



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
FACULDADE DE GEOLOGIA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**ASPECTOS MINERALÓGICOS E DE PRODUÇÃO DE
HALITA DA REGIÃO DE MACAU, RIO GRANDE DO NORTE**

Trabalho de conclusão de curso apresentado por:

CARLOS OTÁVIO FERREIRA PUTY NETO

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Rosemery da Silva Nascimento

**BELÉM - PARÁ
2021**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
FACULDADE DE GEOLOGIA**

**ASPECTOS MINERALÓGICOS E DE PRODUÇÃO DE
HALITA DA REGIÃO DE MACAU, RIO GRANDE DO NORTE**

Trabalho de conclusão de curso apresentado por:

CARLOS OTÁVIO FERREIRA PUTY NETO

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Rosemery da Silva Nascimento

**BELÉM - PARÁ
2021**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

P988a Puty Neto, Carlos Otávio Ferreira.
Aspectos mineralógicos e de produção de halita da região de
Macau, Rio Grande do Norte / Carlos Otávio Ferreira Puty Neto.
2021.
x, 27 f. : il. color.

Orientador(a): Prof^a. Dra. Rosemery da Silva Nascimento
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade
Federal do Pará, Instituto de Geociências, Faculdade de Geologia,
Belém, 2021.

1. Halita sintética. 2. Cromatografia iônica. 3. Salinas. I.
Título.

CDD 558.132



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
FACULDADE DE GEOLOGIA**

**ASPECTOS MINERALÓGICOS E DE PRODUÇÃO DE
HALITA DA REGIÃO DE MACAU, RIO GRANDE DO NORTE**

Trabalho de conclusão de curso apresentado por:

CARLOS OTÁVIO FERREIRA PUTY NETO

**Como requisito para à obtenção do Grau de Bacharel em Geologia, área de
concentração em Mineralogia e Linha de pesquisa em Mineralogia aplicada**

Data da Aprovação: 09/03/2021

Banca Examinadora:

**Prof^a. Rosemery da Silva Nascimento - Orientadora
(Dr^a em Geociências – UFPA)**

**Prof. Evaldo Raimundo Pinto Da Silva - Relator
(Dr. em Geologia Econômica - UFPA)**

**Sr^a. Darilena Monteiro Porfírio – Membro Convidado
(Dr^a em Geologia e Geoquímica - UFPA)**

AGRADECIMENTOS

Agradeço inicialmente aos meus pais, Claudio e Alessandra, que me criaram, amaram e educaram durante 24 anos de vida. Agradeço as minhas irmãs Taynah e Thamyres que me apoiam independente das minhas escolhas. Agradeço aos meus Pets Puck e Simba que me dão conforto e força nos momentos que eu mais preciso, e agradeço a minha falecida gata Nala, que durante seus poucos quatro meses de vida me entregou um amor que nunca mais poderei retribuir. Agradeço a Casa de Artes Tiago de Pinho e a Companhia Mirai de Dança, que disponibilizavam seus espaços para desenvolver atividades artísticas e assim permitindo o meu desenvolvimento pessoal. E agradeço a meus melhores amigos André, Bel, Bernardo, Breno, Danilo, Luize, Manuela, Victória e Yasmin, que sempre me ensinam e influenciam a ser uma pessoa melhor.

Agradeço a meus colegas de turma Eliziane e Leonardo pelo apoio e amizade ao longo do curso. Agradeço a Prof^a. Darilena Porfírio que me auxiliou em momentos importantes deste trabalho, assim como o laboratório de cromatografia sob a chefia do Prof. Marcondes. Agradeço ao laboratório de Tecnologia e a estudante Ana Karolina do IFPA por disponibilizar seu espaço e auxiliar a confecção das soluções salinas. Agradeço ao laboratório de microanálise sob a chefia do Prof. Lamarão e da técnica Gisele Tavares pela tentativa analítica no MEV. Agradeço a oficina de laminação sob chefia da Prof^a. Vânia e agradeço a técnica Joelma Lobo, pela confecção da lâminas delgadas. Por fim agradeço ao grupo de pesquisa, ensino e extensão, PET-Geologia, que durante os 4 anos de participação me fez crescer como pessoa e profissional, em especial a professora Dr^a. e Tutora do grupo PET-Geologia, Rosemary da Silva Nascimento que me acolheu como um filho e acreditou nas minhas capacidades como estudante e profissional.

RESUMO

A halita, comumente conhecida como sal de cozinha, é uma das mais antigas substâncias utilizadas para o tratamento e conservação de alimentos, apresentando variações na sua comercialização devido ao processo de produção e características dos grãos. Para melhor entender sua formação, é necessário compreender as etapas de produção das grandes e pequenas empresas salineiras, assim como os métodos usados para a purificação deste produto. Por se tratar de um importante produto de exportação produzido na costa nordestina brasileira, se faz necessário compreender as características mineralógicas e químicas das halitas durante o processo de cristalização em lagos artificiais com análises macroscópicas e microscópicas, além de análises que permitam identificar os principais íons presentes nas suas estruturas cristalinas, no caso, a cromatografia iônica. Segundo o conceito atualizado de mineral, minerais produzidos por influência humana não são considerados naturais, levando a nomenclatura “mineral sintético”. No entanto, as halitas produzidas nos lagos artificiais nordestinos não apresentam influência direta na cristalização, resultando em um conflito entre os conceitos clássicos e modernos dentro do estudo da mineralogia. Assim, este trabalho apresenta levantamentos bibliográficos, descrições macroscópicas e microscópicas, e análises de cromatografia iônica para identificar substâncias químicas presentes nas estruturas de amostras de halita retiradas de cristalizadores da região do Município de Macau-RN, com o objetivo de classificar o tipo de sal, entender as fases do processo de produção e avançar no conhecimento de minerais sintéticos industriais como halita produzida em salinas. A halita coletada na região de Macau – RN é equivalente ao sal marinho comercializado como “flor de sal”. Um sal sem refinamento que é cristalizado em pequenas camadas em lagos artificiais e apresenta principal composição de cloreto de sódio, cloreto de potássio, magnésio, cálcio, ferro e manganês.

Palavras-chave: Halita sintética. Cromatografia iônica. Salinas.

ABSTRACT

Halite, commonly known as table salt, is one of the oldest substances used for the treatment and conservation of food, with variations in its commercialization due to the production process and characteristics of the grains. To better understand their formation, it is necessary to understand the production stages of large and small saline companies, as well as the methods used to purify this product. As it is an important export product produced on the Brazilian northeastern coast, it is necessary to understand the mineralogical and chemical characteristics of halites during the crystallization process in artificial lakes with macroscopic and microscopic analyzes, in addition to analyzes that allow the identification of the main ions present in its crystalline structures, in this case, ion chromatography. According to the updated concept of mineral, minerals produced by human influence are not considered natural, leading to the nomenclature “synthetic mineral”. However, the halites produced in the northeastern artificial lakes have no direct influence on crystallization, resulting in a conflict between classical and modern concepts within the study of mineralogy. Thus, this work presents bibliographic surveys, macroscopic and microscopic descriptions, and ion chromatography analyzes to identify chemical substances present in the structures of halite samples taken from crystallizers in the region of the Municipality of Macau-RN, in order to classify the type of salt, understand the stages of the production process and advance in the knowledge of synthetic industrial minerals such as halite produced in salt pans. The halite collected in the region of Macau - RN is equivalent to sea salt marketed as “salt flower”. An unrefined salt that is crystallized in small layers in artificial lakes and has the main composition of sodium chloride, potassium chloride, magnesium, calcium, iron and manganese.

Keywords: Synthetic halite. Ion chromatography. Saline.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1 - Mapa de localização do Município de Macau do Rio Grande do Norte (RN), com destaque para a produção urbana de sal em lagos artificiais na costa nordestina do Brasil.....4
- Figura 2 - Aspecto geral de duna de sal produzido em salinas da região de Macau-RN.....5
- Figura 3 - Esquema de montagem do cromatógrafo de íons simultâneos ICS-5000 utilizado neste trabalho.....8
- Figura 4 - Vista panorâmica do TERMISA (Terminal Salineiro de Areia Branca-RN) da Empresa Salinor, também conhecido como Porto-Ilha. Importante terminal nacional e de exportação internacional de sal produzido no território nacional.....11
- Figura 5 - Esquema gráfico simplificado das principais etapas de produção de sal marinho em salmouras do RN, mostrando desde da concertação da água marinha em tanques até o beneficiamento e embarque no terminal.....11
- Figura 6 - Detalhe da motoniveladora 670G utilizada na coleta de sal da empresa Salinor – Salinas do Nordeste no Rio Grande do Norte.....12
- Figura 7 - Monitoramento realizado por operários na esteira do sistema de lavagem de sal em salinas de empresa de pequeno porte da Região de Macau – Rio Grande do Norte.....13
- Figura 8 - A) Amostra de halita da Região de Macau-RN destacando as arestas dos cristais bem desenvolvidos e euédricos, B) Amostra halita com grande concentração de cristais anédricos possivelmente as faces cristalinas bem formadas foram deformadas devido a humidade.....13
- Figura 9 - A) Amostra de halita (cor branca) com destaque no contato com sedimentos finos de areia e argila (cor laranja), no centro da amostra há uma variação para o tipo cascalho. B) Amostra de halita com grãos quartzo, argila e fragmentos de rocha mal selecionados variando de areia fina a grossa.....14
- Figura 10 - A) Fotomicrografia da lâmina delgada de halita com destaque nas faces cristalinas do habito cúbico característico do mineral halita (nicóis cruzados). B) Fotomicrografia de lâmina delgada com destaque para as três diferentes direções {001} de clivagem cúbica perfeita de halita (nicóis paralelos).....15

