



**Universidade de Aveiro** Departamento de Química  
**Ano 2015**

**Ana Sofia Santos  
Vieira**

**Caracterização da cinética de formação da  
Flor de Sal**

**Characterization of the Flower of salt  
formation kinetics**





**Universidade de Aveiro** Departamento de Química  
**Ano 2015**

**Ana Sofia Santos  
Vieira**

**Caracterização da cinética de formação da  
Flor de Sal**

**Characterization of the Flower of salt  
formation kinetics**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada na empresa Canal do Peixe – Atividades Piscícolas, Lda., sob a orientação científica da Dr.<sup>a</sup> Lusitana Fonseca, Eng.<sup>a</sup> Eletrotécnica, e do Dr. Paulo Alexandre Ferreira Neto Alves Afonso, Professor Coordenador da Escola Superior de Tecnologia de Águeda - Universidade de Aveiro, e coorientação da Dr.<sup>a</sup> Ivonne Delgadillo Giraldo, Professora Associada com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.



Dedico este trabalho à minha família, em especial à minha mãe, e ao meu noivo.



## **o júri**

**Presidente**

**Maria Inês Purcell de Portugal Branco**

Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

**Carlos Manuel Santos da Silva**

Professor Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

**Paulo Alexandre Ferreira Neto Alves Afonso**

Professor Coordenador da Escola Superior de Tecnologia de Águeda da  
Universidade de Aveiro





## **Agradecimentos**

Começo por agradecer à Professora Ivonne Delgadillo por me ter permitido realizar a minha tese de mestrado sob a sua orientação.

Agradeço ao meu verdadeiro e único orientador na empresa, Sr. Henrique Dias, por toda a sua amabilidade e apoio durante o meu trabalho na Ilha dos Puxadoiros e por ter partilhado comigo o seus conhecimentos, pois sem a sua ajuda este trabalho teria sido verdadeiramente impossível. Não posso deixar de agradecer também a todos os trabalhadores da Ilha por me terem recebido bem, agradecendo em especial aos marnotos Sr. António e Sr. Alberto pela partilha de conhecimento, ao Sr. Ventura pelo seu apoio e simpatia, e também a Eng<sup>a</sup>. Tânia pela força que me transmitiu e pelos bons momentos que passámos na Ilha.

Agradeço às pessoas mais importantes da minha vida, a minha mãe Ana Santos e o meu noivo Filipe Queirós, por terem estado ao meu lado sempre, por terem partilhado comigo os bons e os maus momentos, e por toda a força e coragem que me deram para eu não desistir. Sei que sem esse apoio esta tese não estaria escrita. Agradeço também a toda a minha família por acreditarem em mim e por me mostrarem que eu era capaz, agradecendo em especial aos meus avós Rosa Martinho e João Vieira por toda a ajuda durante o meu percurso académico.

Finalmente, mas não menos importante, agradeço às minhas amigas Catarina Saraiva, Bé Mendes, Joana Ferreira, Oriana Martins, Ana Rita Rocha, e Vânia Carvalhido, por toda a amizade, carinho e diversão, e em especial à Andreia Silva por se ter oferecido para ler a minha tese e pelos conselhos de melhoramento que me deu.



**Palavras-chave**

Flor de Sal, cristalização, evaporação, salmoura

**Resumo**

A procura da flor de sal tem vindo a aumentar nos últimos anos, devido às suas características e sabor únicos. Não só por isso mas também devido ao seu valor de venda ser bastante superior ao valor do sal marinho tradicional, os produtores de flor de sal pretendem aumentar a sua produção o mais possível. Este trabalho consistiu na recolha de dados de parâmetros meteorológicos como temperatura e velocidade do ar e humidade relativa, efetuada na marinha da Ilha dos Puxadoiros, com o objetivo de analisar quais os fatores que influenciam a formação da flor de sal. Realizaram-se também duas experiências usando placas refletoras da radiação solar com o objetivo de aumentar a temperatura da salmoura tentando assim aumentar a produção de flor de sal, tendo sido registados os valores da temperatura da salmoura com e sem placa refletora e a quantidade de flor de sal recolhida em ambos os casos.

Os resultados obtidos permitiram concluir que a formação de flor de sal não depende maioritariamente de nenhum dos parâmetros meteorológicos, mas sim de um conjunto de condições meteorológicas que reunidas favorecem a sua formação. Em relação à utilização das placas refletoras concluiu-se que estas permitem o aumento da temperatura da salmoura, levando a um aumento da produção de flor de sal para cerca de o dobro do que a obtida em condições normais.



**Keywords**

Flower of Salt, crystallization, evaporation, brine

**Abstract**

In recent years the demand of flower of salt has been growing due to its unique flavour and characteristics. Not only because of that, but also because of its high commercial value compared with traditional sea salt, companies want to maximize the production of flower of salt.

This work consisted of data collection of meteorological parameters, such as air temperature and velocity and relative humidity, made in the Puxadoiros saltern, located on the Puxadoiros Island, in order to analyze which parameters have influence in the formation of flower of salt. Furthermore, two experiments were conducted using solar radiation reflecting plates, in order to increase the brine temperature and thus trying to increase the flower of salt production. It has been registered the brine temperature values with and without the reflector plate and the amount of flower of salt collected in both cases.

The results showed that none of the parameters alone influences the formation of flower of salt, it is a set of weather conditions that favour its formation.

Regarding the use of the reflective plates it is concluded that these allow the increase of the brine temperature, leading to the increased flower of salt production to about two times greater than that obtained under normal conditions.



# Índice

Lista de Figuras .....	xvii
Lista de Tabelas.....	xx
Nomenclatura .....	xxi
Lista de Símbolos .....	xxi
Lista de Abreviaturas.....	xxii
1. Introdução.....	1
1.1 - A Flor de Sal – Motivação e Objetivos.....	2
1.2 - Ilha dos Puxadoiros.....	4
2. Revisão Bibliográfica .....	7
2.1 - Flor de Sal .....	8
2.2 - A cristalização.....	9
2.2.1 - Considerações Termodinâmicas.....	11
2.2.2 - Cinética e Transferência de Massa.....	14
2.2.3 - Diagramas de fase dinâmicos.....	16
2.2.4 - Evaporação Solar.....	17
2.2.5 - Cristalização dos diferentes sais dissolvidos na água do mar .....	19
2.3 - Processos biológicos nas marinhas de sal .....	21
3. Trabalho Experimental .....	23
3.1 - O processo de produção de Sal Marinho Artesanal .....	24
3.2 - Estudo dos parâmetros do sistema de cristalização.....	31
4. Discussão de Resultados.....	38
4.1 - Análise dos resultados obtidos nos tabuleiros plásticos.....	39
4.2 - Análise dos resultados obtidos no protótipo de madeira com placa refletora.....	49
4.2 - Análise dos resultados obtidos nos cristalizadores da marinha.....	52
5. Conclusões.....	54
Referências .....	57
Anexos.....	I
A – Gráficos realizados para o estudo dos resultados obtidos nos tabuleiros plásticos .....	II
B – Gráficos realizados para o estudo dos resultados obtidos nos cristalizadores reais da marinha Puxadoiros.....	IV





## Lista de Figuras

Figura 1: Recolha da flor de sal [3] .....	3
Figura 2: Localização da Ilha dos Puxadoiros, adaptado de [8] .....	4
Figura 3: Imagem de satélite da Ilha dos Puxadoiros, adaptado de [7] .....	5
Figura 4: Imagem de satélite da marinha Puxadoiros I, localizada na Ilha dos Puxadoiros, adaptada de [8].....	5
Figura 5: Fotografia de flor de sal recolhida na Ilha dos Puxadoiros (lado esquerdo) e embalagem final da flor de sal pronta para venda (lado direito) .....	6
Figura 6: Sistemas aquosos apropriados para a cristalização em solução [12] .....	10
Figura 7: Tabela de Solubilidade e Calor de Solução a diluição infinita de alguns compostos inorgânicos em água [12]. .....	11
Figura 8: Diagrama de entalpia-composição do sistema $MgSO_4-H_2O$ , a 1 atm [12]. ....	13
Figura 9: Esquema dos tipos de nucleação existentes [13] .....	16
Figura 10: Diagrama de fase dinâmico (b) sobreposto num diagrama de equilíbrio convencional (a) para o sistema quinário Na, K, Mg, Cl e $SO_4$ em água a 25°C.....	17
Figura 11: Modelo de um cristalizador solar de uma marinha de sal, adaptado de [16]	18
Figura 12: Representação gráfica da precipitação dos sais dissolvidos na água do mar em função da concentração da salmoura em °Bé, adaptado de [17].....	20
Figura 13: Esquema de uma Marinha de Sal, adaptado de [21] .....	24
Figura 14: Fotografia do marnoto Sr. António a limpar a lama e o moliço do fundo dos meios, tirada no dia 20.04.2015.....	25
Figura 15: Fotografia do marnoto Sr. António a passar o círculo num cristalizador, tirada no dia 01.07.2015 .....	26
Figura 16: Fotografia da coloração avermelhada da salmoura nos evaporadores da marinha-velha, tirada no dia 07.07.2015 .....	28
Figura 17: Fotografia do Marnoto Sr. António a “quebrar”/ “envieirar” o sal, tirada no dia 16/07/2015 .....	29
Figura 18: Fotografia dos Marnotos a “rer” e “emarachar” o sal, tirada no dia 16/07/2015 .....	29
Figura 19: Fotografia do Marnoto Sr. Alberto a “encimar”, tirada no dia 16/07/2015 ..	30
Figura 20: Fotografia do transporte do sal em canastras para o monte de sal que está na esteira, tirada no dia 09.09.2015.....	30
Figura 21: Identificação dos cristalizadores escolhidos para o estudo .....	31

Figura 22: Fotografias do sítio de secagem das amostras recolhidas, dos sacos onde foram guardadas as amostras e dos frascos de recolha das amostras de salmoura .....	32
Figura 23: Fotografia da montagem experimental dos tabuleiros plásticos, com placa refletora nos três primeiros tabuleiros .....	34
Figura 24: Amostras de flor de sal recolhidas dos tabuleiros de plástico.....	35
Figura 25: Fotografia da montagem experimental do Protótipo de madeira com a placa refletora.....	36
Figura 26: Variação da temperatura da salmoura ao longo do dia 01/09/2015 .....	39
Figura 27: Variação da temperatura da salmoura ao longo do dia 02/09/2015 .....	40
Figura 28: Variação da temperatura da salmoura ao longo do dia 03/09/2015 .....	40
Figura 29: Variação da temperatura da salmoura ao longo do dia 04/09/2015 .....	40
Figura 30: Variação da temperatura da salmoura ao longo do dia 07/09/2015 .....	41
Figura 31: Variação da temperatura da salmoura ao longo do dia 08/09/2015 .....	41
Figura 32: Variação da temperatura da salmoura ao longo do dia 11/09/2015 .....	41
Figura 33: Temperatura média da salmoura em cada dia em função da massa de Flor de Sal formada nos tabuleiros com placa refletora.....	44
Figura 34: Temperatura média da salmoura em cada dia em função da massa de Flor de Sal formada nos tabuleiros sem placa refletora .....	44
Figura 35: Velocidade média diária do vento em função da massa de Flor de Sal formada nos tabuleiros com placa refletora, com representação da percentagem de humidade relativa média de cada dia .....	45
Figura 36: Velocidade média diária do vento em função da massa de Flor de Sal formada nos tabuleiros sem placa refletora, com representação da percentagem de humidade relativa média de cada dia .....	45
Figura 37: Humidade relativa média diária em função da massa de Flor de Sal formada nos tabuleiros com placa refletora .....	46
Figura 38: Humidade relativa média diária em função da massa de Flor de Sal formada nos tabuleiros sem placa refletora .....	47
Figura 39: Temperatura média diária da salmoura em função da massa de Flor de Sal recolhida do protótipo.....	50
Figura 40: Temperatura média diária do ar em função da massa de Flor de Sal recolhida do protótipo .....	51
Figura 41: Humidade relativa média diária em função da massa de Flor de Sal recolhida do protótipo .....	51

Figura 42: Velocidade média diária do vento em função da massa de Flor de Sal recolhida do protótipo .....	51
Figura A. 1: Temperatura média diária do ar, nos tabuleiros com placa, em função da massa de Flor de Sal formada.....	II
Figura A. 2: Temperatura média diária do ar, nos tabuleiros sem placa, em função da massa de Flor de Sal formada.....	II
Figura A. 3: Temperatura da salmoura média depois das 12h, nos tabuleiros com placa refletora, em função da massa de Flor de Sal formada.....	III
Figura A. 4: Temperatura da salmoura média depois das 12h, nos tabuleiros sem placa refletora, em função da massa de Flor de Sal formada.....	III
Figura B. 1: Temperatura média diária da salmoura em função do número de caixas de flor de sal recolhidas, usando os valores atribuídos a todos os dias.....	IV
Figura B. 2: Temperatura média diária da salmoura em função do número de caixas de flor de sal recolhidas, usando os valores dos 7 dias com quantificações reais.....	IV
Figura B. 3: Temperatura média diária do ar em função do número de caixas de flor de sal recolhidas, usando os valores atribuídos a todos os dias.....	V
Figura B. 4: Temperatura média diária do ar em função do número de caixas de flor de sal recolhidas, usando os valores dos 7 dias com quantificações reais .....	V
Figura B. 5: Humidade relativa média diária do ar em função do número de caixas de flor de sal recolhidas, usando os valores atribuídos a todos os dias.....	VI
Figura B. 6: Humidade relativa média diária do ar em função do número de caixas de flor de sal recolhidas, usando os valores dos 7 dias com quantificações reais .....	VI
Figura B. 7: Velocidade média diária do vento em função do número de caixas de flor de sal recolhidas, usando os valores atribuídos a todos os dias .....	V
Figura B. 8: Velocidade média diária do vento em função do número de caixas de flor de sal recolhidas, usando os valores dos 7 dias com quantificações reais .....	V

## Lista de Tabelas

Tabela 1: Concentração da salmoura medida em alguns dos compartimentos da marinha dos Puxadoiros.....	27
Tabela 2: Exemplo da folha de registo utilizada na recolha de dados nos cristalizadores da marinha .....	32
Tabela 3: Exemplo da folha de registo utilizada na recolha de dados nos tabuleiros plásticos .....	35
Tabela 4: Medidas de comprimento e largura do protótipo de madeira .....	36
Tabela 5: Exemplo da folha de registo utilizada durante a recolha de dados no protótipo .....	37
Tabela 6: Temperatura média diária da salmoura e cálculo da diferença de temperatura da salmoura nos tabuleiros com e sem placa refletora .....	42
Tabela 7: Massa de Flor de Sal recolhida dos tabuleiros com e sem placa em cada dia	43
Tabela 8: Médias dos parâmetros ambientais até ao momento em que se observou o início da formação de flor de sal.....	48
Tabela 9: Valores da humidade relativa do ar medida de hora a hora e quantidade de flor de sal formada em cada dia.....	49
Tabela 10: Médias diárias dos vários parâmetros ambientais, da temperatura da salmoura e massa de Flor de Sal recolhida do protótipo.....	50
Tabela 11: Médias diárias dos parâmetros ambientais e quantidade de flor de sal formada em cada dia .....	53

## Nomenclatura

### Lista de Símbolos

$\Delta H_{sol}^{\infty}$	Calor latente de solução em diluição infinita (Btu/mol)
$\Delta H_{sol}^{sat}$	Calor latente de solução integral no ponto de saturação (Btu/mol)
$\Delta H_{cryst}$	Calor latente de cristalização (Btu/mol)
$\Delta H_{dil}$	Calor latente de diluição (Btu/mol)
$\Delta y$	Sobressaturação, em fração molar do soluto
$y$	Fração molar de soluto na solução
$y_s$	Fração molar de soluto na solução saturada
$\Delta c$	Sobressaturação molar, em moles por unidade de volume
$c$	Concentração molar de soluto na solução
$c_s$	Concentração molar de soluto na solução saturada
$\rho_M$	Densidade molares da solução
$\rho_s$	Densidade molares da solução saturada
$\alpha$	Razão de concentração
$s$	Sobressaturação fracionada
$r_e$	Fluxo de evaporação ( $\text{lb}\cdot\text{hr}^{-1}\cdot\text{ft}^{-2}$ )
$C$	Constante geométrica (adimensional)
$P_1$	Pressão de vapor da água sobre a solução do tanque (mmHg)
$P_3$	Pressão parcial de vapor de água no ar (mmHg)
$V_3$	Velocidade do vento (mph)
$P_w^0$	Pressão de vapor da água pura (mmHg)
$C_1$	Concentração de sal na solução, medida em termos de fração mássica
$T_1$	Temperatura da camada da solução do tanque ( $^{\circ}\text{C}$ )
$T$	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )
%RH	Humidade Relativa (%)
$v_{,m\acute{a}x}$	Velocidade máxima ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )
$V$	Volume (mL)
$h$	Altura/ nível (cm)

## Lista de Abreviaturas

FS	Flor de Sal
CR1	Cristalizador 1
CR2	Cristalizador 2
CR3	Cristalizador 3
CR4	Cristalizador 4
TB1	Tabuleiro 1
TB2	Tabuleiro 2
TB3	Tabuleiro 3
TB4	Tabuleiro 4
TB5	Tabuleiro 5
TB6	Tabuleiro 6

# **1. Introdução**

## 1.1 - A Flor de Sal – Motivação e Objetivos

Atualmente existe uma grande procura de produtos naturais, procura esta que tem vindo a aumentar devido ao grande foco sobre a necessidade de se ter uma alimentação saudável e também devido ao aumento da preocupação com o meio ambiente. É neste contexto que a procura pela flor de sal tem aumentado de dia para dia, devido às suas propriedades e sabor únicos, e por ser um produto obtido por métodos artesanais, sem a utilização de produtos químicos. Por se dissolver facilmente, a flor de sal é usada no tempero de alimentos já confeccionados, como carnes e peixes grelhados, legumes cozidos e saladas, realçando o sabor natural dos alimentos [1]. Este produto tem a vantagem de não passar por nenhum processo de manipulação, nomeadamente a lavagem e recristalização, que retira ao sal componentes naturais. A flor de sal é o produto mais natural possível na cadeia de produção de sal, sendo por isso o mais recomendado para a alimentação, seguindo-se o sal marinho artesanal. No entanto, embora a flor de sal possua maior percentagem de cálcio, magnésio, potássio, ferro e iodo que outros tipos de sal, continua a ter 94 a 98% de cloreto de sódio e por isso também deve ser usada com moderação [2].

Há muitos anos que a sua existência é conhecida pelos marnotos ou salineiros, pessoas que trabalham nas marinhas de produção de sal, mas não lhe era atribuído o devido valor. Era conhecida como “coalho” ou “sal de peles” por se formar à superfície da água, como acontece quando se forma a nata do leite, e o seu consumo limitava-se aos marnotos e às suas famílias [3] ou era quebrada e afundada pois pensava-se que esta impedia a formação de sal marinho no fundo dos cristalizadores. É identificada pela sua elevada brancura e pelos seus cristais serem facilmente desfeitos entre os dedos [1].

A produção da flor de sal ocorre ao mesmo tempo que a produção de sal marinho tradicional. Há pouca informação científica sobre o processo de cristalização da flor de sal. É mencionado que esta se forma quando a evaporação na superfície é muito intensa e a camada superior da água fica sobressaturada [4]. Nos dias mais quentes, a fina camada de cristais de sal vai-se formando à superfície da água (salmoura), durante a evaporação contínua da mesma [5]. Na Figura 1 pode observar-se a flor de sal a ser recolhida.





**Figura 1: Recolha da flor de sal [3]**

Devido ao elevado interesse comercial da flor de sal, por ser vendida a um valor muito superior ao do sal marinho tradicional, seria uma mais-valia para os seus produtores conhecerem uma forma de otimizar a sua produção. É neste contexto que surge este trabalho que tem como objetivos o estudo da composição da flor de sal em comparação com o sal marinho tradicional, e a definição de condições de formação para estudar a possibilidade de aumentar a sua produção. Para isso foi realizado um estudo da cinética de formação da flor de sal em função da temperatura da salmoura e do ar, da velocidade do vento e da humidade relativa do ar, verificando-se os efeitos individuais dos vários parâmetros e da interação de todas as variáveis sobre a resposta, pretendendo-se definir quais as variáveis mais importantes para o processo.

Este trabalho tem um grande interesse uma vez que não existem muitos estudos sobre a flor de sal, por ser um produto obtido nas marinhas tradicionais que foram na grande maioria abandonadas há alguns anos e só estarem agora a ser novamente alvo de interesse devido ao valor acrescentado da flor de sal. O trabalho realizado, que consistiu em observar e medir as condições reais de formação deste produto, pode servir assim de base para estudos futuros sobre a sua formação e produção.

