

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

Discente: Kristy Emanuel Silva Fontes

Orientador: Prof. Dr. Clodomiro Alves Jr.

ROTEIRO

1

INTRODUÇÃO

2

OBJETIVOS

3

REFERENCIAL TEÓRICO

4

METODOLOGIA

5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

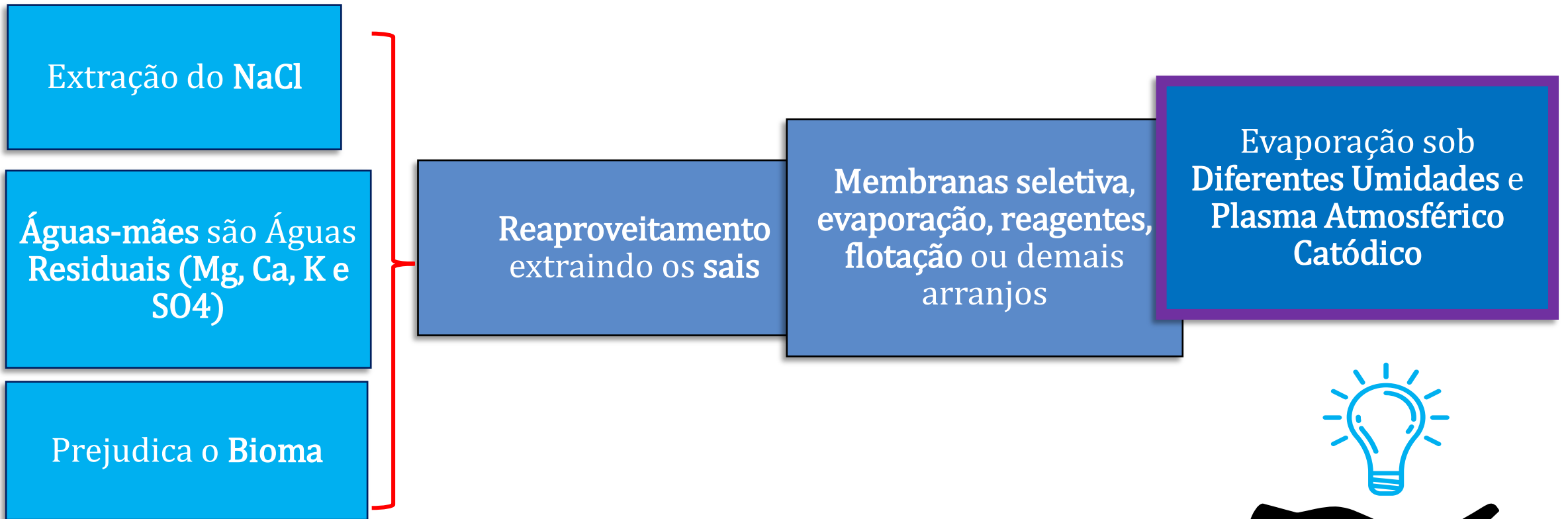
6

CONCLUSÕES

7

REFERÊNCIAS

1. INTRODUÇÃO



2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

- Analisar **Influência da Ur** na precipitação, morfologia, químicas e estrutura dos cristais.
- Avaliar a **capacidade e influência do plasma atmosférico catódico** na extração de sais da água-mãe.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Análises **físico-químicas** da água;
- Investigar **morfologia e estrutura** dos cristais nas diferentes condições;
- **Caracterizar quimicamente** os íons contidos e extraídos da água-mãe.



3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 SALINICULTURA NO RIO GRANDE DO NORTE

- Condições climáticas e geográficas favoráveis para produção;
- $\text{CaCO}_3 + \text{CaSO}_4$;
- NaCl ;
- Águas-mães.



Fonte: (NASA EARTH OBSERVATORY, 2019)

Estuário no Rio Apodí-Mossoró Abastece as Salinas desta Região.



3. REFERENCIAL TEÓRICO

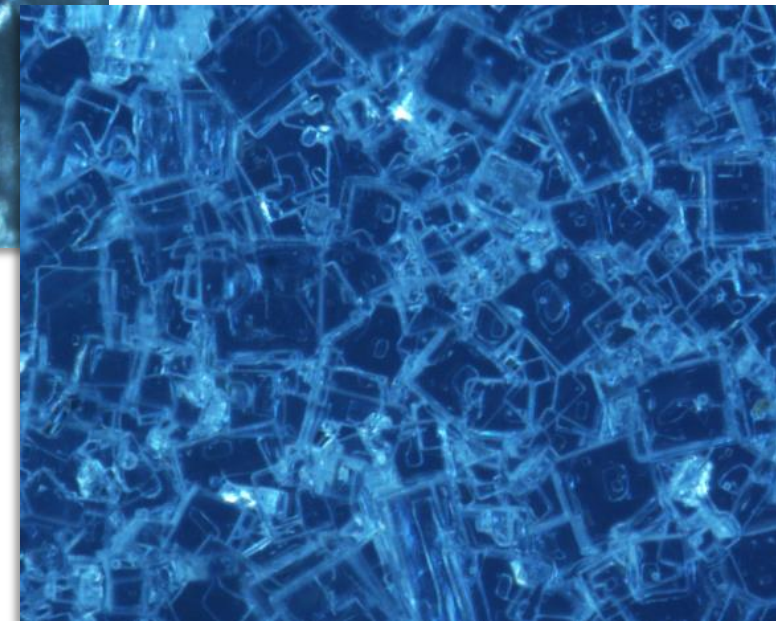
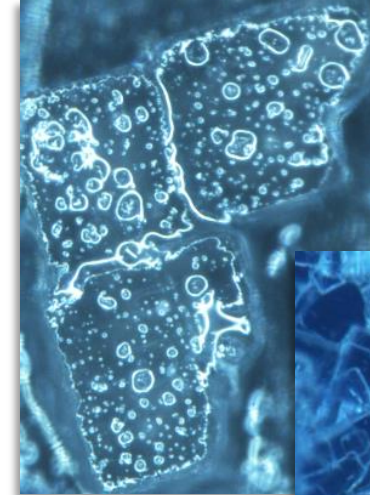
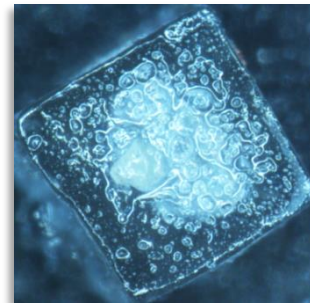
3.2 FLOR DE SAL

- Filme fino salino na superfície da salmoura, pequenos cristais.

Superfície da água supersaturada (evaporação ou resfriamento). Íons dessolvatados formam cristais. (STEINHORN, 1983; VIEIRA, 2015; BORDUI, 1987).

Cristais buscam menor energia livre de superfície possível, crescendo ou unindo-se (placas) (WILLIAM D. CALLISTER; RETHWISCH, 2012).

Produção mais artesanal e barata (DONADIO *et al.*, 2011).



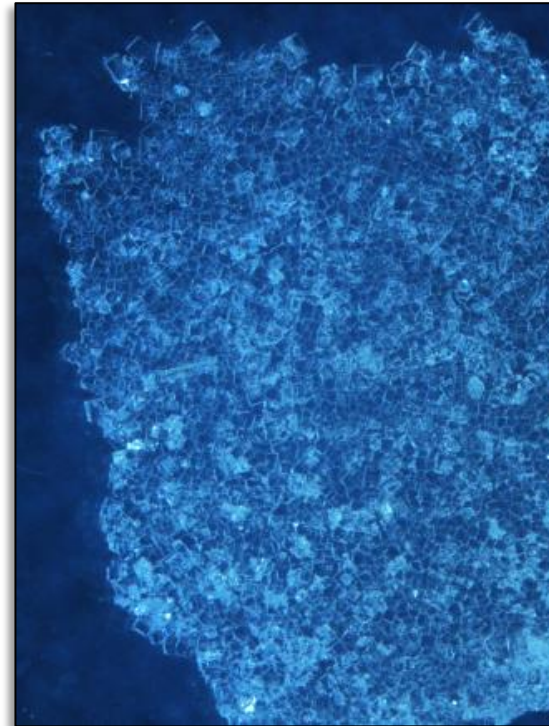
3. REFERENCIAL TEÓRICO

Coleta de Flor de Sal



Fonte: (VIEIRA, 2015)

Flor de Sal Zoom de 7,5 X



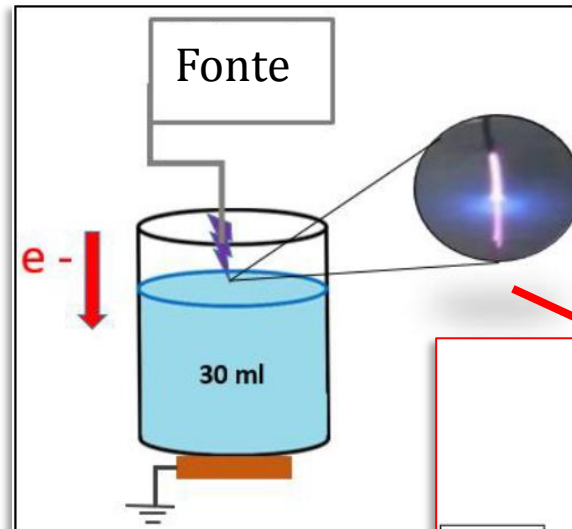
Flor de Sal Zoom de 30 X



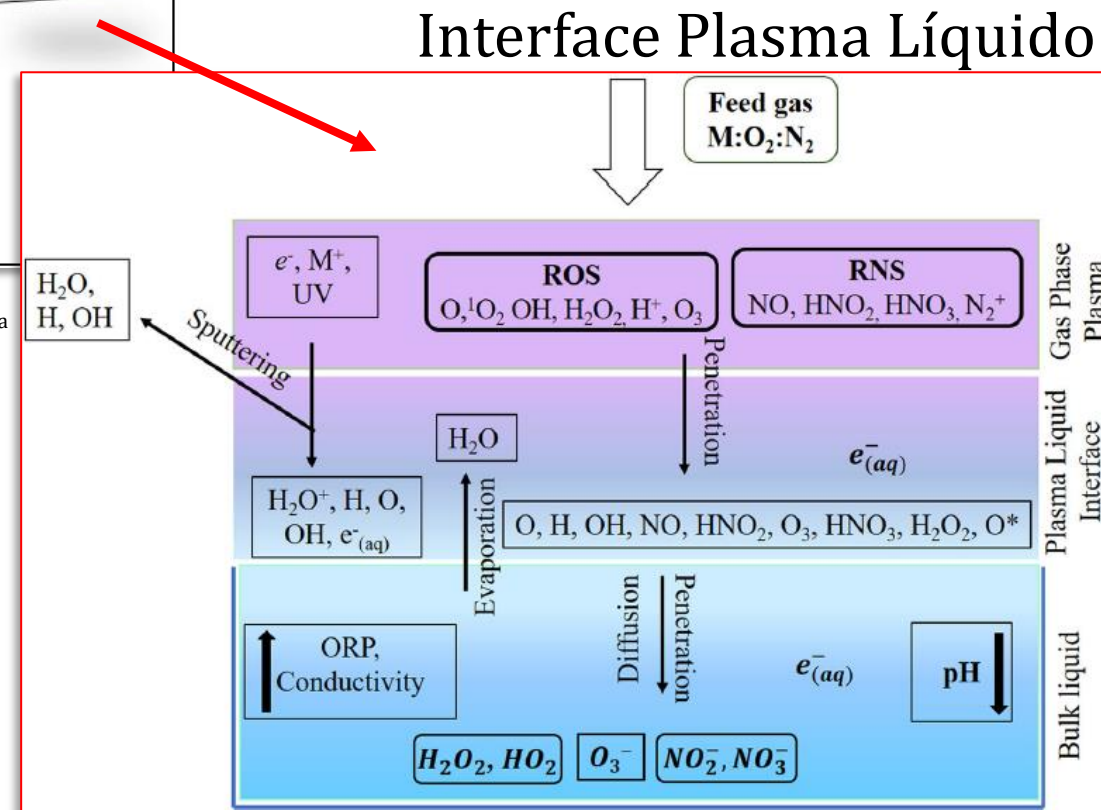
3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.3 PLASMA EM LÍQUIDO

- Plasma atmosférico: gás ambiente ionizado sob ddp;
- Espécies reativas e reações físico-químicas em cadeia;
- Compostos de O, N e H e eventos como elétrons solvatados e efeito sputtering.



Reações Físico-Químicas e Eventos na interface Plasma Líquido. Fonte: PERINBAN; ORSAT; RAGHAVAN, 2019;

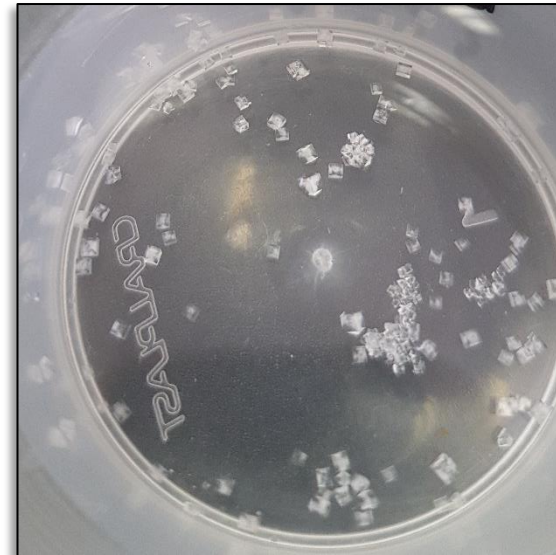


3. REFERENCIAL TEÓRICO

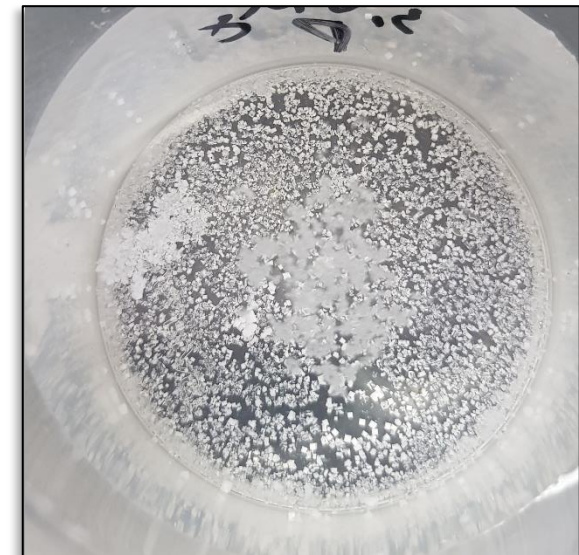
Artigos com Plasma em Soluções Salinas: reações nas interfaces, saúde e conservação de alimentos (GAY-MIMBRERA *et al.*, 2016; GUO *et al.*, 2018; PATANGE *et al.*, 2019; WOLOSZKO; STALDER; BROWN, 2002).

- Nossa pesquisa: Plasma na Cristalização e Extração de Sais.

Sem Plasma

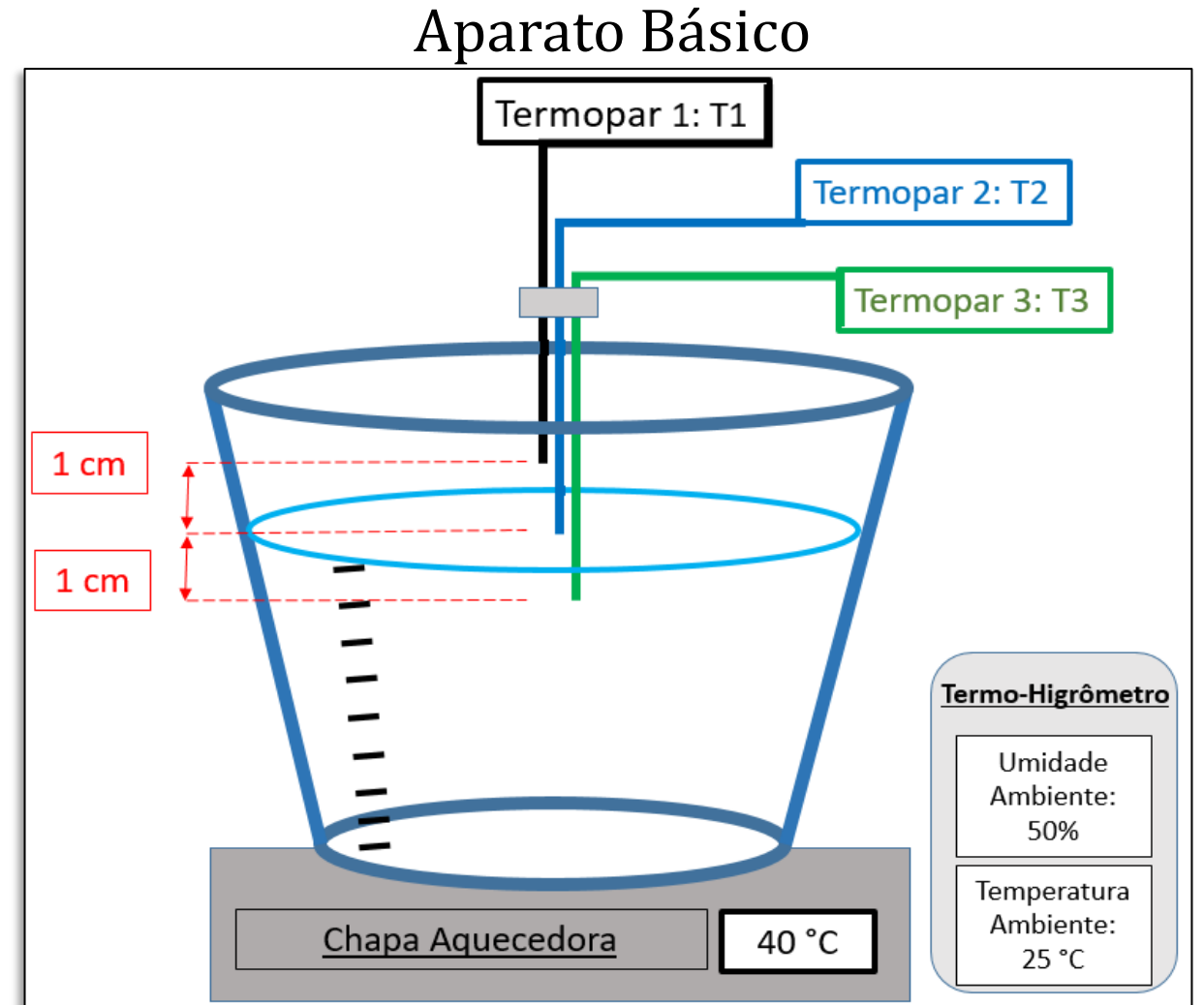


Com Plasma



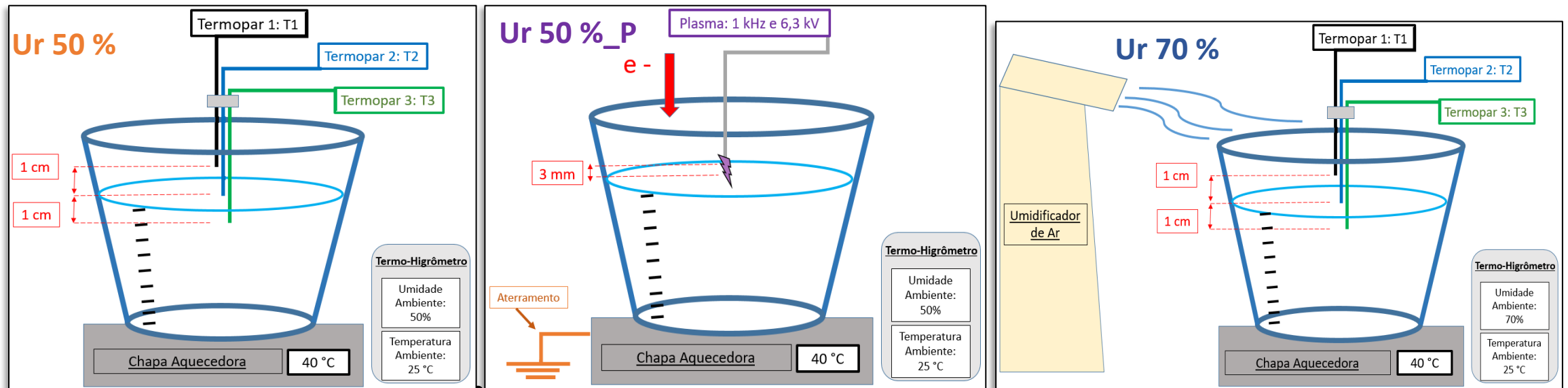
4 METODOLOGIA

- Laboratório: condições controladas de temperatura e umidade;
- Evaporação a 40 °C;
- Recipiente de polipropileno (pp) com 300 ml de água-mãe;
- Experimento em triplicata para cada condição.



