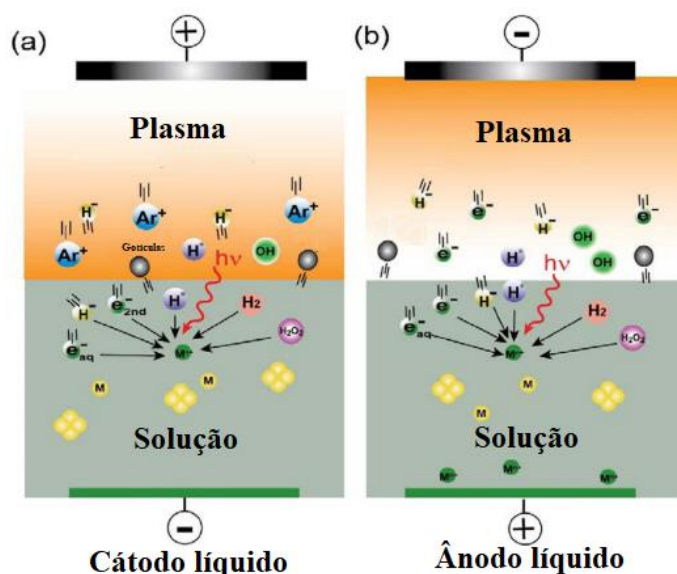
Fonte: Adaptado de Bruggeman e Leys (2009).

A primeira configuração, Figura 16 a, refere-se a descargas diretamente no interior do líquido, podem ser do tipo descarga corona, caso não térmico, ou arco submerso, no caso térmico, utilizado na soldagem subaquática. Para esse tipo de descarga, caso não térmico, a excitação quase sempre é gerada por corrente contínua pulsada. No caso da Figura 16 b, a configuração geralmente consiste em um pino de metal suspenso sobre o eletrodo líquido. A descarga pode ser gerada por corrente contínua, corrente contínua pulsada e corrente alternada. Em princípio é considerada como uma descarga atmosférica comum, porém as propriedades desse tipo de descarga podem ser diferentes, pois a corrente de descarga é transportada por íons que possuem uma mobilidade muito menor que os elétrons de um metal, além disso, o coeficiente de emissão de elétrons secundários da água é significativamente menor do que a maioria dos metais. Na Figura 16 c, o caso é normalmente tratado isoladamente, pois as descargas, por excitação contínua pulsada, são provocadas em cavidades, bolhas que são completamente cercadas por líquido atuando como eletrodo (BRUGGEMAN; LEYS, 2009).

2.7.2 Interações plasma-líquido

Nas últimas décadas, um novo ramo da pesquisa de plasma, a síntese de nanomateriais (NM) por meio de interações plasma-líquido (PLIs), vem se desenvolvendo rapidamente, principalmente devido às várias fontes de plasma recentemente desenvolvidas, operando a baixas pressões atmosféricas (CHEN; LI; LI, 2015). Um sistema com a configuração de plasma atuando na superfície de um líquido apresenta importantes aplicações no campo de síntese de nanomateriais. Nessa configuração o comportamento da corrente é semelhante aos processos que envolvem dois eletrodos metálicos, nos quais há queda de potencial próximo ao cátodo. Nas aplicações em que o líquido atua como cátodo, ocorre redução de potencial nessa região e no caso contrário, líquido atuando como ânodo, não há queda de potencial (CHEN; KANEKO; HATAKEYAMA, 2012; CHEN; LI; LI, 2015). A Figura 17 apresenta o mecanismo dos processos físicos e químicos para sistemas plasma-líquido em atmosfera de argônio e solução contendo sal metálico como fase líquida. Esse mecanismo pode ser generalizado para outros tipos de gases.

Figura 17. Mecanismo de geração do plasma com gás argônio em pressões variando de kPa à pressão atmosférica utilizando o a) líquido como cátodo e b) ânodo.



Fonte: Chen, Li e Li (2015).

A formação do plasma ocorre logo acima da solução e uma placa de metal está imersa na solução para conduzir o circuito. Íons metálicos M^{n+} estão solvatados na solução e são precursores das nanopartículas finais geradas, nesse caso a geração se dá por reações de redução. Na Figura 17 a, a queda tensão no cátodo líquido aciona os íons positivos do gás para se moverem em direção a superfície da solução e ao atingirem retêm energia na ordem de dezenas a centenas de eV que

depende da pressão e tensão aplicada na descarga. Os íons energéticos promovem a geração de elétrons secundários (e^-_{2nd}) e decomposição de alguns constituintes do líquido. Os elétrons secundários formados atuam sustentando o plasma e também se dissolvem na solução formando elétrons solvatados (e^-_{aq}) que possuem elevada capacidade de redução. Espectros de emissão óptica, obtidos pela técnica OES (espectroscopia de emissão óptica), de regiões próximos a superfície de soluções aquosas mostram a presença de H atômico e radicais OH gerados pela quebra das moléculas de água e que por combinações podem gerar H_2 e H_2O_2 . Componentes da solução também podem ser ejetados, na forma de gotículas, da interface para região de plasma por efeito “sputtering” e/ou evaporação que ao encontrarem a avalanche de elétrons podem reduzir mais facilmente (CHEN; KANEKO; HATAKEYAMA, 2012).

Quando o líquido atua como ânodo, Figura 17 b, não há queda de tensão na superfície, dessa forma os elétrons do plasma atingem a superfície do líquido e dissolvem. A irradiação de íons energéticos da superfície para o cátodo é menor e por isso reduz a ejeção de gotículas da superfície tornando a eficiência na redução de espécies do líquido menor em relação a configuração de cátodo líquido. As espécies H, H^- , H_2 , OH, H_2O_2 , também podem ser formadas por decomposição de vapor de água e reações em cascata (CHEN; KANEKO; HATAKEYAMA, 2012).

Além dessas interações, pesquisas recentes mostraram um parâmetro importante em aplicações de descargas no ar em pressão atmosférica geradas por pulsos de corrente contínua atuando na superfície de líquidos; a razão entre o raio do eletrodo (r) e a distância entre eletrodos (d). A mudança do estado gasoso para o estado de plasma é antecedida de uma deformação na superfície do líquido que tem relação prática com a razão r/d (BRUGGEMAN *et al.*, 2008). Quando r/d é maior ou igual a unidade a deformação ocasionada ao aplicar a diferença de potencial é denominada de cone de Taylor e traduz o efeito decorrente da aplicação de forças elétricas em processos de *eletrofiação/electrospinning* utilizados na produção de nanofibras a partir de soluções poliméricas. Quando a força eletrostática supera a força da gravidade e tensão superficial, ocorre instabilidade na superfície do líquido e formação desse cone, que normalmente não é estático, surge como um disparo de gatilho ou exibem a pulverização líquida (JAWOREK; KRUPA, 1997; STANCAMPIANO *et al.*, 2019). A formação de descargas luminosas ocorre logo após a deformação e apresentam transições de descargas com o decorrer do tempo e mudanças na polarização dos eletrodos. A Figura 18 exibe a formação do cone de Taylor no momento anterior a uma descarga e em dois momentos subsequentes em que o eletrodo metálico acima da superfície atua como cátodo e ânodo.

Figura 18. Deformação na superfície de solução aquosa submetida a uma descarga de plasma atmosférico a) momento anterior ao brilho, b) após 15 μ s com eletrodo metálico catódico e c) anódico.



Fonte: Bruggeman *et al.* (2008).

Para r/d muito menor que a unidade, uma descarga corona estável é formada próxima ao pino metálico antes da ruptura do espaço de gás. Em seguida uma chuva de íons é produzida e provoca uma depressão na superfície do líquido e transições na descarga corona que varia com a polarização. No caso de r/d intermediário nenhuma descarga corona estável é formada, apenas descargas de brilho entre o eletrodo metálico e a superfície não deformada da solução, que apresentam transições semelhantes ao caso de r/d muito menor que a unidade (BRUGGEMAN; LEYS, 2009; KAWAMOTO; UMEZU, 2005).

Estudos recentes mostram que a utilização de sistemas de plasma atmosférico sobre a superfície de soluções contendo sais dissolvidos promovem a nucleação de cristais na superfície pela atuação do campo elétrico gerado (BARAUNA *et al.*, 2017; KURAKE *et al.*, 2016; REVALOR *et al.*, 2010). Segundo Revalor *et al.*, (2010) a aplicação de campos elétricos externos em soluções supersaturadas promovem dois efeitos principais na estrutura das soluções; orientação molecular e flutuações de densidade tendendo formar núcleos próximos a um dos eletrodos. Para kurake *et al.*, (2016) a aplicação de plasma de pressão atmosférica em líquido promove a síntese de partículas pela precipitação e coalescência das mesmas que é possível observar claramente a olho nu, logo após a aplicação do plasma. Barauna *et al.*, (2017), aplicando descargas de plasma de pressão atmosférica em ar na superfície de uma solução de água do mar concentrada perceberam a indução de formação de cristais cuja composição química e tamanho foram diferentes em relação a cristais obtidos por uma técnica de resfriamento, propondo assim, que essas diferenças resultam da movimentação de íons e moléculas sob efeito do campo elétrico que produzem partículas compostas por íons de maior mobilidade em solução. Além disso, a partir de análises por OES, após determinado tempo de aplicação, surgem espécies de sódio e cloro na forma excitada com fortes intensidades indicando que as partículas sólidas formadas sob a ação do plasma eram compostas principalmente por cloro e sódio.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia adotada para esta pesquisa foi dividida em três experimentos. O primeiro foi desenvolvido para simular e avaliar a formação de cristais na superfície de solução da água do mar concentrada, flor de sal, em diferentes condições de umidades e densidade quando submetida um gradiente térmico durante sua evaporação. O segundo experimento consistiu na aplicação de descargas de plasma atmosférico gota a gota da mesma solução para estudar sua influência na cristalização de sais minerais. No terceiro experimento, a influência do plasma na cristalização foi verificada *in situ* a partir da aplicação de descargas de plasma atmosférico na superfície de gotas estáticas da solução. As etapas seguintes, após a obtenção de material proveniente dos experimentos, consistiram em caracterizações químicas, morfológicas e microestruturais.

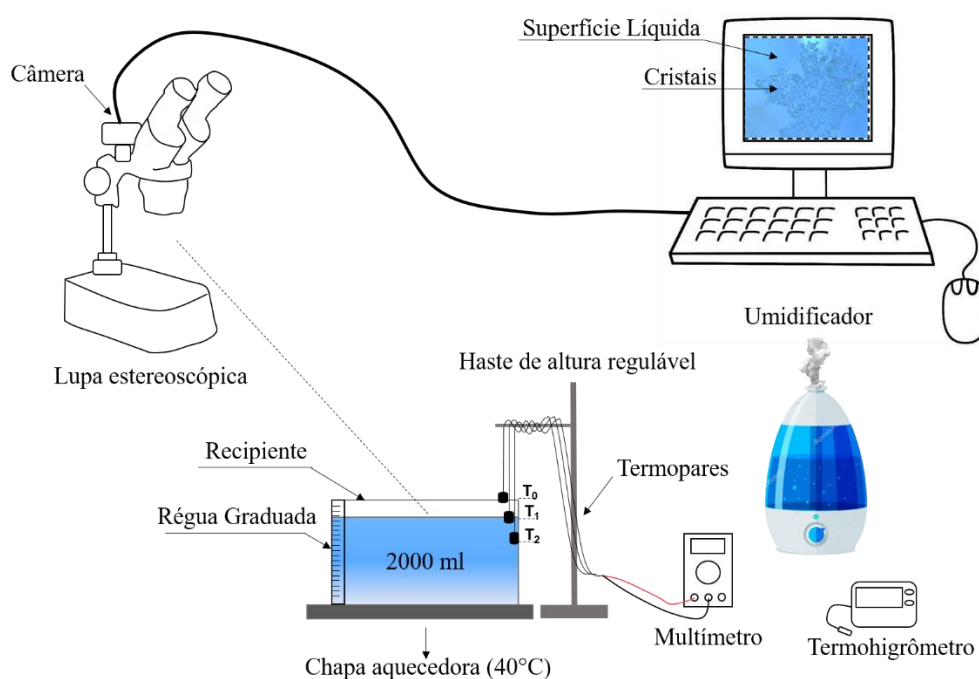
3.1 Experimento 1

Com base na hipótese de que a principal causa da formação da flor de sal é a existência de um gradiente térmico associado às condições climáticas do ambiente, amostras de salmoura natural, densidade de 1,215g/cm³ (26 °Bé) de início da precipitação do NaCl, coletadas em uma das salinas, pertencente ao grupo F. Souto Ind, localizada no município Grossos-RN, foram submetidas a um gradiente térmico fixo e duas umidades relativas diferentes (UR%), 50 e 70%. A temperatura ambiente foi mantida a 25°C, enquanto a temperatura de uma chapa aquecedora, Hotplate DB-IVAC, sobre a qual foi posto um recipiente contendo a amostra foi mantida a 40°C. O gradiente térmico gerado entre o ambiente externo e a solução foi determinado através de medições da temperatura em três pontos importantes, 10 mm acima da superfície da solução (T_0), na superfície (T_1) e 10 mm abaixo (T_2). Essas medições foram realizadas por meio de três termopares Omega tipo K, modelo TJ36-CASS-116U-6, posicionados com o auxílio de um suporte de altura ajustável, e conectados a um multímetro digital Minippa, modelo ET-2082C. A umidade foi controlada por meio de um umidificador ultrassônico Reli On, modelo HQ-UH811E, e verificada por meio de um termohigrômetro digital Kasvi, modelo K29-5070H em posição fixa.

O recipiente, de polipropileno, com dimensões iguais a 285 mm de comprimento, 176 mm de largura e 97 mm de profundidade, foi preenchido com 2000 mL da solução, cuja superfície foi observada com auxílio de lupa estereográfica e câmeras CCD, para avaliar o mecanismo de formação de cristais. Junto ao recipiente foi fixada uma régua graduada para medir variações do volume durante o tempo de observação. Imagens da superfície da solução também foram obtidas durante a primeira formação dos cristais por meio da lupa estereoscópica Nikon, modelo MSZ 18,

acoplada a uma câmera Nikon, modelo DS-F12. A Figura 19 mostra um esquema representativo do sistema utilizado.

Figura 19. Esquema da montagem do experimento 1.

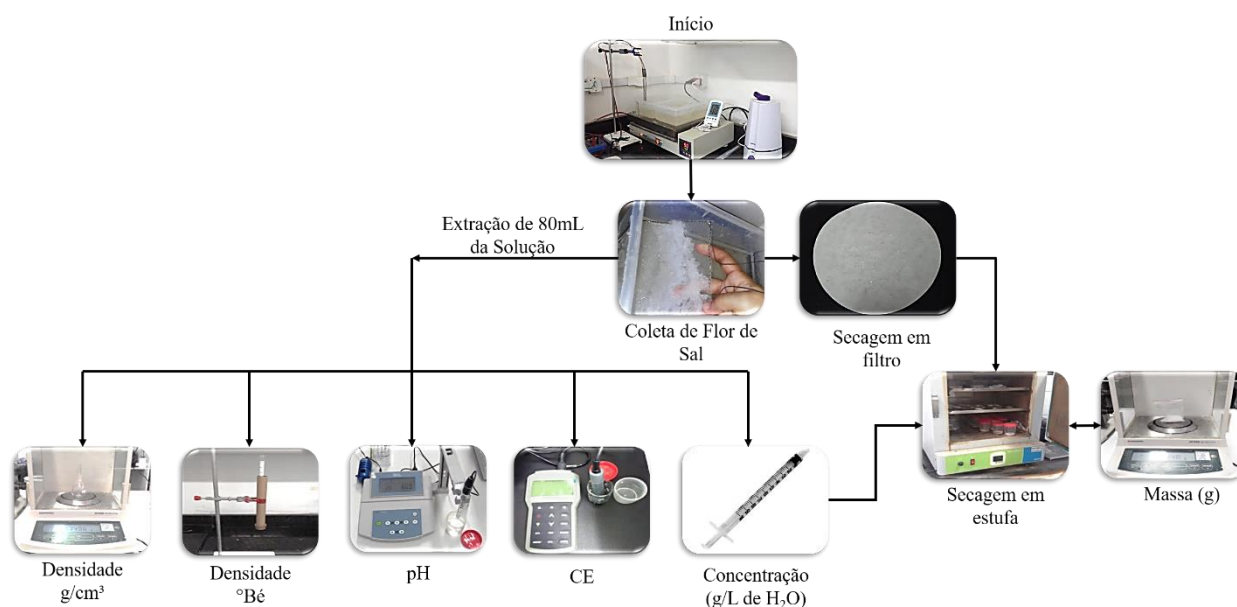


Os cristais formados na superfície, bem como os sedimentados ao final do experimento, foram coletados por meio de uma peneira de material polimérico 8 mesh, secos em papel filtro qualitativo, com porosidade média de 14 μm , por 3 horas e armazenados em sacos plásticos. Em seguida esses sólidos foram levados para uma estufa a 50°C até que não houvesse mais variações na massa. A massa foi determinada por meio de uma balança analítica Shimadzu AY220, resolução de 0,0001g. O intervalo entre as coletas, bem como o tempo total de evaporação, foi estabelecido com base em testes previamente executados. Assim, o tempo máximo entre a formação dos cristais e precipitação dos mesmos foi fixado como o intervalo entre as coletas, 4 horas para a primeira e 3 horas para as demais. Já o tempo total de evaporação, 61 horas, foi determinado com base na variação da densidade, de 26 a 28 °Bé, faixa de maior precipitação de NaCl.

A variação da densidade, pH, condutividade e a concentração total de sais na solução, durante a evaporação, também foi acompanhada após cada coleta por meio de extrações de 80 mL da solução. As medições de densidade foram realizadas através de picnômetro de 25 mL e densímetro de Baumé com escala de 0 a 50 °Bé. Medidas de pH foram determinadas por meio de eletrodo de vidro Kasvi, modelo K38-1465, acoplado a um pHmetro de bancada Bel, modelo PHS3BW, e as de condutividade elétrica (CE) através de um medidor portátil impermeável de

CE/Resistividade/TDS/NaCl Hanna, modelo HI98192. A concentração total da solução foi determinada com base na massa de sólidos totais presentes em um volume de 10 mL, retirado com auxílio de uma seringa de 10 mL, após a secagem completa em estufa a 60°C. Esses procedimentos, pós formação de cristais, estão representados no fluxograma da Figura 20.

Figura 20. Fluxograma esquemático dos procedimentos realizados após a formação de cristais na superfície da solução



Esse experimento foi repetido três vezes para cada condição de umidade.

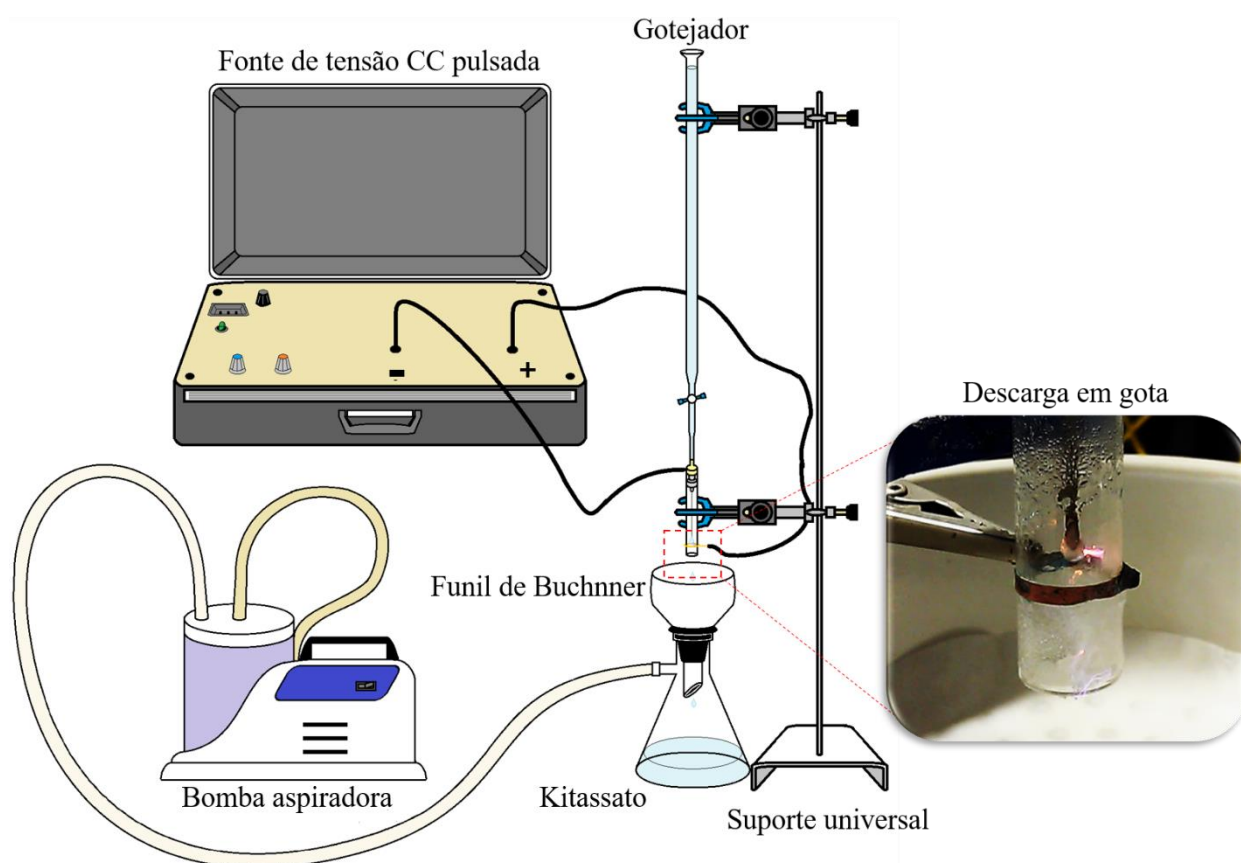
3.2 Experimento 2

Soluções de água do mar concentrada com densidades correspondentes a 26 e 28 °Bé, objeto de estudo do experimento anterior, foram submetidas a descargas de plasma a pressão atmosférica em ar, temperatura ambiente de 25°C e umidade relativa média do ar de 50%, condições normais do ambiente de laboratório.

