

Mecanismo de crescimento e caracterização de cristais formados na superfície de águas residuais de salinas

Liliane Ferreira Araújo de Almada¹, Vitor Rodrigo Melo de Melo²,
Jussier de Oliveira Vitoriano², Kristy Emanuel Silva Fontes¹
Francisco Edson Nogueira Fraga¹, Clodomiro Alves Junior^{1,2}

¹ Laboratório de Processamento de Materiais por plasma - Labplasma- DCEN/ UFERSA, Av. Francisco Mota, 572, CEP: 59.625-900, Mossoró, RN, Brasil.

² Programa de pós-graduação em Engenharia Mecânica, DEM-UFRN, Av. Sen. Salgado Filho, 3000, CEP: 59078-970, Natal, RN, Brasil.

e-mail: almadalily@gmail.com; clodomiro.jr@ufersa.edu.br

RESUMO

Sob condições ainda desconhecidas, cristais denominados de flor de sal, ou fleur de sel, como é comumente conhecido, pode ser formado na superfície de uma salmoura supersaturada durante a evaporação da água do mar nas salinas. Visando produzir flor de sal de uma maneira controlada e fazer melhor uso da solução residual de salinas, denominada de água-mãe, o presente trabalho foi proposto. O mecanismo de crescimento, morfologia, microestrutura e composição química dos sais obtidos foram estudados durante a evaporação da água-mãe, cuja densidade variou de 1,230 g/cm³ para 1,244 g/cm³, mantendo fixos o gradiente térmico e umidade relativa do ar. Análises químicas, microestruturais e morfológicas foram usadas para caracterização. Cristais cúbicos ocós foram obtidos cujas concentrações iônicas foram dependentes da densidade da solução. O tamanho e massa dos cristais também foram dependentes da densidade da solução. As amostras apresentaram fases contendo sulfatos como NaK₃(SO₄)₂, Mg (SO₄). (H₂O) e K₂SO₄, cuja porcentagem aumentou levemente com o aumento da densidade. Mesmo assim, as porcentagens de NaCl foram acima de 90% para todas as amostras, mostrando que é possível extrair flor de sal de alta pureza a partir de uma solução residual hipersalina.

Palavras chaves: flor de sal, água-mãe, crescimento de cristais, mecanismo, salina.

1. INTRODUÇÃO

A produção de sal é geralmente obtido da captura da água do mar em reservatórios rasos onde a concentração dos íons é aumentada pela evaporação solar, até que o limite de solubilidade seja atingido, quando então o sal é precipitado [1-3]. Neste caso, a densidade da solução é um parâmetro muito importante para monitorar a evaporação natural durante a produção do sal. Quando a densidade da água do mar está entre 1,215 g/cm³ and 1,234 g/cm³, compostos de NaCl são precipitados [4]. Para densidade acima desse valor, a solução é descartada devido aos contaminantes como Mg e K presentes. Este produto, também denominado de água-mãe, é rico em Mg²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, K⁺, bem como íons de Na⁺. É uma forma concentrada de uma coleção de sais de magnésio, potássio, sulfato e cloreto, como KCl, MgCl₂, Na₂SO₄, MgSO₄ e sais duplos, como K_xNa_(1-x)Cl [5, 6]. A água-mãe não é apenas um resíduo da produção de sal, mas também de plantas de dessalinização por osmose reversa. Ela pode causar impactos ambientais devido à sua alta concentração de sais e outros conteúdos poluentes [7, 8]. ROBERT *et al.* [9] descrevem os impactos do descarte da água-mãe como impactos físico-químicos e ecológicos, nos quais o primeiro pode alterar as propriedades físico-químicas da água receptora, afetando a vida marinha de várias maneiras e o segundo pode prejudicar os organismos aquáticos, uma vez que a solução pode conter componentes tóxicos. Indústrias têm se concentrado na redução e nas opções de reutilização das águas-mães. Além disso, esse efluente pode ser considerado uma fonte potencial para usos valiosos permitindo ainda reduções de custos [7, 10]. Nos processos de dessalinização, a solução rejeitada pode ser tratada com dupla finalidade, de recuperação da água e produção de sal simultaneamente [11, 12].

Um fenômeno muito interessante durante a produção de sal é a ocorrência de cristais na superfície da