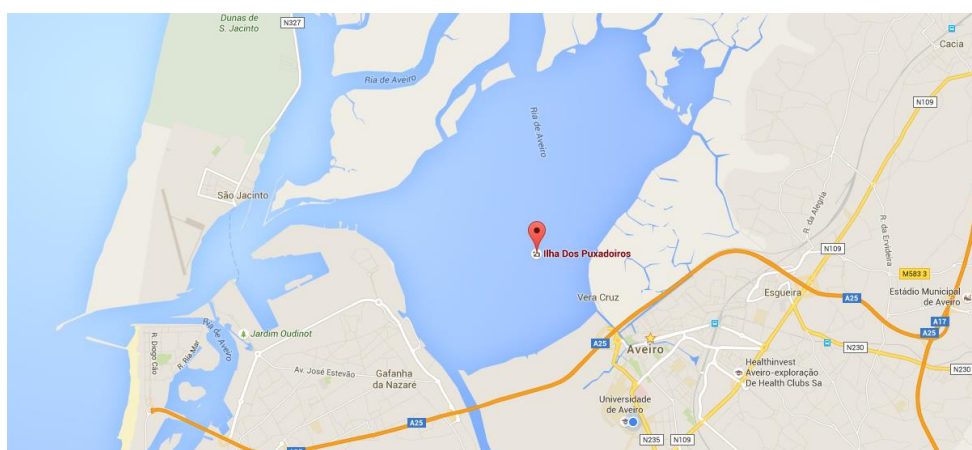
## 1.2– Ilha dos Puxadoiros

Esta dissertação foi realizada na empresa Canal do Peixe - Atividades Piscícolas, Lda., cuja sede e loja são situadas na cidade de Aveiro. A empresa é uma sociedade comercial por quotas, que adotou desde a sua criação uma política de financiamento baseada quase exclusivamente em capitais próprios o que lhe permite apresentar rácios de autonomia e solidez financeira significativamente superiores ao padrões que se observam nos diferentes sectores económicos em que atua [6].

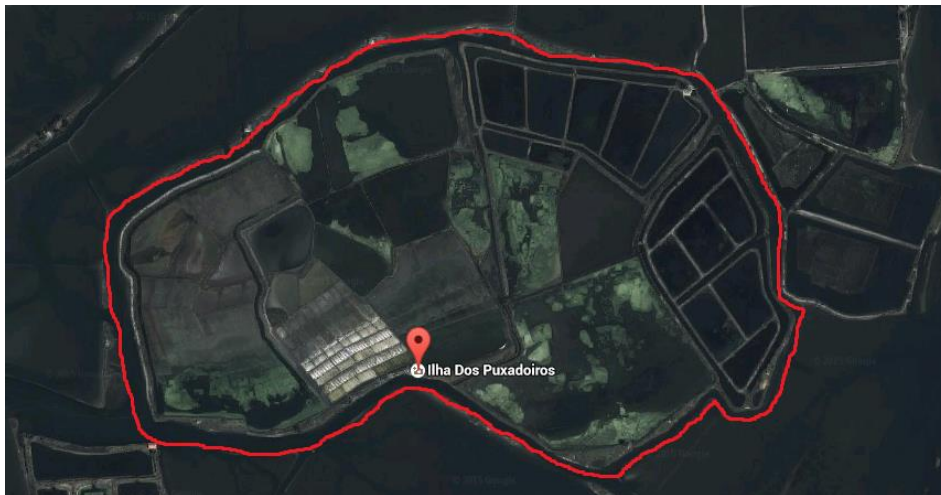
A sociedade detém a propriedade das marcas Ilha dos Puxadoiros, Casa da Ria e Sal do Sol e de licenças de exploração para 25 hectares de produção aquícola nos estabelecimentos Pinta e Canal do Peixe, localizados em antigas marinhas da Ilha dos Puxadoiros. As principais áreas de intervenção são aquicultura ostrícola, agricultura biológica, salinicultura e turismo [6]. A sociedade tem em curso o processo de certificação ISO9000 e HACCP [6].

Os principais produtos como as ostras, o sal, a flor de sal e a salicórnia são produzidos na Ilha dos Puxadoiros. A produção de sal marinho na Ilha foi reiniciada em 2006 e perspectiva-se manter a sua produção, assim como a produção de flor de sal, como uma das áreas de negócio que contribuem para sustentabilidade da mesma [6].

A Ilha dos Puxadoiros é uma das ilhas pertencentes ao Grupo Norte do Salgado da Ria de Aveiro, localizada na Ria de Aveiro como se pode observar na Figura 2. Na Figura 3 encontra-se uma imagem de satélite de toda a Ilha.



**Figura 2: Localização da Ilha dos Puxadoiros, adaptado de [8]**



**Figura 3: Imagem de satélite da Ilha dos Puxadoiros, adaptado de [7]**

Na Ilha dos Puxadoiros existem 8 marinhas mas apenas a marinha Puxadoiros I continua ativa e a produzir sal e flor de sal por métodos tradicionais, sendo uma marinha com cerca de 9,7 hectares, visível na imagem de satélite da Figura 4.



**Figura 4: Imagem de satélite da marinha Puxadoiros I, localizada na Ilha dos Puxadoiros, adaptada de [8]**

Anualmente são produzidas cerca de 100 toneladas de sal e 5 toneladas de flor de sal [6]. O sal e a flor de sal produzidos na Ilha dos Puxadoiros são obtidos utilizando um método de produção ancestral, sendo estes produtos 100% artesanais e certificados pela SATIVA. O posterior embalagem é feito por processos automáticos com materiais certificados e próprios para produtos alimentares. Na Figura 5 pode observar-se uma fotografia de flor de sal recolhida na Ilha e também a embalagem usada para a venda do produto final. Estes produtos são vendidos exclusivamente na loja da empresa, Casa da Ria, situada em Aveiro.



**Figura 5: Fotografia de flor de sal recolhida na Ilha dos Puxadoiros (lado esquerdo) e embalagem final da flor de sal pronta para venda (lado direito)**

## **2. Revisão Bibliográfica**

## 2.1 – Flor de Sal

Apesar de aparentemente ser constituída por pequenos cristais de sal, na realidade a flor de sal apresenta uma estrutura organizada em microcristais aglomerados [5]. O seu aspeto de pequenos flocos e a sua finura pode ser explicada pelo facto de estes cristais estarem no início do seu processo de formação, podendo ser considerados como as sementes dos cristais mais grossos, sal marinho, que se encontram no fundo dos cristalizadores [9].

A flor de sal apresenta maior brancura do que o sal marinho uma vez que esta nunca toca no fundo dos cristalizadores, facto que contribui também para as características únicas deste produto. Esta contém vestígios de todos os 84 elementos e micronutrientes existentes no mar, sendo por isso uma fonte natural de potássio, cálcio, cobre, zinco e magnésio [5] [10]. A sua recolha manual, usando um rodo especial, permite o contacto entre os cristais formados e os microrganismos existentes na salmoura. Esta característica permite distinguir a flor de sal dos restantes tipos de sal marinho [10].

Nos diversos compartimentos das salinas, mas principalmente nos evaporadores e cristalizadores, observa-se uma cor avermelhada devido à acumulação de pigmentos de carotenoides, produzidos por microrganismos que conseguem viver nestes meios de elevada salinidade. Como resultado, podem aparecer nestes compartimentos compostos derivados da degradação de carotenoides, pigmentos estes que permitem a vida de espécies halotolerantes e halófilas. Por esse motivo, compostos aromáticos derivados dos carotenoides, resultantes da morte de microrganismos ou do metabolismo dos mesmos, podem ser encontrados nos primeiros cristais formados nos cristalizadores, ou seja, na Flor de Sal [10]. Normalmente, quando é recolhida, a flor de sal apresenta uma cor branca mas, por vezes, apresenta uma cor rosada devido à presença dos pigmentos falados anteriormente. Esta cor rosada desaparece posteriormente durante a sua secagem natural ao sol [5].

A flor de sal, depois de recolhida manualmente e seca naturalmente ao sol, não é submetida a qualquer tipo de processamento adicional. É diretamente embalada e comercializada [11].

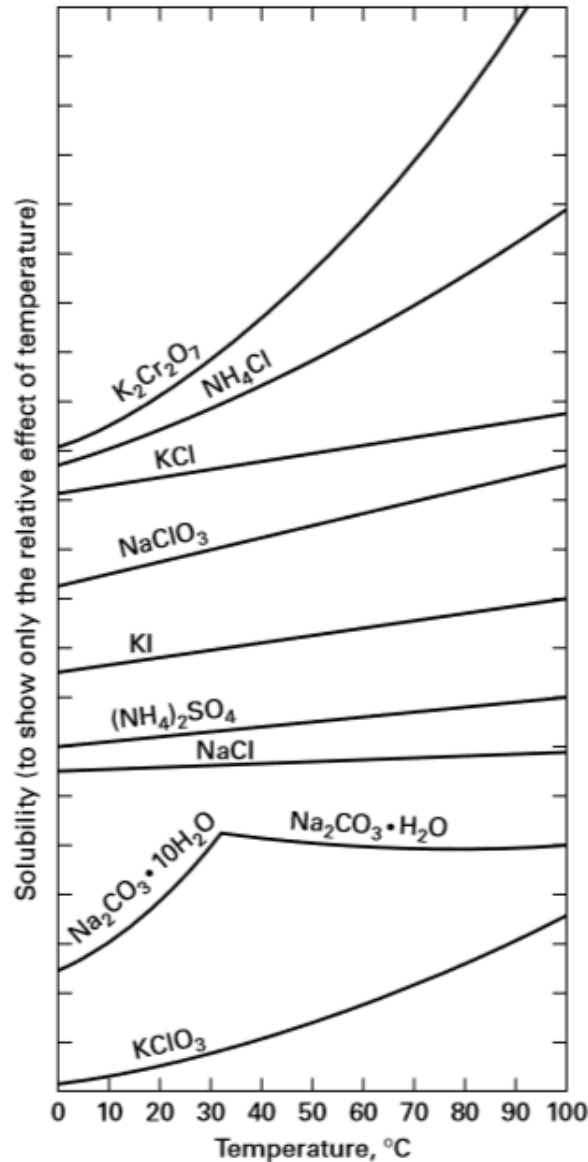
O grande problema da produção da flor de sal é que esta necessita de condições meteorológicas muito específicas para se formar em grande quantidade, possibilitando a

sua recolha. Nos dias mais quentes e secos, quando a humidade relativa é baixa, e na presença de vento fraco, a flor de sal é colhida uma ou duas vezes ao dia, normalmente de manhã e ao final do dia, que é quando se reúnem as condições meteorológicas favoráveis à sua formação [5] [11]. Na presença de vento forte, a fina camada de flor de sal parte-se e afunda, impossibilitando a sua recolha e um dia com humidade relativa elevada é o suficiente para retardar ou mesmo impedir a sua formação, uma vez que resulta da evaporação da água salgada à superfície. Em dias nublados ou húmidos, pode haver formação de flor de sal mas de fraca qualidade, uma vez que não se observam os cristais desejados mas sim uma espécie de farinha ou neve empapada que não é o pretendido.

## 2.2 - A cristalização

A cristalização é um processo de separação sólido-líquido em que se formam partículas cristalinas a partir de uma fase fluida homogénea. Idealmente, os cristais são químicos puros, obtidos com um elevado rendimento na forma pretendida, têm um tamanho razoavelmente uniforme e desejado e, no caso de produtos alimentares ou farmacêuticos, os cristais devem ser obtidos sem que se perca o sabor, aroma e atividade fisiológica [12].

É um dos processos de separação mais antigos, usado na antiguidade na recuperação de cloreto de sódio, na forma de cristais de sal obtidos pela evaporação da água. Mesmo atualmente muitos processos envolvem a cristalização de sais inorgânicos, onde os sais inorgânicos são o soluto cristalizado e a água é o solvente líquido restante. O diagrama de fases de sistemas apropriados para cristalização em solução é a curva de solubilidades, como a apresentada na Figura 6 [12].



**Figura 6: Sistemas aquosos apropriados para a cristalização em solução [12]**

No caso das soluções orgânicas ou aquosas a cristalização é efetuada por arrefecimento da solução, por evaporação do solvente ou por uma combinação dos dois métodos. A curva de solubilidade é a propriedade termodinâmica mais importante na determinação do melhor método de cristalização [12].

De uma forma muito resumida, a formação de cristais e respetivo crescimento dependem de fatores termodinâmicos (solubilidade) e cinéticos (nucleação e crescimento dos cristais), que serão de seguida explicados de forma mais detalhada.



## 2.2.1 - Considerações Termodinâmicas

As propriedades termodinâmicas mais importantes para o processo de cristalização incluem o ponto de fusão, o calor de fusão, a solubilidade, o calor de cristalização, o calor de solução, o calor de transição, o calor específico e a supersaturação [12].

Na Figura 7 observa-se uma tabela de solubilidades em função da temperatura para sistemas de sais inorgânicos em água, onde a solubilidade é dada em base seca (“hydrate-free basis”) [12].

Compound	Heat of Solution of Stable Hydrate (at Room Temperature) kcal/mole Compound	Solubility (Hydrate-free Basis) g/100 g H <sub>2</sub> O at T, °C								Stable Hydrate at Room Temperature
		0	10	20	30	40	60	80	100	
NH <sub>4</sub> Cl	+3.8	29.7	33.4	37.2	41.4	45.8	55.2	65.6	77.3	0
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	+1.5	71.0	73.0	75.4	78.0	81.0	88.0	95.3	103.3	0
BaCl <sub>2</sub>	+4.5	31.6	33.2	35.7	38.2	40.7	46.4	52.4	58.3	2
CuSO <sub>4</sub>	+2.86	14.3	17.4	20.7	25.0	28.5	40.0	55.0	75.4	5
MgSO <sub>4</sub>	+3.18	22.3	27.8	33.5	39.6	44.8	55.3	56.0	50.0	7
MgCl <sub>2</sub>	-3.1	52.8	53.5	54.5	56.0	57.5	61.0	66.0	73.0	6
NiSO <sub>4</sub>	+4.2	26	32	37	43	47	55	63	—	7
KCl	+4.4	27.6	31.0	34.0	37.0	40.0	45.5	51.1	56.7	0
KNO <sub>3</sub>	+8.6	13.3	20.9	31.6	45.8	63.9	110	169	247	0
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	+6.3	7.4	9.3	11.1	13.1	14.9	18.3	21.4	24.2	0
AgNO <sub>3</sub>	+5.4	122	170	222	300	376	525	669	952	0
NaClO <sub>3</sub>	+5.4	80	89	101	113	126	155	189	233	0
<b>NaCl</b>	<b>+0.93</b>	<b>35.6</b>	<b>35.7</b>	<b>35.8</b>	<b>36.1</b>	<b>36.4</b>	<b>37.1</b>	<b>38.1</b>	<b>39.8</b>	<b>0</b>
NaNO <sub>3</sub>	+5.0	72	78	85	92	98	—	133	163	0
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	+18.7	4.8	9.0	19.4	40.8	48.8	45.3	43.7	42.5	10
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	+11.4	52	61	70	84	103	207	250	266	5
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	+15.0	1.5	4	11	20	31	55	81	108	12

**Figura 7: Tabela de Solubilidade e Calor de Solução a diluição infinita de alguns compostos inorgânicos em água [12].**

A solubilidade da maioria dos compostos inorgânicos aumenta com o aumento da temperatura, no entanto alguns compostos comuns apresentam uma solubilidade negativa ou inversa em determinadas gamas de temperatura, onde a solubilidade diminui com o aumento da temperatura. Estes compostos são conhecidos como “sais duros”, do inglês “hard salts”, que incluem por exemplo o Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro e o CaSO<sub>4</sub> [12].

Como já foi referido anteriormente, a curva de solubilidade é a propriedade termodinâmica mais importante na seleção do método de cristalização mais adequado. A cristalização por arrefecimento, por exemplo, é atrativa apenas para compostos cuja solubilidade diminui rapidamente com a diminuição da temperatura [12].

No caso do NaCl a cristalização por arrefecimento não é a mais apropriada uma vez que a solubilidade diminui apenas cerca de 10% quando se diminui a temperatura da solução dos 100 aos 0°C [12]. Nas figuras 7 e 8 é possível observar isso mesmo, a solubilidade do NaCl mantém-se praticamente constante com o aumento da temperatura. Por esse motivo, o método mais aplicado para a cristalização do NaCl é a evaporação do solvente.

Na Figura 7 são também apresentados os calores latentes de solução dos diferentes compostos. Quando um composto sólido anidro, cuja solubilidade aumenta com o aumento da temperatura, se dissolve isotermicamente num solvente, a solução absorve calor. Essa quantidade de calor, por mol de composto numa quantidade infinita de solvente, que varia com a temperatura, é o calor latente de solução a diluição infinita, ( $\Delta H_{sol}^{\infty}$ ). Como se pode observar na mesma figura, a solubilidade do NaCl aumenta muito lentamente com o aumento da temperatura, correspondentemente o calor latente de solução a diluição infinita é ligeiramente positivo, logo a dissolução é endotérmica, à temperatura ambiente [12].

À medida que os cristais se continuam a dissolver num solvente, o calor latente de solução, que passa a ser referido como um calor latente de solução integral, varia em função da concentração. O calor latente de solução integral no ponto de saturação, ( $\Delta H_{sol}^{sat}$ ) é numericamente igual, mas de sinal contrário, ao calor latente de cristalização ( $\Delta H_{crist}$ ) [12].

$$\Delta H_{sol}^{sat} = -\Delta H_{crist} \quad (1)$$

A diferença entre o calor latente de solução integral no ponto de saturação e o calor latente de solução a diluição infinita é o calor latente de diluição ( $\Delta H_{dil}$ ) [12].

$$\Delta H_{sol}^{sat} - \Delta H_{sol}^{\infty} = \Delta H_{dil} \quad (2)$$

Uma vez que os calores latentes de diluição costumam ser relativamente baixos, é comum considerar-se o calor latente de cristalização aproximadamente igual ao calor latente de solução em diluição infinita, com sinais contrários [12].

$$\Delta H_{crist} \approx -\Delta H_{sol}^{sat} \quad (3)$$

Os balanços de energia efetuados a um cristalizador tornam-se complexos uma vez que envolvem não só o calor latente de solução integral e/ou o calor latente de cristalização, mas também os calores específicos do soluto e do solvente e ainda o calor latente de vaporização do solvente. No entanto, os cálculos podem ser facilmente resolvidos se houver disponível o diagrama de entalpia-composição, incluindo dados de solubilidade e equilíbrio de fases, como o exemplo da Figura 8 [12]. São poucos os diagramas publicados em literatura pública, existindo apenas uma lista de 11 sistemas binários aquosos para os quais foram construídos este tipo de diagramas, nos quais não está incluído o cloreto de sódio [13].

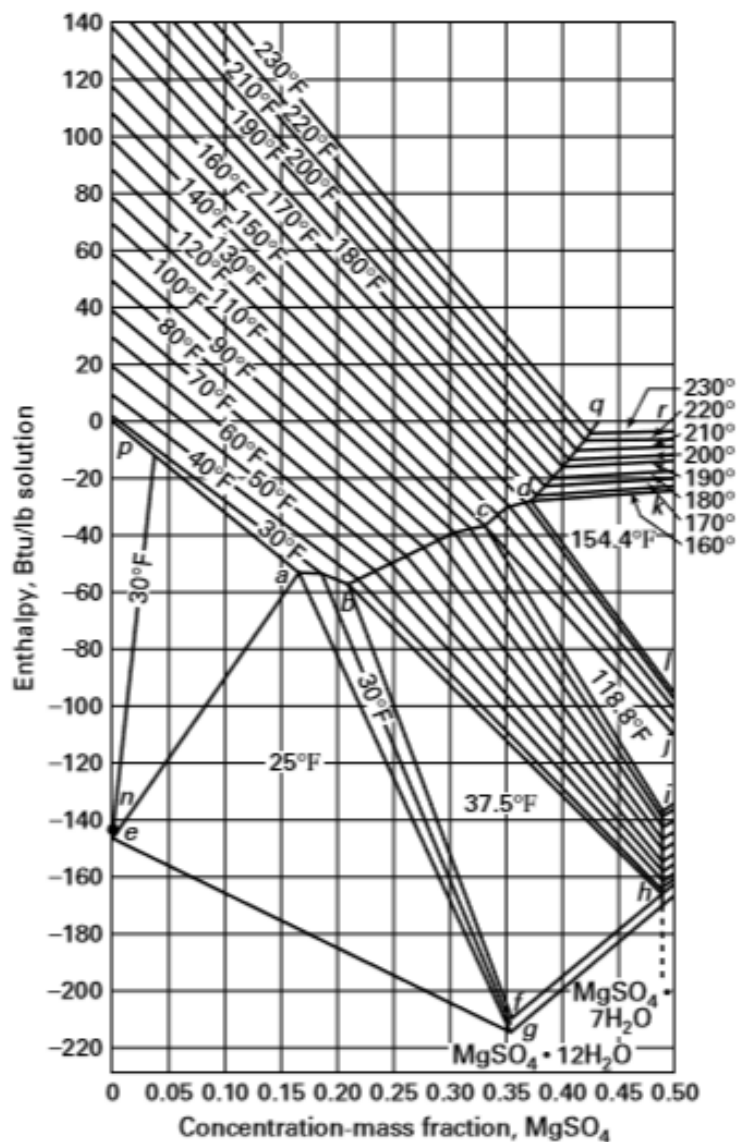


Figura 8: Diagrama de entalpia-composição do sistema  $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ , a 1 atm [12].

## 2.2.2 - Cinética e Transferência de Massa

A cristalização é um fenômeno complexo que envolve três passos, sendo o primeiro a nucleação, seguido da transferência de massa do soluto para a superfície do cristal e por fim a incorporação do soluto na rede cristalina. Estes três passos são referidos como a cinética da cristalização. A força motriz destes passos, segundo dados experimentais, é a sobressaturação [12].