O aparato experimental consistiu em um gotejador de fluxo contínuo ajustado em 1 gota/s com volume da gota de aproximadamente 50µL. A descarga de plasma foi gerada entre a superfície da gota e um anel de cobre por meio de uma fonte de tensão CC pulsada, com tensão média de 11,5kV e frequência de 450Hz ajustados com auxílio de um osciloscópio digital Keysight, modelo DSO-X 2022-A. Para o gotejamento da solução foi utilizada uma agulha de aço inoxidável de 1,70 mm de diâmetro fixa no interior de um tubo de vidro, 10 mm de diâmetro, com a extremidade superior conectada a uma bureta de 100 mL preenchida com a solução. A agulha em contato com

a gota foi conectada ao polo negativo da fonte e um anel de cobre posicionado em volta do tubo de vidro, no lado externo, foi conectado ao polo positivo. Em um primeiro momento, as gotas tratadas foram filtradas à vácuo por meio de um sistema de filtração com funil de Buchner, 90mm de diâmetro, kitassato de 500 mL, papel filtro qualitativo e uma bomba aspiradora de líquidos Nevoni, modelo 5005. A Figura 21 apresenta o aparato experimental utilizado.

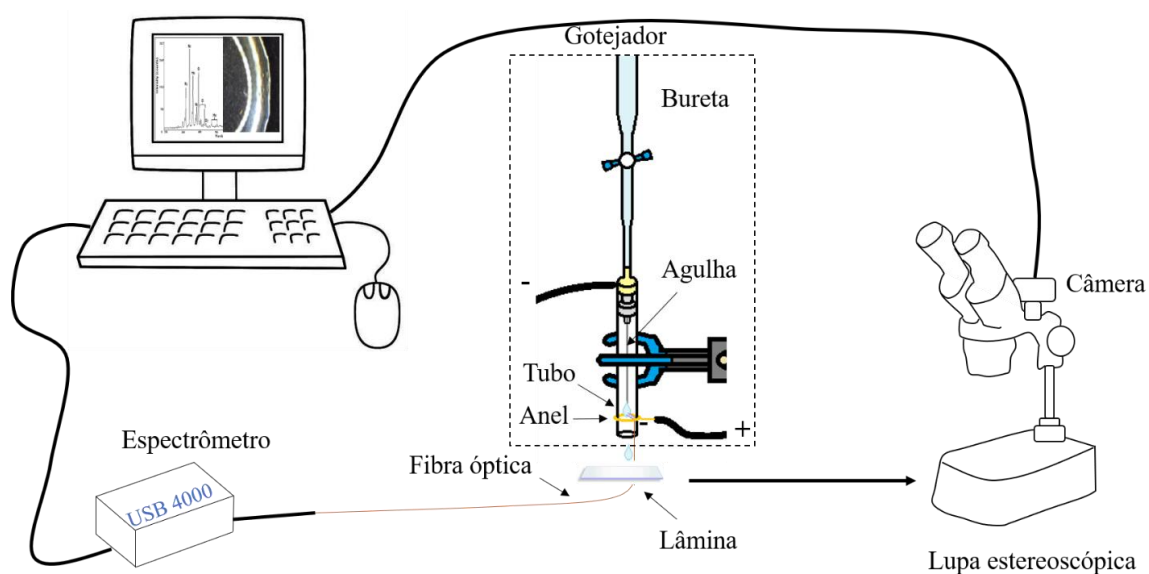
Figura 21. Aparato experimental utilizado para a descarga de plasma gota a gota da solução.



Após o gotejamento de 100 mL das diferentes soluções, os papéis filtro foram levados a estufa aquecida a 40°C para secagem durante 6 horas. Depois de secos, o material presente nos filtros foi removido com auxílio de uma espátula de aço inoxidável e pesado. A solução sem tratamento também foi filtrada nas mesmas condições de temperatura e umidade da solução tratada para garantir que a presença de sólidos em suspensão e possíveis precipitações durante o gotejamento também fossem computadas. As partículas obtidas após a filtragem, foram avaliadas quanto a sua morfologia, massa, composição química e microestrutura.

Em um segundo momento, essas gotas foram coletadas por meio de uma lâmina de vidro posicionada a aproximadamente 4 cm abaixo da ponta da agulha e levadas à lupa estereoscópica para verificar a presença de cristais e o crescimento dos mesmo durante um período de 50 min de evaporação. Espectros de emissão óptica foram obtidos durante a aplicação das descargas. A fibra óptica foi posicionada no interior do tubo apontando para a região da descarga entre os eletrodos. Na Figura 22 está representado o esquema das medições realizadas no segundo momento.

Figura 22. Esquema da montagem no segundo momento do experimento 2.



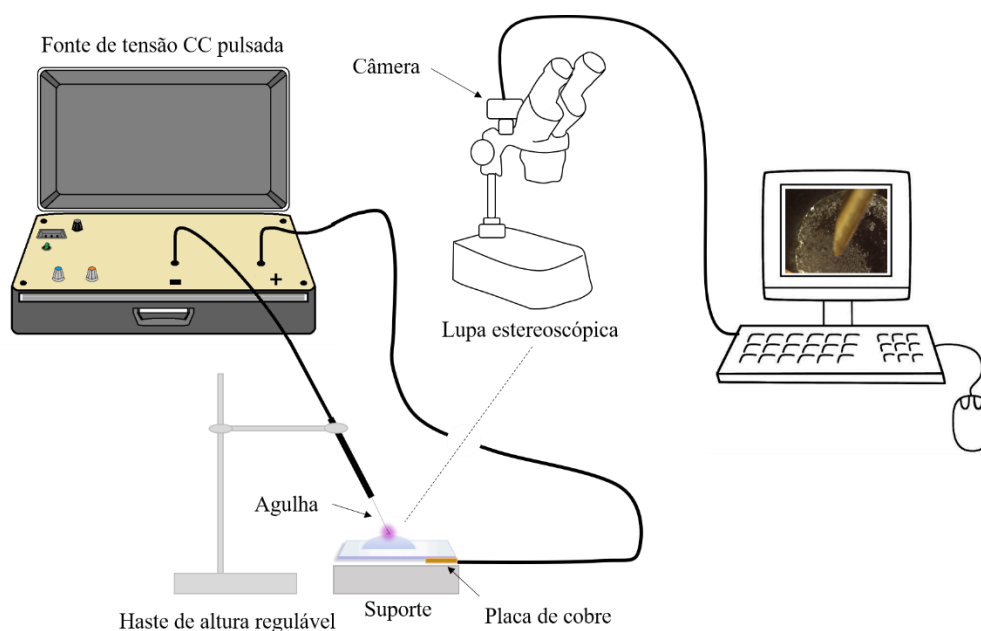
Os processos apresentados foram realizados em triplicata para as soluções de diferentes densidades, tanto com a atuação do plasma, como também sem a atuação do mesmo, a fim de observar diferenças na massa, morfologia e composição química das partículas obtidas.

3.3 Experimento 3

No caso desse experimento, cinco gotas da solução salina com densidade de 26 °Bé, por ser a densidade de início da precipitação do NaCl, com volume aproximado de 50 μ L, foram depositadas em lâminas de vidro para microscópio, tamanho 75 x 25 mm, e submetidas a descargas de plasma atmosférico em ar com a mesma configuração de tensão e frequência do Experimento 2. A temperatura e a umidade relativa do ar também foram mantidas a 25 °C e 50%, respectivamente. Uma agulha de aço inoxidável com diâmetro de 1,70 mm e comprimento igual a 100 mm, foi posicionada a aproximadamente 1 mm da superfície da gota e conectada ao polo negativo da fonte. Uma pequena placa de cobre com 1mm de espessura, 40 mm de comprimento

e 10 mm de largura foi colocada abaixo da lâmina e conectada ao polo positivo da fonte. A lâmina e a placa de cobre foram fixadas em um suporte de material polimérico não condutor. Durante a aplicação foram filmadas as dinâmicas de cristalização promovidas pelo plasma na superfície das gotas. A Figura 23 apresenta o sistema utilizado para realização desse experimento.

Figura 23. Montagem do sistema correspondente ao Experimento 3.



3.4 Análises químicas

Para a realização das análises química, amostras de 0,02g dos materiais sólidos obtidos foram dissolvidos em 50 mL de água deionizada. A análise da solução salina concentrada foi realizada a partir dos sólidos totais obtidos na determinação da concentração seguindo essa mesma proporção.

As concentrações de íons sódio e potássio foram determinadas por espectroscopia atômica em um espectrômetro de emissão atômica por chama Digimed, modelo DM-62, usando soluções analíticas com concentrações de 2, 4, 6, 8, 10 e 20 ppm.

Íons Mg^{2+} e Ca^{2+} foram analisados por espectrometria de absorção atômica em um espectrômetro Varian, modelo AA240FS, utilizando soluções analíticas de calibração com concentrações de 10, 20 e 30 ppm para cálcio e 2, 4 e 6 ppm para magnésio.

Os íons Cl^- foram determinados por titulação utilizando o método de Mohr. Como titulante foi utilizado o nitrato de prata, concentração 0,01M, e três gotas de indicador cromato de potássio 5% para verificar a mudança de coloração do meio. O pH do meio a ser titulado foi verificado para garantir a eficiência da reação de precipitação.

As concentrações de íons SO_4^{2-} foram determinadas por diferença, na qual o somatório da concentração dos demais íons determinados foi subtraído da concentração da solução preparada com os sólidos obtidos, isto é, de 400 mg/L.

3.5 Análises morfológicas

A morfologia dos cristais foi analisada por meio de imagens obtidas a partir da lupa estereoscópica Nikon MSZ 18 acoplada à câmera Nikon DS-F12 conectada a um sistema digital de aquisição de imagens, operado através do software *NIS elements Br*, e por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio eletrônico Tescan Vega 3, equipado com um filamento de tungstênio operando a 20kV. Os tamanhos dos cristais foram determinados por medições utilizando um software de análise de imagem, *Image J*.

3.6 Análises Microestruturais

As microestruturas das amostras foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), utilizando um difratômetro da SHIMADZU, modelo XRD-6000, operando a 40 kV e 30 mA, equipado com um tubo de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5409 \text{ \AA}$), ângulos de varredura de 20-80 °, com uma etapa angular de 0,02 ° e intensidades registradas por 0,6 s em cada etapa. A identificação das fases cristalinas foi realizada por meio do software *X'pert Highscore Plus v.3.0.5*, da *PANalytical*, com base no banco de dados do ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) e COD (Crystallography Open Database).

3.7 Análise das espécies presentes no Plasma atmosférico

As espécies presentes no plasma foram determinadas por espectroscopia de emissão óptica (OES) realizada por meio de um cabo de fibra óptica de sílica, 0,6 mm de diâmetro conectada a um espectrômetro de emissão óptica Ocean Optics USB 4000 UV-VIS, resolução óptica de 0,1 a 10 nm, com um detector Toshiba TCD1304AP com reposta óptica de 200 a 1000 nm. Os espectros de emissão obtidos foram caracterizados por meio do banco de dados de transição atômica do Instituto nacional de padrões e tecnologia (NIST), Estados Unidos, disponível na página eletrônica

(https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html) e no livro escrito por Pearse e Gaydon (1950).

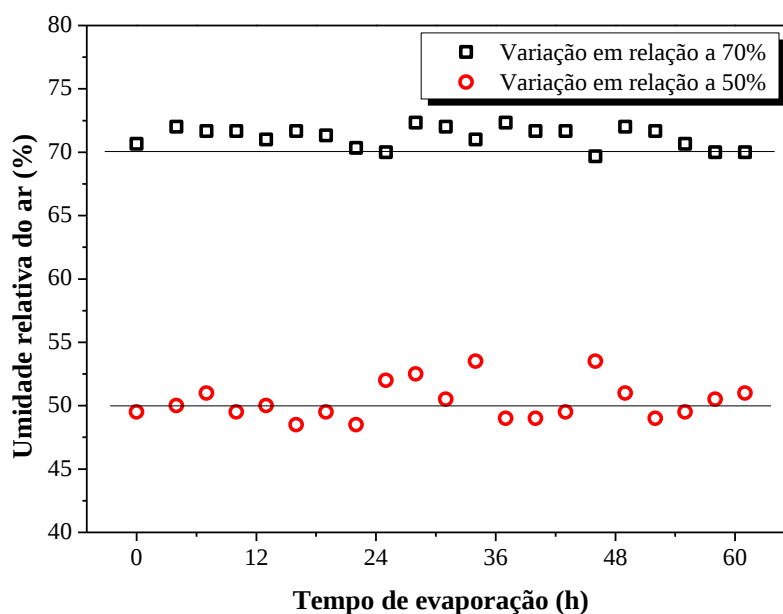
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Experimento 1

4.1.1 Mecanismo da cristalização na superfície da solução hipersalina

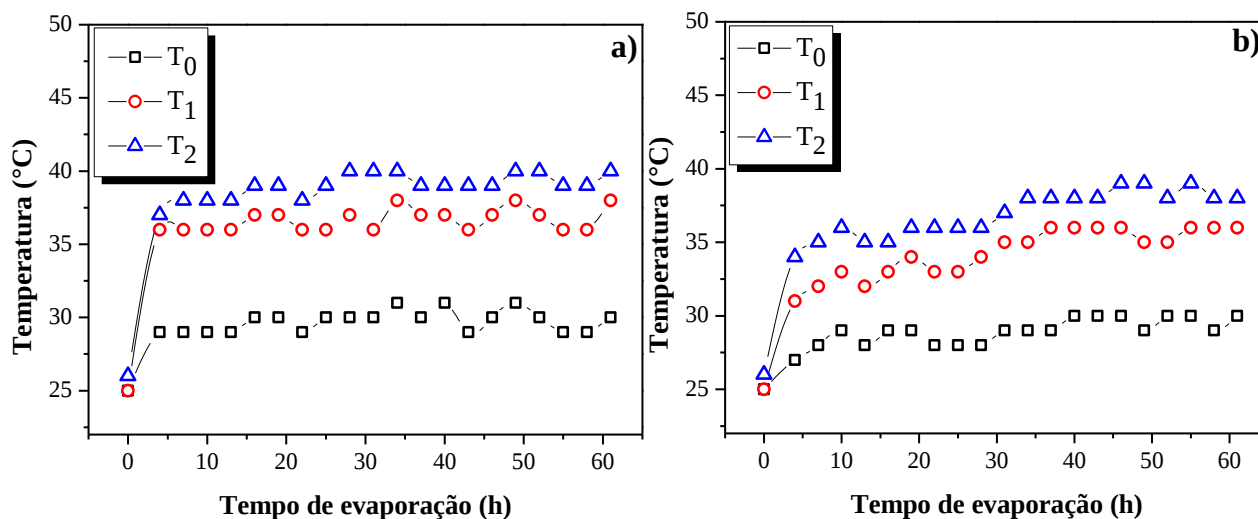
Pequenas variações da umidade relativa do ar e das temperaturas foram observadas durante o experimento. Foi possível obter um bom controle dos parâmetros de umidade devido à baixa variação. Além disso, houve diferença significativa entre as duas condições conforme apresentado na Figura 24.

Figura 24. Variação da umidade em relação às condições desejadas no decorrer da evaporação.



A média total das umidades ao longo de 61 horas em cada condição foi tomada como a umidade relativa média do ar no ambiente. Assim, a condição de maior umidade correspondeu a 71,20 % com desvio padrão amostral de 0,82 % e a menor correspondeu a 50,33 % com desvio de 1,46 %. Portanto, considerou-se que as umidades relativas média do ar nos experimentos foram 50% e 70%. A Figura 25 apresenta as variações das temperaturas nos três pontos distintos, 10 mm acima da superfície (T_0), na superfície (T_1) e 10 mm abaixo da superfície (T_2) para essas duas condições de umidades.

Figura 25. Variação da temperatura nos pontos T_0 , T_1 e T_2 para uma umidade relativa média do ar de a) 50% e b) 70%.



É possível notar o aumento da temperatura nos três pontos partindo do momento do contato do recipiente com a chapa aquecida até a primeira coleta, 4 horas após o início do aquecimento. No gráfico da Figura 25 a, após 4 horas, as temperaturas oscilam basicamente em torno de um equilíbrio, indicado uma estabilização do gradiente térmico gerado. Já no gráfico da Figura 25 b existe ainda um pequeno acréscimo, apontando a influência da umidade relativa do ar nos processos de transferência térmica entre os pontos estudados. O aumento da umidade relativa do ar dificulta a evaporação em virtude da saturação do ar ambiente e também reduz levemente a temperatura (COSTA, 2003; MASIERO; SOUZA, 2013). Considerando esse efeito da umidade, as médias das temperaturas após 4 horas de aquecimento foram adotadas como o gradiente térmico gerado em cada condição de umidade, conforme apresentado na Tabela 4 abaixo.

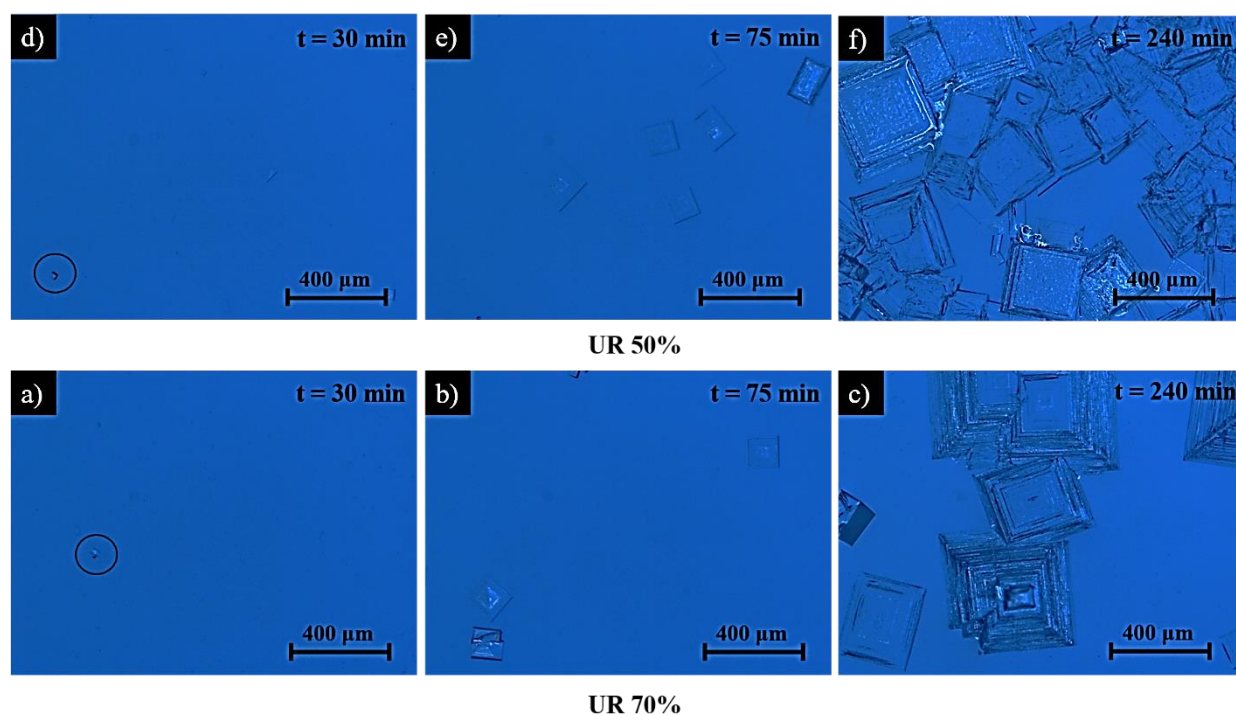
Tabela 4. Tabela contendo valores das umidades relativas média do ar e das temperaturas acima da superfície, na superfície e abaixo da superfície da solução.

UR (%)	Temperatura $\pm$ desvio padrão amostral ($^{\circ}\text{C}$)		
	T_0	T_1	T_2
50	$29,75 \pm 0,6$	$36,65 \pm 0,65$	$38,30 \pm 1,48$
70	$28,95 \pm 0,67$	$34,35 \pm 1,42$	$36,95 \pm 1,35$

A diferença entre as temperaturas geradas para as duas condições de umidade, foram mínimas, já as diferenças entre as temperaturas da superfície do líquido, 10 mm acima e 10 mm abaixo apresentam uma diferença significativa, e possibilitaram a cristalização da flor de sal nas duas condições de umidade.