salmoura, além dos sais precipitados e sedimentados no fundo dos reservatórios das Salinas. Estes cristais são formados sob condições específicas de temperatura, umidade e vento [13, 14]. Eles receberam inicialmente o nome de fleur de sel, porque a França foi o primeiro país a explorá-lo comercialmente. Ele é conhecido como o “caviar do sal” devido, porque possui sabor singular e alto preço no mercado [13, 15]. Sua coleta é artesanal, mas não necessita de qualquer processamento adicional, sendo diretamente embalado e comercializado. Sua produção não é controlada devido sua dependência com fatores climáticos, pois fortes ventos e alta umidade torna impossível sua produção [15, 16]. Num raro e clássico estudo sobre o tema, DELLWIG [17], afirma que esses cristais forma quando a temperatura de evaporação está abaixo da ebulição, permitindo a formação do filme fino de alta densidade na superfície da salmoura, propiciando a nucleação e cristalização. Na medida que o crescimento continua, os cristais tendem a afundar devido ao seu próprio peso, mas são sustentados pela tensão superficial. Como apenas uma face do cubo está em contato com o filme fino de alta densidade, o crescimento ao longo de suas bordas é maior do que as partes que não possuem contato com o filme, resultando em uma pirâmide oca com o ápice voltado para baixo [18, 19]. Qualquer perturbação da superfície pode levar à inundação e sedimentação dos cristais, sendo o seu manuseio extremamente delicado. Neste trabalho foi estudada a cristalização de sais na superfície da água-mãe. Atualmente, não existem dados que expliquem a influência de qualquer um dos fatores ambientais envolvidos no processo de formação e crescimento desses cristais, bem como sua morfologia e composição química. Partimos da hipótese da influência de um gradiente térmico formado entre a solução e o ar ambiente, para estudar a cinética da formação e crescimento de cristais na superfície da água-mãe com base na morfologia, composição química e microestrutura em comparação com a flor de sal comercial.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para a simulação experimental, 150 mL de uma solução salina hiperconcentrada, água mãe, foram acondicionados em um recipiente cilíndrico de alumínio, 80 mm de diâmetro, contendo um isolamento externo em isopor. Para a obtenção dos cristais na superfície, o recipiente contendo a solução foi colocado sobre uma chapa de aquecimento a temperatura fixa de 40 °C por 18 horas, enquanto a temperatura ambiente do laboratório permaneceu constante em 25 °C. A umidade relativa do ar foi mantida em 50%. Três termopares foram utilizados em diferentes posições para capturar variações de temperatura na superfície da solução (T_{sup}), 10 mm acima (T_{up}) e 10 mm abaixo (T_{down}). Durante o experimento, vídeos da superfície da solução foram gravados com o auxílio de uma lupa estereoscópica Nikon, modelo MSZ 18, acoplada também a uma câmera Nikon, modelo DS-F12. Na figura 1 é mostrado o esquema correspondente ao aparato experimental.

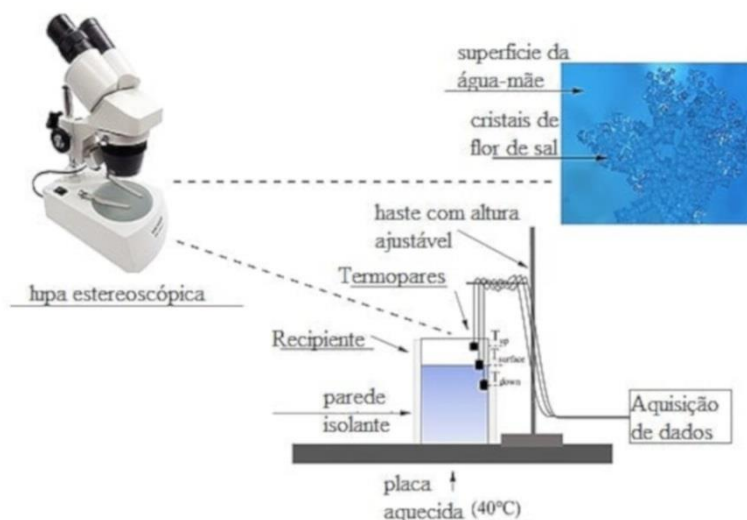


Figura 1: Aparato experimental para monitoramento do crescimento dos cristais.

Após as 10 primeiras horas, em temperatura constante, os cristais formados na superfície foram coletados de 2 em 2 horas, totalizando 5 amostras de flor de sal. Durante cada coleta, foram realizadas medições da densidade da solução, da umidade relativa do ar com o auxílio de um termohigrômetro KASVI (modelo K29-5070H) e a retirada de pequenas alíquotas da solução para a realização das análises químicas. As amostras coletadas foram aquecidas a 60 °C para secagem em estufa.

2.1 Análises químicas

As amostras de flor de sal e as alíquotas da solução, coletadas simultaneamente, foram analisadas quimicamente para determinar as concentrações percentuais dos íons Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- e SO_4^{2-} . Para a determinação dos íons na flor de sal, 20 mg foram dissolvidos em 50 mL de água deionizada. As concentrações iônicas de sódio, cálcio e potássio foram determinadas por espectrofotometria em um fotômetro de chama Digimed, modelo DM-62, utilizando soluções analíticas de 2, 4, 6, 8 e 10 ppm dos respectivos íons. A concentração do íon sulfato foi determinada por espectroscopia de absorção óptica, utilizando o método turbidimétrico em um espectrofotômetro UV-VIS, modelo Genesys 10S. As soluções analíticas continham 10, 20, 30, 50, 80 e 120 ppm de enxofre, com faixa de medição de 410 a 420 nm. Os íons Cl^- e Mg^{2+} foram determinados pelo método de Mohr e por titulação complexométrica, respectivamente. O nitrato de prata, titulante utilizado na determinação de cloro, possuía concentração de 0,01M para a análise das amostras de flores de sal e 0,1M para as alíquotas da solução. As concentrações iônicas de Mg^{2+} foram determinadas pela diferença entre a dureza da água e a concentração de íons Ca^{2+} . O titulante para determinação da dureza consistiu em uma solução de EDTA 0,001M e 0,1M para as amostras de flores de sal e solução, respectivamente. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

2.2 Análise microestrutural

A morfologia dos cristais foi analisada a partir de imagens obtidas após secagem em lupa estereoscópica Nikon MSZ 18 acoplada a uma câmera Nikon DS-F12 e por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um Tescan Vega3, 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. As estruturas 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 $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5409 \text{ \AA}$). A identificação das fases cristalinas foi realizada por meio do software Highscore Plus, da PANalytical, com base no banco de dados do ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) e COD (Crystallography Open Database). O refinamento da estrutura foi realizado no software Maud (Material Analysis Using Diffraction), aplicando o tratamento Rietveld.

