

MODIFICAÇÕES NA MICROESTRUTURA DE CRISTAIS CAUSADAS POR PLASMA ATMOSFÉRICO EM SOLUÇÃO HOMOGENEA SATURADA COM NaCl E MgCl₂ DE ALTA PUREZA

Kristy Emanuel Silva Fontes^{1,a}
Liliane Ferreira Araújo de Almada^{1,b}
Jussier de Oliveira Vitoriano^{2,c}
Clodomiro Alves Júnior^{1,2,d}

RESUMO

O reaproveitamento de águas residuais da salinicultura é um tema bastante relevante principalmente em regiões produtoras de sal. Na intenção de observar os efeitos que o plasma atmosférico (como potencial extrator de sais dissolvidos) pode causar na cristalização de compostos salinos de águas de alta salinidade, buscou-se analisar e comparar as modificações na microestrutura dos sais. Desta forma, em soluções sintetizadas em laboratório com NaCl foram adicionadas diferentes proporções de MgCl₂ (sendo estes respectivos sais de alta pureza). As soluções preparadas foram tratadas a plasma atmosférico (frequência de 500 Hz e tensão de 9 kV) durante 20 minutos. Após as aplicações, todas as soluções foram tampadas e depois de 5 dias os sais foram separados e analisados em difratômetro de raios-x. Todas as amostras tratadas demonstraram modificações na sua estrutura cristalina.

Palavras-chave: dessalinização, extração de sais, microestrutura, NaCl, MgCl₂.

INTRODUÇÃO

A salinicultura, apesar de explorar águas ricas em diversos elementos, tem como seu maior foco o NaCl. No entanto as salinas têm grande potencial de exploração de diversos elementos e diferentes compostos (além do cloreto de sódio) como o cálcio, magnésio, potássio, enxofre, bromo e até lítio, que ultimamente vem sendo explorado e extraído de águas do mar frente a sua crescente demanda para produção de baterias de dispositivos eletrônicos (LIU, L. et al., 2015; UMENO, A. et al., 2002). Mas como o principal produto de interesse é o NaCl, após sua produção, a água residual, riquíssima principalmente em magnésio, é descartada no mar, corpos de água, rios ou demais locais inadequados. Este descarte afeta de forma agressiva o ambiente, que pode prejudicar tanto os animais e plantas nativas, como os próprios moradores (HOFMEISTER, W. et al., 2002; LUZ, A.B. e LINS, F.A.F., 2008).

¹ Universidade Federal Rural do Semi-Árido (UFERSA)

² Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN)

^aemanuelkristy@gmail.com; ^balmadalily@gmail.com; ^cssier_6@hotmail.com;

^dclodomiro.jr@uferda.edu.br

Desta forma se faz necessária a busca por reaproveitamento desta água ou extração dos sais nela contidos, visando principalmente os compostos de magnésio.

No circuito de águas na salinicultura, a “salmoura” (de densidade inicial entre 25 e 26 °Bé) aumenta sua densidade até 29 °Bé, e ela se torna “água-mãe”, água residual de alta salinidade rica principalmente em magnésio (Mg^{+2}), contendo também potássio (K^{+}) e bromo (Br^{-}) (GEERTMAN, R. M., 2000; BEZERRA J. M. et al., 2012). E estes sais poderiam ser extraídos e reaproveitados para compor fertilizantes (GASSER, J. K. R. and THORBURN, M. A. P., 2009) ou utilizados na indústria farmacêutica e metalúrgica.

No Rio Grande do Norte, estado responsável por mais 90 % do sal consumido no Brasil, em 1977 houve a manifestação de interesse de alguns governantes para o projeto e instalação de plantas de extração de minerais de águas-mães no Rio Grande do Norte. Reaproveitando este material rejeitado da salinicultura, extraindo dela magnésio e derivados, dentre outros minerais (CARVALHO G. O. O. et al., 2005; CORTÊS I. R., 2015). O reaproveitamento destas águas-mães tem benefício direto para o meio ambiente e para a economia da região, evitando a contaminação de reservatórios naturais de água consumida por animais e humanos e da hipersalinização da água do mar.

Pesquisas recentes vêm sendo feitas com intuito de encontrar a melhor forma de extrair minerais das águas-mães, principalmente o magnésio, visando sempre a maior quantidade e maior pureza possível (SHIRAZI, L. et al., 2017; ALAMDARI, A. et al., 2008; SEMERJIAN, L. and AYOUB, G.M., 2001).

