



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

LILIANE FERREIRA ARAÚJO DE ALMADA

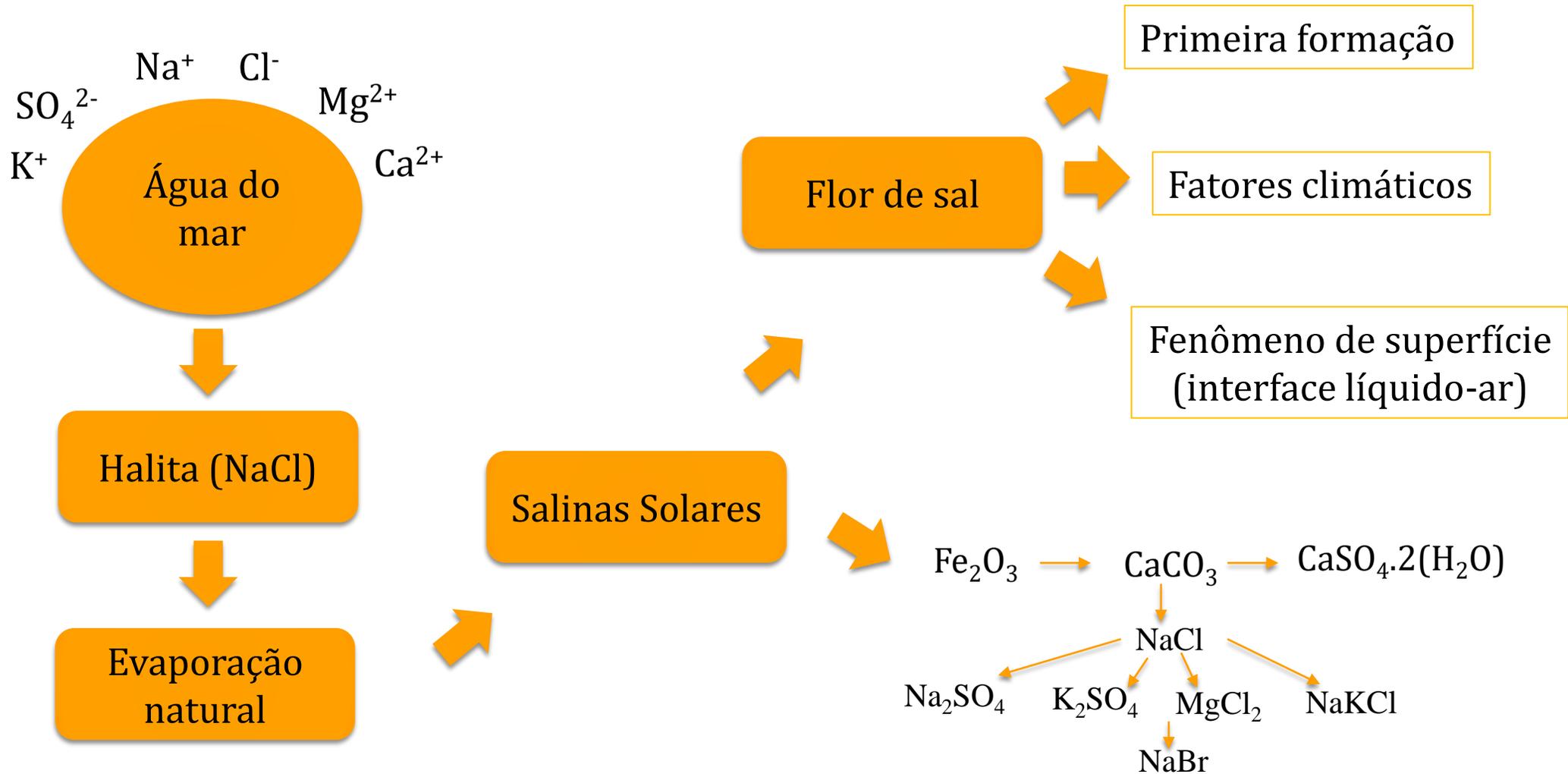
**CRISTALIZAÇÃO DE FLOR DE SAL EM SOLUÇÕES HIPERSALINAS
NATURAIS INDUZIDA POR EVAPORAÇÃO EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE
UMIDADE E PLASMA ATMOSFÉRICO**

Orientador: Prof. Dr. Clodomiro Alves Junior

Co-orientador: Prof Dr. Francisco Edson Nogueira Fraga

MOSSORÓ-RN
2020

1. INTRODUÇÃO



1. INTRODUÇÃO

CRISTALIZAÇÃO NA INTERFACE LÍQUIDO - AR

Interação entre NaCl e Albumina a partir de transições de fases (YAKHNO, 2014)

Propriedades interfaciais na cristalização de NaCl e Na₂SO₄ (SHAHIDZADEH *et al.*, 2008)

Cristais piramidais de NaCl na ISS (FONTANA *et al.*, 2011)

Morfologia de NaCl em diferentes supersaturações (DESARNAUD *et al.*, 2018)

Cristalização na superfície de salmoura por descarga elétrica (JAIRO *et al.*, 2017)

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

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

2.2 Objetivos Específicos

- Verificar 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;

2. OBJETIVOS

2.2 Objetivos Específicos

- Determinar as microestruturas formadas e associar as fases à densidade da solução e condições de umidade;
- Estudar a influência de uma 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;

4. METODOLOGIA

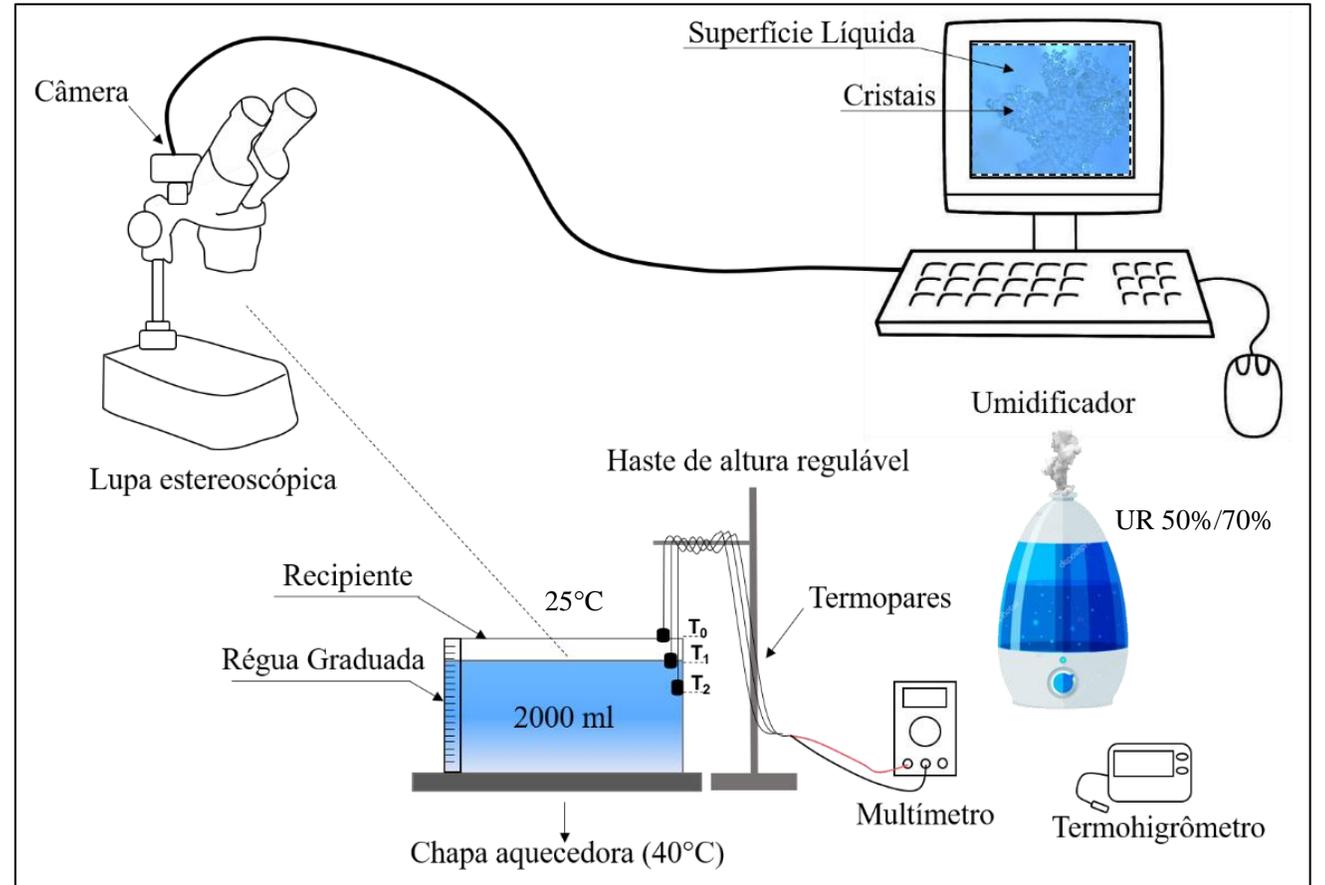


4. METODOLOGIA

4.1 Experimento 1

- Amostras ($1,215\text{g/cm}^3/26\text{ }^\circ\text{Bé}$) - Salina pertencente ao grupo F. Souto Ind, localizada em Grossos-RN;
- Recipiente: 285 mm x 176 mm x 97 mm, material polipropileno;
- Termopares posicionados a T_0 , T_1 e T_2 e medidos através de multímetro;
- Umidificador ultrassônico Reli On, modelo HQ-UH811E, e verificada por meio de um termohigrômetro digital Kasvi, modelo K29-5070H;
- Lupa estereoscópica Nikon, modelo MSZ 18, acoplada a uma câmera Nikon, modelo DS-F12.

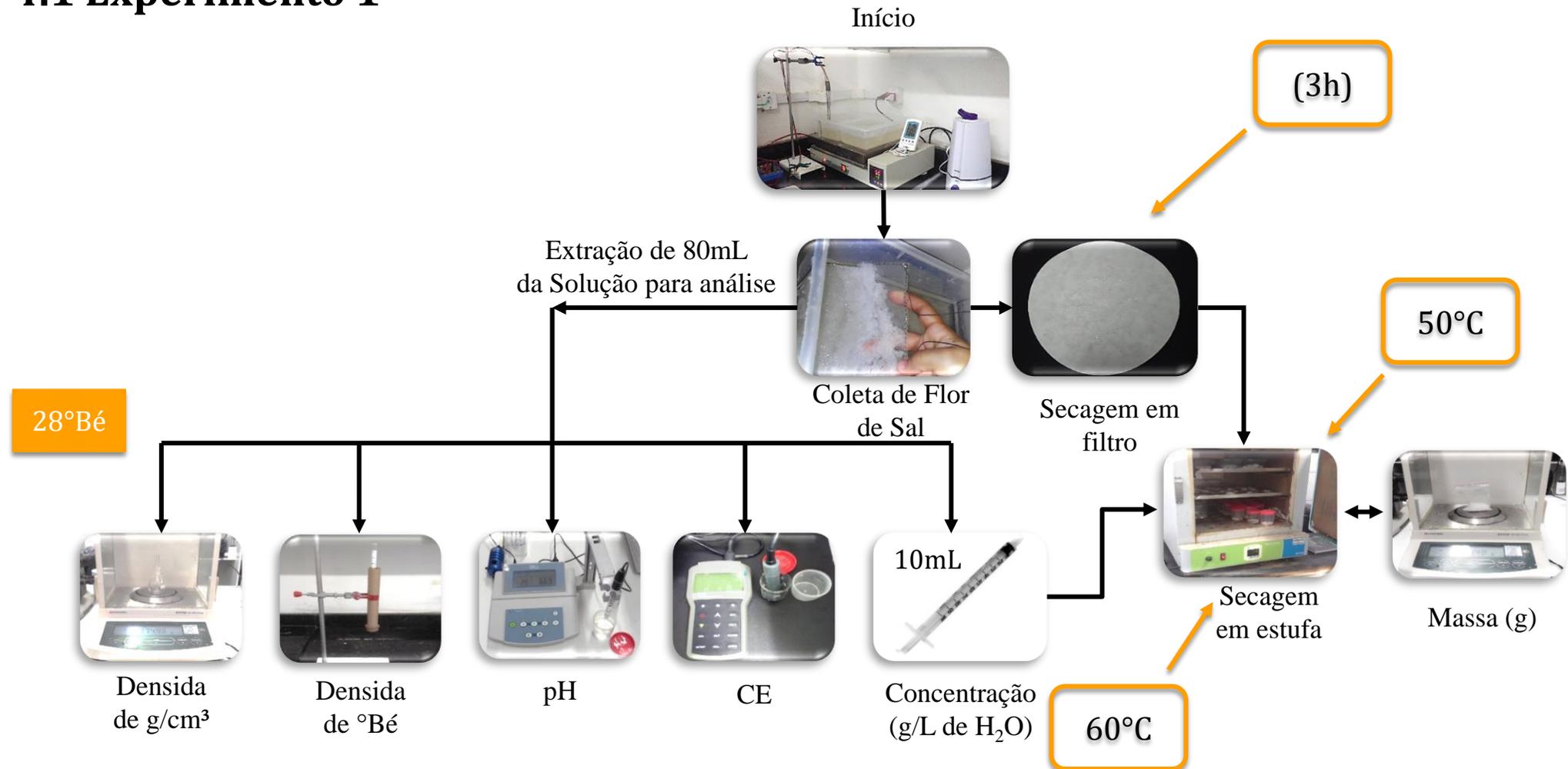
Figura 1. Esquema da montagem do experimento 1.



4. METODOLOGIA

4.1 Experimento 1

Figura 2. Fluxograma esquemático dos procedimentos realizados após a formação de cristais na superfície da solução.