4 METODOLOGIA

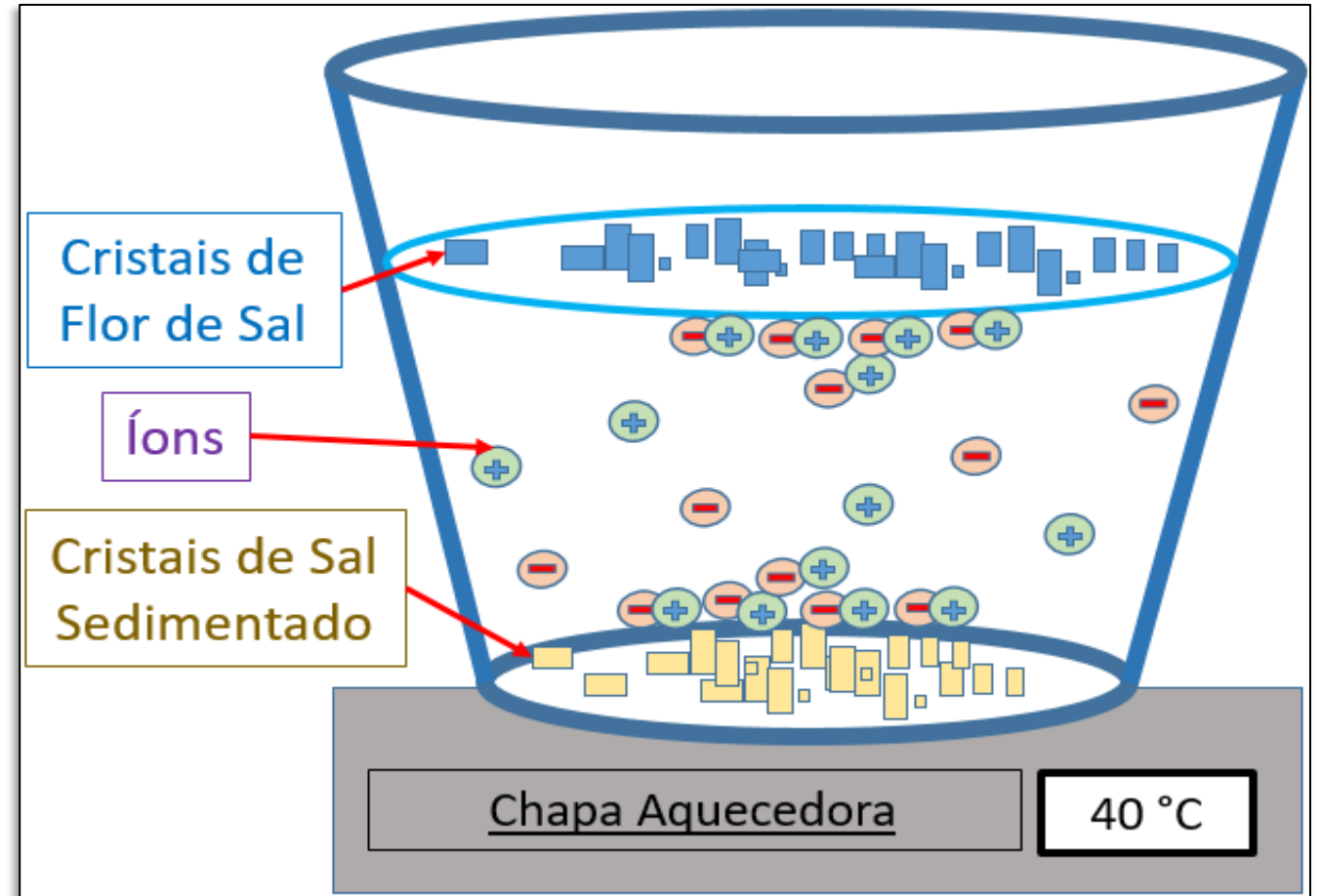
- Aparatos das Respectivas Condições dos Experimentos:



TAmbiente = 25 °C em todas as condições.

4 METODOLOGIA

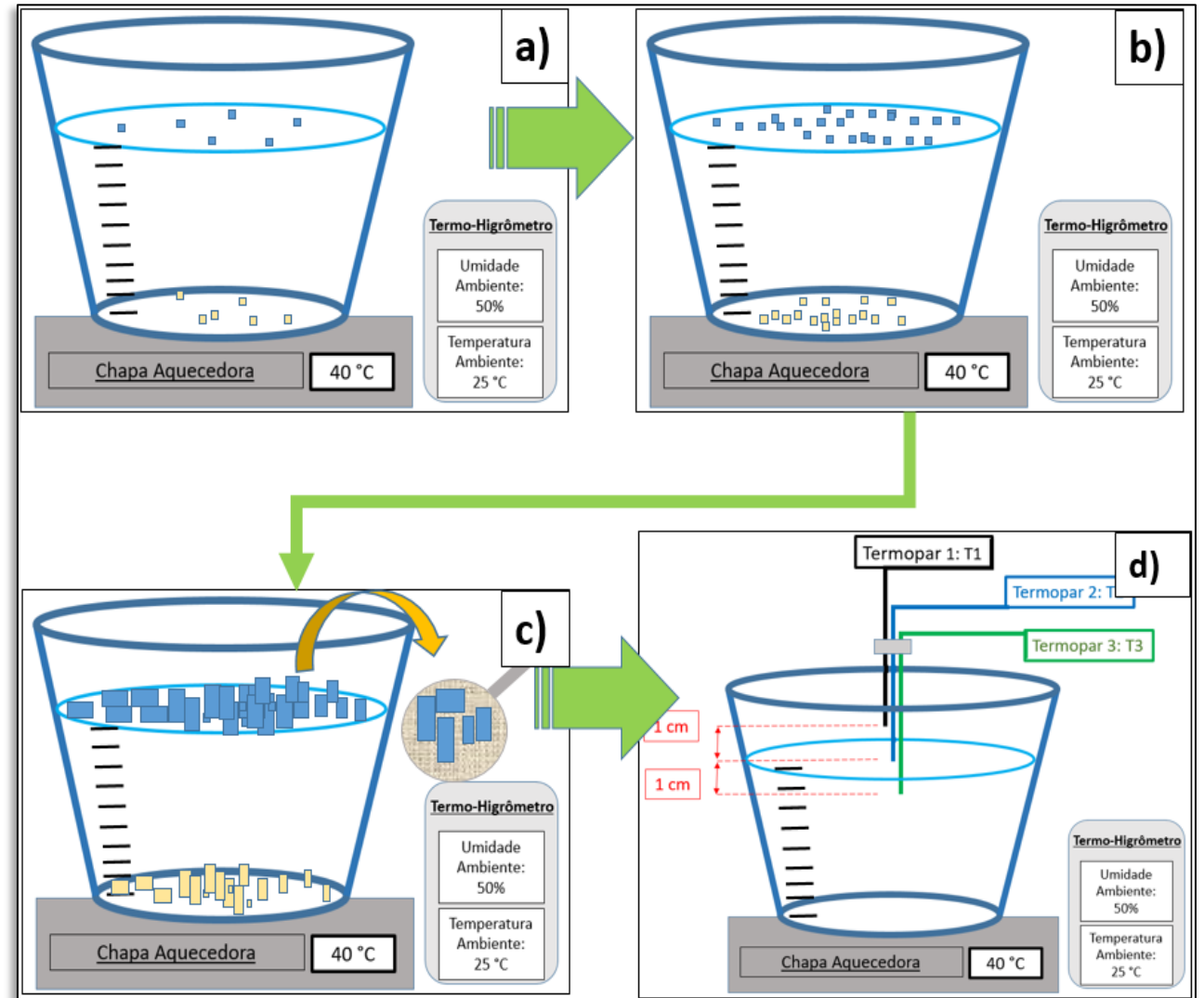
- Dinâmica dos Íons:
 - Flor de Sal (FS);
 - Concentrado (Conc.);
 - Sedimentado (Sed.)



4 METODOLOGIA

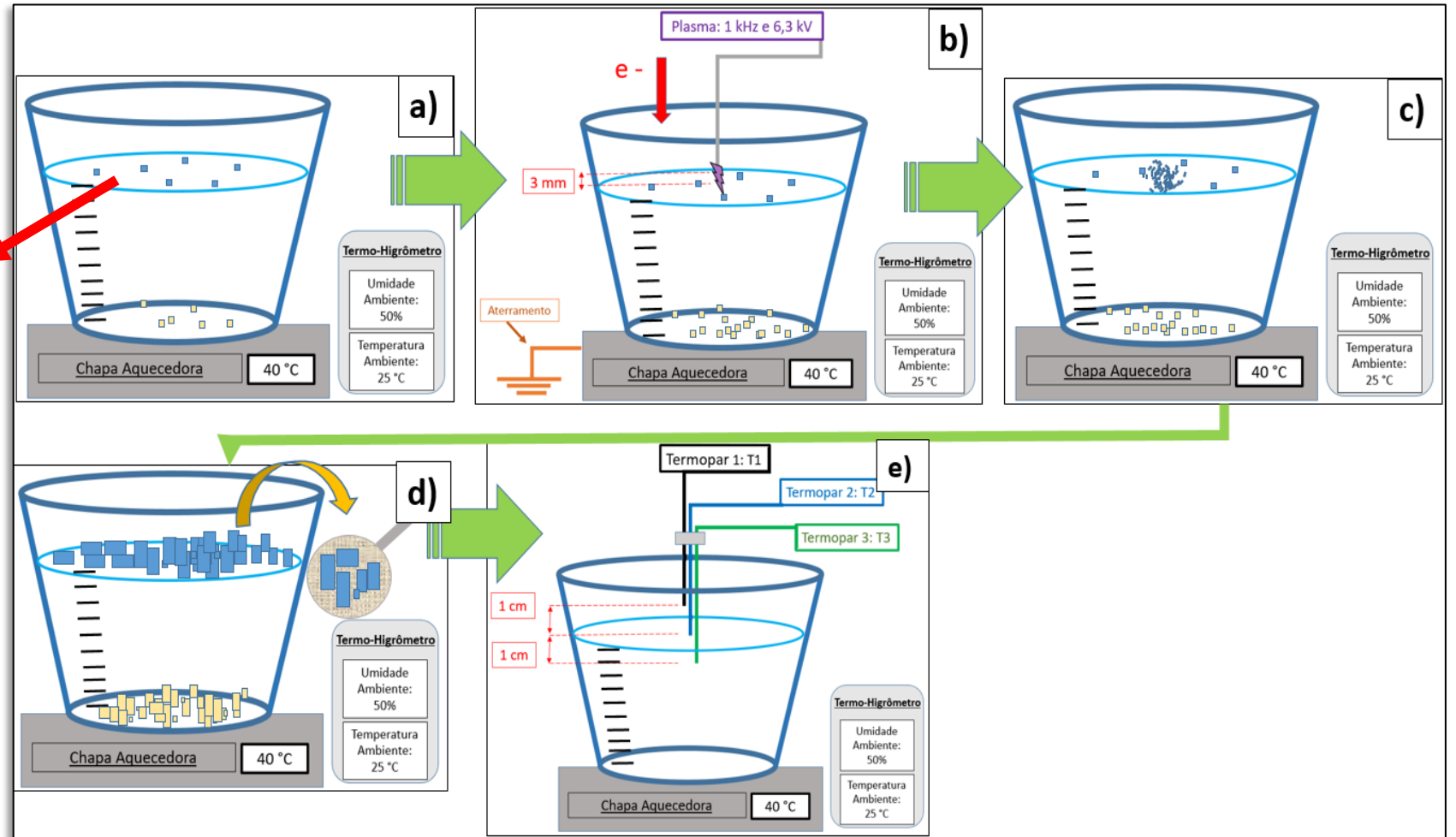
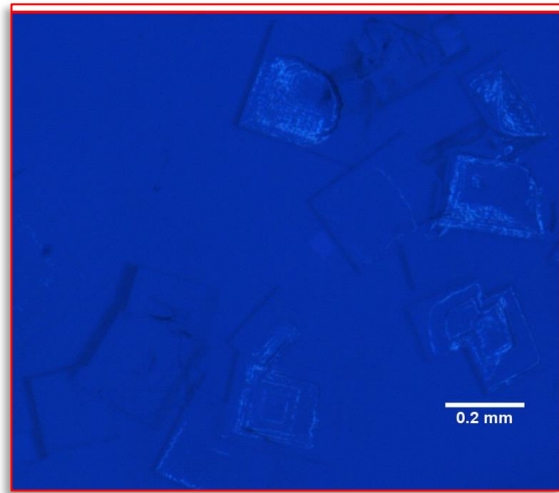
- A cada 3 horas:
 - Coleta de flor de sal;
 - Nível da solução (taxa de evaporação);
 - Amostra da solução;
 - Temperaturas: T Ambiente, T2, T1, T3 e Umidade;
 - pH, Condutividade e Densidade.

Produção de flor de sal e coleta de amostras



4 METODOLOGIA

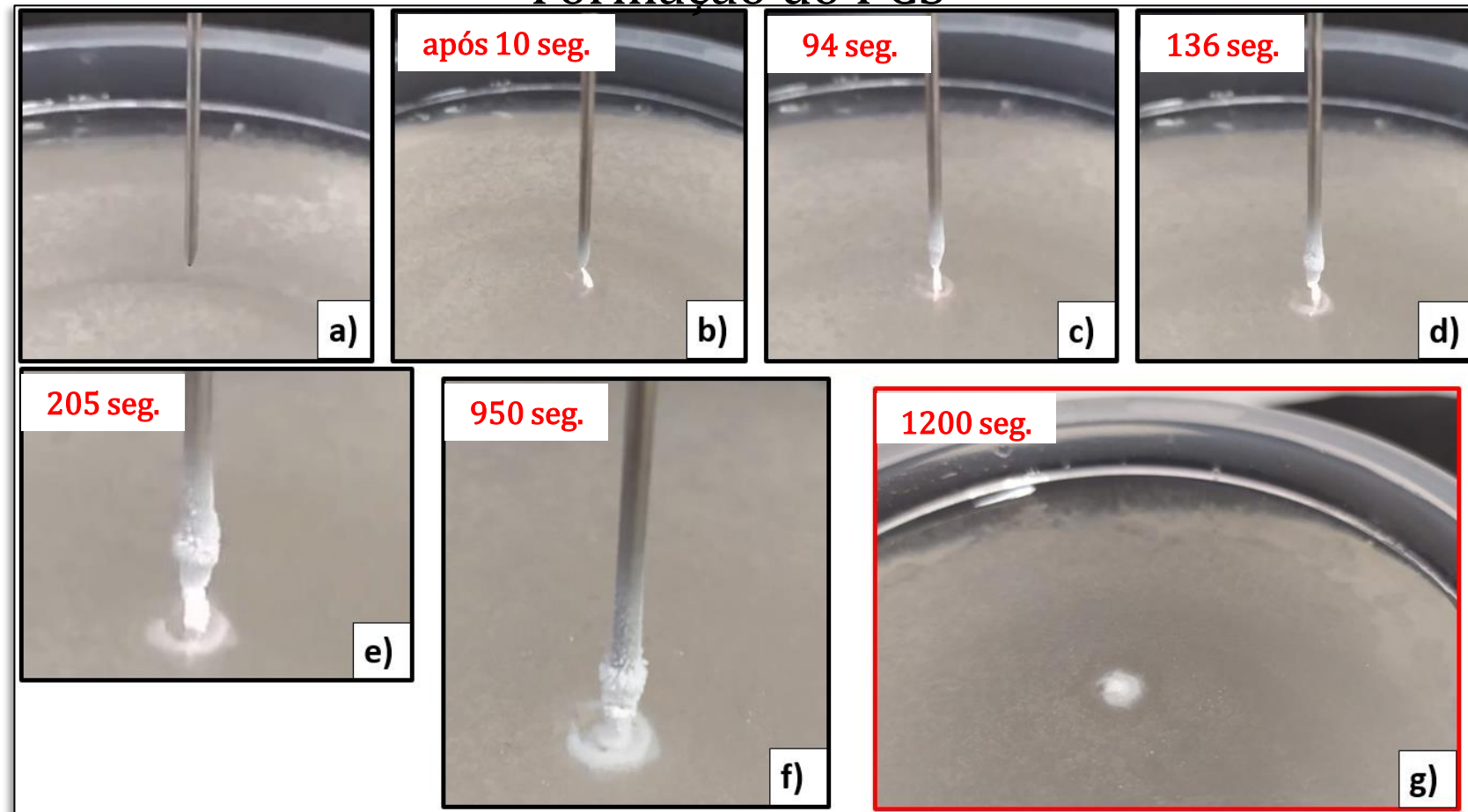
Produção de flor de sal e coleta de amostras tratada a Plasma



5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CRISTALIZAÇÃO ESTIMULADA POR PLASMA