- Figura 11 - Fotomicrografia da lâmina delgada de halita (nicóis cruzados), destacando grãos de que quartzo (Qtz) e minerais opacos (Op) envoltos em uma matriz de microcristais de halita.....16
- Figura 12 - Cromatograma gerado por meio de cromatografia iônica de amostras de halita, nele é possível observar os picos dos cátions sódio e cálcio, e a ausência de pico na faixa do potássio.....17
- Figura 13 - Cromatograma gerado por meio de cromatografia iônica de amostras de halita com picos dos ânions cloreto e sulfato, e a ausência de pico na faixa do fluoreto.....18
- Figura 14 - Gráfico de proporção dos íons Na e Cl nas soluções analisadas por meio da Cromatografia Iônica.....19

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Quadro com o resumo das condições de análise por cromatografia iônica.....	9
Tabela 2 - Massa dos fragmentos de halita utilizados para o preparo das soluções.....	16
Tabela 3 - Picos cromatográficos em amostras de halitas da região de Macau-RN.....	18

SUMARIO

AGRADECIMENTOS	iv
RESUMO	v
ABSTRACT	vi
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	vii
LISTA DE TABELAS	ix
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE TRABALHO.....	3
3 OBJETIVOS.....	6
3.1 OBJETIVO GERAL.....	6
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	6
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	7
4.1 LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO.....	7
4.2 PETROGRAFIA.....	7
4.3 CROMATOGRAFIA IÔNICA (CI).....	7
5 RESULTADOS.....	10
5.1 TIPOS DE SAIS EXPLORADOS NO RIO GRANDE DO NORTE.....	10
5.2 PROCEDIMENTOS DE EXPLORAÇÃO DE SAL.....	11
5.3 PETROGRAFIA DE AMOSTRAS DE SAL DA REGIÃO DE MACAU.....	13
5.4 CROMATOGRAFIA IÔNICA EM AMOSTRAS DE HALITA.....	16
5.5 SAL COMO MINERAL SINTÉTICO.....	20
6 CONCLUSÕES.....	21
REFERÊNCIAS.....	23
APÊNDICE A- Fichas de descrição macroscópicas de amostras de halita da Região de Macau-RN	25

1 INTRODUÇÃO

A halita, comumente conhecida como sal de cozinha, é um mineral de evaporito associado desde o princípio ao desenvolvimento e cultura da humanidade. Inicialmente ela foi associada apenas ao salgamento e conservação de alimentos, e posteriormente passando a ter diversas utilidades em indústrias químicas, têxteis e outros (Mendes *et al.* 2012).

No Brasil, as primeiras salinas descobertas no período colonial localizavam-se onde atualmente se encontra cidade de Recife (PE). No início do século XVII houve uma busca na região nordestina para encontrar possíveis novas reservas, e em 1641 foram descobertos grandes depósitos salinos, dentre eles, as salinas de Macau - Rio Grande do Norte (Costa *et al.* 2013).

No entanto, durante várias décadas halitas foram extraídas somente de reservas naturais. Apenas a partir da metade do século XIX, com o crescimento da demanda salina, instigou aos primeiros colonizadores a construir pequenas produções salineiras nas costas nordestinas. Atualmente a produção de sal marinho está modernizada. As antigas lagoas foram substituídas por lagos artificiais, no qual a água do mar é bombeada artificialmente para gerar o sal pelos processos de evaporação de saturação (Costa *et al.* 2013).

Como consequência a esta modernização, a produção brasileira de halita em 2017 foi estimada em aproximadamente 7,4 milhões de toneladas. Desses, 5,7 Milhões foram provenientes da produção anual do Rio Grande do Norte, representando cerca de 77,3 % da produção total de sal do país e de 95,4 % da produção brasileira de sal marinho (DNPM 2018)

Atualmente o litoral do Rio Grande do Norte é conhecido como a “costa branca”, devido a sua produção salina originar dunas de sal que se misturam com as areias da paisagem litorânea. Essa costa é definida pelos municípios: Angicos Apodi, Areia Branca, Assu, Caiçara do Norte, Carnaubais, Galinhos, Grossos, Guamaré, Itajá, Lajes, Macau, Mossoró, Pendências, Porto do Mangue, São Bento do Norte, São Rafael, Tibau.

Dentre os municípios supracitados, Macau se tornou uma das maiores cidades produtoras do mineral, sendo responsável por grande parte do sal consumido no país. Sendo assim, há necessidade de desenvolver pesquisas bibliográficas e utilizar métodos de estudos

mineralógicos e químicos analíticos para identificar possíveis componentes inclusos nas estruturas das halitas.

Diante do exposto, este trabalho visa utilizar de levantamentos bibliográficos, descrições macroscópicas e microscópicas, e análises de cromatografia iônica para identificar substâncias químicas presentes nas estruturas de amostras de halita retiradas de cristalizadores da região do Município de Macau-RN, a fim de classificar o tipo de sal, entender as fases do processo de produção e avançar no conhecimento de minerais sintéticos industriais como halita produzida em salinas.

2 LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

A região de Macau-RN está localizada na chamada costa branca nordestina, responsável por 95,4% da produção de sal marinho nacional. As amostras de halita apresentadas neste trabalho foram coletadas em lagos artificiais, como exemplificado no mapa, destacando a região do município de Macau e o litoral com coloração branca, devido a presença de dunas de sal e areia (Figuras 1 e 2).

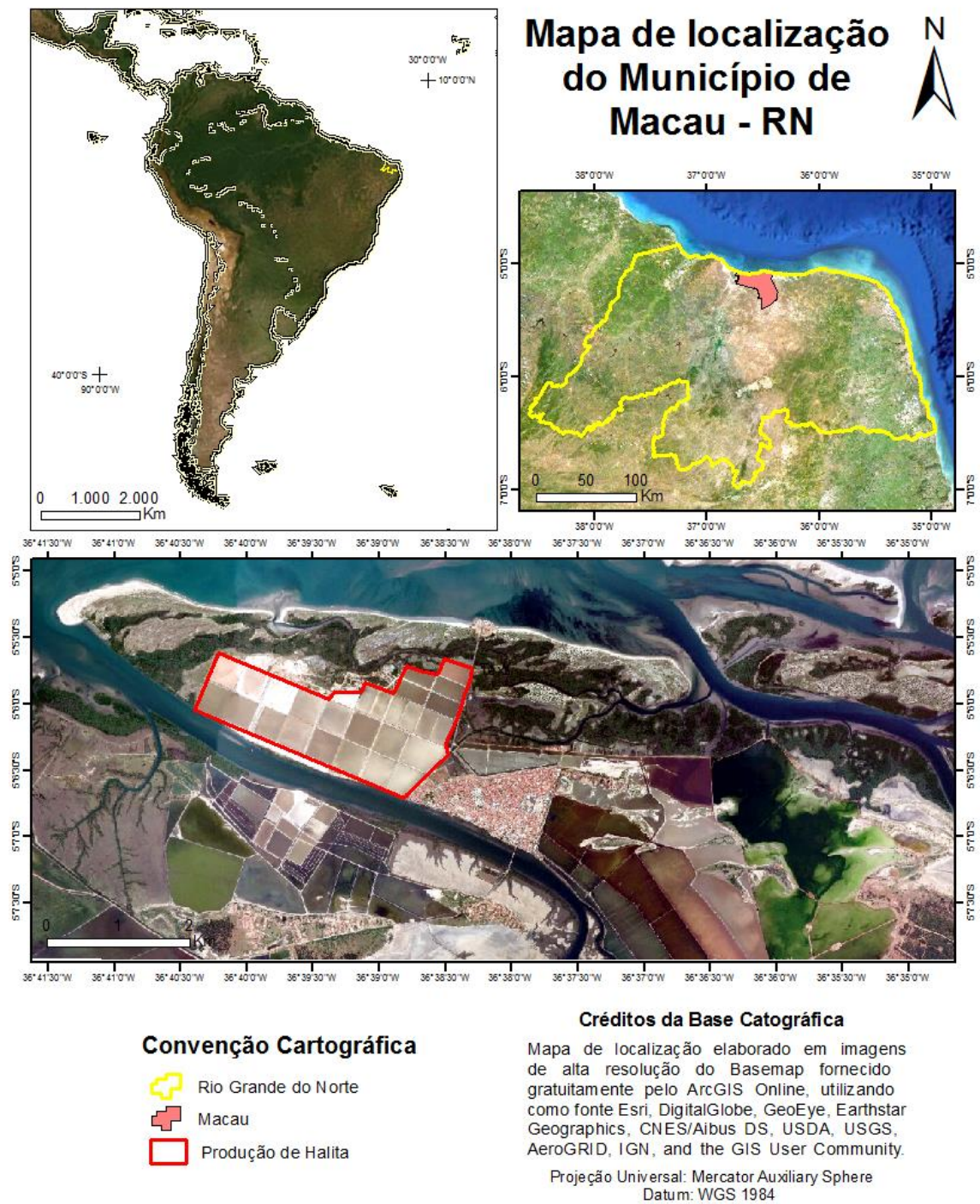


Figura 1- Mapa de localização do Município de Macau do Rio Grande do Norte (RN), com destaque para a produção urbana de sal em lagos artificiais na costa nordestina do Brasil.



