

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO

CENTRO DE ENGENHARIAS - CE

ENGENHARIA QUÍMICA

CAMILA SENNA PEREIRA

**ANÁLISE DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DE SALMOURAS E DO SAL
PRODUZIDO PELA SALINOR– SALINAS DO NORDESTE S/A**

MOSSORÓ RN

2017

CAMILA SENNA PEREIRA

**ANÁLISE DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DE SALMOURAS E DO SAL
PRODUZIDO PEDLA SALINOR– SALINAS DO NORDESTE S/A**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado a
Universidade Federal Rural do Semi-Árido –
UFERSA, Centro de Engenharias – CE para
obtenção do Título de Bacharela em Engenharia
Química.

Orientador: Dra. Izabelly Larissa Lucena
Supervisor do estágio: Edgleson de Carvalho Costa
– Químico/SALINOR.

MOSSORÓ – RN

2017

© Todos os direitos estão reservados a Universidade Federal Rural do Semi-Árido. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do (a) autor (a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996 e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. O conteúdo desta obra tomar-se-á de domínio público após a data de defesa e homologação da sua respectiva ata. A mesma poderá servir de base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu (a) respectivo (a) autor (a) sejam devidamente citados e mencionados os seus créditos bibliográficos.

P436a Pereira, Camila Senna.
 ANÁLISE DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DE
 SALMOURAS E DO SAL PRODUZIDO PELA SALINOR -
 SALINAS DO NORDESTE S/A / Camila Senna Pereira. -
 2017.
 41 f. : il.

 Orientadora: Izabelly Larissa Lucena.
 Monografia (graduação) - Universidade Federal
 Rural do Semi-árido, Curso de Engenharia
 Química, 2017.

 1. Sal. 2. Análises. 3. Evaporação. I. Lucena,
 Izabelly Larissa, orient. II. Título.

O serviço de Geração Automática de Ficha Catalográfica para Trabalhos de Conclusão de Curso (TCC's) foi desenvolvido pelo Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação da Universidade de São Paulo (USP) e gentilmente cedido para o Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (SISBI UFERSA), sendo customizado pela Superintendência de Tecnologia da Informação e Comunicação (SUTIC) sob orientação dos bibliotecários da instituição para ser adaptado às necessidades dos alunos dos Cursos de Graduação e Programas de Pós-Graduação da Universidade.

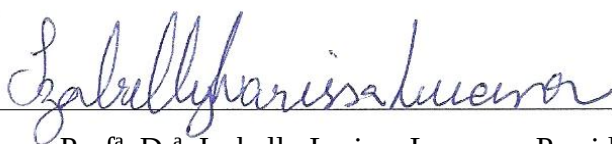
CAMILA SENNA PEREIRA

**ANÁLISE DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DE SALMOURAS E DO SAL
PRODUZIDO PELA SALINOR– SALINAS DO NORDESTE S/A**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado a
Universidade Federal Rural do Semi-Árido –
UFERSA, Centro de Engenharias – CE para
obtenção do Título de Bacharela em Engenharia
Química.

APROVADO EM: 22/05/2017

BANCA EXAMINADORA



Prof^a. Dr^a. Izabelly Larissa Lucena – Presidente – UFERSA



Mestre Raniere Dantas Valença – Primeiro membro – UFERSA



Prof. Dr. Alessandro Alisson de Lemos Araújo – Segundo membro – UFERSA

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me concedido a vida e ser aquele que me dá o folego todas as manhãs.

Aos meus pais, Ariariza Sena de Lima Pereira e Edivan Fernandes Pereira, pelos ensinamentos passados a mim e pela oportunidade de estudar e realizar esse sonho, sempre buscando o melhor para a minha vida. Agradeço-os pelo suporte emocional e financeiro, sem eles eu não teria chegado até aqui. Amo-vos imensamente.

A minha irmã Karen e minhas primas Mônica, Marisa, Kaline e Tathiany por todo apoio emocional que me foi dado. Amo vocês.

Aos meus avós, por sempre me darem conselhos e me ensinarem a ser uma pessoa íntegra e de caráter, assim como eles. Os carregarei para sempre em meu coração.

Ao meu namorado Ecivan, por seu amor e apoio emocional, estando sempre comigo nas situações boas e ruins, me ajudando superar os momentos de ansiedade e desânimo durante a caminhada.