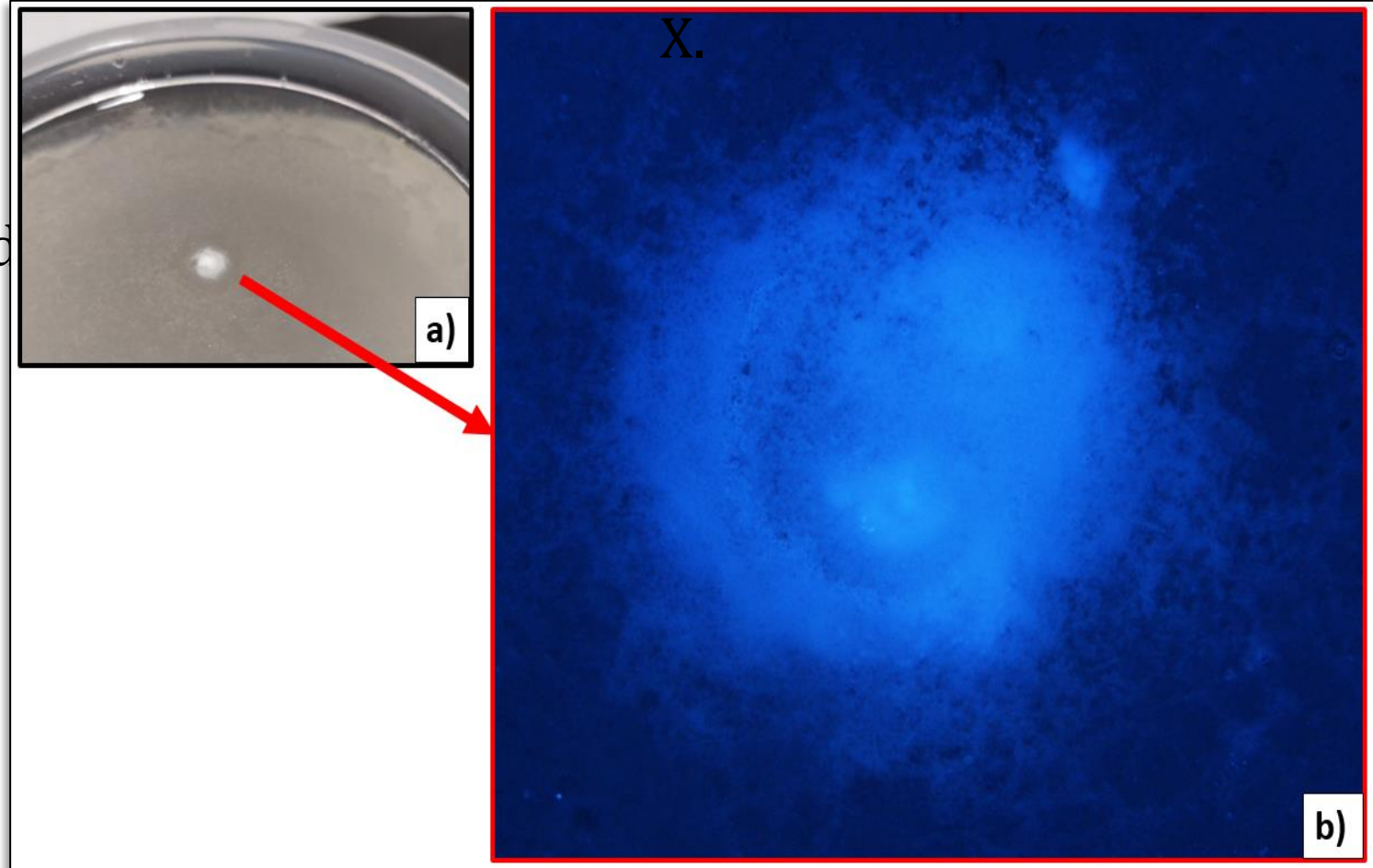
Formação do PCS



5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

PCS: a) Câmera comum; b) Lupa Nikon zoom de 10

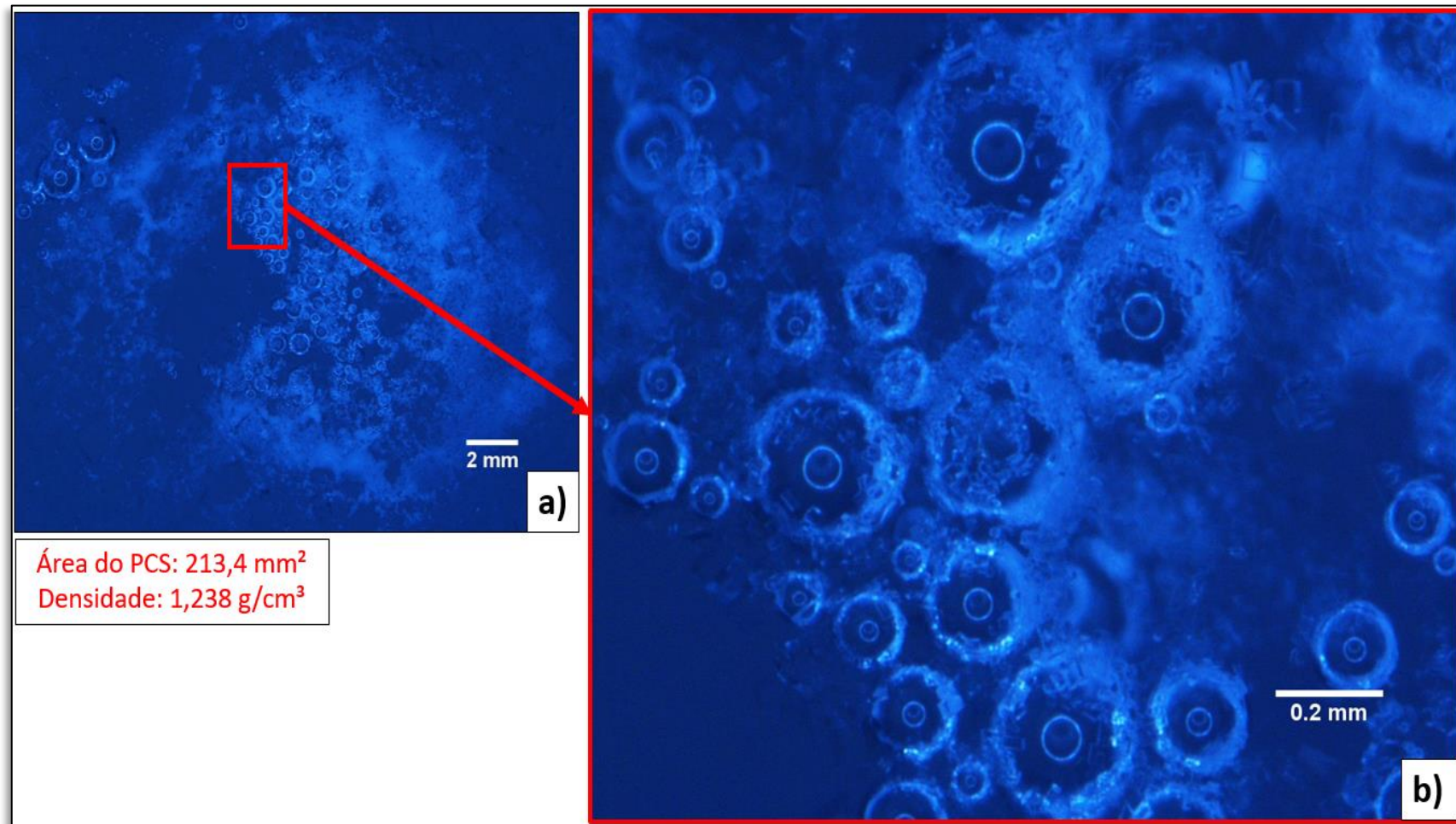
- Morfologia Indefinida;
- Arranjo de cristais diferente da flor de sal não tratada;
- Cristalização forçada.



5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

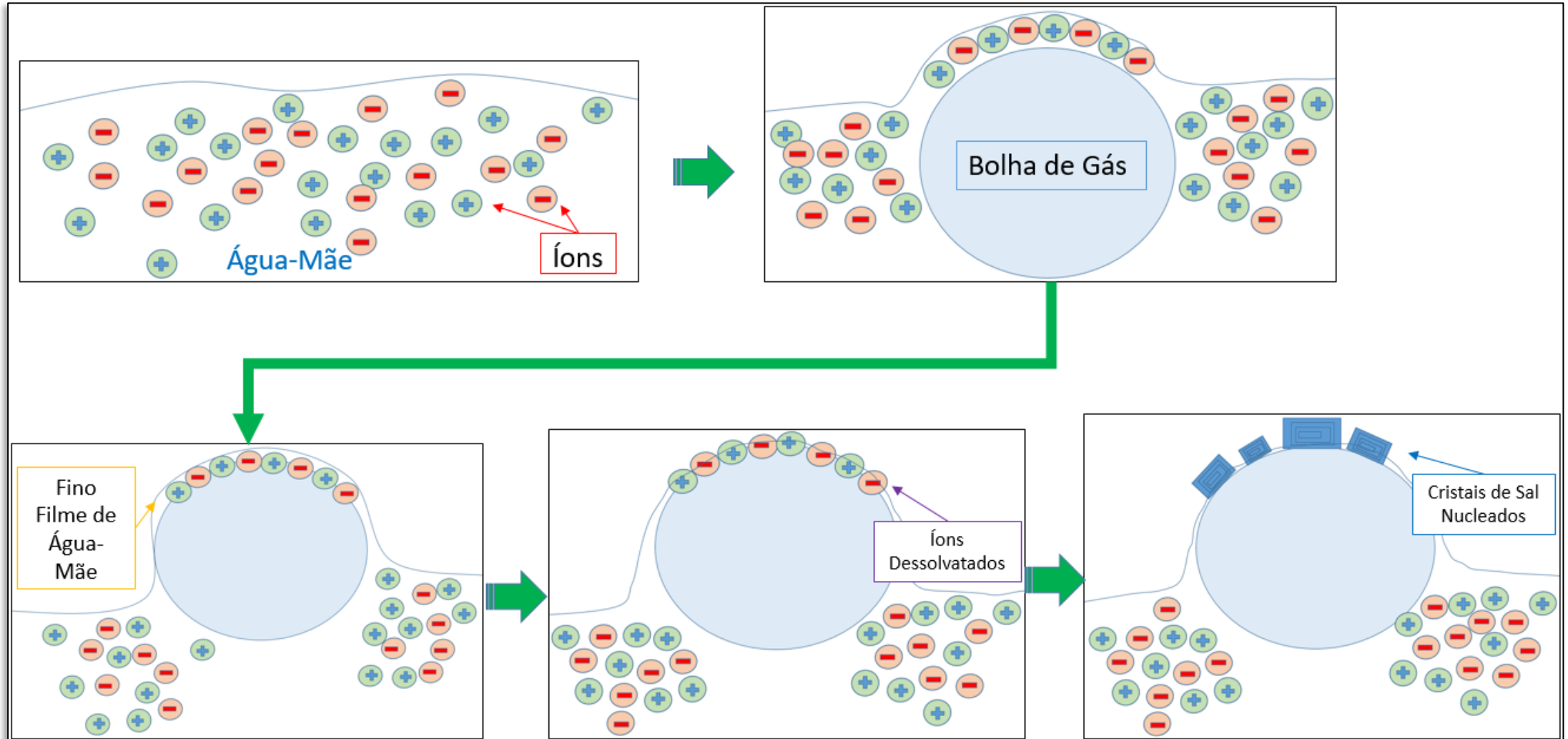
Cristais na Superfície de Bolhas de Gás no PCS: a) PCS Zoom de 10 X; b) Zoom de 135 X

- **Cristalização em Bolhas de ar atmosférico;**
- **Perturbações e turbulências na superfície da água- mãe (PCS).**



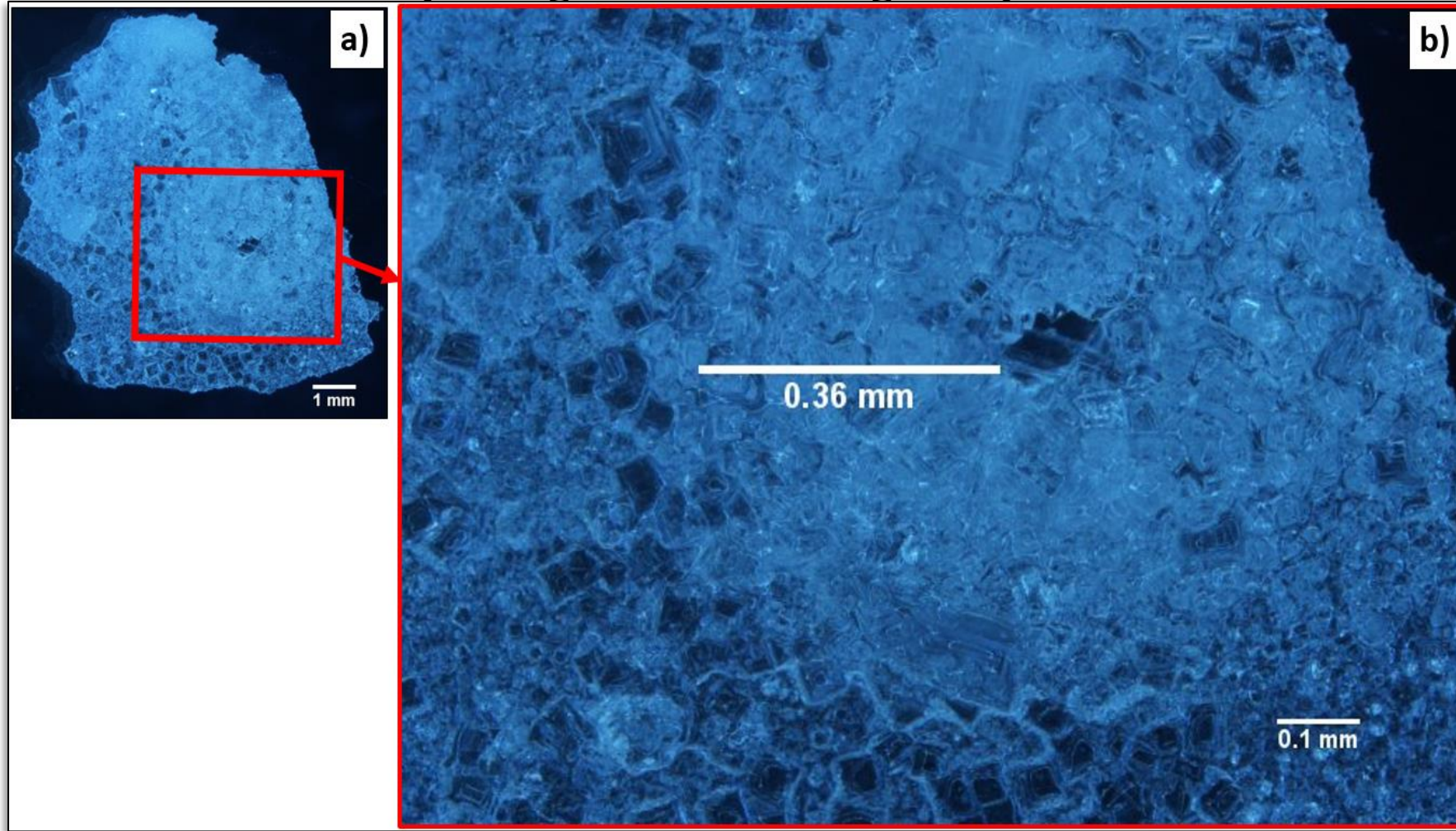
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Cristalização em Bolhas de ar



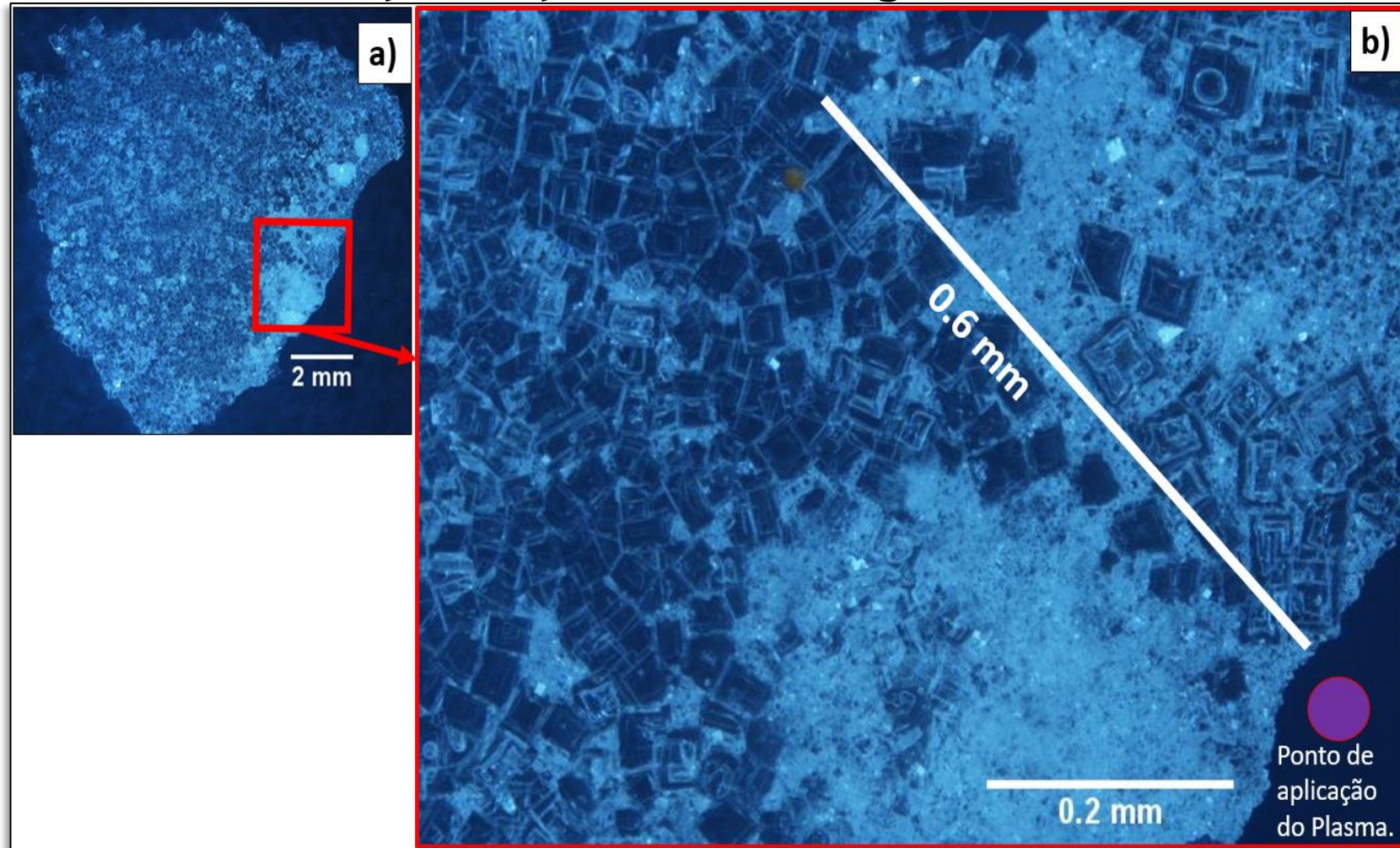
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Canal de passagem da descarga de plasma



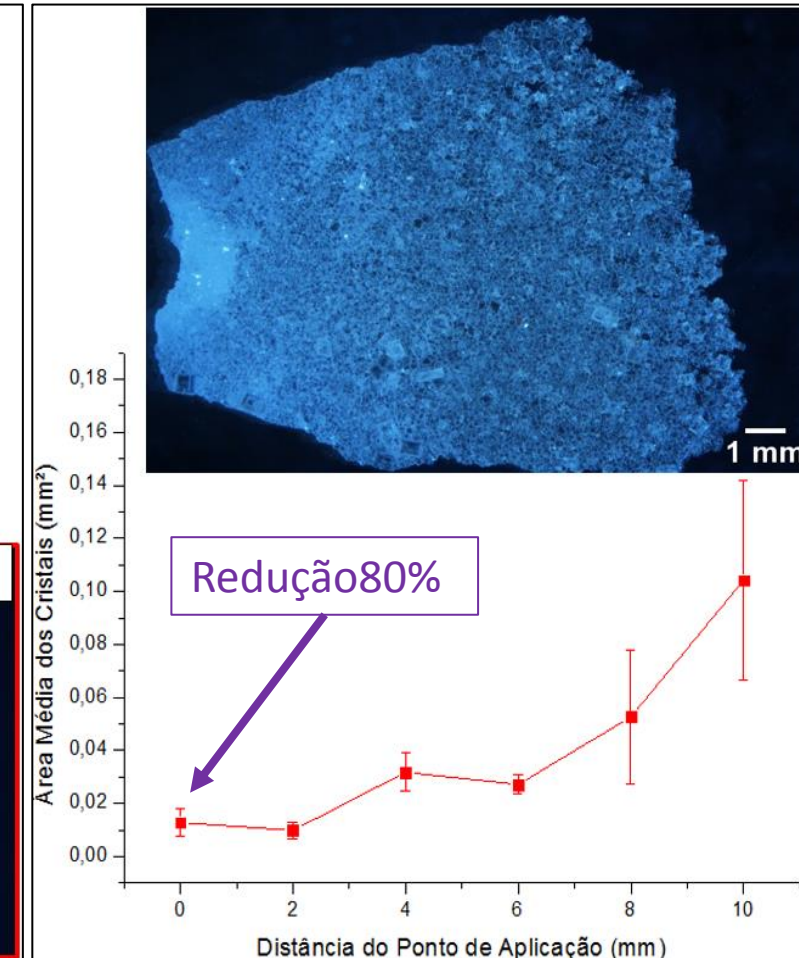
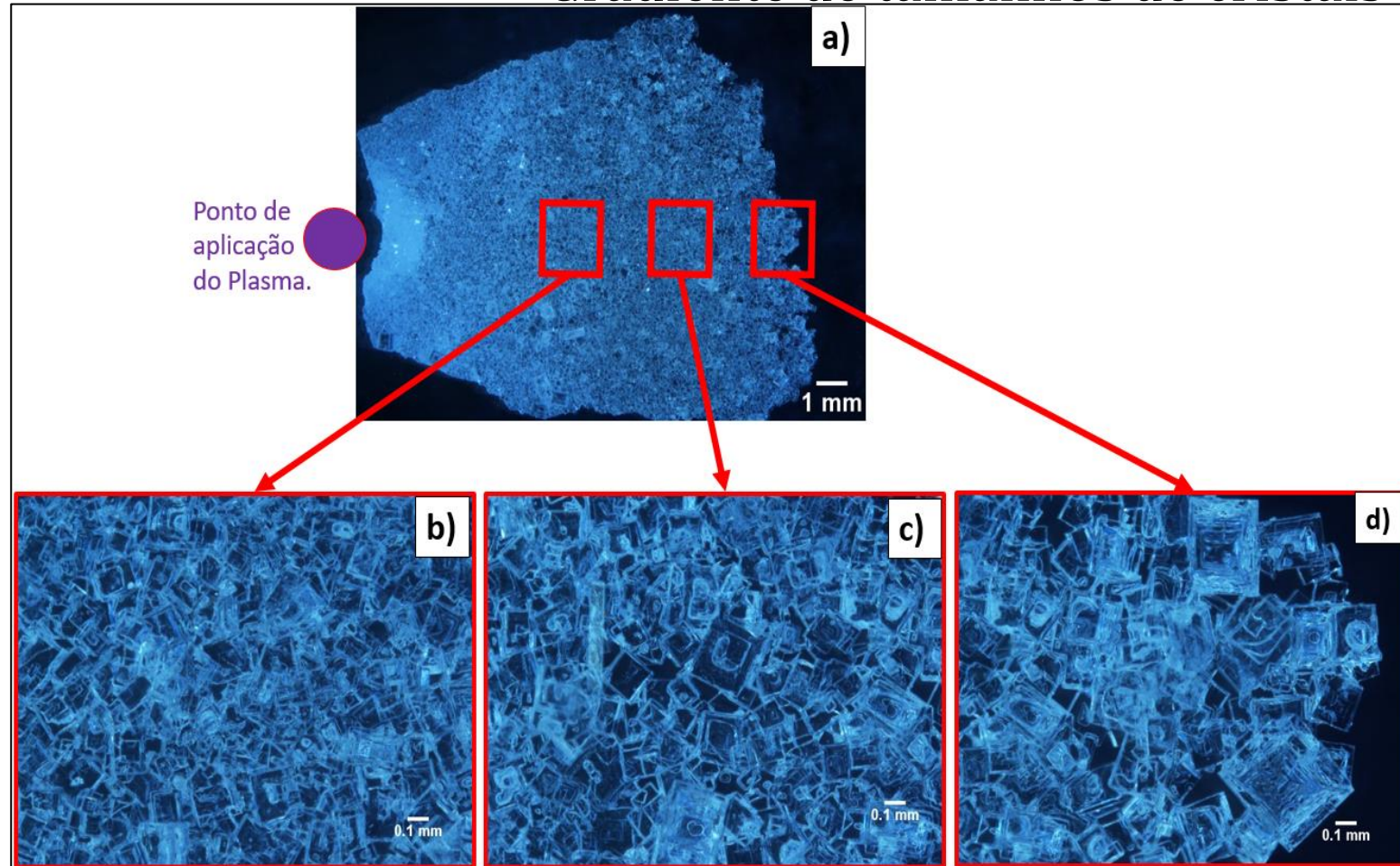
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Cristalização forçada e morfologia indefinida