As filmagens da superfície durante o período de formação dos primeiros cristais foram analisadas por meio do software de análise de imagem, *Image J*, a partir do qual foi possível determinar o tamanho dos primeiros cristais observados através da lupa estereoscópica, bem como seu tamanho final. A Figura 26 mostra diferentes momentos durante o surgimento e crescimento dos cristais na superfície da solução para as duas condições de umidade.

Figura 26. Imagens da superfície do líquido sob as diferentes condições de umidade, obtidas por meio de lupa estereoscópica, ampliação 30x, após a) e d) 30, b) e e) 75 e c) e f) 240 min de evaporação.



A primeira cristalização na superfície, para as duas condições, possuiu comportamento semelhante. Os primeiros cristais foram percebidos após 30 min de evaporação, como apresentado nas Figuras 26 a e d. Eles possuíam tamanhos médios de $34 \pm 5,95 \mu\text{m}$ e $32 \pm 6,08 \mu\text{m}$ para 50 e 70% de umidade, respectivamente. Esses cristais surgiram em diferentes pontos da superfície do líquido e cresceram até 4 horas após o início do aquecimento e então submergiram. As Figuras 26, c e f, mostram imagens dos cristais em seu tamanho máximo, $548 \pm 27,81 \mu\text{m}$ para a condição de 50% de umidade e $552 \pm 29,79 \mu\text{m}$ para 70%. É possível notar, para ambas condições, que a forma dos cristais é semelhante aos cristais piramidais de flor de sal descritos por Fontana, Pettit e

Cristoforetti (2015), cuja nucleação e crescimento dependem da supersaturação em uma fina camada da superfície e a sua sustentação é determinada pelo peso dos cristais e pela tensão superficial gerada na interface ar-salmoura.

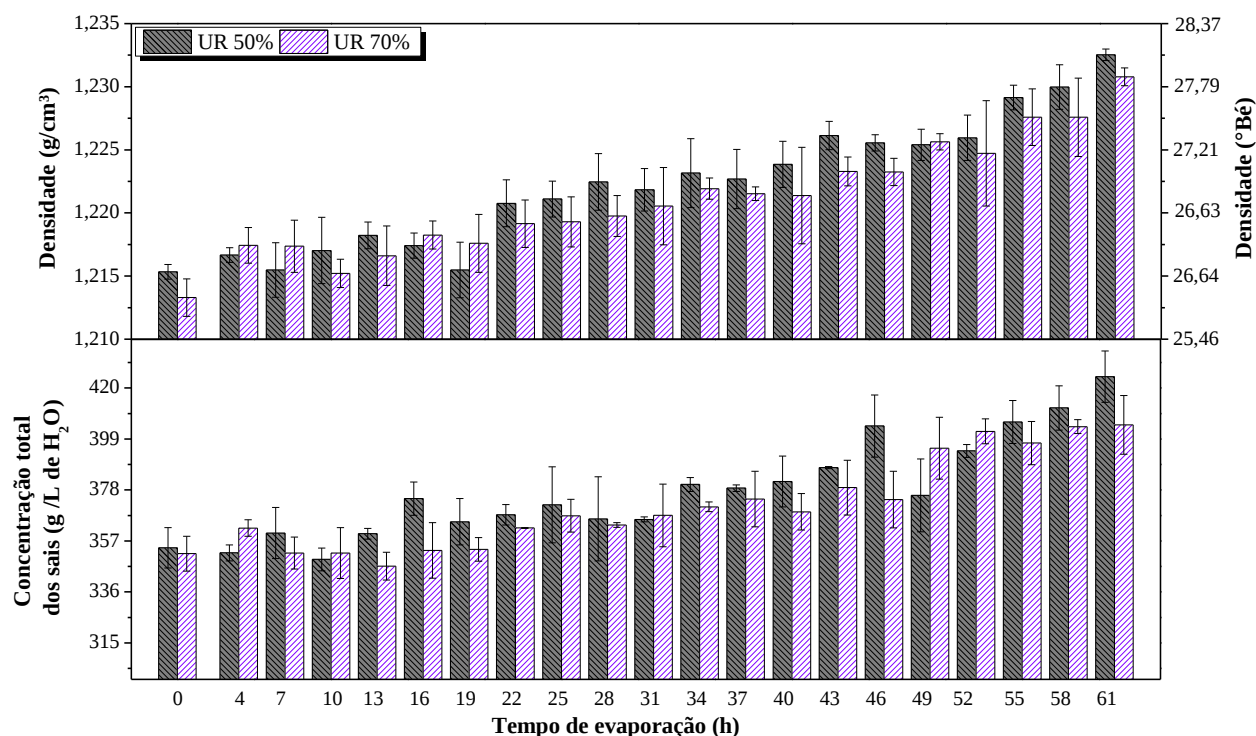
Na etapa seguinte, quando as temperaturas já estavam estáveis, ocorreu outra formação, porém em um intervalo de tempo de 3 horas até a submersão. Esse intervalo se manteve durante o restante do experimento, permitindo coletas consecutivas para o mesmo intervalo, e em ambas condições de umidade. Essa diferença no intervalo de tempo entre a primeira e as demais coletas, mostra que durante o aquecimento o surgimento dos núcleos ocorre de forma mais lenta, enquanto que aqueles que se formam após a estabilização das temperaturas ocorrem de forma mais rápida.

As coletas dos cristais formados foram realizadas simultaneamente ao acompanhamento de várias propriedades físicas da solução, em especial, a densidade, que foi acompanhada até que seu valor na escala Baumé atingisse 28°Bé. Dessa forma, foram necessárias 61 horas de evaporação resultando em 20 coletas.

4.1.2 Propriedades da solução durante a evaporação

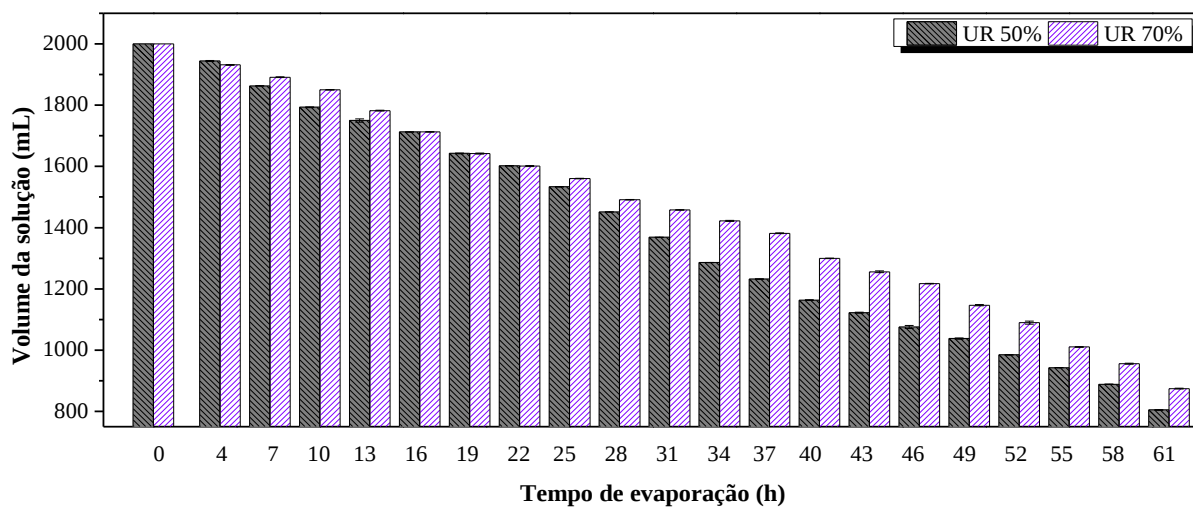
Entre as propriedades analisadas, a densidade e a concentração total de sais apresentaram acréscimos, em ambas as condições de umidade, com o aumento no tempo de evaporação. A Figura 27 expõe um gráfico da variação dessas propriedades, com a densidade expressa em g/cm^3 e seu correspondente em °Bé referente à média de três repetições. O tempo 0 em todas as análises corresponde aos parâmetros iniciais da solução.

Figura 27. Variação de densidade e concentração da solução durante sua evaporação em diferentes condições de umidade.



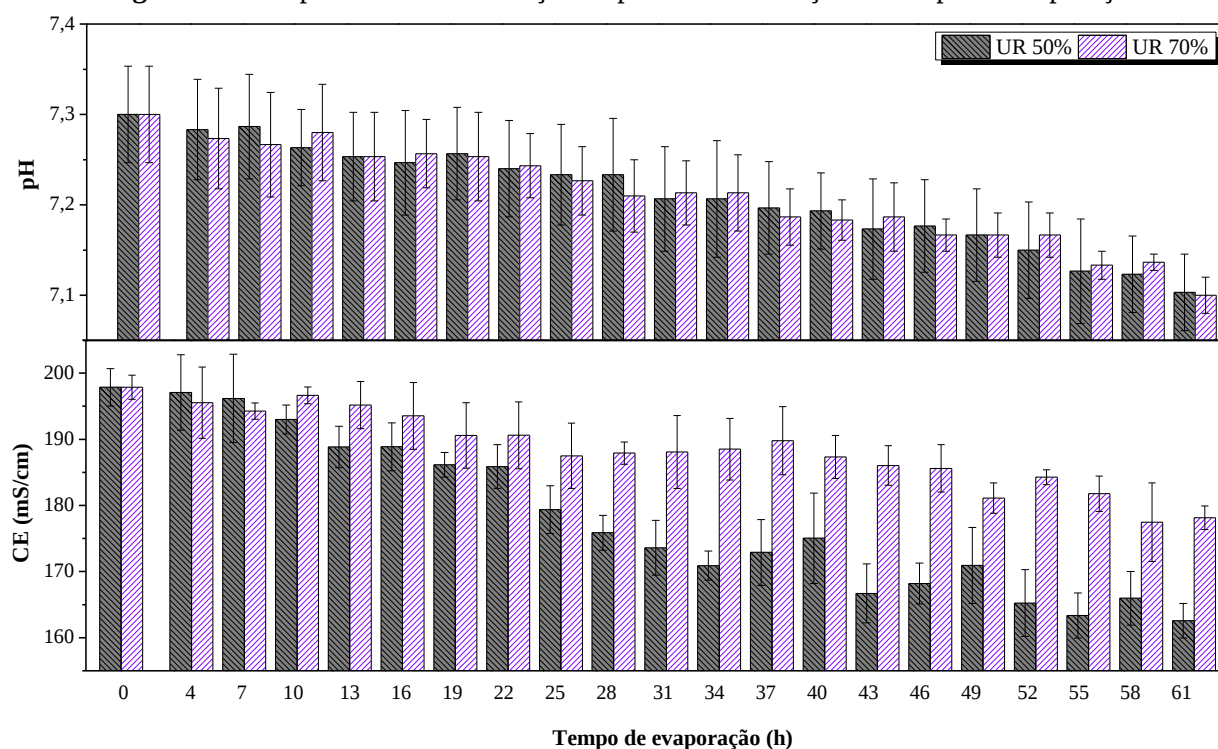
Observa-se uma tendência de maior densidade e concentração para umidade menor. Em média, a densidade variou de $1,2153 \pm 0,0006 \text{ g/cm}^3$ ($25,94 \pm 0,14 \text{ }^\circ\text{Bé}$) até $1,2325 \pm 0,0005 \text{ g/cm}^3$ ($27,95 \pm 0,12 \text{ }^\circ\text{Bé}$) e a concentração de $354,19 \pm 9,38 \text{ g/L de H}_2\text{O}$ até $424,70 \pm 11,97 \text{ g/L de H}_2\text{O}$. As variações na densidade e concentração durante a evaporação da água do mar dependem, principalmente, da quantidade de H_2O que deixa a solução e da sua composição química, isto é, dos íons presentes na solução (BASEGGIO, 1974; MILLERO *et al.*, 2008). Com base nisso, o comportamento oscilatório desses resultados está diretamente relacionado com o volume de água evaporado, como também com os cristais formados na superfície e sedimentados, de modo que a saída de água tende a aumentar a densidade e concentração, enquanto as cristalizações tendem reduzir esses parâmetros para reestabelecer o equilíbrio de saturação do meio. Além disso, existe uma modificação da composição química da solução, pois parte dos íons são removidos, quando cristais se formam, e parte se concentra na solução que está sendo evaporada modificando algumas de suas propriedades.

O nível da solução também foi monitorado com objetivo de verificar a influência da umidade na redução do volume do líquido, Figura 28.

Figura 28. Variação do volume sob as duas condições de umidade.

Notou-se uma redução de 60% do volume inicial para a condição de menor umidade e 56,28% para a maior. O efeito da umidade foi significativo na redução do volume da solução, confirmando uma pequena redução na taxa de evaporação para a condição de maior umidade. Apesar dessa influência da umidade para a variação do volume, a redução de água pela ação da evaporação em cada condição não afetou significativamente a densidade e a concentração nas diferentes condições de umidade. Já o parâmetro tempo promoveu consideráveis alterações nessas propriedades.

Outras propriedades como pH e condutividade elétrica CE também foram monitoradas, Figura 29.

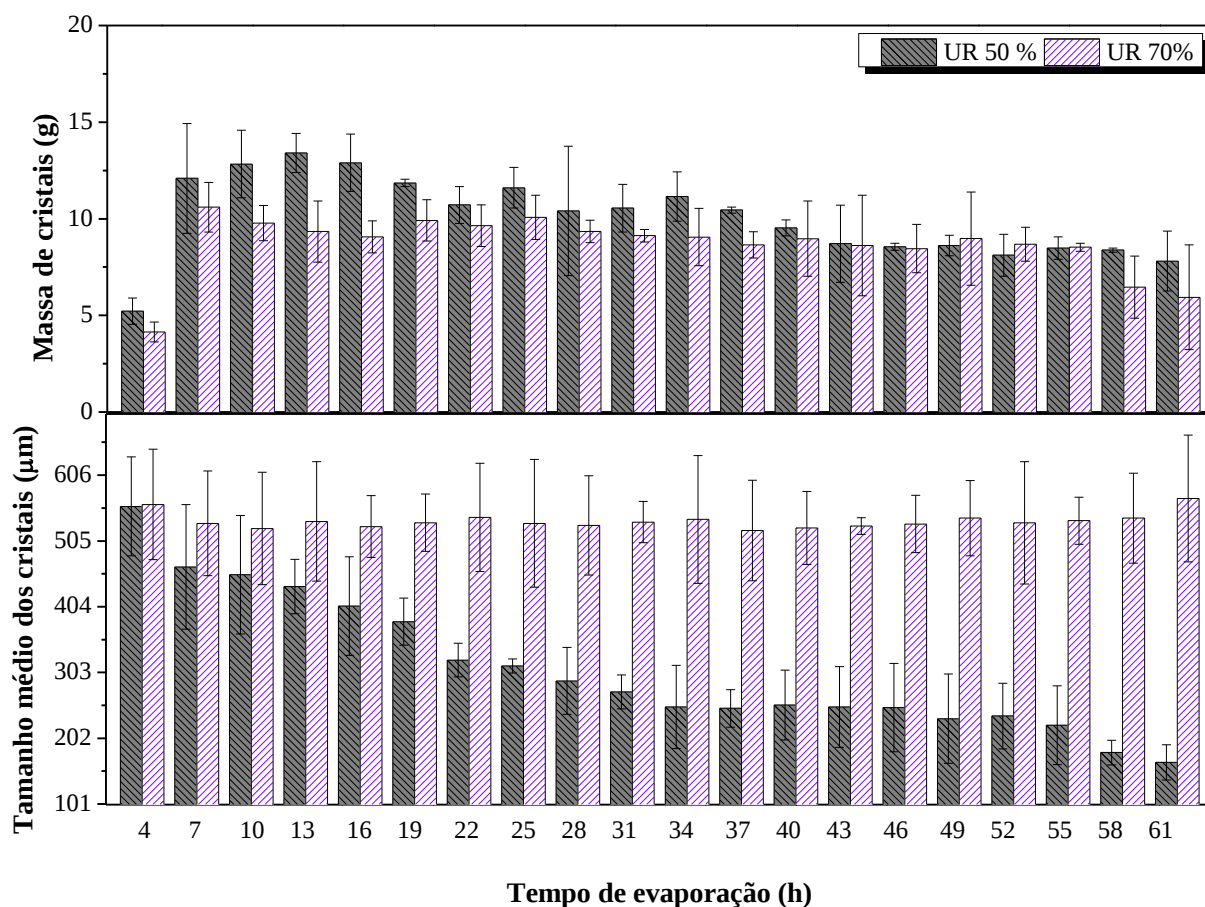
Figura 29. Comportamento da variação de pH e CE em função do tempo de evaporação.

Percebe-se que o pH embora tenha decrescido, manteve-se alcalino com variação total inferior a 0,2 e sem diferenças significativas entre as condições de umidade. Já a condutividade reduziu cerca de 17,84 % para a condição de menor umidade, e 9,97% para a condição de maior umidade. Segundo Zhang *et al.*, (2013), as interações eletrostáticas entre íons de carga oposta, solvatados em uma solução eletrolítica, são maiores quanto maior a concentração destes na solução. Isso aumenta a resistência ao movimento reduzindo a condutividade molar, e consequentemente, a condutividade elétrica da solução como mostrado. Considerando a influência da umidade na evaporação, bem como as alterações na composição química da solução, é possível notar que o parâmetro condutividade se mostra importante no controle das precipitações, por sua relação com a concentração e possivelmente na composição química.

4.1.3 Massa e morfologia dos cristais obtidos

Na Figura 30 é mostrado o comportamento da massa e tamanho médio dos cristais coletados nos intervalos de tempos especificados no tópico 4.1.1. A massa em cada tempo corresponde a massa do total de cristais formados na superfície da solução. O tamanho médio foi calculado com base na média dos tamanhos de 10 cristais analisados por microscopia óptica eletrônica de varredura e auxílio do software *ImageJ*.

Figura 30. Comportamento da massa e tamanho médio dos cristais durante a evaporação.



De acordo com Santos (2015) a umidade relativa do ar é um fator negativo na formação da flor de sal, especialmente se associado a velocidades do vento elevadas. Uma umidade acima de 70%, pode retardar e até mesmo impedir sua formação. É possível observar que há uma tendência de a massa total obtida em cada extração ser maior para a condição de menor umidade. Além disso, houve acréscimo significativo na massa, para as duas condições de umidade, após a primeira coleta, aproximadamente 130 %, e em seguida permanece sem grandes alterações em relação à segunda coleta, realizada após 7h. Isso evidencia que a formação da flor de sal é maior para menores umidades e que a formação após a estabilização das temperaturas promove uma maior nucleação.

A mudança na umidade influenciou nos tamanhos dos cristais. O avanço no tempo promoveu redução de 70,43% no tamanho dos cristais para a UR 50% enquanto que os cristais formados na UR 70% permaneceram com dimensões praticamente iguais. Isso indica que o número de sítios de nucleação aumentou com o tempo, na medida que a evaporação evoluía para

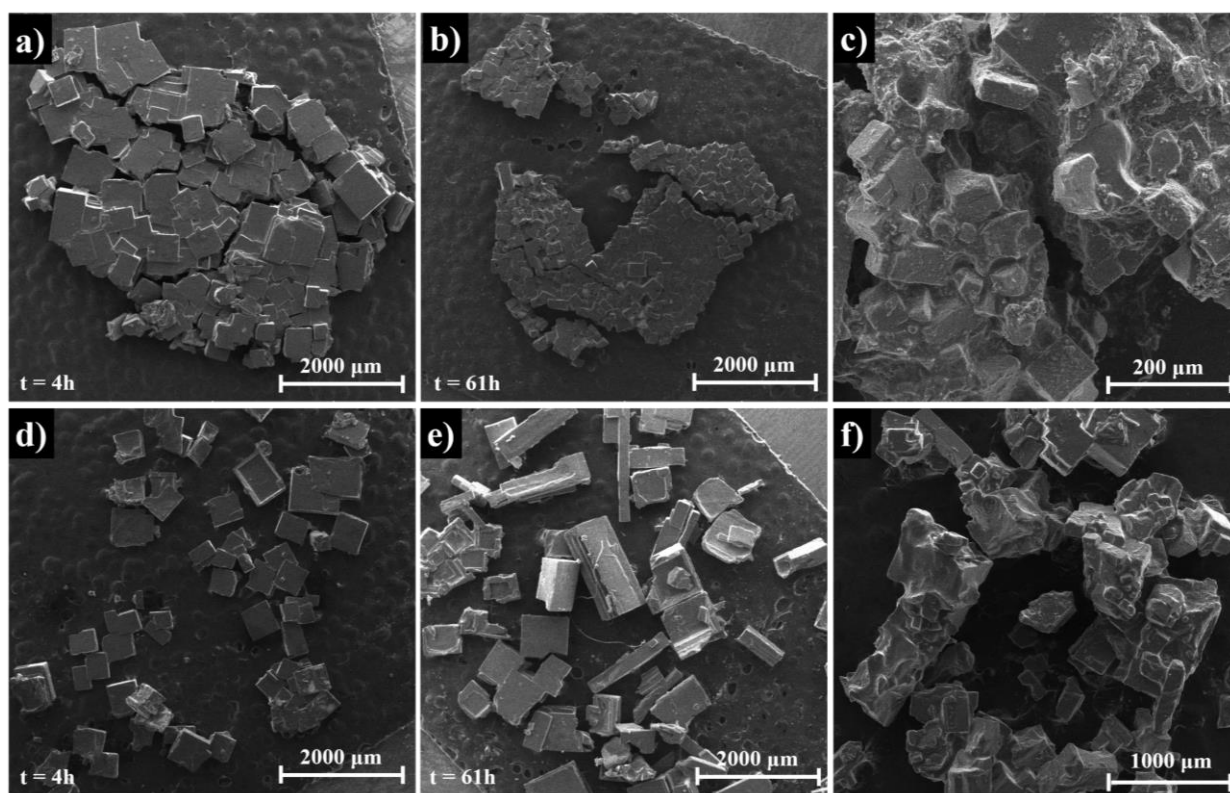
menor umidade relativa e, conseqüentemente, a massa total em cada extração, conforme observado.

