

Capítulo XVII

TIPOLOGIA DAS HALITAS (NaCl) PRECIPITADAS EM SALINAS SOLARES DO BRASIL



**TIPOLOGIA DAS HALITAS (NaCl) PRECIPITADAS EM SALINAS SOLARES DO BRASIL**David Hélio Miranda de Medeiros¹; Renato de Medeiros Rocha²¹Universidade Estadual do Ceará – UECE. Av. Dr. Silas Munguba, 1700 - Itaperi, Fortaleza - CE, Brasil, CEP: 60714-903. davidhmmedeiros@gmail.com (autor correspondente)²Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN. Rua Joaquim Gregório, s/n - Penedo, Caicó - RN, CEP: 59300-000. renatocaico@yahoo.com.br**RESUMO**

A presente pesquisa objetiva caracterizar os principais tipos de halitas precipitadas em salinas solares brasileiras, associando a sua forma às influências de fatores abióticos conforme reconhecido na literatura. Foram selecionados cinco pontos para amostragens de halitas (NaCl) ao longo de 5 tanques cristalizadores, de uma empresa salineira situada na zona Apodi/Mossoró (Rio Grande do Norte), para identificação de diferentes tipos dos cristais de cloreto de sódio encontrados. Foi identificado o predomínio de três tipos de estruturas: Tipo I (hopper shape), Tipo II (inverse pyramid); Tipo III (chevron shape). As tipologias I e II apresentam desenvolvimento em ambientes lânticos. O cristal Tipo III é menos vulnerável a ambientes agitados. Portanto, para caso de seleção de novas áreas salineiras ou reestruturação da interconexão de tanques já construídos, é imprescindível considerar que as áreas de cristalização devem ocupar locais mais abrigados, em relação aos ventos, de modo a potencializar o desenvolvimento das halitas I e II.

Palavras-chave: evaporitos; sal marinho; Rio Grande do Norte.

TPOLOGY OF HALITA (NaCl) PRECIPITATED IN SOLAR SALTWORKS OF BRAZIL**ABSTRACT**

The present research aims to characterise the main types of halites precipitated in Brazilian solar salt pans, associating their shape to the influences of abiotic factors as recognised in the literature. Five sampling points were selected for halite samples (NaCl) along 5 crystallizing tanks, from a saline company located in the Apodi / Mossoró area (Rio Grande do Norte), to identify different types of sodium chloride crystals found. The predominance of three types of structures was identified: Type I (hopper shape), Type II (inverse pyramid); Type III (chevron shape). Type III crystal is less vulnerable to agitated environments. Therefore, in case of selection of new saline areas or the restructuring of the interconnection of tanks already built, it is essential to consider that the crystallization areas should occupy more sheltered places in relation to the winds, in order to potentiate the development of halites I and II.

Key-words: evaporites; sea salt; Rio Grande do Norte.

INTRODUÇÃO

O Brasil é um dos principais produtores de sal marinho do mundo. A extração deste recurso por evaporação solar concentra-se nos Estados do Rio Grande do Norte, Rio de Janeiro, Ceará e Piauí. Dentre os sais extraídos, destaca-se o Cloreto de Sódio (NaCl), que corresponde ao mineral halita.

A extração de sal da água do mar já funcionava no Brasil desde o período da colonização, sendo o Rio Grande do Norte um dos principais pontos de exploração dessa atividade (SANTOS, 2002). Atualmente, este estado corresponde a 95% do sal marinho produzido no país (DE MEDEIROS ROCHA, 2011; MEDEIROS et al., 2015).

O potencial salineiro do Rio Grande do Norte é proveniente das características climáticas semiáridas, associadas à proximidade com estuários hipersalinos, e predomínio de solos argilosos que favorecem a impermeabilização do terreno (MEDEIROS et al., 2018), facilitando a precipitação evaporítica (MEDEIROS et al., 2015).

Em definição, os evaporitos são rochas sedimentares comumente formadas em ambientes de sedimentação de baixo aporte terrígeno, submetidos a clima seco, onde as taxas de evaporação das águas são elevadas, permitindo a precipitação dos sais contidos em uma solução química inorgânica (KENDALL, 1984; SILVA et al., 2000).