Alguns pesquisadores já usaram fontes de plasma para a extração de sais em águas salinas. Os estudos têm como enfoque principal as reações que ali ocorrem, motivadas pela interação plasma líquido, analisadas por espectroscopia (WOLOSZKO, J. et al., 2002; WANG, X. et al., 2018; STALDER, K.R. et al., 2001). No presente trabalho buscou-se aplicar o plasma em soluções salinas homogêneas saturadas sintetizadas em laboratório com água destilada, NaCl e $MgCl_2$ (ambos os sais de alta pureza), buscando observar os possíveis efeitos causados na microestrutura dos cristais estimulados pela descarga, sem a presença e influência dos inúmeros elementos e impurezas que compõem a água salina, comparando os resultados atuais com anteriores publicados por FONTES, K. E. S. et al., 2019. Posteriormente estes estudos terão continuidade com o uso de águas-mães provenientes de salinas, e os resultados serão comparados.

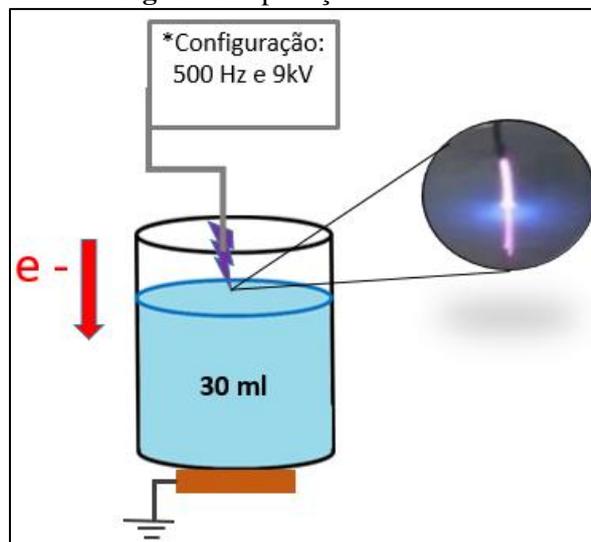
METODOLOGIA

Para os experimentos buscou-se sintetizar em laboratório soluções de água destilada saturadas com NaCl e MgCl₂, sendo ambos de alta pureza, em diferentes proporções. A saturação colabora para a obtenção de uma maior quantidade de materiais para análise, bem como melhor observar o efeito do plasma na extração dos sais. Para tanto foram tomados 3 béqueres, onde em cada um foram adicionados 100 ml de água destilada e 35 g de NaCl de alta pureza, que foram diluídos de forma homogênea, aproximando a solução da saturação.

Nos 3 béqueres foram adicionadas diferentes proporções de MgCl₂ de alta pureza: 0 g; 1,75 g e 3,5 g (sendo 0%, 5% e 10% de massa de NaCl já contida na solução). Ao misturar os sais de magnésio, parte dos sais não foi totalmente dissolvido nas soluções.

As soluções foram separadas dos sais residuais que eventualmente precipitaram antes da aplicação ou não diluíram completamente na solução, permanecendo apenas a solução homogênea de uma única fase líquida e sais totalmente diluídos, para observar exclusivamente os sais que precipitaram sob influência do plasma. Os resultados foram comparados com dados de experimentos anteriores em FONTES, K. E. S. et al., 2019, trabalho onde tanto nas soluções tratadas (600 Hz e 13 kV) como não tratadas, os sais não diluídos permaneceram na solução.

Figura 1- Aplicação do Plasma.



Fonte: Autor.

Após a dição de MgCl₂, cada 100 ml foi dividida em 3 alíquotas de 30 ml cada, para análise de massa em triplicata, tanto das tratadas como não tratadas, totalizando 9 amostras. Em seguida a aplicação do plasma atmosférico catódico ocorreu de forma pontual sobre a superfície das soluções, com uma frequência de 500 Hz e tensão de 9 kV, durante 20 minutos em cada alíquota de 30 ml, conforme Figura 1.

A baixo segue uma tabela com símbolos e legendas referentes às amostras:

Tabela 1 – Símbolos e legendas das condições das amostras.