3. RESULTS

3.1 Cinética de crescimento e morfologia dos cristais

Nos primeiros minutos, durante a etapa de aquecimento, microbolhas de ar são observadas na solução (Fig. 2.a). As microbolhas movimentam-se para a parte superior da solução devido as correntes de convecção decorrentes das trocas térmicas. Nesse momento, os íons solvatados estão espalhados uniformemente no líquido. Após 2 horas de aquecimento, ocorre o surgimento dos primeiros cristais na superfície (Fig. 2.b). Uma explicação para esse fenômeno foi apresentado na literatura considerando a supersaturação local na interface da solução salina [17]. Em nosso experimento foi fixado uma diferença de temperatura entre a superfície da água e o ambiente ($T_{\text{sup}}-T_{\text{up}}$) de 5,3 °C e de 2,3 °C para ($T_{\text{down}}-T_{\text{sup}}$). Essa diferença no gradiente térmico pode favorecer uma maior mobilidade das partículas na superfície da solução que no interior, aumentando assim a seção de choque dos íons solvatados e consequente precipitação dos sais. Acontece que, para os cristais crescerem, é necessário núcleos que atuem como centros de cristalização. As microbolhas provavelmente tiveram a função de sítios de nucleação. Verificou-se que a densidade de bolhas era reduzida na medida que os cristais começavam a aparecer. Em constante formação, os pequenos cristais passam a crescer e se aglutinar em posições aleatórias, formando, após as 10 primeiras horas de iniciado o processo de aquecimento, uma espécie de nata na superfície que permanece sustentada pela tensão superficial até que o peso se torne maior que a força de sustentação e a placa cristalina decante no fundo do recipiente (Fig. 2.c). Outro fator de sustentação desta placa está relacionado com a presença de vazios observados no interior dos cristais cúbicos (Fig. 2.d). Além da supersaturação, acredita-se que as microbolhas de ar presentes na solução tenham aderido à primeira camada formada do cristal e as demais tenham surgido em volta dela, resultando na presença dos vazios [20, 21].

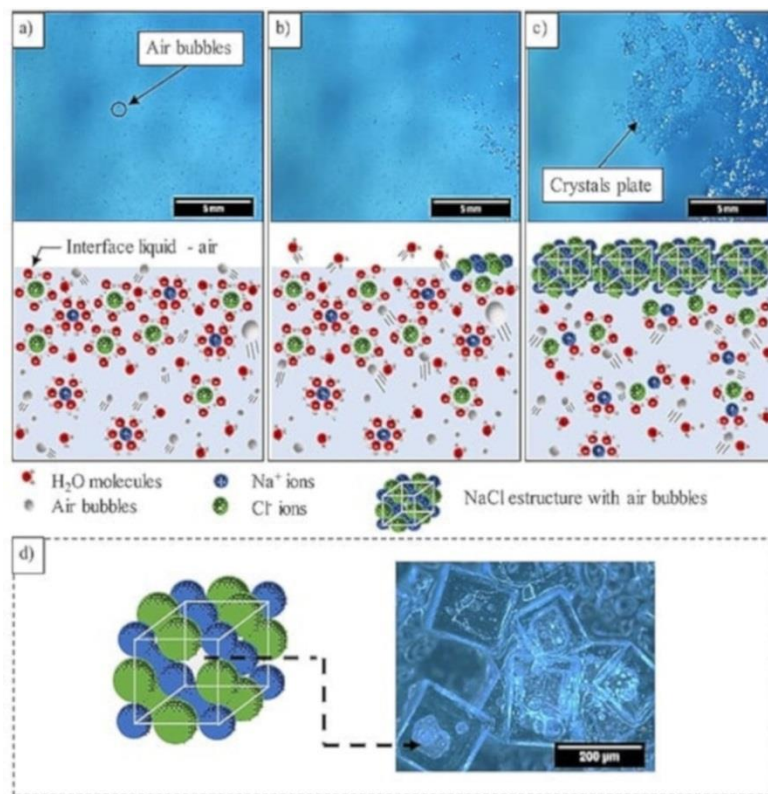


Figura 2: Imagem obtida por lupa estereoscópica durante a evaporação da água-mãe, mostrando a evolução do crescimento dos cristais a) após 30 min b) após 120 min and c) após 600 min; d) imagem do cristal ilustrando bolhas de ar na coleta de número 5. Abaixo das imagens a, b e c, modelo hipotético, em nível molecular, das respectivas etapas.