Figura 2- Aspecto geral de duna de sal produzido em salinas da região de Macau-RN.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Caracterizar a composição química do tipo de sal, bem como detalhar a descrição dos métodos de produção manual e mecânica de halita sintética (sal) realizados no Município de Macau-RN por meio de descrições, macroscópicas e microscópicas, e análises de Cromatografia Iônica (CI) em amostras de halita da região de Macau-RN.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Utilizar as descrições macroscópica e microscópica para a identificação de possíveis minerais inclusos nas amostras de halita, e a identificação da crosta sedimentar presente em algumas amostras.

Analisar cromatogramas, que consistem em sinal medido no tempo de eleição de uma corrida cromatográfica, obtidos por meio de Cromatografia Iônica para a identificação de componentes químicos presentes na água do mar.

Distinguir os métodos de produção de sal marinho por meio de levantamento bibliográfico e explicar, por meio dos conceitos atuais, se o sal produzido nessa região deve ser considerado mineral ou não.

4 MATERIAS E MÉTODOS

4.1 LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO

Na primeira etapa desta metodologia foi realizado o levantamento bibliográfico, utilizando livros, anais de ventos, artigos, teses e monografias para o devido embasamento sobre o conceito de “mineral” e “mineral sintético”, a produção de sal em escala nacional, posteriormente aprofundando nos métodos de produção nas salinas do Rio Grande do Norte e por fim abordando a principal salina presente no Município de Macau.

4.2 PETROGRAFIA

Para a realização do trabalho foram aplicadas análises macroscópicas e microscópicas em seis amostras de halita e a confecção de uma tabela de descrição mineralógica (Anexo A). A análise macroscópica consistiu no reconhecimento geral das feições texturais, cor, habito cristalino, a vista desarmada ou utilizando lupa. Na análise microscópica foram confeccionadas duas lâminas delgadas em uma amostra de halita, na Oficina de Laminação do Instituto de Geociências da UFPA, no intuito de identificar possíveis inclusões nas estruturas cristalinas de halita e a composição mineralógica da crosta terrosa. Contudo, devido a fragilidade das amostras e a característica hidrosópica da halita, não foi viável realizar outras seções para confecção de lâminas Delgadas.

4.3 CROMATOGRAFIA IÔNICA (CI)

A cromatografia é uma ferramenta analítica que engloba um conjunto de métodos físico-químicos de separação. As separações cromatográficas envolvem o transporte dos componentes de uma mistura através de uma coluna composta pela fase estacionária (pode ser sólida ou líquida) capaz de interagir com os componentes da mistura e a fase móvel (eluente), responsável pelo transporte dos componentes por meio da fase estacionária (Klein 2010). A separação dos componentes (cátions e ânions) realizada pela cromatografia iônica ocorre por meio da partição entre as fases móvel e estacionária (Chalom 2002). A separação destes componentes químicos pelo método de cromatografia iônica em materiais sensíveis como

halita é eficaz, considerando sua capacidade de identificação de componentes químicos por meio de picos cromatográficos em um intervalo de tempo.

As amostras de halita analisadas foram cominuídas utilizando grau de ágata, e foram diluídas na razão 2,5g/0,05L. O método analítico segue as normas ASTM D 6919 – 17 e ASTM D 4327 – 17, sendo o ensaio de cátions e ânions realizados em um cromatógrafo de íons ICS5000 composto por módulos de análise simultâneo para cátions (Sistema 1) e ânions (Sistema 2). Que contém: 01 auto-amostrador automático (AD-SV), um divisor de fluxo de amostras, duas bombas (uma gradiente e outra isocrática DP-5000), dois geradores de eluentes eletroquímicos (EGC1- MSA e EGA2- KOH), dois módulos de colunas cromatográficas analíticas e de guarda, um injetor automático, dois detectores de condutividade (DC-5000), um detector de UV (deutério-tungstênio-VWD), conforme montagem da Figura 3, e parâmetros de operação conforme a Tabela 1.

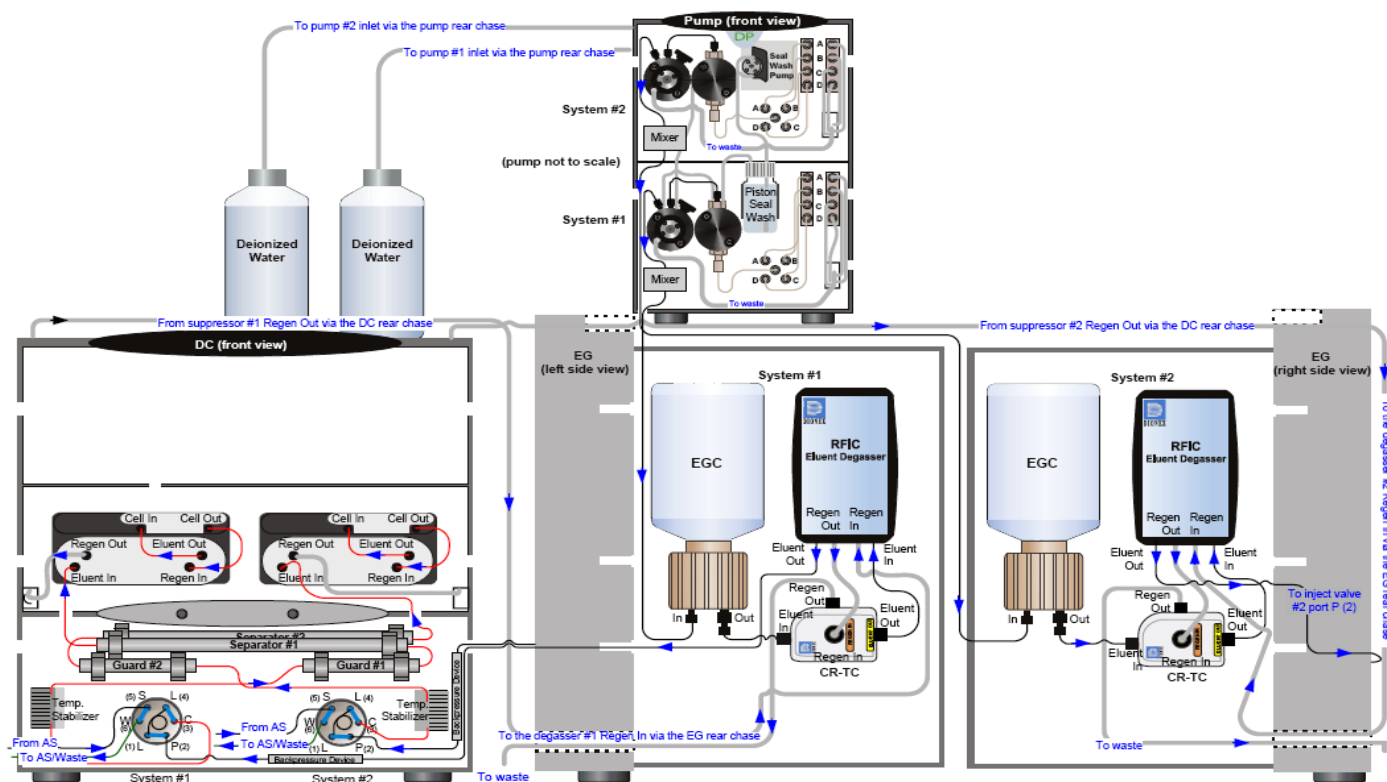


Figura 3- Esquema de montagem do cromatógrafo de íons simultâneos ICS-5000 utilizado neste trabalho.
Fonte: Termo Fischer (2013) *apud* Nascimento (2019).

Tabela 1- Quadro com o resumo das condições de análise por cromatografia iônica.