Símbolo	Legenda
0 %_P	100 ml de H ₂ O + 35 g de NaCl + 0 g de MgCl ₂ + Plasma (600 Hz e 13 kV) (soluções com sais residuais não dissolvidos, 2 fases)
5 %_P	100 ml de H ₂ O + 35 g de NaCl + 1,75 g de MgCl ₂ + Plasma (600 Hz e 13 kV) (soluções com sais residuais não dissolvidos, 2 fases)
10 %_P	100 ml de H ₂ O + 35 g de NaCl + 3,5 g de MgCl ₂ + Plasma (600 Hz e 13 kV) (soluções com sais residuais não dissolvidos, 2 fases)
0 %_P1	100 ml de H ₂ O + 35 g de NaCl + 0 g de MgCl ₂ + Plasma (500 Hz e 9 kV) (soluções sem sais residuais não dissolvidos, 1 fase)
5 %_P1	100 ml de H ₂ O + 35 g de NaCl + 1,75 g de MgCl ₂ + Plasma (500 Hz e 9 kV) (soluções sem sais residuais não dissolvidos, 1 fase)
10 %_P1	100 ml de H ₂ O + 35 g de NaCl + 3,5 g de MgCl ₂ + Plasma (500 Hz e 9 kV) (soluções sem sais residuais não dissolvidos, 1 fase)
0 %	100 ml de H ₂ O + 35 g de NaCl + 0 g de MgCl ₂ (soluções com sais residuais não dissolvidos, 2 fases)
5 %	100 ml de H ₂ O + 35 g de NaCl + 1,75 g de MgCl ₂ (soluções com sais residuais não dissolvidos, 2 fases)
10 %	100 ml de H ₂ O + 35 g de NaCl + 3,5 g de MgCl ₂ (soluções com sais residuais não dissolvidos, 2 fases)

Fonte: Autor.

As alíquotas, tratadas e não tratadas, foram tampadas depois da aplicação do plasma. Após 5 dias os sais precipitados foram separados em papel filtro e submetidos a secagem em

estufa a 60 °C durante 6 dias. Após a secagem todos os sais foram pesados em balança de precisão (Shimadzu-AY220) e depois submetidos ao difratômetro de raios-x (Shimadzu-XRD 6000) para análise microestrutural. Além das análises das amostras também foram analisados o NaCl de alta pureza (NaCl_PA) para comparação. Todos os dados, de DRX e massa, foram trabalhados e interpretados utilizando o software Origin.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