Nas salinas solares brasileiras ocorre a evaporação das águas do mar, que são captadas para os circuitos internos (MEDEIROS et al., 2015). Nesse sentido, é promovida uma sequência de sais depositados de acordo com a solubilidade dos diversos compostos que a constituem (BASEGGIO, 1973; ANDRADE, 1980; CÂMARA, 1999; AMDOUNI, 2006; OREN, 2009, 2010).

A precipitação dos sais dissolvidos inclui os componentes menos solúveis na base, até os mais solúveis no topo da sequência, na ordem: carbonato de cálcio (CaCO_3), gipsita (CaSO_4), halita (NaCl) e sais de potássio e magnésio (silvinita - NaClKCl , bischofita - $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (AMDOUNI, 1990, 2006, 2009). Dentre os minerais evaporíticos, destaca-se a halita (NaCl), que é um dos principais recursos minerais marinhos presentes no mundo.

Durante o processo de cristalização geram-se condições termodinâmicas que causam aproximações e agrupamentos de moléculas em estruturas organizadas, denominadas de cristais (LESTER, 1968; SATA, 1992; MERSMANN, 2001). A formação dos cristais ocorre através de uma operação simultânea baseada entre os mecanismos de transferência de massa e de quantidade de movimento.

Para a cristalização é necessário a existência de sobressaturação na mistura líquida, ou seja, a existência de uma concentração de soluto na solução superior à concentração de saturação (limite de solubilidade). Justamente da instabilidade desse estado, que é possível ocorrer à nucleação (WEBB, 2011), onde os átomos se arranjam de uma forma definida e periódica que determina a estrutura do cristal (BORGES, 1996). Após a formação do núcleo, o cristal começa a crescer, fase conhecida como a de crescimento do cristal (FONTANA, 2011; ZHANG, 2011).

A cristalização é uma operação que exige, para a sua formação, a perfeita manutenção das relações de equilíbrio entre as fases líquida e sólida, que derivam das condições físicas e biológicas do entorno (KUBOTA, 2010; FONTANA, 2011; MEDEIROS et al., 2015). O conhecimento sobre a nucleação e crescimento do cristal de cloreto de sódio, permite inferir acerca do controle de fatores abióticos e suas interações (especialização), que refletem diretamente nos resultados quantitativos e qualitativos dos cristais produzidos.

Nas salinas solares de Sfax (Tunísia), Amdouni (2010) observou que geoquímica do líquido de inclusão condiciona a qualidade do cristal de cloreto de sódio (halita), que pode ser precipitado em feição “leitosa” (presença de

inclusão fluida) e límpida (ausência de inclusão fluida). Ainda este autor, definiu a formação de três tipos de estruturas das halitas: hopper shape, inverse pyramid e chevron shape.

O processo de extração de evaporitos vem passando por um estágio contínuo de modernização global (DE FLERS, 1967, 1969; BREMER, 1983; JAVOR, 2002; OREN, 2003; DAVIS, 2009; LIU, 2002; RAHMAN, 2009; ZHILING, 2009; MEDEIROS et al., 2015). Entretanto, persiste no Brasil uma carência significativa de estudos relacionados sobre a cinética de desenvolvimento dos minerais evaporíticos. A classificação das típicas halitas (NaCl) precipitadas nas salinas solares brasileiras poderá auxiliar na compreensão dos fatores que interferem no processo de cristalização do cloreto de sódio, contribuindo para evolução do processo produtivo.

Portanto, a presente pesquisa objetiva caracterizar a morfologia dos principais tipos de halitas precipitadas em salinas solares brasileiras, associando a sua forma às influências de fatores abióticos conforme reconhecido na literatura.

MATERIAL E MÉTODOS

A atividade de extração de sal marinho no Estado do Rio Grande do Norte ocorre especificamente ao longo do litoral setentrional, dividida ao longo de três zonas estuarinas: Apodi/Mossoró, Piranhas/Assú e Guamaré/Galinhas (Figura 1).

Foram selecionados cinco pontos para amostragens de halitas ao longo de 5 tanques cristalizadores (Figura 2), de uma empresa salineira situada no município de Areia Branca (RN), inserida na zona Apodi/Mossoró. Foram realizadas perfurações manuais nos cristalizadores, desde a camada superficial até o substrato de cada tanque (laje de sal), correspondendo a aproximadamente 15 cm em cada ponto coletado.