A morfologia das amostras de flor de sal apresentadas na Figura 3, revela um material formado por cristais aglomerados aleatoriamente com estruturas cúbicas características do NaCl. A aglomeração, que ocorre pela coalescência entre os cristais, aumenta da primeira para a última coleta e a estrutura cúbica fica menos evidente devido a sobreposição das estruturas cúbicas individuais. A partir das micrografias dos cristais obtidos, foi possível estimar, utilizando o software *ImageJ*, o tamanho médio dos cristais em cada coleta. As curvas do tamanho médio dos cristais, da massa total de flor de sal e da densidade da solução no decorrer do tempo de evaporação são também apresentadas na Figura 3.

O tamanho do cristal variou inversamente com a progressão do tempo de evaporação. Entretanto, um resultado aparentemente conflitante está na diminuição da massa total dos cristais. Como o tamanho menor de cristais está associado com o aumento no número de sítios de nucleação, se esperava que também a massa total aumentasse. O aumento na densidade da solução com a evaporação é outra razão para afirmar que o número de sítios de nucleação aumentou, devido à maior saturação da solução [22, 23]. A única explicação plausível para a massa total menor desses cristais é a maior presença de vazios nos cristais posteriores à 3^a coleta.

A variação da densidade da solução está diretamente relacionada com o aumento na concentração decorrente da evaporação. A concentração iônica é alterada positivamente pela evaporação e negativamente pelas precipitações que ocorrem quando o limite de saturação para um determinado sal é atingido [24]. Com base nessas observações, nossa hipótese é que a formação de cristais flutuantes ocorra devido à evaporação mais intensa e maior mobilidade dos íons solvatados, que promove a precipitação local. Esses precipitados crescem na interface bolha-água, que atuam como sítios de nucleação. A morfologia cúbica, com vazios internos no filme cristalino formado, permite aumentar a força de empuxo do líquido, mantendo-o flutuante.

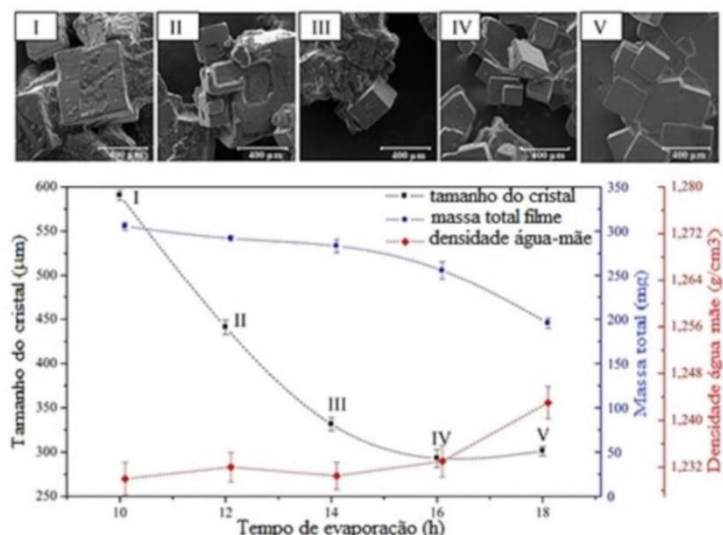


Figure 3: Evolução do tamanho e massa total dos cristais para diferentes densidades da água-mãe obtidas quando a evaporação progride com o tempo. Na parte superior, as micrografias dos cristais obtidos nas cinco coletas.

3.2 Análise química

Na Figura 4, estão apresentadas as concentrações dos íons presentes na solução inicial e nas alíquotas extraídas em cada coleta. Tanto na solução inicial como nas alíquotas subsequentes, foram observados grandes percentuais de Cl^- , Na^+ e Mg^{2+} em relação aos demais íons constituintes. No decorrer das coletas, com o aumento na densidade da solução, foi observada uma pequena variação positiva nos percentuais de K^+ , Mg^{2+} , SO_4^{2-} . O aumento no percentual desses íons está relacionado com o decréscimo na concentração do Na^+ na solução, devido ao aumento sistemático de sódio em cada coleta de flor de sal (Fig. 5). Como esperado, grandes percentuais de cloro, sódio e magnésio foram encontrados na composição da água mãe com densidade inicial de $1,23 \text{ g/cm}^3$. Mesmo com altos valores de concentração de sódio e cloro, essa solução não produz NaCl com alta pureza devido, principalmente, à presença de magnésio [4]. Observa-se pela figura 4 que, de um modo geral, há um decréscimo nas concentrações de Na , Cl na medida que progride a evaporação, enquanto as concentrações de Mg , K e SO_4 são aumentadas. Exceção apenas para a 4ª coleta, na qual ocorre um decréscimo na concentração de K e SO_4 . O decréscimo nas concentrações pode ser atribuído à precipitação na flor de sal ou nos precipitados sedimentados no fundo do recipiente.

Na Figura 5, estão apresentadas as concentrações percentuais dos íons presentes nas amostras de flor de sal coletadas. Como pode ser visto, as concentrações de Na e SO_4 aumentaram sistematicamente com o tempo de evaporação, enquanto a de cloro foi reduzida. Por outro lado, as concentrações de K e Mg se mantiveram praticamente constantes. Este é um resultado interessante porque mostra que a flor de sal está sendo mais seletiva na extração de sódio que potássio.