Características do sistema cromatográfico	Sistema 1- Cátions	Sistema 2- Ânions		
Norma	ASTM D 6919 – 17	ASTM D 4327 –17		
Coluna analítica	CS-12	AS-19		
Alça de amostragem (µL)	25	25		
Coluna de guarda	GC-12	GA-19		
Gerador de Eluente Eletroquímico	EGC-MAS	EGA-KOH		
Eluente	MSA – Ácido metanosulfônico	KOH – Hidróxido de potássio		
Concentração de Eluente (mM)	15	3		
Vazão da bomba (mL/min)	0,30	0,35		
Temperatura recomendada (°C)	30	30		
Detector	Condutométrico	Condutométrico Fotométrico		
Tipo da Supressora	CSRS 300-2mm	ASRS 300-2mm		
Corrente da Supressora (mA)	16	35		
Tempo mínimo de análise recomendado (min)	18	29		
Pressão de base do sistema (psi)	2000	2000		
Padrões	Seis cátions Lote 046070	Sete ânions Lote 057590		
Analitos x Tempos de Retenção	Cátions	Tempo de Retenção(min)	Ânions	Tempo de Retenção(min)
	Lítio	3,454	Fluoreto	8,171
	Sódio	4,064	Cloreto	12,454
	Amônio-N	4,601	Nitrito-N	13,741
	Potássio	5,617	Brometo	15,074
	Magnésio	11,564	Nitrato-N	15,914
	Cálcio	14,374	Sulfato	18,847
	-	-	Fosfato-P	22,484

Fonte: Nascimento (2019).

5 RESULTADOS

5.1 TIPOS DE SAIS EXPLORADOS E EMPRESAS PRODUTORAS NO RIO GRANDE DO NORTE

De acordo com Lima (2017), o sal comercializado em geral é classificado quanto a composição e processamento em: comum, refinado e marinho, e quanto as características dos grãos em: grosso, peneirado, triturado e moído. A variação de formas de se comercializar esse produto é devido a sua variedade de áreas de atuação. Com isso, o sal pode ser utilizado tanto em *Food-Service* e consumo humano, como para fins industriais.

Os principais sais destinados a *Food-Service* e consumo humano são o sal comum, também conhecido como sal de cozinha, que é um sal refinado, purificado, homogêneo e apresenta textura fina. Já o sal marinho, também conhecido como “flor de sal”, apresenta granulometrias variadas: grosso, fino e em flocos; e o sal moído, que é utilizado nos setores alimentícios e agropecuários, e é comumente refinado em moinhos (Lima 2017).

As principais empresas produtoras do Rio Grande do Norte são: Salinor, Henrique Lage, CIMSAL, CIASAL, F. Souto, Diamante Branco, NORSAL, São Camilo, SOCEL, dentre outras, sendo inferior a 10% a produção de sal de pequenas e micro empresas (CPRM 2010, SIESAL 2020).

Dentre as empresas supracitadas, a Salinor (Salinas do Nordeste AS) é responsável por 40% da produção salineira nacional, sendo considerada a maior produtora local. Isto se deve ao fato da unidade produtora está localizada no Município de Macau que atualmente produz 1 milhão mt/ano, e em Mossoró a produção chega a 1,3 milhões mt/ano. Esta alta produtividade no estado do Rio Grande do Norte possivelmente é resultante das características ambientais locais, onde a temperatura varia de 24 e 35 °C e anualmente a alta taxa de evaporação é aproximadamente 2.800 mm, em comparação a baixa taxa de pluviosidade de aproximadamente 500 mm (Salinor 2020).

O sal produzido pela Salinor além de abastecer parte do mercado nacional, também é exportado em massa para a América do Norte, África e Europa. Sendo assim, é utilizado o TERMISA (Terminal Salineiro de Areia Branca) devido a sua posição estratégica geográfica (Figura 4; Salinor 2020).



Figura 4- Vista panorâmica do TERMISA (Terminal Salineiro de Areia Branca-RN) da Empresa Salinor, também conhecido como Porto-Ilha. Importante terminal nacional e de exportação internacional de sal produzido no território nacional.

Fonte: AgoraRN (2019).

5.2 PROCEDIMENTOS DE EXPLORAÇÃO DE SAL

A exploração em salinas artificiais desenvolveu grandes avanços ao longo da história, sendo assim, atualmente existem salinas de produção manual e mecânica. O processo de produção de sal, em ambos tipos de salinas, é dividido em cinco etapas principais: captação, concentração, cristalização, colheita e lavagem (Figura 5; Mendes *et al.* 2012).

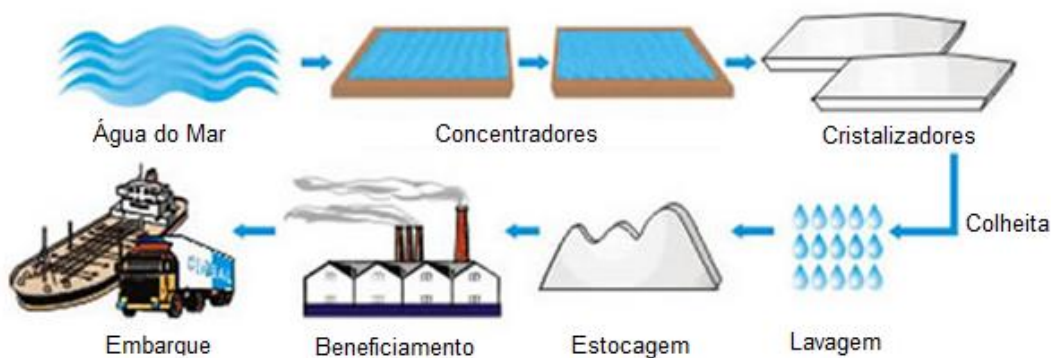


Figura 5- Esquema gráfico simplificado das principais etapas de produção de sal marinho em salmouras do RN, mostrando desde da concentração da água marinha em tanques até o beneficiamento e embarque no terminal. Fonte: Modificado de QuerSal (2019).

A produção é iniciada com a captação da água do mar, que é transferida (bombeada) para tanques onde ocorre processo de concentração, também chamada de fase de evaporação.

Nesta etapa, a água chega com o teor variando de 3,5° a 4,5° Baumé (Albuquerque 2009). A fase de concentração ocupa aproximadamente 80% do território das salinas, devido ao seu processo de evaporação a céu aberto. Durante esta etapa a água das salmouras são transportadas pela força gravitacional e influência das estações de bombeamento. Chegando no seu destino final com teor variando de 25° a 26° Baumé. Este produto concentrado é transportado para os cristalizadores, onde em algumas salinas são adicionados pequenos crustáceos (*artêmias*) para iniciar um processo de purificação (Albuquerque 2009).

A cristalização dos sais ocorre como consequência natural da evaporação e concentração da água captada. Quando a concentração das salmouras chega a 29° Baumé, em geral já é possível a visualização das camadas de sal cristalizado, assim, o excesso de água remanescente é drenada e se inicia a etapa de coleta, onde dependendo do tipo de produção pode ser feito de modo manual ou por máquinas motoniveladoras (Figura 6; Lima 2017).



Figura 6- Detalhe da motoniveladora 670G utilizada na coleta de sal da empresa Salinor – Salinas do Nordeste no Rio Grande do Norte. Fonte: Veneza Equipamentos (2018).

Após a colheita, parte da água anteriormente drenada é reutilizada para a lavagem dos cristais de sal devido a sua composição similar e menor chance de contaminação do material. Esta lavagem ocorre em um transporte hidráulico devido a maior eficácia na lavagem e diminuição dos teores de impurezas (Figura 7) (Lima 2017).



Figura 7- Monitoramento realizado por operários na esteira do sistema de lavagem de sal em salinas de empresa de pequeno porte da Região de Macau – Rio Grande do Norte.

5.3 PETROGRAFIA DE AMOSTRAS DE SAL DA REGIÃO DE MACAU

As análises de macroscopia nas amostras de sal, da Região de Macau – RN, revelam amostras com cristais bem desenvolvidos e preservados (Figura 8A) e amostras com cristais anédricos intensamente deformados devido a umidade (Figura 8B). De modo geral, a porção correspondente pela massa branca é definida predominantemente por cristais de halita, não foram identificados outros minerais de evaporito cristalizados .

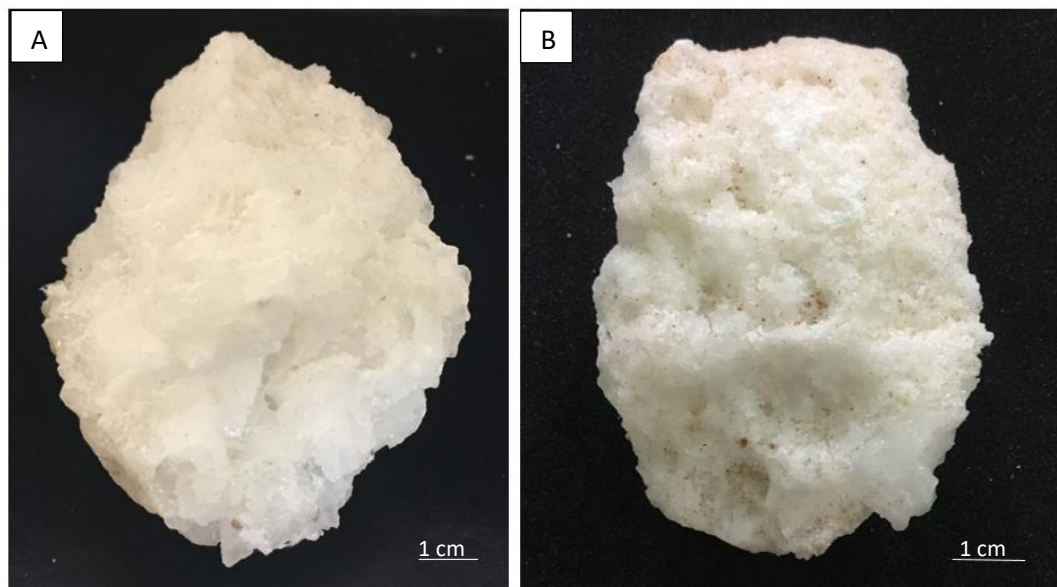


Figura 8- A) Amostra de halita da Região de Macau-RN destacando as arestas dos cristais bem desenvolvidos e euédricos, B) Halita com grande concentração de cristais anédricos possivelmente as faces cristalinas foram deformadas devido a umidade.