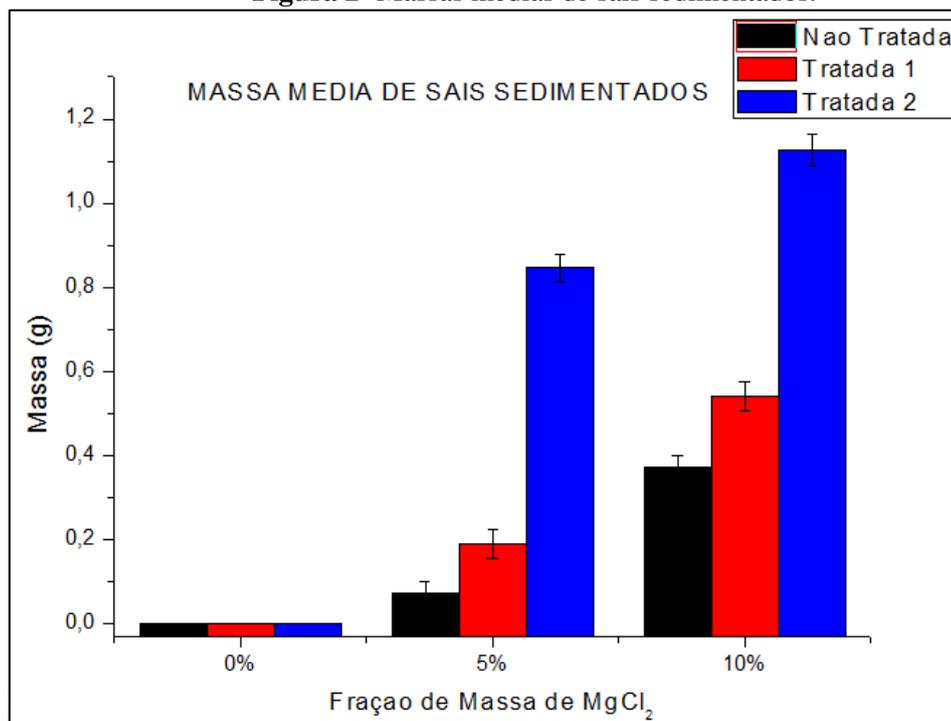
MASSA DE SAIS SEDIMENTADOS

O gráfico da Figura 2 foi elaborado com as médias de triplicatas das massas de sais que sedimentaram da solução. Na gráfico, a Tratada 1 são médias das massas de sais das amostras (0 %_P, 5 %_P e 10 %_P) que continham sais residuais não diluídos (2 fases, sólida e líquido), dados do trabalho anterior por FONTES, K. E. S. et al., 2019. As colunas Tratada 2 são amostras (0 %_P1, 5 %_P1 e 10 %_P1) homogêneas que não tinham sais residuais (1 fase, líquida).

Não houve nenhuma precipitação de sais nas amostras de 0% de $MgCl_2$. Percebe-se também claramente que a massa de sais sedimentados da Tratada 2 foram muito superiores que das demais condições, e isso ocorre tanto com 5% como com 10% de $MgCl_2$.

Nas amostras de 5% a Tratada 2 tem massa 11 vezes maior que a Não Tratada e 4 vezes maior que a Tratada 1. E em 10% a Tratada 2 é 3 vezes maior que a não tratada e 2 vezes maior que a Tratada 1.

Figura 2- Massas médias de sais sedimentados.



Fonte: Autor.

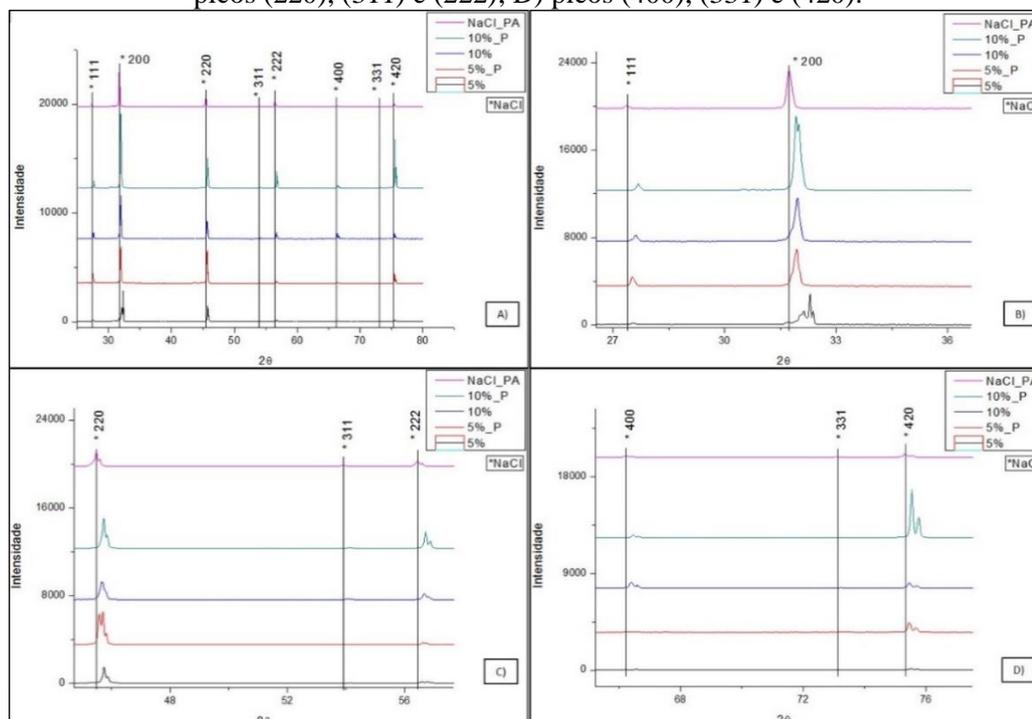
MICROESTRUTURA DOS SAIS SEDIMENTADOS

Nos diagramas de raios-x não foram detectados traços de $MgCl_2$, em nenhuma das condições, seja com ou sem aplicação do plasma. Indicando que apenas o NaCl foi sendo extraído, enquanto os sais de magnésio permaneceram diluídos na solução. Nas amostras com 0% de $MgCl_2$, em todas as condições, não se obteve precipitação de sais, sendo assim inviável a análise por DRX.