A todos os meus familiares que ajudaram de forma direta ou indireta na formação, me dando apoio e carinho.

Ao meu grupo de estudos, companheiros de graduação, que sempre me ajudaram nas disciplinas e aguentaram meus dias de estresse.

A todos os funcionários da empresa Salinor – Salinas do Nordeste S/A, que de alguma forma me ajudaram no desenvolvimento do estágio, em especial a Lucélia, Elias, Laerte e Edgelson, meu supervisor. Sem vocês esta etapa da minha formação não teria sido tão divertida e, ao mesmo tempo, rica em conhecimentos.

Ao Laboratório de Plasma da UFERSA, coordenado pelo professor Clodomiro Alves Júnior, pois a pesquisa desenvolvida de 2014 a 2016 serviu de base para os conhecimentos que tenho hoje sobre a produção de sal.

A minha orientadora, Izabelly Larissa Lucena, por sua disposição de sempre me ensinar, se mostrando prestativa e preocupada com o meu aprendizado, desde quando iniciei o curso de engenharia química até o momento da elaboração deste relatório.

“Não temas, porque eu sou contigo; não te assombres, porque eu sou teu Deus; eu te fortaleço, e te ajudo, e te sustento com a destra da minha justiça.”

(Bíblia Sagrada – Isaías 41:10)

RESUMO

O sal, por definição química, é um composto iônico neutro e existe sob diversas formas no globo terrestre, podendo ser encontrado em minas, lagos salgados ou através da evaporação da água do mar. O homem desde cedo reconheceu o seu potencial, existindo as mais diversas utilizações para o mesmo, desde a alimentação humana e animal, até as indústrias têxteis, químicas e farmacêuticas. A produção do mesmo passa por diversos estágios de evaporação, concentração e cristalização até chegar à colheita e beneficiamento do produto final. Todos esses estágios necessitam de um controle feito por análises físico-químicas, como análises de pH, densidade e composição das salmouras e do sal. As atividades descritas foram realizadas no laboratório de análises químicas da empresa Salinor - Salinas do Nordeste S/A em Mossoró, na salina Francisco Menescal, pertencente a este grupo. No desenvolvimento deste estágio, foi possível perceber o compromisso da empresa com a qualidade do produto ofertado, bem como sua responsabilidade com o meio ambiente que a cerca.

Palavras-chave: Sal. Análises. Evaporação.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Curva de solubilidade do NaCl em água. _____	14
Figura 2: Deposição dos sais durante a evaporação da água do mar a 25°C _____	14
Figura 3: Fluxograma geral do processo de produção de sal. _____	16
Figura 4: Bombeamento de captação de água da salina Francisco Menescal – Salinor. Cada bomba possui uma capacidade de bombeamento de 2500 l/min. _____	16
Figura 5: Cristalizadores de sal marinho da empresa Salinor-Salinas do Nordeste S/A. _____	17
Figura 6: Colheita de sal mecanizada. _____	18
Figura 7: Empilhadeira de sal. _____	18
Figura 8: Pilha de estocagem e cura do sal _____	19
Figura 9: Embarque de sal através de balaies na cidade de Macau, em 1937. _____	20
Figura 10: Fluxograma do processo produtivo na salina Francisco Menescal _____	22
Figura 11: a) Processo de colheita da flor de sal. b) Flor de Sal da Ilha de Alagamar, produzido pela Salinor. _____	24
Figura 12: Reprodução de mudas para a recuperação do mangue danificado. _____	25
Figura 13: Características físicas e químicas dos diferentes tipos de Sal. _____	26
Figura 14: Determinador de umidade QUÍMIS Q533M. _____	28
Figura 15: Amostras preparadas para determinação de cálcio e magnésio. _____	31
Figura 16: Coloração adquirida pelas amostras após a titulação de cálcio e magnésio. _____	31
Figura 17: Esquema exemplificando como é feita a leitura da densidade e os materiais utilizados. _____	33
Figura 18: Amostra para a titulação de cloretos, antes e após o ponto de viragem. _____	36