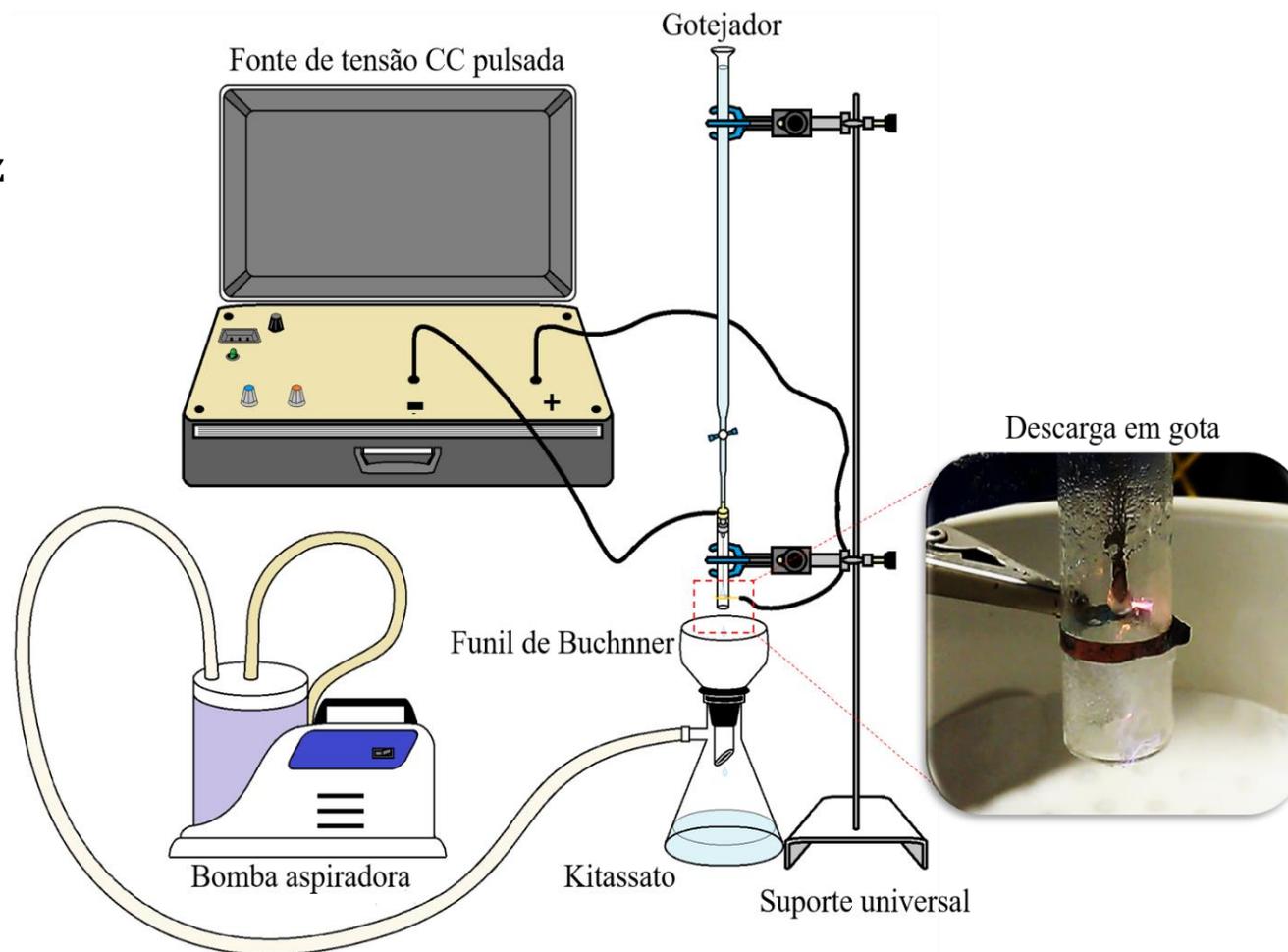


4. METODOLOGIA

4.2 Experimento 2 (etapa1)

- 1 gota (50 μ L)/s - (26 e 28 $^{\circ}$ Be);
- 11,5kV e frequência de 450Hz (ajuste por osciloscópio);
- agulha de aço inoxidável de 1,7mm;
- Tubo de vidro (10mm);
- Bureta (100mL);
- Funil de Buchner, 90mm;
- Kitassato de 500 mL;
- Papel filtro qualitativo;
- Bomba aspiradora;
- Secagem em estufa 40 $^{\circ}$ C (6h);
- Remoção de material com espátula.

Figura 3. Aparato experimental utilizado para a descarga de plasma gota a gota da solução.

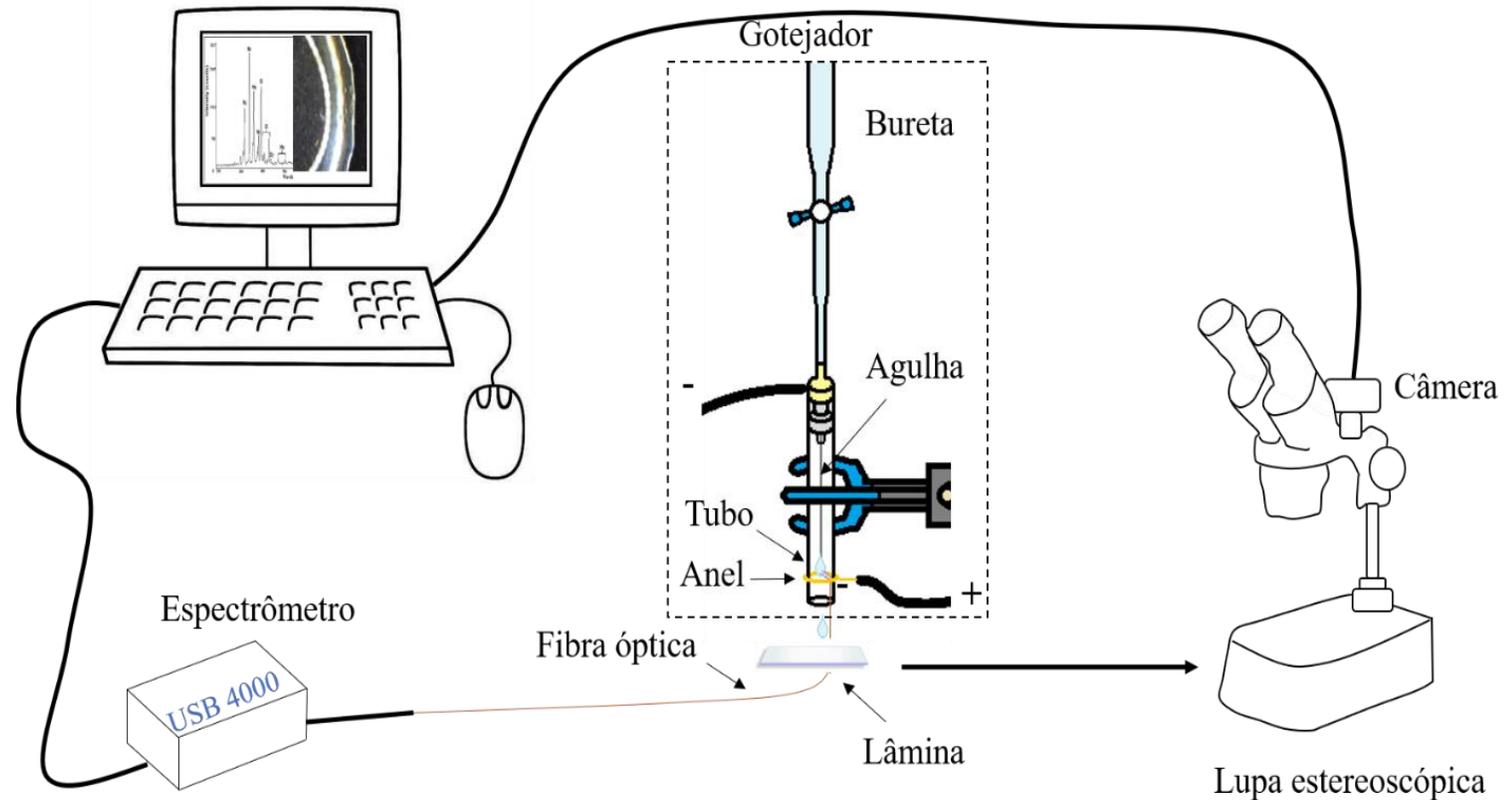


4. METODOLOGIA

4.2 Experimento 2 (etapa2)

- Dimensões da lâmina 17x25mm;
- Lupa estereoscópica (50 min);
- Espectros ópticos;

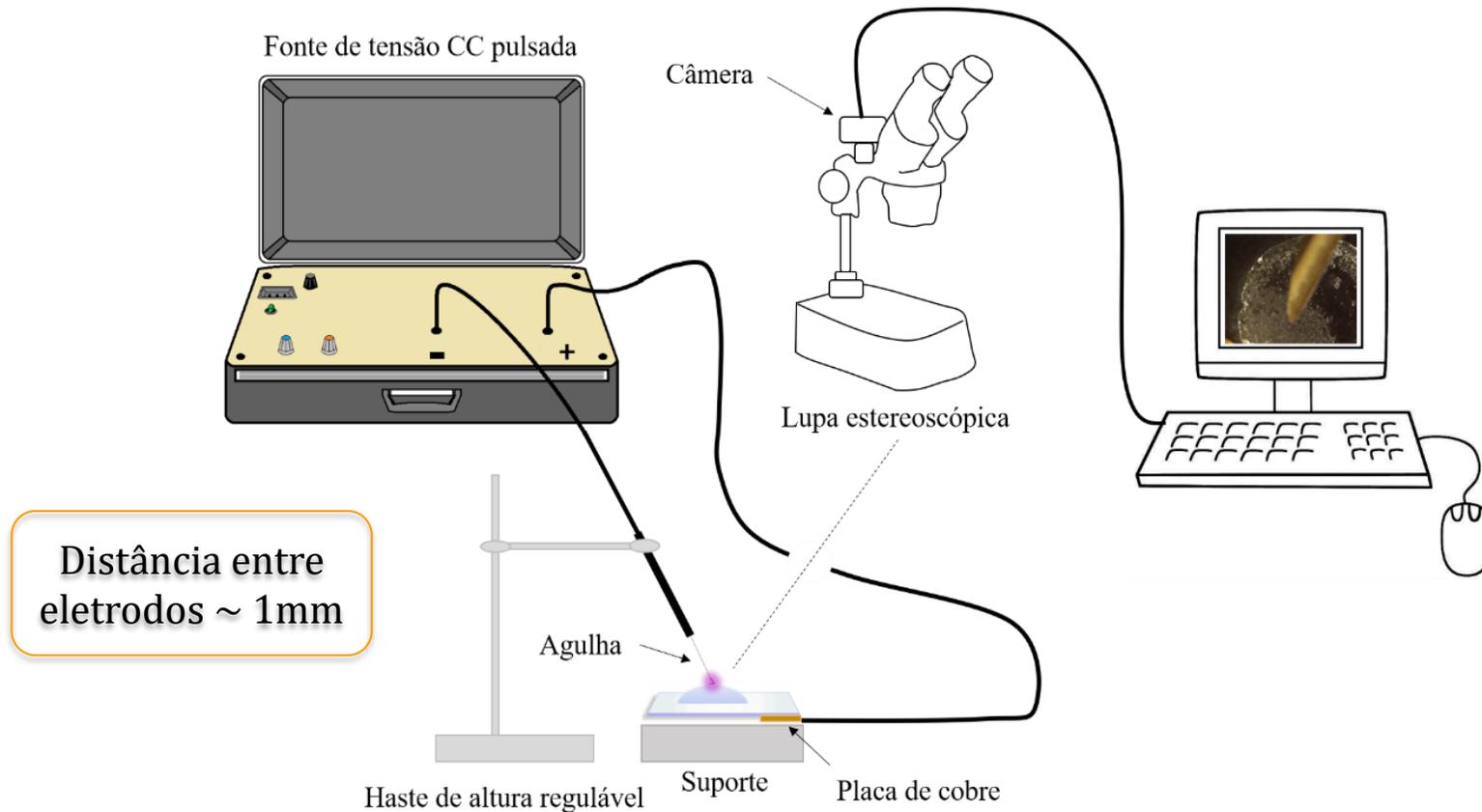
Figura 4. Esquema da montagem no segundo momento do experimento .



4. METODOLOGIA

4.3 Experimento 3

Figura 5. Esquema da montagem no segundo momento do experimento .



4. METODOLOGIA

4.4 Análises realizadas

Análises Químicas
(400mg/L)

Espectrometria de
emissão atômica

Espectrometria de
absorção atômica

Método de Mohr

Morfologia e
Microestrutura

MEV
Lupa estereoscópica
(*NIS elements Br*)

Image J

DRX (40kV-30mA)
(20-80°)

*X'pert Highscore
Plus v.3.0.5, da PANalytical*

ICSD e COD

OES

Fibra óptica de sílica
0,6 mm

Ocean Optics USB
4000 UV-VIS

Toshiba TCD1304AP
200 a 1000 nm

NIST
Pearse e Gaydon (1950)

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Experimento 1

5.1.1 Mecanismo da cristalização na superfície da solução

Figura 6. Variação da umidade em relação às condições desejadas no decorrer da evaporação

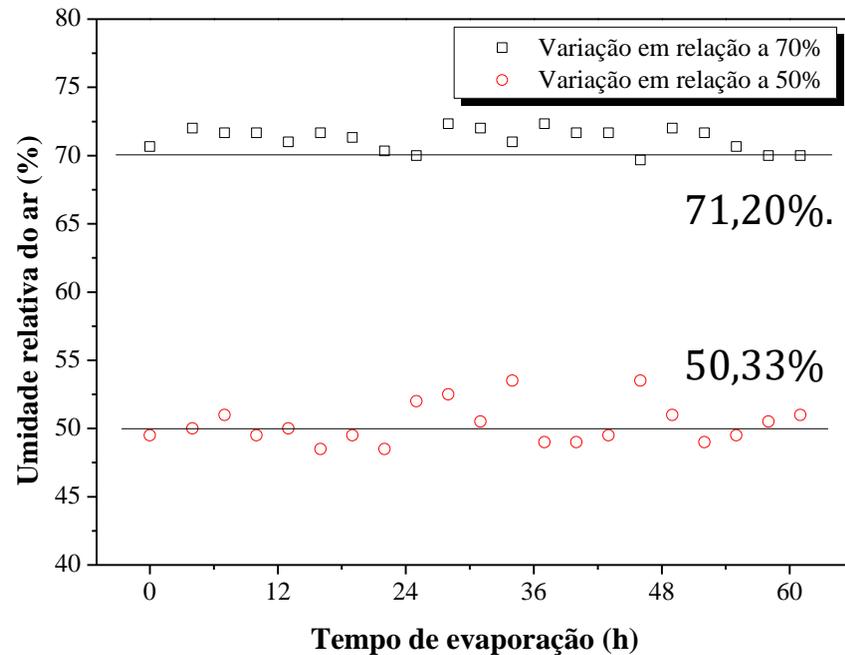
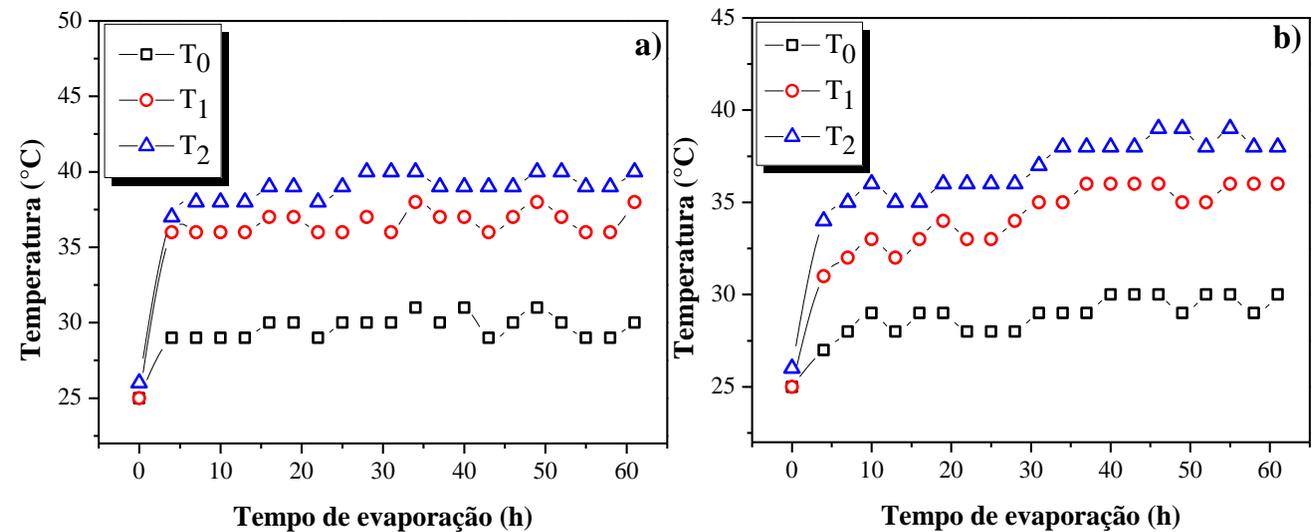


Figura 7. Variação da temperatura nos pontos T_0 , T_1 e T_2 para uma umidade relativa média do ar de a) 50% e b) 70%.



