

# PRODUÇÃO E ANÁLISE DE FLOR DE SAL EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE UMIDADE E DENSIDADE – UMA ALTERNATIVA PARA UM RESÍDUO SALINEIRO

Kristy Emanuel Silva Fontes<sup>1,a</sup>  
Liliane Ferreira Araújo de Almada<sup>1,b</sup>  
Jussier de Oliveira Vitoriano<sup>2,c</sup>  
Clodomiro Alves Júnior<sup>1,2,d</sup>

## RESUMO

A flor de sal, trata-se de produto obtido por métodos completamente artesanais. Seu surgimento na superfície das salmouras presentes nos tanques de cristalização nas salinas solares é um fato ainda pouco estudado e depende de um conjunto de fatores climáticos que envolve, temperatura, vento e umidade relativa do ar. No presente trabalho foi estudada a cinética da cristalização de sais na superfície de águas salinas (flor de sal) partindo do pressuposto da influência de um gradiente térmico gerado entre o ambiente e a solução. Foram consideradas diferentes densidades, 26 a 31°Bé, e umidade relativa do ar de 50 e 75%. A massa e a composição química dos cristais obtidos foram avaliadas. A solução utilizada também foi analisada quanto ao pH, condutividade e composição química. A composição química foi estudada com base nos principais componentes da água do mar. O gradiente térmico possibilitou a formação de cristais na superfície, lado mais frio, em um processo contínuo de formação, cuja massa reduziu e sua composição variou conforme o tempo de evaporação progredia. Os resultados mostraram pouca influência da umidade do ar na massa e composição química do material. Nossa observação mais importante consistiu na produção de flor de sal a partir de soluções com densidades bastante elevadas, entre 28 e 31°Bé, consideradas como resíduos pela indústria salineira.

**Palavras-chave:** flor de sal, umidade, densidade, cinética de cristalização, gradiente térmico.

## INTRODUÇÃO

O mar é a maior reserva de minerais disponível para exploração, e este é continuamente abastecido pelas águas que correm dos rios transportando mais minerais do que o homem consegue retirar. Os métodos de exploração ainda não são bem desenvolvidos, mas o NaCl entre os demais pode ser extraído de modo economicamente viável e em larga escala através da evaporação natural (COSTA *et al.*, 2014). A exploração por tal método é conhecida como artesanal ou tradicional por acompanhar as estações do ano, dependendo completamente das condições climáticas do local. Os ecossistemas artificiais por meio dos quais ocorre a

<sup>1</sup> Universidade Federal Rural do Semi-Árido

<sup>2</sup> Universidade Federal do Rio Grande do Norte

<sup>a</sup>emanuelkristy@gmail.com; <sup>b</sup>almadalily@gmail.com; <sup>c</sup>ssier\_6@hotmail.com;

<sup>d</sup>clodomiro.jr@uferda.edu.br

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 cada vez mais concentrada por meio da utilização de 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). Os diferentes sais precipitados apresentam composição e relação volumétrica diretamente relacionadas à composição iônica da própria água do mar que os originaram. Embora a água do mar apresente um sistema iônico complexo, a sequência de deposição dos sais por sua evaporação segue uma ordem definida, e está de acordo com a solubilidade dos diversos constituintes (MELO, 2018).