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Marcas de sal produzidas na Salina Francisco Menescal (Mossoró), destinado para consumo animal e indústria química/alimentícia. _____	23
Tabela 2: Análises realizadas no sal e nas salmouras. _____	26
Tabela 3: Características granulométricas do sal comum. _____	27
Tabela 4: Análises feitas em sal moído produzido na salina Francisco Menescal. _____	32
Tabela 5: Análises físico químicas realizadas para a água da Estação 1A, no estuário do rio Apodi/Mossoró. _____	36

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	12
2.	OBJETIVOS.....	13
2.1.	Objetivo Geral	13
2.2.	Objetivos Específicos.....	13
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	13
3.1.	O sal	13
3.2.	A História do sal no Brasil: Salinas do RN	14
3.3.	Processo de produção de sal por evaporação solar	15
3.3.1.	Captação da água do mar	16
3.3.2.	Evaporadores.....	17
3.3.3.	Concentradores.....	17
3.3.4.	Cristalização do cloreto de sódio	17
3.3.5.	Colheita e lavagem	18
3.3.6.	Moagem.....	19
4.	A EMPRESA	19
4.1.	Processo produtivo de Salina Francisco Menescal	20
4.2.	Produtos disponibilizados no mercado	22
4.3.	Responsabilidade Ambiental	24
5.	ATIVIDADES DESENVOLVIDAS	26
5.1.	Análises físico-químicas	26
5.1.1.	Análises físico-químicas do sal	26
5.1.1.1.	Determinação granulometria	26
5.1.1.2.	Determinação de umidade	27
5.1.1.3.	Determinação do cálcio e do magnésio no sal.....	28
5.1.1.4.	Determinação do Iodo	31
5.1.2.	Análises físico-químicas das salmouras	33
5.1.2.1.	Determinação do pH.....	33
5.1.2.2.	Determinação da Densidade	33
5.1.2.3.	Determinação do cálcio, cloro e magnésio para as águas/salmouras	34
5.2.	Certificados de qualidade do sal	36
6.	CORRELAÇÕES COM O CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA	37
7.	CONCLUSÃO	37
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	38
	ANEXO A.....	40

ANEXO B..... 41

1. INTRODUÇÃO

O sal é uma substância essencial ao homem e indispensável a todos os tipos de vida animal. Mineral não energético mais produzido e utilizado pelo homem depois do minério de ferro, o sal oferece mais de 14.000 aplicações em suas diversas formas, a maior parte delas na indústria química. É empregado na fabricação de cloro, soda cáustica, ácido clorídrico, vidro, alumínio, plásticos, têxteis, borracha, hidrogênio e celulose, entre outros itens. O sal também é largamente utilizado in natura na indústria alimentícia, na alimentação humana e animal e na preservação de alimentos (NORSAL, 2017).

As salinas têm sido utilizadas pelo homem há milênios, onde as primeiras referências sobre a extração de sal a partir da água do mar foram da China, durante a dinastia do Imperador Huang, há 2.500 a.C. Atualmente, as salinas solares brasileiras constituem ecossistemas artificiais de supramaré explorados para a extração de sal marinho. Este sistema é composto por uma série de tanques rasos e interconectados, nos quais a água do mar é captada e transferida de um tanque para outro por gravidade ou por bombeamento. Ao longo desse circuito, esta água vai evaporando gradativamente, o que aumenta a saturação de sais até se atingir uma salmoura com saturação de 240 gL^{-1} de sais, já no estágio final de cristalização do cloreto de sódio (DE MEDEIROS ROCHA apud DA SILVA COSTA, 2013).

Com o advento no Brasil da política desenvolvimentista baseada na industrialização, veio à implementação de uma indústria salineira de grande porte, com a modernização e dinamização de setores industriais para atender às elevadas demandas geradas pelo crescimento da indústria química, grande utilizadora deste produto como matéria-prima. Esse processo de modernização é principalmente voltado para a obtenção de um maior grau de pureza e qualidade do sal marinho produzido, aliada com a preocupação em se obter um produto que seja fruto de um manejo biológico adequado e em respeito às normas ambientais vigentes no país (DA SILVA COSTA, 2013).