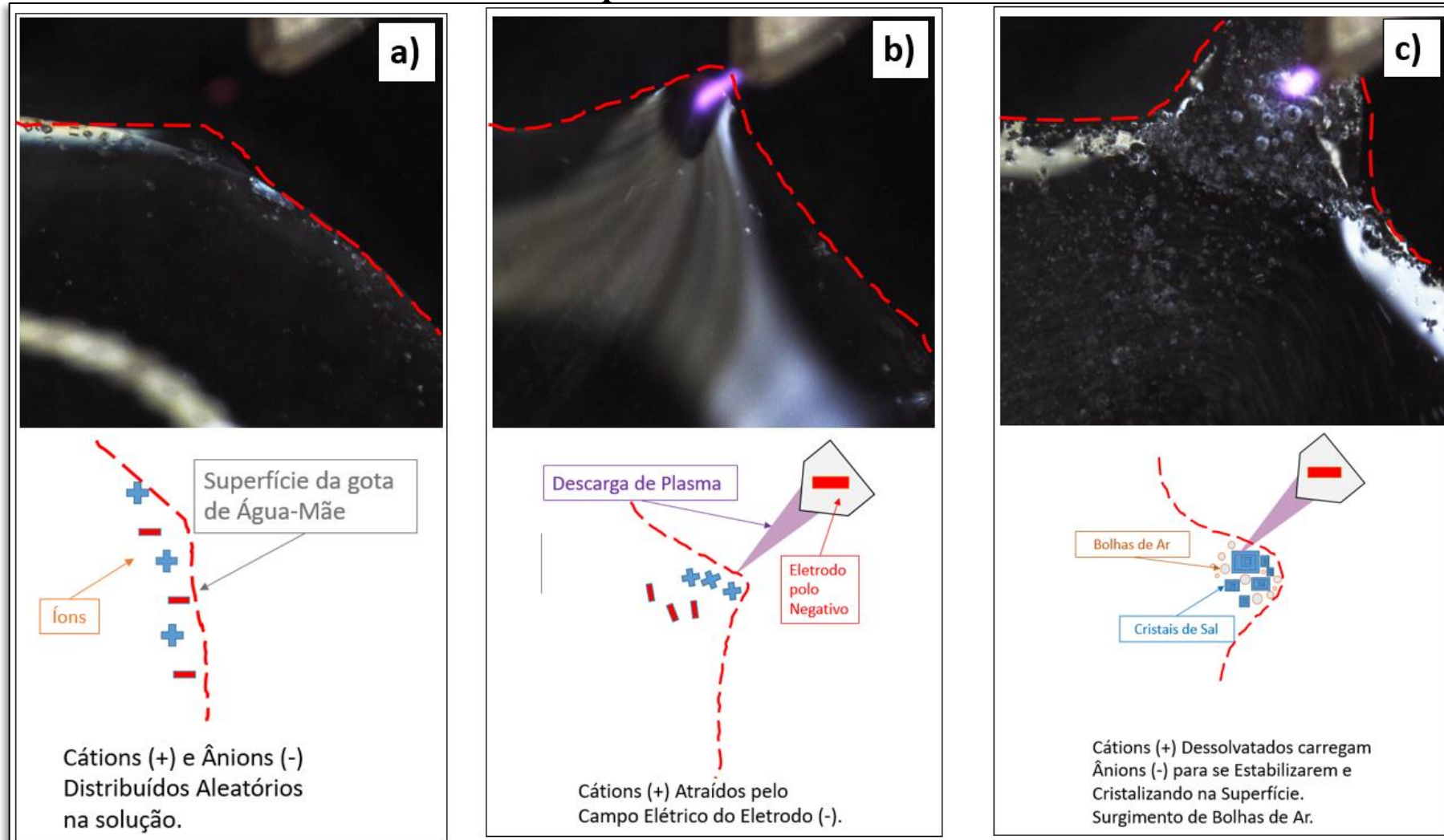
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Gradiente de tamanhos de cristais



5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

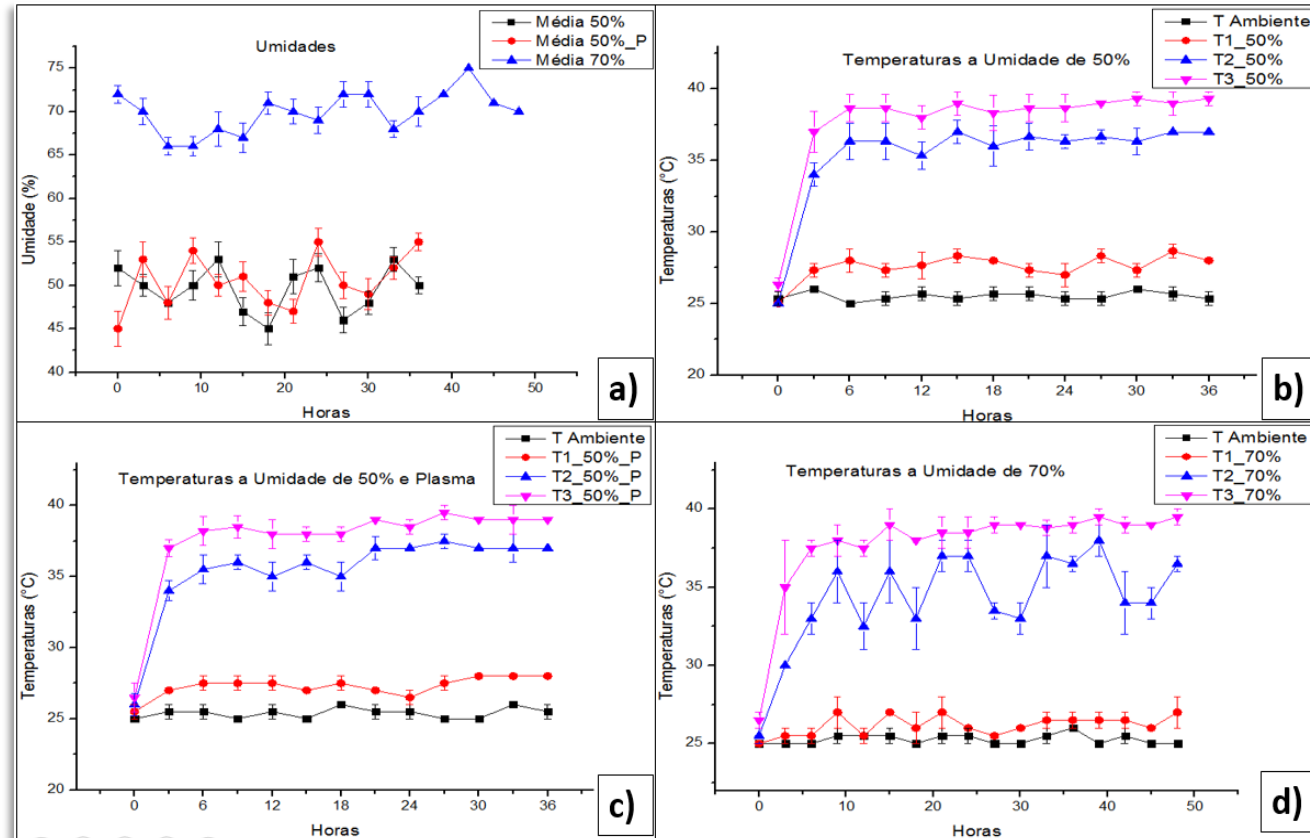
Efeito do plasma na salmoura



5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.2 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

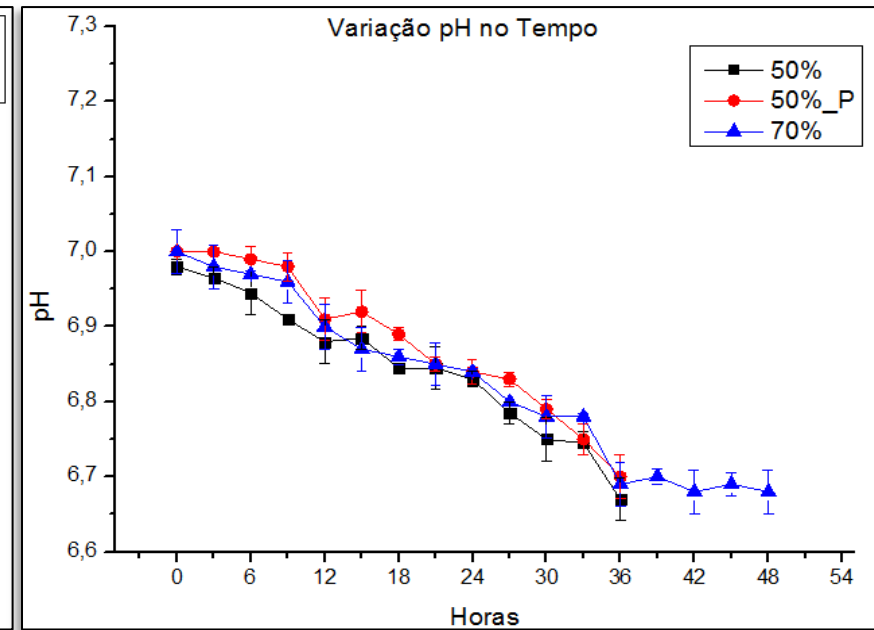
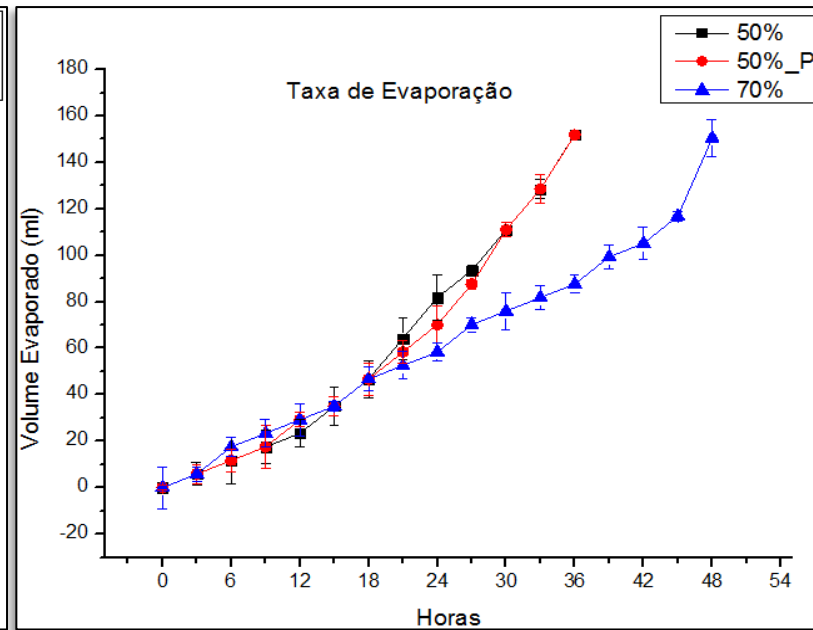
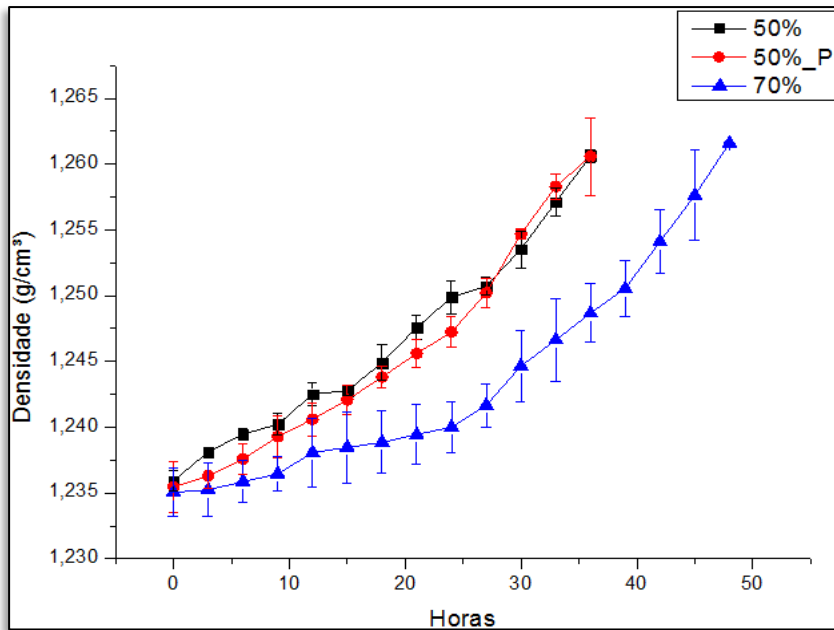
Umidades e Temperaturas nas respectivas condições



- Resfriamento da superfície;

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Variação da Densidade, Taxa de Evaporação e pH.

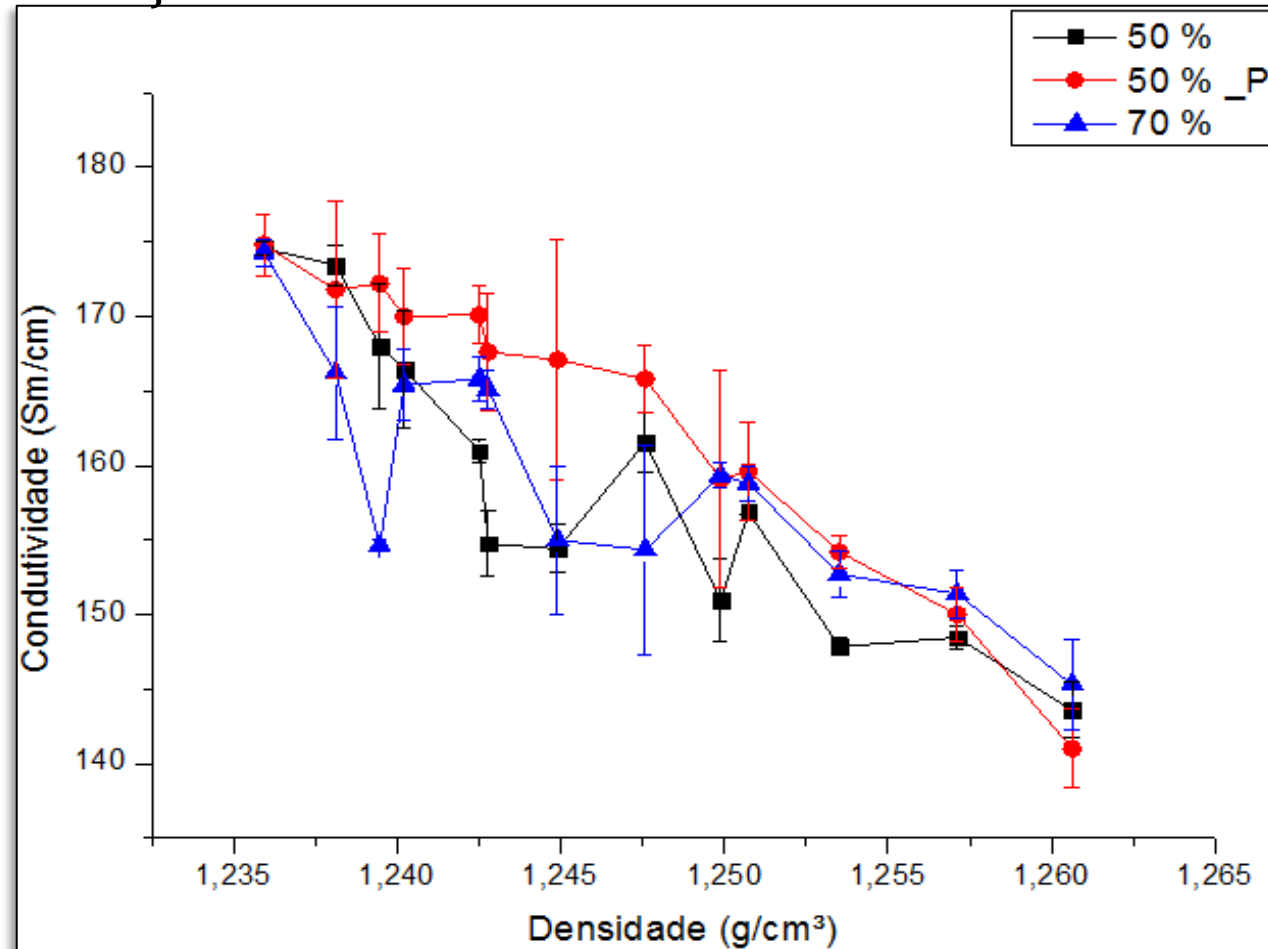


- Ur 70 % menor taxa de evaporação;
- 50 %_P Baseificação

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Variação da Condutividade com a Densidade

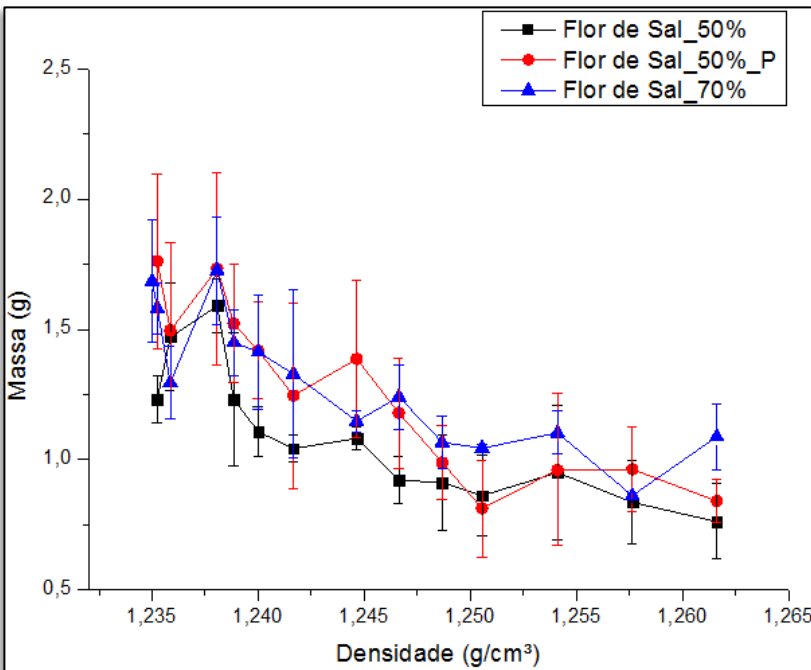
- 50%_P maior condutividade: elétrons solvatados.