O processo de obtenção do sal através da evaporação inicia-se com o bombeamento, em que a água do mar a 3,5° Bé preenche reservatórios e circulam através de canais por tanques evaporadores. À medida que a água circula por esses tanques, a salinidade aumenta devido a evaporação natural até atingir 26° Bé e então é bombeada para os tanques cristalizadores. Nessa área começa a precipitação do Cloreto de sódio até atingir 28° Bé, estágio em que a salmoura residual, denominada de água mãe é descartada (ROCHA *et al.*, 2012; FONSECA *et al.*, 2016; NOGUEIRA *et al.*, 2013). O aumento gradual da concentração da água do mar, promove primeiramente a precipitação de óxido de ferro e carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), no entanto, a quantidade de óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) produzida é desprezível. Na sequência o sulfato de cálcio precipita e em seguida o cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$ ), nesse momento, a salmoura é concentrada em relação aos dois sais mencionados. Após a cristalização de cerca de 75% do cloreto de sódio disponível, equivalente a evaporação de 97% de  $\text{H}_2\text{O}$ , vários sais de magnésio, potássio, sulfato e cloreto, como cloreto de potássio ( $\text{KCl}$ ), cloreto de magnésio ( $\text{MgCl}_2$ ), sulfato de potássio ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ), sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), sulfato de magnésio ( $\text{MgSO}_4$ ) e sais duplos ( $\text{NaKCl}$ ) passam a cristalizar juntamente com o restante de  $\text{NaCl}$ . Além desses, sais de brometo, como brometo de sódio ( $\text{NaBr}$ ), 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 (ROCHA *et al.*, 2012; GEERTMAN, 2008). Em geral o processo é controlado por medições da gravidade específica das águas em escala Baumé, desenvolvida para determinar a densidade de diferentes tipos de líquidos e também pode ser relacionada à unidade  $\text{g/cm}^3$  (HONMANE *et al.*, 2018).

Dentro da cadeia produtiva do sal ocorre o fenômeno de cristalização na superfície das águas presentes nos cristalizadores. Esse fenômeno só pode ser observado em condições climáticas específicas, ventos fracos, elevada temperatura e baixa umidade relativa do ar (RODRIGUES *et al.*, 2011). Nas salinas os cristais formados na superfície dessas águas constituem a primeira coleta de sal e são chamados de **Flor de sal**. Seus cristais possuem coloração branca, possui o formato de pequenos cristais, são menos compactos, possuem alta fragilidade e elevado valor comercial (ROCHA *et al.*, 2012; RODRIGUES *et al.*, 2011). Embora aparentemente composta por pequenos cristais de sal, na verdade, esta forma de halita consiste em uma estrutura organizada em aglomerados de microcristais (DONADIO *et al.*, 2011).

Quanto a sua morfologia, são denominados de “*hopper Crystals*”, cuja tradução significa cristais de tremonha (PETTIT; FONTANA, 2011) . Esses cristais se formam quando a temperatura de evaporação se encontra baixo 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 (DELLWIG, 1955). 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 afundamento, são extremamente delicados e suportam pouco manuseio (DELLWIG, 1955; DESARNAUD *et al.*, 2018; PETTIT; FONTANA, 2011).

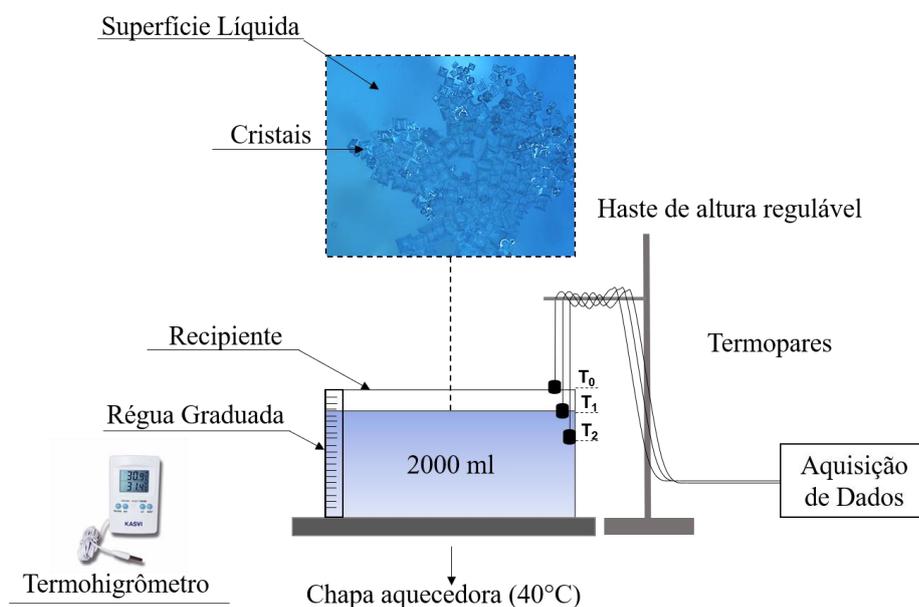
A existência de trabalhos científicos que expliquem a atuação de algum dos fatores climáticos envolvidos no processo de formação desses cristais, como também relacionados a composição química dos mesmos é escassa ou pouco conclusivas. Com base nisso, este trabalho parte do pressuposto de que o fenômeno depende principalmente de um gradiente térmico gerado entre a fase líquida e o ambiente externo, para a partir disso obter informações associadas à cinética de formação desses cristais e também às características químicas dos mesmos quando a densidade da salmoura é aumentada pela evaporação natural.