Como se pode observar, tanto na Figura 3 (FONTES, K. E. S. et al., 2019) como na Figura 4 os picos característicos do NaCl que continham magnésio foram todos deslocados para a direita (indicando maiores valores de 2θ). Os gráficos de DRX foram caracterizados tendo como referência o diagrama de DRX de NaCl_PA (cloreto de sódio de alta pureza) e os picos caracterizados conforme carta padrão de NaCl publicada por Yazhou Qin, Dongdong Yu e Jianguang Zhou (2017). Sendo os picos representações de planos característicos, percebe-se que a distância entre os planos aumentou, com base nos valores maiores de 2θ , possivelmente pela presença de moléculas interferindo na rede cristalina do NaCl.

No caso da Figura 3 (amostras 5 %_P e 10 %_P) os picos das amostras tratadas a plasma demonstraram maior intensidade frente as amostras não tratadas (amostras 5 % e 10 %) e NaCl_PA, com destaques para (200), (220) e (420) detalhados em B), C) e D) da Figura 3.

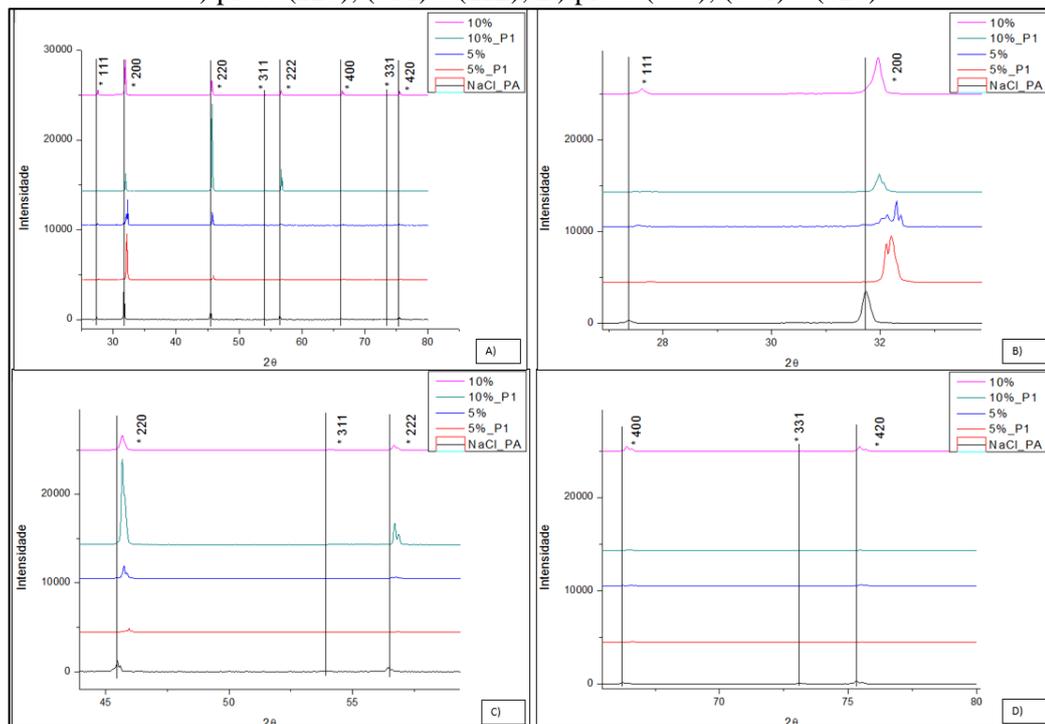
Figura 3 – DRX das amostras 5 %_P e 10 %_P. A) Todos os picos; B) Picos (111) e (200); C) picos (220), (311) e (222); D) picos (400), (331) e (420).



Fonte: Autor.

Na Figura 4 observa-se também os deslocamentos em todos picos contendo frações de $MgCl_2$. Os picos em destaque da Figura 3, (200), (220) e (420), não tiveram aumento de intensidade representativa. No entanto alguns picos aumentaram bastante sua intensidade nas amostras tratadas a plasma, como: (200) em 5%_P1; (220) e (222) em 10%_P1, em B) e C) na Figura 4.