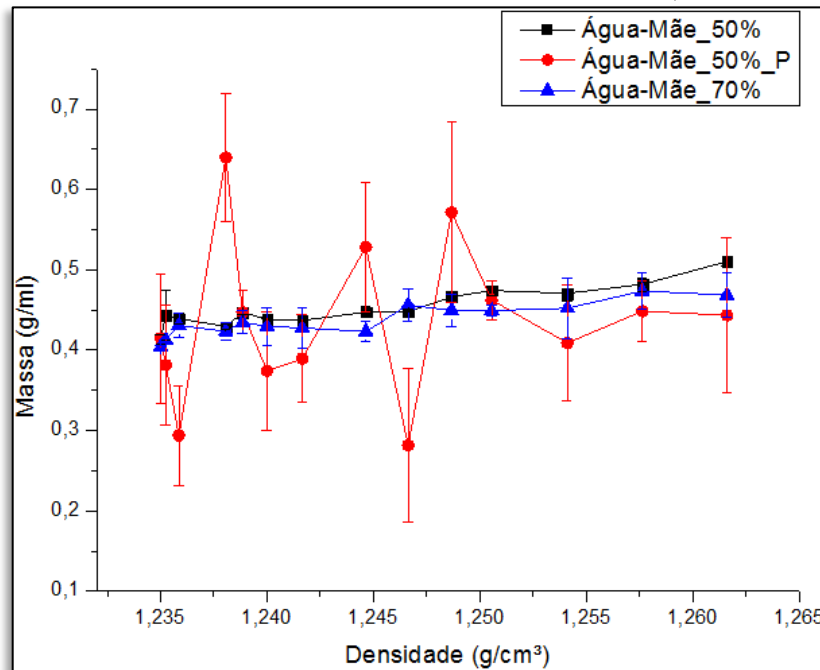
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3 MASSA DE SAIS

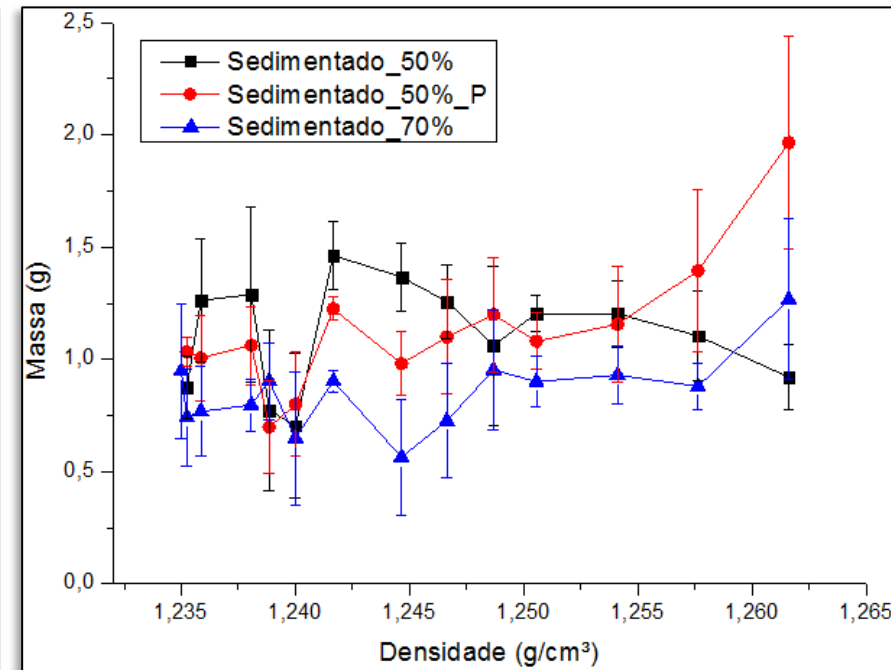
Massas de sais na FS, Conc. e Sed.



- Ur 70 %: Maior extração flor de sal.
- Saturação por Resfriamento.



- Picos coincidem Picos FS;
- Vales coincidem Picos no Sedimentado;

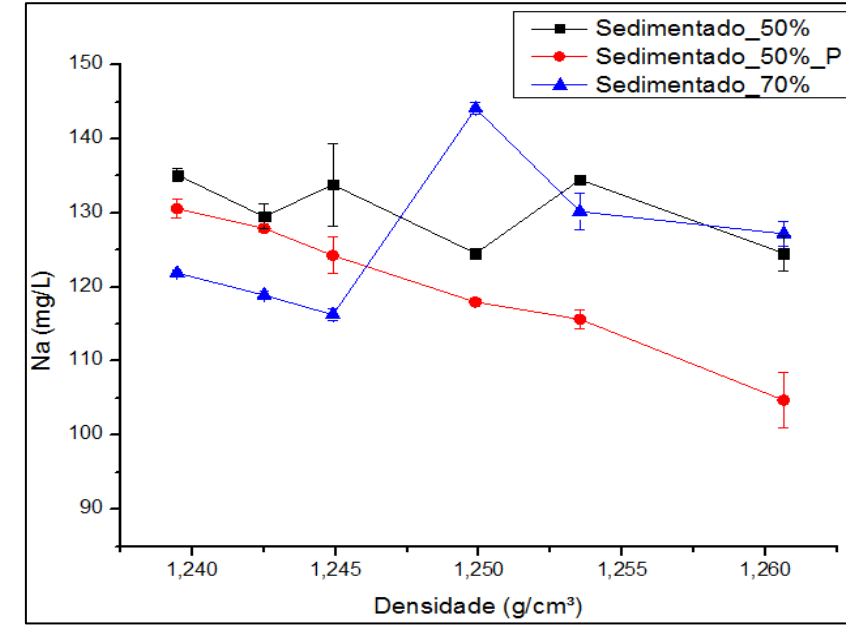
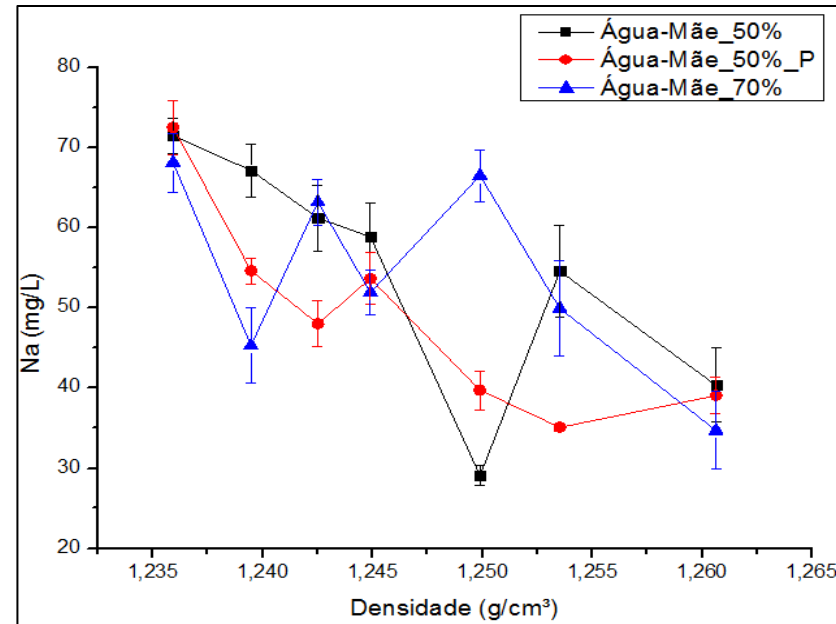
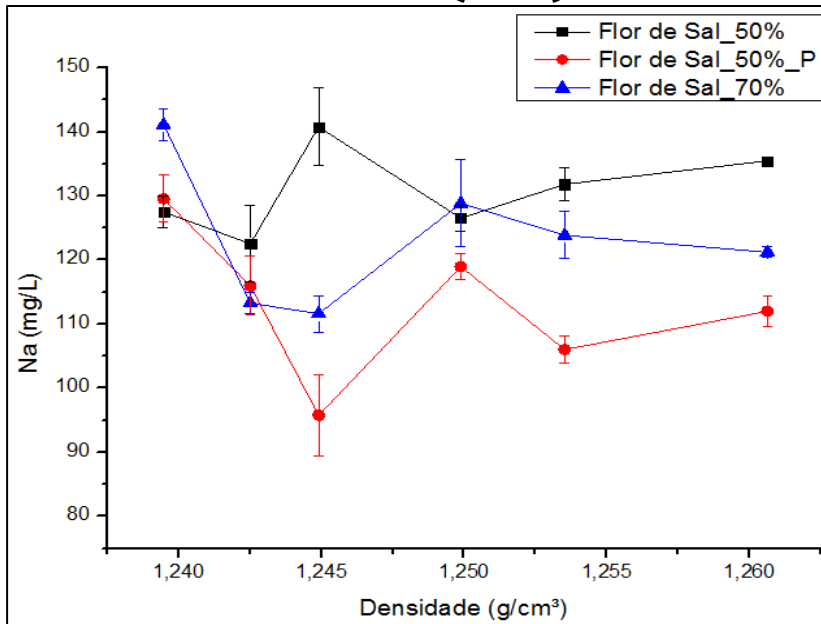


- Ur 50%: mais sedimento;
- Ur 50%_P: maior extração em densidades mais altas;
- Curvas de comportamentos semelhantes.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.4 ANÁLISE QUÍMICA

• Sódio (Na)



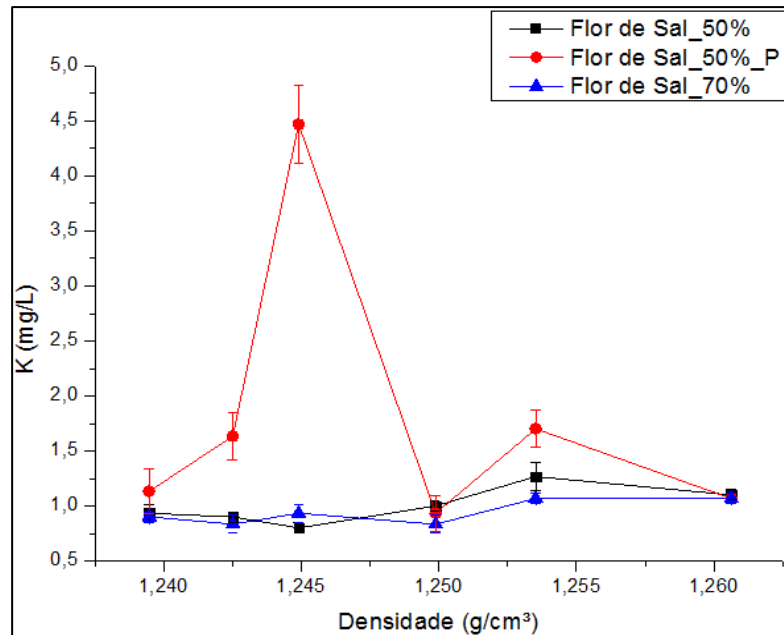
- 50%: aumento de 6,2 %
- **50%_P: redução de 13,6 %**
- **70%: redução de 14 %;**

- 50%: redução de 43,6 %
- **50%_P: redução de 46,1 %**
- 70%: redução de 49,1 %;

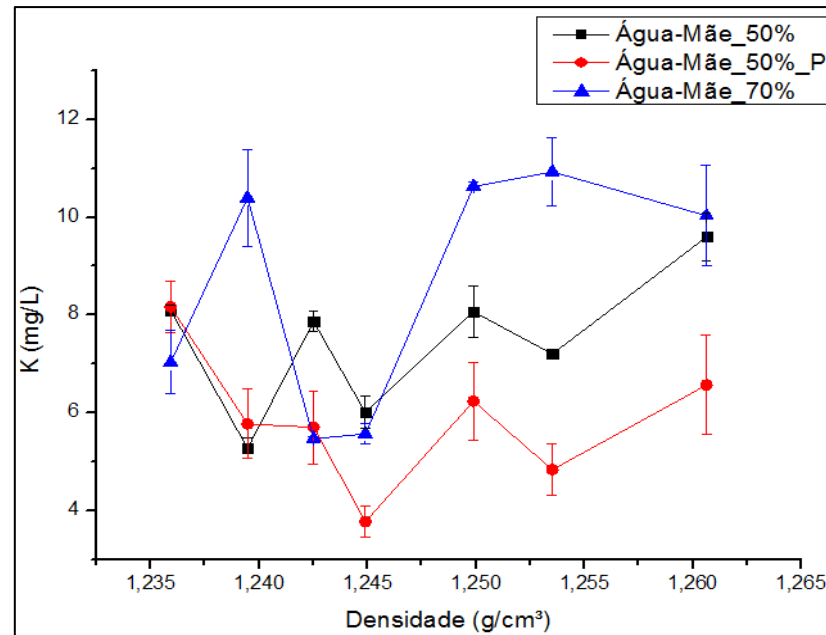
- 50%: redução de 7,8 %
- **50%_P: redução de 19,8 %**
- **70%: aumento de 4,4 %;**

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

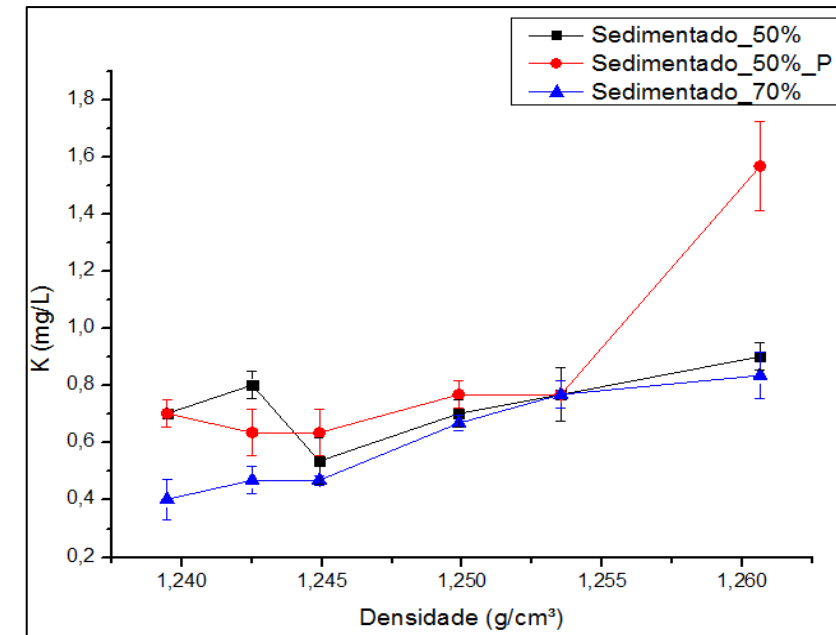
- Potássio (K)



- 50%: aumento de 17,8 %
- 50% P: pico 214 %
- 70%: aumento de 18,4 %;



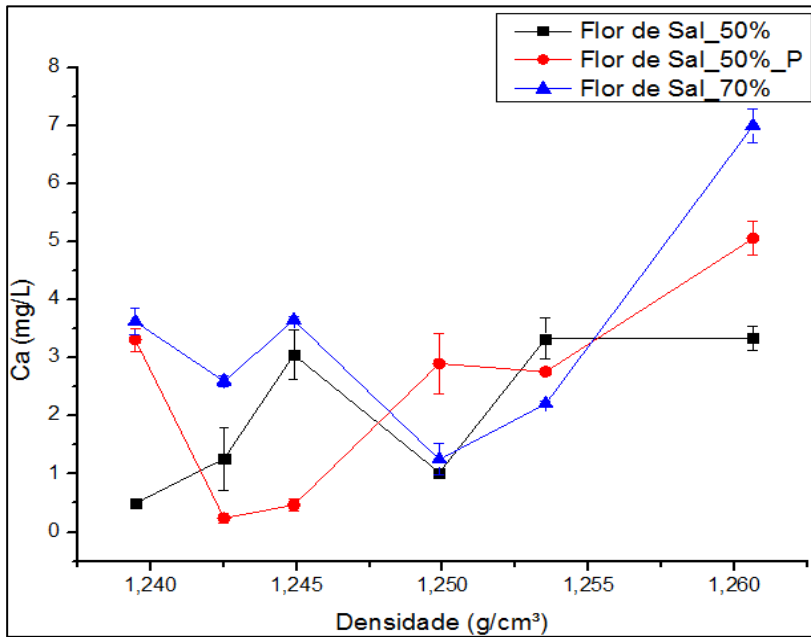
- 50%: aumento de 18,5 %
- 50% P: redução 19,6 %
- 70%: aumento de 42,6 %;



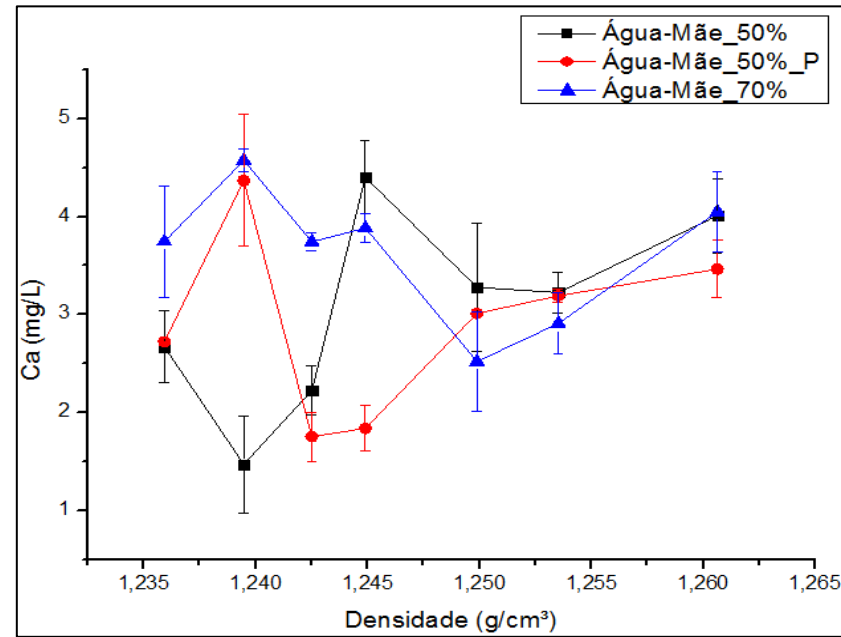
- 50%: aumento de 28,4 %
- 50% P: aumento 123,2 % (44,6 % >méd)
- 70%: aumento de 107,45 %; 28

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

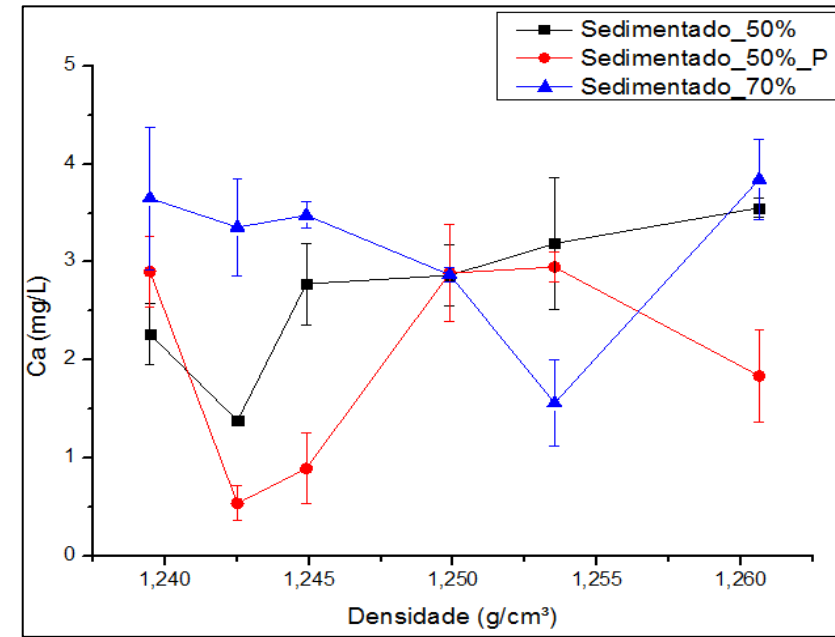
• Cálcio (Ca)



- 50%: aumento de **575 %**
- 50%_P: aumento **52,6 %**
- 70%: aumento de 93,1 %;



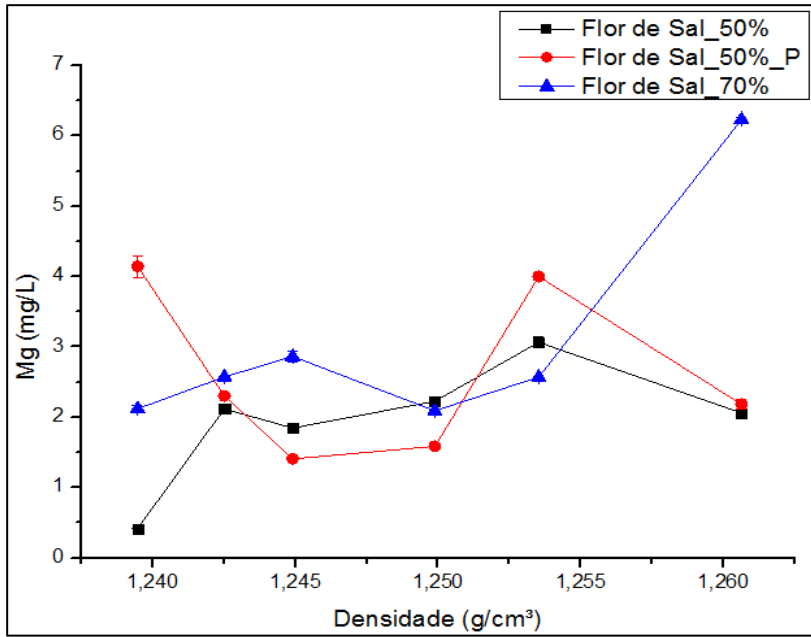
- 50%: aumento de 50,2 %
- 50%_P: aumento **27,3 %**
- 70%: aumento de 8,2 %;