A sobressaturação pode ser atingida por vários métodos. Se a solubilidade do soluto aumentar fortemente com o aumento da temperatura, como acontece no caso de vários sais inorgânicos e substâncias orgânicas, uma solução saturada torna-se sobressaturada com o simples arrefecimento. Se a solubilidade for relativamente independente da temperatura, como no caso do NaCl, a sobressaturação pode ser gerada por evaporação de uma porção do solvente. No caso de nem o arrefecimento nem a evaporação do solvente serem desejáveis, como por exemplo quando a solubilidade é muito elevada, a sobressaturação pode ser gerada pela adição de um terceiro componente. Este terceiro componente pode agir fisicamente formando, com o solvente original, uma mistura de solventes na qual a solubilidade do soluto é bruscamente reduzida. Este processo tem o nome de *salting*. A sobressaturação pode ainda ser atingida por precipitação. Neste caso pode ser criado quimicamente um novo soluto através da adição de um terceiro componente que vai reagir com o soluto original e formar uma substância insolúvel [14].

A sobressaturação é a diferença de concentração entre a solução sobressaturada na qual está a ocorrer o crescimento dos cristais e a solução que está em equilíbrio com o cristal. As concentrações podem ser definidas em fração molar de soluto,  $y$ , ou em moles de soluto por unidade de volume de solução,  $c$ . Dependendo do caso a sobressaturação pode ser definida pela equação (4) ou pela equação (5), respetivamente [14],

$$\Delta y \equiv y - y_s \quad (4)$$

$$\Delta c \equiv c - c_s \quad (5)$$

onde:  $\Delta y$  = sobressaturação, em fração molar do soluto

$y$  = fração molar de soluto na solução

$y_s$  = fração molar de soluto na solução saturada

$\Delta c$  = sobressaturação molar, em moles por unidade de volume

$c$  = concentração molar de soluto na solução

$c_s$  = concentração molar de soluto na solução saturada

As duas sobressaturações apresentadas anteriormente são relacionadas pela equação (6),

$$\Delta c = \rho_M y - \rho_s y_s \quad (6)$$

onde  $\rho_M$  e  $\rho_s$  representam as densidades molares da solução e da solução sobressaturada, respetivamente. Em geral, como as sobressaturações em cristalizadores são pequenas, as densidades  $\rho_M$  e  $\rho_s$  podem ser consideradas iguais, sendo utilizado  $\rho_M$  para designar ambas as quantidades. Nesse caso passa a ser utilizada a equação (7) [14].

$$\Delta c = \rho_M \Delta y \quad (7)$$

A razão de concentração,  $\alpha$ , e a sobressaturação (fractional supersaturation),  $s$ , são definidos pela equação (8) [14].

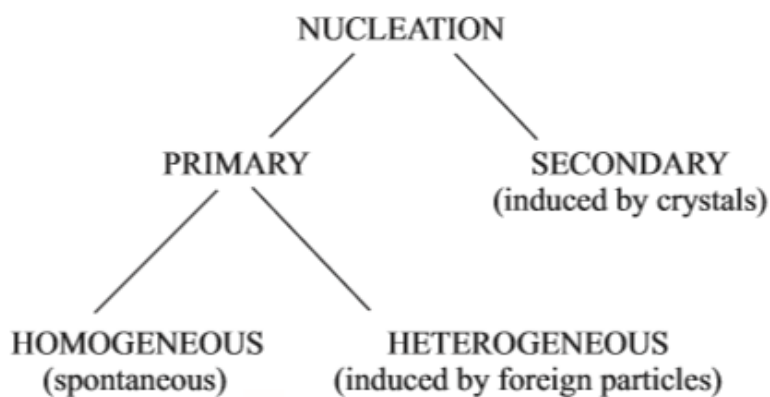
$$\alpha \equiv \frac{c}{c_s} = 1 + \frac{\Delta c}{c_s} = \frac{y}{y_s} = 1 + \frac{\Delta y}{y_s} \equiv 1 + s \quad (8)$$

A quantidade  $100s$  representa a percentagem de sobressaturação, que na prática é usualmente inferior a 2% [14].

No entanto, a condição de sobressaturação por si só não é suficiente para que o sistema comece a cristalizar. Antes de os cristais se poderem desenvolver é necessário que existam pequeníssimos corpos sólidos, embriões, núcleos ou sementes, que atuem como centros de cristalização. A nucleação pode ocorrer de forma espontânea ou pode ser induzida artificialmente. Nem sempre é possível identificar se a nucleação do sistema ocorreu por si mesma e forma espontânea ou ocorreu devido à influência de algum estímulo externo [13].

A taxa de nucleação é o número de novas partículas formadas por unidade de tempo e por unidade de volume de *magma* (mistura de duas fases constituída pelo líquido mãe e pelos cristais de todos os tamanhos, que ocupa o cristalizador e que é recolhida como produto no caso da cristalização em solução industrial) ou por volume de líquido mãe livre de sólidos. A taxa de nucleação é o primeiro parâmetro cinético que controla a distribuição de tamanho do cristal (Crystal Size Distribution, CSD) [14].

A nucleação pode ser classificada em dois grupos: nucleação primária e nucleação secundária. Considera-se nucleação primária nos casos em que a nucleação ocorre em sistemas que não contêm matéria cristalina. Por outro lado, os núcleos são normalmente gerados na vizinhança de cristais presentes num sistema sobressaturado, sendo este comportamento referido como nucleação secundária. Na Figura 9 observa-se um esquema dos tipos de nucleação existentes [13].



**Figura 9: Esquema dos tipos de nucleação existentes [13]**

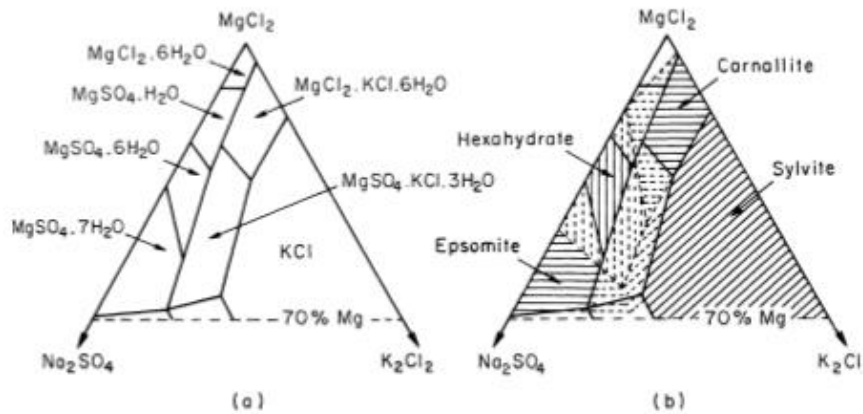
### **2.2.3 - Diagramas de fase dinâmicos**

A quantidade de informação que um simples diagrama de solubilidade fornece é muito limitada. Para se poder perceber de uma forma mais completa o comportamento de um determinado sistema numa gama ampla de temperatura, pressão e concentração, deve ser implementado um diagrama de fases [13].

Um dos problemas de tentar estabelecer um equilíbrio de fases fiável para sistemas sólido-líquido multicomponentes é a necessidade de existirem longos períodos de contacto entre os cristais e a solução antes de se atingir o equilíbrio. Para além de ser difícil de medir com confiança o equilíbrio de fase multicomponente em laboratório, os dados obtidos podem também revelar-se não aplicáveis em determinados procedimentos industriais. Tem sido discutido que o equilíbrio de fases de sistemas de sais medidos em condições laboratoriais podem ter utilização industrial limitada [13].

As tentativas de reproduzir em laboratório as condições de evaporação natural de lagos salinos apropriadas para a evaporação solar natural de salmoura, levaram a

propostas de utilização de diagramas de fase dinâmicos em vez dos diagramas de equilíbrio de fases convencionais. Na Figura 10 está representado um destes diagramas para o sistema quinário  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ , saturado com  $\text{NaCl}$ , usando um diagrama de Janecke [13].



**Figura 10: Diagrama de fase dinâmico (b) sobreposto num diagrama de equilíbrio convencional (a) para o sistema quinário Na, K, Mg, Cl e  $\text{SO}_4$  em água a  $25^\circ\text{C}$ .**

Quando é feita a cristalização de sistemas multicomponente, os fatores cinéticos normalmente sobrepõem-se às considerações termodinâmicas (lei de Ostwald). A fase que cristaliza não é necessariamente a que é mais estável termodinamicamente, mas a que cristaliza mais rápido [13].

#### 2.2.4 - Evaporação Solar

A evaporação de salmoura em tanques pouco profundos, usando energia provenientes de radiação solar, tem sido praticada há milhares de anos e continua a ser uma forma importante de recuperação de sais de águas salgadas em várias partes do mundo [13].

Em teoria, a técnica é simples, mas o controlo do processo complexo de evaporação solar ainda apresenta um número considerável de problemas técnicos. Bonython (1966) apresentou uma análise abrangente dos vários fatores que podem determinar a taxa de evaporação nos tanques solares. A utilização de corantes orgânicos ou o estímulo do crescimento de determinados microrganismos naturalmente coloridos na salmoura para auxiliar a retenção da radiação solar recebida tem recebido muita atenção nos últimos anos. Jones, Ewing e Melvin (1981) efetuaram um estudo para comparar a eficiência de corantes e de suspensões de bactérias halofílicas nesse aspeto. Foram também realizadas tentativas de modelação de operações em tanques solares para

produções comerciais já existentes de  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (Manganaro e Schwartz, 1985) e de KCl (Kleinet al., 1987). A utilização de dados provenientes de estações meteorológicas no design e operação de tanques solares foi discutida por Butts (1993), e Lukes and Lukes (1993) apresentou propostas de correlações para a taxa de evaporação solar usando variáveis meteorológicas [13].

### Fluxo de Evaporação proposto por Manganaro e Schwartz

A Figura 11 apresenta um volume de controle para um tanque de sal solar, estando também representados os fluxos de material e de energia utilizados para modelar o processo de evaporação [15].

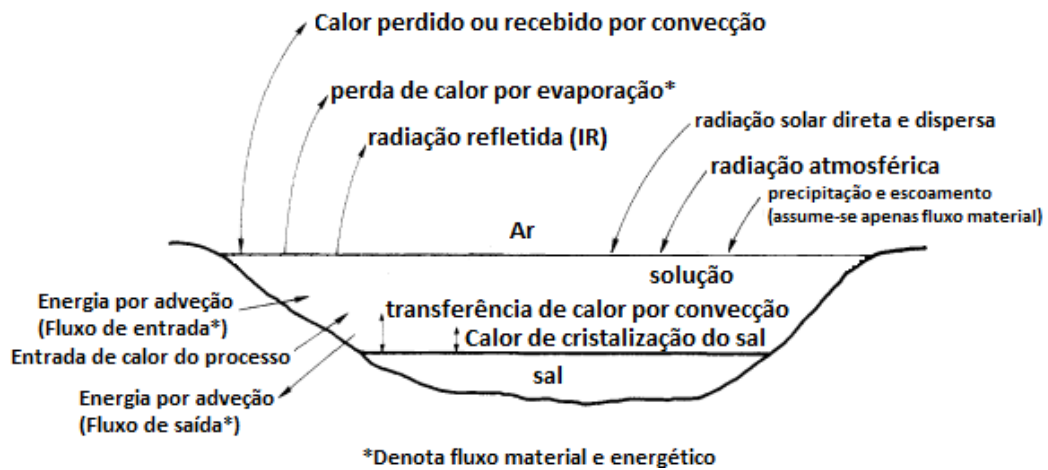


Figura 11: Modelo de um cristalizador solar de uma marinha de sal, adaptado de [16]

A partir deste modelo e utilizando uma versão modificada da equação de Meyer, Manganaro e Schwartz conceberam a equação do fluxo de evaporação, equação (9), que regula um processo de evaporação solar para um tanque em termos de  $\text{lb} \cdot \text{hr}^{-1} \cdot \text{ft}^{-2}$  [15].

$$r_e = 0,00853 C(P_1 - P_3)(1 + 0,1 V_3) \quad (9)$$

As variáveis fundamentais que conduzem a equação do fluxo de evaporação incluem: a velocidade do vento,  $V_3$ , medido em  $\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ ; a pressão parcial de vapor de água no ar,  $P_3$ , medido em mmHg; a constante geométrica,  $C$ , que normalmente é de 0,5 para painéis rasos ou 0,36 para tanques ou lagos; e a pressão de vapor da água sobre a solução do tanque,  $P_1$ , calculada e fornecida em mmHg. A equação 10 descreve a relação entre todas estas variáveis [15].



$$P_1 = P_w^0 (1 - 0,7 C_1) \quad (10)$$

Como se pode observar a pressão de vapor de água sobre a solução do tanque depende da concentração de sal na solução,  $C_1$ , medida em termos de fração mássica, e a pressão de vapor da água pura,  $P_w^0$ , medida em mmHg. A pressão de vapor de água pura pode ser calculada tendo em conta a temperatura da camada da solução do tanque,  $T_1$ , medida em °C. A pressão de vapor da água pura pode ser calculada usando a equação 11 [15].

$$P_w^0 = 31,82 e^{\left[\frac{17,42(1,8T_1-54)}{1,8T_1+492}\right]} \quad (11)$$

### 2.2.5 – Cristalização dos diferentes sais dissolvidos na água do mar

A cristalização dos sais dissolvidos na água do mar ocorre a diferentes níveis de concentração. A concentração da salmoura, promovida pela evaporação do seu conteúdo de água, resulta na sucessiva precipitação os sais menos solúveis,  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{CaSO}_4$ , seguindo-se a produção de cloreto de sódio,  $\text{NaCl}$ , e finalmente ocorre a precipitação de sais de magnésio e potássio [17]. Assim, à medida que a água do mar vai atravessando os diferentes compartimentos da marinha, ocorrendo a sucessiva evaporação da água concentrando a salmoura, permite que os sais menos solúveis vão precipitando antes de a salmoura chegar aos cristalizadores, garantindo assim que nestes últimos compartimentos se precipita apenas o desejado  $\text{NaCl}$ .

A escala de concentração usada na produção de sal é a escala Baumé (°Bé), baseada na densidade específica da salmoura, que pode ser determinada pela equação (12), adequada para fluidos mais densos que a água e indicada para uma temperatura de 60 °F, 15.5 °C [17].

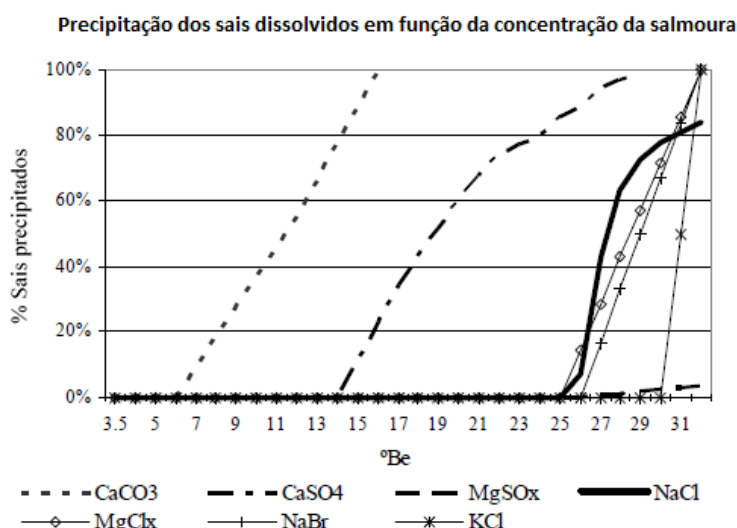
$$\text{densidade específica} = \frac{145}{(145 - \text{°Bé})} \quad (12)$$

A densidade específica representa a razão entre a densidade da solução e a densidade da água à mesma temperatura [17].

De acordo com [17], podem definir-se cinco períodos distintos de concentração durante a produção de sal:

1. 3.5 °Bé a 7 °Bé, inexistência de precipitação de sais importantes, sendo o volume de salmoura inicial reduzido em 46%.
2. 7 °Bé a 12 °Bé, precipitação de 55% de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), assim como de todos os óxidos de ferro, sendo o volume de salmoura inicial reduzido em 18%.
3. 12 °Bé a 20 °Bé, precipitação da totalidade do carbonato de cálcio até aos 16 °Bé, e início da precipitação do sulfato de cálcio ( $\text{CaSO}_4$ ) aos 15 °Bé, atingindo-se 60% da sua precipitação total até ao final desta fase. Redução de 14.6% do volume de salmoura inicial.
4. 20 °Bé a 25 °Bé, precipitação de 25% de sulfato de cálcio e evaporação de 4.3% do volume de salmoura inicial.
5. 25 °Bé a 28.5 °Bé, precipitação dos últimos 15% de sulfato de cálcio e precipitação de 75% de cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$ ). Evaporação de 5.4% do volume de salmoura inicial.

Entre os 25 °Bé e os 26 °Bé inicia-se a precipitação de sais de magnésio e de brometo de sódio, no entanto são em quantidades muito reduzidas não comprometendo a qualidade do  $\text{NaCl}$  obtido. Na Figura 12 pode observar-se um gráfico com a representação da precipitação dos sais dissolvidos na água do mar em função da concentração da salmoura.



**Figura 12: Representação gráfica da precipitação dos sais dissolvidos na água do mar em função da concentração da salmoura em °Bé, adaptado de [17]**

### 2.3– Processos biológicos nas marinhas de sal

Quando a água do mar (salinidade de 3,5%) se concentra cerca de duas vezes, a flora e a fauna são normalmente aquelas encontradas em estuários eurialinos. À medida que a água do mar concentra ainda mais, a fauna é dominada pelo camarão de água salgada, as Artémias, que é amplamente halotolerante em toda a maioria dos sistemas salinos. Por sua vez a flora é dominada por microrganismos moderadamente halofílicos (até cerca de 15% de salinidade), extremamente halofílicos (até à saturação de NaCl, > 25% de salinidade), ou halotolerantes. A coloração intensa dos cristalizadores deve-se à presença de carotenoides das populações planctónicas de halobactérias (pigmento vermelho: bacterioruberin) e *D. salina* (caroteno laranja) [18].

A produção de sal não é portanto apenas um processo físico de evaporação, estando também ligada a processos biológicos e organismos de água salgada que auxiliam a produção de sal. Os organismos favoráveis para a alta qualidade e quantidade da produção de sal são [19]:

- Comunidades planctónicas de espécies bem adaptadas para gamas de salinidade estreitas, que coloram a água, aumentando a evaporação;
- Bactérias halofílicas que libertam energia, aquecendo a água e favorecendo a evaporação;
- Comunidades bentónicas que formam estruturas, tipo tapetes, de matéria orgânica no fundo dos compartimentos, minimizando o desenvolvimento de substâncias orgânicas e gesso nos fundos e ajudando a selar o chão contra o vazamento da água salgada;

Os organismos envolvidos mais ativamente são as Artémias e as bactérias halofílicas. As Artémias são organismos eurialinos que sobrevivem em salinidades superiores a 300 ppt e são geralmente muito abundantes nos evaporadores, passando com o fluxo da salmoura para os cristalizadores, onde as bactérias halofílicas se alimentam de Artémias mortas. Em condições de oxigénio limitado, estas bactérias produzem um pigmento proteico (bacteriorrodopsina) que converte a energia da luz em energia química, aumentando a temperatura e, conseqüentemente, aumentando a evaporação e a produção de sal por unidade de tempo. As Artémias alimentam-se de algas microscópicas, como a

*Dunaliella*, que aumenta a absorção da energia solar ao tornar-se vermelha em salinidades elevadas [19].

Existem também alguns organismos que são prejudiciais à produção de sal, que incluem a cianobactéria *Coccochloris*, que produz muco aumentando a viscosidade da salmoura, impedindo assim a absorção da energia solar e, conseqüentemente, a evaporação da água. A sua presença deve-se à existência de um desequilíbrio de nutrientes, mais especificamente altas concentrações de fósforo [19].

### **3. Trabalho Experimental**

### 3.1 – O processo de produção de Sal Marinho Artesanal

Numa primeira fase, iniciada em Fevereiro, o trabalho consistiu na observação da preparação da marinha dos Puxadoiros tendo depois sido acompanhado todo o processo de produção de sal.

O processo artesanal de produção de sal divide-se em duas etapas fundamentais: a preparação das marinhas e a produção de sal propriamente dita [9]. Na Figura 13 encontra-se uma representação esquemática de uma marinha, com os termos específicos usados pelos marnotos. Como se pode observar a marinha divide-se em vários compartimentos, cada um com o seu respetivo nome e objetivo.