As amostras dos cristais de cloreto de sódio foram armazenadas em sacos plásticos de 1L; em seguida, para diminuir a umidade, foram mantidas em uma estufa térmica, por 72h, a uma temperatura média de 40°C.

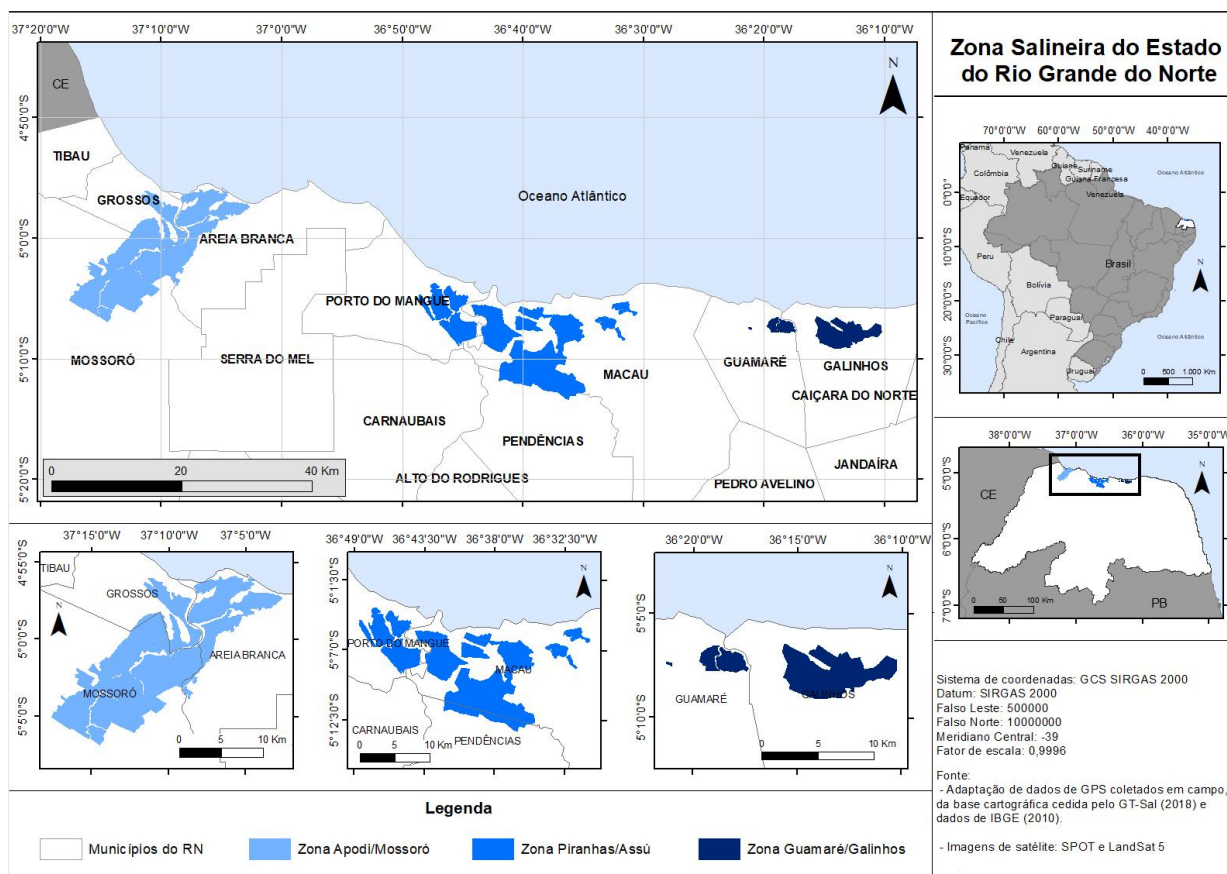


Figura 1. Localização da zona salineira do Estado do Rio Grande do Norte (Brasil).

