

PRODUÇÃO DE FERTILIZANTE PELO PROCESSO DE EVAPORAÇÃO DE ÁGUA RESIDUÁRIA DA INDÚSTRIA SALINEIRA

Lidiane Araújo Vieira dos Santos¹, José Francismar de Medeiros², Maria Valdete da Costa³,
Jessica Crhistie de Castro Granjeiro⁴

RESUMO: O estado do Rio Grande do Norte é o maior produtor de sal marinho do Brasil. No entanto, é possível diversificar suas atividades produzindo outras substâncias além do Cloreto de Sódio. Neste sentido, este trabalho objetiva determinar a quantidade e composição da água residuária da produção de sal, também conhecida como água mãe, pelo processo de evaporação, e avaliar o potencial de uso como fertilizante. Para isso, coletou-se a água residuária nos cristalizadores de salinas, levou-se para o laboratório onde foi instalado um delineamento inteiramente casualizado com 4 repetições, e realizado o processo de evaporação em estufa de circulação forçada à temperatura de 38 °C. As avaliações das substâncias foram medidas às concentrações de 27,6; 30,1; 33,4; 33,8 e 37,0 °Bè, e diariamente realizavam-se medições de temperatura, densidade e peso das bandejas. Verificou-se que após a caracterização e melhoramento da água residuária por evaporação é possível obter um fertilizante composto de magnésio, potássio, enxofre e micronutrientes para aplicação na agricultura. Portanto, com 60,3 % do volume da água residuária da indústria salineira evaporada, se produz 22,2 % de água residuária concentrada a 37° Bè, contendo 81 % de cloreto de magnésio.

PALAVRAS-CHAVE: salmoura, aplicação, agricultura

FERTILIZER PRODUCTION THROUGH THE SALT INDUSTRY WASTEWATER EVAPORATION PROCESS

ABSTRACT: The state of Rio Grande do Norte is the largest producer of sea salt in Brazil. However, it is possible to diversify its activities by producing substances other than sodium chloride. In this sense, this work aims to determine the quantity and composition of wastewater from salt production, also known as mother water, by the evaporation process, and to evaluate

¹ Doutoranda em Manejo de Solo e Água, UFERSA, Mossoró, RN, contato: (84) 9 9637-2220, E-mail: lidianeavieira@hotmail.com

² Engenheiro Agrônomo, UFERSA, Mossoró, RN, contato: (84) 9 9114-0204, E-mail: jfmedeir@ufersa.edu.br

³ Doutoranda em Manejo de Solo e Água, UFERSA, Mossoró, RN, contato: (84) 9 8898-1373, E-mail: mariavaldete@ufersa.edu.br

⁴ Graduanda em Agronomia, UFERSA, Mossoró, RN, contato: (84) 9 8712-1551, E-mail: jessicacrhistie@hotmail.com

the potential for use as fertilizer. For this, the wastewater was collected in the salt crystallizers, taken to the laboratory where a completely randomized design with 4 replications was installed, and the evaporation process was carried out in a forced circulation oven at a temperature of 38 ° C. Substance assessments were measured at concentrations of 27.6; 30.1; 33.4; 33.8 and 37.0 ° Bè, and daily measurements of temperature, density and weight of the trays were carried out. It was found that after the characterization and improvement of wastewater by evaporation it is possible to obtain a fertilizer composed of magnesium, potassium, sulfur and micronutrients for application in agriculture. Therefore, with 60.3% of the volume of waste water from the evaporated salt industry, 22.2% of concentrated waste water is produced at 37 ° Bè, containing 81% of magnesium chloride.

KEYWORDS: brine, application, agriculture

INTRODUÇÃO

O estado do Rio Grande do Norte é o maior produtor de sal do Brasil, respondendo por mais de 90 % da produção de sal marinho, produzindo quase todo sal de cozinha do Brasil.

A atitude empreendedora dos empresários do Rio Grande do Norte permitiu ao estado criar a atual estrutura produtiva e de comércio do sal, pois conseguiram identificar a potencialidade do estado, aproveitando-se das melhores condições naturais para instalação da atividade salineira, associado à mecanização das salinas que antes funcionavam de forma artesanal (DINIZ et al., 2015).