A Salinor é a maior produtora de sal do Brasil, responsável por aproximadamente 45% de todo sal marinho produzido no País. Suas unidades estão localizadas na região nordeste do Brasil, no Estado do Rio Grande do Norte, que é responsável por 90% da produção total brasileira do sal solar. Esta área é favorecida particularmente em praticamente todos os fatores necessários para a produção comercial de sucesso. Ele tem uma alta taxa de evaporação anual de 2.800 mm por ano, com relativamente baixa precipitação de 500 milímetros por ano, sendo de maior concentração no período de março a maio. Também possui um solo impermeável,

altas temperaturas e ventos regulares a uma velocidade média de 25 km por hora (SALINOR, 2017).

A salina de Macau tem capacidade de produção de 1 milhão de toneladas por ano, enquanto as duas salinas de Mossoró juntas têm capacidade de produção de aproximadamente 1,3 milhão de toneladas por ano. No total são mais de 2 milhões de toneladas de sal, que são comercializadas tanto no mercado nacional quanto exportadas para países das Américas do Norte e Sul, África e Europa (SALINOR, 2017).

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

O presente trabalho objetiva estudar a produção de sal por evaporação solar e o controle dos parâmetros físico-químicos importantes na determinação da qualidade do sal produzido na indústria salineira SALINOR S/A, localizada em Mossoró RN.

2.2. Objetivos Específicos

- Monitorar o processo de produtivo do sal, com análises das águas de captação até as águas de descarte dos cristalizadores (águas-mães), fazendo analises de pH, densidade, teor de Magnésio, Cálcio e Cloro presente nas mesmas.
- Controle de qualidade do sal das pilhas de estocagem, do sal enviado a granel em barcas e do sal moído produzido no armazém da empresa. Analisando o teor de Magnésio, Cálcio, umidade, e a granulometria do sal.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. O sal

O sal tem sido uma parte da existência humana desde tempos imemoriais. O primeiro sal foi recolhido a partir lagoas rasas, onde a água do mar podia evaporar, cerca de 5000 a.C. Mais tarde sal foi extraído, e nos Alpes, por exemplo, sal de rocha é conhecido por ter sido extraído a 1400 a.C. Devido à sua importância para a vida humana, o sal teve uma influência sobre a economia, história e cultura (GEERTMAN, 2000).

O Cloreto de Sódio puro possui uma cor branca/translúcida, seus cristais possuem uma forma geralmente uma forma cúbica, com peso molecular de 58,44 g/mol, densidade de 2,165 g/cm³. A sua solubilidade em água varia de acordo com o gráfico da figura 1.

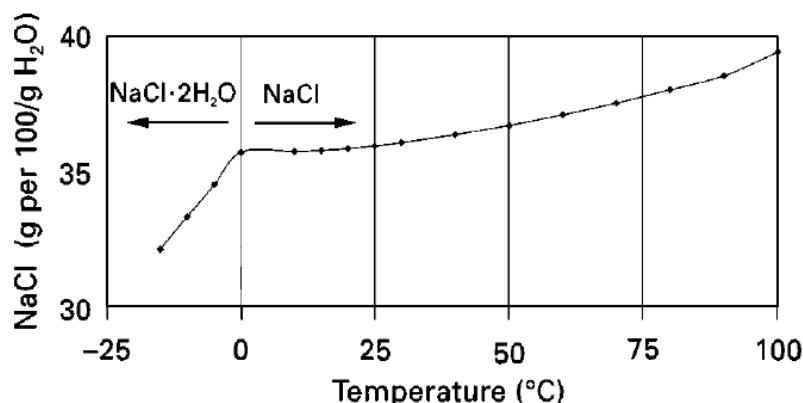


Figura 1: Curva de solubilidade do NaCl em água.

FONTE: GEERTMAN (2000).

A pureza do sal muda segundo sua origem. O sal de mina contém entre 95% e 99% de cloreto de sódio. O evaporado mecanicamente e o evaporado ao sol apresentam em geral pureza acima de 99%. O sal evaporado feito com salmoura purificada atinge o mais alto grau de pureza - em alguns casos, mais de 99,99% NaCl (NORSAL, 2017). Na Figura 2, pode-se observar os sais presentes na água do mar e suas faixas de deposição.