## **METODOLOGIA**

A solução utilizada para a realização desta pesquisa foi coletada na Salina F. Souto Ind, Grossos-RN, com densidade de 26°Be, correspondente a 1,233g/cm<sup>3</sup>.

A simulação experimental da formação de cristais na superfície da água mãe foi realizada em laboratório, inserindo 2000 mL da solução em um recipiente de polietileno com dimensões 285 mm x 176 mm x 97 mm. O recipiente foi posto sobre uma chapa aquecedora SKU DB-IVA 110 aquecida a 40 °C, enquanto a temperatura ambiente foi mantida a 25 °C. A superfície foi mantida livre de perturbações. Três termopares foram utilizados em diferentes posições para capturar variações de temperatura na superfície da solução,  $T_1$ , 10 mm acima,  $T_0$ , e 10 mm abaixo,  $T_2$ . Durante 100 horas de observação, foram realizadas medições da densidade em  $\text{g/cm}^3$  para uma variação de 26 a 31 em °Be. A umidade relativa do ar foi controlada por meio de um umidificador de ambientes Reli On HQ-UH811E e verificada durante todo o processo em intervalos de 2 hora por meio de um termohigrômetro KASVI, K29-5070H. A Figura 1 mostra um esquema correspondente a montagem dos componentes para a realização do experimento.

**Figura 1** - Esquema representativo do procedimento realizado



Durante o procedimento experimental foi necessária a troca do recipiente em virtude da redução do volume da solução no decorrer da evaporação e conseqüentemente impedimento da coleta do material formado. Os segundo recipiente possuía dimensões 90 mm de diâmetro, 60 mm de altura e mesmo material do anterior.

Os cristais formados na superfície em foram coletados com o auxílio de uma peneira de material polimérico, malha 8 mesh, e postos para secar em filtros de papel qualitativo por 3

horas. Na etapa seguinte os cristais foram pesados e secos em uma estufa 220V/1000W aquecida a 60°C até que não houvessem mais variações na massa. Após secos, 20mg dos cristais foram dissolvidos em 50 mL de água deionizada e submetidos a análises químicas.

A variação da densidade, pH, condutividade e concentração da solução também foi acompanhada após cada coleta. As medições de densidade foram realizadas através de picnometria por meio de picnômetro de 30mL, valores de pH foram obtidos por meio de eletrodo de vidro Kasvi K38-1465 acoplado a um pHmetro de bancada PHS3BW e a condutividade através de um medidor portátil impermeável de EC/Resistividade/TDS/NaCl Hanna HI98192. Para essas medidas foram retiradas 80 mL após cada coleta e devolvido para o recipiente após medições.