No processo de produção do sal marinho é gerado uma água residuária conhecida como água-mãe ou salmoura. Trata-se de uma água com teor de salinidade bastante elevado que sobra após a retirada do Cloreto de Sódio, portanto deve ser destinado corretamente para que não provoque danos ao meio ambiente, no entanto esta água é rica em Magnésio, elemento essencial na agricultura. Segundo Silva (2016) as salinas do estado do Rio Grande do Norte descartam por ano 8 milhões de m³ de água mãe para o oceano, o que corresponde a 662.400 t de cloreto de magnésio e 498.400 t de sulfato de magnésio.

De acordo com Cunha (2018), o teor de sais na água-mãe é de 282,24 g/L, ou seja, mais de 8 vezes superior à salinidade da água do mar, por isso, a sobrevivência das comunidades neste meio é comprometida, tendo em vista que os efluentes com alto teor de salinidade reduzem o potencial osmótico do ambiente radicular das espécies vegetais, limitando o crescimento, a nutrição e o desenvolvimento dos organismos aquáticos.

Considerando que o Brasil importa aproximadamente 80% dos fertilizantes utilizados na agricultura, de acordo com a Associação Nacional para a Difusão de Adubos – ANDA (2020), incluindo os magnesianos, a água residuária da produção salinera poderá ser uma fonte importante de fertilizante. Entretanto, essa água é saturada em cloreto de sódio, o que pode provocar fitotoxicidade nas plantas. Assim, há necessidade de um melhoramento para concentrar o Mg e retirar principalmente o sódio.

A evaporação da água residuária para concentrar a pelo menos 35 °Bè pode eliminar a maior parte do sódio, pois o Cloreto de Sódio é um dos primeiros sais a se precipitar à medida que aumenta a densidade (PINHEIRO, 2016).

Neste sentido, o objetivo do trabalho foi determinar a quantidade e composição da água residuária concentrada pelo processo de evaporação a partir dessa salmoura descartada dos cristalizadores das salinas do estado do RN e avaliar o potencial de uso como fertilizante.

MATERIAL E MÉTODOS

O experimento para o melhoramento da água residuária foi instalado no delineamento inteiramente casualizado com quatro repetições e os tratamentos foram constituídos pela concentração da água residuária (cinco) obtida pela sua evaporação em estufa de circulação e renovação de ar ajustada para 38 °C. A água coletada nos cristalizadores de uma salina apresentou concentração total de sais equivalente a 27,6 °Bè, com a seguinte composição: Mg=31,66, Ca=0,31, Na=94,25, K=10,70, Cl=178,1, HCO₃=3,19 e S=15,8 g/L, Fe=0,19, Mn=0,01, Zn=0,20, Cu=0,12, Cr= 0,61, Ni=0,09, Cd=0,01, Pb=0,01 mg/L.

A água foi evaporada em bandejas plásticas brancas que recebiam 1,7 L de água mãe, correspondendo a uma lâmina de água de 4,0 cm.

Ao final, as concentrações estudadas corresponderam a 27,6; 30,1; 33,4; 33,8 e 37,0 °Bè. Para se obter estas concentrações, pela manhã e à tarde coletava-se uma amostra de duas parcelas e realizava-se as médias, caso estivesse menos de 0,5 °Bè da concentração desejada, o sobrenadante era drenado, o precipitado colhido e em seguida realizadas as determinações.

A concentração foi determinada a partir da densidade (d) medida pelo método direto, utilizando balão volumétrico de 50 mL previamente aferido e balança de precisão 0,01 g para realização das pesagens. Para converter densidade em concentração °Bè aplicou a equação 01.

$${}^{\circ}Bè = 145 - \frac{145}{d} \quad (1)$$

Após cada etapa de evaporação, o sobrenadante drenado era pesado e medido seu volume e temperatura, e os sais precipitados foram pesados. De cada material foi coletado uma amostra e armazenada em recipientes plásticos para realização das demais análises. A água residuária remanescente de cada bandeja depois de drenada foi misturada e redistribuída em bandejas vazias na proporção de 1,7 L em cada e posta para outra etapa de evaporação, repetindo-se por mais três vezes.