Outros autores também observaram que a supersaturação ocasionada na superfície da solução ocorre mais rapidamente quando a solução se encontra mais concentrada e quando a umidade não é tão elevada, já que esse fenômeno se trata de um fenômeno de superfície (CHAKRABORTY; PATEY, 2013; DELLWIG, 1969). No caso analisado, essa supersaturação ocorre mais rapidamente após a primeira formação de cristais, de modo que um maior número de núcleos é gerado tanto em virtude do aumento da concentração como pela existência de partículas já presentes na superfície como resíduo da primeira coleta. Já na condição de maior umidade, a formação do filme encontra uma barreira devido à presença elevada de vapor de água logo acima da superfície. Isso reduz os locais supersaturados na superfície gerando um menor número de núcleos que podem crescer mais em virtude do contato com a solução saturada. Assim, para o caso de maior umidade, os cristais mantiveram as dimensões, mas também aumentaram sua massa em relação a primeira coleta. Logo, esse aumento na massa para a segunda extração pode estar associado com a maior supersaturação nessa faixa de densidade.

A soma das massas totais dos cristais obtidos em cada coleta (Figura 30), para a menor umidade, correspondente a evaporação de 60% da solução, resultou em aproximadamente $199,261 \pm 22,43$ g e a massa do sedimentado, ao final das 61 horas, foi de $83,75 \pm 3,25$ g. Já o somatório das massas para a condição de maior umidade, com redução de 56,28% do volume, resultou em $170,34 \pm 25,07$ g e sedimentado de $78,29 \pm 11,69$ g. Esse resultado mostra que apesar de não haver diferença significativa entre as massas totais nas diferentes condições de umidade, a maior parte de material sólido retirado da solução, foi na forma de flor de sal.

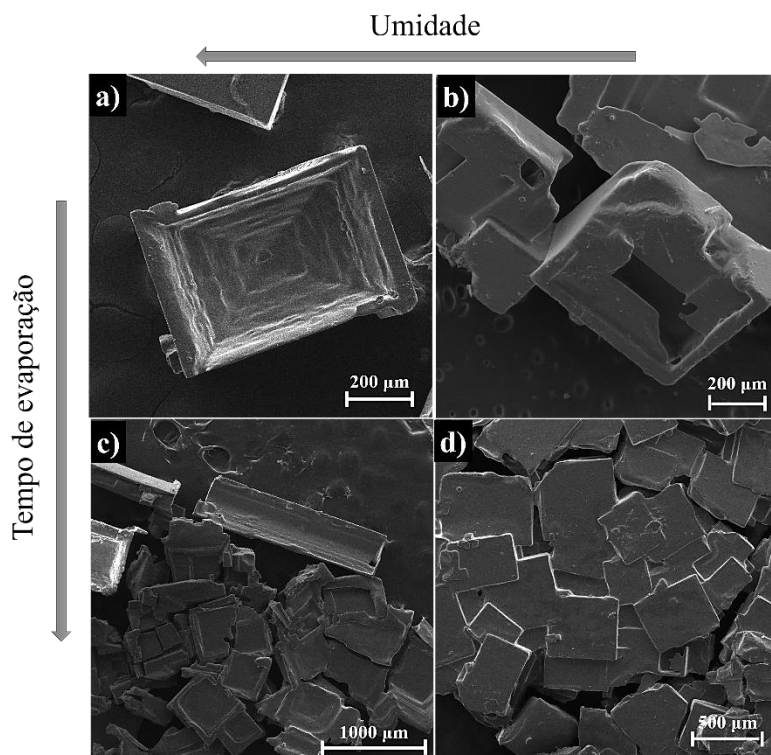
Quanto a sua morfologia, os cristais sobrenadantes apresentaram formatos típicos de halitas cúbicas lisas, ocas e estruturas *hopper*, sendo mais representativo para a condição de maior umidade os formatos piramidais ocos (*hopper*) e formas prismáticas. Além disso, a condição de maior umidade apresentou menor aglomeração entre os cristais. O precipitado final apresentou uma morfologia bastante aglomerada e variada em ambas as condições de umidade. A Figura 31 apresenta as microscopias eletrônicas obtidas dos primeiros e últimos cristais coletados da superfície e do precipitado sedimentado.

Figura 31. MEV dos cristais obtidos com umidade de 50 %, a) em $t = 4h$, ampliação (30x), b) em $t = 61h$, ampliação (30x), c) precipitado final, ampliação (300x), e com umidade 70 %, d) $t = 4h$, ampliação (30x), e) $t = 61h$, ampliação (30x), e f) precipitado final, ampliação (60x).



A aglomeração para os cristais formados para UR 50% se torna maior com o tempo de evaporação provavelmente devido ao aumento no número de sítios de nucleação, Figura 31 a e b. A aglomeração não é predominante nos cristais formados na condição de UR 70%, mas sim a presença de cristais em forma de pirâmide oca, Figura 31 d, e formas prismáticas que surgem ao final das coletas, Figura 31 e. Os sedimentados ao fundo do recipiente apresentaram intensa aglomeração com alguns cristais de morfologia semelhante aos cristais formados na superfície, cúbico, e outros sem forma definida, impossibilitando medição das suas dimensões, Figura 31 c e f. A Figura 32 abaixo mostra as microscopias ampliadas da morfologia *hopper*, cristais cúbicos lisos, ocos e formas prismáticas observadas.

Figura 32. Morfologias ampliadas dos cristais obtidos, a) *hopper* (190x) e b) cúbicos ocos (160x), c) prismáticos (60x) e d) aglomerado de cúbicos lisos (80x).

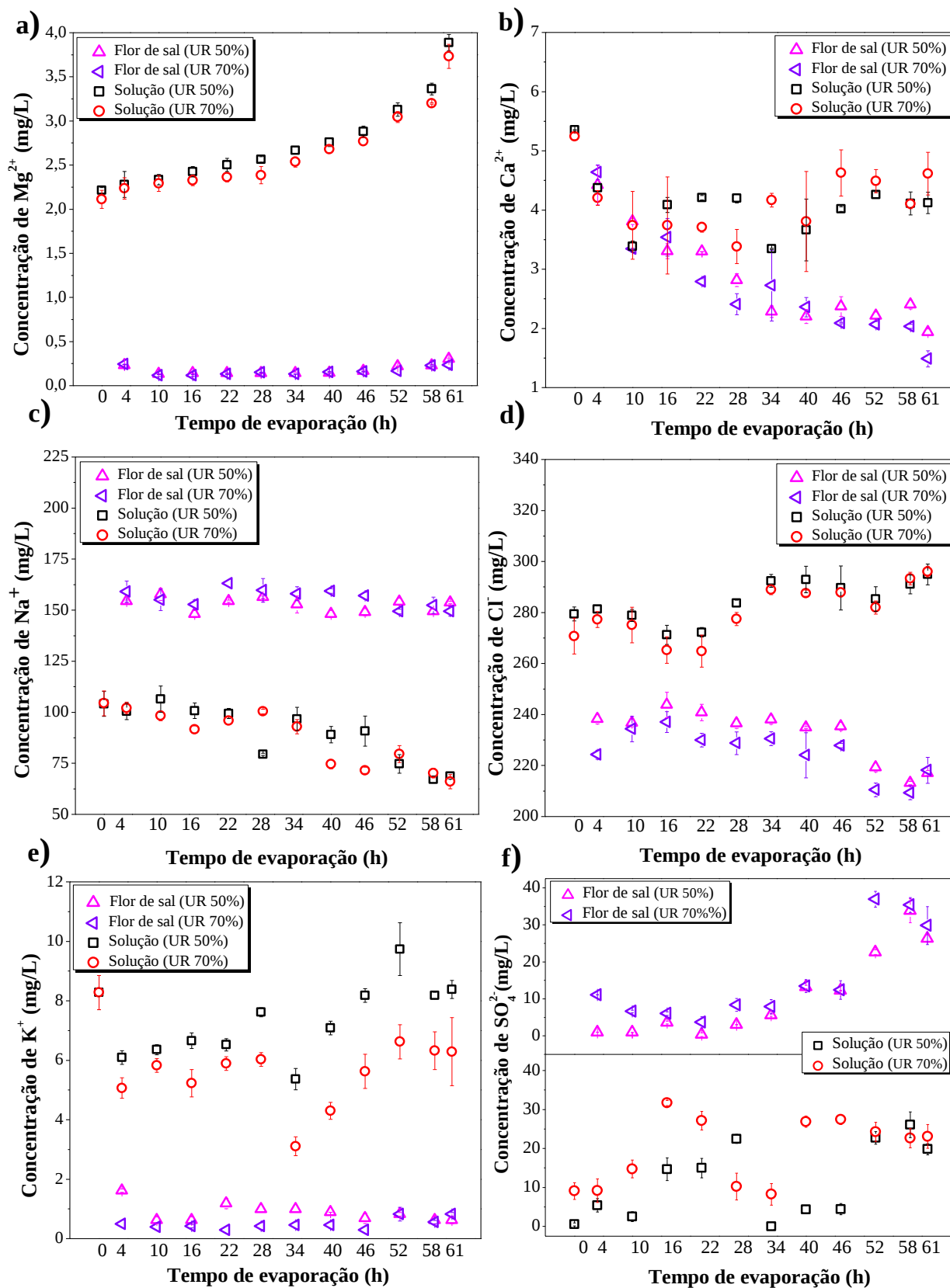


A presença marcante de cristais *hopper*, Figura 32 a, na condição de maior umidade indica que há um efeito positivo nessa forma de crescimento quando o número de núcleos presente não é tão elevado. Assim, pode-se afirmar que esse crescimento ocorre preferencialmente quando a taxa de evaporação na superfície é menor. Os cristais com forma prismática, Figura 32 c, também podem ser cristais de halita que cresceram preferencialmente ao longo de uma das faces em resposta, tanto à condição de umidade como à composição química, no decorrer da evaporação (GEERTMAN, 2000). Já os cristais lisos e ocos, Figuras 32 b e d se apresentaram em maior quantidade na condição de menor umidade, quando há formação de um maior número de núcleos. Nesse caso, existe uma competição entre a taxa de nucleação e o crescimento dos cristais, onde um maior número de núcleos gera uma estrutura aglomerada de pequenos cristais (DESARNAUD *et al.*, 2018). Além da atuação da tensão superficial na sustentação desses cristais, essas morfologias também facilitam sua flutuação na superfície. Em síntese, foi possível observar mudanças no hábito cristalino somente variando as condições de umidade local e densidade da solução.

4.1.4 Composição química dos materiais durante a evaporação

A composição química dos cristais coletados e da salmoura também foi avaliada. Essa avaliação permitiu entender o comportamento dos íons presentes na solução durante as precipitações, possibilitando apontar aqueles que compõe preferencialmente os cristais formados na superfície, flor de sal, e os que permanecem solvatados na solução ou no sedimentado ao final do processo. Para essa análise foram selecionadas 11 amostras dos cristais formados na superfície e 12 amostras da solução, incluindo pontos iniciais, intermediários e finais, de modo que representassem as variações significativas de densidade. A Figura 33 exibe esse comportamento, para os diferentes íons, a partir de gráficos que apresentam as médias da triplicata do experimento em cada condição de umidade e seus respectivos desvios padrões amostrais.

Figura 33. Composição iônica da flor de sal e da salmoura durante o período de evaporação. a) Mg^{2+} , b) Ca^{2+} , c) Na^{+} , d) Cl^{-} , e) K^{+} e f) SO_4^{2-} .



A umidade não produziu efeitos representativos na composição da flor de sal ou da solução em relação ao íon magnésio (Mg^{2+}). Sua concentração na solução manteve-se aproximadamente 10 vezes maior em comparação a flor de sal. Além disso, enquanto a concentração na flor de sal permanecia sem alterações com o tempo de evaporação, na solução houve aumento significativo de 56,92%, Figura 33 a. Tendo em vista o maior limite de solubilidade para os compostos como $MgCl_2$ e Mg_2SO_4 em relação ao $NaCl$ apresentados na Tabela 3, e comparando-se o comportamento do aumento da concentração de Mg^{2+} com a perda do volume de água por evaporação, Figura 28, nota-se que esse aumento está relacionado com a evaporação.

Na Figura 33 b a presença de Ca^{2+} , na salmoura ou flor de sal, apresentou comportamento semelhante para as duas condições de umidade. Com relação ao tempo, houve redução de aproximadamente 56,17% de Ca^{2+} na composição da flor de sal. Na salmoura sua concentração reduziu 36,70% durante as primeiras 16 horas, permanece sem alterações significativas até 40 horas e em seguida aumenta novamente, cerca de 11,12%. A concentração de Ca^{2+} na flor de sal é semelhante à da salmoura até 16 horas de evaporação, ambas decrescem, e em seguida passam a diferir entre si. Percebe-se que mesmo havendo aumento na presença de íons cálcio na solução, sua concentração na flor de sal continua a cair indicando que nessa condição há pouca tendência desses íons estarem presentes na flor de sal. A redução inicial em ambas fases, salmoura e flor de sal, aponta para uma precipitação de fases com presença de Ca no sedimentado.

A concentração de íons sódio (Na^+) também apresenta comportamento bem semelhante para as duas condições de umidade. Sua presença na flor de sal não sofreu alterações significativas ao longo do tempo. Isso é um interessante resultado do ponto de vista comercial, pois permite obter um produto com maior pureza para uma larga faixa de evaporação. Já na salmoura ocorreu redução de 33,94%. A presença de Na^+ é cerca de 50% maior na flor de sal em relação à solução no início da evaporação. Essa diferença cresce ao longo do tempo resultando em uma concentração 120% maior, o que permite dizer que íons Na^+ estão presentes preferencialmente na flor de sal. Isso pode ser observado na Figura 33 c.

A concentração de íons cloreto (Cl^-), provavelmente presentes na forma de $NaCl$, na flor de sal, permanece praticamente constante até as 46 h de evaporação quando então é reduzida durante as 12 h seguintes, Figura 33 d. Essa redução pode estar associada ao acréscimo SO_4^{2-} , observado para esse mesmo intervalo de tempo, Figura 33 f. O efeito da umidade se mostrou mais intenso na formação da primeira amostra de flor de sal, na qual a concentração de cloreto foi 6,25% maior na condição de menor umidade.

Considerando que a maioria das amostras apresentaram grandes diferenças em relação à concentração de íons potássio (K^+) nas diferentes condições de umidade, pode-se afirmar que o

efeito da menor umidade foi uma maior concentração de K^+ tanto na flor de sal como na solução, Figura 33 e). A concentração de potássio na solução foi bastante superior à da flor de sal, no entanto oscilou muito durante as coletas, não apresentando uma relação estável com as condições aplicadas. Na flor de sal ocorreu redução significativa, 61,42%, com o tempo de evaporação para a condição de menor umidade e aumento de 67,36 % para a condição de maior umidade. Assim, a combinação dos parâmetros de tempo de evaporação e umidade relativa pode ser uma interessante estratégia de separação seletiva dos íons K^+ e Na^+ .

Além da composição iônica da solução e flor de sal obtida a partir dela, o material depositado no fundo do recipiente, após 61h de evaporação, foi coletado e analisado. Na Tabela 5 são apresentados os valores da concentração dos íons na flor de sal e solução na primeira e última coleta e do sedimentado final.

Tabela 5. Tabela contendo valores das concentrações de íons em uma proporção de 400mg/L.

Concentração de íons na Flor de sal (mg/L)							
D (°Bé)	D (g/cm3)	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
26,01 ¹	1,217 ¹	0,233 ± 0,008	4,424 ± 0,333	154,45 ± 0,577	1,619 ± 0,057	238,3 ± 1,95	0,994 ± 0,029
25,95 ²	1,217 ²	0,244 ± 0,002	4,639 ± 0,124	159,12 ± 5,192	0,492 ± 0,02	224,3 ± 1,77	11,13 ± 0,059
28,02 ¹	1,232 ¹	0,302 ± 0,012	1,939 ± 0,056	153,78 ± 0,577	0,625 ± 0,115	217,08 ± 1,02	26,34 ± 1,010
27,97 ²	1,231 ²	0,236 ± 0,032	1,487 ± 0,134	149,45 ± 2,309	0,824 ± 0,057	218,18 ± 5,12	29,834 ± 5,5
Concentração de íons na Solução (mg/L)							
26,01 ¹	1,217 ¹	2,281 ± 0,148	4,374 ± 0,577	100,45 ± 4,041	6,095 ± 0,230	281,35 ± 2,74	5,44 ± 1,71
25,95 ²	1,217 ²	2,236 ± 0,121	4,206 ± 0,123	102,12 ± 1,527	5,067 ± 0,345	277,29 ± 7,06	9,19 ± 3,002
28,02 ¹	1,232 ¹	3,89 ± 0,09	4,123 ± 0,359	68,78 ± 2,887	8,383 ± 0,304	294,96 ± 4,04	19,85 ± 1,42
27,97 ²	1,231 ²	3,733 ± 0,136	4,617 ± 0,180	66,12 ± 3,464	6,294 ± 1,15	296,1 ± 2,05	23,13 ± 3,04
UR %	Concentração de íons no sedimentado ao final do experimento (mg/L)						
50%	----	0,586 ± 0,008	5,57 ± 0,16	141,78 ± 1,15	1,71 ± 0,057	181,24 ± 2,12	69,11 ± 2,3
70%	----	0,514 ± 0,009	5,78 ± 0,05	143,45 ± 4,04	1,58 ± 0,017	182,48 ± 1,23	66,64 ± 3,8

¹Refere-se a umidade de 50%. ² Refere-se à umidade de 70%. D refere-se à densidade da solução.

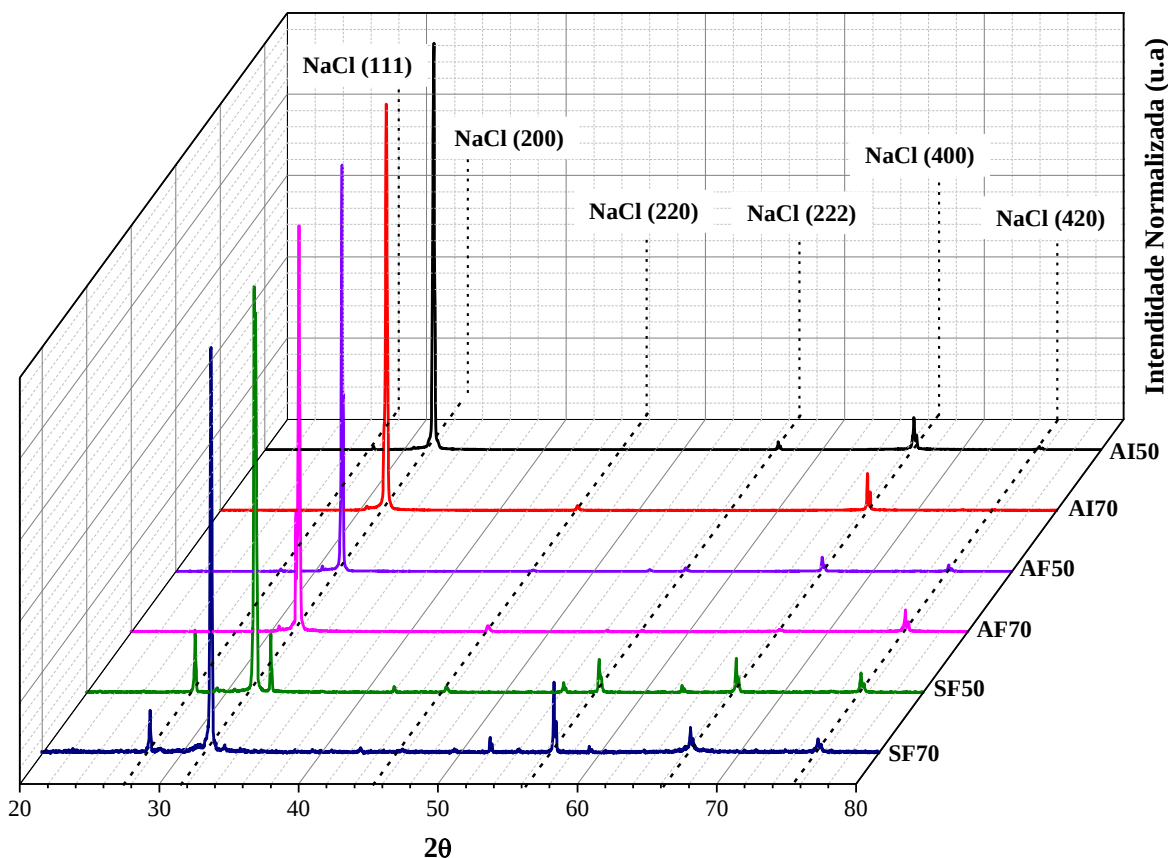
Nota-se que a concentração de SO_4^{2-} na flor de sal aumenta à medida que a solução é evaporada. Entretanto, as concentrações iônicas de Mg^{2+} , Ca^+ e K^+ tiveram redução, ou pequeno aumento, que não justifica atribuir a formação de sulfatos dos mesmos. Assim, uma possibilidade para justificar o aumento de SO_4 é a precipitação de Na_2SO_4 . Essa hipótese é sustentada também pela redução na concentração de Cl. Comparando-se agora a composição da flor de sal com o sedimentado, verifica-se que este último possui maior teor de sulfatos que a flor de sal, além dos íons Mg^{2+} , Ca^+ e K^+ , indicando menor pureza.