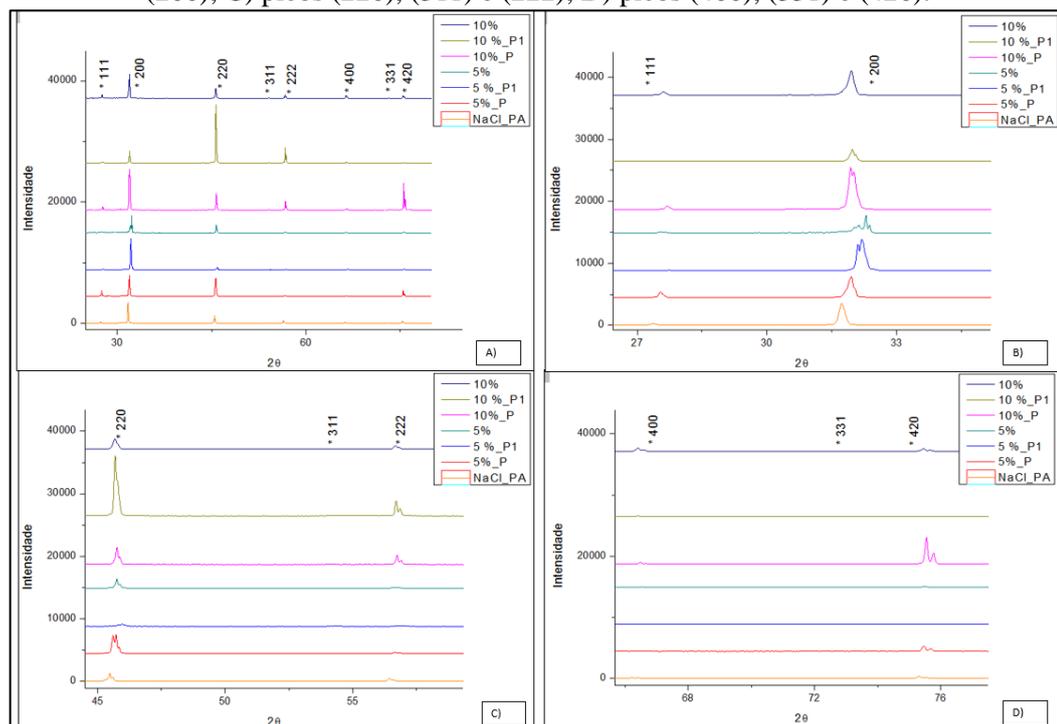
Figura 4 – DRX das amostras 5 %_P1 e 10 %_P1. A) Todos os picos; B) Picos (111) e (200); C) picos (220), (311) e (222); D) picos (400), (331) e (420).



Fonte: Autor.

Na Figura 5 observa-se que as amostras tratadas a plasma sempre demonstram alguma modificação comparadas com as amostras não tratadas, seja aumento de intensidade de picos ou picos com mais de uma ponta. As modificações nos padrões de picos característicos estão mais representativas nas amostras 5 %_P e 10 %_P (configuração de 600 Hz e 13 kV).

Figura 5 – DRX das amostras em todas as condições. A) Todos os picos; B) Picos (111) e (200); C) picos (220), (311) e (222); D) picos (400), (331) e (420).



Fonte: Autor.

CONCLUSÃO

Os resultados mostram que o plasma nas amostras 5 %_P1 e 10 %_P1 (condição de solução homogênea a 500 Hz e 9 kV) conseguiu ser mais eficiente na extração de sais destas soluções salinas sintetizadas. Um dos possíveis motivos foi a busca do sistema pela manutenção do equilíbrio e concentração química.

As amostras de DRX só evidenciaram picos de NaCl, indicando que se conseguiu obter cloreto de sódio de forma seletiva, enquanto o $MgCl_2$ permaneceu diluído na solução. Possibilitando concentrar o magnésio na solução, para uma posterior extração composta principalmente de um $MgCl_2$ mais puro.

As amostras contendo frações de $MgCl_2$ demonstraram modificações na microestrutura cristalina do NaCl, deslocando os picos para valores mais altos de 2θ , indicando distanciamento entre os planos característicos. As amostras submetidas a plasma de configurações 600 Hz e 13kV mostraram modificações mais representativas e intensas na rede cristalina do que as amostras submetidas a 500 Hz e 9kV.