Para analisar o sobrenadante, a CE e as concentrações de Na, Ca, Mg, K, Cl, HCO₃ e S foi medido no diluído 1:100 e as concentrações de Fe, Mn, Zn, Cu, Pb, Ni, Cd e Cr no diluído 1:10, todos em água.

O Ca e Mg foi obtido por complexometria com EDTA, o Na e K em fotômetro de chama, Cl por precipitação com nitrato prata, o S por precipitação com Ba e medida por espectrofotometria (turbidez), HCO₃ por titulação e os demais elementos por absorção atômica.

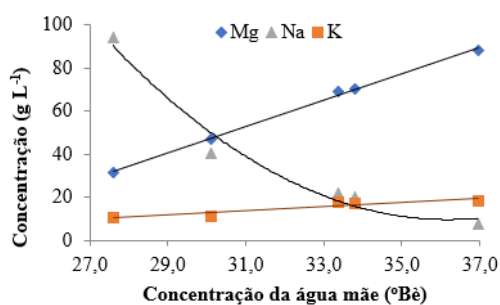
Avaliou-se os dados relativos ao volume de água mãe remanescente e sua respectiva composição em cada processo de evaporação, volumes evaporados, quantidade de sais precipitados e a composição. Os dados foram interpretados por análise de variância e de regressão utilizando modelos polinomiais.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A caracterização e o melhoramento da água residuária realizado por evaporação em temperatura controlada apresentaram os seguintes resultados: Volume de água residuária remanescente, em L, obtido pelo processo de evaporação, a partir de um litro de água residuária bruta de 27,6 °Bè, para diferentes concentrações atingidas pode ser estimada pela equação: $Vol(c) = 6,8842c^2 - 524,11c + 10201$ ($R^2 = 0,9909$), em que “c” é a concentração da água residuária (°Bè). Água evaporada, em % do volume total de água residuária bruta que iniciou o processo de evaporação pode ser calculado por: $E(c) = -0,59672c^2 + 44,757c - 779,44$ ($R^2 = 0,9941$). E produção de sais precipitados (g), a partir da evaporação de um litro de água residuária bruta para diferentes concentrações: $m(c) = -2,2594c^2 + 182,52c - 3308,2$ ($R^2 = 0,9926$). Ou seja, para a água residuária atingir 37 °Bè, precisa evaporar 60,3% do seu volume inicial, produzindo no final 22,2% de água mãe nesta concentração e 356 g de sais precipitados por litro de água residuária bruta.

A composição da água residuária remanescente obtida pelo processo de evaporação para diferentes concentrações encontra-se na Figura 1. Verifica-se que a concentração de Mg e K cresce de forma constante com o processo de evaporação, aumentando em 278% e 187%,

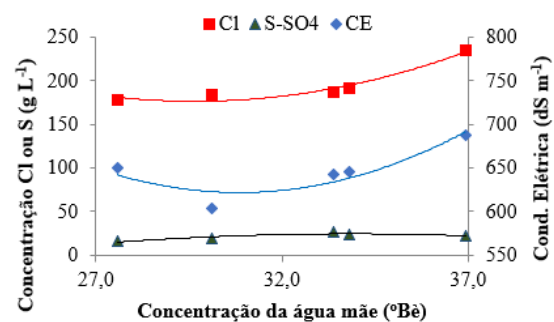
respectivamente, enquanto o sódio apresentou uma maior redução no início do processo de evaporação atingindo 50% da concentração inicial a 30,5 °Bè, chegando ao menor valor a 36,2 °Bè com uma diminuição de 90% do valor de Na inicial (Figura 1A). O Cl e concentração total, expressa em condutividade elétrica (CE), cresceram a taxas constantes, chegando a 236 g L⁻¹ e 688 dS m⁻¹, com aumento de 32% e 6,2%, respectivamente, enquanto o S a taxas decrescentes, atingindo a maior concentração a 33,8 °Bè, incrementando em 64% em relação ao valor antes do processo de evaporação, mas a 37 °Bè, houve um redução, ficando 47% maior (Figura 1B). Para os micronutrientes, houve um aumento em sua concentração quando a água residuária passou para 30 °Bè e depois se manteve com valores ao redor de 3,0, 1,0 e 0,6 mg L⁻¹, respectivamente, para Fe, Mn e Zn e Cu (Figura 1C). Os metais pesados Pb, Ni, e Cd, apresentaram um crescimento em suas concentrações quando a água residuária passou para 30 °Bè, mas depois diminuiu, atingindo valores de 0,8 ,0,2 e 0,0 mg/L, respectivamente, para Ni, Pb e Cd para 37 °Bè (Figura1D). Quanto ao cromo houve um crescimento constante com o aumento da concentração da água residuária, variando de 0,6 para 1,6 mg/L. De acordo com a Resolução CONAMA 357 que dispõe sobre a classificação de corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, o teor de Chumbo está dentro dos padrões para água salina classe II. Porém, o teor de Níquel apresenta valor superior ao estabelecido na resolução para as classes I e II, mas para uso agrícola, está adequado, pois atualmente é considerado um micronutriente. O teor de Cromo tem valor máximo 1,1 mg/L, portanto para atender esse valor deve estar a uma densidade menor, conforme figura 1D. As águas de classe II podem ser destinadas à pesca amadora e à recreação de contato secundário.