As concentrações de íons sódio, cálcio e potássio foram determinadas por espectrofotometria de chama em um fotômetro de chama modelo DM-62, utilizando soluções analíticas de 2, 4, 6, 8 e 10 ppm dos respectivos íons. A concentração de íons sulfato foi determinada por espectroscopia de absorção óptica, utilizando o método turbidimétrico e 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  $\text{Cl}^-$  e  $\text{Mg}^+$  foram determinados pelo método de Mohr e por titulação complexométrica, respectivamente. O titulante utilizado na determinação de cloro, foi nitrato de prata 0,01M para análise de amostras de flores de sal e 0,1M para amostras da solução. As concentrações iônicas de  $\text{Mg}^{2+}$  foram determinados pela diferença entre a dureza da água e a concentração de íons  $\text{Ca}^{2+}$ . O titulante para determinação da dureza consistiu em solução de EDTA, 0,001M e 0,1M para amostras de flores de sal e solução respectivamente. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

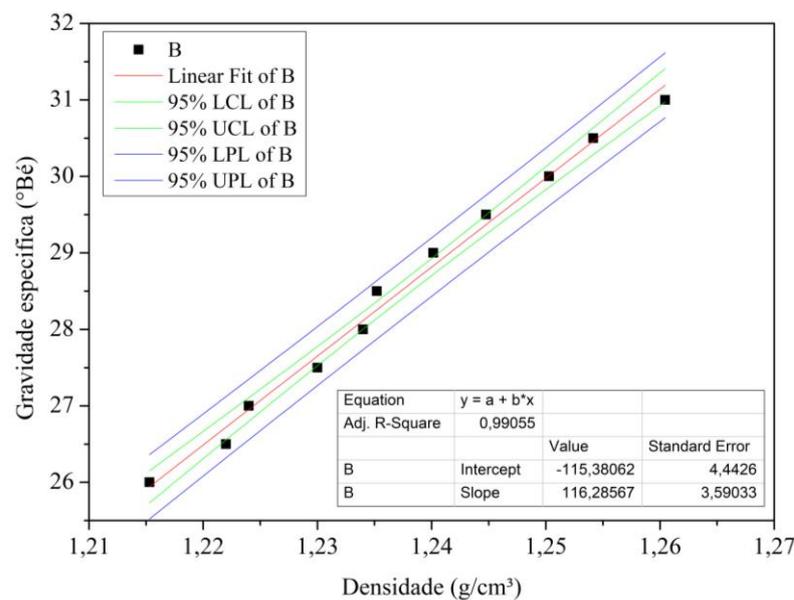
A metodologia utilizada permitiu a formação contínua de cristais na superfície da solução para as duas umidades utilizadas. As temperaturas médias obtidas, bem como a média das medidas da umidade relativa do ar estão apresentadas na Tabela 1 abaixo.

**Tabela 1** – Média e desvios padrões de temperatura e umidade no decorrer do experimento.

Umidade relativa do ar %	T <sub>0</sub>	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>
49,5 ± 6,85	28,21 ± 0,95	33,21 ± 1,13	35,42 ± 1,40
75,47 ± 2,96	24,25 ± 1,22	31,12 ± 1,28	34,562 ± 1,06

Percebe-se que a diferença na umidade provoca maior diferença entre as temperaturas externas, do que aquelas na superfície e no interior do líquido. A variação da densidade em g/cm<sup>3</sup> e a gravidade específica em °Bé, apresentam uma boa relação de dependência linear ao nível de confiança de 95% conforme apresentado no gráfico da Figura 2.

**Figura 2** - Gráfico representando o ajuste linear entre a Gravidade específica (°Bé) e a densidade (g/cm<sup>3</sup>) da solução durante o período de observação