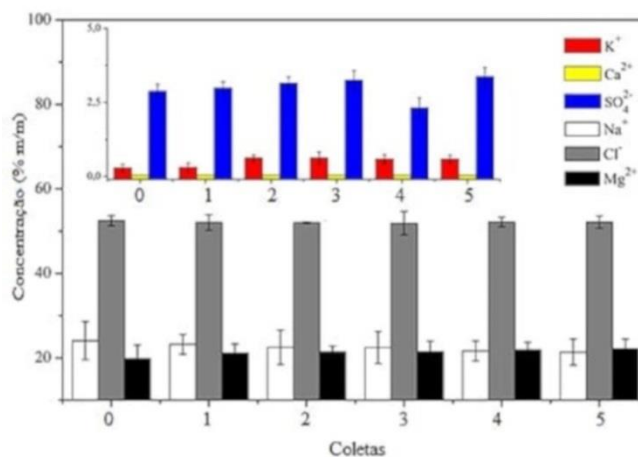


Figure 4: Concentração de íons presentes na água-mãe no momento de cada coleta. Gráfico acima mostra os componentes minoritários.

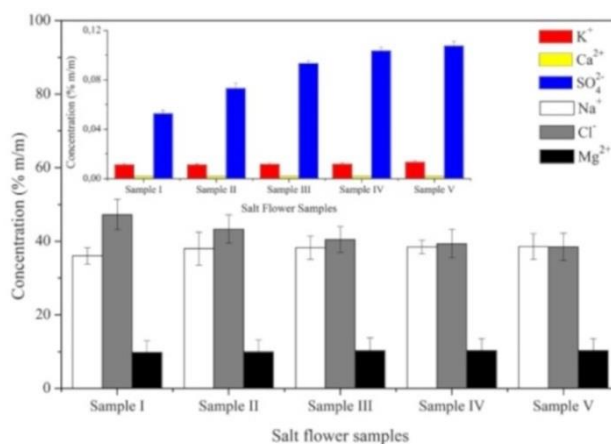


Figure 5: Concentração de íons presente em cada amostra de flor de sal coletada.

Os valores observados nas coletas foram comparados com os valores obtidos a partir da solução inicial e estão representados na Tabela 1. Considerando as porcentagens de Cl⁻ e Na⁺ na flor de sal e a facilidade da ligação entre eles, pode-se considerar que são estequiometricamente suficientes para formar NaCl em grande quantidade. Sendo assim, os cristais formados devem ser compostos de percentuais entre 90 e 95 % de NaCl. O aumento da concentração de sódio e de SO₄, concomitante à redução de cloro, indica uma possibilidade de precipitação de sulfatos em substituição aos cloretos. Conforme esses íons vão sendo removidos da solução continuamente pela formação dos cristais ricos em NaCl, a concentração de Na⁺ e Mg²⁺, na solução, praticamente competem entre si, de modo que, a partir de 18 horas de evaporação, densidade correspondente a 1,244, a porcentagem de Mg²⁺ se torna levemente superior à de Na⁺. Esse resultado mostra que a supersaturação na superfície ocorre preferencialmente para formar o NaCl, invés de MgSO₄ ou MgCl₂, até mesmo quando a solução apresenta maior porcentagem de íons magnésio e cloro em relação ao sódio. Podemos concluir desses resultados, que é possível produzir flor de sal a partir da água residual da salina e que durante sua produção há extração seletiva do Na⁺ em vez do Mg²⁺, resultando num produto com alta pureza (maior que 90% de NaCl). Também essa metodologia pode ser interessante como rota de separação da água-mãe.

Table 1. Concentração de íons presentes nas amostras de flor de sal e da solução de água-mãe para as diferentes coletas (média de 3 repetições)

Concentration \pm desviation (% m/m)	Na ⁺	Cl ⁻	K ⁺	Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻	Mg ²⁺
Flor de sal						
Sample I	36,05 \pm 2,21	47,27 \pm 4,12	1,14 \pm 0,08	0,19 \pm 0,00	5,29 \pm 0,26	9,82 \pm 3,12
Sample II	38,01 \pm 4,51	43,33 \pm 4,33	1,14 \pm 0,09	0,19 \pm 0,00	7,32 \pm 0,40	9,93 \pm 3,21
Sample III	38,27 \pm 3,13	40,48 \pm 4,04	1,19 \pm 0,09	0,19 \pm 0,00	9,35 \pm 0,20	10,26 \pm 3,49
Sample IV	38,43 \pm 1,85	39,39 \pm 3,86	1,20 \pm 0,09	0,19 \pm 0,00	10,37 \pm 0,26	10,32 \pm 3,12
Sample V	38,58 \pm 3,49	38,49 \pm 3,68	1,36 \pm 0,09	0,19 \pm 0,00	10,77 \pm 0,36	10,32 \pm 3,12
Água-mãe						
Initial solution	24,06 \pm 4,50	52,49 \pm 1,18	0,29 \pm 0,12	0,05 \pm 0,00	2,88 \pm 0,24	19,82 \pm 3,20
Aliquot 1	23,17 \pm 2,36	52,03 \pm 1,84	0,31 \pm 0,14	0,05 \pm 0,00	2,99 \pm 0,21	21,14 \pm 2,10
Aliquot 2	22,49 \pm 4,09	51,98 \pm 0,24	0,62 \pm 0,11	0,05 \pm 0,00	3,15 \pm 0,22	21,39 \pm 1,40
Aliquot 3	22,42 \pm 3,80	51,86 \pm 2,75	0,62 \pm 0,21	0,05 \pm 0,00	3,26 \pm 0,31	21,46 \pm 2,50
Aliquot 4	21,64 \pm 2,36	52,16 \pm 1,12	0,59 \pm 0,15	0,05 \pm 0,00	2,32 \pm 0,34	21,90 \pm 1,80
Aliquot 5	21,35 \pm 3,10	52,13 \pm 1,43	0,59 \pm 0,13	0,04 \pm 0,00	3,37 \pm 0,31	22,15 \pm 2,30