Na porção inferior de amostras de halita coletadas em tanques (baldes ou lagos artificiais) de salinas da cidade de Macau (RN), foram observados cristais de halita (cor branca) em contato com os sedimentos terrígenos que se acumulam no fundo dos lagos artificiais. É possível identificar grãos de quartzo, argilominerais e alguns fragmentos de rocha variando a granulação de argila até cascalho. Os cristais de halita ocorrem envolvendo alguns desses grãos de quartzo, fragmentos de rocha e argila inconsolidados (Figura 9)

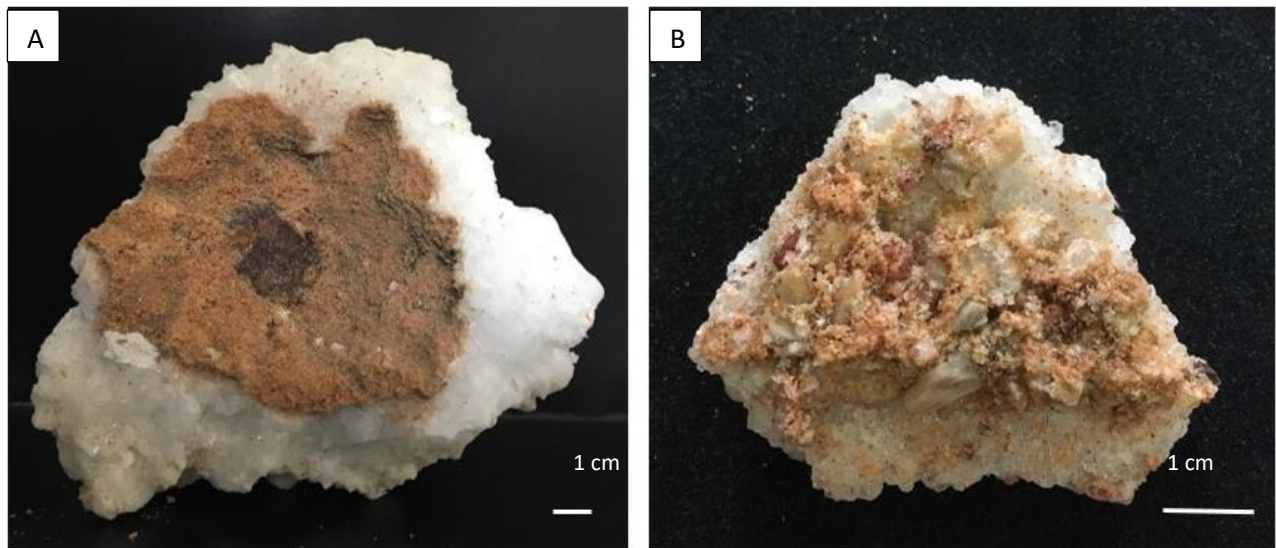


Figura 9- A) Amostra de halita (cor branca) com destaque no contato com sedimentos finos de areia e argila (cor laranja), no centro da amostra há uma variação para o tipo cascalho. B) Amostra de halita com grãos quartzo, argila e fragmentos de rocha mal selecionados variando de areia fina a grossa.

As análises de microscopia óptica revelaram que a halita ocorre de forma incolor, apresenta o característico hábito cubico bem definido e arestas bem marcadas, clivagens perfeitas em três direções, relevo fraco positivo (+), caráter isotrópico e $n = 1,544$. (Figura 10)

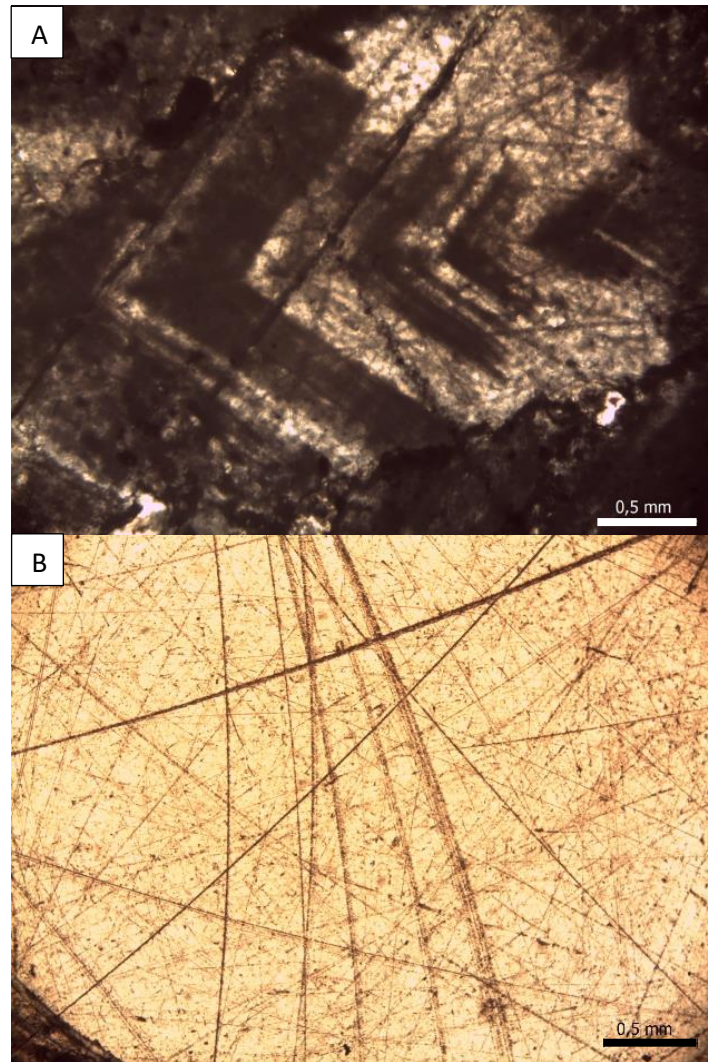


Figura 10- A) Fotomicrografia da lâmina delgada de halita com destaque nas faces cristalinas do habito cúbico característico do mineral halita (nicóis cruzados). B) Fotomicrografia de lâmina delgada com destaque para as três diferentes direções {001} de clivagem cúbica perfeita de halita (nicóis paralelos).

Assim como nas análises macroscópicas, no microscópico óptico pode se identificar alguns cristas de quartzo envolto por cristais de halita, onde possivelmente a halita se cristalizou envolvendo alguns grãos transportados aos lagos artificiais (Figura 11).

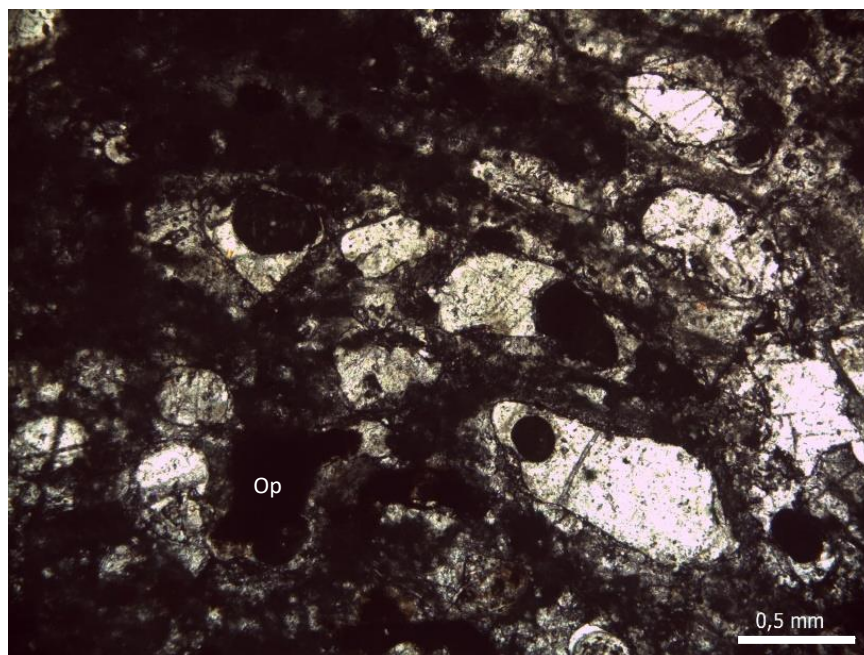


Figura 11- Fotomicrografia da lâmina delgada de halita (nicóis cruzados), destacando grãos de quartzo (Qtz) e minerais opacos (Op) envolvidos em uma matriz de microcristais de halita.