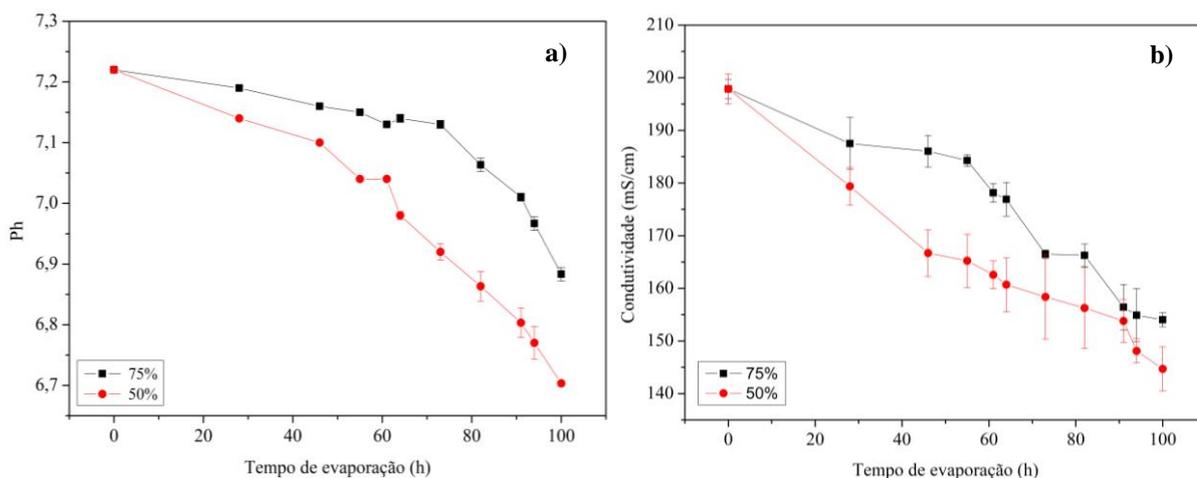
Apesar de haver precipitação de sais na superfície e no fundo do recipiente, a evaporação intensa justifica o aumento contínuo da densidade. Contudo, também é válido associar esse aumento aos componentes iônicos presentes na solução, tendo em vista que o peso destes em relação a quantidade de água tem forte influência nesse resultado.

O pH da solução apresentou redução durante o aumento da densidade e diferença com relação as duas umidades. A Figura 3a) apresenta as curvas de variação do pH em função do tempo de evaporação.

A redução do pH foi maior para a condição de menor umidade, 50%. Na condição de menor umidade a evaporação ocorre de forma mais rápida, a extração de sais na forma de flor de sal também altera a composição química da solução e, por tanto o pH. O mesmo foi observado com relação a condutividade elétrica da solução. A alteração da composição química da solução muda a disposição dos portadores de cargas, que são os íons solvatados em solução. Esses íons possuem mobilidade que dependem do seu peso, sendo assim, quando

a concentração dos portadores na solução reduz em relação aos de maior mobilidade é normal que haja redução da condutividade da solução. A Figura 3b) mostra as curvas da variação da condutividade da solução conforme a evaporação progride.

**Figura 3** – Curvas das variações do a) pH e b) Condutividade nas diferentes condições de umidade no decorrer da evaporação.



A redução do pH foi maior para a condição de menor umidade, 50%. Na condição de menor umidade a evaporação ocorre de forma mais rápida, a extração de sais na forma de flor de sal também altera a composição química da solução e, por tanto o pH. O mesmo foi observado com relação a condutividade elétrica da solução. A alteração da composição química da solução muda a disposição dos portadores de cargas, que são os íons solvatados em solução. Esses íons possuem mobilidade que dependem do seu peso, sendo assim, quando a concentração dos portadores na solução reduz em relação aos de maior mobilidade é normal que haja redução da condutividade da solução. A Figura 3b) mostra as curvas da variação da condutividade da solução conforme a evaporação progride.