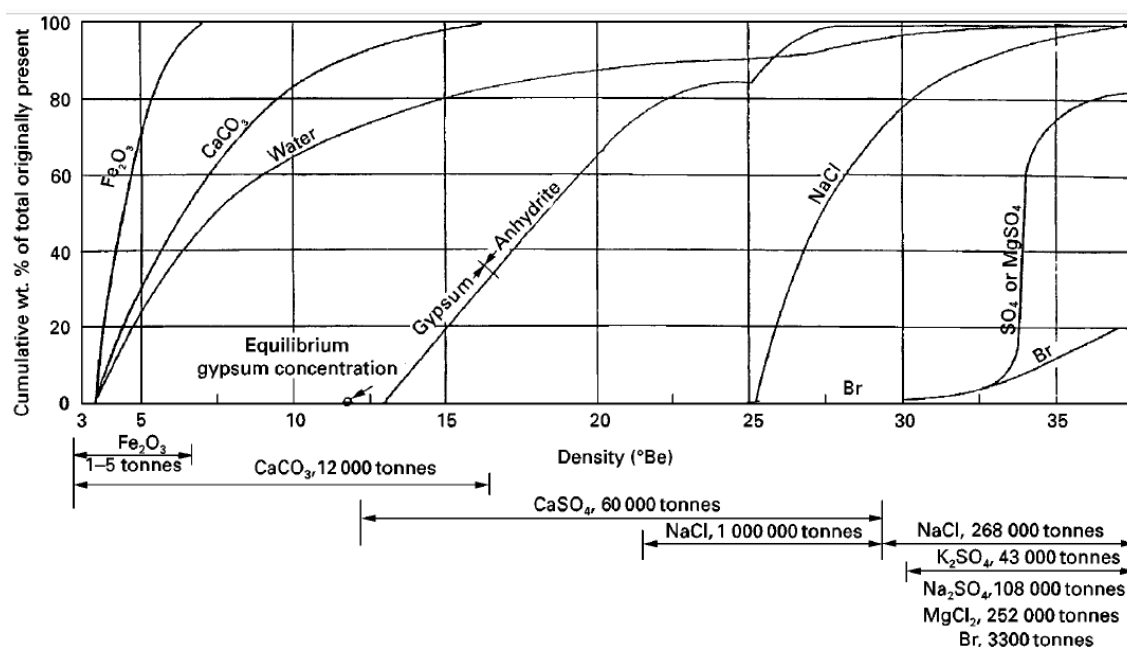


Figura 2: Deposição dos sais durante a evaporação da água do mar a 25°C

FONTE: GEERTMAN (2000).

3.2. A História do sal no Brasil: Salinas do RN

Os maiores produtores de sal do mundo são a China (22,4%), os Estados Unidos (17,5%), a Alemanha (7,2%), e a Índia (6,2%). A produção brasileira é de 2,8%, sendo que a

maior parte dessa produção é de sal marinho. No Brasil, o Rio Grande do Norte é o maior produtor nacional, representando cerca de 90% da produção do país, seguido do Rio de Janeiro (DE OLIVEIRA, 2008).

Os municípios que mais produzem sal no Rio Grande do Norte são Macau, Areia Branca, Mossoró, Grossos e Galinhos. Nessas áreas o sal era formado pela ação das marés e dos ventos, quando a maré baixava, formavam-se piscinas de água do mar em a evaporação era provocada pela ação natural do sol e dos ventos (DE OLIVEIRA, 2008).

Até os anos 1950 e 1960, o sal marinho obtido no Rio Grande do Norte, era baseado no mesmo processo. O sistema produtivo das salinas potiguares trabalhava na dependência da natureza: as marés e os ventos. Houveram alguns tímidos melhoramentos, como a captação de água por meio de moinhos de vento, a cristalização por meio de canteiros e a utilização de instrumentos de metais e carrinhos de mão na colheita de sal, mas a produção ainda era arcaica e antieconômica (DE OLIVEIRA, 2008).

Além dos fatores ligados a cadeia produtiva, os altos custos de carregamento dos navios, transporte e desembarque nos portos do Centro-Sul do país, o principal mercado consumidor do produto, encareciam o preço do sal (DE OLIVEIRA, 2008).

Em 1967, durante uma visita à Mossoró, o então Ministro das Minas e Energia, Mário Thibau, afirmou que a indústria salineira do Rio Grande do Norte poderia sofrer um grande abalo dentro de prazo médio, devido a descoberta de reservas de sal gema em Alagoas, Sergipe e Bahia, que poderia provocar o desaparecimento do parque salineiro potiguar em virtude do baixo rendimento econômico por causa dos altos custos de carregamento e transporte (DE OLIVEIRA, 2008).