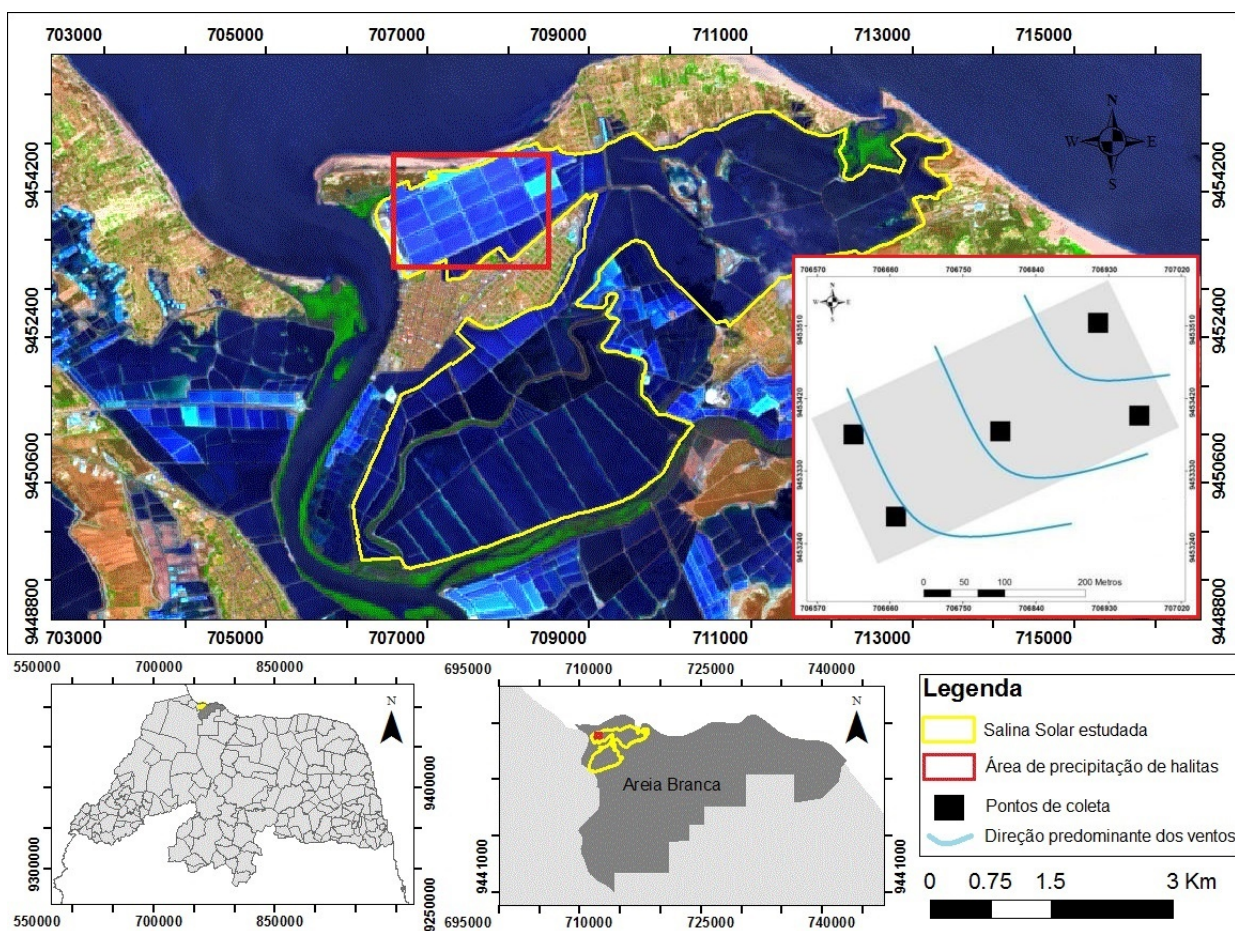


Figura 2. Amostragens de halitas em tanques cristalizadores de salina solar.

Após este tempo, foi realizado uma triagem, que considerou a dimensão da matéria e o maior delineamento da forma de cada cristal. As amostras foram distribuídas sobre placas de Petri e observadas com o auxílio de uma lupa eletrônica (ou estereoscópica) Olympus SZ40, para serem distinguidos e tabulados os diferentes tipos dos cristais de cloreto de sódio encontrados, em associação às descrições de Amdouni (AMDOUNI, 2010).

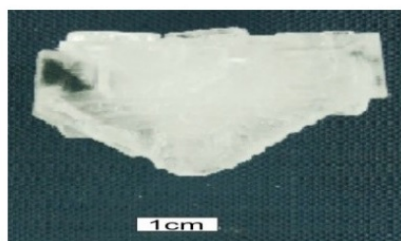
RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram identificados o predomínio de três tipos de estruturas, que são desenvolvidas a partir de um formato inicial cúbico: Tipo I (hopper

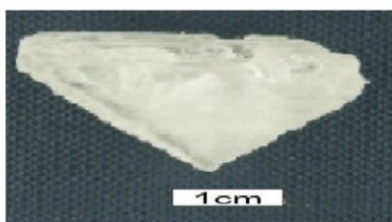
shape), Tipo II (inverse pyramid); Tipo III (chevron shape) (AMDOUNI, 2010; WEBB, 2011) (Figura 3).