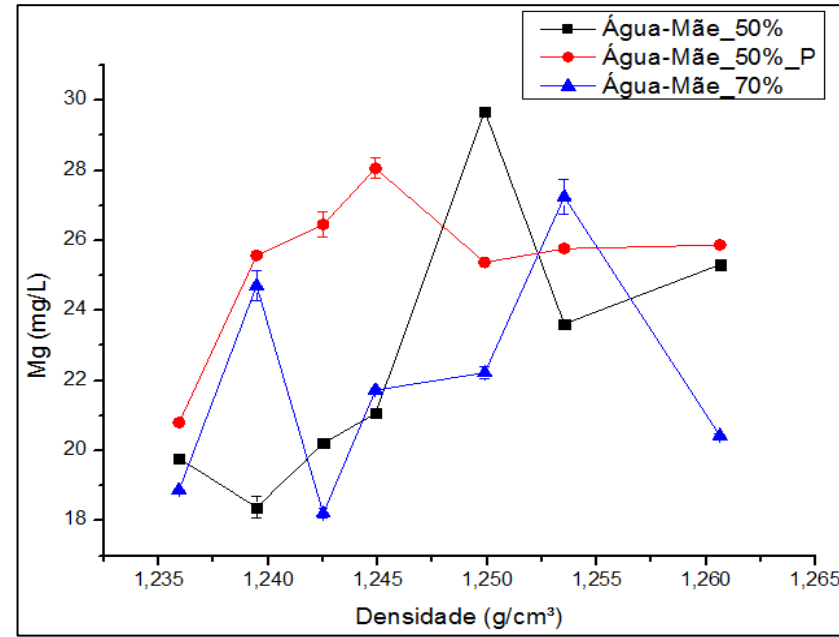
- 50%: aumento de **56,9 %**
- 50%_P: **redução 36,7 %**
- 70%: aumento de 5,3 %;

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

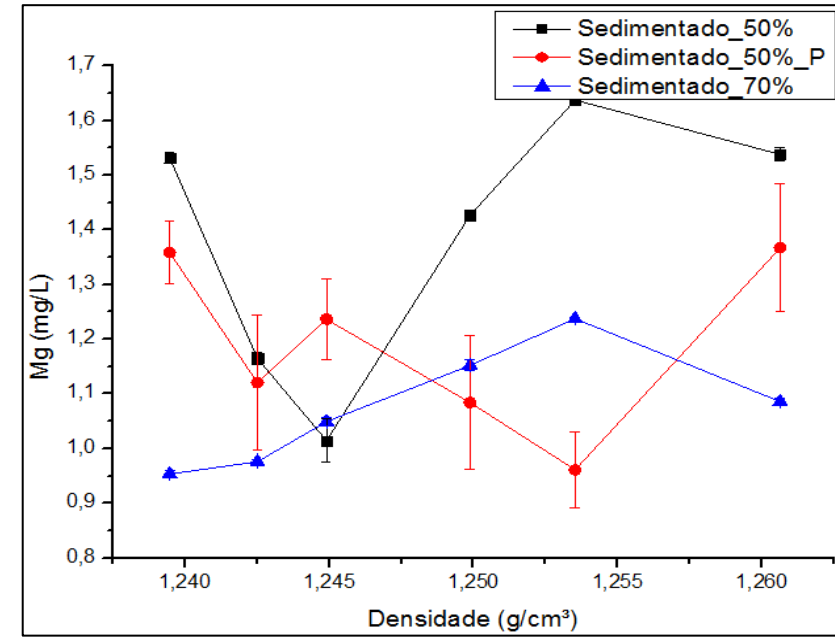
- Magnésio (Mg)



- 50%: aumento de **394,4 %**
- 50%_P: **redução 47,3 %**
- 70%: **aumento de 193,8 %**



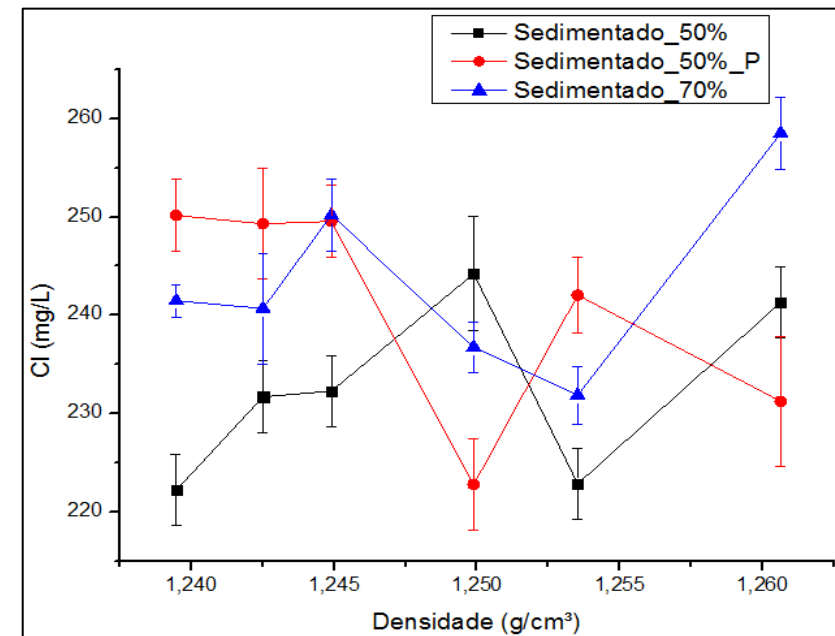
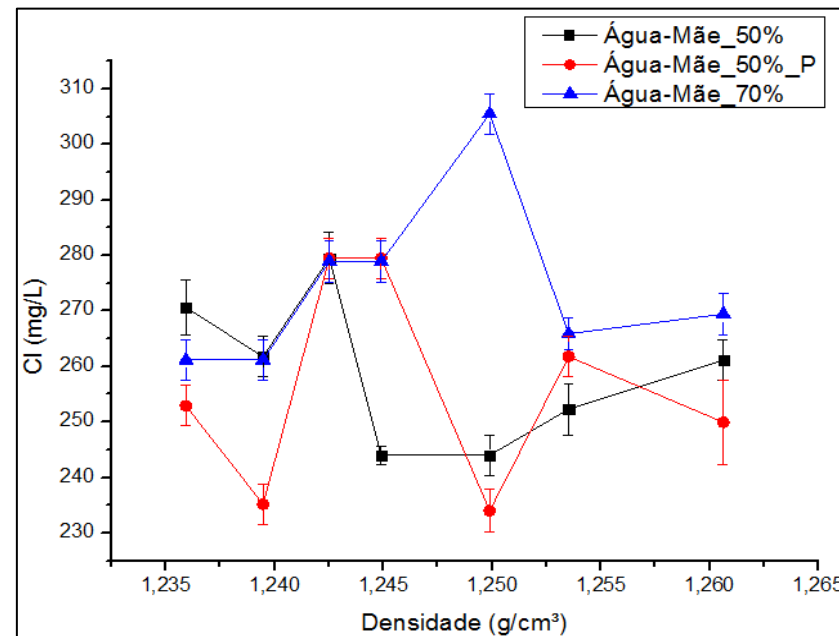
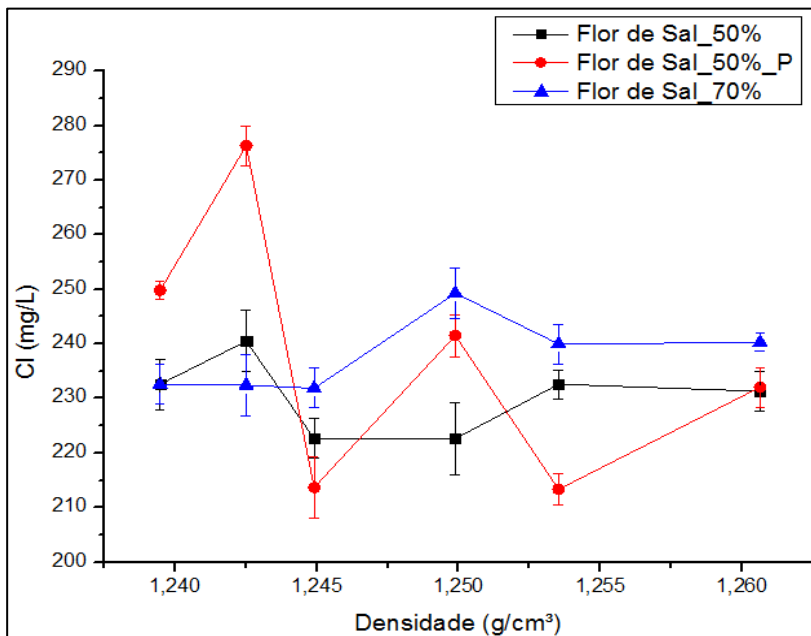
- 50%: aumento de **28 %**
- 50%_P: **aumento de 24,4 %**
- 70%: **aumento de 8,2 %**



- 50%: **aumento de 0,4 %**
- 50%_P: **aumento de 0,65 %**
- 70%: **aumento de 13,9 %**

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

- Cloro (Cl)



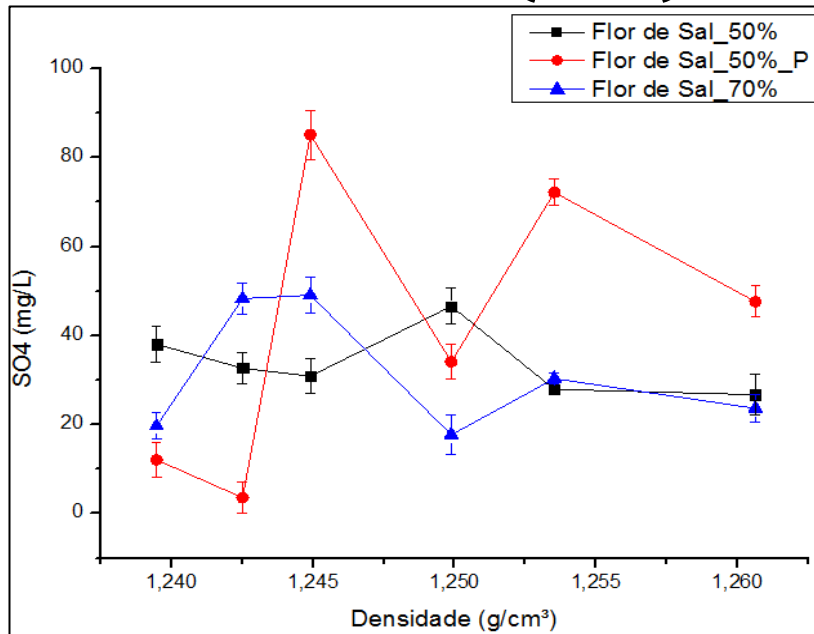
- 50%: redução de 0,6 %
- 50%_P: redução 7,1 % (pico 16%>méd)
- 70%: aumento de 3,3 %

- 50%: redução de 3,5 %
- 50%_P: redução de 1,2 %
- 70%: aumento de 3,2 %

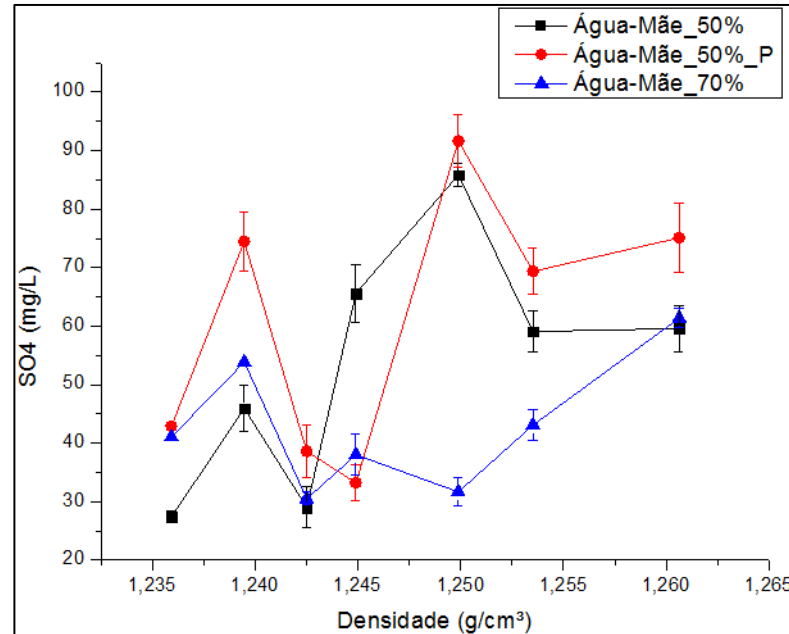
- 50%: aumento de 8,6 %
- 50%_P: redução de 7,6 %
- 70%: aumento de 7,1 %

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

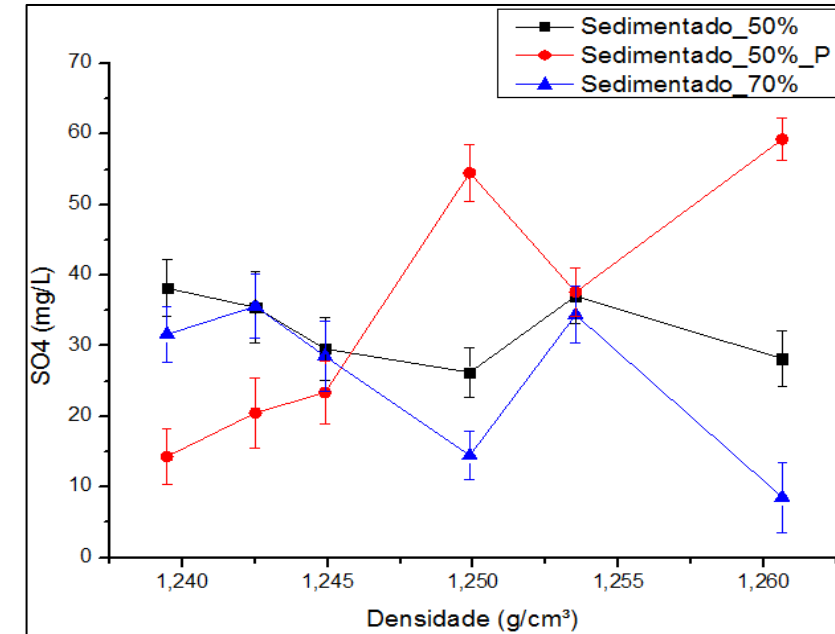
- Sulfato (SO₄)



- 50%: redução de 29,7 %
- 50% P: aumento 294,6 %
- 70%: aumento de 20,1 %



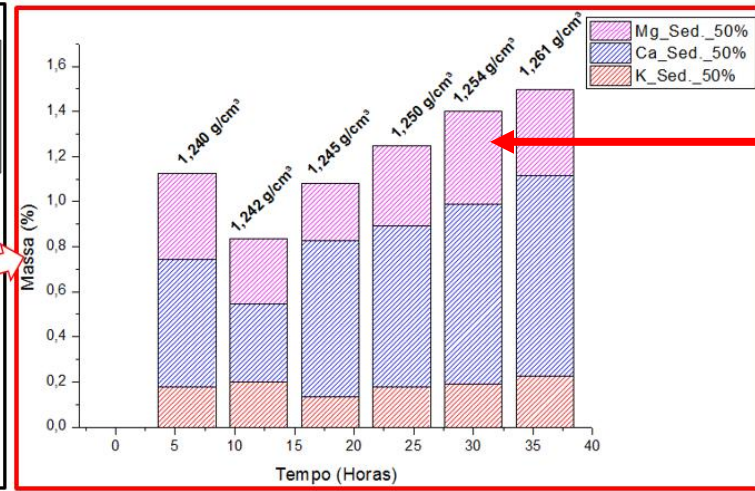
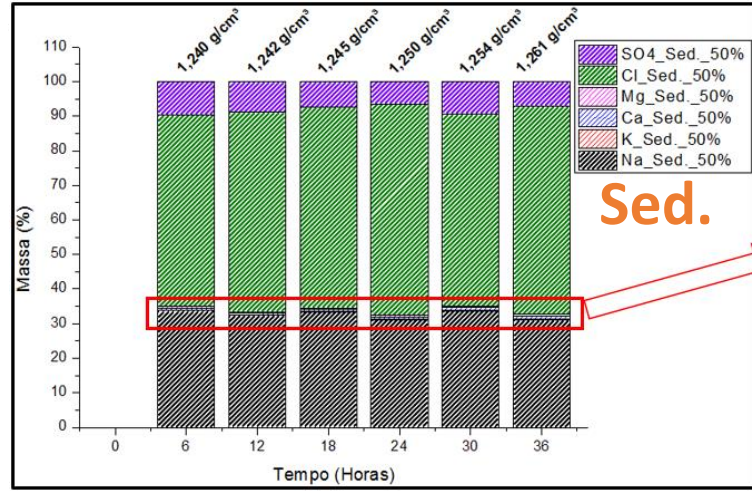
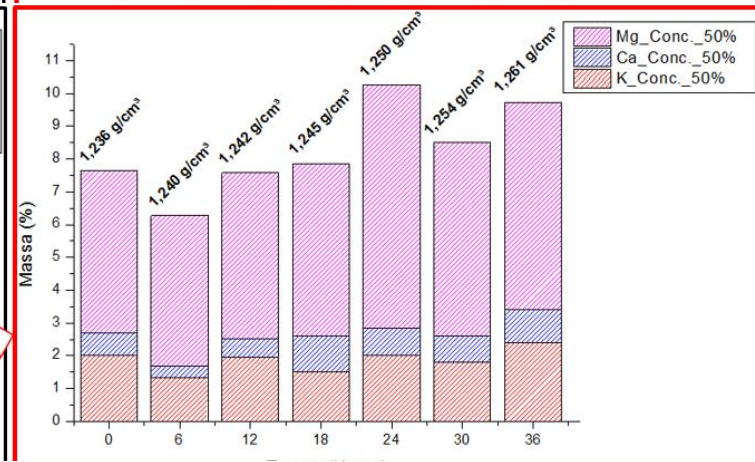
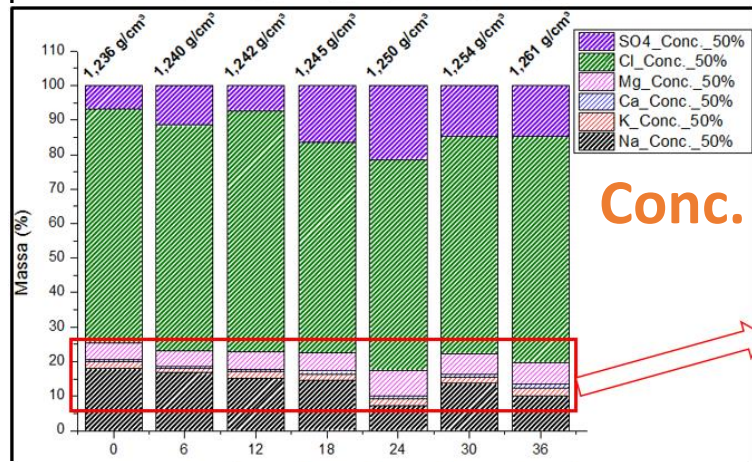
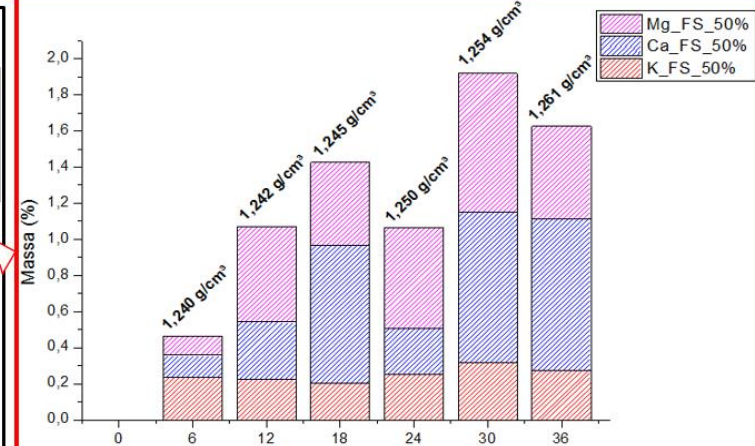
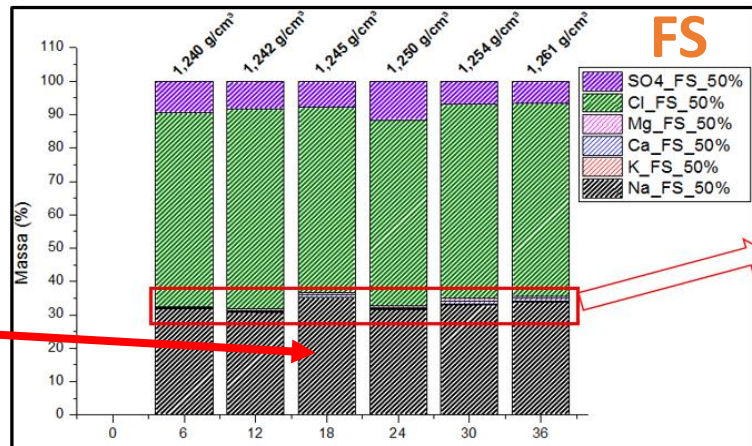
- 50%: aumento de 117,9 %
- 50%_P: aumento de 98,2 %
- 70%: aumento de 49,5 %