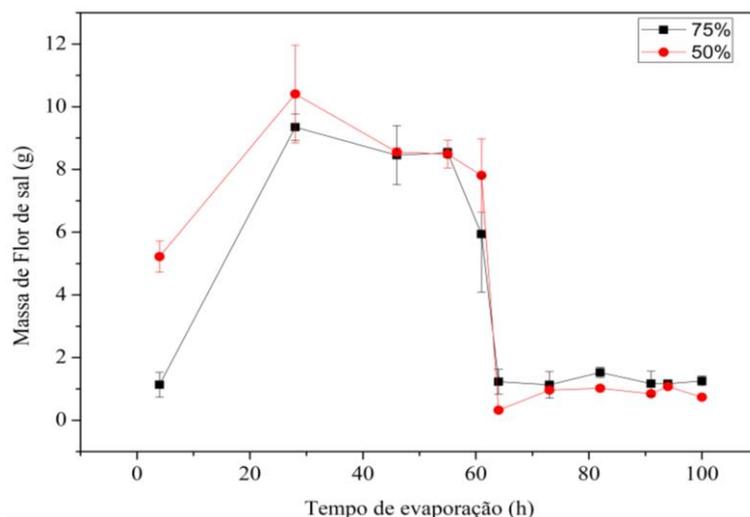
Com relação a massa de flor de sal formada na superfície mudou consideravelmente com a alteração do recipiente, sugerindo que por ser um fenômeno de superfície a área da superfície disponível tem forte influência e independe do volume.

Observou-se uma redução da massa em ambas as condições, em pouca diferença em relação a umidade. A Figura 4 apresenta o comportamento da massa no decorrer da evaporação.

A primeira coleta apresenta diferença significativa com relação a massa de flor de sal formada. Para a umidade aproximada de 50%, a massa foi praticamente 5 vezes a massa

obtida para a umidade de 75%. Já as demais coletas apresentaram diferenças de no máximo 0,5g. Autores apontam que a condição para que ocorra a formação de flor de sal é de umidades baixas, em torno de 40% (FONTANA; PETTIT; CRISTOFORETTI, 2015; SANTOS, 2015).

**Figura 4** – Curvas das massas de flor de sal coletadas nas diferentes condições de umidade.



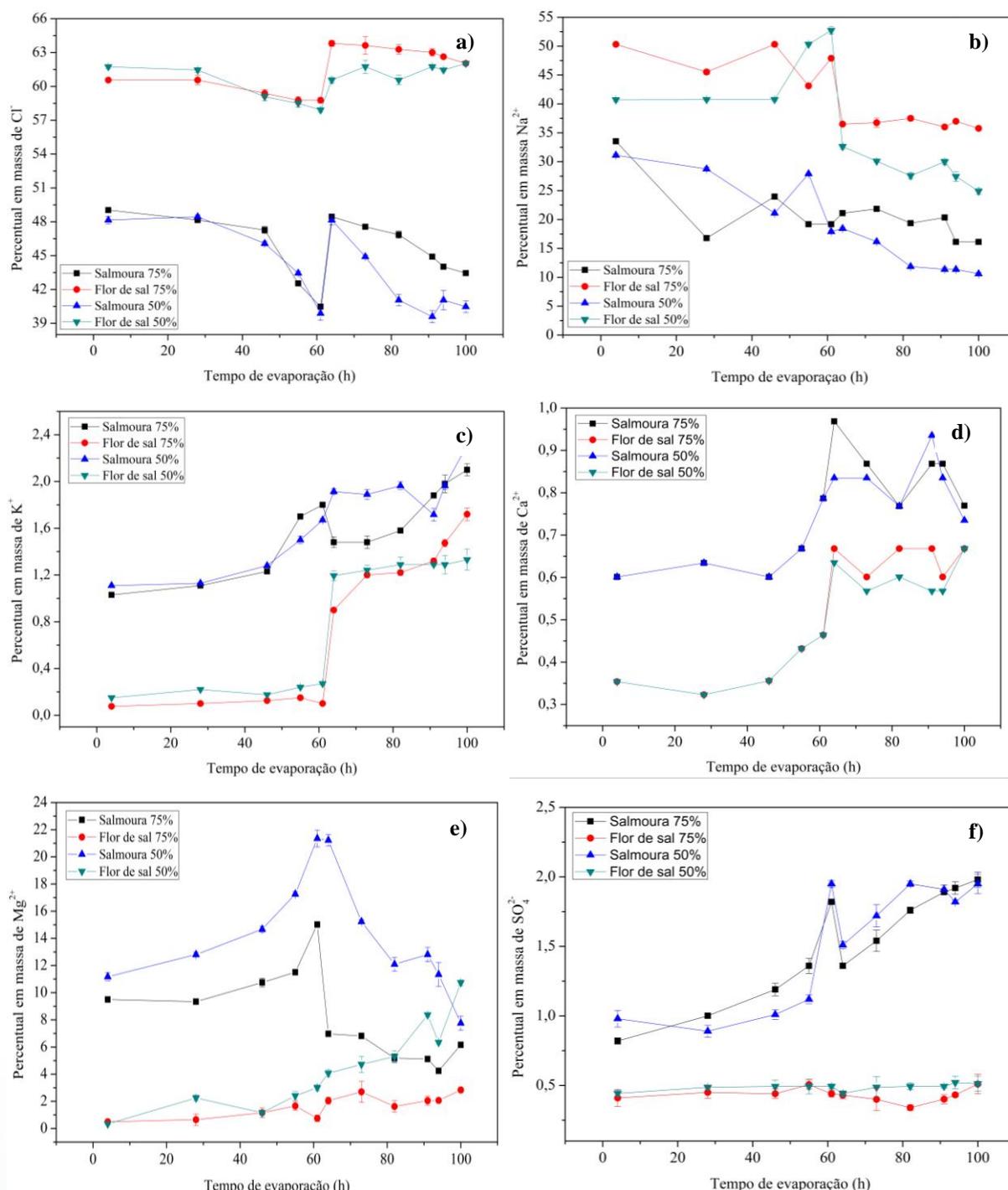
Em nosso experimento foi possível obter a flor de sal em condições de umidade bastante elevada e sem diferença tão representativa quanto a umidade mais baixa. Além disso, em ambas as condições, após 61 horas de evaporação, momento em que o recipiente foi trocado, há uma queda brusca na massa, sugerindo que a quantidade formada não é dependente da umidade, mas sim da superfície disponível para a formação.