Com relação à solução, percebe-se que o aumento na densidade foi acompanhado principalmente por acréscimos na concentração de magnésio e sulfato enquanto o sódio e cloreto, devido a precipitação como NaCl na flor de sal, reduziu. Aqui vale ressaltar que as alterações na composição química da solução e sedimentado são promovidas pela remoção de compostos iônicos através da flor de sal. Desse modo, se a flor de sal é um material que tende a apresentar mais cloreto de sódio do que qualquer outro composto, a solução e o precipitado passarão a conter menos cloreto de sódio e mais de outros compostos. Portanto, a cristalização na superfície pode ser vista como um processo parcialmente seletivo na extração desse mineral da água do mar.

4.1.5 Difratomogramas das amostras obtidas

Considerando que as diferenças significativas das amostras de flor de sal obtidas foram mais intensas entre a primeira e última coleta, especialmente para a morfologia, difratogramas dessas amostras foram obtidos a partir da difração de raios X em ângulos de incidência de 20 a 80°. A Figura 34 apresenta os difratogramas das amostras de flor de sal coletadas no início, AI50 e AI70, e ao fim do experimento, AF50 e AF70, nas duas condições de umidade (50% e 70%), bem como os difratogramas correspondentes ao sedimentado, SF50 e SF70.

Figura 34. Difratomogramas em cascata das amostras de flor de sal e sedimentado.

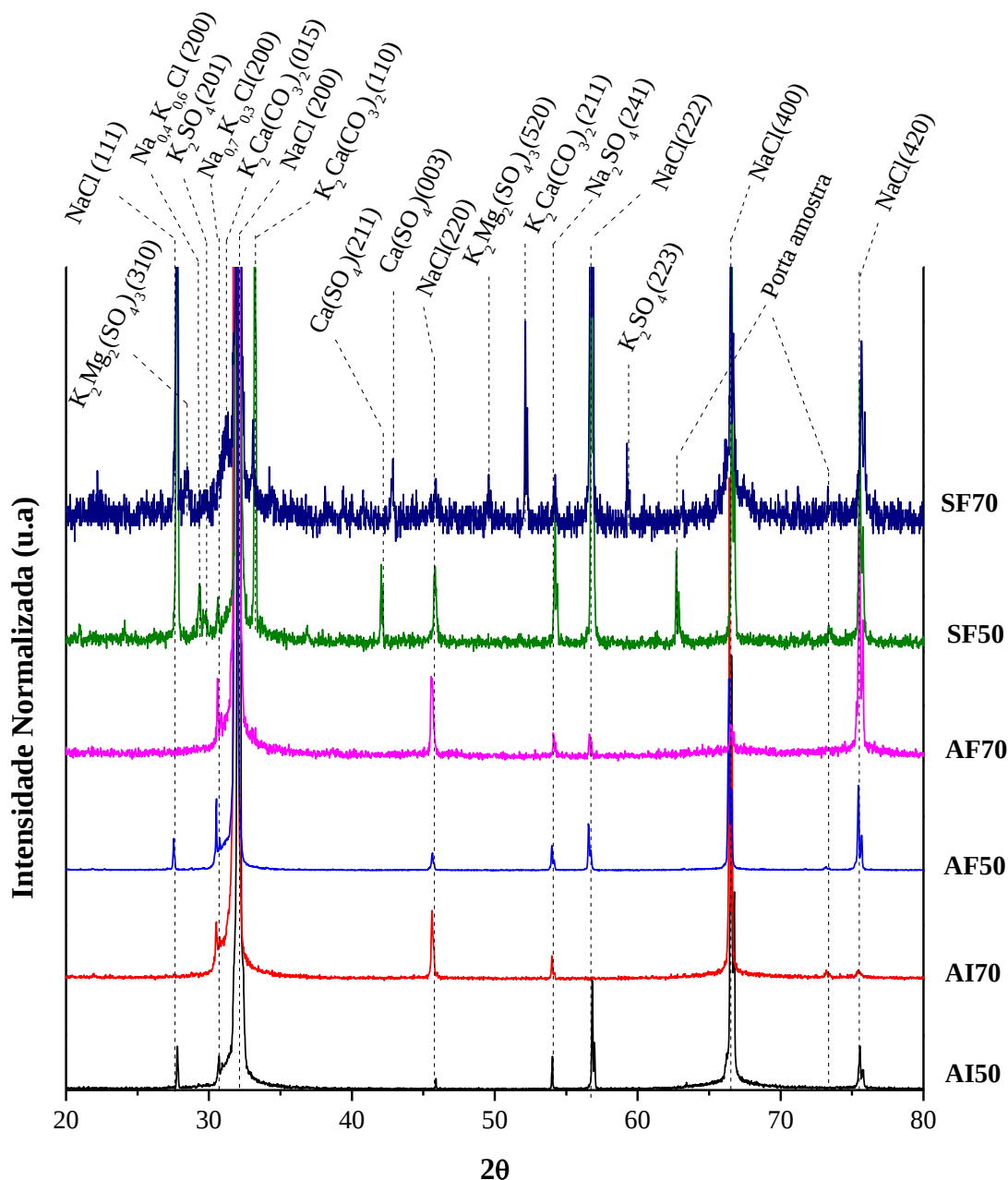


Considerando a carta ICSD 01-072-1668, com intensidades relativas ao plano (200) de 9,8%, 55,1%, 15,1%, 5,7% e 13,4%, para os planos (111), (220), (222), (400) e (420), respectivamente, pode-se observar que houve crescimento preferencial na direção do plano (200), principalmente para os cristais de flor de sal. Com base na semelhança entre as intensidades desses picos em cada amostra e sua intensidade relativa aos outros picos em um mesmo difratograma é possível afirmar que a principal estrutura formada nos cristais obtidos é de NaCl e que todos apresentam crescimento preferencial ao longo do plano (200). Com relação aos picos no plano (400), todos os difratogramas apresentaram intensidade relativa ao plano (200) superior ao da carta padrão, indicando também um crescimento com essa orientação.

Os sedimentados, SF50 e SF70, apresentaram intensidades semelhantes para esse mesmo pico nas diferentes condições de umidade. Contudo, as intensidades relativas ao plano (200) para o plano (222) e (400), dos difratogramas obtidos, foram 17,62% e 6,45%, para a condição de maior umidade, e 8,24% e 8,45% para a menor umidade. Relacionando esses percentuais com os da carta padrão, nota-se que, também há um crescimento na direção do plano (222) para condição de maior

umidade e na direção do plano (400) para a menor umidade. Outras fases também foram identificadas a partir dos difratogramas e estão apresentadas na Figura 35.

Figura 35. Fases identificadas a partir da difração de raios x.



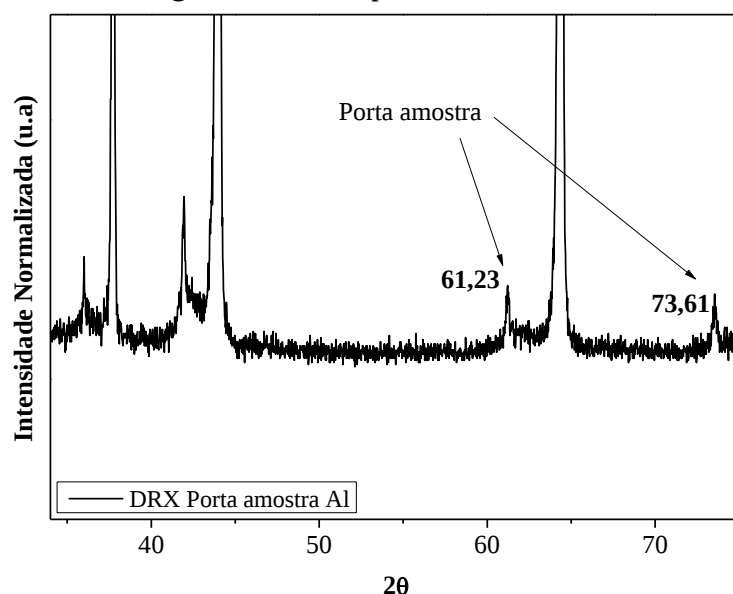
A fase $\text{Na}_{0.7}\text{K}_{0.3}\text{Cl}$ (carta ICSD 01-075-0303) se apresentou em todas as amostras analisadas, cuja intensidade foi maior para as amostras de flor de sal coletadas ao final do experimento, ou seja, quando a densidade se encontrava mais elevada, indicando uma estrutura mais cristalina para essa fase. Outro efeito, também observado com o acréscimo da densidade, foi o aumento na intensidade dos picos de $\text{NaCl}(420)$ enquanto os de $\text{NaCl}(400)$ reduziram. Isso

pode ser melhor observado na Figura 34, e pode estar associado a uma competição entre esses os planos de crescimento em virtude das alterações químicas na solução (NAVARRO *et al.*, 2002).

Os sais sedimentados ao final do experimento apresentaram, conforme esperado, maiores contribuições de picos de K_2SO_4 (ICSD 01-081-0190), Na_2SO_4 (ICSD 01-089-4751), e $Na_{0,7}K_{0,3}Cl$, chamando a atenção a presença das fases Langbeinita, $K_2Mg_2(SO_4)$ (COD 00-020-0866), e Buetschiliite, um carbonato duplo de cálcio e potássio $K_2Ca(CO_3)_2$ (ICSD 01-075-0708) para o sedimentado obtido na condições de maior umidade. Apesar dessa diferença entre as microestruturas nas duas condições de umidade, a composição química não diferiu significativamente. Esse fato possivelmente está associado ao preparo da amostra para o exame de difração. Considerando que o objetivo principal da análise foi verificar a microestrutura da flor de sal da forma como coletada, houve pouca homogeneização, o que, possivelmente, pode ter impossibilitado a identificação dessas fases no sedimentado obtido na condição de menor umidade.

Com relação aos picos identificados como “porta amostra”, estes apresentaram correspondência com picos de uma análise de um difratograma do porta amostra de alumínio utilizado, e está apresentado na Figura 36.

Figura 36. Drx do porta amostra de Al.



Segundo Kaduk (1994) um problema comum presente na análise de difratogramas de amostras de elevada transparência e em formas aglomeradas está associado a penetração dos feixes de raios X em camadas muito abaixo da amostra. Isso pode resultar no aparecimento de picos correspondentes ao porta amostra, bem como em deslocamentos entre os picos, como observado.

Apesar dessas interferências, foi possível verificar, principalmente, a existência de uma textura nos cristais formados na forma de flor de sal que possui estrutura crescida

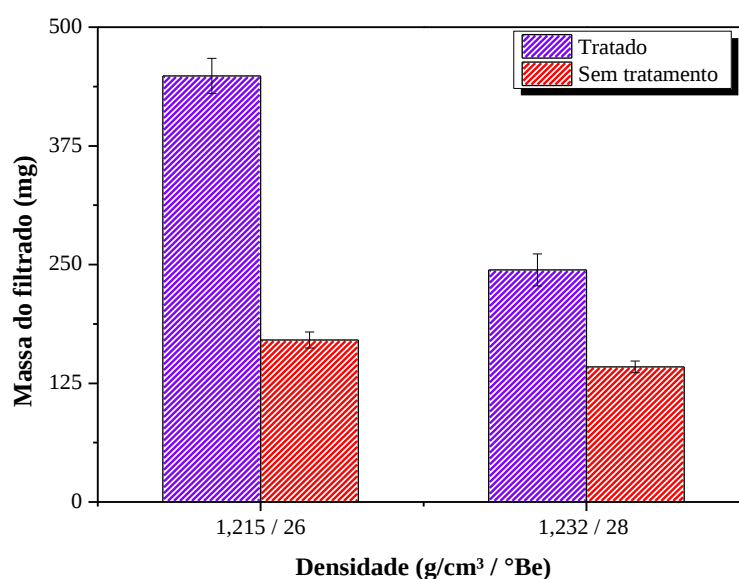
preferencialmente na direção <200>, enquanto no sedimentado houve uma maior proximidade dos valores das intensidades relativas à ficha cristalográfica do NaCl.

4.2 Experimento 2

4.2.1 Avaliação da massa do filtrado

A avaliação da massa do filtrado, mostrou a presença de corpos sólidos na solução sem tratamento e com tratamento. Os resultados das massas estão apresentados no gráfico da Figura 37 e correspondem a massa total obtida a partir do gotejamento de 100 mL da solução. Os valores representam a média das massas obtidas para três repetições do experimento e seus respectivos desvios padrões amostrais.

Figura 37. Massa de partículas suspensas em 100 mL de salmoura sem tratamento e com tratamento por plasma atmosférico.



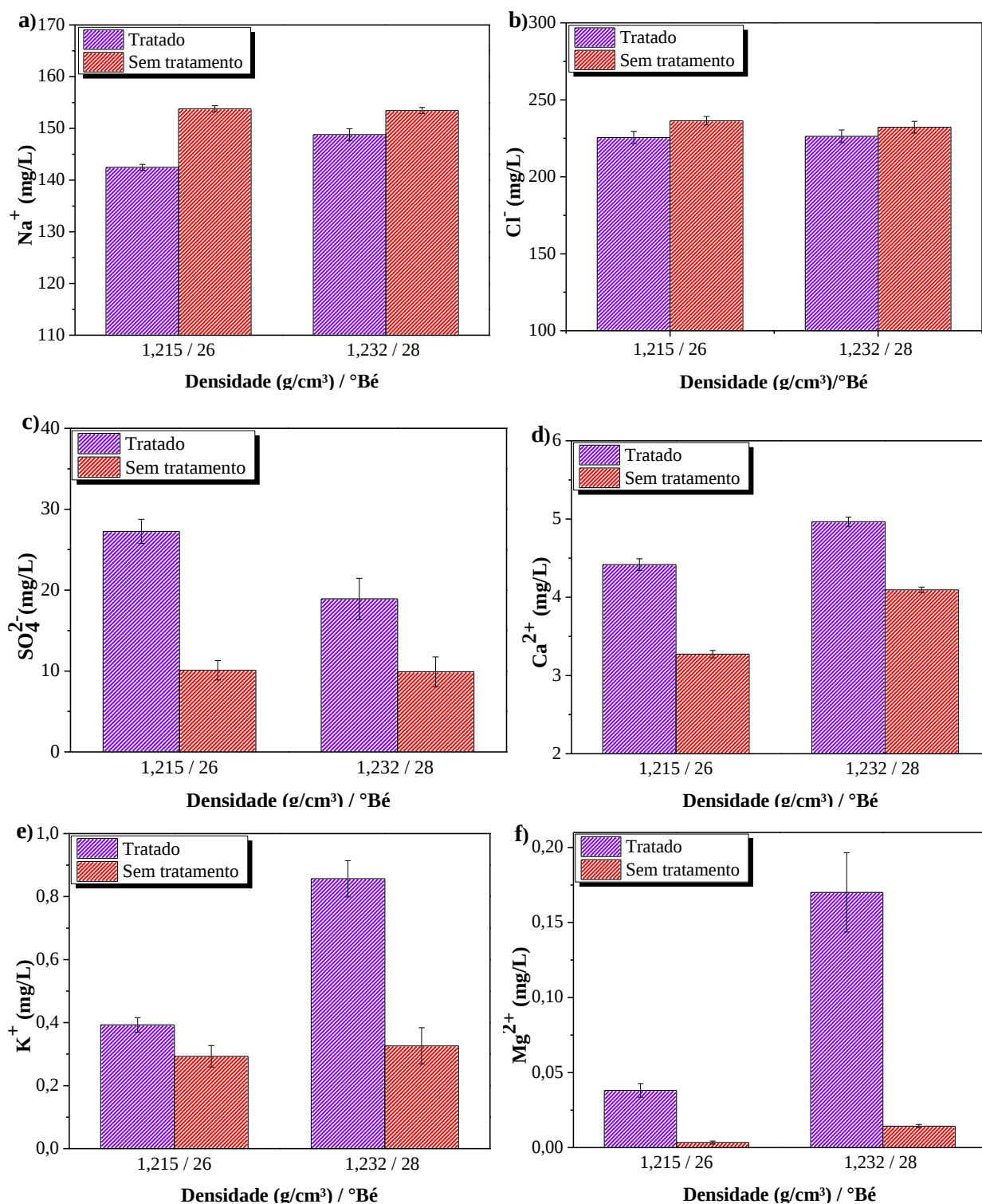
O tratamento mostrou que houve aumento considerável na massa das partículas obtidas após a filtração de ambas as soluções tratadas por plasma. O acréscimo foi de 162,9% para a solução de menor densidade, 1,215g/cm³, e 71,72% para a solução com densidade de 1,232g/cm³. Conforme Barauna *et al.* (2017) a aplicação de descargas de plasma atmosférico na superfície de soluções salinas provoca a cristalização imediata dos compostos que se encontram no limite de saturação. Além disso, a principal faixa de precipitação de NaCl está entre 26 e 28 °Bé e a quantidade em massa precipitada desse material vai reduzindo a partir da densidade de 28°Bé (BASEGGIO, 1974; BEZERRA *et al.*, 2012). Isso explica a maior formação em massa de cristais obtidos através da aplicação da descarga de plasma. Já com relação as massas das partículas em

suspensão ou que precipitaram durante o processo de gotejamento, nas duas soluções, não há diferença significativa, o que indica que essas partículas, diferem em maior grau quando há a atuação do plasma.

4.2.2 Composição química do filtrado

Na Figura 38 são apresentados os valores das concentrações dos íons presentes nas amostras obtidas com e sem tratamento, considerando uma dissolução das partículas numa concentração de 400mg/L na análise.

Figura 38. Composição das partículas filtradas com e sem tratamento por plasma. a) Na^+ , b) Cl^- , c) SO_4^{2-} , d) Ca^{2+} , e) K^+ e f) Mg^{2+} .



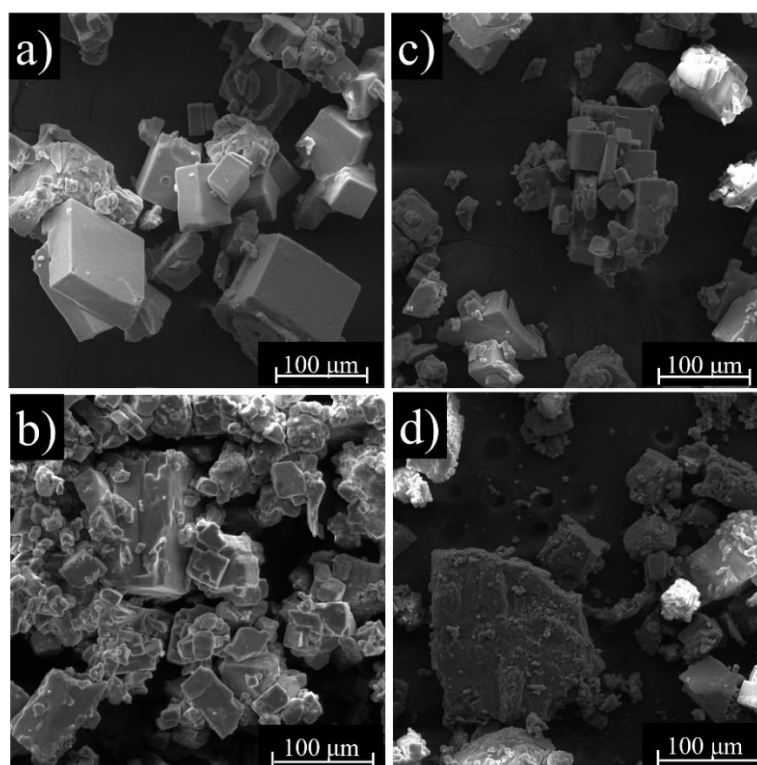
Considerando isoladamente os efeitos do plasma na solução de densidade 1,215 g/cm³ foi notada uma redução significativa de 7,37 % na concentração de Na^+ (Figura 38 a), aumento de 170% na concentração de SO_4^{2-} (Figura 38 c), 34,94% na de Ca^{2+} (Figura 38 d), 33,90% em K^+ (Figura 38 e) e 11,20 vezes maior para Mg^{2+} (Figura 38 f). Esse efeito também foi observado no

tratamento da solução de maior densidade. As concentrações iônicas apresentaram grandes diferenças com o tratamento, com exceção da concentração de cloreto. Houve redução de Na^+ , na proporção de 3%, enquanto as concentrações de SO_4^{2-} , Ca^{2+} , K^+ aumentaram 91,30%, 21,25%, 162,59% respectivamente. Além disso, a concentração de magnésio, novamente, foi cerca de 11,89 vezes maior em relação a amostra não tratada. Isso mostra claramente que houve tendência à redução de sódio e aumento dos demais componentes através da aplicação do plasma, o que significa que, o plasma pode ser usado como metodologia para separar seletivamente os íons presentes, especialmente íons Mg^{2+} .