- 50%: redução de 26,2 %
- 50% P: aumento de 314,6 %
- 70%: aumento de 73 %

Ur 50 %

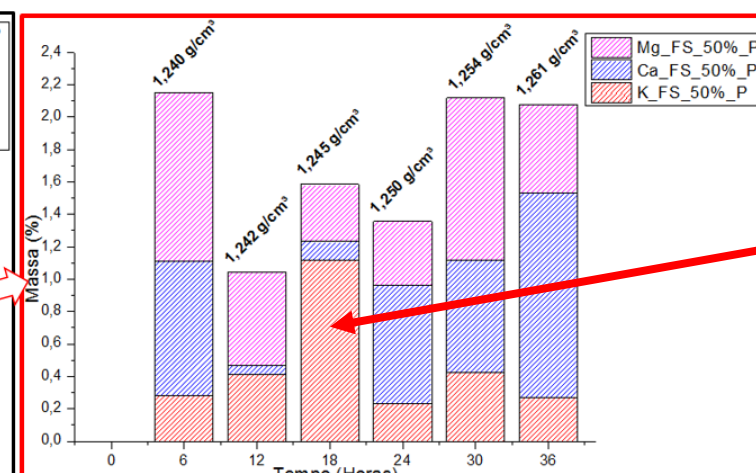
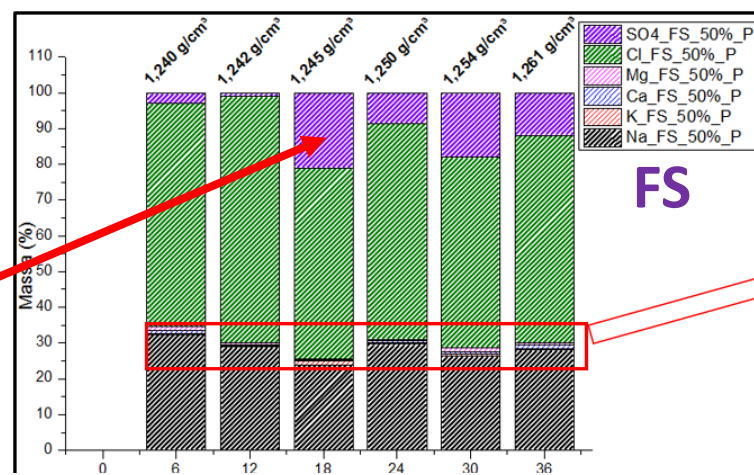
35,19 %_Na



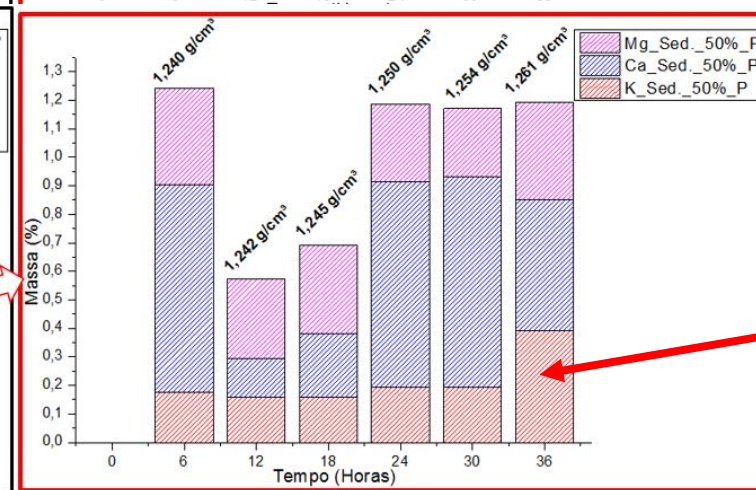
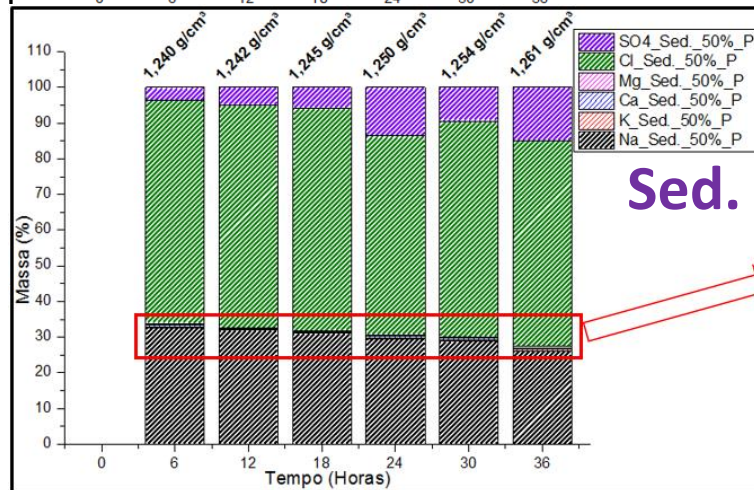
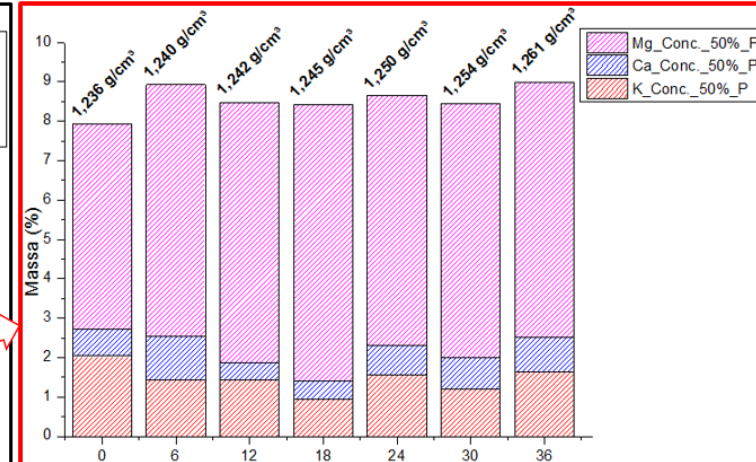
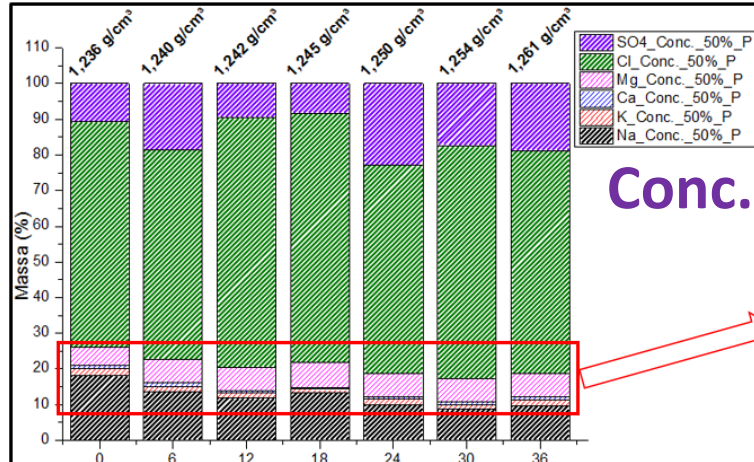
0,41 %_Mg

Ur 50 %_P

21,06 %_SO4

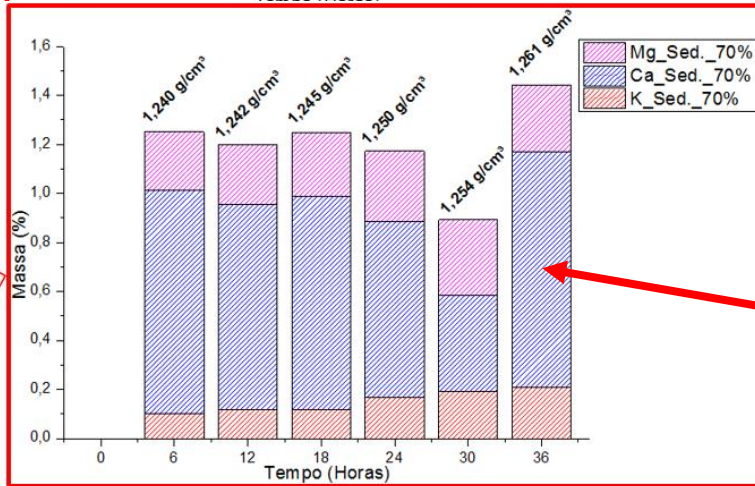
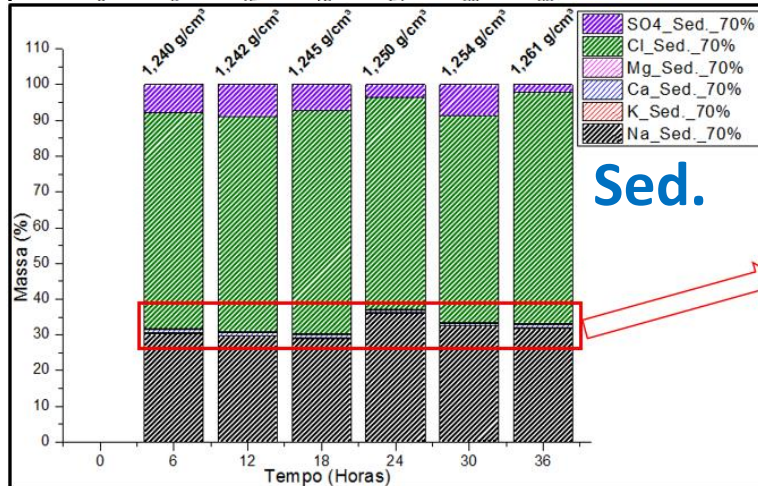
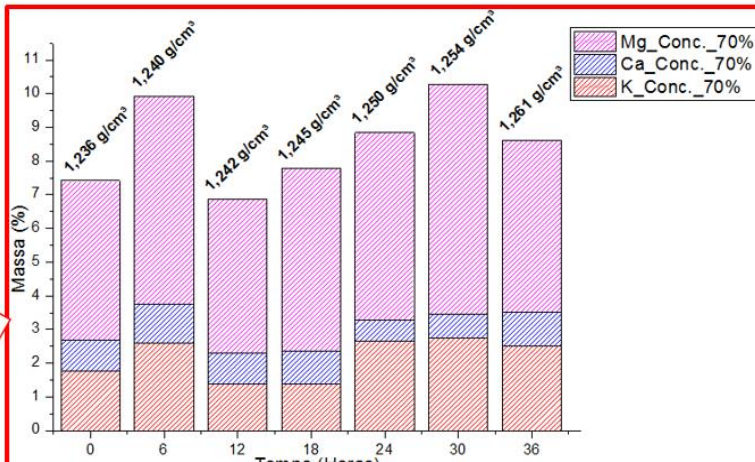
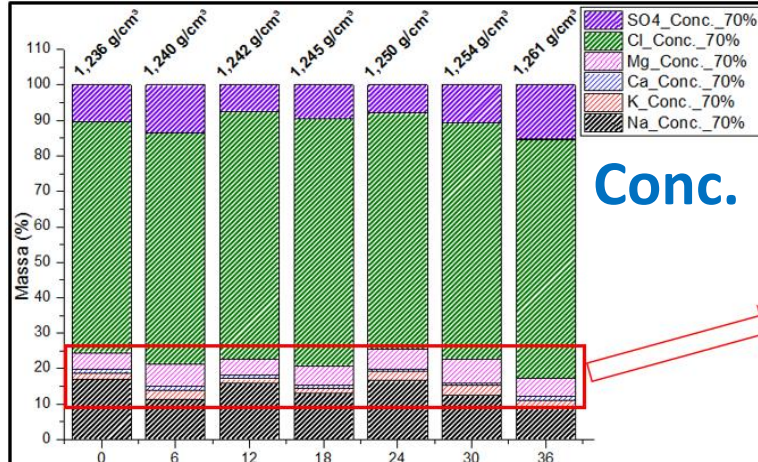
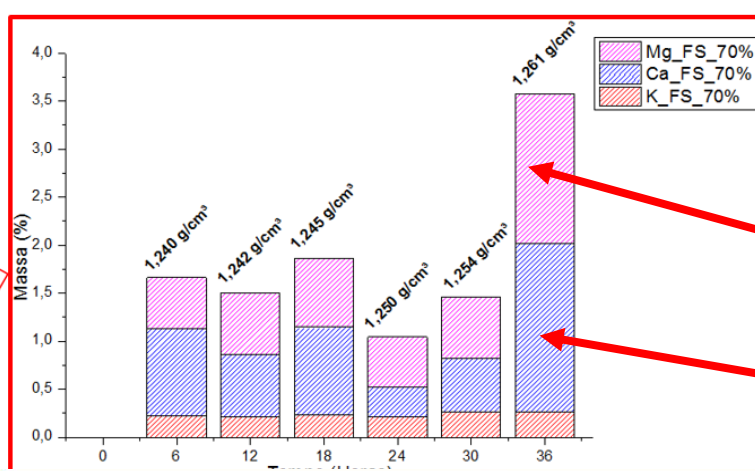
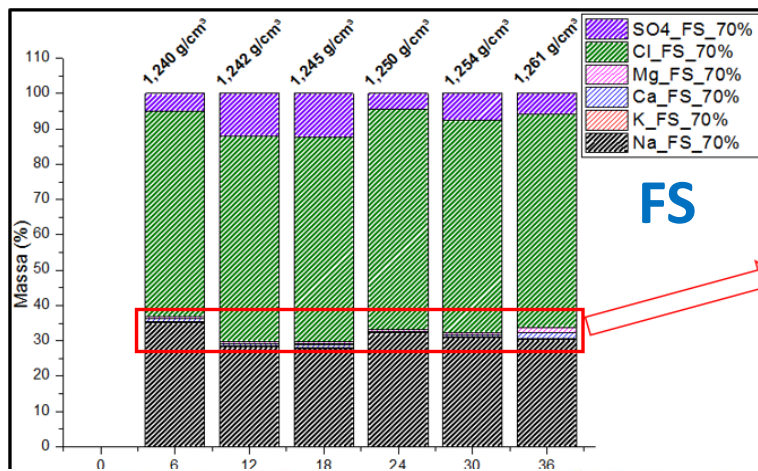


1,12 %_K



0,22 %_K

Ur 70 %

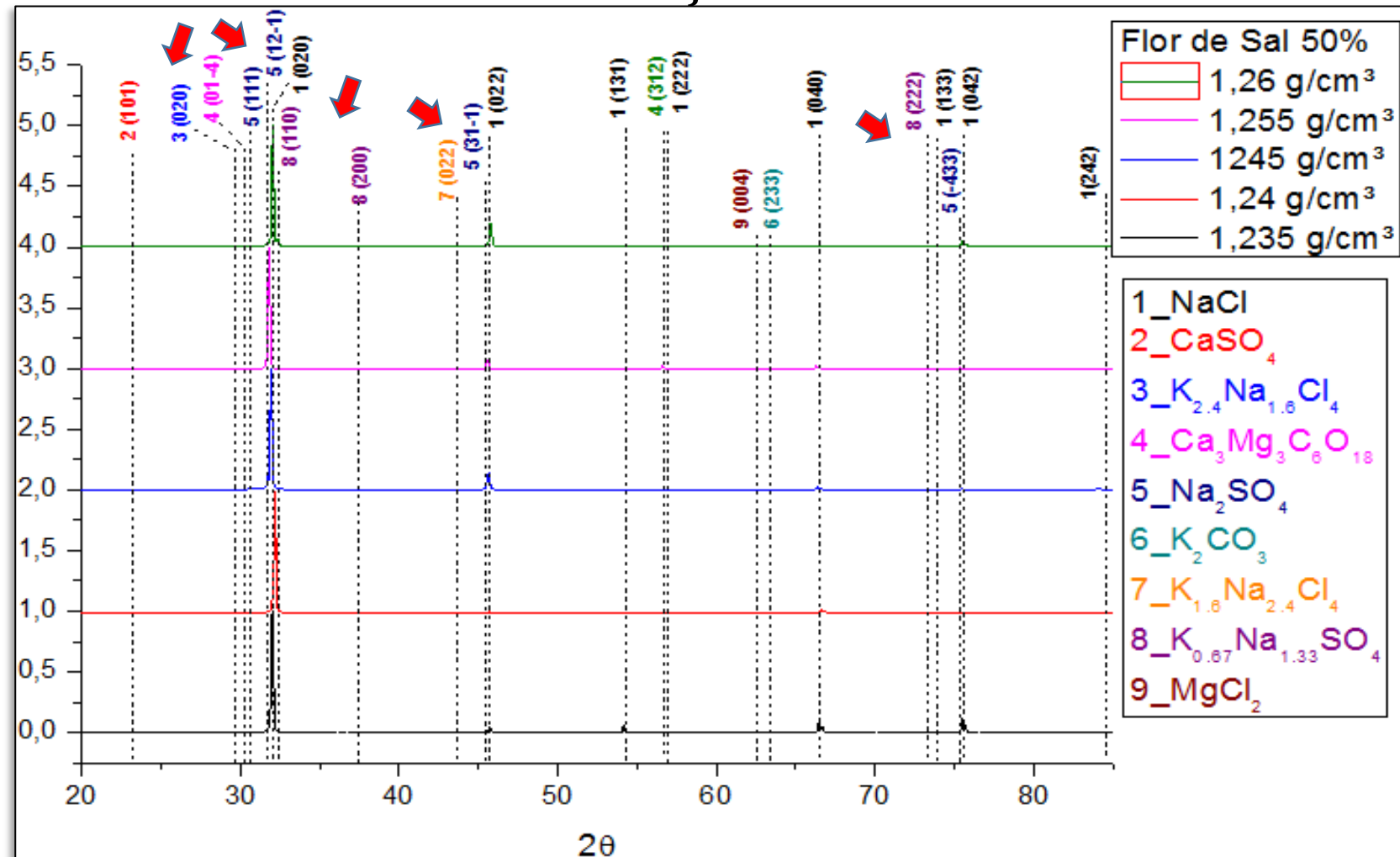


5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.6 ANÁLISE MICROESTRUTURAL POR DIFRAÇÃO DE RAIO-X

• FS 50% de Umidade

-Na + K + (Cl ou SO4)

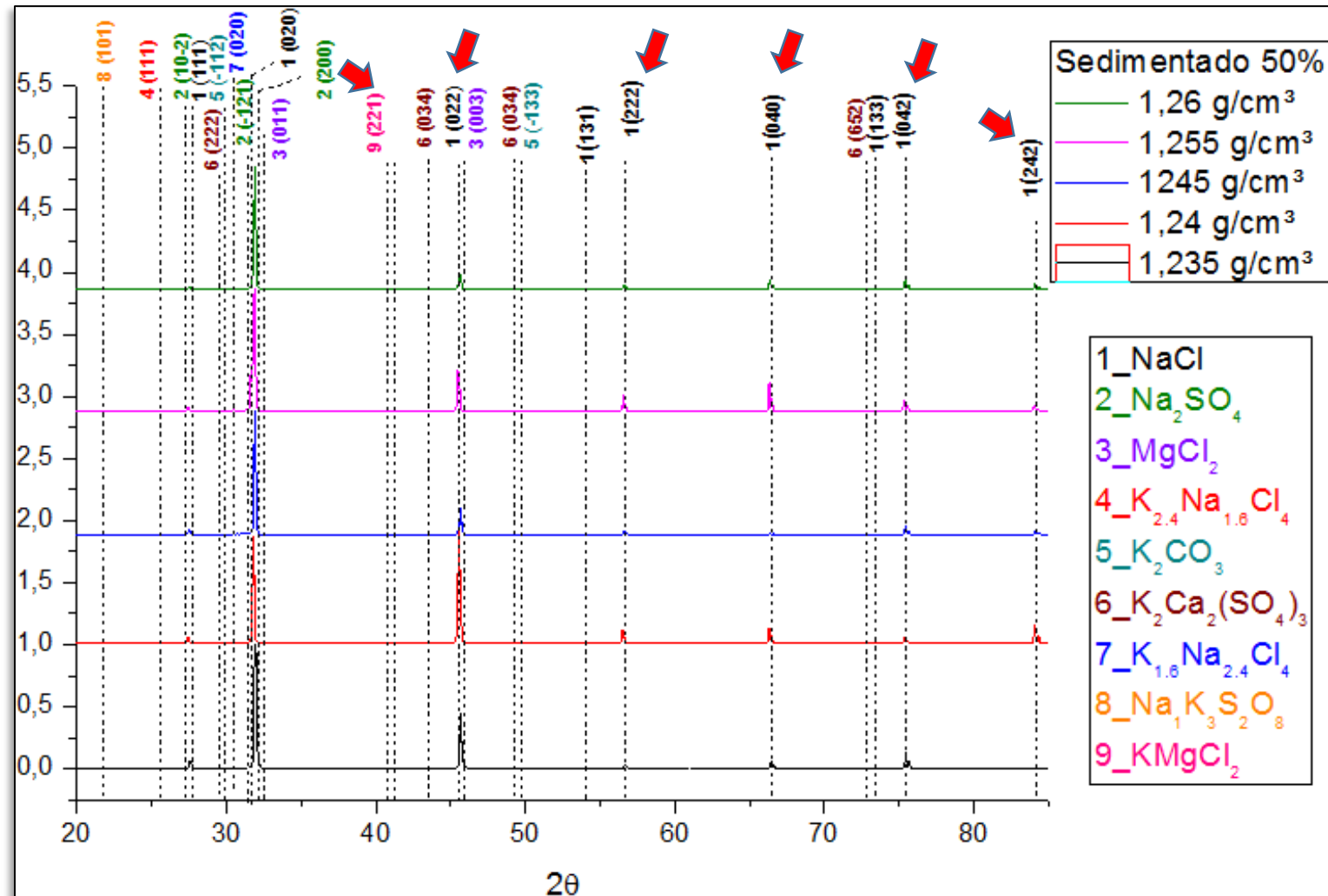


5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

- Sed. 50% de Umidade

-NaCl 1(022), 1(222),
1(040), 1(042) e 1(242)