A composição química permitiu avaliar a contaminação da flor de sal ao longo do aumento da densidade em função do tempo de evaporação, bem como a situação da salmoura provedora do material. As composições em % m/m de íons e está representada na Figura 5 a) à f) correspondem a flor de sal e salmoura nas duas condições de umidade estudadas.

De modo geral, também não foram observadas variações consideráveis na composição química para as diferentes condições de umidade, com exceção do  $Mg^{2+}$ , com diferenças de 5 a 10% na composição da flor de sal e salmoura. É possível notar na maioria dos casos variações bruscas na composição a partir de 64 horas de evaporação, quando o recipiente é trocado, que pode ter sido provocada por uma alteração na taxa de evaporação. De qualquer modo, após a troca o comportamento é semelhante. Há redução de  $Cl^-$  e  $Na^+$  na salmoura, e pequeno aumento de íons  $Cl^-$  na Flor de sal. O sódio cresce até 61 horas e depois decresce na

Flor de sal. Ocorre aumento de íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{K}^+$  em ambas as amostras. A porcentagem em massa de  $\text{Mg}^{2+}$  aumenta levemente na Flor de sal, sendo menor o aumento para a condição de menor umidade. O percentual de íons  $\text{SO}_4^{2-}$  praticamente não sofre alterações na Flor de sal, enquanto que na salmoura aumenta consideravelmente.

**Figura 5** – Composição percentual de íons da Flor de sal e solução nas diferentes condições de umidade. a)  $\text{Cl}^-$ , b)  $\text{Na}^+$ , c)  $\text{K}^+$ , d)  $\text{Ca}^{2+}$ , e)  $\text{Mg}^{2+}$ , f)  $\text{SO}_4^{2-}$ .