4.2.3 Análise morfológica do filtrado

As partículas obtidas através da filtração da solução hipersalina constituem todos os sólidos suspensos presentes na solução e quaisquer sólidos provenientes de cristalizações que tenham ocorrido durante o processo de gotejamento. A Figura 39 mostra as micrografias dos sólidos filtrados a partir soluções de diferentes densidades, com tratamento e sem o tratamento, obtidas por meio de microscopia eletrônica de varredura.

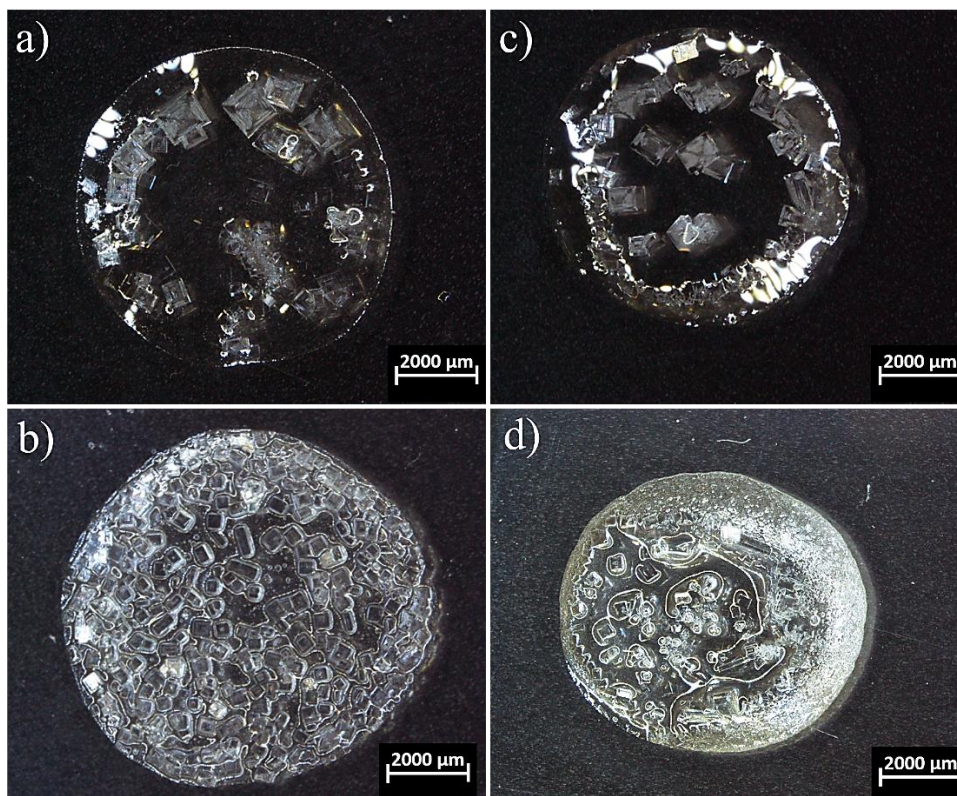
Figura 39. Micrografias das amostras filtradas obtidas da solução de a) 26°Bé sem tratamento (500x), b) 26 °Bé após tratamento (550x), c) 28°Bé sem tratamento (500x) e d) 28 °Bé após tratamento (550x).



Os sólidos obtidos sem o tratamento apresentaram elevada distribuição de tamanhos variando entre 150 e 10 μm com presença de cristais cúbicos e partículas sem morfologia bem definida, Figura 39 a e c. Para a solução de 26°Bé, cerca de 70% da amostra apresentou tamanhos entre 8 e 10 μm , variando entre formas cúbicas e formas com faces não planas, após o tratamento por plasma, Figura 39 b. Após o tratamento da solução de 28°Bé, Figura 39 d), foi observada uma grande quantidade de pequenas partículas de faces não planas, com tamanhos entre 2 e 5 μm aderidos à superfície dos cristais maiores, de aproximadamente 100 μm . Isso mostra que as partículas de menores tamanhos, entre 2 e 8 μm , são, provavelmente, aquelas originadas pela aplicação do plasma.

A fim de observar a capacidade do plasma gerar núcleos estáveis na solução através dos campos elétricos atuantes, gotas de aproximadamente 50 μL das soluções de diferentes densidades foram coletadas antes e após a aplicação de uma descarga e levadas à lupa estereoscópica para observar o crescimento dos cristais. A Figura 40, mostra imagens da superfície das gotas após 50 min de secagem nas mesmas condições de pressão, temperatura e umidade.

Figura 40. Fotografias com ampliação de 10x das superfícies de gotas da solução após 50 min de secagem a) 26°Bé sem tratamento, b) 26°Bé após tratamento, c) 28°Bé sem tratamento e d) 28°Bé após tratamento.

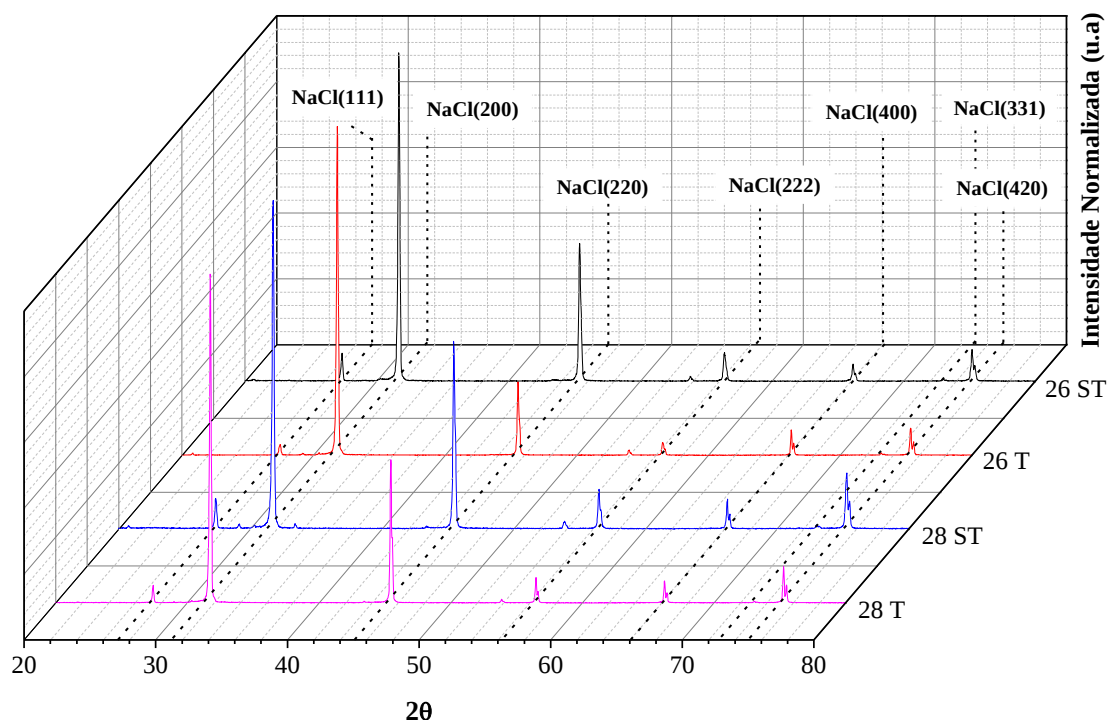


É possível observar que as gotas que sofreram a descarga, Figura 40 b e d, apresentam diferenças consideráveis no tamanho, formato e número de cristais presentes na superfície da solução em relação as gotas obtidas sem tratamento, Figura 40 a e c. Apesar de simples, esse resultado consiste em uma evidência de que a atuação do plasma provoca alterações na energia livre com magnitude suficiente para gerar muitos núcleos estáveis na solução, cujo crescimento posterior resulta numa estrutura cúbica lisa diferente daqueles formados na solução não tratada que cresceram obtendo formatos *hopper*.

4.2.4 Análise microestrutural das partículas filtradas

A microestrutura do material também foi avaliada através da técnica de difração de raios X, Figura 41, onde são apresentados os difratogramas das amostras obtidas da solução de 26°Bé com e sem tratamento, 26T e 26ST respectivamente, e da solução de 28°Bé, 28T e 28ST.

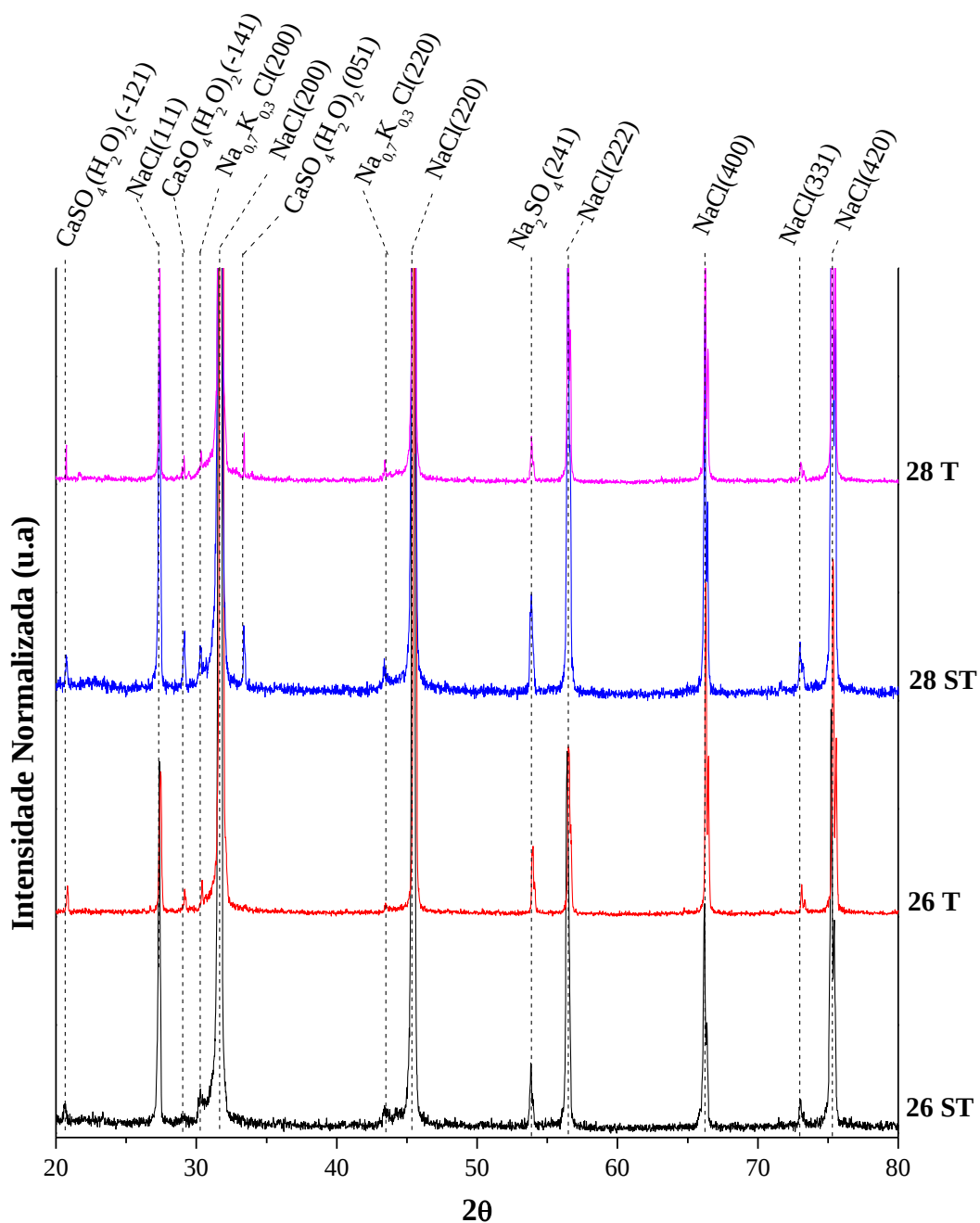
Figura 41. Difratogramas em cascata dos sólidos obtidos após filtragem nas duas condições de densidade com (T) e sem tratamento por plasma (ST).



Com base nas intensidades relativas ao plano (200), todas as amostras apresentaram padrão de difração típico da halita, com crescimento preferencial orientado no plano (200). Os cristais obtidos da solução de 28°Bé apresentaram maior intensidade em todos os picos, indicando uma maior cristalinidade da amostra. Os difratogramas apontaram a existência de fases de sulfato de

cálcio di-hidratado, $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ (ICSD 01-070-0983), um composto cuja precipitação ocorre em grandes quantidades na etapa anterior a cristalização de NaCl , mas que ainda pode se apresentar em pequenas quantidades nas etapas seguintes (BABEL; SCHREIBER, 2014; GEERTMAN, 2000). Também foi observada a presença das fases $\text{Na}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{Cl}$ e Na_2SO_4 , cujas precipitações são esperadas quando a densidade da solução se encontra mais elevada. Os picos correspondentes a essas fases podem ser observados na Figura 42.

Figura 42. Difratograma das amostras em offset evidenciando os demais picos identificados.

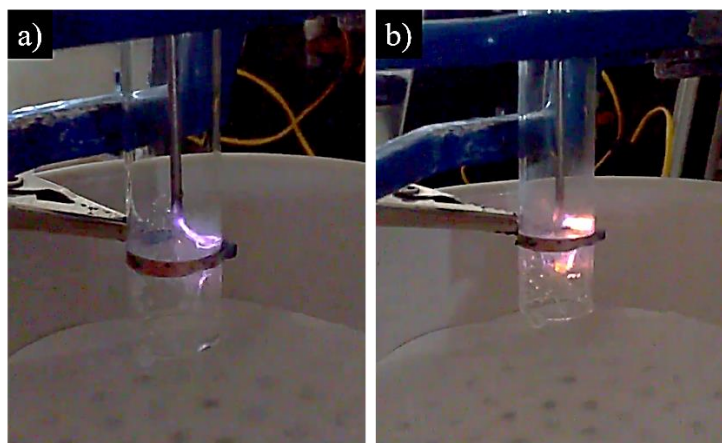


Com relação ao tratamento por plasma, houve redução nas intensidades relativas ao NaCl (200) para praticamente todos planos dos difratogramas das partículas obtidas nas duas condições de densidades, indicando uma redução da cristalinidade.

4.2.5 Espectroscopia de emissão óptica (OES) do plasma

Durante o tratamento foram observadas diferenças na coloração do plasma que inicialmente se apresentava com cor lilás mudando para uma coloração amarelada. Essa mudança foi acompanhada de um importante fator, incrustações que surgiam nas paredes internas do tubo próximas a região do anel de cobre. Essas incrustações eram ocasionadas pela dispersão da gota provocada nos primeiros momentos da descarga. Essa dispersão, também estudada como um efeito pulverizador, já foi observada em tratamentos de líquidos por plasmas de descargas atmosféricas, cujo efeito do campo elétrico e da gravidade favoreceram esse espalhamento (MACHALA; CHLÁDEKOVÁ; PELACH, 2010). As gotículas aderidas à superfície do tubo cristalizavam e atuavam como um condutor de modo que a descarga passou a ser gerada entre a superfície da gota e os cristais encrustados na parede do tubo. A Figura 43 apresenta os dois diferentes momentos no qual foi possível perceber a mudança na coloração.

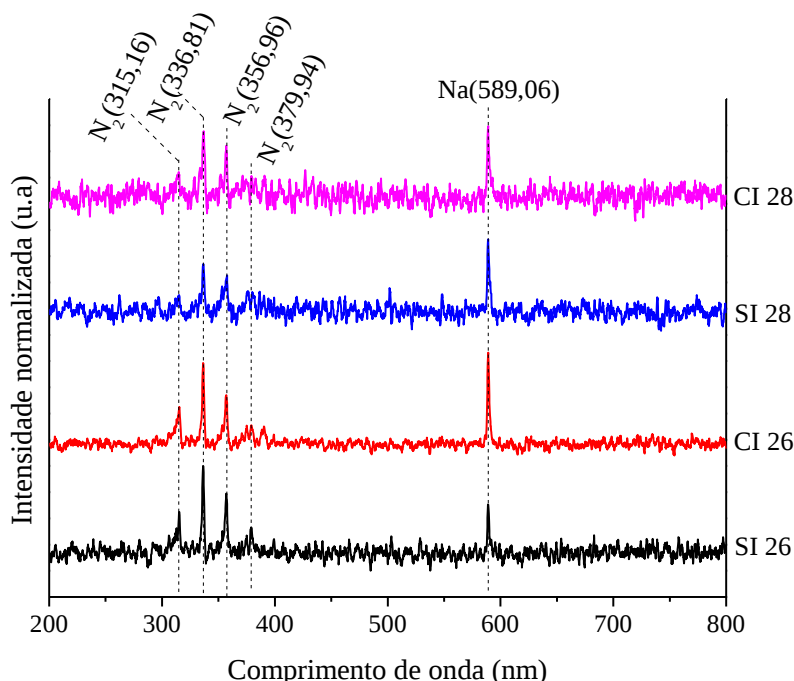
Figura 43. Coloração do plasma durante o tratamento a) antes da incrustação e b) após a incrustação.



Não é possível enxergar a presença das incrustações na Figura 43 b em virtude da transparência dos cristais e da presença do fundo branco correspondente ao funil do sistema de filtração. No entanto, considerando que a mudança na coloração está provavelmente associada à incrustação de material sólido nas paredes do tubo, espectros de emissão óptica do plasma foram obtidos para verificar as espécies com maiores contribuições. A Figura 44 c mostra os espectros

do plasma obtidos durante o tratamento das duas soluções, densidade de 26°Bé e 28°Bé, antes e após a incrustação.

Figura 44. Espectros de emissão óptica do plasma utilizado após a incrustação (CI) e antes da incrustação (SI).



Foram observadas somente espécies de N_2 do gás atmosférico e emissões referente a sódio, Na, evidentemente advindos da solução. Segundo Jairo *et al.* (2017), o transporte de espécies da solução para a fase gasosa é um processo dependente do tempo. Em suas observações, espectros obtidos a partir da aplicação de descargas de plasma atmosférico em salmoura mostraram a presença de sódio e cloro juntamente com outras espécies do ar, no entanto, após o surgimento dos cristais logo abaixo da descarga, picos correspondentes às espécies provenientes do ar são suprimidos restando somente os de sódio e o cloro.

Nos espectros obtidos não foram observadas diferenças nas espécies presentes para as duas condições de densidade. Porém, notou-se um aumento na intensidade dos picos correspondentes ao sódio após a ocorrência da incrustação, indicando que há uma maior presença dessas espécies, ou maior transporte para a fase plasma quando a descarga é gerada entre a superfície do líquido e dos cristais.

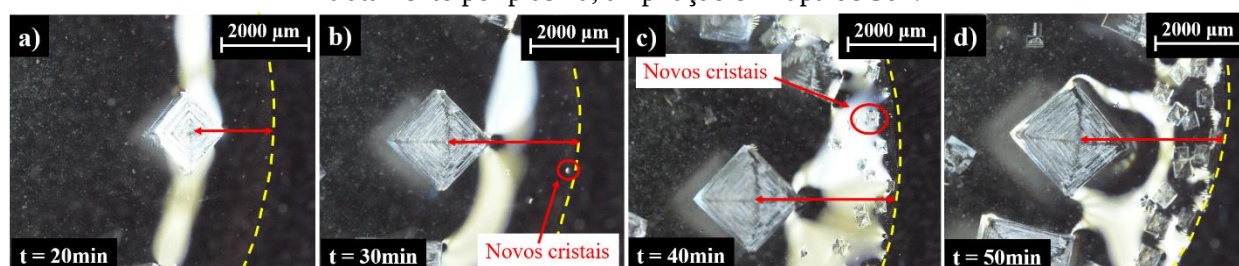
4.3 Experimento 3

Para observar a atuação do plasma *in situ*, gotas da solução de menor densidade, 1,215 g/cm³ (26°Bé), foram submetidas a uma descarga de plasma atmosférico e assistidas por meio de

lupa estereoscópica. Esse comportamento foi avaliado juntamente com o surgimento e crescimento de cristais sem a atuação do plasma.