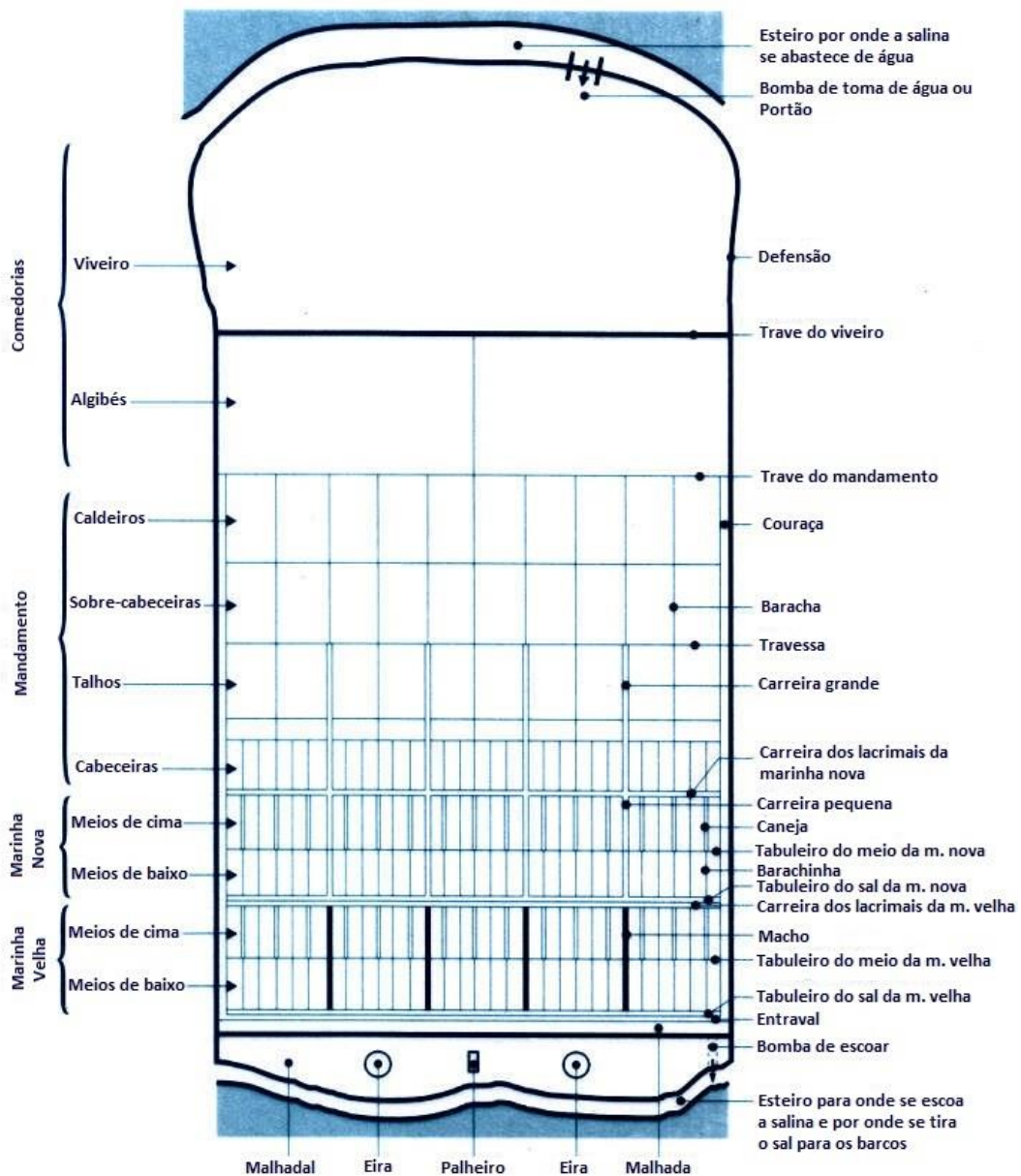


Figura 13: Esquema de uma Marinha de Sal, adaptado de [21]

Podem definir-se três principais divisões da marinha. A primeira corresponde à armazenagem da água do mar, no Viveiro, a segunda consiste na zona de evaporação que leva à concentração sucessiva da água, que ocorre desde os Algibés até aos meios de cima ou evaporadores, e finalmente a terceira divisão é a zona de cristalização e colheita do sal e flor de sal, que corresponde aos meios de baixo ou cristalizadores [20].

A preparação das marinhas inicia-se em Março de forma a estar concluída em Junho, quando o calor já permite a formação de sal. Esta etapa começa pela reparação das barachas e travessas (muros feitos de lama que dividem os diversos compartimentos da marinha) e dos machos (muros mais largos feitos de lama mas com madeira de lado). De seguida inicia-se a reparação das madeiras existentes na marinha, como as “barachinhas” (tábuas de madeira que fazem as divisões dos meios de cima e dos meios de baixo – evaporadores e cristalizadores [21]) e as “tábuas dos ugalhados” (tábuas, com o mesmo comprimento da pá do ugalho de bulir, que se encostam ao tabuleiro do meio, para que este não sofra estragos provocados pelo bater, não só do ugalho, mas também da água que se está a atirar, violentamente, para o compartimento anterior, tendo este processo o nome de “ugalhar” [21]). É muito importante verificar a condição das barachinhas, pois são estas que vão impedir que a salmoura circule entres os vários evaporadores e entre os vários cristalizadores. Se estas tábuas não vedarem bem cada evaporador e cada cristalizador, o marnoto não consegue controlar o nível de salmoura em cada compartimento prejudicando assim todo o trabalho da produção de sal. O passo seguinte é a limpeza de lamas e moliço que se acumulam durante o inverno no fundo dos meios, como se pode observar na Figura 14.



**Figura 14: Fotografia do marnoto Sr. António a limpar a lama e o moliço do fundo dos meios, tirada no dia 20.04.2015**

Depois de limpos, os cristalizadores ficam a secar durante alguns dias até se poder passar o círculo (Cilindro de madeira), Figura 15, com o objetivo de alisar e secar o fundo dos mesmos. Este instrumento, por ser bastante pesado, exerce pressão no fundo ajudando a retirar alguma água que ainda esteja por baixo. Este trabalho deve ser realizado várias vezes para que o fundo fique bem seco e firme.



**Figura 15: Fotografia do marnoto Sr. António a passar o círculo num cristalizador, tirada no dia 01.07.2015**

A importância desta primeira etapa (preparação da marinha) é elevadíssima, pois é o que vai permitir a rentabilização na qualidade e quantidade do sal recolhido [9] [22]. Se a preparação for bem executada, os fundos dos cristalizadores (compartimento onde se forma o sal) ficam livres de lamas, ficando apenas o terreno firme, o que permite que durante a recolha o marnoto possa apanhar o sal até ao fundo do meio sem correr o risco de que o sal fique sujo pela lama, garantindo assim que este sai o mais limpo e branco possível [1] [9] .

Durante as marés vivas de Junho, recolhe-se a primeira água do esteiro para o viveiro, onde ficam armazenadas as “melhores águas” e que vão sendo usadas enquanto não há marés-vivas, que ocorrem de 15 em 15 dias [22]. Estas águas são consideradas as melhores pois possuem uma gradação (concentração de NaCl) superior ao normal da água do mar, apresentando uma gradação de cerca de 2º Bé, e também por serem mais “limpas”, isto é, apresentam uma cor mais límpida. Inicia-se assim a segunda etapa do processo, isto é, a produção de sal propriamente dita.



A água que foi recolhida permanece no viveiro durante algum tempo de forma a possibilitar a diminuição da taxa de insolúveis por decantação [9] [1]. De seguida, faz-se circular a água pelos vários compartimentos da marinha. A água circula naturalmente por ação da gravidade [20], graças a ligeiras diferenças de nível entre cada compartimento, e de forma controlada pelo marnoto, que abre e fecha os tubos, com rolhas de madeira ou cortiça, que ligam cada compartimento de acordo com o nível de água que deseja que fique em cada um. Quanto maior for o percurso percorrido pela água maior será a concentração da mesma quando esta chegar aos cristalizadores, aumentando assim a cristalização, o que rentabiliza a produção de sal [1]. Como foi referido anteriormente, a cristalização dos sais dissolvidos na água do mar ocorre a diferentes níveis de concentração e assim, à medida que a água do mar vai atravessando os diferentes compartimentos da marinha, ocorrendo a sucessiva evaporação da água e concentração a salmoura, permite que os sais menos solúveis vão precipitando antes de a salmoura chegar aos cristalizadores, garantindo que nestes últimos compartimentos se precipita apenas o desejado NaCl.

Num dos dias foram medidas as concentrações nos diversos compartimentos da marinha dos Puxadoiros, usando um densímetro de Baumé (aerómetro), para verificar se estariam de acordo com os valores da literatura para as diferentes etapas. Na Tabela 1 estão os valores de concentração registados.

**Tabela 1: Concentração da salmoura medida em alguns dos compartimentos da marinha dos Puxadoiros**

<b>Compartimento da Marinha</b>	<b>Concentração da salmoura (°Bé)</b>
<b>Viveiro</b>	3
<b>Algibés</b>	3
<b>Caldeiros</b>	4
<b>Sobre-cabeceiras</b>	7
<b>Talhos</b>	13
<b>Depósitos</b>	20
<b>Cabeceiras</b>	21
<b>Evaporadores</b>	23
<b>Cristalizadores</b>	28-31

Como se pode observar na Tabela 1, a concentração necessária para a cristalização do NaCl (25 °Bé) apenas é atingida nos cristalizadores, estando de acordo com o desejado.

Percebe-se também que existe de facto uma concentração gradual ao longo dos compartimentos conforme referido na literatura.

Na marinha dos Puxadoiros foi também possível observar a coloração avermelhada da salmoura, referida na revisão bibliográfica, em alguns compartimentos, nomeadamente em cabeceiras, evaporadores e cristalizadores, podendo-se observar um exemplo na Figura 16.



**Figura 16: Fotografia da coloração avermelhada da salmoura nos evaporadores da marinha-velha, tirada no dia 07.07.2015**

Quando a salmoura nos evaporadores (meios de cima) atinge a gradação necessária para a formação de sal, cerca de 25 °Bé [20], o marnoto abre o tabuleiro, isto é, faz uma pequena abertura nos portais do tabuleiro do meio, feitos de lama, usando a pá do tabuleiro e permitindo assim que a água passe dos evaporadores para os cristalizadores de uma forma lenta e controlada. Segundo o marnoto, quanto mais lentamente a água for entrando nos cristalizadores melhor será a qualidade do sal, formando-se cristais mais pequenos.

O sal vai-se formando no fundo dos cristalizadores e é recolhido de 3 em 3 ou de 4 em 4 dias, tempo que se deixa o sal a formar, dependendo das condições meteorológicas e da velocidade de formação do sal. Nos dias de recolha, os marnotos começam por “quebrar” ou “envieirar” o sal, isto é, juntar o sal depositado no fundo dos cristalizadores para o meio dos mesmos, zona chamada de “vieiro”, usando para isso o “ugalho de bulir” (utensílio de madeira que se utiliza para “bulir” e “envieirar” [21]), como se pode observar na Figura 17.



**Figura 17: Fotografia do Marnoto Sr. António a “quebrar”/ “envieirar” o sal, tirada no dia 16/07/2015**

De seguida, os marnotos trocam o “ugalho de bulir” por uma “rasoila” (utensílio de madeira que se usa para rer o sal, cujo bordo inferior é, por vezes, forrado a zinco ou cobre, para o tornar mais resistente ao desgaste [21]), e com esta alfaia iniciam o processo “rer”, ou seja, puxar o sal do vieiro até ao início do tabuleiro do sal, zona chamada de “engiva” (linha de separação entre o cristalizador e o tabuleiro do sal [21]). O processo de “rer” termina com o “emarachar”, que significa colocar o sal no tabuleiro do sal, onde fica a secar, como é visível na Figura 18.



**Figura 18: Fotografia dos Marnotos a “rer” e “emarachar” o sal, tirada no dia 16/07/2015**

O último passo designa-se por “encimar” e consiste em puxar o sal que já está na engiva para fora de água, uma vez que no passo anterior algum do sal fica ainda dentro

de água, e formam-se umas pirâmides de sal no limite da engiva, perto do início da linha de água dos cristalizadores, como se pode observar na Figura 19.



**Figura 19: Fotografia do Marnoto Sr. Alberto a “encimar”, tirada no dia 16/07/2015**

Estes montinhos de sal são deixados a secar ao sol durante um dia, e são depois transportados nas canastras para o monte do sal, Figura 20, que se vai formando na esteira, com o objetivo de o sal ficar a secar ao sol o maior tempo possível.

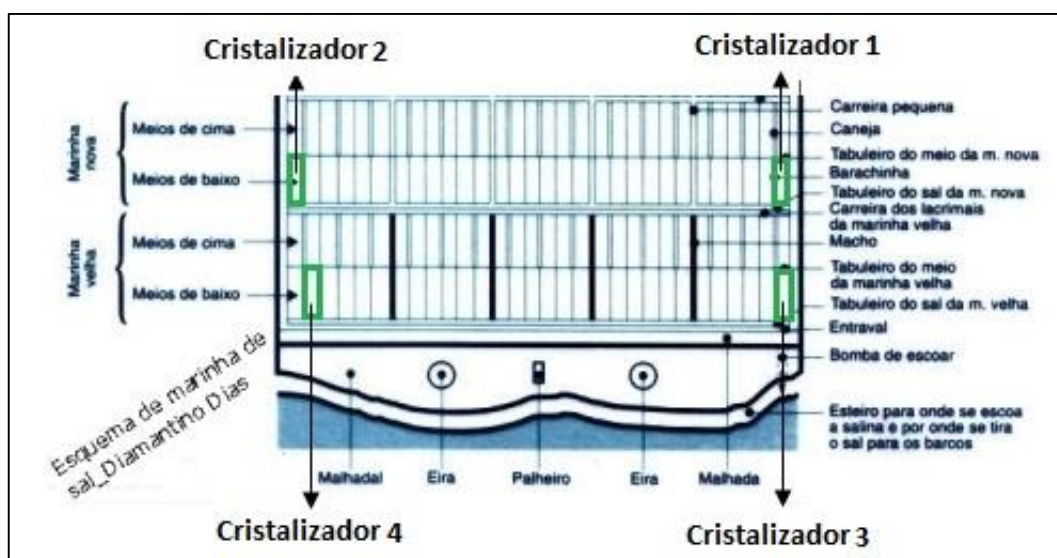


**Figura 20: Fotografia do transporte do sal em canastras para o monte de sal que está na esteira, tirada no dia 09.09.2015**

Quando o monte de sal fica muito grande começa-se a formar outro e assim sucessivamente até ao final da safra, que se atinge quando as condições meteorológicas deixam de permitir a produção de sal. O sal obtido é posteriormente embalado e segue para venda.

### 3.2 – Estudo dos parâmetros do sistema de cristalização

Com o objetivo de identificar as condições ambientais favoráveis para a formação da flor de sal foram registados vários parâmetros ao longo do dia, durante 19 dias, nomeadamente a temperatura da salmoura, temperatura do ar, velocidade do vento e humidade relativa. A recolha dos dados foi efetuada na marinha de sal da Ilha dos Puxadoiros em Aveiro. Para esse efeito foram escolhidos quatro cristalizadores de estudo, onde se mediram manualmente as temperaturas e de onde foram recolhidas amostras de flor de sal formada, e também amostras de sal existente no fundo dos mesmos e de salmoura. Os cristalizadores escolhidos foram os dos extremos da marinha: os cristalizadores do lado esquerdo escolheram-se por serem os mais abrigados do vento, que normalmente está na direção NW, noroeste, e os cristalizadores do lado direito por serem os mais indicados para futuras experiências de montagem de painéis ou de estufas, uma vez que têm um caminho largo do seu lado direito que permite essa montagem. Na Figura 21 estão identificados, com a cor verde, os cristalizadores selecionados para o estudo.



**Figura 21: Identificação dos cristalizadores escolhidos para o estudo**

A medição da temperatura da salmoura foi efetuada utilizando um termómetro de mercúrio, e para as restantes medições utilizou-se um anemómetro, que mede a velocidade do vento, a temperatura do ar e a humidade relativa do ar). Na Tabela 2 está representado um exemplo da folha de registo utilizada. A hora assinalada corresponde à hora em que se observou o início da formação da flor de sal.

**Tabela 2: Exemplo da folha de registo utilizada na recolha de dados nos cristalizadores da marinha**

		T. salmoura (°C)							
04/08/2015	Hora	CR1	CR2	CR3	CR4	Média	T. ar (°C)	%RH	V <sub>máx.</sub> vento (m.s <sup>-1</sup> )
	9:00	24,0	25,5	25,0	25,5	25,0	25,2	81,0	2,00
	10:00	28,0	30,0	29,0	29,0	29,0	25,0	56,0	1,85
	11:00	33,0	34,0	33,0	34,0	33,5	24,6	64,0	3,34
	12:00	35,0	35,0	35,0	35,0	35,0	23,0	73,5	4,47
	13:00	36,0	37,0	36,0	37,0	36,5	22,6	74,0	5,45
	14:00	38,0	37,0	39,0	39,0	38,3	22,0	73,5	7,01
	15:00	36,0	37,0	35,0	36,0	36,0	22,0	70,0	6,90
	16:00	36,0	36,0	35,0	33,0	35,0	21,6	70,5	6,80

Diariamente, para além de serem efetuados estes registos, foram também recolhidas amostras de flor de sal, sal e salmoura, durante 9 dias. As amostras foram recolhidas durante a tarde, assim que se observava uma camada de flor de sal suficiente que permitisse a sua recolha. Depois de recolhidas, as amostras de flor de sal e sal eram colocadas em pratos plásticos, junto a uma janela, para ficarem a secar até às 14h/15h do dia seguinte, como se pode observar na Figura 22, sendo depois guardadas em sacos plásticos devidamente identificados. As amostras de salmoura foram recolhidas diretamente em frascos de amostragem devidamente esterilizados.



**Figura 22: Fotografias do sítio de secagem das amostras recolhidas, dos sacos onde foram guardadas as amostras e dos frascos de recolha das amostras de salmoura**

Inicialmente pensou-se na utilização do secador solar para aumentar a produção de flor de sal, no entanto devido à legislação essa ideia teve de ser abandonada uma vez que na marinha são apenas permitidos utensílios de madeira não tratada em contacto com a salmoura, o sal e a flor de sal [23]. Por este motivo foi necessário encontrar uma alternativa que permitisse o aumento da produção de flor de sal e que não fosse contra as normas impostas por lei. Uma solução possível seria a colocação de placas refletoras da radiação solar, com o intuito de aumentar a incidência de radiação solar nos meios da marinha, aumentando assim a temperatura da salmoura que por sua vez levaria a um aumento da formação da flor de sal. A colocação das placas poderia ser feita nos muros laterais da marinha ou nos próprios meios, desde que os suportes fossem em madeira não tratada, não violando assim as leis.

### **3.2.1 – Experiências realizadas para analisar a potencialidade da utilização das placas refletoras de radiação solar para aumentar a produção de flor de sal**

Com o objetivo de estudar se as placas referidas anteriormente seriam uma boa solução e se permitiriam de facto aumentar a produção de flor de sal, foi realizada uma experiência em tabuleiros plásticos e outra com um protótipo de madeira. Os tabuleiros plásticos foram colocados ao lado do cristalizador 1 de forma a estarem sob as mesmas condições atmosféricas da restante marinha. O estudo realizado consistiu em colocar, ao início de cada dia, 1 litro de salmoura retirada do cristalizador 1 em cada um dos seis tabuleiros, identificados como TB1 a TB6. De seguida, era colocada uma placa refletora da luz solar direcionada para apenas três tabuleiros, TB1 a TB3. Na Figura 23 pode-se observar a montagem experimental dos tabuleiros. Após três dias de recolha de dados nos tabuleiros, verificou-se que a salmoura nestes não atingia temperaturas tão elevadas como nos cristalizadores da marinha. Este problema poderia estar relacionado com o facto de os tabuleiros serem brancos e por esse motivo decidiu-se pintá-los de preto (apenas por fora para que a tinta não estivesse em contacto com a salmoura e com a flor de sal formada) com o objetivo de se conseguir reter uma maior quantidade de radiação solar e aquecer mais a salmoura, o que acabou por ser verificado.



**Figura 23: Fotografia da montagem experimental dos tabuleiros plásticos, com placa refletora nos três primeiros tabuleiros**

Desta forma pretendia-se verificar se a placa refletora tinha alguma influência no aquecimento da salmoura ao longo do dia, assim como na evaporação e na quantidade de flor de sal formada. De hora a hora foi medida, manualmente, a temperatura da salmoura em cada um dos tabuleiros. Finalmente, foi recolhida a flor de sal formada a horas diferentes do dia, às 12h (TB3 e TB4), 14h (TB2 e TB5) e 16h (TB1 e TB6), recolhendo-se sempre um tabuleiro que tinha a placa refletora e outro que não tinha para comparação. Após a recolha da flor de sal era medida a quantidade de salmoura existente em cada tabuleiro, por forma a quantificar a evaporação que tinha ocorrido. Na Tabela 3 encontra-se um exemplo da folha de registo que foi utilizada para registar os diversos parâmetros ao longo dos dias. Os valores dos tabuleiros que tinham a placa refletora foram marcados a azul e os que não tinham foram marcados a cinzento. O momento em que foi observado o início da formação da flor e do sal nos tabuleiros está salientado a laranja. Este estudo nos tabuleiros plásticos foi realizado durante 7 dias.



**Tabela 3: Exemplo da folha de registo utilizada na recolha de dados nos tabuleiros plásticos**

Dia	Hora	TB1	TB2	TB3	TB4	TB5	TB6	T. ar (°C)	%RH	$v_{\text{máx. vento}}$ (m.s <sup>-1</sup> )	Massa de FS recolhida (g)			V. final (mL)	
02/09/15	9:00	23,0	23,0	23,0	23,0	23,0	23,0	19,2	79,0	3,21	-	-	-	-	-
	10:00	22,0	22,0	22,0	22,0	22,0	22,0	19,7	77,0	3,08	-	-	-	-	-
	11:00	24,0	24,0	24,0	24,0	24,0	24,0	21,8	73,0	2,30	-	-	-	-	-
	12:00	25,5	25,5	25,5	25,0	25,0	25,0	21,1	72,5	2,26	0	0	0	990	990
	13:00	33,0	33,0	-	-	31,0	31,0	22,6	71,5	4,47	-	-	-	-	-
	14:00	33,0	33,0	-	-	32,0	32,0	23,2	67,5	4,04	3	1	4	970	980
	15:00	33,0	-	-	-	-	32,0	23,0	70,5	3,04	-	-	-	-	-
	16:00	30,0	-	-	-	-	29,0	21,8	77,5	4,00	17	7	24	950	960

**Legenda: A cor azul representa os tabuleiros com placa refletora, enquanto a cor cinza representa os tabuleiros sem placa refletora**

A flor de sal recolhida era deixada secar até ao dia seguinte para ser pesada, como se pode observar na Figura 24.