5.4 CROMATOGRAFIA IÔNICA EM AMOSTRAS DE HALITA

As amostras selecionadas para as análises de cromatografia iônica foram fragmentadas no grau de ágata, pesadas em balança analítica, diluídas em 50 ml de água deionizada e filtradas utilizando filtro de 80g/m² e bomba a vácuo para evitar o entupimento e danos no sistema analítico. Desta forma foram obtidas 11 (onze) soluções (300ml) destinadas a realização das referidas análises (Tabela 2).

Tabela 2- Massa dos fragmentos de halita utilizados para o preparo das soluções.

(continua)

Amostra	Massa Sal (g)	Massa do filtro seco (g)	Massa do filtro carregado e seco (g)	Massa de Resíduo (g)	% de resíduo
1	2,5045	0,4885	0,4854	0,0000	0,0
2.1	2,5026	0,5083	0,5016	0,0000	0,0
2.2	2,5084	0,512	0,497	0,0000	0,0
3.1	2,5198	0,5022	0,5023	0,0001	0,0
3.2	2,5049	0,5108	0,5161	0,0053	0,2

(conclusão)

Amostra	Massa Sal (g)	Massa do filtro seco (g)	Massa do filtro carregado e seco (g)	Massa de Resíduo (g)	% de resíduo
4.1	2,5131	0,4847	0,7659	0,2812	11,2
4.2	2,5055	0,4762	0,8582	0,3820	15,2
5.1	2,5086	0,5088	1,1036	0,5948	23,7
5.2	2,5023	0,4949	0,969	0,4741	18,9
6.1	2,5112	0,5165	0,6843	0,1678	6,7
6.2	2,5035	0,4765	0,6947	0,2182	8,7

Durante a realização das análises, foram gerados gráficos de picos cromatográficos de cátions e ânions, posteriormente transformados em uma tabela de concentração dos elementos existentes nas onze soluções (Figura 12 e 13 e tabela 3). Apesar de se encontrar na faixa de detecção dos analitos, não foram detectados os íons amônio, fluoreto, brometo, nitrato e fosfato, enquanto os picos dos íons sódio e cloro são os de maior destaque evidente.

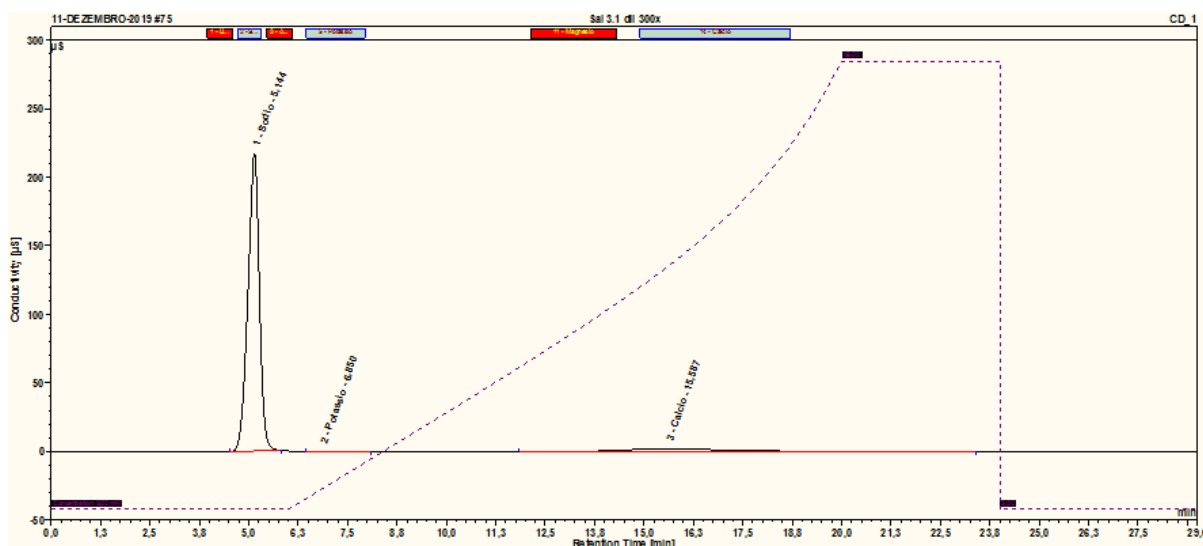


Figura 12- Cromatograma gerado por meio de cromatografia iônica de amostras de halita, nele é possível observar os picos dos cátions sódio e cálcio, e a ausência de pico na faixa do potássio.

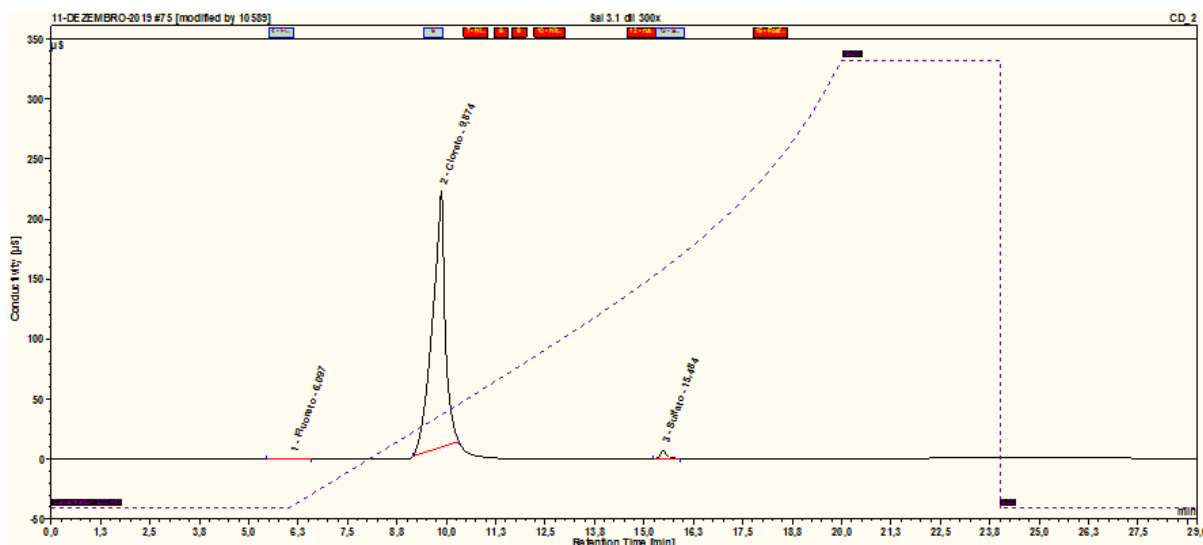


Figura 13- Cromatograma gerado por meio de cromatografia iônica de amostras de halita com picos dos ânions cloreto e sulfato, e a ausência de pico na faixa do fluoreto.

Tabela 3- Picos cromatográficos em amostras de halitas da região de Macau-RN.

Nome	Massa (g)	Volume (mL)	Diluição (mL)	Sódio	Potássio (mg.L ⁻¹)	Magnésio (mg.L ⁻¹)	Cálcio (mg.L ⁻¹)	Cloreto (mg.L ⁻¹)	Sulfato (mg.L ⁻¹)	Razão Na/Cl
Halita 1	2,5045	50	300	383,04	4,28	1,46	4,19	570,76	0,60	0,67
Halita 2.1	2,5026	50	300	382,96	5,11	2,28	5,65	568,79	7,29	0,67
Halita 2.2	2,5084	50	300	379,86	9,22	2,41	6,10	566,00	9,75	0,67
Halita 3.1	2,5198	50	300	356,33	1,49	0,00	42,99	524,47	10,02	0,68
Halita 3.2	2,5049	50	300	335,78	4,59	1,26	11,99	500,65	8,75	0,67
Halita 4.1	2,5131	50	300	293,20	11,07	1,21	13,00	440,05	9,51	0,67
Halita 4.2	2,5055	50	300	321,51	1,49	1,21	8,09	475,77	6,33	0,68
Halita 5.1	2,5086	50	300	169,36	1,04	0,00	54,24	253,59	6,43	0,67
Halita 5.2	2,5023	50	300	253,65	5,74	0,00	9,60	379,18	5,08	0,67
Halita 6.1	2,5112	50	300	367,47	1,77	1,20	7,09	545,67	3,13	0,67
Halita 6.2	2,5035	50	300	288,82	3,71	0,00	50,65	429,57	4,96	0,67

Por meio desses resultados foi possível identificar elementos químicos, não presentes a estrutura tradicional da halita (NaCl), como o potássio, cálcio, magnésio e sulfato, possibilitando a precipitação de possíveis carbonatos, ou até mesmo sulfatos como gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e polianita ($\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). No entanto, devido à baixa proporção desses elementos acessórios e a proporção equilibrada entre os íons sódio e cloro, as amostras podem ser consideradas como halita (Figura 14).