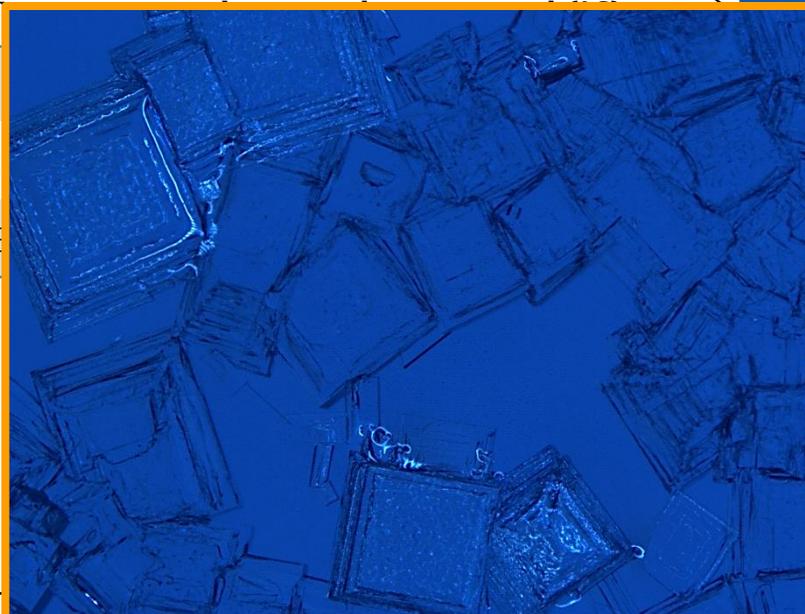
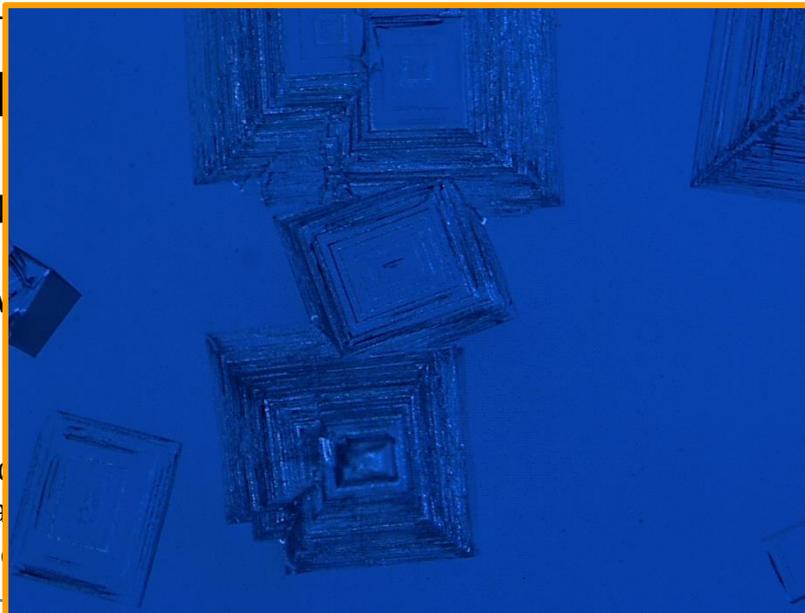
5. RESULTADOS

5.1 Experimento

5.1.1 Metodologia

Tabela 1. Tabela com a umidade média do ar e da superfície

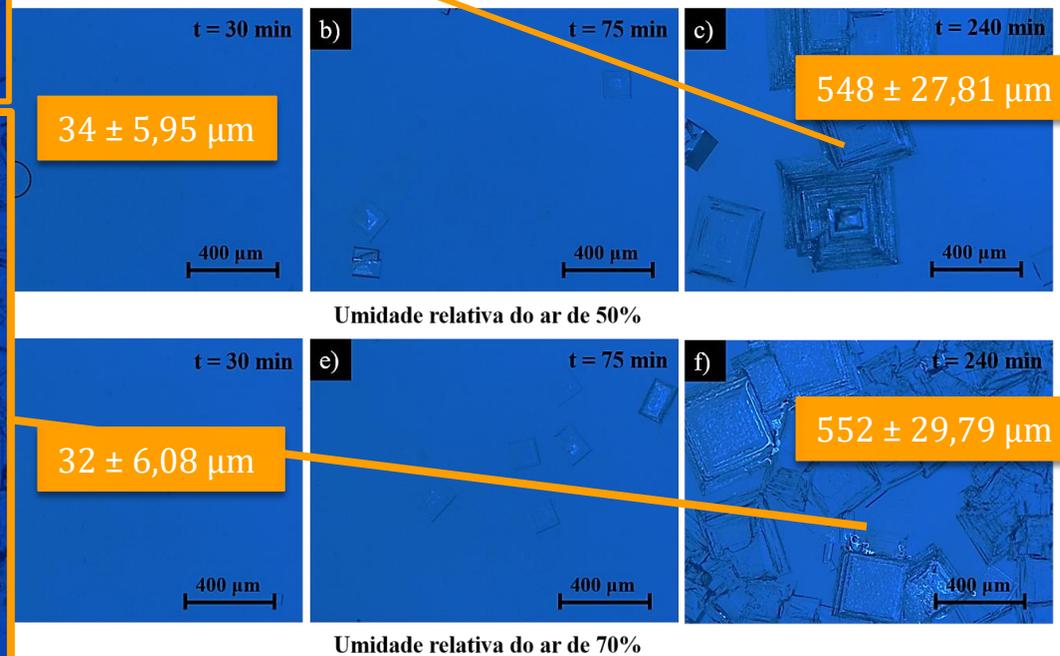
Umidade relativa média real do ar (%)	T
50	2
70	28



Coletas seguintes em intervalos de 3h -> Surgimento dos núcleos de forma mais lenta.

Superfície da solução

Figura 9. 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.



5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Experimento 1

5.1.2 Propriedades da solução durante a evaporação

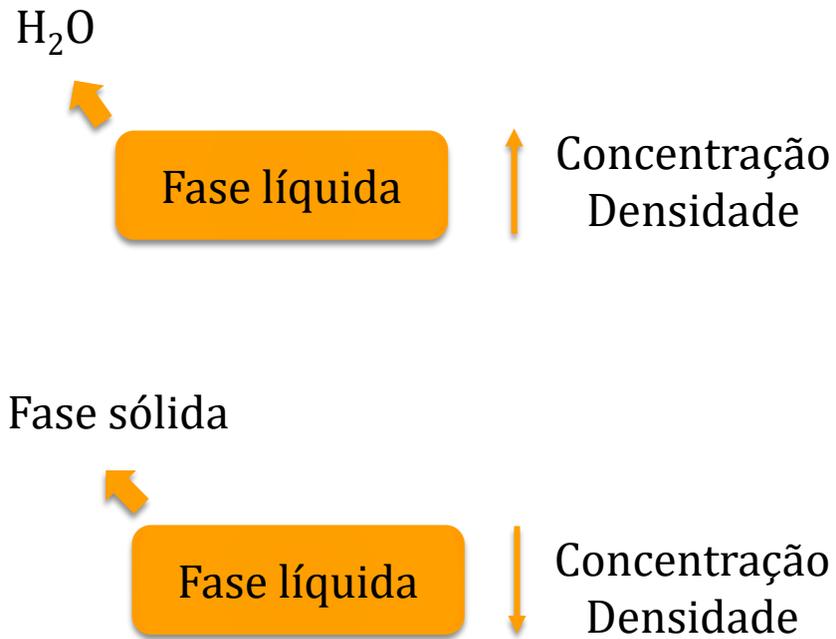
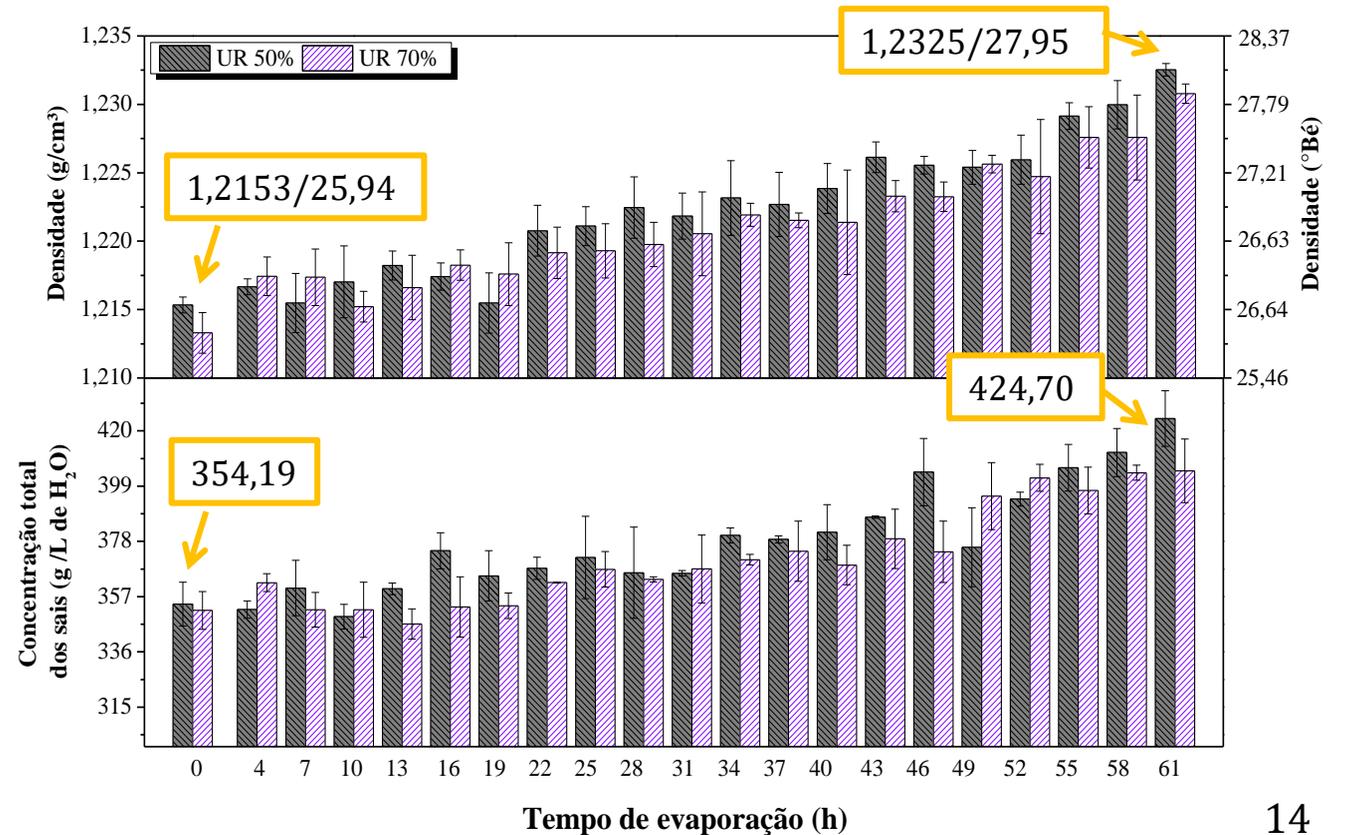


Figura 10. Variação de densidade e concentração da solução durante sua evaporação em diferentes condições de umidade.