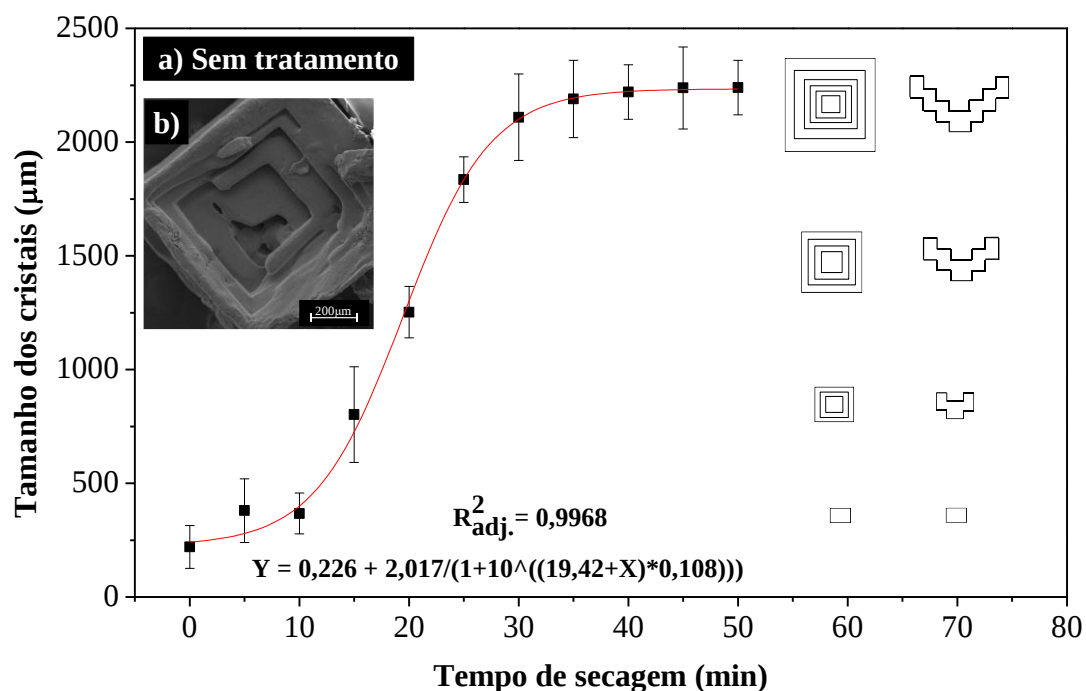
As gotas observadas sem atuação do plasma, durante 50 min de sua secagem, apresentaram cristais localizados inicialmente nas bordas, próximos a interface líquido-substrato, isto é, entre o líquido e a lâmina de vidro, que em seguida passaram a crescer se deslocando sobre a superfície da gota em direção ao centro, enquanto núcleos surgiam dando origem a novos cristais que cresciam nas bordas. A Figura 45 mostra o comportamento do crescimento desses cristais.

Figura 45. Crescimento dos cristais durante a secagem de uma gota de solução hipersalina sem tratamento por plasma, ampliação em lupa de 30x.



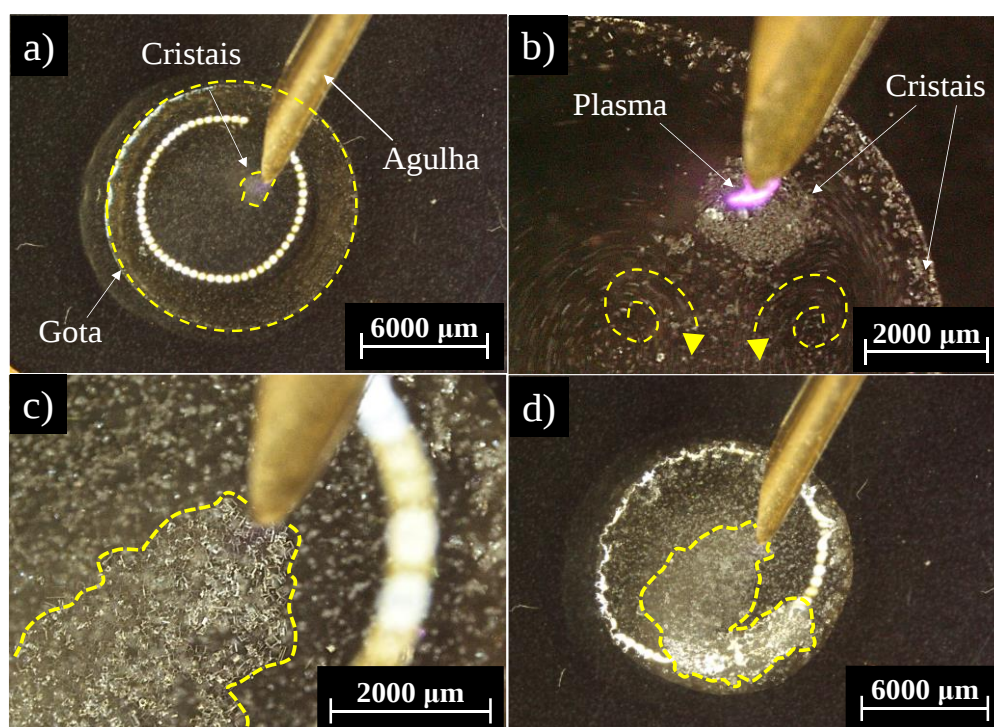
Foi possível perceber que os cristais cresciam com o formato *hopper*, semelhante aos cristais observados no Experimento 1, quando a taxa de evaporação foi mais lenta. A Figura 45 a mostra a morfologia do cristal após 20 min de seu crescimento e as etapas seguintes evidenciam que o aumento do seu tamanho é acompanhado da movimentação para longe das bordas enquanto novos cristais são formados, Figura 45 b, c e d. O crescimento dos cristais ocorre em forma de pirâmide oca, com ápice voltado para baixo, no sentido do aumento de sua base. Considerando que o filme de alta densidade, ou supersaturado, consiste em uma camada muito fina da superfície e que o primeiro cristal que se forma no interior desse filme, ao atingir uma espessura superior a essa camada, irão apresentar um crescimento maior das partes em contato com essa camada em comparação as partes que estão mais abaixo em contato com líquido. Enquanto as bordas do cristal vão crescendo, o aumento do seu peso tende a deslocá-lo para baixo mudando as partes em contato com o filme de alta densidade constantemente. Esse efeito provoca o formato de tremonha, conhecido cientificamente como “hopper crystal” (FONTANA; SCHEFER; PETTIT, 2011). O monitoramento do crescimento dos cristais mostrou um crescimento sigmoidal, cujo melhor ajuste foi obtido por meio do software OriginPro 8.5, com aumento abrupto a partir de 802 μm chegando a um tamanho médio final de 2.471 μm conforme apresentado na Figura 46.

Figura 46. a) Modelo de crescimento de "Hopper Crystals" a partir de gotas de solução hipersalina e b) MEV da parte superior desses cristais.



Quando gotas semelhantes às anteriores foram submetidas à uma descarga elétrica, durante a evaporação, observou-se um comportamento completamente diferente no mecanismo e cinética de crescimento dos cristais. Um aglomerado de cristais se formou imediatamente em torno do ponto de aplicação da descarga na superfície da gota. A Figura 47 apresenta a cristalização promovida pela descarga de plasma na superfície da gota da solução.

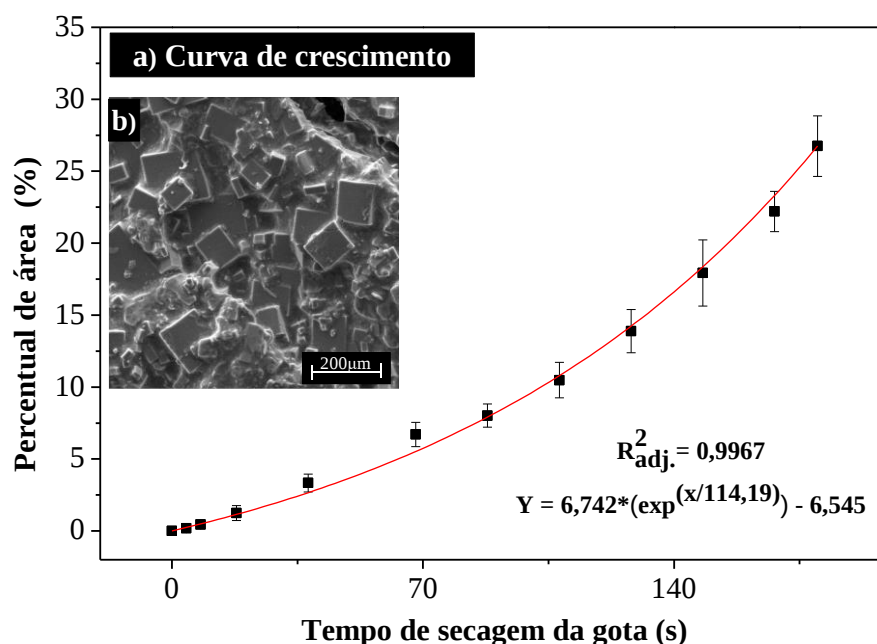
Figura 47. Dinâmica da cristalização na superfície de uma gota da solução hipersalina durante a aplicação de plasma de descarga atmosférica. a) aglomerado de cristais formado após 18s de aplicação da descarga (10x), b) detalhes da dinâmica da cristalização (30x), c) após 108s (30x) e d) após 180s (10x).



Na Figura 47 a cristais surgem imediatamente após a aplicação da descarga formando um aglomerado. Esse aglomerado ganhou extensão e atingiu uma área média equivalente à 27% da área da gota aos 180s, Figura 47 d. Durante a aplicação da descarga, enquanto o aglomerado crescia outros cristais se formavam ao longo da borda, com morfologia semelhante aos cristais formados na condição de evaporação sem aplicação da descarga, Figura 47 b. Também foi possível notar a presença de duas correntes circulares próximas, vórtices, no lado esquerdo em sentido horário e no lado direito em sentido anti-horário. Essas correntes foram detectadas por meio do movimento em espiral de pequenos cristais que realizam esse percurso colidindo uns com os outros dando origem e extensão ao aglomerado. A cristalização, bem como a formação dos vórtices podem estar associadas aos fortes fluxos eletromagnéticos gerados pela descarga, que induzem correntes iônicas e arrastam as partículas sobre a superfície (BORGHESANI, 2007).

A taxa de crescimento da camada de cristais foi obtida pela determinação da área do aglomerado relativa à área superficial da gota em função do tempo de aplicação da descarga. O resultado, como apresentado na Figura 48, exibiu um crescimento exponencial também determinado por meio do software OriginPro 8.5.

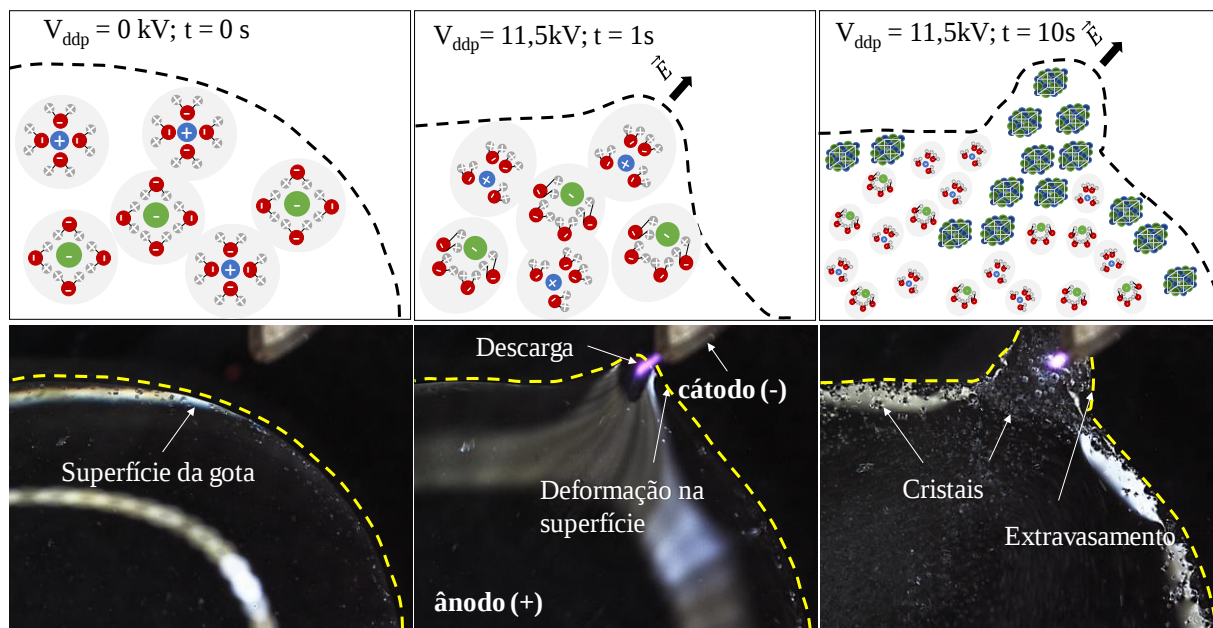
Figura 48. a) Modelo do crescimento do aglomerado de cristais na superfície da gota em função do tempo de aplicação do plasma de descarga atmosférica e b) Micrografia eletrônica do aglomerado de cristais formados na superfície da gota após 180 s da aplicação do plasma (500x).



A Figura 48 b mostra em detalhes a morfologia dos cristais a partir da micrografia eletrônica dos mesmos. Verificou-se que a distribuição apresentou uma larga faixa de tamanhos de cristais cúbicos aglomerados, variando de 5 μm a 100 μm. O tamanho desses cristais foi bem menor em relação ao tamanho dos cristais formados sem aplicação do plasma, mesmo para o tempo mínimo de 3 minutos. Isso mostra que a descarga provoca uma cristalização abrupta diretamente na superfície do líquido impedindo o crescimento na forma piramidal.

Após uma inspeção mais detalhada da região onde ocorre a descarga, observou-se um fenômeno interessante produzido pela deformação da solução, demonstrado por meio da Figura 49. No primeiro momento, anterior a descarga, a superfície da gota é perfeitamente arredondada, Figura 49 a. Em um segundo momento, imediatamente à geração do feixe luminoso, a superfície da gota é rapidamente atraída para a proximidade do cátodo deformando-se, Figura 49 b. A continuidade do processo resulta na formação dos vórtices e aglomeração de cristais até que após 10 s do início da descarga ocorre uma ruptura da tensão superficial da gota e extravasamento da solução, Figura 49 c.

Figura 49. Dinâmica da cristalização no momento a) anterior a descarga, b) imediatamente à aplicação da descarga e c) após 10 s de aplicação da descarga.



Deformações desse tipo, em que as camadas de solvatação da solução são deformadas ao ponto de promover uma alteração macroscópica no líquido, apresentam relação direta com o mecanismo de *eletrofiação* que ocorre quando a força eletrostática supera a força da gravidade e tensão superficial provocando a instabilidade na superfície do líquido em formato cônico (STANCAMPIANO *et al.*, 2019). A razão r/d para a configuração utilizada foi de 0,85, menor que a unidade, com a qual foi possível observar essa deformação.

Com relação cinética da cristalização é válido lembrar que a influência dos campos eletromagnéticos na atração de íons presentes em soluções iônicas, bem como na distribuição de cargas na solvatação em soluções contendo NaCl promovem um alinhamento dos dipolos na camada de solvatação em direção ao potencial de carga oposta (NOVÁK; FOROUTAN-NEJAD; MAREK, 2016). Com base nessas observações propomos a existência de uma forte atração pelo campo elétrico de gotículas contendo íons solvatados. Considerando a polarização catódica da descarga, os dipolos positivos das moléculas de água em torno do íon Na^+ são atraídos para a região do feixe enquanto os dipolos negativos das moléculas em torno do íon Cl^- tendem a alinhar em sentido contrário. Esse efeito simultâneo, juntamente às correntes iônicas, promovem a quebra da blindagem oriunda das camadas de solvatação favorecendo uma rápida cristalização. Apesar da composição química de mais de 90% da solução ser composta por sódio e cloreto, já foi observado no Experimento 2 que o plasma atua atraindo íons de todas as espécies, sendo que aqueles em maior quantidade foram os que formaram mais compostos.

5. CONCLUSÕES FINAIS

- A produção de flor de sal em g/L na umidade de 50% foi 17,85% maior que a produção na umidade de 70%.
- Os cristais de flor de sal na umidade de 50% apresentaram predominância de aglomeração e morfologia cúbica oca com tamanho, em média, menor que a metade do tamanho dos cristais produzidos em 70% de umidade, que apresentaram predominância de morfologia *hopper*. A massa do sedimentado em relação ao volume evaporado na condição de menor umidade foi 5,2 % maior que a obtida na condição de maior umidade.
- Propriedades como densidade, concentração e condutividade da solução sofreram variações significativas ao longo da produção e foram acompanhadas de alterações na composição química devido as precipitações e evaporação de H₂O.
- As diferentes condições de umidade influenciaram principalmente a concentração de potássio na solução, sendo maior para a condição de maior umidade. Houve aumento no teor de SO₄²⁻, na flor de sal, que foi acompanhado de reduções na concentração de Cl⁻ e demais íons, enquanto o sedimentado apresentou maiores teores de SO₄²⁻, K⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺.
- A microestrutura dessa flor de sal apresentou principalmente a fase halita, com picos preferenciais no plano (200), redução na intensidade relativa ao plano (400) com o aumento da densidade, e picos de Na₂SO₄ cuja a intensidade reduziu com o aumento da umidade. Já os sedimentados apresentaram mais fases contendo SO₄, Ca e Mg.
- Com relação ao tratamento por plasma, ficou evidente que o mesmo foi capaz de gerar partículas, tamanhos entre 2 e 8 µm, nas soluções saturadas, cuja composição química apresentou maiores teores de todos os íons presentes na solução, quando comparados aquelas partículas obtidas sem tratamento.
- Os núcleos estáveis gerados pelo plasma apresentaram um padrão de crescimento, cubico liso e aglomerado, diferente daqueles formados sem tratamento, que apresentaram morfologia *hopper*.
- Esses cristais apresentaram microestruturas de halita com plano preferencial (200), cuja cristalinidade foi maior para a maior densidade e reduziu com os tratamentos. Além da halita, também foram observados picos de fases de gipsita e sulfato de sódio.
- As primeiras reações provocadas pelo plasma são deformações nas camadas de solvatação dos íons, percebidas em maior grau pela deformação da superfície do líquido, provocando a quebra da blindagem, pelas moléculas de H₂O, e em seguida uma

cristalização abrupta com incorporação de íons das diferentes espécies químicas presentes na solução.

- Por fim, essas evidências mostram que a associação entre a técnica de síntese por plasma, bem como a aplicação de gradientes térmicos, pode resultar em um método eficiente na extração de minerais de forma seletiva e ainda com possibilidade de adaptações para aplicações industriais.

REFERÊNCIAS

- AISLING, Lynch; ÅKE, Rasmuson. Crystal Growth of Single Salicylamide Crystals. **Crystal Growth & Design**, v. 19, n. 12, p. 7230–7239, 2019. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.cgd.9b01101>>.
- ALAMDARI, A. *et al.* Kinetics of magnesium hydroxide precipitation from sea bittern. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 47, n. 2, p. 215–221, 2008. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0255270107000979>>.
- ALEXANDER, Lee Fiona; RADACSI, Norbert. Application of electric fields for controlling crystallization. **CrystEngComm**, v. 21, n. 34, p. 5014–5031, 2019. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C9CE00755E>>.
- ALVES JUNIOR, Clodomiro. **Nitretação a plasma: Fundamentos e Aplicações**. v. 1 Disponível em: <<http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Nitreta??o+a+Plasma:+Fundamentos+e+Aplica??es#0>>.
- ANDRADE, Manoel Correia De. O território do sal : A exploração do sal marinho e a produção do espaço geográfico do rio grande do. **Revista GeoInterações**, v. 2, n. 2, p. 71–104, 2018. Disponível em: <<http://periodicos.uern.br/index.php/geointeracoes/article/view/3767/2001>>.
- ANTON, J. *et al.* Extremely Halophilic Bacteria in Crystallizer Ponds from Solar Salterns. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 66, n. 7, p. 3052–3057, 2000. Disponível em: <<http://aem.asm.org/cgi/doi/10.1128/AEM.66.7.3052-3057.2000>>.
- AQUILANO, Dino. *et al.* {100} and {111} forms of the NaCl crystals coexisting in growth from pure aqueous solution. **Journal of Crystal Growth**, v. 311, n. 2, p. 399–403, 2009. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S002202480801227X>>.
- BABEL, M.; SCHREIBER, B. C. Geochemistry of Evaporites and Evolution of Seawater. **Treatise on Geochemistry**. 2. ed. Elsevier, v. 9, p. 483–560, 2014. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/237838492_Geochemistry_of_Evaporites_and_Evolution_of_Seawater>.
- BALAREW, Chr. Solubilities in seawater-type systems: Some technical and environmental friendly applications. **Pure and Applied Chemistry**, v. 65, n. 2, p. 213–218, 1993. Disponível em: <<http://www.degruyter.com/view/j/pac.1993.65.issue-2/pac199365020213/pac199365020213.xml>>.
- BARAUNA, Jairo Breno Francisco de Oliveira. *et al.* Sodium Chloride Crystallization by Electric Discharge in Brine. **Materials Research**, v. 20, n. 2, p. 215–220, 2017. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392017000800215&lng=en&tlng=en>.
- BARDI, Ugo. Extracting Minerals from Seawater: An Energy Analysis. **Sustainability**, v. 2, n. 4, p. 980–992, 2010. Disponível em: <<http://www.mdpi.com/2071-1050/2/4/980>>.
- BASEGGIO, Gino. Composition of Sea Water and Its Concentrates. **Fourth international symposium on salt - northern ohio geological society** 1974, Woodstock, EUA. Disponível em:

<<http://www.salt-partners.com/pdf/Baseggio.pdf>>.

BEZERRA, Joel Medeiros. *et al.* Aspectos econômicos e ambientais da exploração salineira no estado do Rio Grande do Norte. **Engenharia Ambiental**, v. 9, n. 2, p. 3–20, 2012. Disponível em: <<http://ferramentas.unipinhal.edu.br/engenhariaambiental/include/getdoc.php?id=2133&article=659&mode=pdf>>.

BORGHESANI, Armando Francesco. **Ions and electrons in liquid helium**. 1. ed. Oxford University Press, New York, 2007. Disponível em: <<http://www.oxfordscholarship.com/view/10.1093/acprof:oso/9780199213603.001.0001/acprof-9780199213603>>.