-KMgCl₂

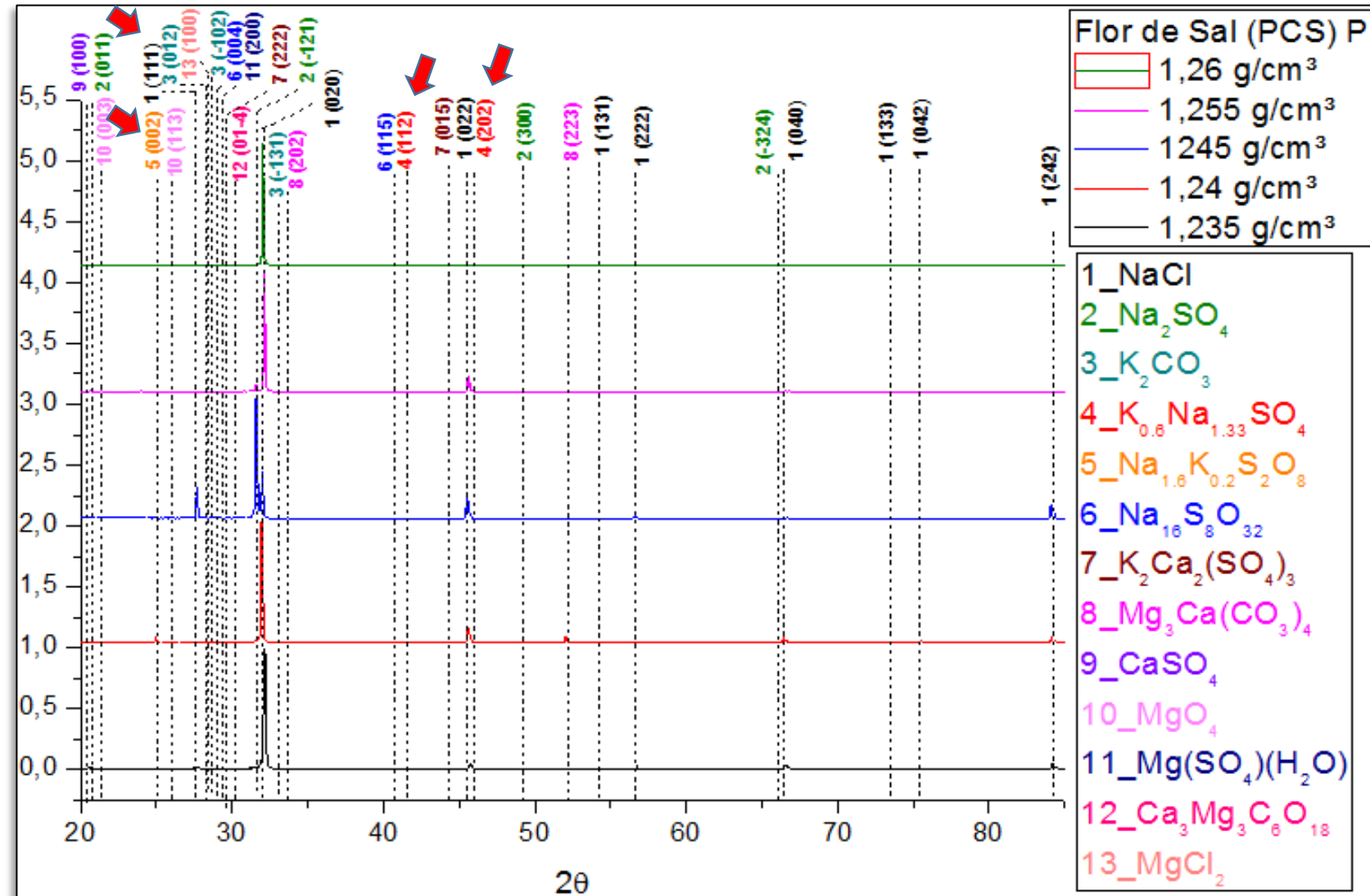


5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

- FS (PCS) Plasma

-Maior diversidade de fases;

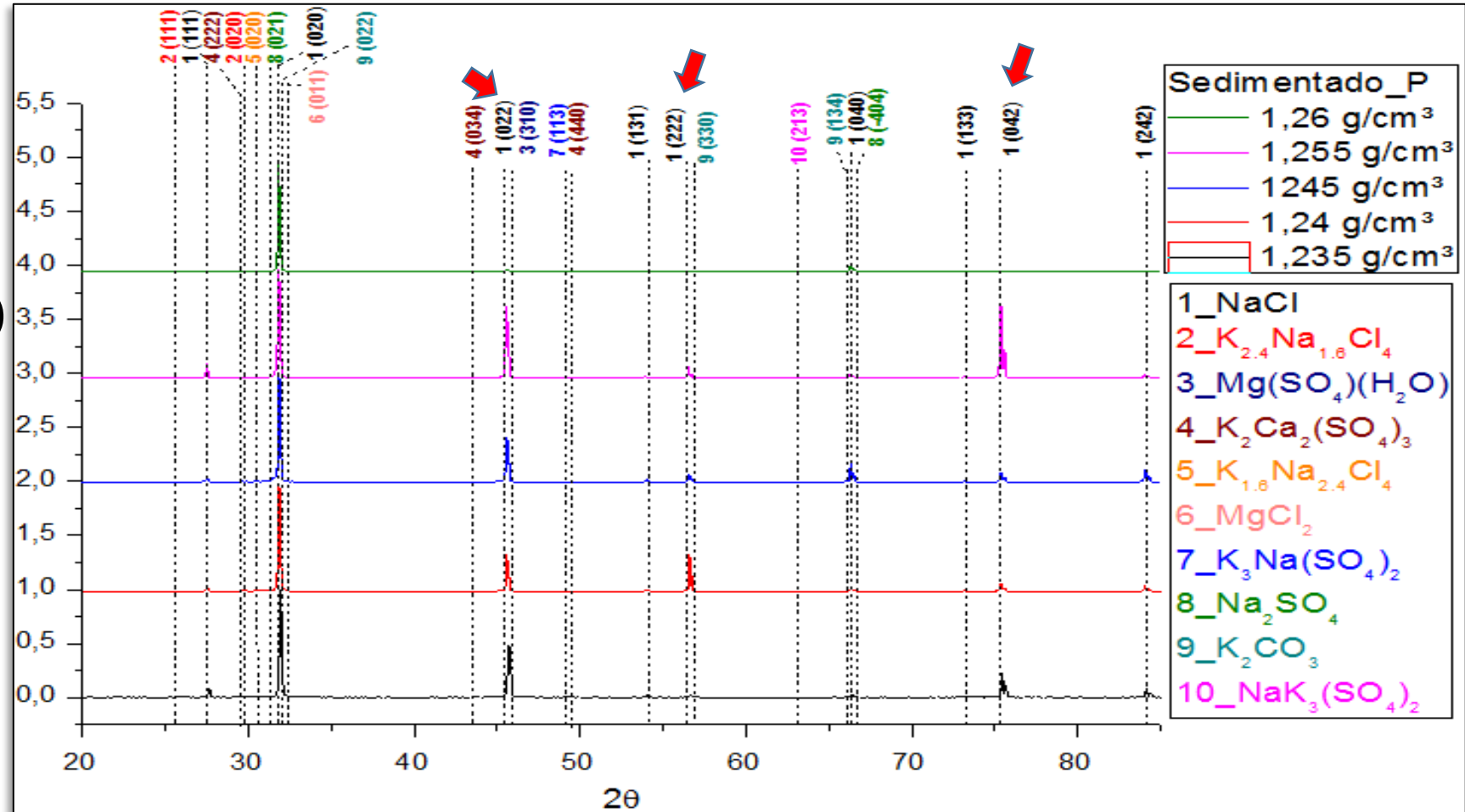
-K+ Na + (CO3 ou SO4)



5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

- Sed Plasma

-NaCl: 1(022), 1(222)
e 1(042).

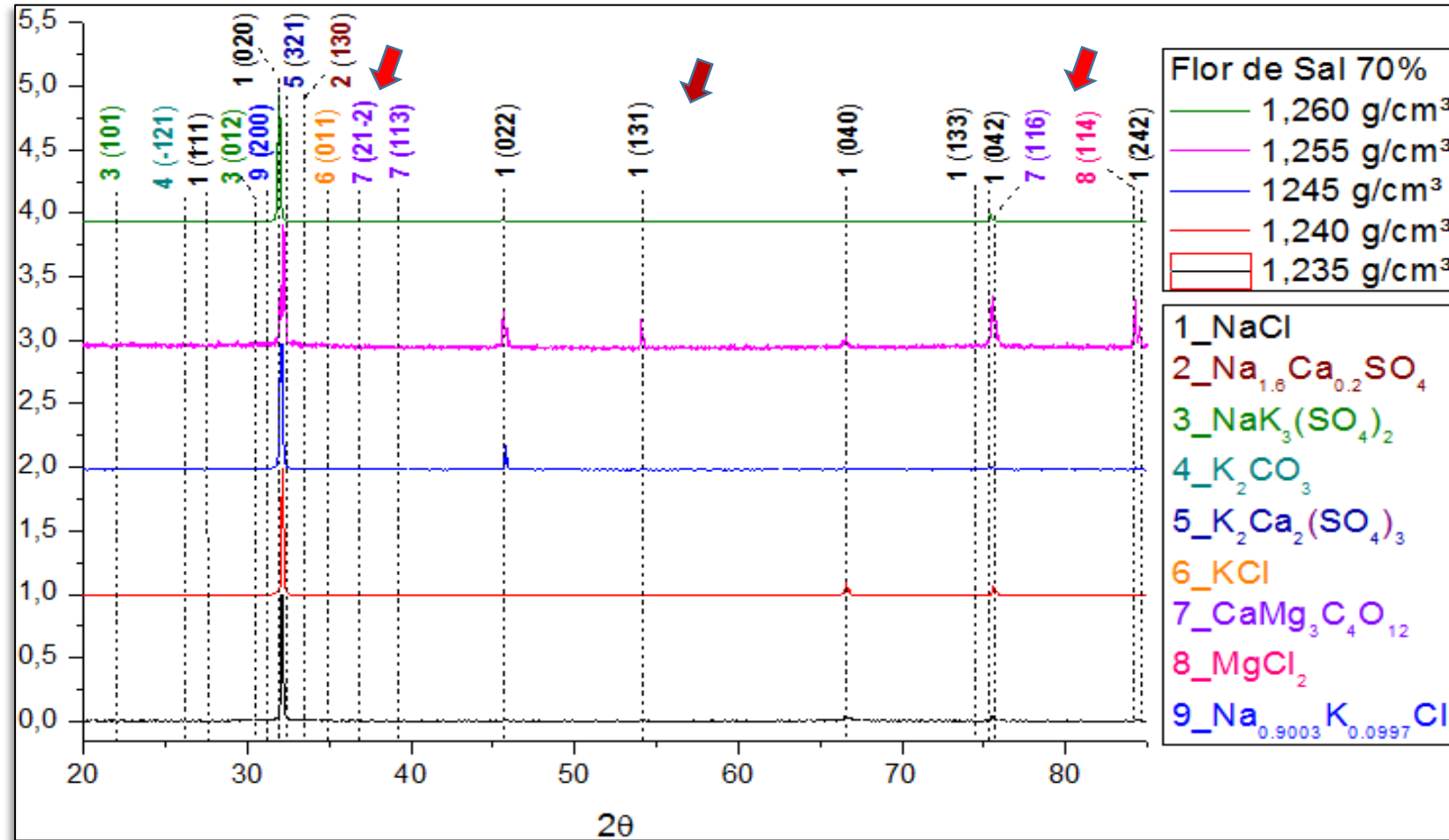


5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

- FS 70% de Umidade

- Maior diversidade de fases na FS;

- Mg + (Cl ou CO₃)



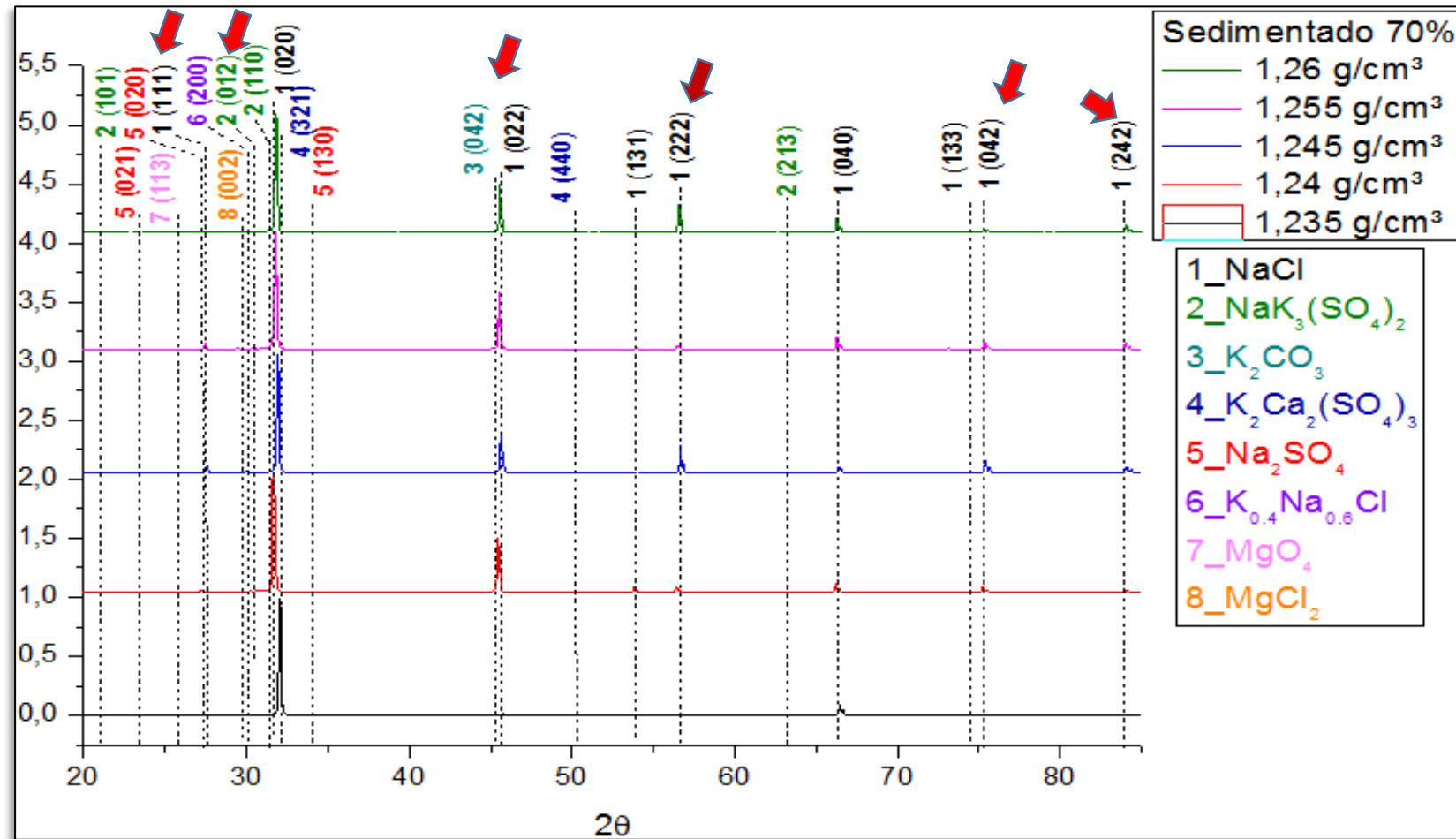
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

• Sed. 70% de Umidade

-NaCl

-Mg + (Cl ou O4);

-NaCl: 1(022), 1(222),
1(042) e 1(242).



6 CONCLUSÕES

- **70% umidade:** maior produção de **flor de sal**;
- **70% umidade:** obteve melhor desempenho na extração de **Cálcio (Ca)** e **Cloro (Cl)** e **Magnésio (Mg)**;
- **50% umidade:** maior **sedimentação**;
- **50% umidade:** melhor eficiência em extrair **Sódio (Na)**, **Cálcio (Ca)** e **Magnésio (Mg)**;
- **Plasma:** maior extração por **flor de sal** a menor umidade e maior **sedimentação** em densidades maiores e **Mudanças na morfologia**;
- **Plasma:** melhores eficiência na extração **Potássio (K)** e **Sulfato (SO₄)**;
- **Diferenças nas microestruturas** nas diferentes condições.

REFERÊNCIAS

- BORDUI, Peter. Growth of large single crystals from aqueous solution: A review. *Journal of Crystal Growth*, [S. l.], v. 85, n. 1–2, p. 199–205, 1987.
- DONADIO, Clara et al. Carotenoid-derived aroma compounds detected and identified in brines and speciality sea salts (fleur de sel) produced in solar salterns from Saint-Armel (France). *Journal of Food Composition and Analysis*, [S. l.], v. 24, n. 6, p. 801–810, 2011. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0889157511000792>
- GAY-MIMBRERA, Jesús et al. Clinical and Biological Principles of Cold Atmospheric Plasma Application in Skin Cancer. *Advances in Therapy*, [S. l.], v. 33, n. 6, p. 894–909, 2016. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s12325-016-0338-1>
- GUO, Lu et al. Ar plasma modification of 2D MXene Ti₃C₂T_x nanosheets for efficient capacitive desalination. *FlatChem*, [S. l.], v. 8, p. 17–24, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.flatc.2018.01.001>
- NASA EARTH OBSERVATORY. Salt , Oil , and Fruit from Mossoró. [s. l.], 2019. Disponível em: <https://www.earthobservatory.nasa.gov/images/146090/salt-oil-and-fruit-from-mossoro>.
- PATANGE, Apurva et al. Efficacy of cold plasma functionalised water for improving microbiological safety of fresh produce and wash water recycling. *Food Microbiology*, [S. l.], v. 84, n. May, p. 103226, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fm.2019.05.010>
- PERINBAN, Sellam; ORSAT, Valérie; RAGHAVAN, Vijaya. Nonthermal Plasma–Liquid Interactions in Food Processing: A Review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, [S. l.], v. 18, n. 6, p. 1985–2008, 2019. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/1541-4337.12503>
- STEINHORN, Ilana. In situ salt precipitation at the Dead Sea. *Limnology and Oceanography*, [S. l.], v. 28, n. 3, p. 580–583, 1983. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.4319/lo.1983.28.3.0580>
- VIEIRA, Ana Sofia Santos. Caracterização da cinética de formação da Flor de Sal. 2015. - Universidade de Aveiro, [s. l.], 2015. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10773/15480>
- WILLIAM D. CALLISTER, Jr.; RETHWISCH, David G. **Cristalização_callister_Ciência e Engenharia de Materiais_8ª Ed - Livro - Português.pdf**. 8ª ed. Rio de Janeiro-RJ: Grupo Editora Nacional-GEN e Livros Técnicos e Científicos Editora-LTC, 2012.
- WOLOSZKO, Jean; STALDER, K. R.; BROWN, I. G. Plasma characteristics of repetitively-pulsed electrical discharges in saline solutions used for surgical procedures. *IEEE Transactions on Plasma Science*, [S. l.], v. 30, n. 3, p. 1376–1383, 2002. Disponível em: <http://ieeexplore.ieee.org/document/1158301/>

ALTERNATIVAS PARA EXTRAÇÃO DE SAIS A PARTIR DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA SALINEIRA

Discente: Kristy Emanuel Silva Fontes

Orientador: Prof. Dr. Clodomiro Alves Jr.