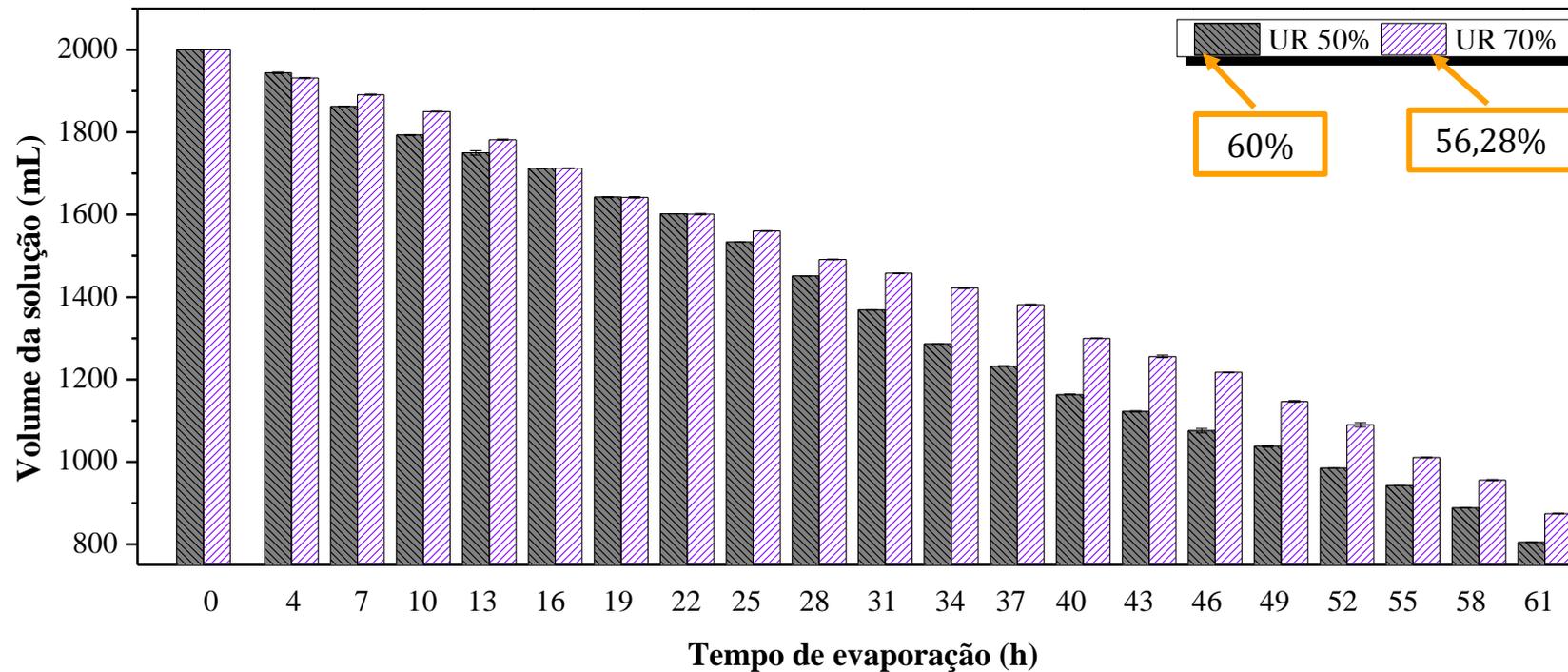


5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Experimento 1

5.1.2 Propriedades da solução durante a evaporação

Figura 11. Taxa de evaporação sob as duas condições de umidade.



5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Experimento 1

5.1.2 Propriedades da solução durante a evaporação

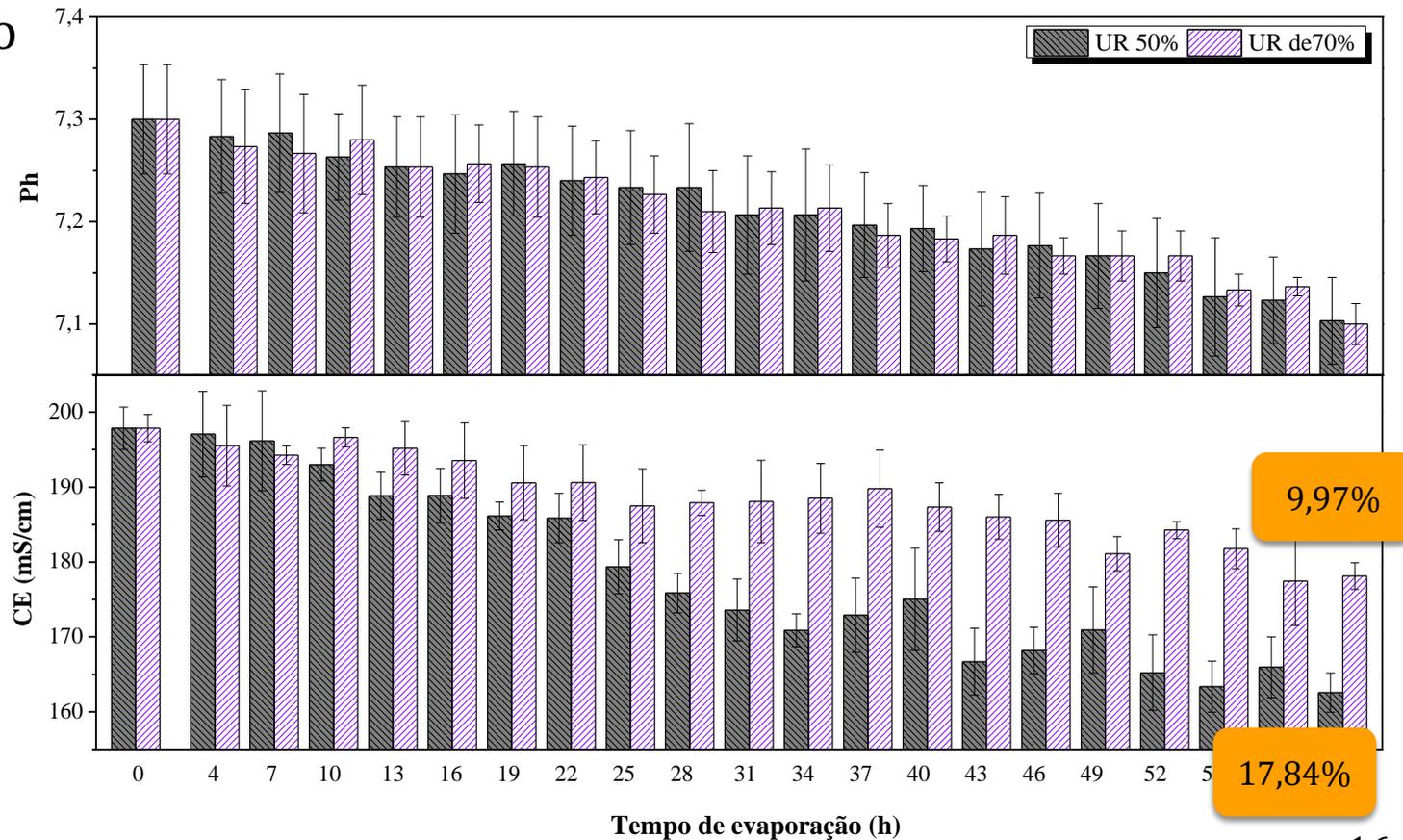
Zhang *et al.*, (2013)

Interações eletrostáticas ↑

Concentração ↑

Condutividade elétrica ↓

Figura 12. Comportamento da variação de pH e CE em função do tempo de evaporação



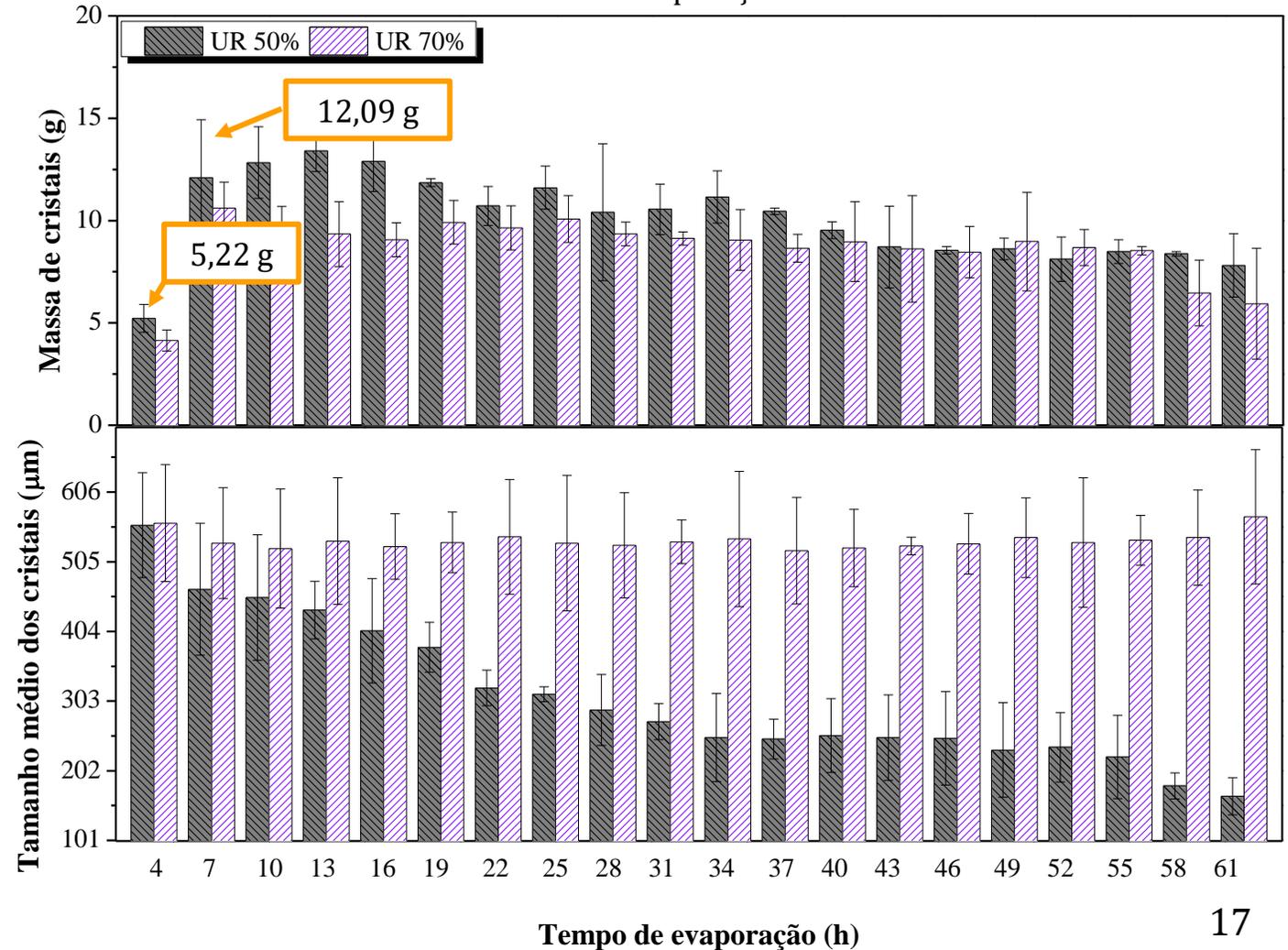
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Experimento 1

5.1.3 Massa e morfologia dos cristais obtidos

- Aumento de ~ 130% na massa após primeira coleta;
- Total: 199,261g/170,34g
- Redução de 558 a 165 μm (50%);
- Se mantém ~ 560 μm (70%);
- Supersaturação mais rápida -> maior número de núcleos;
- Barreira para a formação (70%);
- Supersaturação reduzida -> menor número de núcleos.

Figura 13. Comportamento da massa e tamanho médio dos cristais durante a evaporação



5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Experimento 1

5.1.3 Massa e morfologia dos cristais obtidos

Figura 14. 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).

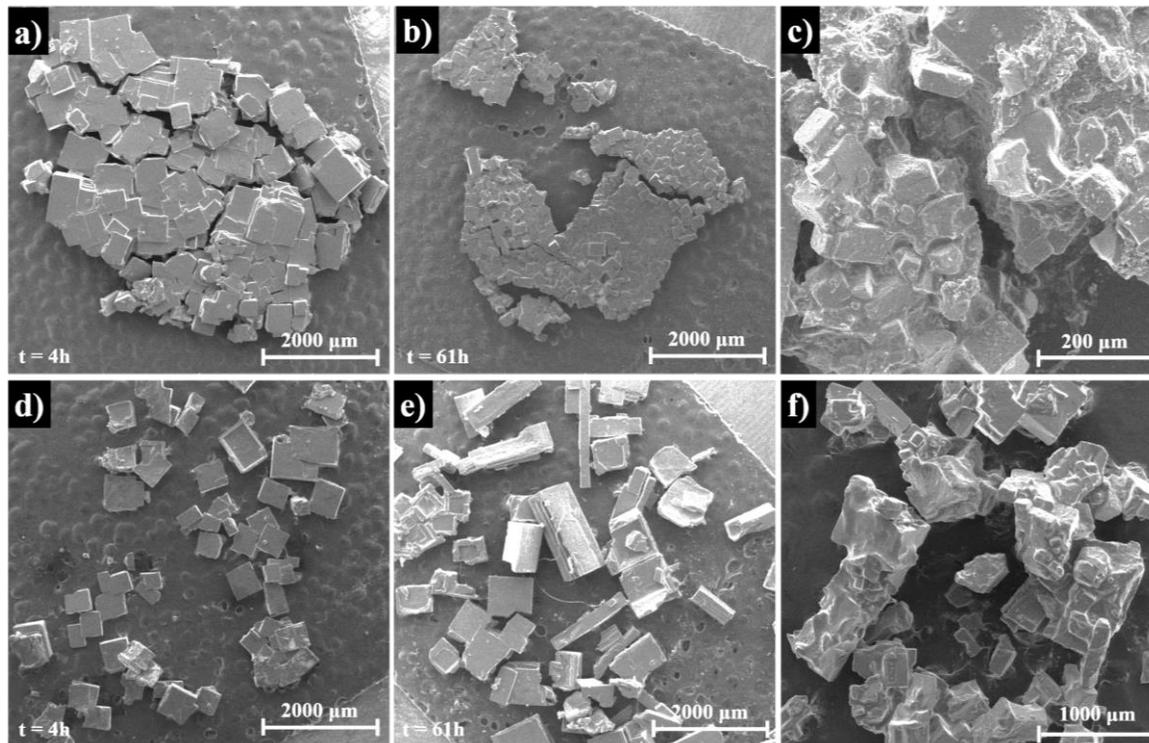
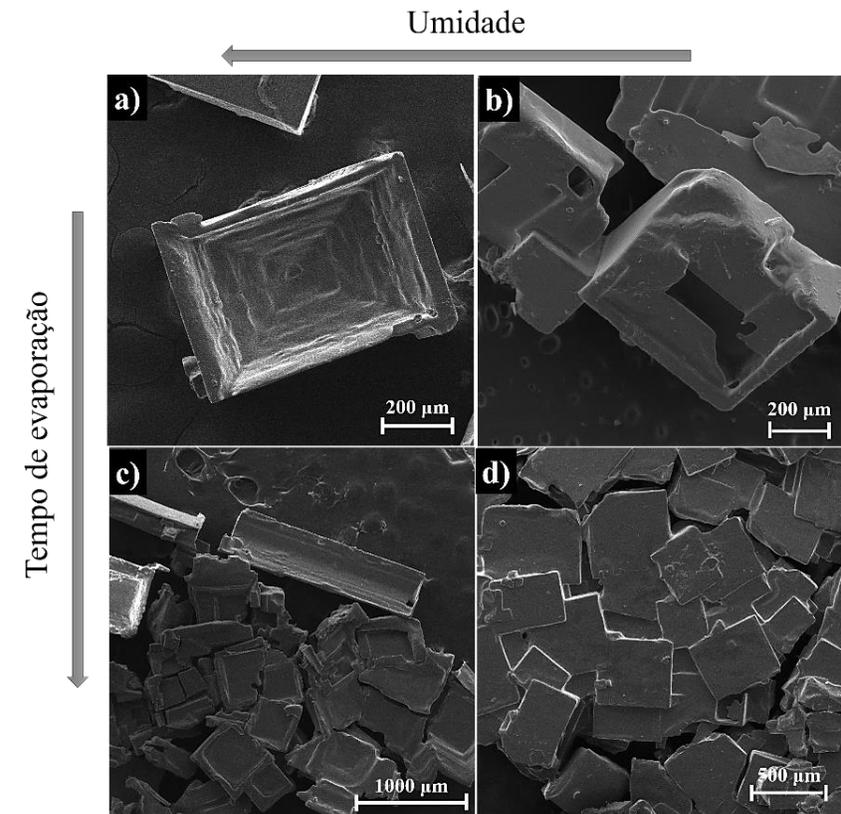


Figura 15. Morfologias ampliadas dos cristais obtidos, a) hopper (190x) e b) cúbicos ocos (160x), c) prismáticos (60x) e d) aglomerado de cúbicos lisos (80x).