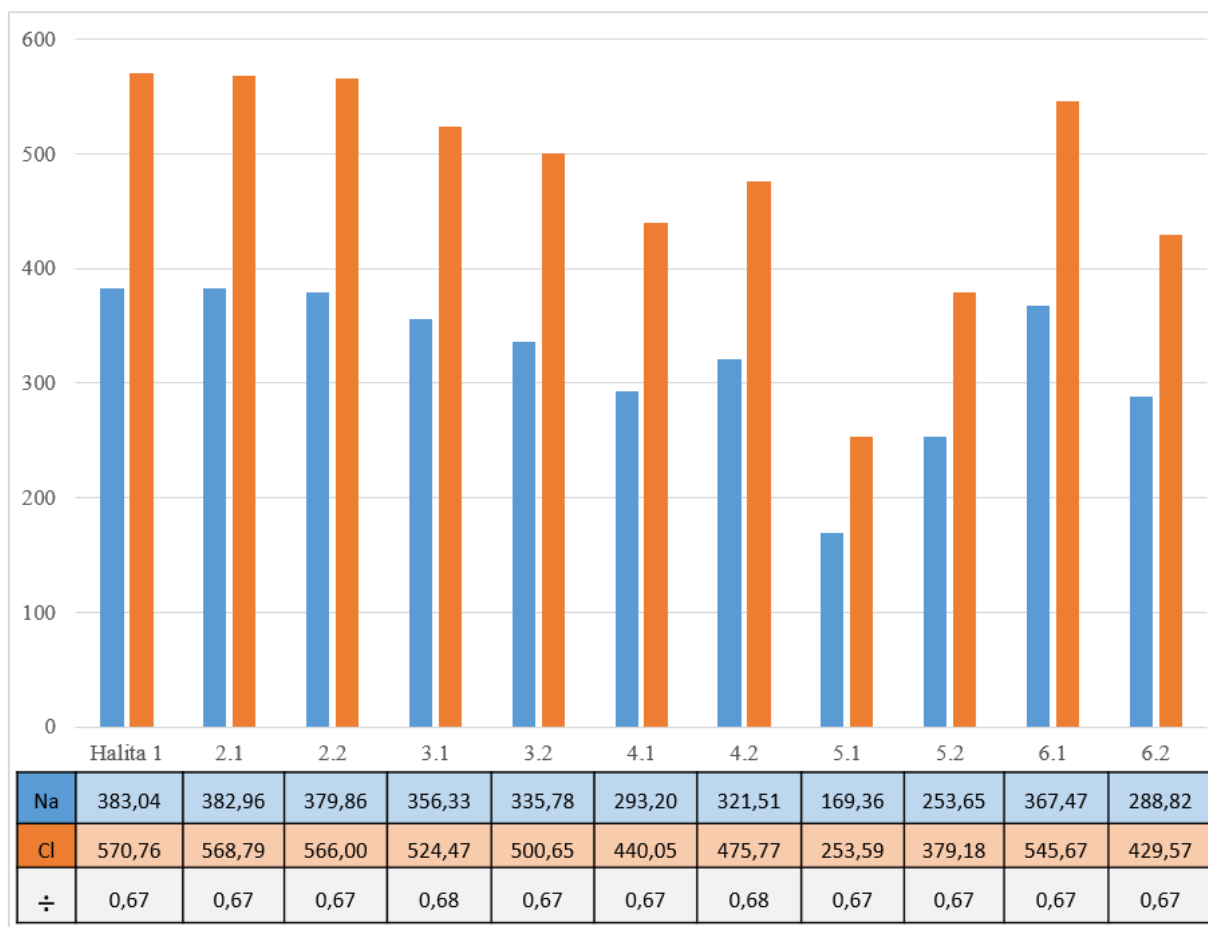


Figura 14- Gráfico de proporção dos íons Na e Cl nas soluções analisadas por meio da Cromatografia Iônica.

Como as amostras coletadas pertenciam a fases iniciais dos cristalizadores, não apresentam a pureza ou o tratamento do sal utilizado no mercado nacional e internacional. É ideal pontuar a ausência do elemento iodo que é adicionado artificialmente no processo de beneficiamento devido as necessidades de consumo humano e indicado pelas normas da ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária.

5.5 SAL COMO MINERAL SINTÉTICO

Segundo os conceitos modernos de mineral: “os minerais são elementos ou compostos químicos geralmente cristalinos formados por processos geológicos” (Nickel 1995) e “Um mineral é um sólido, homogêneo, natural, com uma composição química definida (mas geralmente não fixa), um arranjo atômico altamente ordenado e geralmente formado por processos inorgânicos” (Klein & Hurlbut 1999). Sendo assim muito se debate se os cristais de halita originados de lagos artificiais podem ser considerados mineral.

Ao analisar o conceito mineralógico de Klein & Hurlbut, as halitas produzidas na região de Macau se encaixam em parte. Este mineral é sólido, homogêneo, apresenta composição química definida, arranjo atômico ordenado e é originada por processos inorgânicos. No entanto, não se pode afirmar que sua produção é devido a processos geológicos naturais, pois apresenta influência humana nas suas etapas de cristalização.

Devido ao debate constante se compostos com influência humana podem ser considerados minerais, Nickel & Grice (1998) afirmam que se a intervenção humana não for muito direta, e for gerado um composto com homologo aos minerais já existentes, estes cristais podem ser considerados um mineral sintético.

Deste modo, como no processo de cristalização das halitas em salinas, apresentando ou não a intervenção humana, este mineral de evaporito iria naturalmente ser cristalizado em estuários, lagos ou tanques artificiais, as halitas produzidas no Rio Grande do Norte também são consideradas uma halita sintética dentro dos conceitos modernos da ciência dos minerais.

6 CONCLUSÃO

As salinas produtoras de sal da região da costa branca nordestina abastecem 95,4% do mercado nacional brasileiro e ainda são capazes de exportar por meio do TERMISA para outros países do mundo. Sendo assim, há o constante cuidado em sua produção para gerar um produto de alta qualidade e que respeite as normas orientadas pela ANVISA.

Ao longo da história a utilidade deste sal deixou de ser apenas para consumo e conservação e atualmente grande parte desse produto é destinado a indústria. Devido a variação de aplicação dos sais, essa mercadoria passou a ser comercializado de diversas formas (grosso, peneirado, triturado, moído e refinado).

Logo, houve o interesse de analisar as características químicas e cristalográficas desse mineral antes do processo de refinamento. Sendo possível identificar nas porções inferiores, que estavam próximos aos sedimentos de fundo de tanque ou lagos artificiais, a cristalização do mineral englobando pequenos grãos de quartzo e fragmentos de rocha. Não somente os fragmentos visíveis a olho nu e por meio da microscopia ótica, utilizando a CI foi possível identificar os cátions e ânions solúveis presentes que poderiam estar substituindo no arranjo cristalográfico do NaCl, ou até mesmo formando carbonatos, sulfatos, etc.

Com isso, outro método que poderia auxiliar na caracterização mineralógica seria o MEV-EDS, para a identificação desses elementos presentes por meio da espectroscopia por energia dispersiva. Todavia, na tentativa de utilização do MEV-EDS do Laboratório de Microanálises da Universidade Federal do Pará, foi observado no preparo das amostras que a halita continha muita umidade e que esta umidade iria evaporar e contaminar a câmara de vácuo do sistema analítico, impossibilitando assim a realização das análises por meio de MEV-EDS.

A halita coletada nos cristalizadores da região de Macau – RN é equivalente ao sal marinho comercializado como “flor de sal”. Um sal sem refinamento que é cristalizado em pequenas camadas em lagos artificiais e apresenta principal composição de cloreto de sódio, cloreto de potássio, magnésio, cálcio, ferro, manganês, dentre outros, existindo variação dependendo da sua área de produção. Comparando aos dados resultantes das análises de cromatografia iônica, é possível classificar as amostras coletadas como o produto “flor de sal”. Destacando assim, uma forma alternativa de comercialização das halitas que vem

crecendo no mercado mundial, onde a empresa Salinor da região de Macau é uma das empresas produtoras.

Esses minerais de evaporito são cristalizados naturalmente nos estuários das costas nordestinas, e com isso os cristais de halita produzidos por influência humana podem não ser considerados mineral devido ao conceito atualizado abordar a necessidade das substâncias mineralógicas serem formadas por processos geológicos naturais. No entanto, segundo os fundamentos de mineral e mineral sintético de Nickel & Grice (1998), devido a influência humana não ser direta e não haver a influência na cristalização, a intervenção pode ser considerada pequena. Nickel (1995) também afirma que toda substância química produzida ou não de forma intencional pelo homem ou de forma orgânica por organismo vivo pode ser considerada mineral desde que tenha um análogo formado pelo processo geológico, permitindo assim que as halitas “artificiais” produzidas em baldes de produção sejam considerada um mineral.