O Tipo I (hopper shape), tem sua estrutura caracterizada à feição de “cubo”, com afunilamento em uma das suas faces. Esta estrutura se assemelha a um “funil”, possuindo um orifício central achatado, com os lados rígidos e escalonados.

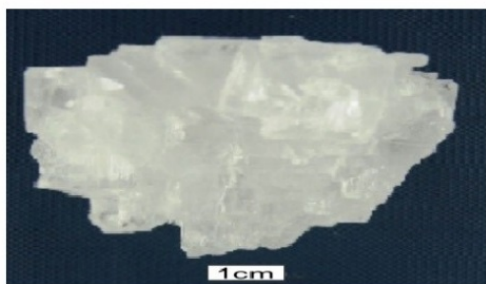
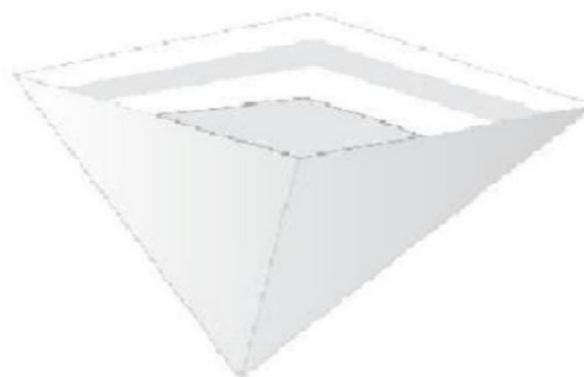
O Tipo II (inverse pyramid) apresenta um formato semelhante a uma pirâmide invertida com laterais lisas. O Tipo III (chevron shape) é caracterizado, morfologicamente, a partir do crescimento de um dos lados do cristal em sentido unidirecional, formando camadas com divisas e fragmentos irregulares (AMDOUNI, 2010).



Tipo I



Tipo II



Tipo III



Figura 3. Tipologia das halitas (NaCl) encontradas em salinas solares.

Os cristais Tipo I (hopper shape) e Tipo II (inverse pyramid) formam-se na interface ar-salmoura. Na fase inicial, estes flutuam na camada superior diante da tensão superficial e a menor densidade em relação ao fluido salino do reservatório. Durante a fase de desenvolvimento, com o aumento do peso/densidade, acabam decantando e assim depositando-se no fundo dos tanques de cristalização. Por estas condições, os cristais Tipo I (hopper shape) se desenvolvem principalmente em ambientes lânticos, ou seja, quanto menor a influência do vento, maior o número de cristais hopper shape formados (HANDFORD, 1990; SILVA, 1997).

A composição geoquímica do líquido de inclusão em conjunto com a influência dos ventos, condiciona a qualidade do cristal de cloreto de sódio (halita) precipitado, o qual pode ser leitoso ou límpido (AMDOUNI, 2010). Sobre a área de estudo, Medeiros et al., (2015) afirmam que a direção (Nordeste) e intensidade dos ventos provoca maiores zonas de acumulação de sal em setores restritos no tanque de cristalização, decorrente da agitação potencial às salmouras. Esta condição tende interferir na cinética de desenvolvimento e crescimento dos cristais, derivando na produção do Tipo III.

O Tipo III é menos vulnerável a ambientes agitados (expostos a fortes ventos unidirecionais), face aos demais exemplos de cristais de cloreto de sódio encontrados. O desenvolvimento ocorre principalmente no fundo dos cristalizadores, agregados a cristais já depositados (sobrecrescimento), disputando espaço e assim gerando esta modalidade de halita, conforme também observado em outras áreas (HANDFORD, 1991; SILVA, 1997; SILVA et al., 2000).

CONCLUSÃO

Foram identificados os cristais de cloreto de sódio do Tipo I, II e III, que tem gênese associada à localização dos cristalizadores e influência de parâmetros físicos. A condição de menor agitação permite ao maior crescimento das halitas.