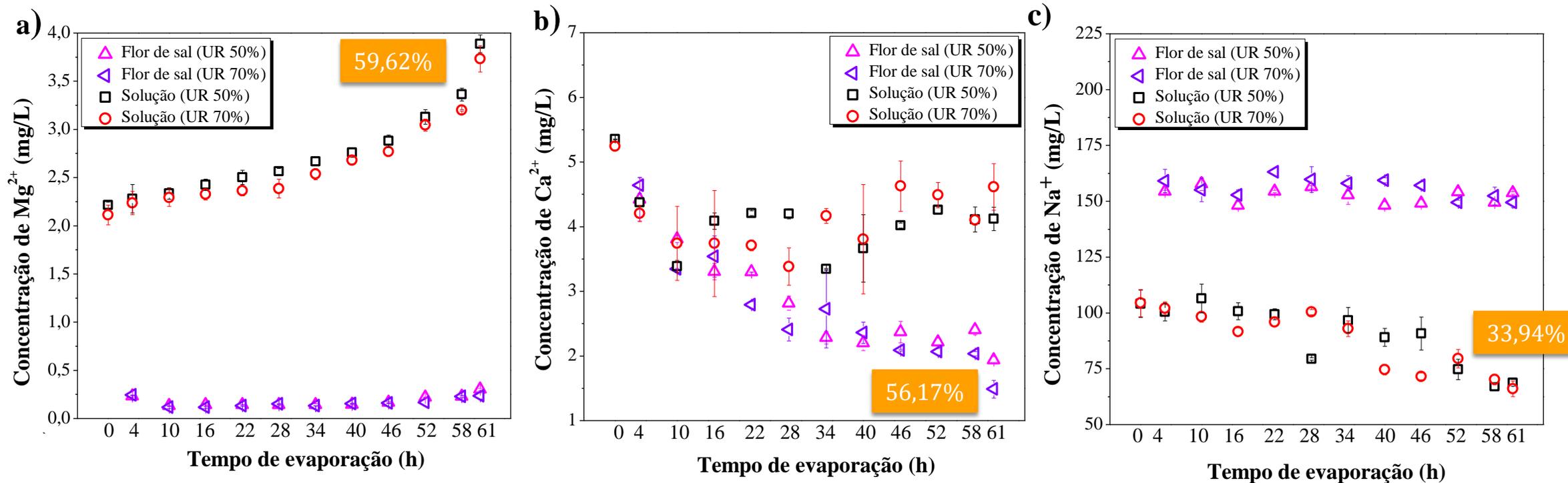


5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Experimento 1

5.1.4 Composição química dos materiais durante a evaporação

Figura 16. Composição iônica da flor de sal e da salmoura durante o período de evaporação. a) Mg^{2+} , b) Ca^{2+} , c) Na^+ .

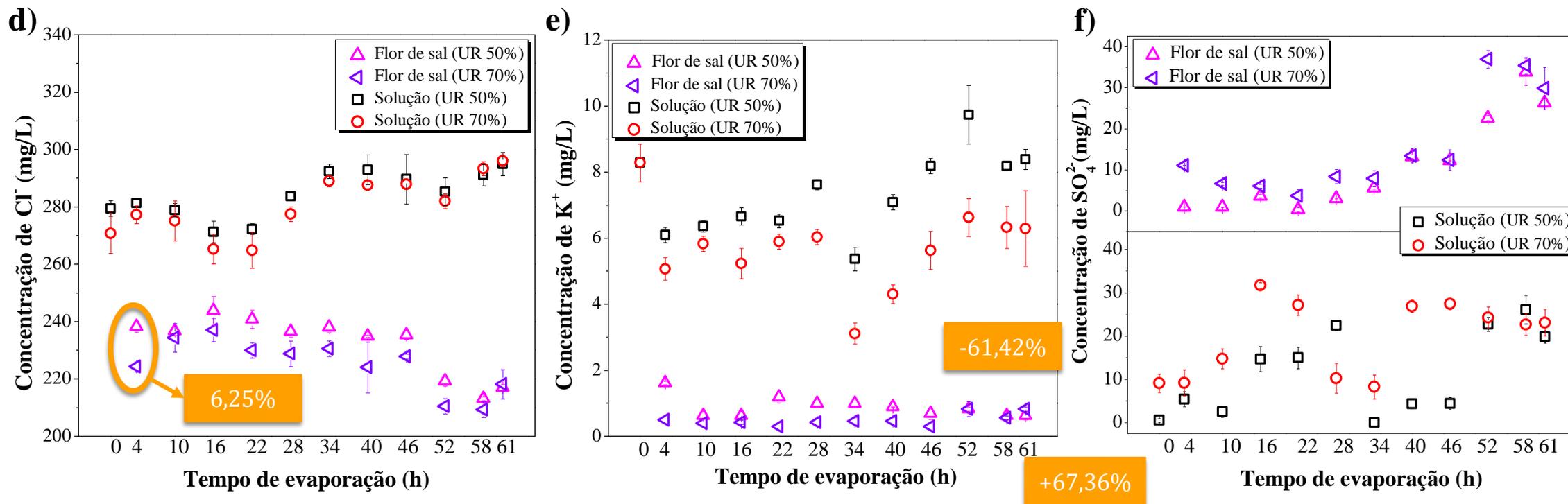


5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Experimento 1

5.1.4 Composição química dos materiais durante a evaporação

Figura 17. Composição iônica da flor de sal e da salmoura durante o período de evaporação. d) Cl⁻, e) K⁺ e f) SO₄²⁻.



5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Experimento 1

5.1.4 Composição química dos materiais durante a evaporação

Tabela 2. 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/cm ³)	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.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Experimento 1

5.1.5 Difratogramas das amostras

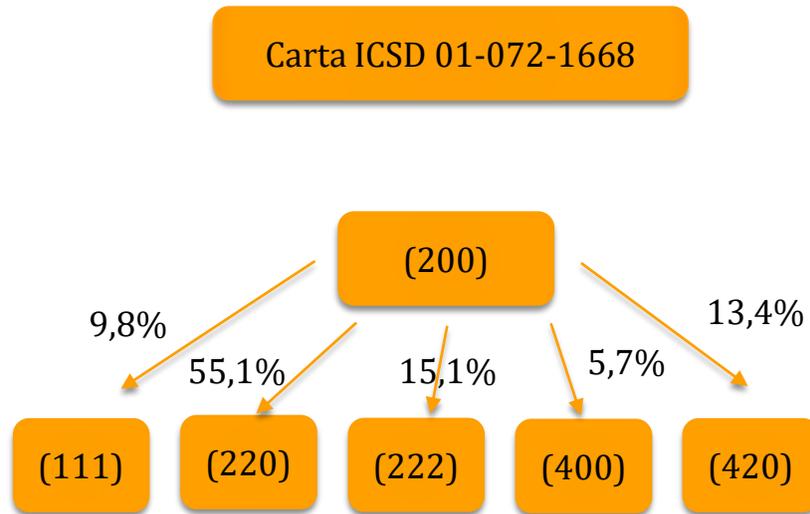
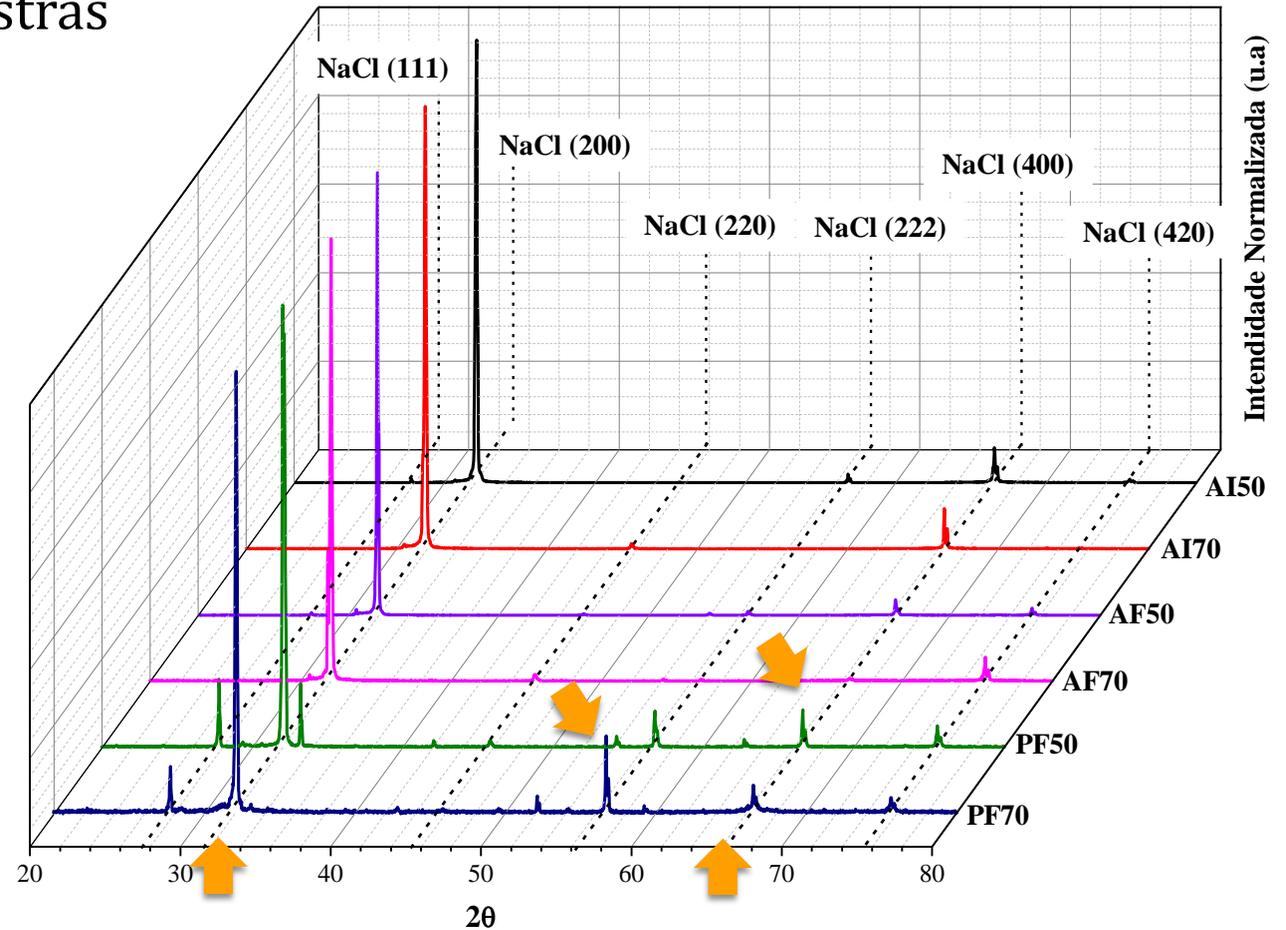