**Figura 24: Amostras de flor de sal recolhidas dos tabuleiros de plástico**

Com o mesmo objetivo de observar o efeito das placas refletoras foi também montado um protótipo em madeira para simular um cristalizador real com a aplicação das placas refletoras, como se pode observar na fotografia da Figura 25.



**Figura 25: Fotografia da montagem experimental do Protótipo de madeira com a placa refletora**

Na parte interior do protótipo colocou-se figadal (tipo de lama de que são feitas as marinhas de sal) a cobrir o fundo e os lados, de forma a representar o melhor possível um cristalizador real. Na Tabela 4 estão indicadas as medidas de comprimento e largura do protótipo.

**Tabela 4: Medidas de comprimento e largura do protótipo de madeira**

Medidas do Protótipo		
	Exterior	Interior
Largura (cm)	25,5	20,8
Comprimento (cm)	92,0	87,5

O estudo efetuado, também durante 7 dias, consistiu na medição manual da temperatura da salmoura ao longo do dia, da variação da altura da água e da quantidade de flor de sal formada, podendo observar-se na Tabela 5 um exemplo da folha de registo utilizada para o registo dos dados recolhidos no protótipo. Tal como nos casos anteriores a hora assinalada representa a hora em que se observou o início da formação da flor de sal.

**Tabela 5: Exemplo da folha de registo utilizada durante a recolha de dados no protótipo**

Dia	Hora	T. água (°C)	h água (cm)	T. ar (°C)	%RH	v <sub>máx.</sub> vento (m.s <sup>-1</sup> )	Massa de FS recolhida (g)
01/09/15	9:00	23	-	22,1	77,5	0,47	23
	10:00	24	2,5	22,0	78,5	1,75	
	11:00	27	-	22,7	77,5	2,39	
	12:00	32	-	24,8	70,5	3,65	
	13:00	37	-	24,8	71,5	3,47	
	14:00	35	-	24,2	71,5	3,39	
	15:00	39	2,4	23,5	71,0	4,95	
	16:00	37	2,3	22,7	73,5	5,13	

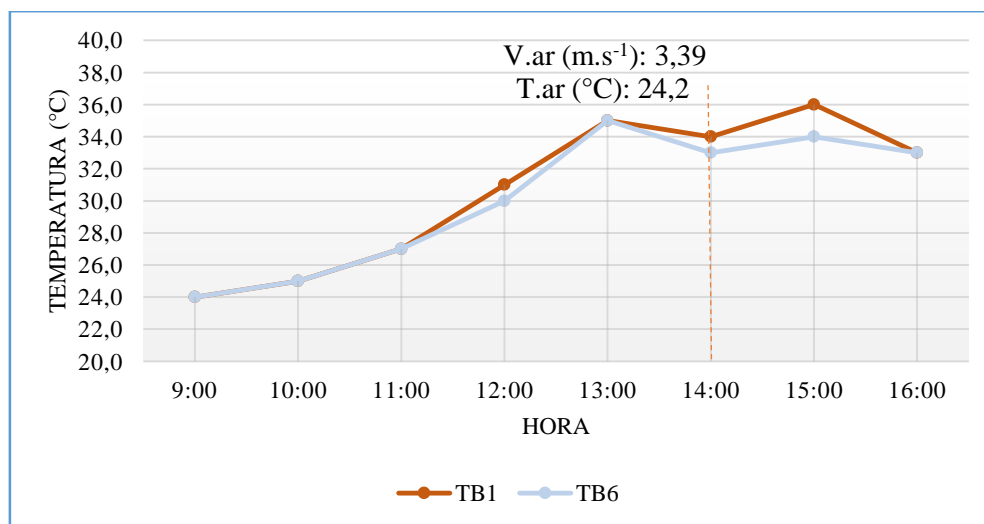
Inicialmente pretendia-se a construção de dois modelos do protótipo, um com aplicação das placas refletoras e outro sem essa aplicação, pois seria interessante comparar os resultados. No entanto esta abordagem não foi possível por não haver material suficiente para a construção de dois protótipos.

## **4. Discussão de Resultados**

#### 4.1 – Análise dos resultados obtidos nos tabuleiros plásticos

Iniciou-se o estudo pela análise dos resultados obtidos na experiência efetuada nos tabuleiros de plásticos, por estes resultados terem sido obtidos em condições mais controladas de volume de salmoura existente nos mesmos, das horas de exposição às condições meteorológicas e da quantidade de flor de sal obtida.

A primeira análise consistiu em verificar a variação da temperatura da salmoura ao longo do dia, comparando os resultados obtidos nos tabuleiros que tinham a placa refletora e os resultados dos tabuleiros sem placa. Com este objetivo efetuaram-se os gráficos apresentados de seguida nas figuras 26 a 32, que representam os sete dias em que se efetuou a experiência, e onde TB1 representa o tabuleiro que tinha a placa refletora e TB6 representa o tabuleiro sem placa refletora. Foram escolhidos apenas estes tabuleiros (TB1 e TB6) para a realização dos gráficos uma vez que estes eram os que ficavam todo o dia na marinha (das 9h às 16h, uma vez que como explicado anteriormente os outros tabuleiros eram retirados às 12h e às 14h). A linha a tracejado indica a hora em que se observou o início da cristalização nos tabuleiros, estando também indicadas a temperatura e a velocidade do ar nesse momento.



**Figura 26: Variação da temperatura da salmoura ao longo do dia 01/09/2015**

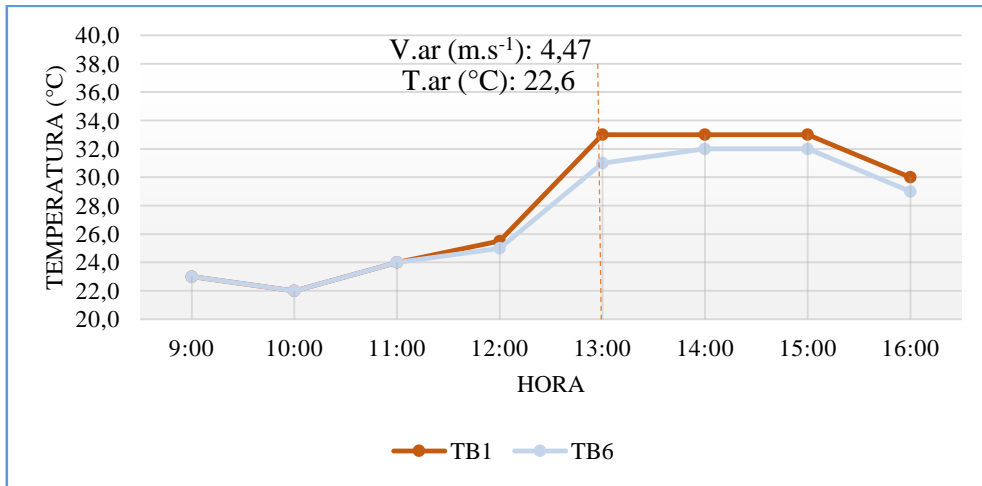


Figura 27: Variação da temperatura da salmoura ao longo do dia 02/09/2015

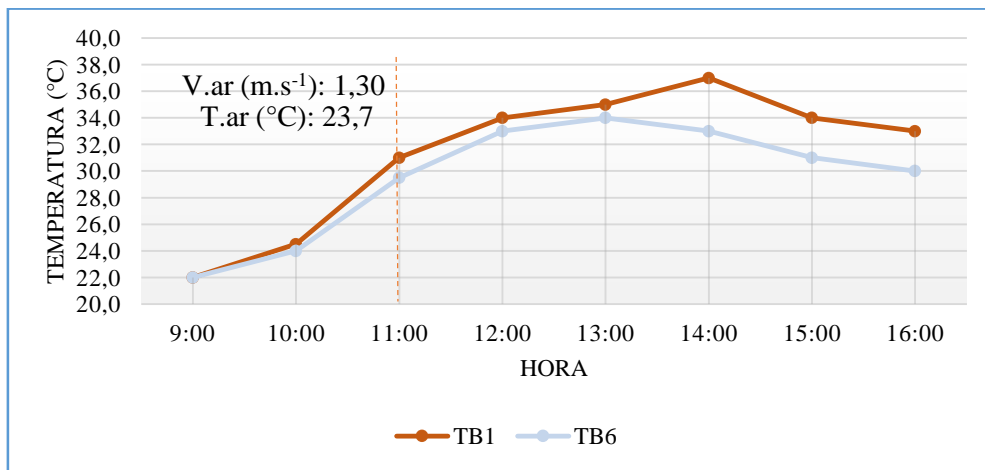


Figura 28: Variação da temperatura da salmoura ao longo do dia 03/09/2015

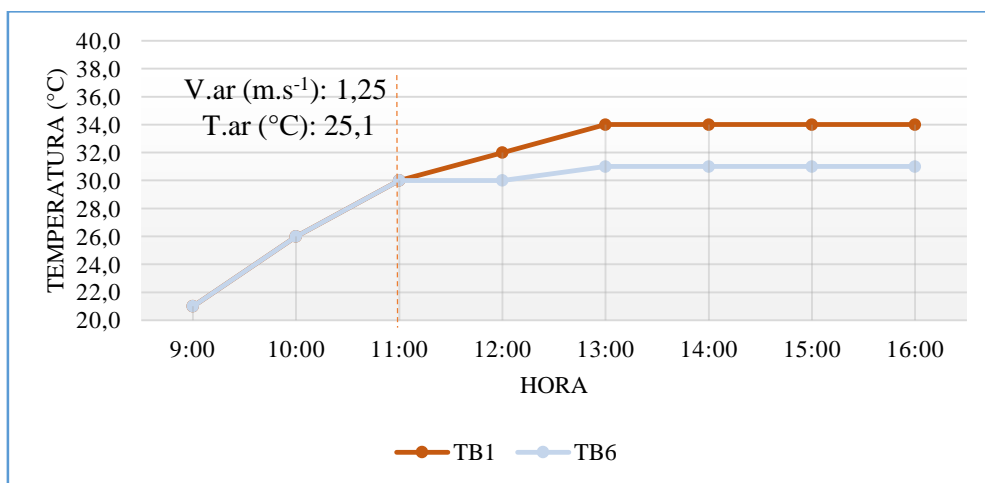
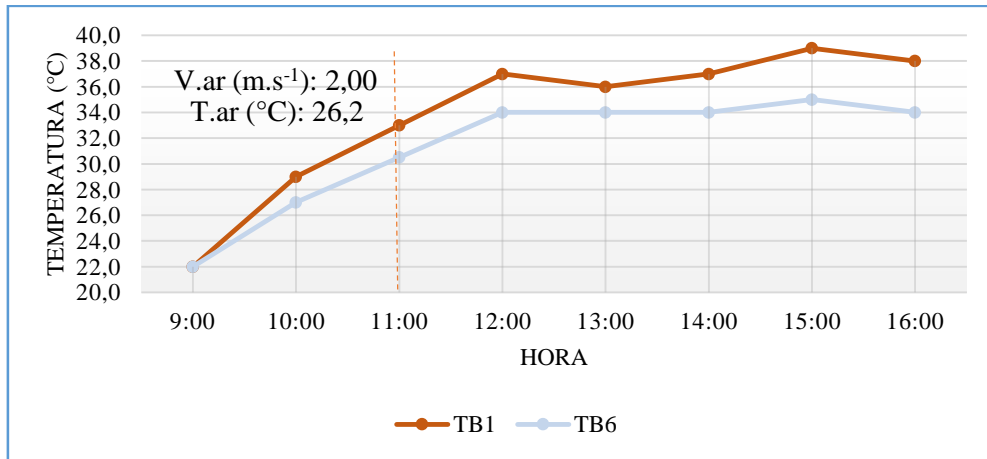
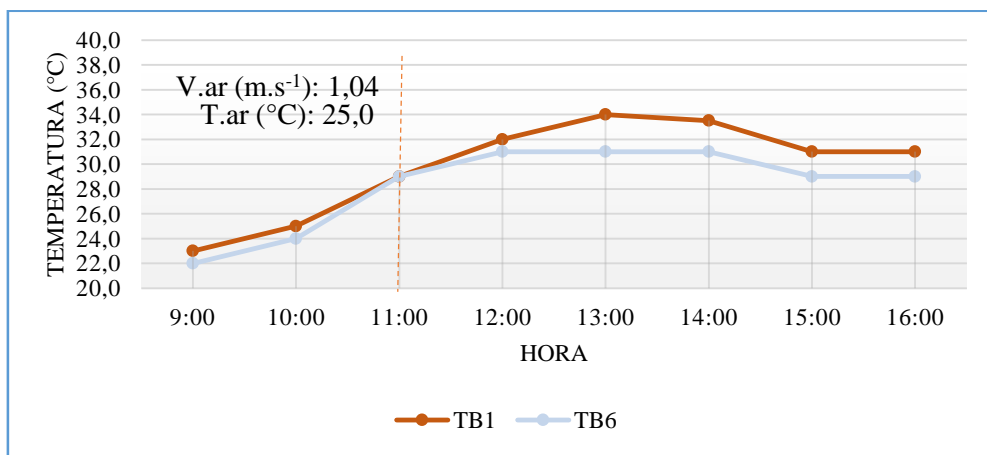


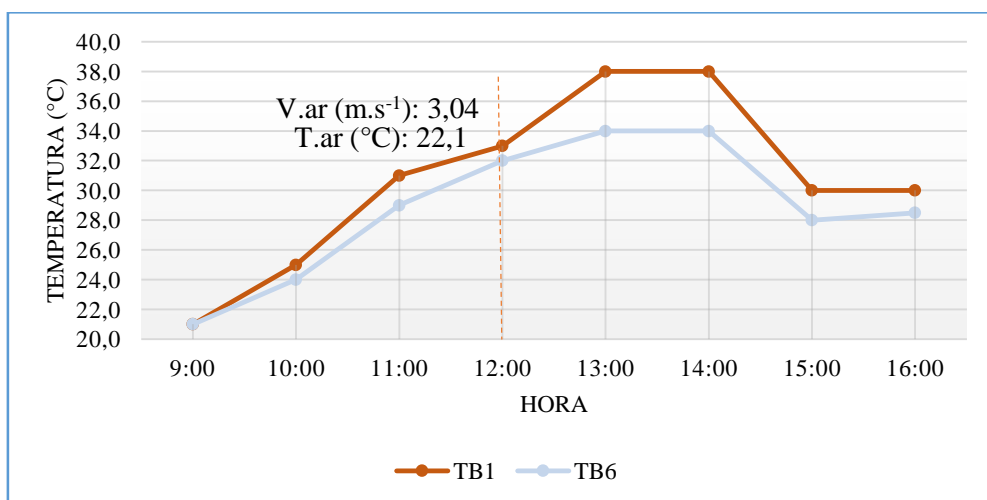
Figura 29: Variação da temperatura da salmoura ao longo do dia 04/09/2015



**Figura 30: Variação da temperatura da salmoura ao longo do dia 07/09/2015**



**Figura 31: Variação da temperatura da salmoura ao longo do dia 08/09/2015**



**Figura 32: Variação da temperatura da salmoura ao longo do dia 11/09/2015**

Observando os gráficos é possível verificar que a temperatura da salmoura ao longo do dia é superior no tabuleiro que tinha a placa refletora do que no tabuleiro que não tinha. Este resultado é muito importante pois permite concluir que a utilização deste tipo de placa permite de facto aumentar a temperatura da salmoura através da reflexão da radiação solar para os tabuleiros. A diferença máxima da temperatura de salmoura, entre o tabuleiro com placa e o tabuleiro sem placa, foi observada no dia 07/09/2015 às 15h e às 16h, tendo-se registado uma diferença de 4°C.

Na Tabela 6 encontra-se um resumo da temperatura média diária da salmoura e do cálculo da diferença de temperatura da salmoura nos tabuleiros com e sem placa, representado com  $\Delta T$ .

**Tabela 6: Temperatura média diária da salmoura e cálculo da diferença de temperatura da salmoura nos tabuleiros com e sem placa refletora**

Temperatura média da salmoura (°C)			
Dia	Com Placa	Sem Placa	$\Delta T$
01/09/2015	30,6	30,1	0,6
02/09/2015	27,9	27,3	0,7
03/09/2015	31,3	29,8	1,5
04/09/2015	30,8	29,2	1,6
07/09/2015	33,9	31,4	2,4
08/09/2015	29,8	28,4	1,4
11/09/2015	30,7	29,0	1,7
Média			1,4

Analisando a Tabela 6 observa-se que, em média, a utilização da placa refletora permite aumentar a temperatura da salmoura em cerca de 1,4 °C.

Os gráficos permitem ainda concluir que para que a flor de sal se comece a formar a temperatura da salmoura tem de ser igual ou superior a 29°C. Abaixo desta temperatura não se observa formação de flor de sal. Por este motivo percebe-se que quanto mais cedo se conseguir atingir esta temperatura da salmoura, mais cedo se poderá iniciar a formação. Os casos em que não se observou a formação de flor de sal após de atingirem os 29°C foi em dias em que a humidade relativa estava elevada, acima dos 70%, facto que será discutido seguidamente.

O próximo passo consistiu em analisar se esta diferença de temperatura da salmoura contribuía ou não para um aumento da quantidade de flor de sal produzida nos



tabuleiros. Na Tabela 7 encontram-se os dados da massa de flor de sal recolhida nos diferentes dias nos tabuleiros com placa e sem placa refletora.

**Tabela 7: Massa de Flor de Sal recolhida dos tabuleiros com e sem placa em cada dia**

Massa de Flor de Sal recolhida (g)			
Dia	Com Placa	Sem Placa	<sup>1</sup> Razão
01/09/2015	7	5	1,4
02/09/2015	20	8	2,5
03/09/2015	42	21	2,0
04/09/2015	36	28	1,3
07/09/2015	32	19	1,7
08/09/2015	21	12	1,8
11/09/2015	27	13	2,1
Média			1,8

Analisando a Tabela 7 é possível concluir que existiu um aumento de produção de flor de sal nos tabuleiros que tinham a placa refletora, uma vez que a razão das massas é superior a 1. Dado que a única diferença nos tabuleiros era a existência ou não da placa refletora, resultando numa diferença da temperatura da salmoura, pode-se também concluir que um aumento da temperatura da salmoura leva a um aumento da produção de flor de sal. Em média, verifica-se ainda que a produção aumentou para cerca do dobro, sendo este um resultado muito importante e interessante. É de salientar que um aparentemente pequeno aumento da temperatura da salmoura (em média 1,4°C) leva a um grande aumento da formação de flor de sal.

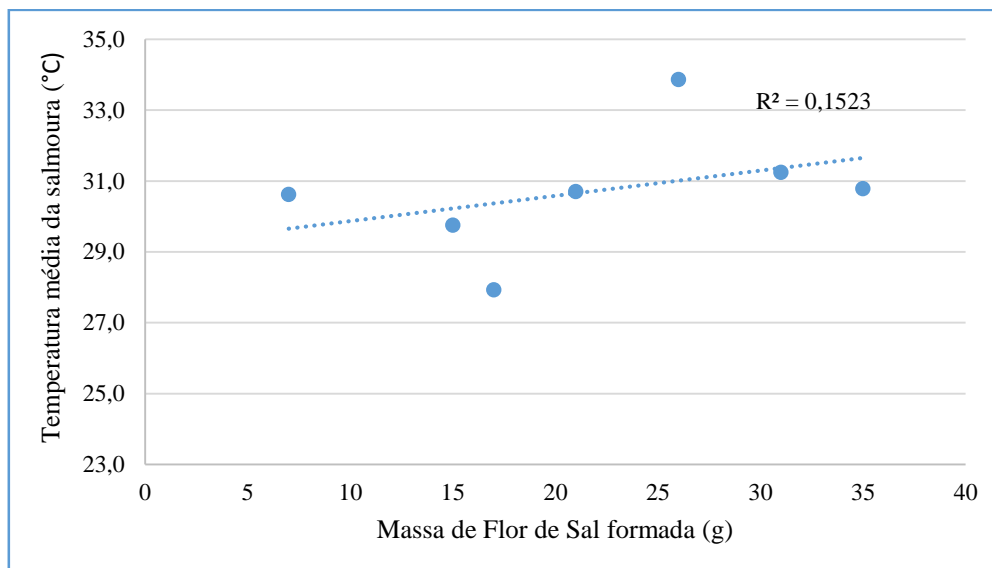
Perante estes resultados seria de esperar que existisse uma relação de proporcionalidade entre a temperatura da salmoura e a quantidade de flor de sal formada. Com o objetivo de verificar essa relação contruíram-se vários gráficos da quantidade de flor de sal formada em função da:

- média diária da temperatura da salmoura;
- média diária da temperatura da salmoura depois das 12h;

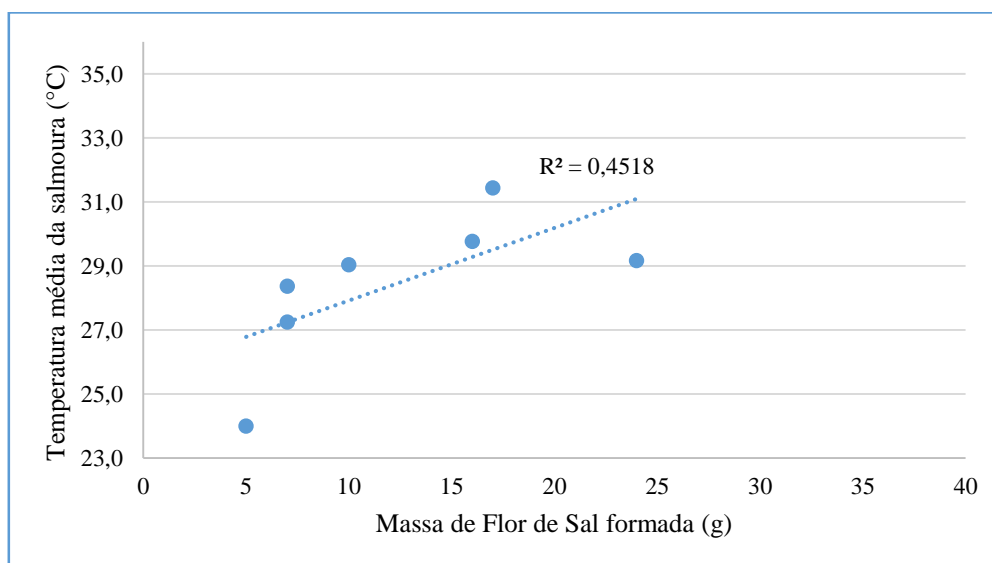
Os gráficos representados nas figuras 33 e 34 são um exemplo do estudo efetuado, estando os restantes no anexo A.