$$y(\text{Na}) = 1,094x^2 - 79,18x + 1442 \quad (R^2 = 0,968)$$

$$y(\text{Mg}) = 6,078x - 135,6 \quad (R^2 = 0,998)$$

$$y(\text{K}) = 0,960x - 16,13 \quad (R^2 = 0,872)$$



$$y(\text{CE}) = 1,888x^2 - 116,5x + 2418 \quad (R^2 = 0,831)$$

$$y(\text{Cl}) = 1,073x^2 - 63,67x + 1121 \quad (R^2 = 0,957)$$

$$y(\text{S}) = -0,2446x^2 + 16,56x - 255,7 \quad (R^2 = 0,798)$$

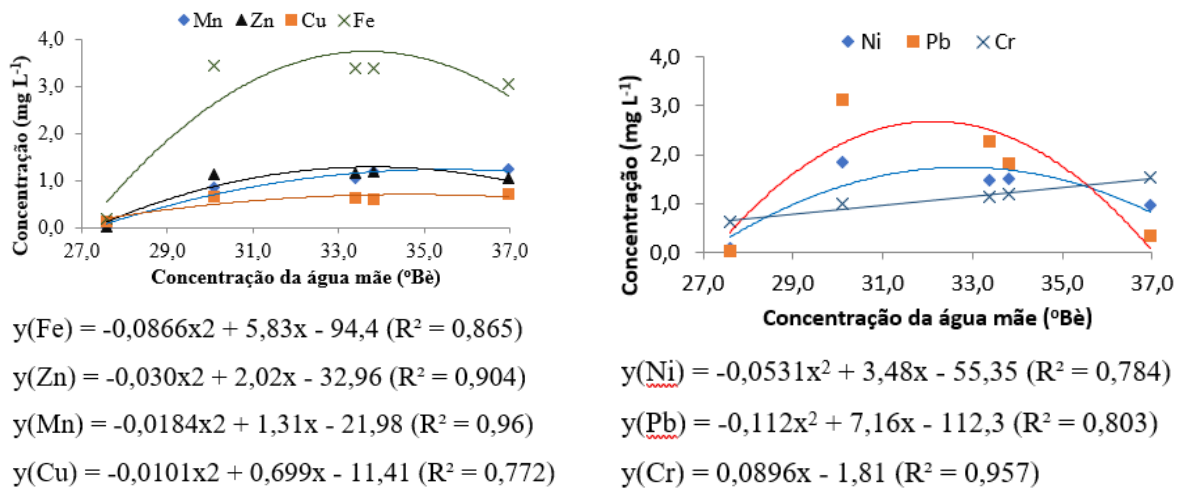


Figura 1. Condutividade elétrica e composição da água mãe em diferentes concentrações obtidas pelo processo de evaporação.

Costa et al. (2018) estudaram a precipitação dos sais nessas águas residuárias, e concluíram que esses ambientes apresentam uma dinâmica geoquímica no espaço e no tempo, e o conhecimento desses ambientes ainda são muito incipientes, o que justifica a realização deste estudo por meio da evaporação, pois o aumento da densidade determina a concentração dos sais, sendo estes com potencial para uso agrícola.