Figura 18. Difratomogramas em cascata das amostras de flor de sal e sedimentado

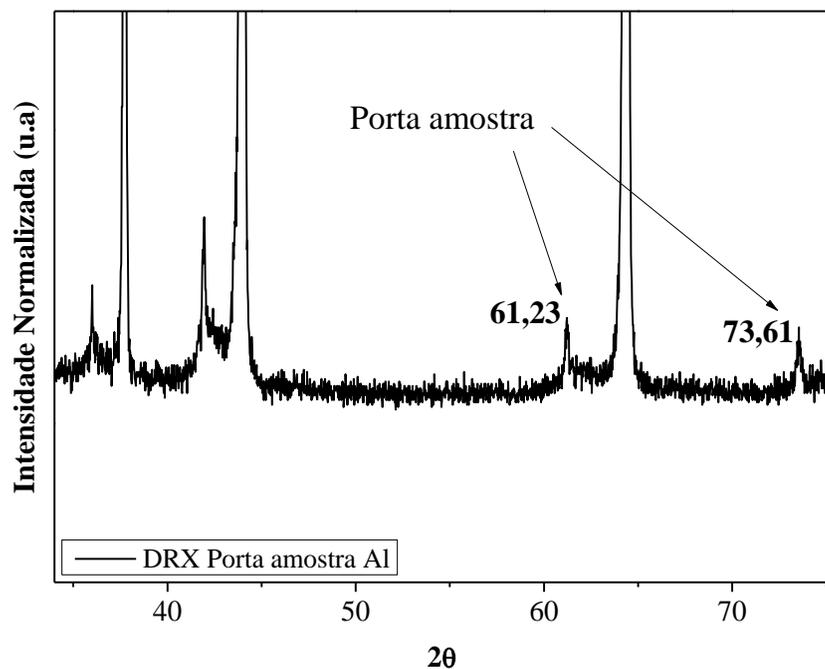


5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Experimento 1

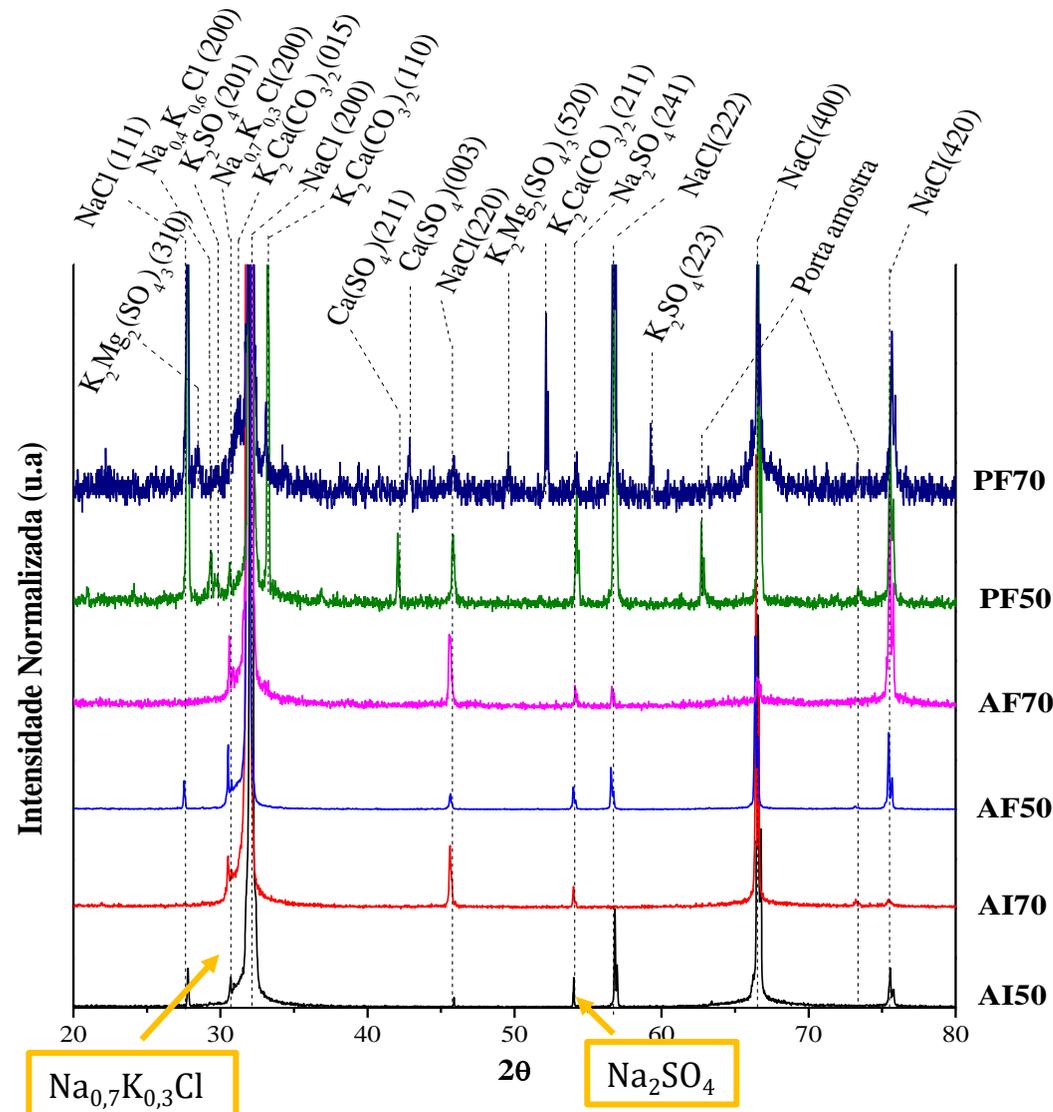
5.1.5 Difractogramas das amostras

Figura 20. Drx do porta amostra de Al.



Penetração dos feixes de raios X em camadas muito abaixo da amostra (KADUK, 1994).

Figura 19. Fases identificadas através da difração de raios X.

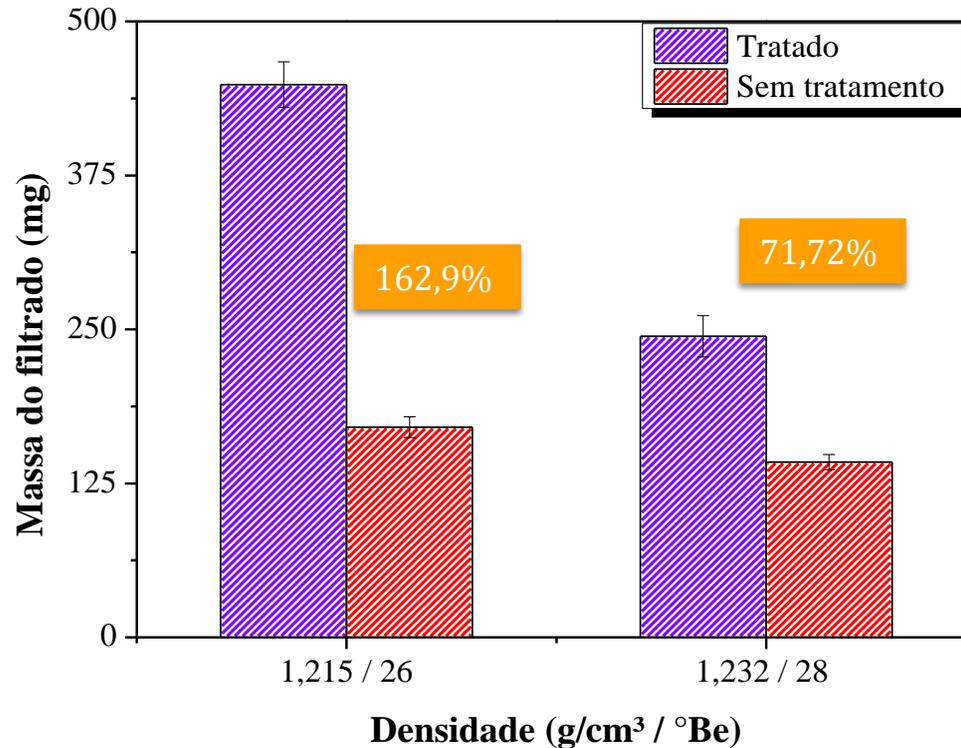


5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.2 Experimento 2

5.2.1 Avaliação da massa do filtrado

Figura 21. Massa de partículas suspensas em 100 mL de salmoura sem tratamento e com tratamento por plasma atmosférico.



Cristalização imediata dos compostos que se encontram no limite de saturação (BARAÚNA. *et al*, 2017)

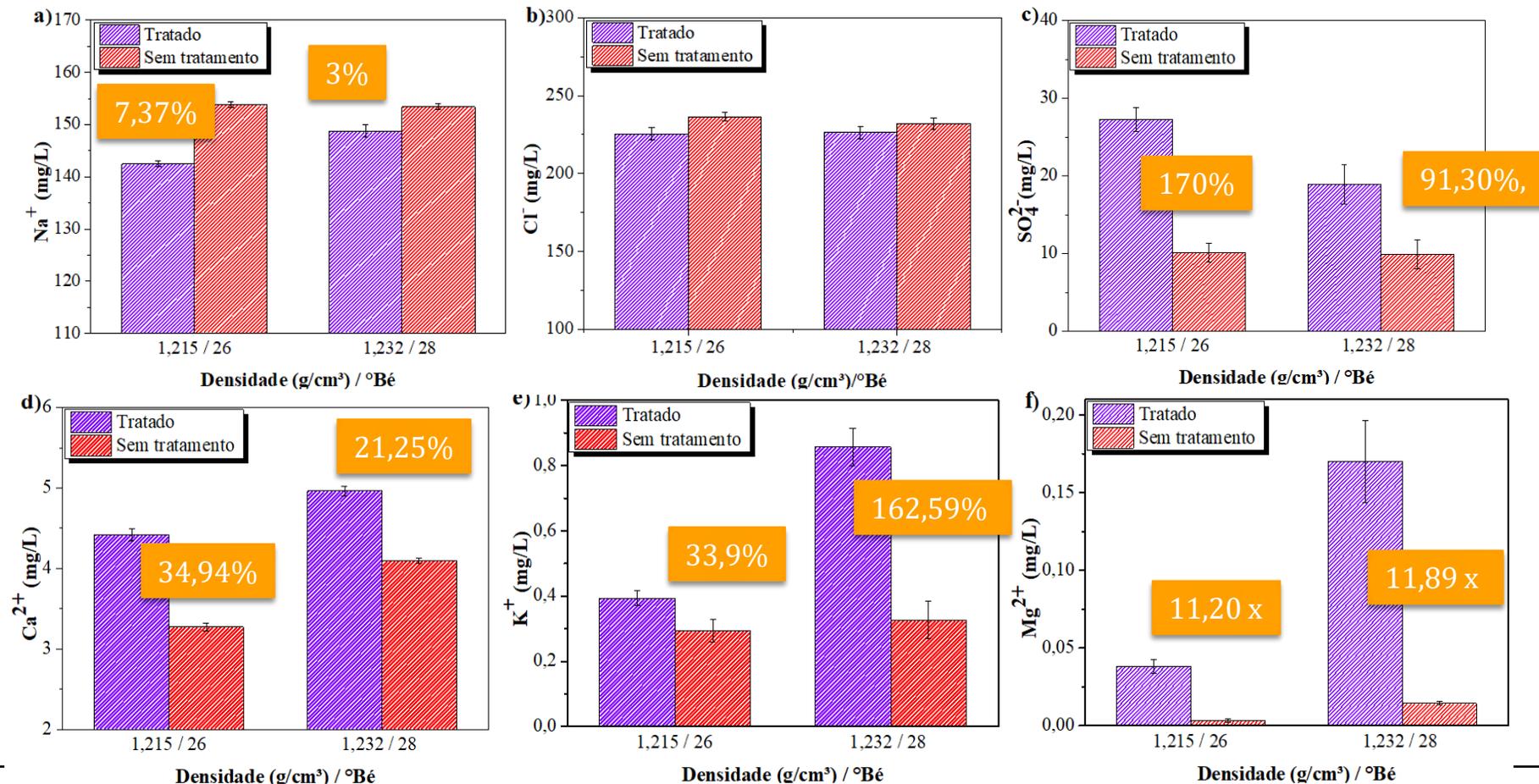
Principal faixa de precipitação de NaCl, 26 - 28 °Bé (BASEGGIO, 1974; BEZERRA *et al.*, 2012)

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.2 Experimento 2

5.2.2 Composição química do filtrado

Figura 22. 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+} .



5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.2 Experimento 2

5.2.3 Análise morfológica do filtrado

Figura 23. Micrografias das amostras filtradas obtidas da solução de a) 26°Bé (500x), b) 26 °Bé após tratamento (550x), c) 28°Bé (500x), d) 28 °Bé após tratamento (550x).

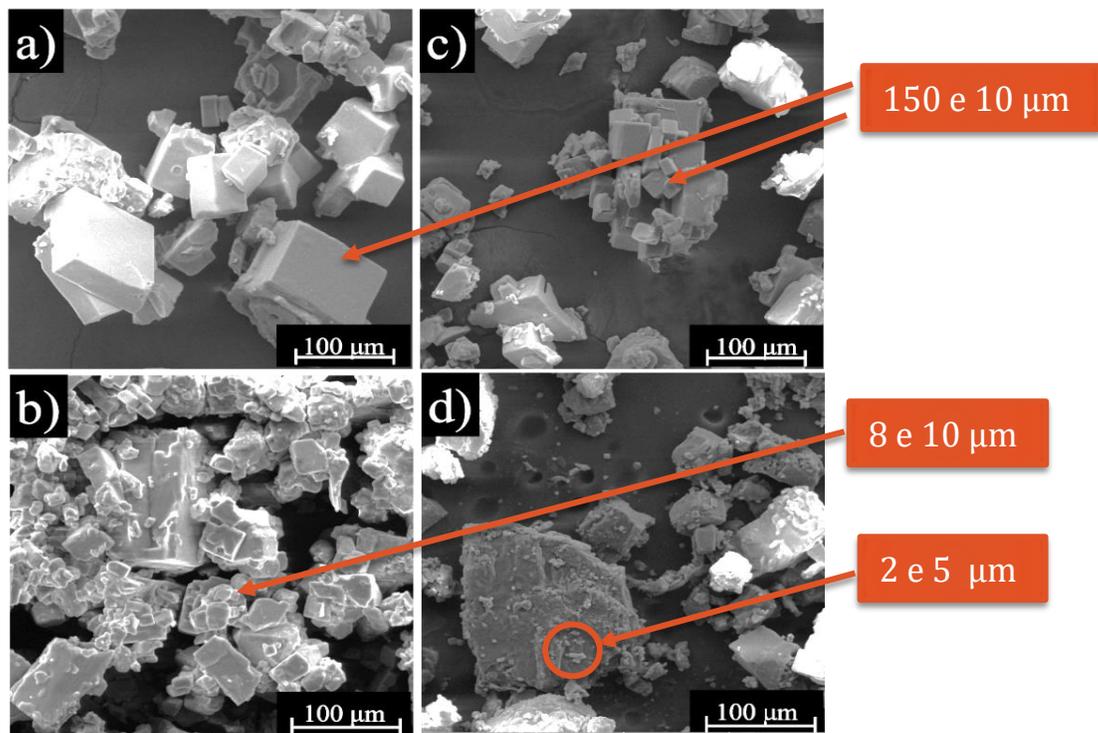
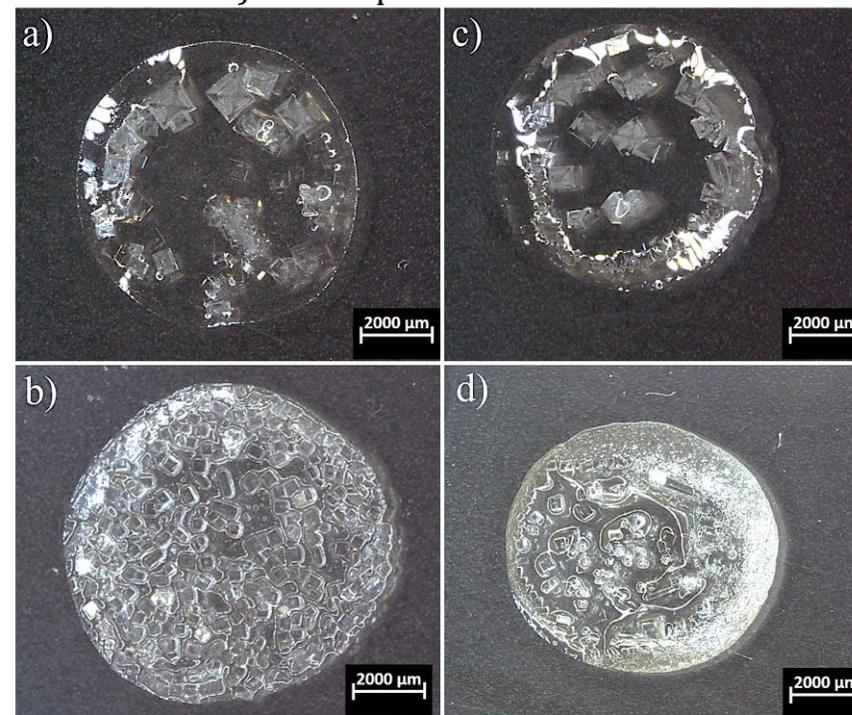


Figura 24. Fotografias com ampliação de 10x das superfícies de gotas da solução após 50 min de secagem a) 26°Bé sem tratamento, b) 26°Bé após tratamento, c) 28°Bé sem tratamento e d) 28°Bé após tratamento.