3.3 Análise quantitativa das fases cristalinas

Os padrões de DRX das amostras coletadas são apresentados na Figura 6. Todas as amostras apresentam picos de difração característicos da estrutura cúbica da halita (2θ em 31-32 e 45-46°), bem como a presença de picos característicos de sais duplos do tipo $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{Cl}$ também com estrutura cúbica (2θ em 30,2° e 43,2°, principalmente) de acordo com os códigos das cartas cristalográficas apresentados na Tabela 2. Entretanto, fases de sulfatos (M_ySO_4 , onde $\text{M}_y = \text{Na}, \text{K}$ ou Mg), com estruturas monoclinicas, também foram identificadas e suas concentrações são dependentes da densidade. Quanto mais densa a solução maior é a presença de sulfatos nas amostras de flor de sal. Outro dado importante é que a intensidade relativa do pico (020) é sempre maior que o valor existente nas cartas cristalográficas. Isso é uma forte indicação que houve crescimento preferencial na direção $\langle 020 \rangle$. O comparativo entre os difratogramas das amostras extraídas a partir de soluções com diferentes densidades e o difratograma de uma amostra de flor de sal comercial nos mostra que, nas três primeiras coletas, existe maior porcentagem de NaCl, indicando um alto grau de pureza das amostras obtidas.

O cálculo da razão percentual das fases cristalinas conforme mostrado pelo refinamento Rietveld (Tabela 2), apresenta uma correlação da redução da porcentagem de NaCl com o aumento da densidade, variando de 94,92% na primeira coleta para 90,54% na última. Com o decréscimo do NaCl no decorrer das coletas, é observado um aumento na porcentagem de fases de sulfatos, que vai de um total de 3,60% na amostra I para 6,71% na amostra V, confirmando o aumento do íon sulfato na análise química (Tabela 1).

Comparando os difratogramas das amostras obtidas com uma amostra de flor de sal comercial, pode-se observar que, apesar das diferentes fases que surgem com o aumento da densidade, as amostras apresentam porcentagens de NaCl e cristalinidade elevadas (Tabela 2), sugerindo um alto grau de pureza, assim como observado na flor de sal comercial.

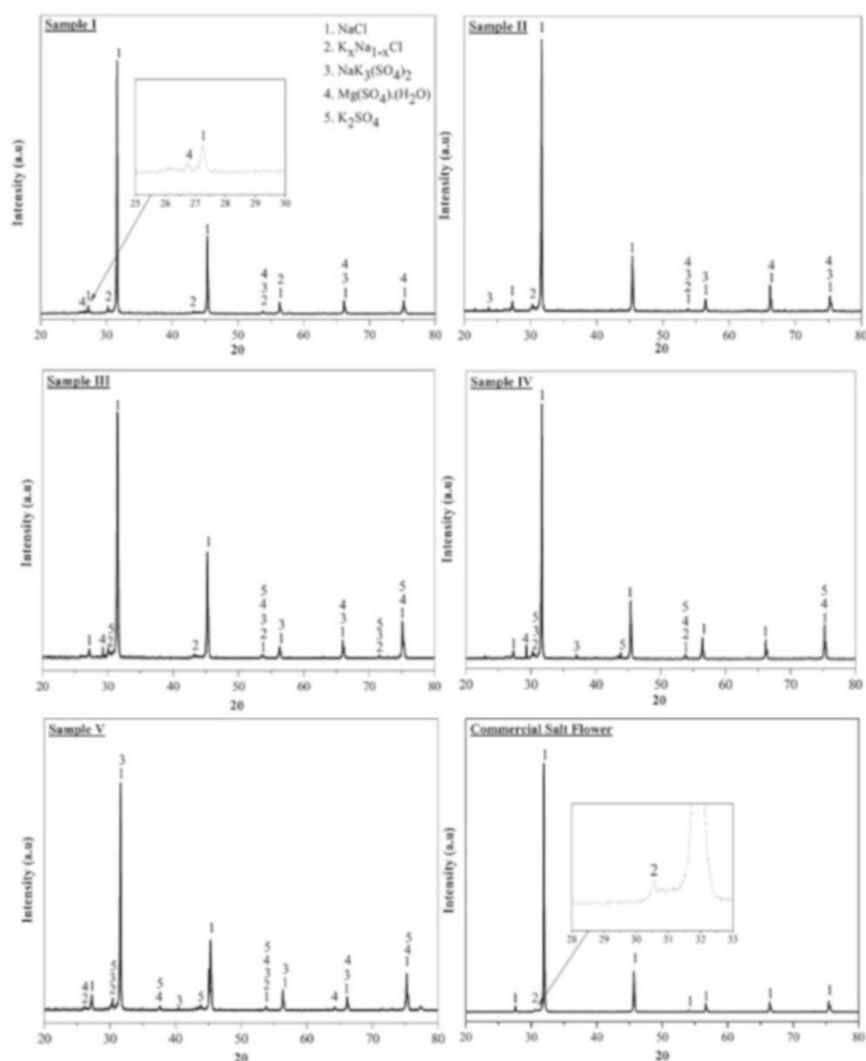


Figura 6: Difratomogramas de flor de sal das cinco coletas realizadas durante a evaporação da água-mãe e de amostra de flor de sal comercial.