As tipologias I e II apresentam desenvolvimento em ambientes lânticos, que permite maior capacidade de crescimento e dureza.

O cristal Tipo III denota a capacidade dessa morfologia por ser menos vulnerável a ambientes agitados, decorrente dos fortes ventos unidirecionais, que, entretanto é um importante contribuinte para o desenvolvimento da atividade salineira.

Portanto, para caso de seleção de novas áreas salineiras ou reestruturação da interconexão de tanques já construídos, é imprescindível considerar que as áreas de cristalização devem ocupar locais mais abrigados, em relação aos ventos, de modo a potencializar o desenvolvimento das halitas I e II.

AGRADECIMENTOS

A Norte Salineira S/A – NORSAL pelo apoio na execução da presente pesquisa.

REFERÊNCIAS

- AMDOUNI, R. 1990. *Etude géochimique des saumures libres, des sédiments et des sels dans la saline de Sfax (Tunisie)*. Thèse de l'Université Paris IV 237, Paris, França.
- AMDOUNI, R. 2000. Chemical study of free brine in solar salt works of Sfax saline (E.S of Tunisia). *In: 8th World Salt Symposium The Netherlands*. Haia, Holanda, 2000.
- AMDOUNI, R. 2006. The salt deposit that can be precipitated from free brines of Sfax Saline (S. E. of Tunisia). *In: 1st International Conference on the Ecological Importance of Solar Saltworks (CEISSA 06)*. Santorini Island, Greece.
- AMDOUNI, R. 2009. Behaviour of trace elements during the natural evaporation of sea water: case of solar salt works of Sfax Saline (S. E of Tunisia). *Global Nest Journal*, v. 11, p. 96-105.
- AMDOUNI, R. 2010. Incidence of fluid inclusions on the chemical quality of salt produced in Sfax saline (E.S of Tunisia). *Global Nest Journal*, v. 12, p. 409-416.
- ANDRADE, L.L. 1980. Os Evaporitos de Sergipe (Geologia, Exploração e Industrialização). Seminário apresentado ao Departamento de Química da PUC/RJ, 1980.
- BAAS-BECKING, L.G.M. 1931. Historical notes on salt and salt-manufacture. *Scientific Monthly*, v. 32, p. 434-446, 1931.