5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.2 Experimento 2

5.2.4 Análise microestrutural

Figura 25. Difratomogramas em cascata dos sólidos obtidos após filtragem nas duas condições de densidade com (T) e sem tratamento por plasma (ST)

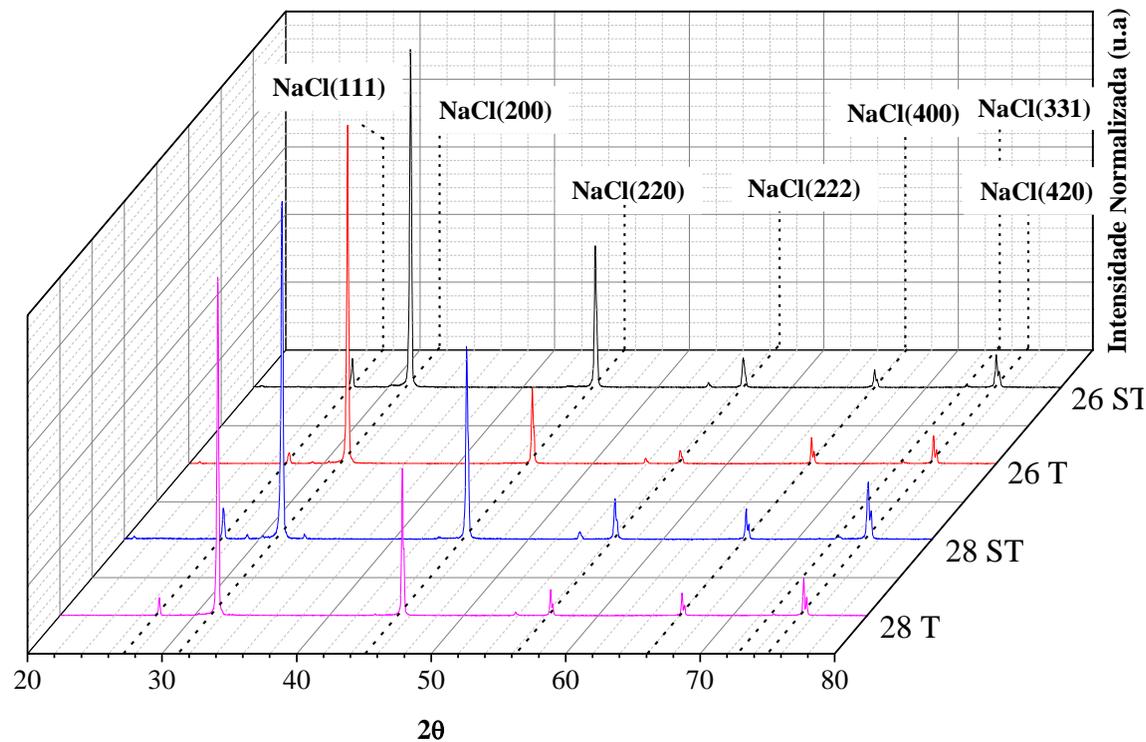
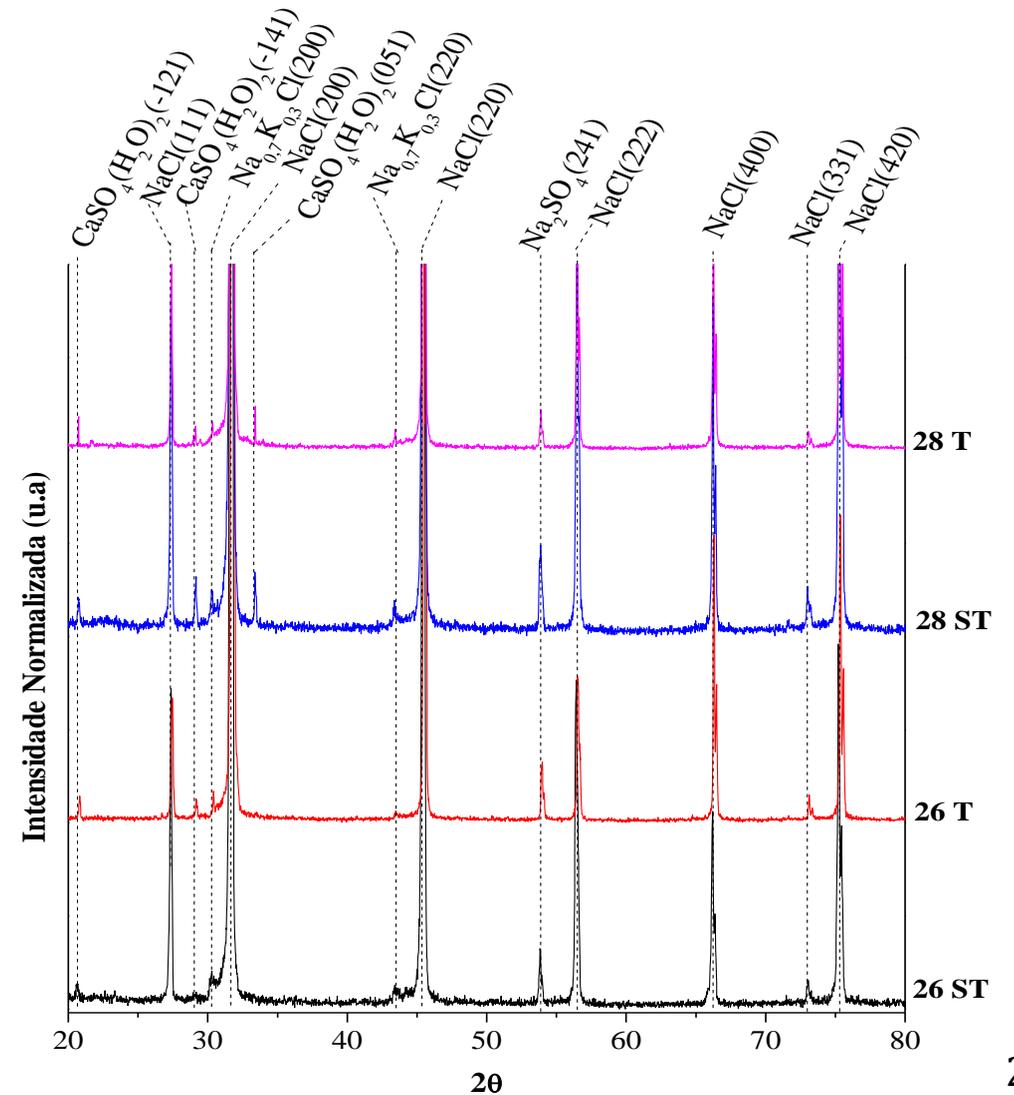


Figura 26. Difratograma das amostras em offset evidenciando os demais picos identificados.



5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.2 Experimento 2

5.2.5 OES do plasma

Figura 27. Coloração do plasma durante o tratamento a) antes da incrustação e b) após a incrustação.

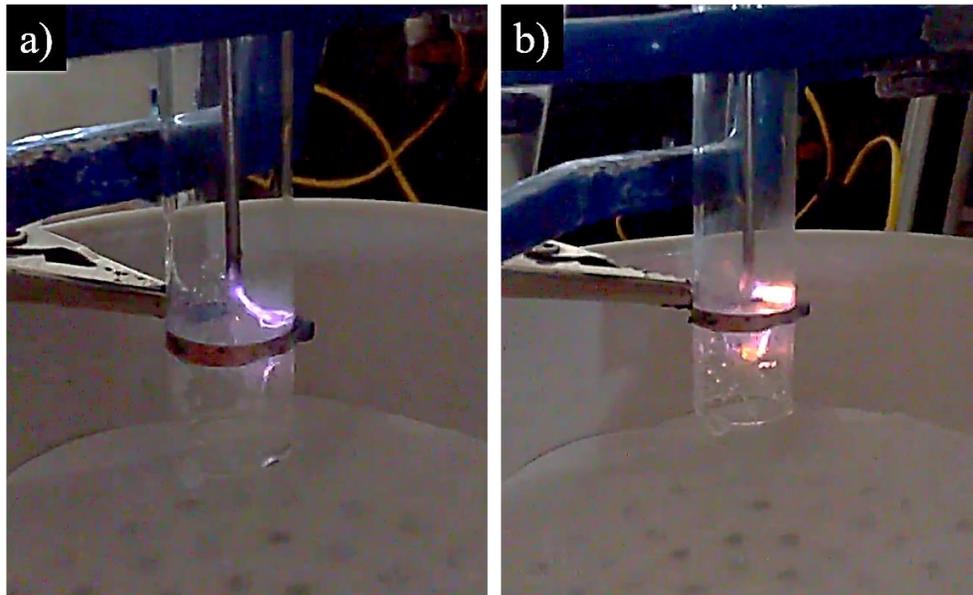
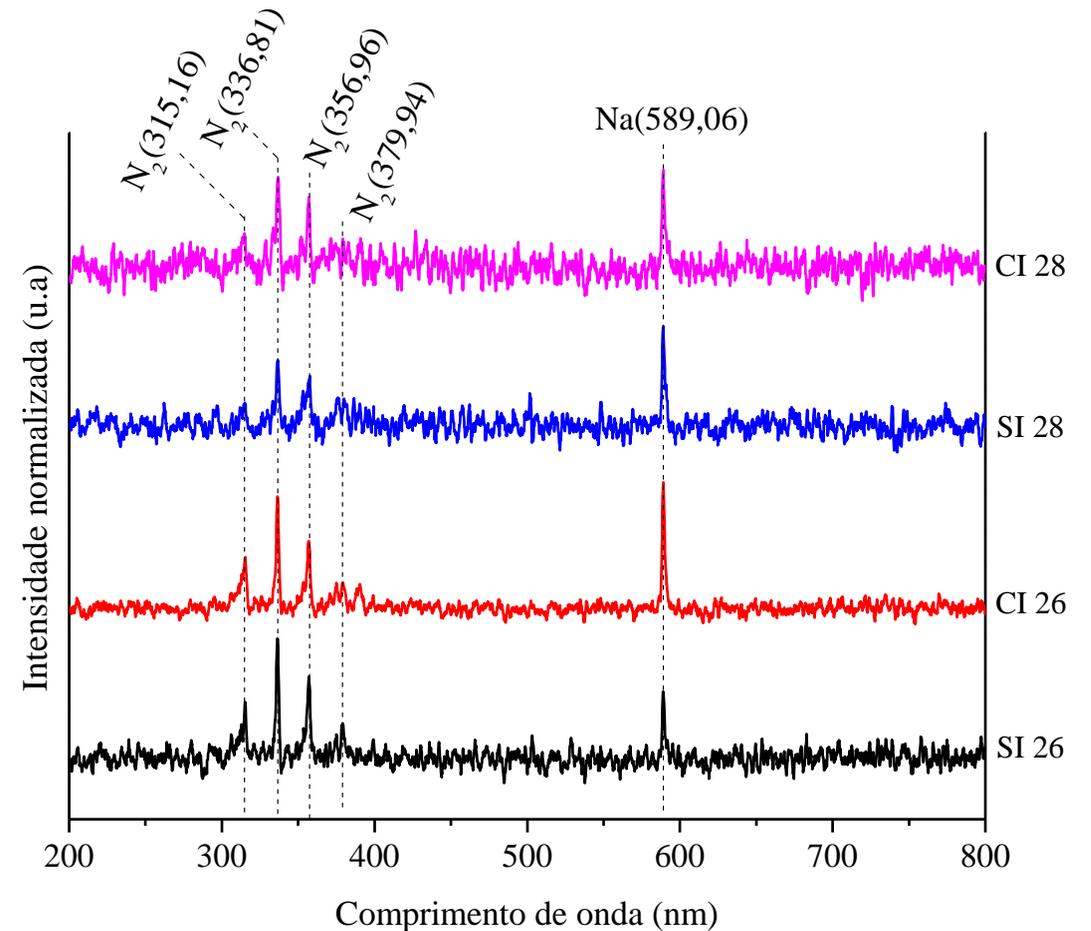


Figura 28. Espectros de emissão óptica do plasma utilizado com incrustação (CI) e sem incrustação (SI).



5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3 Experimento 3

Figura 29. Crescimento dos cristais durante a secagem de uma gota de solução hipersalina sem tratamento por plasma, ampliação em lupa de 30x.