Table 2: Concentração, cristalinidade e parâmetros de refinamento das fases cristalinas das amostras de flor de sal.

Amostra	Fases (%p) ^a					Cristalinidade (%)	Parâmetros de refinamento	
	(1) NaCl	(2) K _x Na _{1-x} Cl	(3) NaK ₃ (SO ₄) ₂	(4) Mg(SO ₄). ₂ (H ₂ O)	(5) K ₂ SO ₄		GoF ^b	Rwp(%)
I	94,92	1,48	1,56	2,04	----	95,04	1,71	28,44
II	94,67	1,98	1,73	1,62	----	90,20	1,91	33,02
III	94,94	2,44	1,06	1,56	----	93,68	1,76	32,95
IV	90,64	2,28	1,54	2,86	2,68	93,12	1,95	36,21
V	90,54	2,75	1,11	3,27	2,33	93,47	1,76	35,26
Flor de sal	98,01	1,39	0,15	0,45	----	94,14	2,42	21,56
				ICSD e COD				
I	96-900-3310	96-900-3238	01-074-1742	01-080-0545	----			
II	96-900-6376	96-900-3308	01-074-0394	01-080-0545	----			
III	96-900-3310	96-900-3239	01-074-1742	01-080-0545	----			
IV	96-900-8679	96-900-3308	01-074-0398	01-080-0545	01-083-0684			
V	96-900-6376	96-900-3308	01-074-1742	01-080-0545	01-083-0684			
Flor de sal	96-900-6370	01-075-0303	01-074-1742	01-080-0545	----			

^a Concentração relativa das fases cristalinas.
^b GoF = Qualidade de ajuste

4. CONCLUSÕES

A extração da flor de sal a partir de águas residuais de salinas, em condições controladas de umidade e temperatura, provou ser bem-sucedida. O aumento na densidade da solução durante a evaporação aumentou o número de sítios de nucleação, produzindo cristais de flor de sal de tamanhos menores e em maior quantidade. Foi verificado que apesar de maior quantidade de cristais, a massa total dos mesmos foi menor que aqueles formados no início da evaporação, concluindo assim que eles possuíam menor densidade. Esses cristais também apresentaram maior concentração da fase $Mg(SO_4) \cdot (H_2O)$ e o aparecimento da fase K_2SO_4 . Ainda assim, foi evidente que pela técnica utilizada é possível extrair flor de sal de alta pureza, produto de elevado valor comercial, a partir de uma solução residual hipersalina, água mãe. O mecanismo de formação desses cristais sobrenadantes, denominados de flor de sal, foi atribuído à presença de bolhas como sítios nucleadores, supersaturação localizada devido ao gradiente térmico e formação de cristais cúbicos, ocos, que permitiram a flutuação do filme formado na superfície da água-mãe.

5. AGRADECIMENTOS

Este projeto foi financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ-430863 / 2016-0) e Instituto Nacional de Engenharia de Superfícies (CNPq- 465423 / 2014-0) e Conselho Nacional de Melhoria do Ensino Superior (CAPES).