---

<sup>1</sup> A razão foi calculado pelo quociente entre a massa de flor de sal obtida nos tabuleiros com placa e a massa de flor de sal obtida nos tabuleiros sem placa.



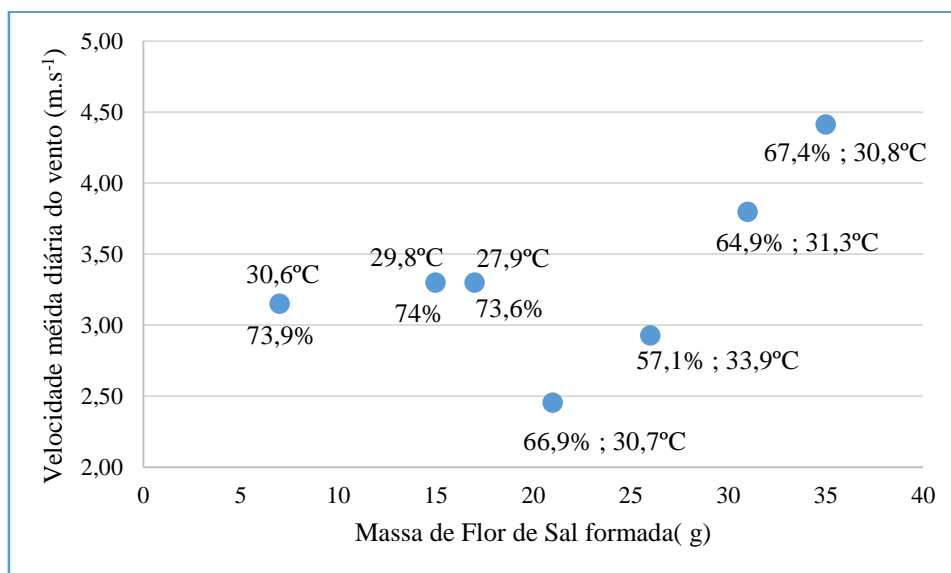
**Figura 33: Temperatura média da salmoura em cada dia em função da massa de Flor de Sal formada nos tabuleiros com placa refletora**



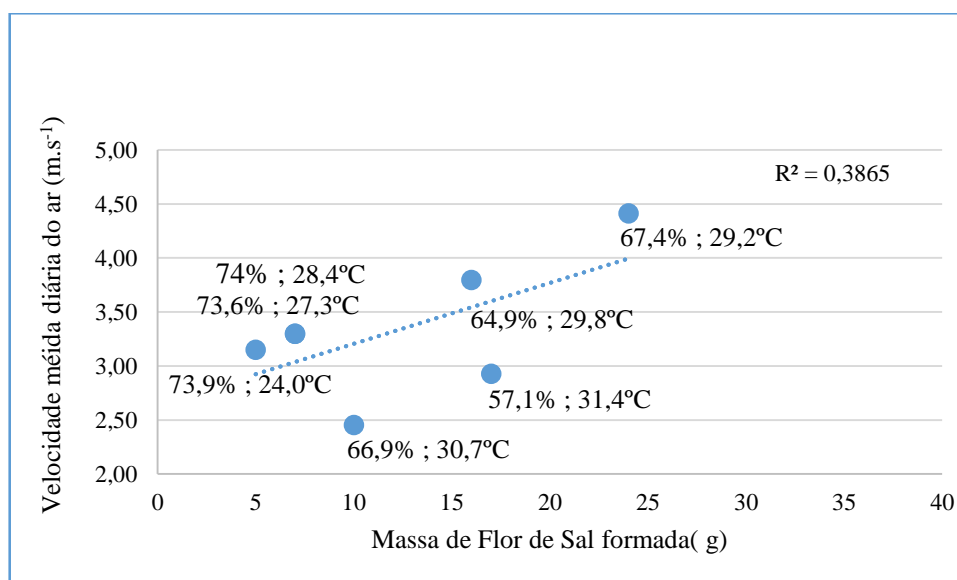
**Figura 34: Temperatura média da salmoura em cada dia em função da massa de Flor de Sal formada nos tabuleiros sem placa refletora**

Analisando os gráficos observa-se que existe uma ligeira tendência para o aumento da formação de flor de sal com o aumento da temperatura da salmoura, verificando-se uma maior evidência no caso dos tabuleiros sem a placa refletora, uma vez que nestes o intervalo de temperatura é também superior. Nos restantes gráficos efetuados não se verificou qualquer relação entre a quantidade de flor de sal formada e a média da temperatura da salmoura após as 12h.

De seguida deu-se início ao estudo da influência dos restantes parâmetros ambientais, como a humidade relativa e a temperatura e velocidade do vento, na formação da flor de sal. Nas figuras 35 e 36 estão representados os gráficos da massa de flor de sal obtida em função da velocidade média diária do vento, com representação das médias diárias da humidade relativa e da temperatura da salmoura.



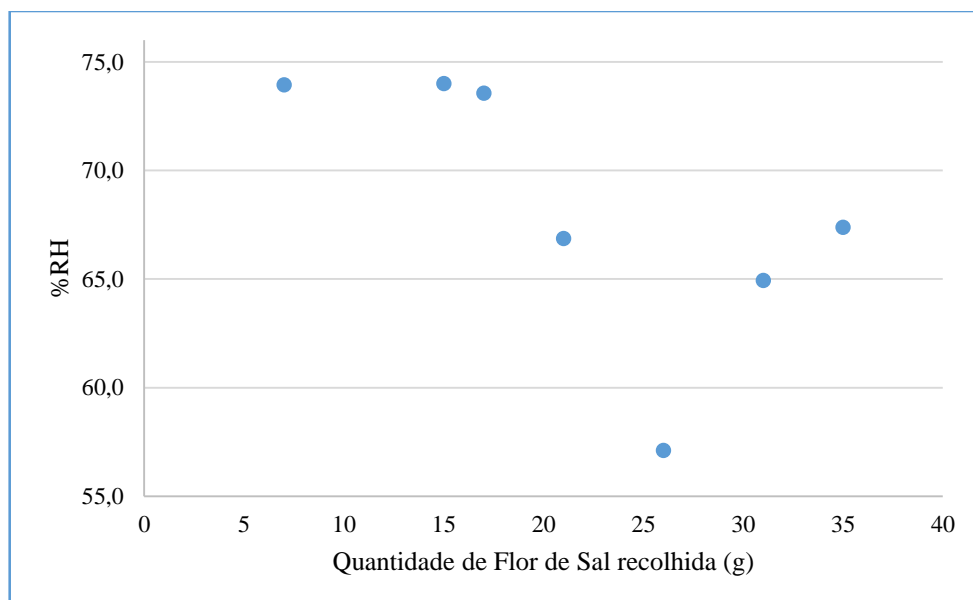
**Figura 35: Velocidade média diária do vento em função da massa de Flor de Sal formada nos tabuleiros com placa refletora, com representação da percentagem de humidade relativa média de cada dia**



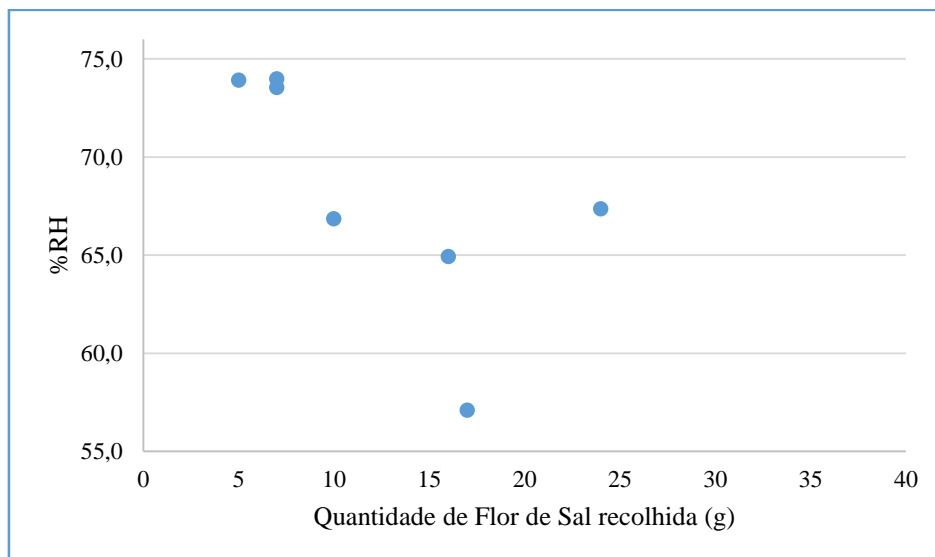
**Figura 36: Velocidade média diária do vento em função da massa de Flor de Sal formada nos tabuleiros sem placa refletora, com representação da percentagem de humidade relativa média de cada dia**

Seria de esperar que com o aumento da velocidade do vento se observasse um aumento da quantidade de flor de sal produzida. De acordo com Kannan e Rao, à medida que a velocidade do vento aumenta, a resistência do filme entre as fases líquida e gasosa diminui, o que resultaria num coeficiente de transferência de massa maior. Logo, devido a este aumento do coeficiente de transferência de massa, existe um aumento da taxa de evaporação da salmoura, que por sua vez leva a um aumento da cristalização [24]. Na Figura 35 é possível observar uma tendência linear de aumento da quantidade de flor de sal produzida com o aumento da velocidade do vento, exceto nos três primeiros pontos. Estes pontos que se desviam correspondem aos dias em que a humidade relativa estava mais elevada, ultrapassando os 70%. Nestes dias o céu esteve maioritariamente nublado e a temperatura média da salmoura foi também inferior do que nos restantes dias. Perante estes resultados pode-se concluir que um aumento da velocidade do vento tem uma influência positiva na formação da flor de sal, mas apenas quando estão reunidas condições favoráveis para a sua formação, isto é, quando a humidade relativa é inferior a 70%, e quando a temperatura média da salmoura é igual ou superior a 30,7°C.

Analisou-se de seguida a influência da humidade relativa do ar na formação da flor de sal, como se pode observar nas figuras 37 e 38.



**Figura 37: Humidade relativa média diária em função da massa de Flor de Sal formada nos tabuleiros com placa refletora**



**Figura 38: Umidade relativa média diária em função da massa de Flor de Sal formada nos tabuleiros sem placa refletora**

Os gráficos permitem observar uma tendência para o aumento da quantidade de flor de sal produzida com a diminuição da umidade relativa, com a exceção de alguns pontos. Isto pode estar relacionado com o facto de que à medida que a umidade relativa aumenta, a força motriz resultante a partir da superfície da salmoura diminui, o que resulta numa diminuição da taxa de evaporação [24], logo uma diminuição da cristalização. Quanto aos pontos que se afastam da tendência verificou-se que estes correspondem aos dias em que a velocidade do vento foi superior, que por ter uma influência positiva na formação da flor de sal pode ter compensado a influência negativa da umidade relativa desviando assim os pontos.

Torna-se assim perceptível que a formação de flor de sal não depende de cada um dos parâmetros individualmente mas sim de todos os parâmetros ambientais em simultâneo e tornando-se assim difícil analisar a influência de cada parâmetro na formação de flor de sal. Para isso seria necessário variar apenas um parâmetro de cada vez, mantendo os restantes constantes.

De seguida estudou-se a influência dos vários parâmetros no início da formação da flor de sal. Para isso calcularam-se as médias dos vários parâmetros até ao momento em que se observou o início da formação da flor de sal, estando os resultados na tabela 5.

**Tabela 8: Médias dos parâmetros ambientais até ao momento em que se observou o início da formação de flor de sal**

Médias dos parâmetros ambientais até ao início da cristalização						
Dia	T. salmoura (°C) Com placa	T. salmoura (°C) Sem placa	T. ar (°C)	%RH	V. vento (m.s <sup>-1</sup> )	Hora de início da cristalização
01/09/2015	29,3	28,9	23,4	74,5	2,52	14
02/09/2015	25,5	25,0	20,9	74,6	3,06	13
03/09/2015	25,9	25,3	22,0	66,8	1,67	11
04/09/2015	26,3	25,7	21,8	67,3	1,69	11
07/09/2015	28,1	26,4	23,6	59,3	1,73	11
08/09/2015	25,9	24,0	21,6	73,2	1,82	11
11/09/2015	27,7	26,7	20,7	68,7	1,61	12

Analisando a Tabela 8 observa-se que os dias em que a formação da flor de sal começou mais tarde foram os dias em que, até ao momento do início da formação da flor de sal, a humidade relativa do ar esteve mais elevada, assim como a velocidade do vento. No entanto existe um dia em que a humidade relativa do ar esteve igualmente elevada mas não afetou a hora de início de formação, e observa-se que nesse dia a velocidade do vento estava semelhante à dos restantes dias, em que a flor se começou a formar mais cedo. De facto, é esperado que a humidade relativa elevada atrase ou impeça a formação da flor de sal, sendo mesmo referido na literatura que no caso de água saturada com cloreto de sódio, que é o caso da salmoura, deixa de ocorrer evaporação quando se atinge uma humidade relativa do ar acima do 70% [25]. No caso da velocidade do vento mais uma vez se verifica que uma velocidade mais elevada numa situação em que também a humidade relativa está elevada tem um efeito contrário ao normal, tendo uma influência negativa na formação da flor de sal.

Perante estes resultados pode-se concluir que na presença de humidade relativa elevada (acima dos 70%) conjuntamente com uma velocidade do vento também relativamente elevada (acima dos 2 m.s<sup>-1</sup>) a flor de sal começa a formar-se mais tarde do que o habitual. No caso de apenas a humidade relativa estar elevada, estando a velocidade do vento abaixo dos 2 m.s<sup>-1</sup>, parece não haver influência na hora de início da formação da flor de sal. Em relação à velocidade do vento conclui-se que esta tem uma influência positiva na formação da flor de sal apenas em dias cuja humidade relativa seja inferior a 70%. No entanto, a velocidade do vento não deve ultrapassar os 6 m.s<sup>-1</sup> uma vez que acima deste valor observou-se que a flor de sal quebra e afunda, não podendo por isso ser recolhida.

Por último realizou-se uma tabela com as medições efetuadas, de hora em hora, da humidade relativa e com a quantidade de flor de sal formada em cada dia, Tabela 9, com o intuito de verificar se acima dos 70% de humidade relativa se forma ou não flor de sal em quantidades significativas.

**Tabela 9: Valores da humidade relativa do ar medida de hora a hora e quantidade de flor de sal formada em cada dia**

Hora	Dia	%RH	Dia	%RH	Dia	%RH	Dia	%RH	Dia	%RH	Dia	%RH	Dia	%RH
9:00	01/09/15	77,5	02/09/15	79,0	03/09/15	77,5	04/09/15	79,5	07/09/15	67,5	08/09/15	76,5	11/09/15	76,0
10:00		78,5		77,0		64,0		68,0		58,5		80,0		71,0
11:00		77,5		73,0		59,0		54,5		52,0		63,0		63,7
12:00		70,5		72,5		56,0		67,0		58,5		73,0		64,0
13:00		71,5		71,5		61,0		67,5		54,5		68,0		60,2
14:00		71,5		67,5		67,5		65,5		52,5		74,5		59,5
15:00		71,0		70,5		65,5		68,0		57,7		79,0		69,5
16:00		73,5		77,5		69,0		69,0		55,7		78,0		71,0
Massa de Flor de Sal formada		12g		24g		47g		59g		43g		22g		32g

Da Tabela 9 verifica-se que de facto os dias em que a humidade relativa é superior, dias 01/09, 02/09 e 08/09, a quantidade de flor de sal foi menor, mas mesmo assim ainda houve formação, o que não vai de encontro com a informação encontrada na literatura.

#### 4.2 - Análise dos resultados obtidos no protótipo de madeira com placa refletora

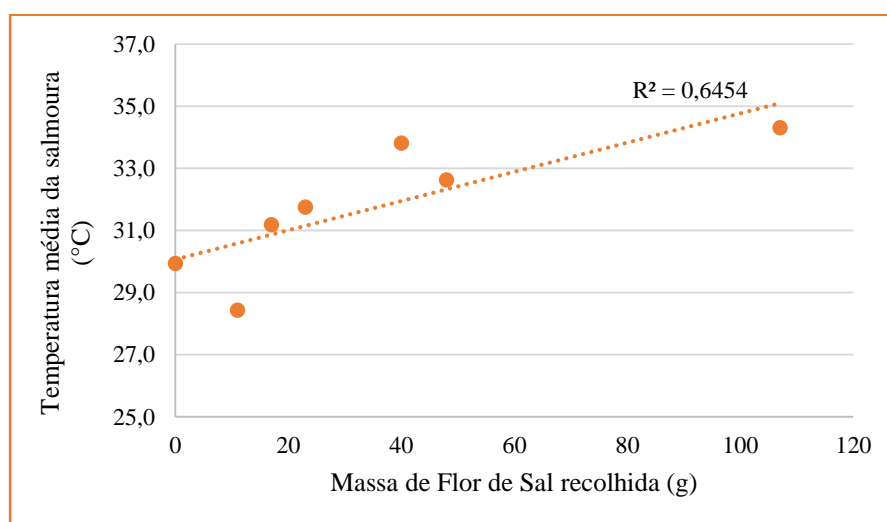
Nos gráficos efetuados com os dados do protótipo as relações parecem um pouco mais evidentes do que nos gráficos apresentados anteriormente. Na Tabela 10 encontra-se um resumo das médias diárias dos vários parâmetros ambientais assim como da temperatura da salmoura e da massa de flor de sal recolhida do protótipo.

**Tabela 10: Médias diárias dos vários parâmetros ambientais, da temperatura da salmoura e massa de Flor de Sal recolhida do protótipo**

Dia	Massa de Flor de Sal recolhida (g)	Médias diárias			
		T. salmoura Média (°C)	T. ar Média (°C)	%RH Média	V <sub>máx.</sub> vento Média (m.s <sup>-1</sup> )
1/09/2015	23	31,8	23,4	73,9	3,15
2/09/2015	11	28,4	21,6	73,6	3,30
3/09/2015	48	32,6	23,1	64,9	3,80
4/09/2015	40	33,8	21,8	67,4	6,98
7/09/2015	107	34,3	24,8	57,1	2,93
8/09/2015	0	29,9	22,0	74,0	3,30
11/09/2015	17	31,2	21,5	66,9	2,45

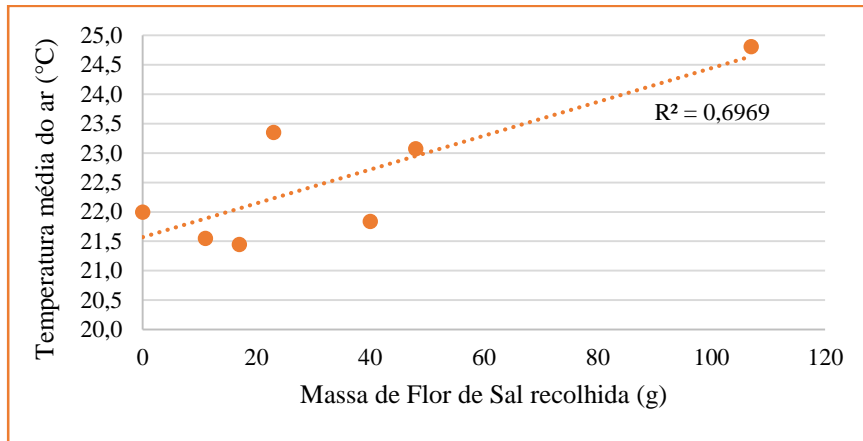
Na Tabela 10 observa-se que o dia em que a produção de flor de sal foi maior, assinalado com a cor verde, foi o dia em que se registaram as temperaturas da salmoura e do ar mais elevadas, e a menor percentagem de humidade relativa. Assim sendo, estes resultados estão de acordo com o esperado segundo os conhecimentos empíricos dos marnotos. Observa-se ainda que o único dia em que não se formou flor de sal foi o dia em que a humidade relativa estava mais elevada e a temperatura média da salmoura estava abaixo dos 30°C.