As análises mostraram que a flor de sal apresenta quase a totalidade de sua composição de íons sódio e cloro. Enquanto a salmoura fica mais concentrada em magnésio, sulfato e potássio. A partir de 28,5 °Bé (1,236g/cm<sup>3</sup>), em 64 h de evaporação, sua composição aumenta com relação aos níveis de potássio, cálcio e magnésio, tendo em vista que esses vão aumentando na água mãe provedora dos cristais, a medida que os sais mais concentrados em NaCl vão sendo retirados. Esse aumento é na verdade importante, pois o material se torna mais rico nesses nutrientes e devem ser consumidos segundo a tabela de ingestão diária recomendada (IDR) pela ANVISA para minerais.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nossos resultados mostraram que o método utilizado para produção de flor de sal em laboratório é válido para diferentes condições de umidade, indicando que a formação desses cristais não dependem fortemente desse fator, mas sim da supersaturação gerada na superfície, que está diretamente associada ao gradiente térmico gerado, bem como a superfície livre de perturbações. Além disso, foi possível obter uma Flor de sal rica em nutrientes e sem diferenças significativas com relação a umidade em sua composição até mesmo para aquela em ponto de descarte. Sendo assim, a Flor de sal pode ser uma alternativa para reaproveitamento das águas residuais da indústria salinaria.

## REFERÊNCIAS

ROCHA, Renato de Medeiros et al. Brazilian solar saltworks - ancient uses and future possibilities. **Aquatic Biosystems**, [s. l.], v. 8, n. 1, p. 8, 2012.

DELLWIG, Louis F. Origin of the Salina Salt of Michigan. **Journal of Sedimentary Petrology**, [s. l.], v. 25, n. 2, p. 83–110, 1955.

DESARNAUD, Julie *et al.* Hopper Growth of Salt Crystals. **Journal of Physical Chemistry Letters**, [s. l.], v. 9, n. 11, p. 2961–2966, 2018.

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)**, [s. l.], 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. **Journal of Food Composition and Analysis** [s. l.], v. 24, p. 801–810, 2011.

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**, [s. l.], p. 1–20, 2016.

FONTANA, Pietro; PETTIT, Donald; CRISTOFORETTI, Samantha. Sodium chloride crystallization from thin liquid sheets, thick layers, and sessile drops in microgravity. **Journal of Crystal Growth**, [s. l.], v. 428, p. 80–85, 2015.

GEERTMAN, R. M. Sodium Chloride: Crystallization. **World Tracker**, [s. l.], n. 1992, p. 4127–4134, 2008.

HONMANE, Bharat *et al.* Channelizing the osmotic energy of proximate sea bittern for concentration of seawater by forward osmosis under realistic conditions to conserve land requirement for solar sea salt production. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 567, p. 329–338, 2018.

JAVOR, Barbara. Solar Salterns. In: THOMAS D. BROCK (Ed.). **Hypersaline Environments Microbiology and Biogeochemistry**. 1. ed. Berlin, Heidelberg. p. 189–204.

MELO, Paulo Roberto Cabral De. Halita. In: CETEM/MCT (Ed.). **Rochas & minerais Industriais: usos e especificações**. 2. ed. Rio de Janeiro. p. 551–584.

NOGUEIRA, I. R. A. *et al.* Beneficiamento do sal: uma visão dos riscos ambientais. **Holos**, [s. l.], v. 3, n. 3, p. 148–160, 2013.

PETTIT, Donald; FONTANA, Pietro. Characterization of sodium chloride crystals grown in microgravity. **Journal of Crystal Growth**. [s. l.], v. 324, p. 207–211, 2011.

RODRIGUES, Carolina M. et al. Artisanal salt production in Aveiro / Portugal - an ecofriendly process. **Saline systems**, [s. l.], v. 7, p. 1–14, 2011.

SANTOS, Ana Sofia Vieira. Caracterização da cinética de formação da Flor de Sal. Dissertação de mestrado. Universidade de Aveiro. [s. l.], 2015.

Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), Resolução RDC nº 184, de 23/11/2005, Diário Oficial da União (DOU) de 29/08/2005.