Desta forma a extração de sais por plasma pode ser uma alternativa interessante para reaproveitamento de águas residuais de alta salinidade, extraindo sais que hoje não são tão explorados nas águas mães, bem como modificar estruturas cristalinas destes sais extraídos.

REFERÊNCIAS

- ALAMDARI, A *et al.* **Kinetics of Magnesium Hydroxide Precipitation from Sea Bittern.** Elsevier. ScienceDirect; Chemical Engineering and Processing, 2008.
- BEZERRA Joel Medeiros *et al.* **Aspectos Econômicos e Ambientais da Exploração Salineira no Estado do Rio Grande do Norte.** Espirito Santo do Pinhal-SP, 2012.
- CARVALHO, Otacílio Oziel *et al.* **Avaliação e Diagnóstico do Setor Mineral do Estado do Rio Grande do Norte.** Secretaria de Desenvolvimento Econômico–SEDEC, Estudos Geológicos e Ambientais, 2005.
- CORTÊS I. R. **Desenvolvimento Industrial da Barrilha no Rio Grande do Norte.** Editora Baraúna, São Paulo-SP, 1ª edição, janeiro de 2015.
- FONTES, Kristy Emanuel Silva *et al.* **Influência do Plasma Atmosférico na Cristalização e Microestrutura de Cristais em Solução Saturada de NaCl e MgCl₂ de Alta Pureza.** 59º Congresso Brasileiro de Química (CBQ), Química Energia e Sustentabilidade. João Pessoa-PB, 2019.
- GASSER, J. K. R and THORBURN, M. A. P. **The Growth, Composition and Nutrient Uptake of Spring Wheat: Effects of Fertilizer-N, Irrigation and CCC on Dry Matter and N, P, K, Ca, Mg, and Na.** Published online by Cambridge University Press: 27 March 2009. The Journal of Agricultural Science. Volume 78, Issue 3 June 1972, pp. 393-404.
- GEERTMAN, R. M. **Sodium Chloride: Crystallization.** Akzo Nobel Chemicals Research, Arnhem, The Netherlands, 2000.
- HOFMEISTER, Wilhelm *et al.* **Água e Desenvolvimento Sustentável no Semi-Árido.** Fundação Konrad Adenauer, Série Debates nº 24, Fortaleza-CE, dezembro 2002.
- LIU, Luofeng *et al.* **Lithium Extraction from Seawater by Manganese Oxide Ion Sieve MnO₂·0.5H₂O.** United States Department of Agriculture. National Agricultural Library. ScienceDirect. Source: Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 2015 v.468 pp. 280-284.
- LUZ, A. B. e LINS, F.A.F. **Rochas & Minerais Industriais Usos e Especificações.** 2ª Edição. Centro de Tecnologia Mineral – CETEM, Ministério da Ciência e Tecnologia - MCT, Rio de Janeiro-RJ, 2008.
- QIN Y.; YU, D. and ZHOU J. DNA. **Action on the Growth and Habit Modification of NaCl Crystals.** Royal Society of Chemistry, CrystEngComm, 2017.

SEMERJIAN, L. and AYOUB, G.M. **High-pH–Magnesium Coagulation–Flocculation in Wastewater Treatment.** Elsevier; Advances in Environmental Research, 2001.

SHIRAZI, Laleh *et. al.* **Recovery of Magnesium Salts from Bitterns by Fractional Crystallization Method.** Petroleum & Coal, 2017. Available online at <www.vurup.sk/petroleum-coal>.

STALDER, K. R *et. al.* **Repetitive Plasma Discharges in Saline Solutions.** Applied Physics Letters, Volume 79, Number 27, 31 December 2001.

UMENO, Aya *et. al.* **Preparation and Adsorptive Properties of Membrane-Type Adsorbents for Lithium Recovery from Seawater.** ACS (American Chemical Society) Publications. Ind. Eng. Chem. Res. 2002, 41, 17, 4281-4287.

WANG, X *et. al.* **Ar Plasma Modification of 2D MXene 1 Ti₃C₂Tx Nanosheets for Efficient Capacitive Desalination.** FlatChem, January 2018.

WOLOSZKO, J.; STALDER, K.R. and BROWN, I.G. **Plasma Characteristics of Repetitively-Pulsed Electrical Discharges in Saline Solutions Used for Surgical Procedures.** Transactions on Plasma Science, vol. 30, no. 3, June 2002.