- BASEGGIO, G. 1973. The Composition of Sea Water and Its Concentrates. *In: Fourth Symposium on Salt*.
- BORGES, F.S. 1996. *Elementos de cristalografia*. 2 ed. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa Portugal.
- BREMER J.L. 1983. Solar salt production at Exportadora de Sal. *In: 6th International Symposium on Salt*, Toronto, Ontario, Canadá.
- CÂMARA, A.L. 1999. *Produção de Sal por Evaporação Solar: operação e dimensionamento de salinas*. 1 ed., Antenna Edições Técnicas, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- COSTA, D.F.S.; SILVA, A. A. MEDEIROS, D.H.M.; LUCENA FILHO, M. A.; ROCHA, R. 2013. Breve revisão sobre a evolução histórica da atividade salineira no Estado do Rio Grande do Norte (Brasil). *Rev. Sociedade & Natureza*, v. **25**, p. 21 – 34.
- DAVIS, J, S. 2009. Solar Saltworks: salt manufacture from an environmentally friendly industry. *In: 2nd International Conference on the Ecological Importance of Solar Saltworks*, Merida, Yucatan, Mexico.
- DE FLERS P. 1967. *Solar Salt Production*. Compagnie des Salins uu Midi et des Salines de Djibouti, 51 Rue d'Anjou, Paris, França.
- DE FLERS, P., CAILLAUD, A., CHARUIT, P. 1969. Solar salt production. Study of Evaporation-Increase of Salt Deposit. *In: 3rd Symposium on Salt*, p. 51-62.
- DE MEDEIROS ROCHA, R.; COSTA, D.F.S., XAVIER-FILHO, L.; LUCENA-FILHO, M.A.; BEZERRA, R.M.; MEDEIROS, D.H.M.; AZEVEDO SILVA, A.M; ARAÚJO C.N. 2011. Brazilian solar saltworks – ancient uses and future possibilities. *In: 12th International Conference on Environmental Science and Technology*, Rhodes Island, Greece.
- FONTANA, P.; SCHEFER, J.; PETTIT, D. 2011. Characterization of sodium chloride crystals grown in microgravity. *Journal of Crystal Growth*. v. **324**, p. 207-211.
- JAVOR, B.J. 2002. Industrial microbiology of solar salt production. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, v. **28**, p. 42–47, 2002.
- KENDALL, A.C. 1984. Evaporites. *In: WALKER, R.G. (Ed.). Facies Models*. Second Edition. Geoscience Canada Reprint Series 1, Cap. 17, p. 259-296.
- KUBOTA, N.; OTOSAKA, H.; DOKI, N.; YOKOTA, M.; SATO, A. 2000. Effect of lead impurity on the growth of sodium chloride crystals. *Journal of Crystal Growth*. v. **220**, p. 135-139.
- LESTER, J. E.; SOMORJAI, G. A. 1968. Studies of the evaporation mechanism of sodium chloride single crystals. *The Journal of Chemical Physics*. v. **49**, p. 2940-2949.
- LIU, Z; LI, P.; LIU, X. 2002. Culturing artificial algal mats to improve the salt yield and quality in saltworks. *Ecological Engineering*, v. **18**, p. 379-383.
- MEDEIROS, D.H.M.; DE MEDEIROS ROCHA, R.; COSTA, D.F.S. 2015. Influência de fatores ambientais no processo de extração de sal marinho em salinas solares do Brasil. *Caderno Prudentino de Geografia*, n. **37**, v.1, p. 92-109.
- MEDEIROS, D.H.M.; CAVALCANTE, A.A.; PINHEIRO, L.S. 2018. Respostas dos padrões de sedimentação e hipersalinidade na cobertura vegetal de planície estuarina sob influência da semiaridez. *Geosul*, v. **33**, n. 66, p. 70-84.
- MERSMANN, A. 2001. *Crystallization Technology Handbook*. 2 ed. Taylor & Francis Group, New York, Estados Unidos.
- OREN, A. 2003. *Halophilic microorganisms and their environments*. Springer-Verlag.
- OREN. A. 2009. Saltern evaporation ponds as model systems for the study of primary production processes under hypersaline conditions. *Aquatic Microbial Ecology*, v. **56**, p. 193-204.
- OREN, A. 2010. Thoughts on the “missing link” between saltworks biology and solar salt quality. *Global Nest Journal*, v. **12**, n. 4, p. 417-425.
- RAHMAN, A.A; JEYALAKSHMI, R. 2009. Integration of artemia in Indian saltwork economic opportunities. *In: 2nd International Conference on the Ecological Importance of Solar Saltworks*, Merida, Yucatan, Mexico.
- SANTOS, P. P. 2002. *Evolução econômica do Rio Grande do Norte: (século XVI ao XXI): 500 anos de história do RN*. 2^o Ed., Departamento Estadual

de Imprensa, Natal, RN, Brasil.

SATA, T. 1992. Vaporization rates from sintered bodies and single crystals of NaCl in flowing air. *Journal of Materials Science*, v. **27**, p. 2946-2951.

SILVA, M.A.M.; SANTOS, C.L. 1997. Halitas das salinas de Cabo Frio: reconhecendo das morfologias como subsídio para o entendimento de halitas pretéritas. *Boletim Geociências da PETROBRAS*, v.**11**, p. 74-83.

SILVA, M.A.M.; SCHREIBER, B.; CHARLOTTE, C.L. 2000. Evaporites as mineralresources. *Rev. Bras. Geof.*, v. **18**, n.3, p. 338-350.

WEBB, B.M.; GAROFALINI, S.H.; SCHERER, G.W. 2011. Molecular dynamics investigation of solution structure between NaCl and Quartz Crystals. *The Journal of Physical Chemistry*. p. 19724-19932.

ZHANG, J.; ZHANG, S.; WANG, Z. 2011. Hopper-Like Single Crystals of Sodium Chloride Grown at the Interface of Metastable Water Droplets. *Angewandte Chemie International*, p. 6044–6047.

ZHILING, J.; GUANGYU, Y. 2009. The promotion of salt quality through optimizing brine concentration a new technique “bidirectional brine concentration”. *Global Nest Journal*, v. **11**, p. 58-63.

Impressão e Acabamento: UERJ - Universidade Estadual do Rio de Janeiro
Setembro de 2021
Capa: triplex 250 g / Miolo: couchet brilho 115 g / Tipologia: Times New Roman