A possibilidade de utilização da água residuária para produção de fertilizante é uma alternativa de produção para as empresas, além de minimizar o lançamento dessa água de volta ao oceano, tendo em vista que devem ser adotados limites de vazão para lançamento dos efluentes das salinas, para que os danos ambientais sejam minimizados, conforme Cunha (2018), sendo necessário as salinas manter essa água em estoque.

Pinheiro (2016) sugere que seja determinado um intervalo ideal de concentração de todos os sais para maior recuperação do cloreto de sódio, pois a precipitação de sulfato de magnésio está iniciando enquanto ainda há precipitação de cloreto de sódio. Para este estudo esse intervalo ideal pode ser utilizado para obtenção dos sais utilizáveis na agricultura, sendo o processo de evaporação a técnica mais viável para conhecer a composição da água residuária a diferentes densidades.

Assim, pode-se concluir que o melhoramento da água residuária pelo processo de evaporação eleva os níveis Mg, K e S e de micronutrientes e que com exceção do cromo, os metais pesados Pb e Cd tem concentração baixa. O Na tem uma redução significativa em seus valores e o Cl cresce proporcional ao aumento da CE. Ao final do processo de evaporação, a 37°Bè, a massa (kg) dos nutrientes Mg, K, e S por volume de água residuária remanescente do processo de evaporação (L) correspondeu a 8,9%, 1,9% e 2,2%, enquanto o sódio ficou em

1,0% e o cloreto em 23,6%. A água residuária a 37 °Bè incrementa a CE em 6,8 dS m⁻¹ para uma adição de 10 mL num litro de água. A concentração total de sais foi de 37,6%, com o Mg, K e S representando 34,6% sólidos solúveis totais. A água residuária a 37 °Bè tem 81% de cloreto de magnésio entre os sais presentes.

Considerando uma produção anual de 8 milhões de m³ de água mãe anual, conforme Silva (2016), seria possível, através do processo de evaporação, produzir 1,776 milhões m³ de água mãe a 37 °Bè, que produziria 158 mil toneladas de Mg, 39,0 mil toneladas de S e 33,7 mil toneladas de K.

CONCLUSÕES

Com 60,3% do volume da água residuária evaporada se produz 22,2% de água residuária concentrada a 37 °Bè, contendo 81% de cloreto de magnésio. A concentração total Mg é similar ao do fertilizante sulfato de magnésio e contém ainda S e K, além de traços de micronutrientes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BRASIL (2005). Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Brasília, 2005. Disponível em:<<http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=2747>>. Acesso em: 25 out. 2020.

COSTA, D. F. da S.; SILVA, D. E. M.; SOUZA, A. C. D.; SALDANHA, D. S. Precipitação Geoquímica em Ambientes Evaporíticos/Hipersalinos – o caso das salinas solares do Brasil. **Revista REGNE**, v. 4, n. 1, p. 58-70, 2018.

CUNHA, G. N. **Determinação da Capacidade de Diluição do Estuário do Rio Apodi/Mossoró para Efluentes da Indústria Salineira**. 2018. 41 f. TCC (Graduação) – Curso de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Angicos, 2018.

DINIZ, M. T. M.; VASCONCELOS, F. P.; MARTINS, M. B. Inovação Tecnológica na produção brasileira de sal marinho e as alterações sócio territoriais dela decorrentes: uma análise sob a ótica da teoria do empreendedorismo de Schumpeter. **Sociedade & Natureza**, v. 27, n. 3, p. 421-437, 2015.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA A DIFUSÃO DE ADUBOS - ANDA**. <https://anda.org.br/>. Acesso em: 26 out de 2020.

PINHEIRO, B. M. de S. Avaliação dos Possíveis Impactos da Atividade Salineira Através do Monitoramento da Qualidade da Água e Sedimento do Estuário Tomás-Galinhos em Galinhos/RN. 2016. 111 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.

SILVA, C. L. C. Potencialidade de Produção de Óxido de Magnésio da Água Mãe Proveniente da Produção de Sal Marinho no Município de Grossos/RN. Mossoró – RN: UERN, 2016. 69p. Dissertação mestrado.