BIBLIOGRAFIA

- [1] TANG, Y., YANG, R., KANG, X. "Modeling the effect of water vaporization and salt precipitation on reservoir properties due to carbon dioxide sequestration in a depleted gas reservoir," <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2017.12.003>. *Petroleum*, v. 4, pp. 385-397, Dec. 2018.
- [2] BALAREW, C. "Solubilities in seawater-type systems: Some technical and environmental friendly applications," <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.608.211&rep=rep1&type=pdf>. *Pure Appl. Chem.*, v. 65, pp. 213-218, 1993.
- [3] ROCHA, R.M., *et al.*, "Brazilian solar saltworks - ancient uses and future possibilities," <https://aquaticbiosystems.biomedcentral.com/track/pdf/10.1186/2046-9063-8-8>. *Aquat. Biosyst.*, v. 8, pp. 1-6, 2012.
- [4] LYCHNOS, G., FLETCHER, J.P., DAVIES, P.A. "Properties of seawater bitterns with regard to liquid-desiccant cooling," <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.11.019>. *Desalination*, v. 250, n. 1, pp. 172-178, 2010.
- [5] ALAMDARI, A., RAHIMPOUR, M.R., ESFANDIARI, N., *et al.*, "Kinetics of magnesium hydroxide precipitation from sea bittern," <https://doi.org/10.1016/j.cep.2007.02.012>. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, v. 47, n. 2, pp. 215-221, 2008.
- [6] HUSSEIN, A.A., ZOHDY, K., ABDELKREEM, M. "Seawater Bittern a Precursor for Magnesium Chloride Separation: Discussion and Assessment of Case Studies," <https://www.researchgate.net/publication/316850869>. *Int. J. Waste Resour.*, v. 07, n. 01, pp. 1-6, 2017.
- [7] ARIONO, D., PURWASASMITA, M., WENTEN, I.G. "Brine effluents: Characteristics, environmental impacts, and their handling," <https://www.researchgate.net/publication/310246896>. *J. Eng. Technol. Sci.*, v. 48, n. 4, pp. 367-387, 2016.
- [8] LOGANATHAN, P., NAIDU, G., VIGNESWARAN, S. "Environmental Science Water Research & Technology Mining valuable minerals from seawater : a critical," pp. 37-53, 2017.
- [9] ROBERTS, D.A., JOHNSTON, E.L., KNOTT, N.A. "Impacts of desalination plant discharges on the marine environment: A critical review of published studies," *Water Res.*, v. 44, n. 18, pp. 5117-5128, 2010.
- [10] AL-BARWANI, H.H., PURNAMA, A. "Re-assessing the impact of desalination plants brine discharges on eroding beaches," <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.03.536>. *Desalination*, v. 204, n. 1-3 SPEC. ISS., pp. 94-101, 2007.
- [11] TUREK, M. "Seawater desalination and salt production in a hybrid membrane-thermal process," [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(02\)01123-2](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(02)01123-2). *Desalination*, v. 153, n. 1-3, pp. 173-177, 2003.
- [12] RAVIZKY, A., NADAV, N. "Salt production by the evaporation of SWRO brine in Eilat: a success story," <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.03.559>. *Desalination*, v. 205, n. 1-3, pp. 374-379, 2007.
- [13] WU, L., SUN, T., HU, Y. "Simulation and optimization of salt-production process from desalination brine," <https://doi.org/10.3303/CET1761287>. *Chem. Eng. Trans.*, v. 61, pp. 1735-1740, 2017.
- [14] DONADIO, C., BIALECKI, A., VALLA, A., *et al.*, *Journal of Food Composition and Analysis*

- “Carotenoid-derived aroma compounds detected and identified in brines and speciality sea salts (fleur de sel) produced in solar salterns,” v. 24, pp. 801-810, 2011.
- [15] SHAHIDZADEH, N., SCHUT, M.F.L., DESARNAUD, J., *et al.*, “Salt stains from evaporating droplets,” <https://www.nature.com/articles/srep10335.pdf>. *Sci. Rep.*, v. 5, pp. 1-9, 2015.
- [16] VELLA, D., MARCONE, M., DUIZER, L.M. “Physical and sensory properties of regional sea salts,” <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2011.11.013>. *FRIN*, v. 45, n. 1, pp. 415-421, 2012.
- [17] DELLWIG, L.F. “Origin of the salina salt of michigan,” <https://doi.org/10.1306/D4269819-2B26-11D7-8648000102C1865D>. *J. Sediment. Petrol.*, v. 25, n. 2, pp. 83-110, 1955.
- [18] PETTIT, D., FONTANA, P. “Characterization of sodium chloride crystals grown in microgravity,” <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2011.04.001>. v. 324, pp. 207-211, 2011.
- [19] FONTANA, P., PETTIT, D., CRISTOFORETTI, S. “Sodium chloride crystallization from thin liquid sheets, thick layers, and sessile drops in microgravity,” <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2015.07.026>. *J. Cryst. Growth*, v. 428, pp. 80-85, 2015.
- [20] TAKIYAMA, H. “Morphology of NaCl crystals in drowning-out precipitation operation,” <https://doi.org/10.1205/026387698525559>. *Chem. Eng. Res. Des.*, v. 76, n. 7 A7, pp. 809-814, 1998.
- [21] KANEKO, S., HIRASAWA, I. “Growth Mechanism of Hollow Sodium Chloride Single Crystals Grown from a Mixed Solvent of Cyclohexane and Acetone,” <https://doi.org/10.1002/ceat.201600641>. *Chem. Eng. Technol.*, v. 40, n. 7, pp. 1276-1281, 2017.
- [22] VEESLER, S., PUEL, F. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-56369-9.00021-6>. *Crystallization of Pharmaceutical Crystals*, v. 1. 2015.
- [23] MYERSON, A.S., TROUT, B.L. “Nucleation from solution,” *Science (80-)*, v. 341, n. 6148, pp. 855-856, 2013.
- [24] DOUGHERTY, R.C. “Density of salt solutions: Effect of ions on the apparent density of water,” <https://doi.org/10.1021/jp010097r>. *J. Phys. Chem. B*, v. 105, n. 19, pp. 4514-4519, 2001.

ORCID

Liliane Ferreira Araújo de Almada
Vitor Rodrigo Melo de Melo
Jussier de Oliveira Vitoriano
Kristy Emanuel Silva Fontes
Francisco Edson Nogueira Fraga
Clodomiro Alves Junior

<https://orcid.org/0000-0003-0655-8171>
<https://orcid.org/0000-0001-8067-5929>
<https://orcid.org/0000-0002-9357-2088>
<https://orcid.org/0000-0001-5884-3332>
<https://orcid.org/0000-0003-2734-8157>
<https://orcid.org/0000-0002-5547-5922>