Nas figuras 39 a 42 encontram-se representados os gráficos da massa de flor de sal recolhida do protótipo em função dos diferentes parâmetros.

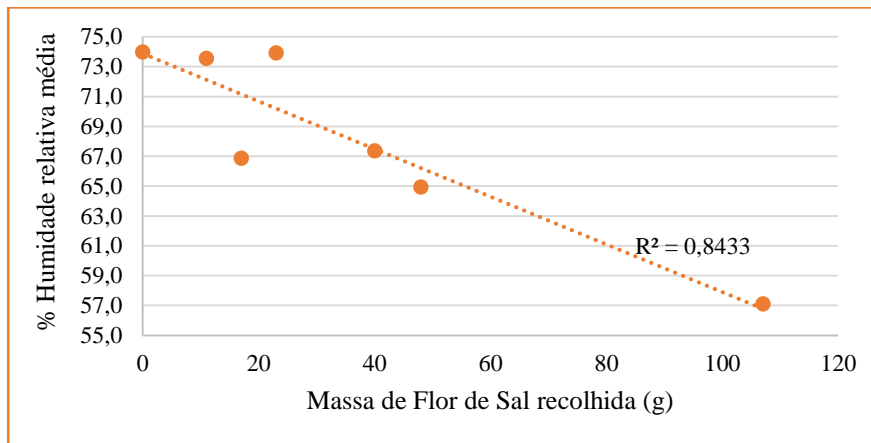


**Figura 39: Temperatura média diária da salmoura em função da massa de Flor de Sal recolhida do protótipo**

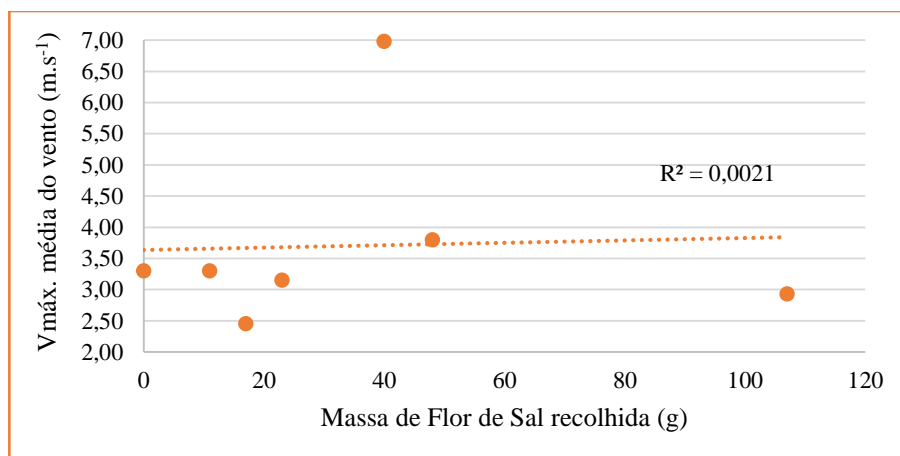




**Figura 40: Temperatura média diária do ar em função da massa de Flor de Sal recolhida do protótipo**



**Figura 41: Humidade relativa média diária em função da massa de Flor de Sal recolhida do protótipo**



**Figura 42: Velocidade média diária do vento em função da massa de Flor de Sal recolhida do protótipo**

Analisando os gráficos observa-se a existência de uma tendência para o aumento da formação de flor de sal com o aumento da temperatura da salmoura, assim como com o aumento da temperatura do ar e também com a diminuição da humidade relativa do ar. No caso da velocidade do vento não se observa qualquer tendência.

Perante os resultados obtidos no protótipo pode-se concluir que as condições mais favoráveis para a formação de flor de sal são temperatura de salmoura e do ar elevadas, acima dos 34°C e 24°C respetivamente, juntamente com humidade relativa baixa, inferior a 60%. Nestas condições obteve-se uma quantidade de flor de sal bastante significativa, de cerca de o dobro da quantidade obtida nos restantes dias.

## 4.2 - Análise dos resultados obtidos nos cristalizadores da marinha

Por último analisaram-se os resultados obtidos nos cristalizadores reais da marinha. Na Tabela 11 encontram-se as médias diárias dos vários parâmetros ambientais assim como a quantidade de flor de sal recolhida em cada dia, sendo que apenas a partir do dia 1/09 se conseguiu quantificar realmente a quantidade de flor de sal recolhida. Nos restantes dias foram atribuídas quantidades conforme as observações qualitativas registadas nesses mesmos dias. Cada dia era qualificado como ótimo, muito bom, médio, mau e muito mau, conforme a quantidade de flor de sal formada que se observava na marinha, tendo-se definido uma escala de 1 a 5, em que 1 seria um dia muito mau de formação de flor de sal e 5 seria um dia ótimo de formação de flor de sal.

**Tabela 11: Médias diárias dos parâmetros ambientais e quantidade de flor de sal formada em cada dia**

Dia	Médias diárias				Quantidade de FS	
	T. salmoura (°C)	T. ar (°C)	%RH	V <sub>máx.</sub> vento (m.s <sup>-1</sup> )	Escala Qualitativa	Nº de caixas recolhidas
4/8/15	33,5	23,3	70,3	4,73	4	7
5/8/15	34,2	23,7	60,7	3,01	5	10
6/8/15	35,6	23,3	72,3	4,17	4	7
7/8/15	30,6	21,1	67,8	9,21	1	0
10/8/15	36,3	22,9	69,5	3,72	3	5
11/8/15	27,9	21,1	78,4	3,06	1	0
18/8/15	32,9	22,9	69,8	4,78	2	2
19/8/15	34,3	24,4	63,7	3,19	4	7
20/8/15	35,2	24,5	65,3	2,88	4	7
21/8/15	32,1	21,4	76,2	3,88	2	2
25/8/15	33,4	23,9	55,5	2,72	4	7
26/8/15	30,9	23,4	71,3	3,79	1	0
1/9/15	32,2	23,4	73,9	3,15	3	5
2/9/15	29,8	21,6	73,6	3,30	1	0
3/9/15	33,5	23,1	64,9	3,80	4	7
4/9/15	32,9	21,8	67,4	4,41	3	5
7/9/15	33,6	24,8	57,1	2,93	4	7
8/9/15	30,7	22,0	74,0	3,30	1	0
11/9/15	30,6	21,5	66,9	2,45	1	0

Neste caso observa-se que o parâmetro que aparenta ter mais influência na formação da flor de sal é a temperatura da salmoura, sendo que quando se atingiram temperaturas acima dos 33°C formou-se bastante flor de sal, enquanto que em dias em que a temperatura da salmoura não ultrapassa os 30°C não se formou flor de sal. Os restantes parâmetros variam bastante nos dias considerados bons e maus e por isso não se conseguem tirar conclusões com esta análise.

À semelhança do estudo efetuado anteriormente, foram elaborados gráficos da quantidade de flor de sal formada em função das médias diárias de cada parâmetro, tendo sido realizados gráficos com os valores de todos os dias e também gráficos apenas com os valores dos dias em que a quantidade de flor de sal foi realmente quantificada. Os gráficos encontram-se no anexo C. Pela análise dos mesmos concluiu-se que o único parâmetro que revela ter uma influência relativamente evidente é a temperatura da salmoura, observando-se que com o seu aumento existe um aumento da quantidade de flor de sal formada, tal como já se tinha observado nos estudos anteriores. Nos gráficos dos restantes parâmetros não se observaram tendências significativas.

## **5. Conclusões**

Este trabalho consistiu no estudo da formação da flor de sal, analisando a influência dos vários parâmetros meteorológicos na sua formação, com o objetivo de se encontrar uma forma de aumentar a produção da mesma. A proposta apresentada baseia-se na aplicação de placas refletoras de radiação solar na marinha, direcionadas para os cristalizadores, com o objetivo de aumentar a temperatura da salmoura nos mesmos, conseguindo-se assim um aumento de formação de flor de sal.

Primeiro, foram medidos os vários parâmetros meteorológicos: temperatura e humidade relativa do ar e velocidade do vento, com a utilização de um anemómetro, e também a temperatura da salmoura, usando um termómetro de mercúrio. As medições foram efetuadas manualmente, de hora em hora, durante 19 dias, tendo-se iniciado o registo no dia 4 de Agosto e terminado no dia 11 de Setembro.

Além disso, realizaram-se duas experiências para testar se a utilização de placas refletoras de radiação solar permitiria o aumento da temperatura da salmoura e consequente aumento da formação de flor de sal. A primeira experiência consistiu na comparação da temperatura da salmoura e da quantidade de flor de sal formada em três tabuleiros plásticos com aplicação de placas refletoras, com os resultados obtidos em outros três tabuleiros plásticos sem placas. Em todos eles efetuou-se a medição da temperatura da salmoura, de hora em hora, e registou-se a quantidade de flor de sal formada até às 12h, às 14h e às 16h, sendo esta recolhida de um tabuleiro às diferentes horas de estudo. A segunda experiência foi semelhante mas neste caso a placa refletora foi aplicada num protótipo de madeira, forrado com figadal, de forma a simular um cristizador real. Neste, a flor de sal era recolhida apenas ao fim do dia para ser quantificada.

A análise da influência de cada parâmetro na formação de flor de sal permitiu concluir que esta não depende de forma evidente de nenhum dos parâmetros individualmente, mas sim de um conjunto de condições meteorológicas que reunidas a favorecem. Os gráficos realizados da variação da salmoura ao longo das horas nos vários dias permitiram concluir que para que a flor de sal se comece a formar a temperatura da salmoura tem de ser igual ou superior a 29°C. Foi também possível confirmar os conhecimentos empíricos dos marnotos de que as condições mais favoráveis para a formação de flor de sal são temperaturas da salmoura e do ar elevadas, acima dos 34°C e dos 24°C respetivamente, velocidades do vento moderadas, inferiores a 6 m.s<sup>-1</sup>, e

humidade relativa baixa, inferior a 70%. Concluiu-se ainda que um aumento da velocidade do vento tem uma influência positiva na formação da flor de sal, mas apenas quando estão reunidas condições favoráveis para a sua formação, isto é, quando a humidade relativa é inferior a 70%, e quando a temperatura média da salmoura é igual ou superior a 30,7°C. Foi também possível verificar que quando a velocidade do vento ultrapassa os 6 m.s<sup>-1</sup> a flor de sal formada quebra-se e afunda-se, não podendo ser recolhida, e por isso seria vantajoso proteger a marinha para que se consiga um controlo do fluxo nos dias em que a velocidade esteja superior a 6 m.s<sup>-1</sup>, de modo a não prejudicar a formação da flor de sal.

Quanto ao estudo efetuado em relação ao momento de início da formação da flor de sal foi possível concluir que na presença de humidade relativa elevada (acima dos 70%), conjuntamente com uma velocidade do vento também relativamente elevada (acima dos 2 m.s<sup>-1</sup>), a flor de sal começa a formar-se mais tarde do que o habitual. No caso de apenas a humidade relativa estar elevada, estando a velocidade do vento abaixo dos 2 m.s<sup>-1</sup>, parece não haver influência na hora de início da formação.

É importante referir que as conclusões se referem apenas à formação de flor de sal, não sendo necessariamente iguais para o caso da formação do sal marinho tradicional, uma vez que no caso da flor de sal analisa-se a cristalização à superfície e não a cristalização por evaporação exaustiva da água da salmoura.

A principal conclusão deste trabalho foi que a utilização de placas refletoras da radiação solar permitem aumentar a temperatura da salmoura, o que se traduz num aumento da produção de flor de sal para cerca do dobro, sendo este resultado de uma elevada importância para os produtores de flor de sal, uma vez que este método não implica pôr em contacto com a salmoura qualquer tipo de material que contrarie os regulamentos impostos por lei, nem o aspeto artesanal da produção.

# Referências

- [1] “Castro Marim - Uma terra com história,” 07 11 2007. [Online]. Available: <http://www.cm-castromarim.pt/site/index.php?module=ContentExpress&func=display&ceid=101>. [Acedido em 23 03 2015].
- [2] H. Santos, “Flôr de sal, um tesouro das salinas,” 2013. [Online]. Available: <http://www.esmeraldazul.com/pt/blog/flor-de-sal-um-tesouro-das-salinas/>. [Acedido em 23 07 2015].
- [3] Necton, “Flor de Sal,” [Online]. Available: <http://www.necton.pt/flor-de-sal>. [Acedido em 2015].
- [4] T. Boski, “Sal,” 2009. [Online]. Available: <http://c-ao-cubo.blogspot.pt/> ; <http://c-ao-cubo.blogspot.pt/2009/05/relato-do-4-seminario-sal.html>.
- [5] R. D. M. Rocha, D. F. Costa, M. A. Lucena-Filho, R. M. Bezerra, D. H. Medeiros, A. M. Azevedo-Silva, C. N. Araújo e L. Xavier-Filho, “Brazilian solar saltworks - ancient uses and future possibilities,” *Aquaric Biosystems*, 2012.
- [6] “a sociedade canal do peixe,” [Online]. Available: <http://www.ilhadospuxadoiros.pt>. [Acedido em 2015 Outubro 19].
- [7] Google, “Google Maps,” [Online]. Available: <https://www.google.pt/maps/@40.6556884,-8.6726177,795m/data=!3m1!1e3?hl=pt-PT>. [Acedido em 09 11 2015].
- [8] Google, “Google Maps,” [Online]. Available: <https://www.google.pt/maps/@40.6556884,-8.6726177,13.55z?hl=pt-PT>. [Acedido em 09 11 2015].
- [9] A. Mendes, A. I. Duarte, A. R. Ambrósio, J. D. Santos, M. S. Macedo, P. Torres, S. Almeida e S. Lopes, “Produção de Sal,” 2012.
- [10] C. Donadio, A. Bialecki, A. Valla e L. Dufossé, “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*, vol. 24, pp. 801-810, 2011.
- [11] C. M. Rodrigues, A. Bio, F. Amat e N. Vieira, “Artisanal salt production in Aveiro/Portugal - an ecofriendly process,” *SALINE SYSTEMS*, 2011.
- [12] J. D. Seader, E. J. Henley e D. K. Roper, “Crystallization, Desublimation, and Evaporation,” em *SEPARATION PROCESS PRINCIPLES - Chemical and Biochemical Operations*, Third ed., John Wiley & Sons, Inc, pp. 670-711.
- [13] J. W. Mullin, *Crystallization*, Fourth ed., Butterworth Heinemann, 2001.

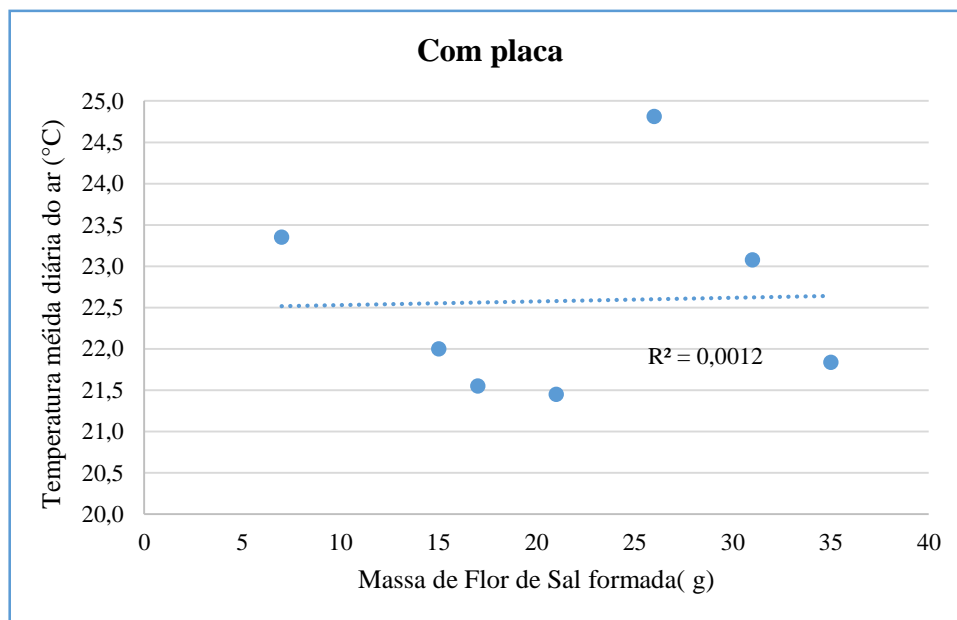
- [14] W. L. McCabe, J. C. Smith e P. Harriott, *Unit Operations of Chemical Engineering*, Fifth ed., McGraw-Hill, 1993.
- [15] R. B. F. Díaz, S. W. Stewart e J. R. S. Brownson, “Use of Concentrated Solar Thermal Energy,” 2012.
- [16] J. L. Manganaro e J. C. Schwartz, “Simulation of an Evaporative Solar Salt Pond,” *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, vol. 24, p. 1245–1251, 1985.
- [17] M. Collares-Pereira, J. F. Mendes e P. Horta, “ADVANCED SOLAR DRYER FOR SALT RECOVERY FROM,” em *ISES Solar World Congress 2003, Solar Energy for a Sustainable Future*, Göteborg, Sweden, 2003.
- [18] B. Javor, “Industrial microbiology of solar salt production,” *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, vol. 28, p. 42–47, 2002.
- [19] N. Vieira e A. Bio, “Spatial and temporal variability of water quality and zooplankton in an,” *Journal of Sea Research*, vol. 65, p. 293–303, 2011.
- [20] Galvis-Sánchez, A. Catalina, J. A. Lopes, I. Delgadillo e A. O. Rangel, “Sea Salt,” em *Comprehensive Analytical Chemistry*, Elsevier B.V., 2013, pp. 719-740.
- [21] D. Dias, “Diamantino Dias - Glossário. Designações relacionadas com as Marinhas de Sal da Ria de Aveiro,” 1996. [Online]. Available: <http://www.prof2000.pt/users/avcultur/diamdias/GlosMari60.htm>. [Acedido em 2015].
- [22] Taviusa, “Taviusa - Produtos de Sal Tradicional,” [Online]. Available: <http://taviusa.com/pt/step1.html>. [Acedido em 23 03 2015].
- [23] Jaime de Jesus Lopes Silva (Ministro da Agricultura, do Desenvolvimento Rural e das Pescas), *Decreto-Lei n.º 350/2007*, Diário da República, 2008.
- [24] C. S. Kannan e P. G. Rao, “A study of the design of solar evaporation pans,” *Indian Journal of Chemical Technology*, vol. 7, pp. 326-331, 2000.
- [25] F. L. a. E. Christen, “On-Farm and community-scale salt disposal basins on the riveine plain: Evaluating the leakage rate, disposal capacity and plume development,” CRC for catchment hydrology, 2000.