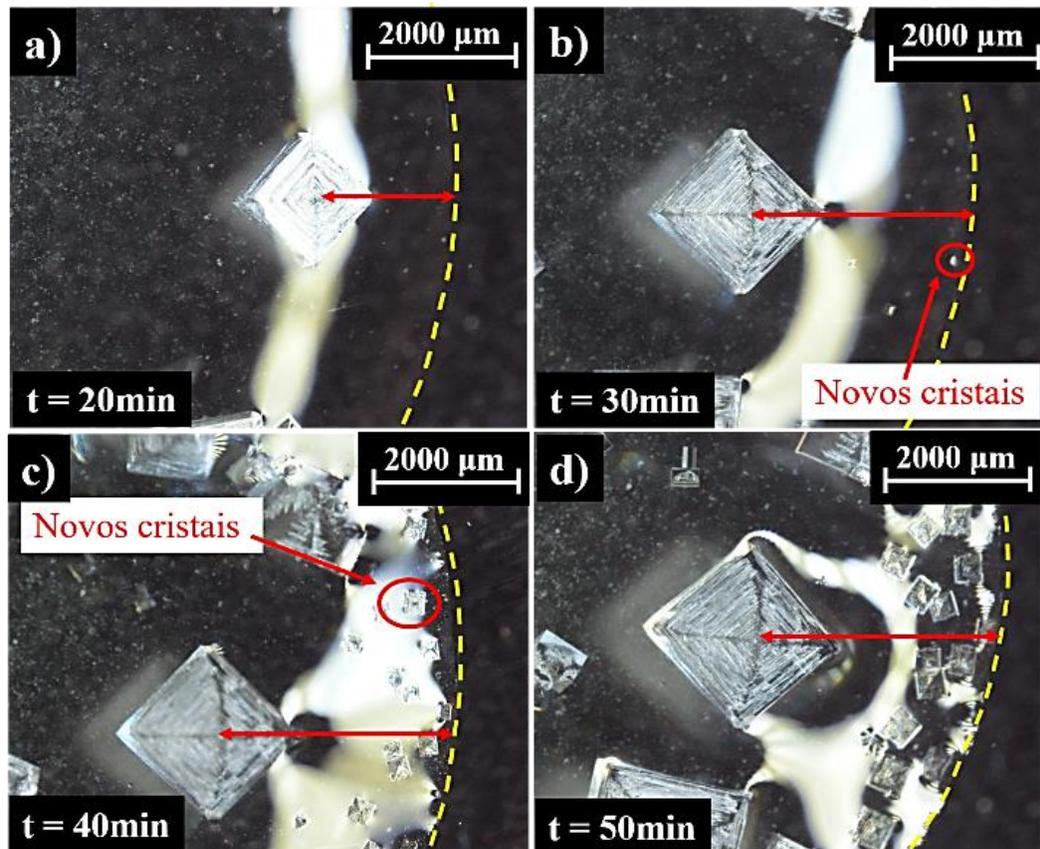
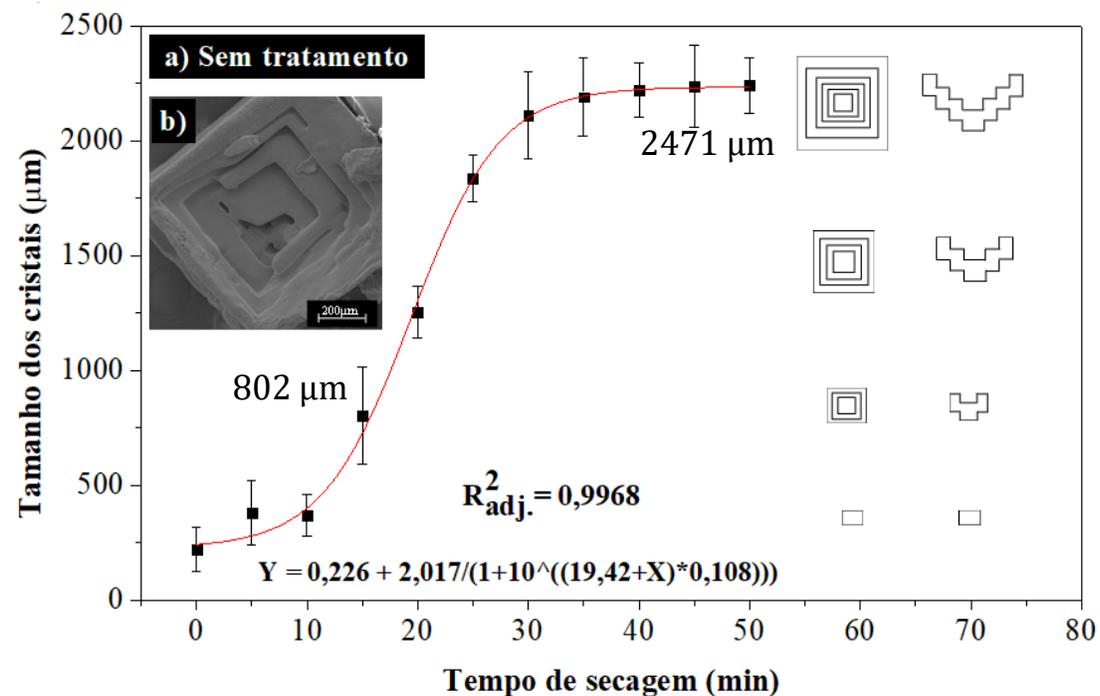


Figura 30. a) Modelo de crescimento de "Hopper Crystals" a partir de gotas de solução hipersalina e b) MEV da parte superior desses cristais.



5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3 Experimento 3

Figura 31. Cristalização na superfície por plasma 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).

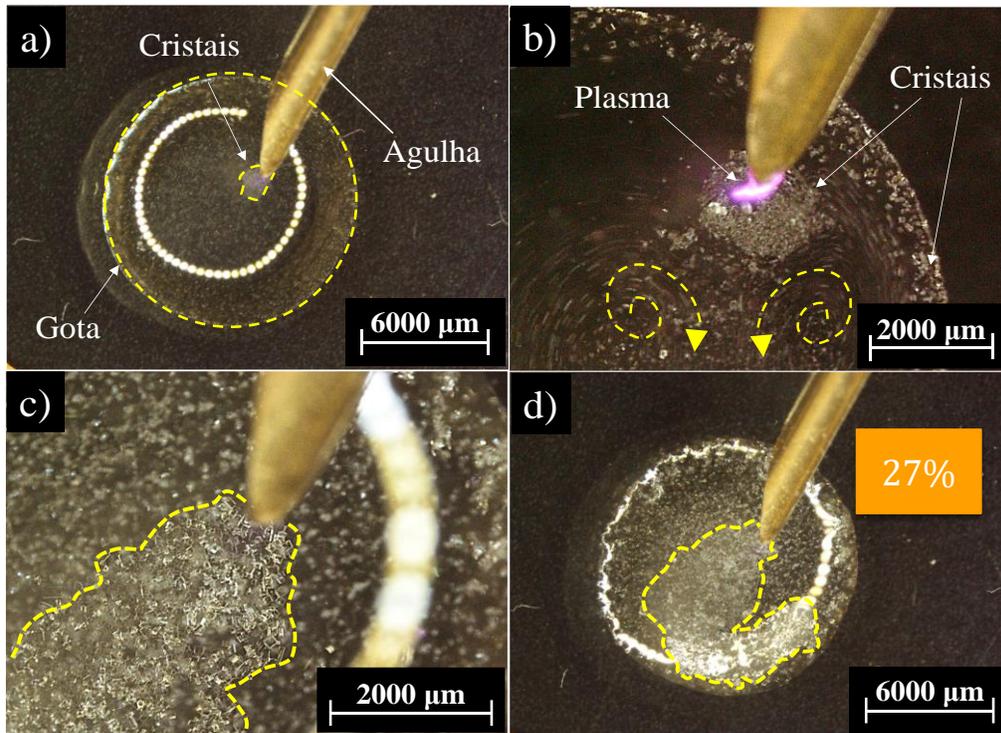
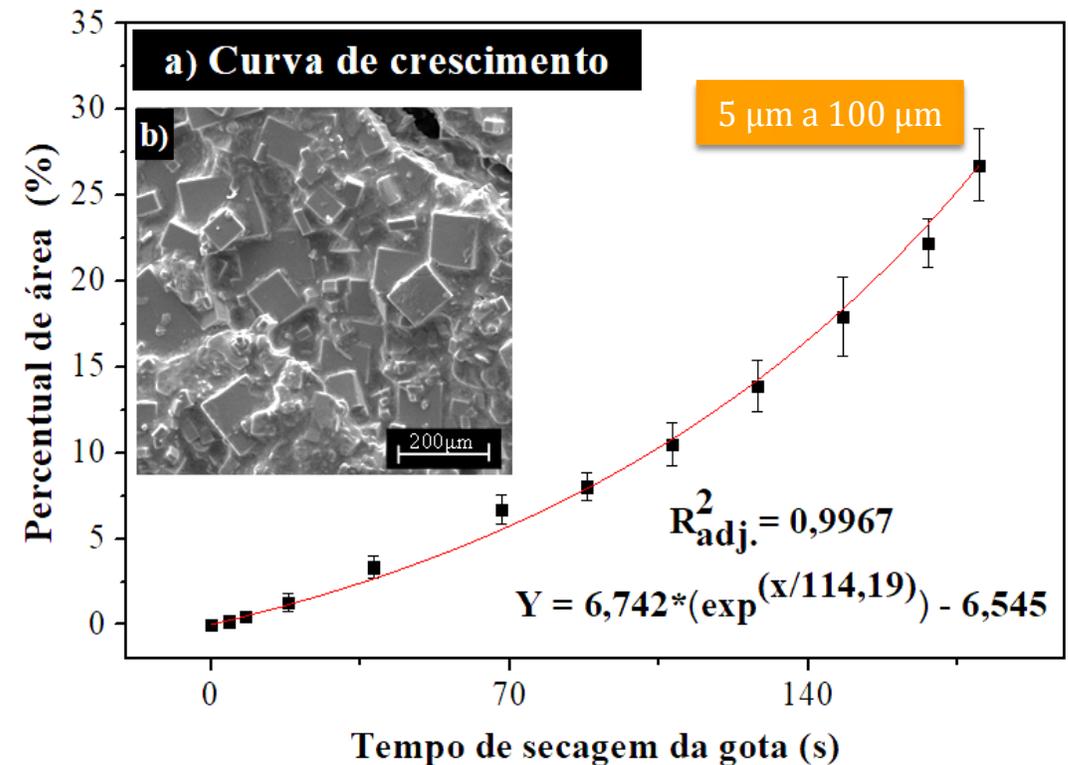


Figura 32. a) Modelo do crescimento do aglomerado de cristais na superfície da gota em função do tempo de aplicação do plasma de descarga atmosférica e b) MEV do aglomerado de cristais formados na superfície da gota após 180 s da aplicação do plasma (500x).

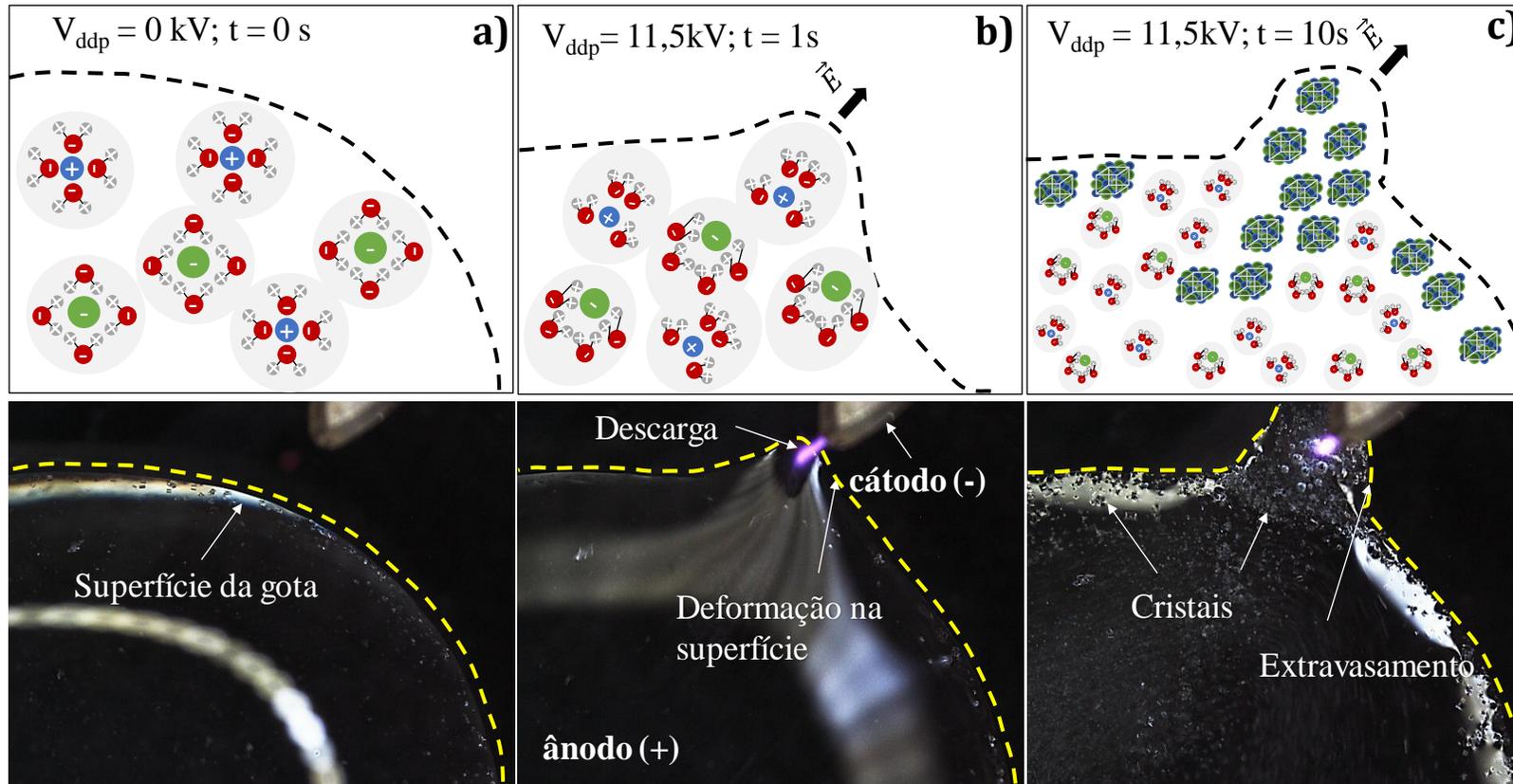


5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3 Experimento 3

Figura 33. Dinâmica da cristalização no momento a) anterior a descarga, b) imediatamente à aplicação da descarga e c) após 10 s de aplicação da descarga.

$r/d \sim 0,85$



6. CONCLUSÕES FINAIS

- Produção de Flor de sal foi maior para condição de menor umidade ($\sim 100\text{g/L}$), em relação a maior (85g/L) com produção de sedimentado ($41\text{-}39\text{g/L}$);
- Maior tamanho para os cristais produzidos em 70% de umidade, que apresentaram predominância de morfologia *hopper*;
- Variações significativas de propriedades (densidade, concentração e condutividade) acompanhadas de alterações na composição química devido as precipitações e evaporação de H_2O ;
- Influência da umidade na concentração de potássio na solução, sendo maior para a condição de maior umidade. Aumento de SO_4^{2-} , na flor de sal foi acompanhado de reduções na concentração de Cl^- enquanto o sedimentado apresentou maiores teores de SO_4^{2-} , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} .

6. CONCLUSÕES FINAIS

- Halita, com picos preferenciais no plano (200), redução na intensidade relativa ao plano (400) e intensidade dos picos de $\text{Na}_{0,7}\text{K}_{0,3}\text{Cl}$ com o aumento da densidade, e picos de Na_2SO_4 cuja a intensidade reduziu com o aumento da umidade. Sedimentados apresentaram mais fases contendo SO_4 , Ca e Mg;
- Plasma gerou partículas, tamanhos entre 2 e 8 μm , com composição química diferenciada e padrão de crescimento cúbico liso;
- Halita (200), com cristalinidade maior para a maior densidade e reduziu com os tratamentos. Fases de gipsita e sulfato de sódio;
- Deformação da superfície do líquido, cristalização abrupta com incorporação de íons das diferentes espécies químicas presentes na solução.

REFERÊNCIAS

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>.

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, 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.jpcclett.8b01082>>.

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.jcrysgr.2015.07.026>>.

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

REFERÊNCIAS

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>>.

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>>.

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>>.

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>>.

REFERÊNCIAS

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>>.

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.



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO 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**

Orientador: Prof. Dr. Clodomiro Alves Junior

Co-orientador: Prof Dr. Francisco Edson Nogueira Fraga

MOSSORÓ-RN
2020