BRUGGEMAN, Peter. *et al.* DC Electrical Breakdown in a Metal Pin–Water Electrode System. **IEEE Transactions on Plasma Science**, v. 36, n. 4, p. 1138–1139, 2008. Disponível em: <<http://ieeexplore.ieee.org/document/4598939/>>.

BRUGGEMAN, Peter; LEYS, Christophe. Non-thermal plasmas in and in contact with liquids. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 42, n. 5, p. 053001, 2009. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0022-3727/42/i=5/a=053001?key=crossref.8fa1b687ac83d548a8f846742c94f2e7>>.

CÂMARA, C. A. L. **Produção de Sal por Evaporação Solar**. 1999.

CHAKRABORTY, Debashree; PATEY, G. N. How Crystals Nucleate and Grow in Aqueous NaCl Solution. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 4, n. 4, p. 573–578, 2013. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jz302065w>>.

CHEN, Qiang; KANEKO, Toshiro; HATAKEYAMA, Rikizo. Reductants in Gold Nanoparticle Synthesis Using Gas–Liquid Interfacial Discharge Plasmas. **Applied Physics Express**, v. 5, n. 8, p. 086201, 2012. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/1882-0786/5/086201>>.

CHEN, Qiang; LI, Junshuai; LI, Yongfeng. A review of plasma–liquid interactions for nanomaterial synthesis. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 48, n. 42, p. 424005, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/48/42/424005>>.

CIMSAL, 2014. Flor de sal Cimsal. Disponível em: <<http://www.cimsal.com.br/flordesal.html>>.

COSTA, Ideval Souza.; ANDRADE, Fábio Ramos Dias De. Experimentos didáticos de cristalização. **Terrae Didatica**, v. 10, n. 2, p. 91, 2015. Disponível em: <<https://periodicos.sbu.unicamp.br/ojs/index.php/td/article/view/8637368>>.

COSTA, Eden V. Medidas da umidade relativa do ar em um ambiente fechado. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 25, n. 3, p. 346–348, 2003. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1806-11172003000300014&lng=pt&tlng=pt>.

D’AGOSTINO, Riccardo. *et al.* **Advanced Plasma Technology**. v1. Wiley-VCH, Republica Federal da Alemanha, 2007. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9783527622184>>.

DARROW, Karl K. Davisson and Germer. **Scientific American**, v. 178, n. 5, p. 50–53, 1948.

Disponível em: <<http://www.nature.com/doi/10.1038/scientificamerican0552-50>>.

DELLWIG, Louis F. Robert Evans. Depositional Processes in Salina Salt of Michigan. **AAPG Bulletin**, v. 53, n. 2, p. 83–110, 1969. Disponível em: <<http://search.datapages.com/data/doi/10.1306/5D25C80D-16C1-11D7-8645000102C1865D>>.

DESARNAUD, J.; SHAHIDZADEH-BONN, N. Salt crystal purification by deliquescence/crystallization cycling. **EPL (Europhysics Letters)**, v. 95, n. 4, p. 48002, 2011. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0295-5075/95/i=4/a=48002?key=crossref.bae48c91c55471146ee3129eb99d4f2d>>.

DESARNAUD, Julie. *et al.* Hopper Growth of Salt Crystals. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 9, n. 11, p. 2961–2966, 2018. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpclett.8b01082>>.

DINIZ, Marco Túlio Mendonça. **Condicionantes socioeconômicos e naturais para a produção de sal marinho no Brasil: As particularidades da principal região produtora**. Centro de Ciências e Tecnologia, da Universidade Estadual do Ceará, , 2013. Disponível em: <<http://seer.uece.br/?journal=geoece&page=article&op=view&path%5B%5D=747>>.

COSTA, Diógenes Félix Da Silva. *et al.* Influência De Macroaspectos Ambientais Na Produção De Sal Marinho No Litoral Semiárido Do Brasil. **Revista de Geografia (Recife)**, v. 31, n. 3, p. 28–42, 2014.

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

DOUGHERTY, Ralph C. Density of Salt Solutions: Effect of Ions on the Apparent Density of Water. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 19, p. 4514–4519, 2001. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp010097r>>.

DU, Qian. *et al.* Effect of electrical conductivity on the ion mobility in dielectric liquids. **IEEE 19th International Conference On Dielectric Liquids (ICDL)**, 2017. Disponível em: <<http://ieeexplore.ieee.org/document/8124612/>>.

F.SOUTO INDÚSTRIA E COMÉRCIO DE SAL S.A, 2014. F. Souto Sal S. A. Indústria Salineira e Refinaria de Sal Marinho - Salina Maranhão, Grossos – Brasil, RN. Disponível em: <http://www.fsouto.com.br/galeria_salinas.html>.

FONSECA, Debora Cristina de Araujo Medeiros. *et al.* Análise De Arranjo Físico Em Uma Empresa De Refinamento Do Sal. **XXXVI Encontro Nacional de Engenharia de Produção**. João Pessoa/PB, Brasil., 2016. Disponível em: <http://www.abepro.org.br/biblioteca/TN_STP_226_320_29900.pdf>.

FONTANA, Pietro; PETTIT, Donald; CRISTOFORETTI, Samantha. Sodium chloride crystallization from thin liquid sheets, thick layers, and sessile drops in microgravity. **Journal of Crystal Growth**, v.428, p.80–85, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2015.07.026>>.

FONTANA, Pietro; SCHEFER, Jürg; PETTIT, Donald. Characterization of sodium chloride crystals grown in microgravity. **Journal of Crystal Growth**, v. 324, n. 1, p. 207–211, 2011. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022024811003575>>.

FRIDMAN, Alexander. **Plasma Chemistry**. 1. ed. Cambridge University, Philadelphia, 2008. Disponível em: <<https://www.cambridge.org/br/academic/subjects/engineering/thermal-fluids-engineering/plasma-chemistry?format=HB&isbn=9780521847353>>.

GEERTMAN, R. M. Sodium Chloride: Crystallization. **Encyclopedia of Separation Science**. Elsevier, 2000. p. 4127–4134.

GOLDSACK, Douglas E; FRANCHETTO, Raymond; FRANCHETTO, Arlene (Anttila). Solvation effects on the conductivity of concentrated electrolyte solutions. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 54, n. 18, p. 2953–2966, 1976.

GONCHARUK, V. V; BAGRII, V. A.; BASHTAN, S. Yu. Crystallization of calcium carbonate from aqueous solutions in superimposition of electric and magnetic fields. **Journal of Water Chemistry and Technology**, v. 34, n. 3, p. 133–135, 2012. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.3103/S1063455X12030022>>.

HAMMADI, Zoubida; VEESLER, Stéphane. New approaches on crystallization under electric fields. **Progress in Biophysics and Molecular Biology**, v. 101, n. 1–3, p. 38–44, 2009. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079610709000856>>.

HOFFMANN, Clotilde; BERGANZA, Carlos; ZHANG, John. Cold Atmospheric Plasma: methods of production and application in dentistry and oncology. **Medical Gas Research**, v. 3, n. 1, p.21, 2013. Disponível em: <<http://medicalgasresearch.biomedcentral.com/articles/10.1186/2045-9912-3-21>>.

INOUE, Mikiyasu; HIRASAWA, Izumi. The relationship between crystal morphology and XRD peak intensity on CaSO₄·2H₂O. **Journal of Crystal Growth**, v. 380, p. 169–175, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2013.06.017>>.

JAKHRANI, Abdul Qayoom. *et al.* Assessment of Dissolved Salts Concentration of Seawater in the Vicinity of Karachi Assessment of Dissolved Salts Concentration of Seawater in the Vicinity of Karachi. **International Journal of Structural and Civil Engineering**, v. 1, n. 2, p. 61–69, 2012. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/265799938_Assessment_of_Dissolved_Salts_Concentration_of_Seawater_in_the_Vicinity_of_Karachi>.

JAVOR, Barbara. Solar Salterns. **Hypersaline Environments Microbiology and Biogeochemistry**. 1. ed. Berlin, Heidelberg. p. 189–204.

JAWOREK, A.; KRUPA, A. Studies of the corona discharge in ehd spraying. **Journal of Electrostatics**, v. 40–41, p. 173–178, 1997. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304388697000338>>.

KADUK, J. A. Modern powder diffraction. Reviews in mineralogy. **Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography**, v. 50, n. 2, p. 259–259, 1994. Disponível em: <<http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0108767393012450>>.

KAWAMOTO, Hiroyuki; UMEZU, Shinjiro. Electrohydrodynamic deformation of water surface in a metal pin to water plate. **J. Phys. D: Appl. Phys**, v. 38, p. 887–894, 2005.

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>>.

KJERFVE, Björn. *et al.* Hydrology and Salt Balance in a Large, Hypersaline Coastal Lagoon: Lagoa de Araruama, Brazil. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 42, n. 6, p. 701–725, 1996. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272771496900451>>.

KOWACZ, Magdalena; PRIETO, Manuel; PUTNIS, Andrew. Kinetics of crystal nucleation in ionic solutions: Electrostatics and hydration forces. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 74, n. 2, p. 469–481, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2009.10.028>>.

KURAKE, Naoyuki. *et al.* Synthesis of calcium oxalate crystals in culture medium irradiated with non-equilibrium atmospheric-pressure plasma. **Applied Physics Express**, v. 9, n. 9, p. 096201, 2016. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/1882-0786/9/i=9/a=096201?key=crossref.d794a0d26548dc53aa1f3a54456fb97e>>.

KURLANSKY, M. Salt: A World History. Penguin Group, Londres, Inglaterra, 2002.

LAZAR, B. *et al.* The carbonate system in hypersaline solutions: Alkalinity and CaCO₃ solubility of evaporated seawater. **Limnology and Oceanography**, v. 28, n. 5, p. 978–986, 1983. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.4319/lo.1983.28.5.0978>>.

LIU, Wenzheng. *et al.* Exploration to generate atmospheric pressure glow discharge plasma in air. **Plasma Science and Technology**, v. 20, n. 3, p. 035401, 2018. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/1009-0630/20/i=3/a=035401?key=crossref.973c4a07e1a9893a4ecb62bc74c327ea>>.

LOCKE, B. R. *et al.* Electrohydraulic Discharge and Nonthermal Plasma for Water Treatment. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 3, p. 882–905, 2006. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie050981u>>.

LOGANATHAN, Paripurnanda; NAIDU, Gayathri; VIGNESWARAN, Saravanamuthu. Mining valuable minerals from seawater: a critical review. **Environmental Science: Water Research & Technology**, v. 3, n. 1, p. 37–53, 2017. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C6EW00268D>>.

MACHALA, Zdenko; CHLÁDEKOVÁ, Lenka; PELACH, Michal. Plasma agents in bio-decontamination by dc discharges in atmospheric air. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 43, n. 22, p. 222001, 2010. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0022-3727/43/i=22/a=222001?key=crossref.c42666a38ba7e7e70d790bc742a3ae68>>.

MADSEN, H. E. Lundage. Influence of magnetic field on the precipitation of some inorganic salts. **Journal of Crystal Growth**, v. 152, n. 1–2, p. 94–100, 1995. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022024895001034>>.

MAGUREANU, M.; BRADU, C.; PARVULESCU, V. I. Plasma processes for the treatment of

water contaminated with harmful organic compounds. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 51, n. 31, p. 313002, 2018. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0022-3727/51/i=31/a=313002?key=crossref.1587fb82e7f62a3a49f718861d15ec6a>>.

MASIERO, Erico; SOUZA, Léa Cristina Lucas De. Variação de umidade absoluta e temperatura do ar intraurbano nos arredores de um corpo d'água. **Ambiente Construído**, v. 13, n. 4, p. 25–39, 2013. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1678-86212013000400003&lng=pt&tlng=pt>.

MCCAFFREY, M. A.; LAZAR, B.; HOLLAND, H. D. The evaporation path of seawater and the coprecipitation of Br-and K+with halite. **Journal of Sedimentary Petrology**, v. 57, n. 5, p. 928–937, 1987.

MCKONE, Harold T. An Introduction to Marine Biogeochemistry. **Journal of Chemical Education**, v. 69, n. 9, p. A251, 1992. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ed069pA251.2>>.

MELO, Paulo Roberto Cabral De; CARVALHO, Renato Senna De; PINTO, Dorival de Carvalho Pinto. Halita. **Rochas & minerais Industriais: usos e especificações**. 2. ed. Rio de Janeiro. p. 551–584.

MILLERO, Frank J. *et al.* The composition of Standard Seawater and the definition of the Reference-Composition Salinity Scale. **Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers**, v.55, n.1, p. 50–72, 2008. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0967063707002282>>.

MILLERO, Frank J. **Chemical Oceanography**. CRC Press, London, 2016. Disponível em: <<https://www.taylorfrancis.com/books/9781466512559>>.

MONNIN, Christophe. Density calculation and concentration scale conversions for natural waters. **Computers & Geosciences**, v. 20, n. 10, p. 1435–1445, 1994. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0098300494901031>>.

MOROZOV, V. S. The effect of the initial salt concentration on the rate of crystallization in a thin layer of solution. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 1382, p. 012122, 2019. Disponível em: <<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/1382/1/012122>>.

MULLIN, John William. **Crystallization**. 4ed. Butterworth-Heinemann, Oxford, 2001. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780750648332X50001>>.

MYERSON, Allan S.; TROUT, Bernhardt L. Nucleation from Solution. **Science**, v. 341, n. 6148, p. 855–856, 2013. Disponível em: <<http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1243022>>.

NANCOLLAS, George H. The growth of crystals in solution. **Advances in Colloid and Interface Science**, v.10, n.1, p.215–252, 1979. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0001868679870074>>.

NOGUEIRA, I. R. A. et al. Beneficiamento do sal: uma visão dos riscos ambientais. **Holos**, v. 3, n. 3, p. 148–160, 2013. Disponível em: <<http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=481548605012>>.

NOVÁK, Martin; FOROUTAN-NEJAD, Cina; MAREK, Radek. Solvent effects on ion–receptor interactions in the presence of an external electric field. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, n. 44, p. 30754–30760, 2016. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C6CP05781K>>.

OLIVEIRA, Bruno de Moura; MELO FILHO, João Massena; AFONSO, Júlio Carlos. A densidade e a evolução do densímetro. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 35, n. 1, p. 1–10, 2013. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1806-11172013000100024&lng=pt&tlng=pt>.

OREN, Aharon. Saltern evaporation ponds as model systems for the study of primary production processes under hypersaline conditions. **Aquatic Microbial Ecology**, v. 56, p. 193–204, 2009. Disponível em: <<http://www.int-res.com/abstracts/ame/v56/n2-3/p193-204/>>.

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>>. Acesso em: 14 out. 2019.

PEARSE, R. W. B.; GAYDON, A. G. **The Identification of Molecular Spectra**. 2. ed. Dordrecht: Springer Netherlands, 1976. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/978-94-009-5758-9>>.

PETROVA, E.; DOLD, P.; TSUKAMOTO, K. Growth of tetragonal lysozyme crystals from solutions containing NaCl, CsCl and NaNO₃. **Journal of Crystal Growth**, v. 304, n. 1, p. 141–149, 2007. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022024807001388>>.

PRIETO, M. Nucleation and supersaturation in porous media. **Mineralogical Magazine**, v. 78, n. 6, p.1437–1447, 2014. Disponível em: <https://www.cambridge.org/core/product/identifier/S0026461X00002772/type/journal_article>.

PRYOR, Roger W.; PH, D. Inductive Conductivity Measurement of Seawater. **Excerpt From The Proceedings Of The 2013 Comsol Conference In Boston**, 2013, Boston. Disponível em: <https://www.pksez1.com/Assets/RWPryor_CUC_Paper_Boston_2013.pdf>.

QI, Jian Quan. *et al.* Electric Field-Controlled Crystallizing CaCO₃ Nanostructures from Solution. **Nanoscale Research Letters**, v. 11, n. 120, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1186/s11671-016-1338-4>>.

RAMALHO, Maria Francisca De Jesus Lírio. A fragilidade ambiental do Nordeste brasileiro : o clima semiárido e as imprevisões das grandes estiagens. **Sociedade e Território**, v.25, n.2, p.104–115, 2013. Disponível em: <<https://periodicos.ufrn.br/sociedadeeterritorio/article/view/3629>>.

REN, Gan; WANG, Yanting. Saturated sodium chloride solution under an external static electric field: A molecular dynamics study. **Chinese Physics B**, v. 24, n. 12, p. 126402, 2015. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/1674-1056/24/i=12/a=126402?key=crossref.563136012a2f64704fd70cbb661a7f42>>.

REVALOR, Eve. *et al.* Usual and unusual crystallization from solution. **Journal of Crystal Growth**, v. 312, n. 7, p. 939–946, 2010. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022024810000084>>.

RICHARDSON, J. F.; HARKER, J. H.; BACKHURST, J. R. Crystallisation. **Chemical**

Engineering. Elsevier, 2002. p. 827–900.

ROCHA, Renato de Medeiros. *et al.* Brazilian solar saltworks - ancient uses and future possibilities. **Aquatic Biosystems**, v.8, n.1, p.8, 2012. Disponível em: <<http://www.aquaticbiosystems.org/content/8/1/8>>.

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

RODRIGUEZ-NAVARRO, Carlos. *et al.* Effects of ferrocyanide ions on NaCl crystallization in porous stone. **Journal of Crystal Growth**, v. 243, n. 3–4, p. 503–516, 2002. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022024802014999>>.

RÖMER, Frank. *et al.* Alkali Halide Solutions under Thermal Gradients: Soret Coefficients and Heat Transfer Mechanisms. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 117, n. 27, p. 8209–8222, 2013. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp403862x>>.

SEADER, J. D.; HENLEY, Ernest J.; ROPER, D. Keith. **Separation Process Principles: Chemical and Biochemical Operations**. 3. ed. John Wiley Andamp, New York, 2011. v. 1 Disponível em: <https://www.cambridge.org/core/product/identifier/S0007125000082039/type/journal_article>.

SEDIVY, V. M. Environmental balance of salt production speaks in favour of solar saltworks. **Global NEST Journal**, v. 11, n. 1, p. 41–48, 2013. Disponível em: <<https://journal.gnest.org/publication/567>>.

SERESHTI, Hassan; ALIAKBARZADEH, Ghazaleh. Response surface methodology optimized dispersive liquid–liquid microextraction coupled with UV-Vis spectrophotometry for determination of quinine. **Analytical Methods**, v. 5, n. 19, p. 5253, 2013. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=c3ay40478a>>.

SHAHIDZADEH-BONN, Noushine. *et al.* Salt Crystallization during Evaporation: Impact of Interfacial Properties. **Langmuir**, v. 24, n. 16, p. 8599–8605, 2008. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/la8005629>>.

SHAO, Y.; ZERDA, T. W. **The Four State of Matter: An introduction to Plasma Science**. 2. ed. Institute of Physics, London. v. 1 Disponível em: <<https://fusion4freedom.com/pdfs/FourthState.pdf>>.

SHIRAI, Naoki; UCHIDA, Satoshi; TOCHIKUBO, Fumiyoshi. Synthesis of metal nanoparticles by dual plasma electrolysis using atmospheric dc glow discharge in contact with liquid. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 53, n. 4, p. 046202, 2014. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/1347-4065/53/046202>>.

SILVA, Gustavo Rodrigues. **Características de vento da região nordeste - Análise, Modelagem e Aplicações para Projetos de Centrais Eólicas**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal De Pernambuco, 2003. Disponível em: <<https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/5432>>.

SOSSO, Gabriele 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, 2016. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemrev.5b00744>>.

STANCAMPIANO, Augusto. *et al.* Plasma and Aerosols: Challenges, Opportunities and Perspectives. **Applied Sciences**, v. 9, n. 18, p. 3861, 2019. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2076-3417/9/18/3861>>.

TAKIYAMA, H; OTSUHATA, T; MATSUOKA, M. Morphology of NaCl Crystals in Drowning-Out Precipitation Operation. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 76, n. 7, p. 809–814, 1998. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0263876298717137>>.

UWAHA, Makio. Growth Kinetics: Basics of Crystal Growth Mechanisms. **Handbook of Crystal Growth**. 2 ed. Cap.8, Elsevier, p.359–399, Japão, 2015. Disponível em:<<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-56369-9.00008-3>>.

VEESLER, S.; PUEL, F. Crystallization of Pharmaceutical Crystals. **Handbook of Crystal Growth**. v1. Elsevier, p. 915–949, 2015. Disponível em:<<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780444563699000216>>.

VIEIRA, Ana Sofia Santos. **Caracterização da cinética de formação da Flor de Sal**. Dissertação de mestrado, Universidade de Aveiro. Aveiro, Portugal, 2015. Disponível em: <<https://ria.ua.pt/bitstream/10773/15480/1/tese.pdf>>.

WALLACE, Adam F. *et al.* Microscopic Evidence for Liquid-Liquid Separation in Supersaturated CaCO₃ Solutions. **Science**, v. 341, n. 6148, p. 885–889, 2013. Disponível em: <<http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1230915>>.

YAKHNO, T. A. Sodium chloride crystallization from drying drops of albumin–salt solutions with different albumin concentrations. **Technical Physics**, v. 60, n. 11, p. 1601–1608, 2015. Disponível em:< <http://link.springer.com/10.1134/S1063784215110262>>.

ZHANG, Xin-xing. *et al.* Conductivity and Solvation Dynamics in Ionic Liquids. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 4, n. 7, p. 1205–1210, 2013. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jz400359r>>.