Os resultados desta pesquisa também destacam novas áreas de atuação para profissionais das ciências da Terra, enfatizando a necessidade de um maior desenvolvimento de pesquisas acadêmicas no mercado de produção salineiro, principalmente pela importância da costa branca nordestina como fornecedora de sal para o mercado nacional, assim como internacional. Destacando a importância econômica da região de Macau –RN como um dos principais municípios produtores de halita do país.

REFERÊNCIAS

- Agora R.N. 2019. *Deputado denuncia que obra de R\$ 220 milhões no Porto-Ilha foi mal executada*. Disponível em: <https://agorarn.com.br/geral/deputado-denuncia-que-obra-de-r-220-milhoes-no-porto-ilha-foi-mal-executada/>. Acesso em: 20/01/2021
- Albuquerque L.F. 2009. *Aplicação da água residuária das salinas no tratamento de efluente têxtil*. PhD Theses, Doutorado, Curso de Engenharia Química, UFRN, Natal, 170p.
- Chalom M.Y. 2002. *Introdução à cromatografia de íons*. Cursos Acatec, 2002.
- Costa D.F.S, Silva A.A., Medeiros D.H.M., Lucena Filho M.A., Rocha R.M., Lillebo A.I., Soares. A.M.V.M. 2013. Breve revisão sobre a evolução histórica da atividade salineira no estado do Rio Grande do Norte (Brasil). *Revista Soc. & Nat.*, Uberlândia, 25 (1): 21-34. Disponível em: <<https://www.scielo.br/pdf/sn/v25n1/03.pdf>>. Acesso em 08/10/2019.
- Departamento Nacional de Produção Mineral - DNPM. 2018. *Banco de dados*. Disponível em: <https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&ved=2ahUKEwiM95C5l4nxAhXTrpUCHTILCs0QFjAAegQIBBAD&url=https%3A%2F%2Fwww.gov.br%2Fanm%2Fpt-br%2Fcentrais-de-conteudo%2Fpublicacoes%2Fserie-estatisticas-e-economia-mineral%2Fsumario-mineral%2Fsumario-mineral-brasileiro-2016%2F%40%40download%2Ffile%2Fsumario-mineral-2016.pdf&usq=AOvVaw24STfTR-8mhPXzsJC-0LnJ>. Acesso em: 08/10/2019
- Klein A.C. 2010. *Cromatografia Iônica como método analítico alternativo para a análise quantitativa de analitos*. TCC. Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/27868/000767146.pdf?sequence=1>. Acesso em: 16/06/2020.
- Klein C & Hurlbut C.S. 1999. *Manual of mineralogy*. 21ª ed. Nova York, John Wiley & Sons.
- Laboratório de Caracterização Tecnológica – LCT. 2019. *Banco de dados*. Disponível em: <http://www.lct.poli.usp.br/metodos/icp-oes>. Acesso em 16/06/2018.
- Lima S.V.M. 2017. *Avaliação dos parâmetros físico-químicos do sal obtido na empresa REFIMOSAL e desenvolvimento do sal hipossódico (sal light)*. TCC. Universidade Federal Rural do Semiárido. Disponível em: https://repositorio.ufersa.edu.br/bitstream/prefix/5530/1/SayonaraVML_MONO.pdf. Disponível em 19/09/2020.
- Mendes A., Duarte A.I., Ambrósio A.R., Santos J.D., Macedo M.S., Torres P., Almeida S.; Lopes S. 2012. *Produção do Sal*. Dissertation, Mestrado Integrado em Engenharia Química, Faculdade de Engenharia do Porto, Universidade do Porto, 2012. Disponível em: <https://alvarovelho.net/attachments/article/47/producaosal.PDF>. Acesso em 08/10/2019.
- Nascimento R.K.S. 2019. *Determinação elementar e análise multivariada de sais*. Trabalho de Conclusão de Curso – TCC, Faculdade de Química, UFPA, 00p.

Nickel E.H. 1995. International mineralogical association, commission on new minerals and mineral names: definition of a mineral. *Mineralogy and Petrology*, 55(4): 323-326.

Nickel E.H. & Grice J.D. 1998. Comissão de novos minerais e nomes de minerais da IMA: procedimentos e diretrizes sobre nomenclatura mineralógica. *Revista Brasileira de Geociências*, 28(2): 229-242.

Pfaltzgraff Pedro Augusto dos Santos & Torres Fernanda Soares de Miranda 2010. *Geodiversidade do estado do Rio Grande do Norte*. Rio de Janeiro, Serviço geológico do Brasil- CPRM. (Programa Geologia do Brasil Levantamento da Geodiversidade).

Prianti Junior A.C.G., Sant'Anna A.L.G.G, Chagas L.R., Giaretta V.M.A., Barizon W., Furcin A.P.L, Alves L.P., Munin E. 2005. Espectroscopia de plasma gerado por laser (LIBS) em amostras de madeiras brasileiras. In: 9º Encontro Latino Americano de Iniciação Científica e 5º Encontro Latino Americano de Pós-Graduação, Universidade do Vale do Paraíba. Disponível em: http://www.inicepg.univap.br/cd/INIC_2005/epg/EPG3/EPG3-4.pdf. Acesso em 16/06/2018.

QuerSal. 2019. *Processo de produção*. Disponível em: <http://www.versal.com.br/home/proc.html>. Acesso em: 20/01/2021.

Salinor Salinas do Nordeste SA. *Maior e mais moderna produtora de sal do Brasil*. Disponível em: <http://www.salinor.com.br/htdocs/services.html>. Acesso em 19/09/2020.

Siesal. *Empresas Associadas*. Disponível em: <http://www.sindicatodaindustria.com.br/siesalrn/empresas/#/>. Acesso em 19/11/2020.

Veneza Equipamentos. 2018. 670G Motoniveladora. Disponível em: <http://www.venezaequipamentos.com.br/page/pt/motoniveladoras/670g/>. Acesso em: 20/01/2021

APÊNDICE A- Fichas de descrição macroscópicas de amostras de halita da Região de Macau-RN

Amostra	Número	Descrição
	1	Crosta de sedimentos que ocorre associada as halitas cristalizadas em lagos artificiais de Macau. Apresenta fragmentos de rocha, quartzo e argila. Os grãos presentes são mal selecionados, variando de argila até cascalho.
		Amostra intensamente intemperada devido a umidade de Belém. apresenta coloração branca, com cristais anédricos. As halitas ocorrem em habito maciço, não sendo possível identificar cristais a olho nu. Apresenta fratura conchoidal e clivagem não aparente. Apresenta brilho graxo, dureza baixa ~2 e sabor salgado.
	2	Amostra de coloração branca, com cristais desenvolvidos chegando até a 2 cm. As halitas pertencentes ao sistema isométrico, apresentam habito cubico, clivagem perfeita {001} (cúbica), e porções com brilho vítreo e graxo. Apresenta dureza baixa ~2 e sabor salgado.

		Amostra intemperizada devido a umidade local, apresenta coloração branca, com cristais anédricos e alguns subédricos. As halitas ocorrem um habito maciço e alguns poucos cristais cúbicos de até ~2 cm. Clivagem é visível nos cristais mais desenvolvidos. Apresenta brilho graxo, dureza baixa ~2 e sabor salgado.
	3	Crosta de sedimentos que ocorre associada as halitas de Macau. Apresenta grãos areia media e fina e de argila. Os grãos presentes são bem selecionados
	4	Crosta de sedimentos que ocorre associada as halitas de Macau. Apresenta fragmentos de rocha, quartzo, feldspatos e argila. Os grãos presentes são mal selecionados, variando de argila até areia grossa, apresentando grão angulosos a subarredondados.
		Amostra de coloração branca, com cristais anédricos. As halitas ocorrem um habito maciço. Clivagem não visível a olho nú. Apresenta brilho graxo, dureza baixa ~2 e sabor salgado.

	5	Crosta de sedimentos que ocorre associada as halitas de Macau. Apresenta fragmentos de rocha, quartzo, feldspatos e argila. Os grãos presentes são mal selecionados e com dimensões de até 1 cm, variando de argila até areia grossa, apresentando grão angulosos a subarredondados.
		Amostra de coloração branca, com cristais anédricos. As halitas ocorrem um habito maciço. Clivagem não visível a olho nú. Apresenta brilho graxo, dureza baixa ~2 e sabor salgado. Ocorrem pontos de inclusão dos minerais presentes na crosta
	6	Amostra de coloração branca, com cristais anédricos. As halitas ocorrem um habito maciço. Clivagem não visível a olho nú. Apresenta brilho graxo, dureza baixa ~2 e sabor salgado. Ocorrem pontos de inclusão dos minerais presentes na crosta.
		Amostra de coloração branca, com cristais anédricos. As halitas ocorrem um habito maciço. Clivagem não visível a olho nú. Apresenta brilho graxo, dureza baixa ~2 e sabor salgado. Ocorrem pontos de inclusão dos minerais presentes na crosta