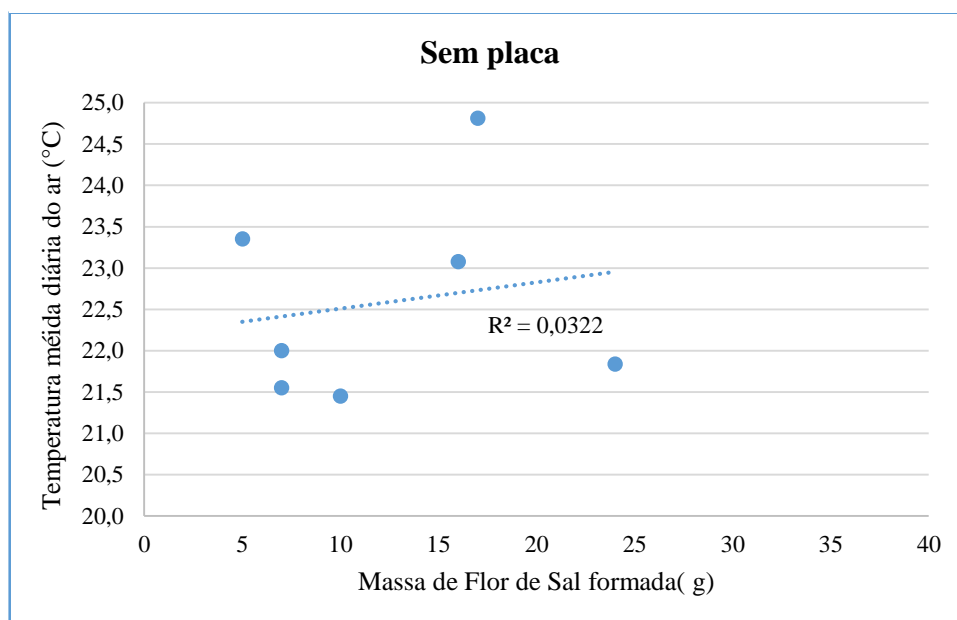
# **Anexos**

## A – Gráficos realizados para o estudo dos resultados obtidos nos tabuleiros plásticos

### 1. Médias diárias

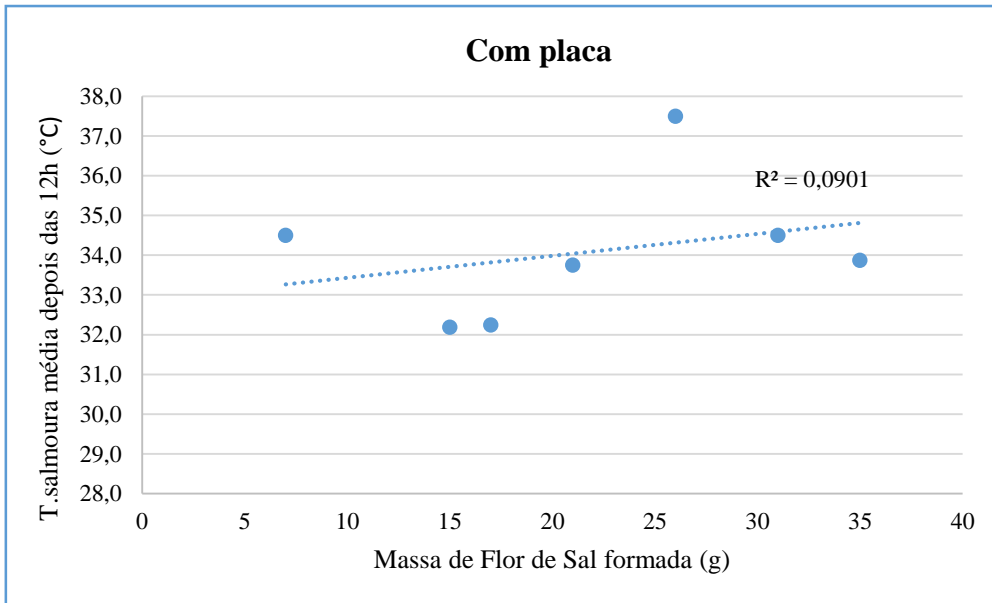


**Figura A. 1:** Temperatura média diária do ar, nos tabuleiros com placa, em função da massa de Flor de Sal formada

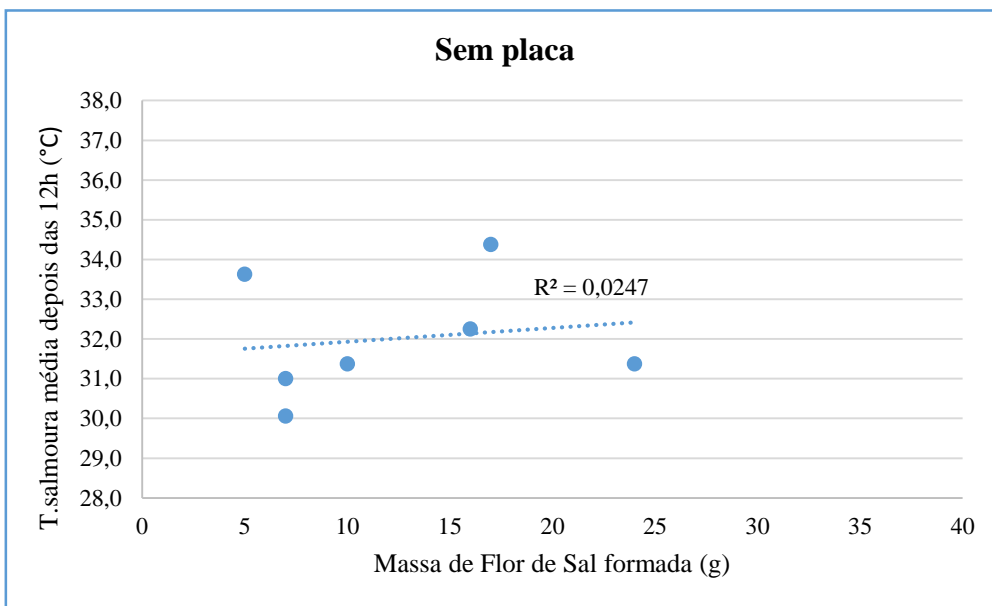


**Figura A. 2:** Temperatura média diária do ar, nos tabuleiros sem placa, em função da massa de Flor de Sal formada

Médias depois das 12h

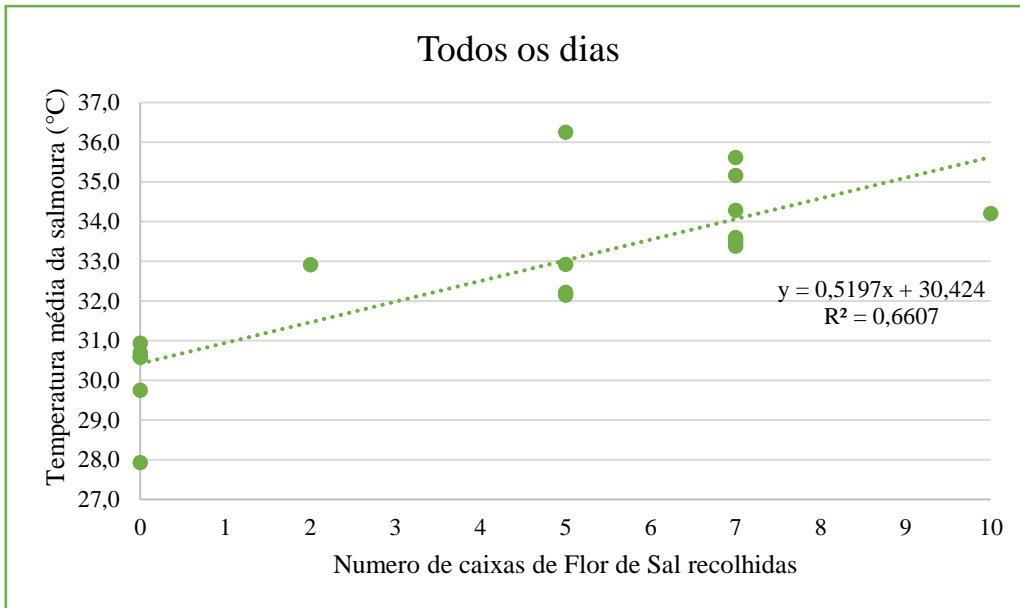


**Figura A. 3: Temperatura da salmoura média depois das 12h, nos tabuleiros com placa refletora, em função da massa de Flor de Sal formada**

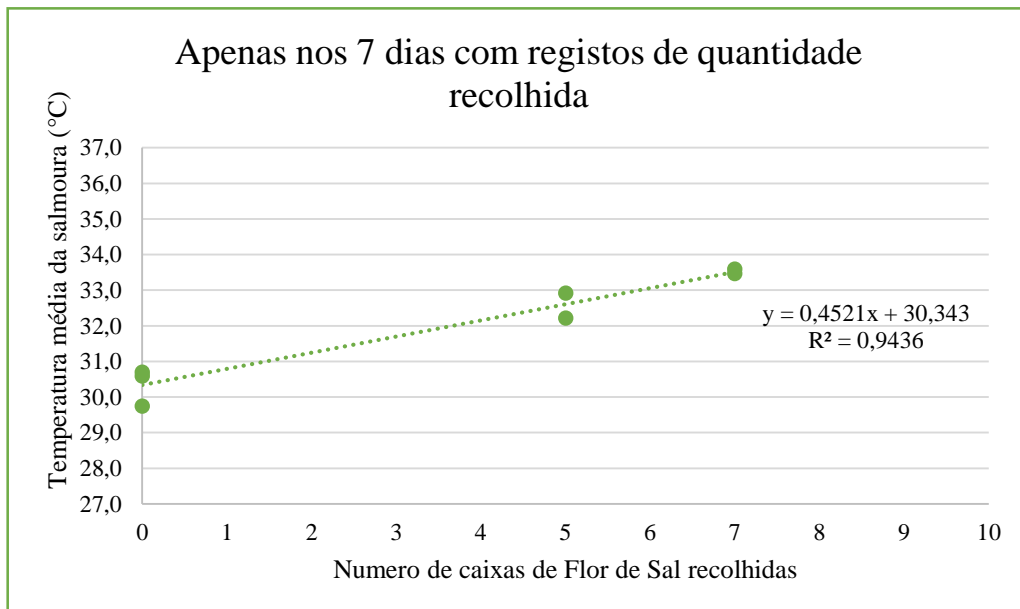


**Figura A. 4: Temperatura da salmoura média depois das 12h, nos tabuleiros sem placa refletora, em função da massa de Flor de Sal formada**

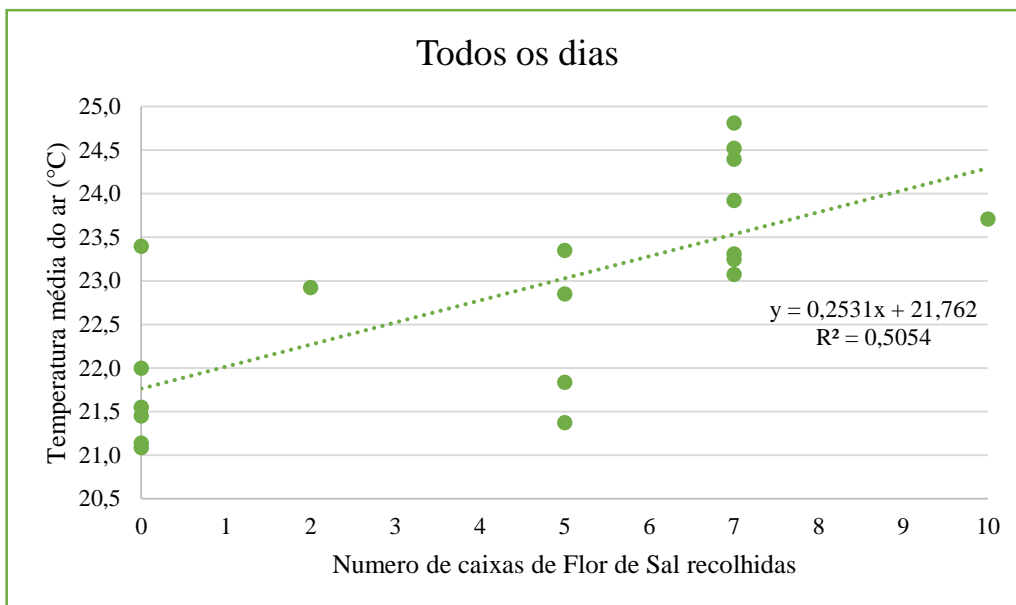
**B – Gráficos realizados para o estudo dos resultados obtidos nos cristalizadores reais da marinha Puxadoiros**



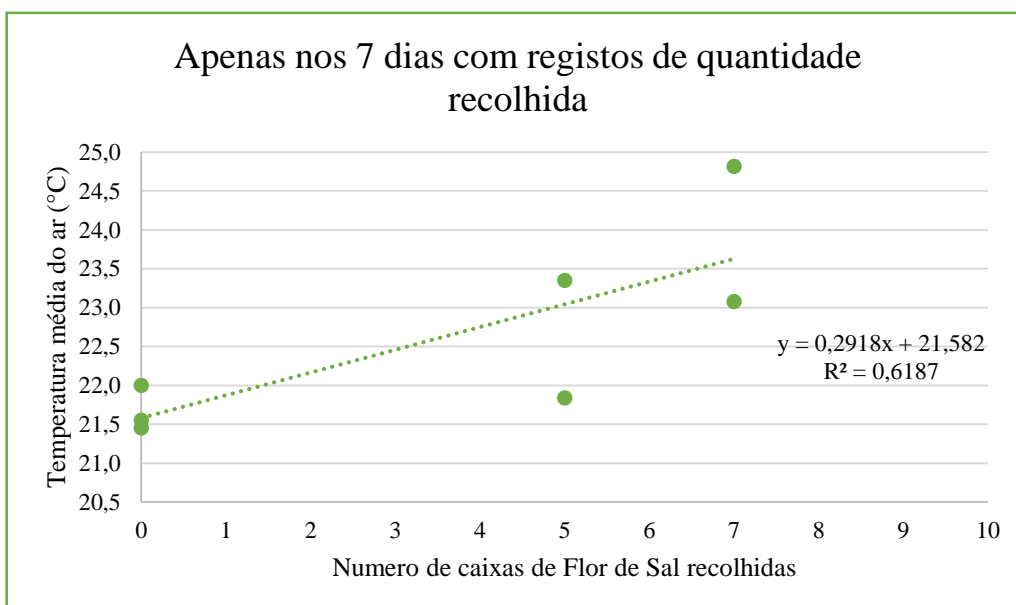
**Figura B. 1: Temperatura média diária da salmoura em função do número de caixas de flor de sal recolhidas, usando os valores atribuídos a todos os dias.**



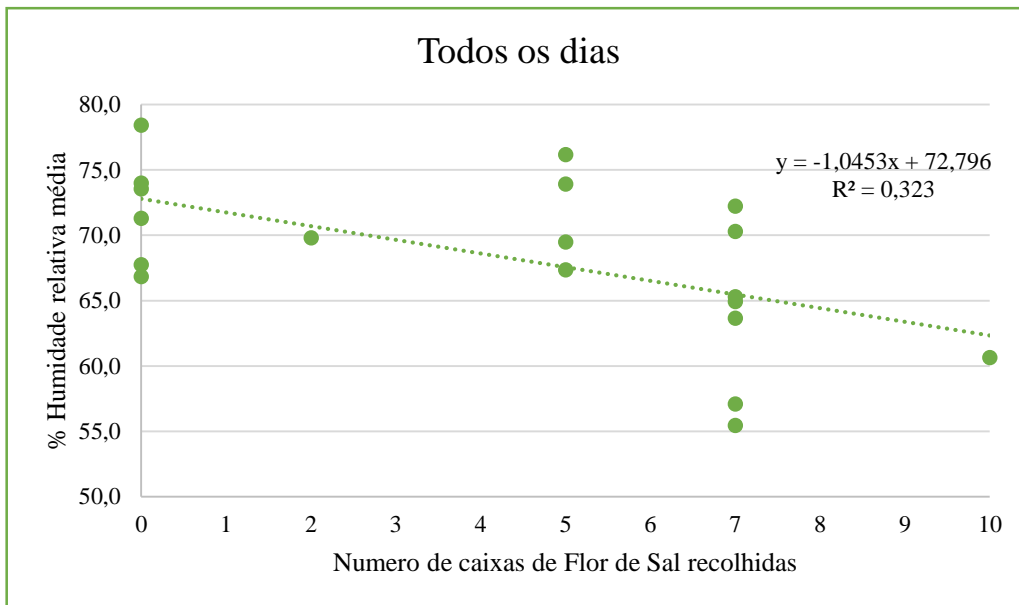
**Figura B. 2: Temperatura média diária da salmoura em função do número de caixas de flor de sal recolhidas, usando os valores dos 7 dias com quantificações reais**



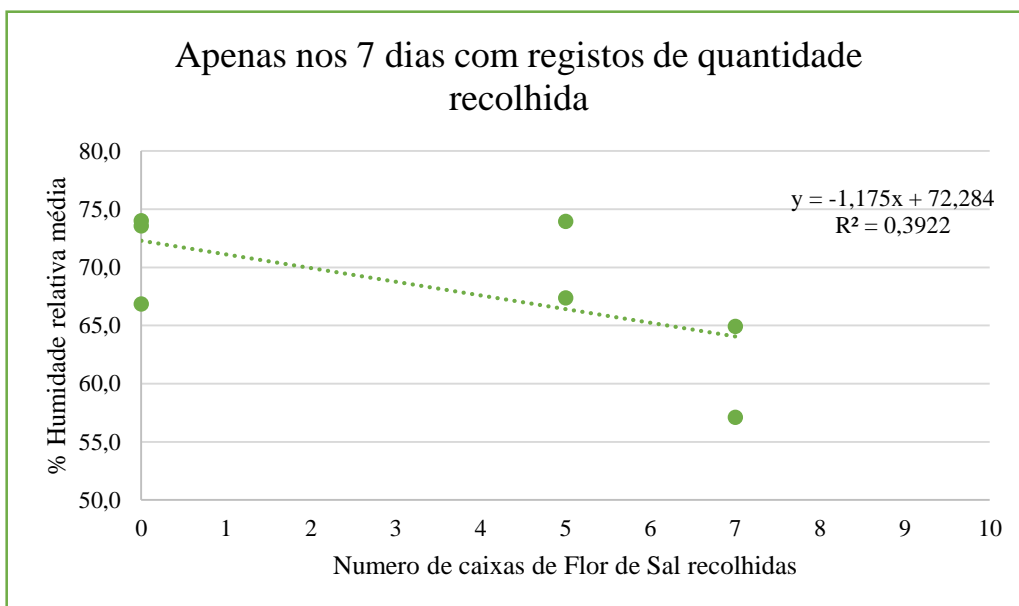
**Figura B. 3: Temperatura média diária do ar em função do número de caixas de flor de sal recolhidas, usando os valores atribuídos a todos os dias**



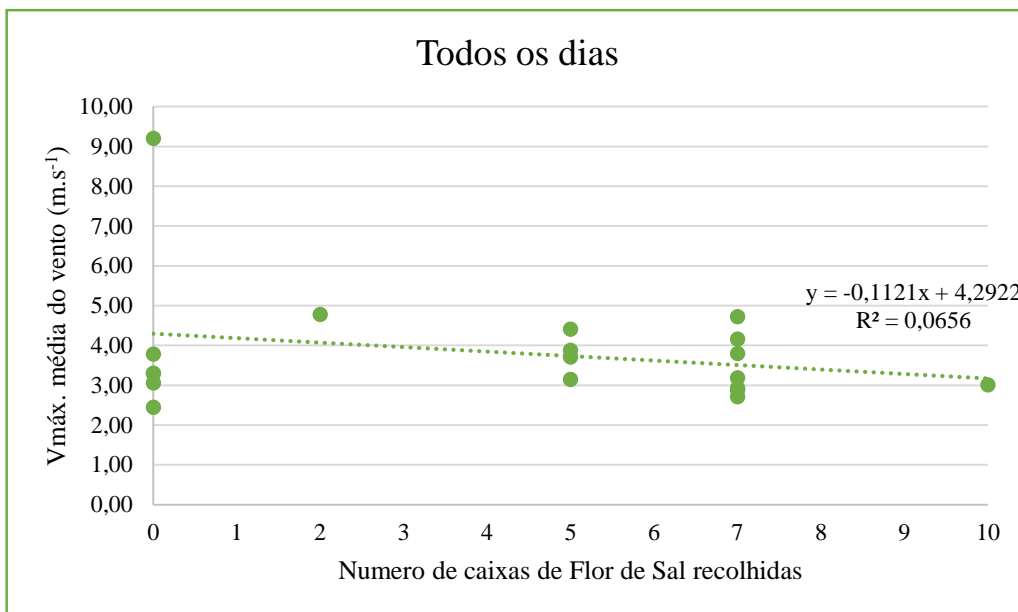
**Figura B. 4: Temperatura média diária do ar em função do número de caixas de flor de sal recolhidas, usando os valores dos 7 dias com quantificações reais**



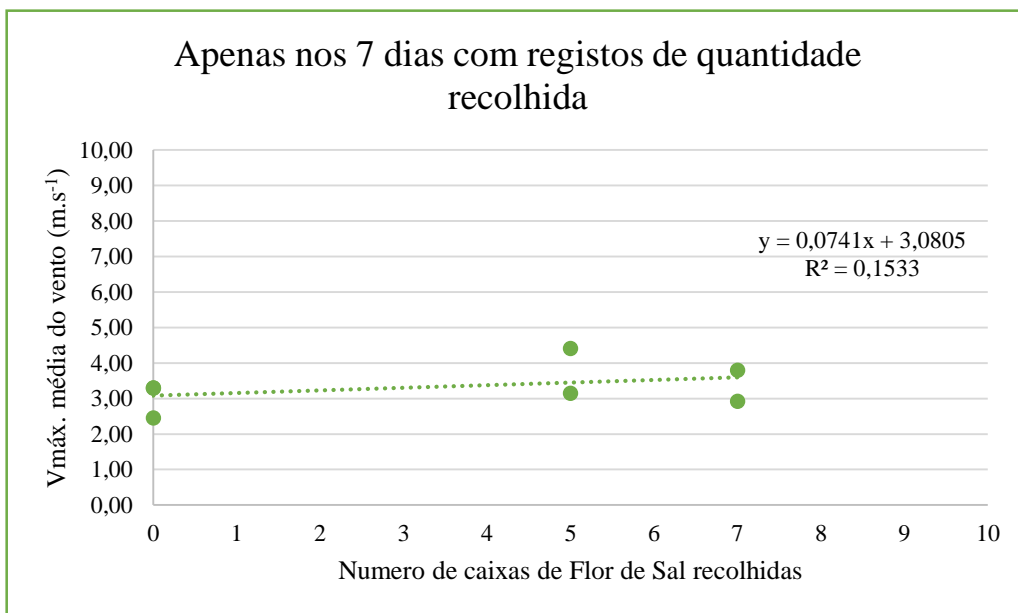
**Figura B. 5: Humidade relativa média diária do ar em função do número de caixas de flor de sal recolhidas, usando os valores atribuídos a todos os dias**



**Figura B. 6: Humidade relativa média diária do ar em função do número de caixas de flor de sal recolhidas, usando os valores dos 7 dias com quantificações reais**



**Figura B. 7:** Velocidade média diária do vento em função do número de caixas de flor de sal recolhidas, usando os valores atribuídos a todos os dias



**Figura B. 8:** Velocidade média diária do vento em função do número de caixas de flor de sal recolhidas, usando os valores dos 7 dias com quantificações reais