Assim, o caminho encontrado para livrar a atividade salineira da falência, seria a mecanização das salinas. A Salina Guanabara, que hoje pertence ao grupo Salinor – Salinas do Nordeste S/A, foi a primeira salina brasileira moderna e integralmente planejada para ser uma fábrica de fazer sal. Ela possuía bombas para movimentação da água dentro da salina, tratores, colheitadeiras, lavador de sal, esteiras transportadoras para movimentação na área de estocagem e embarque, além de outros equipamentos nunca usados no setor.

A demanda de energia era atendida por dois grupos de geradores para as fases de empilhamento, beneficiamento e embarque. Devido estas novas técnicas, a empresa conseguiu se firmar como a maior produtora de sal do país.

3.3. Processo de produção de sal por evaporação solar

A água do mar tem 26 milhões de toneladas de sal por quilômetro cúbico, uma reserva inesgotável. Existem outros sais sólidos diluídos no mar, mas o cloreto de sódio representa 77% do total. O processo de extração do sal marinho divide-se em quatro principais etapas: a concentração da água do mar (evaporadores e concentradores), a cristalização do cloreto de sódio e a colheita e lavagem e a moagem do sal (NORSAL, 2017). Abaixo pode-se ver um fluxograma geral do processo (figura 3).

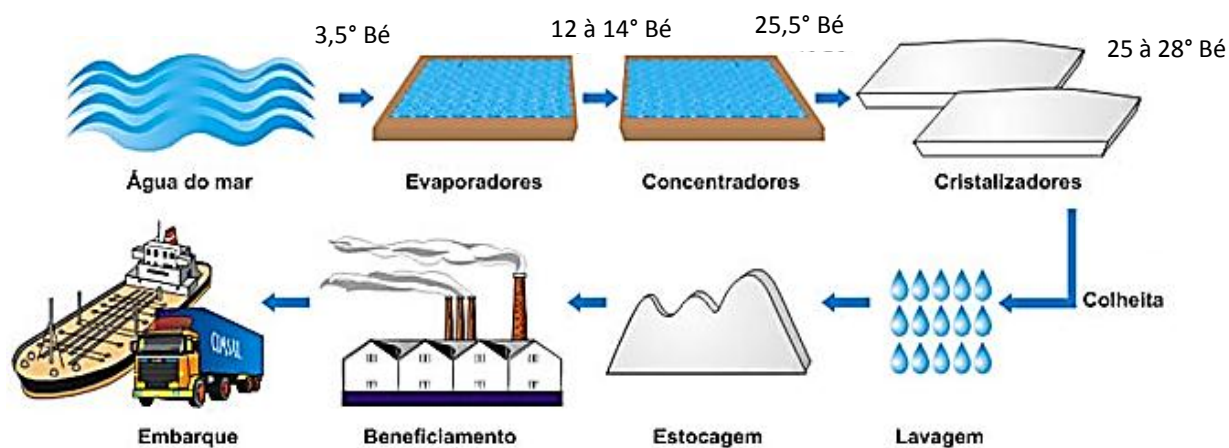


Figura 3: Fluxograma geral do processo de produção de sal.

FONTE: CIMSAL (2017).

3.3.1. Captação da água do mar

A água do mar é captada para as salinas através de bombas verticais localizadas nos rios Conceição e Mossoró, que se comunicam com o mar (Figura 4). Cada 1m^3 de água do mar contém 30 kg de cloreto de sódio. Para se obter um sal com uma pureza que atenda a especificação exigida pelo mercado, só é possível o aproveitamento de 50% a 60% desses 30 kg de sal. Com isso, para a obtenção de cada tonelada de sal são necessários $66,66\text{m}^3$ de água do mar (SALINOR, 2017).



Figura 4: Bombeamento de captação de água da salina Francisco Menescal – Salinor. Cada bomba possui uma capacidade de bombeamento de 2500 l/min.

FONTE: Autoria Própria (2017).

3.3.2. Evaporadores

Ao entrar nas salinas, a água salgada vai para os evaporadores, que se parecem com grandes piscinas, com lâmina de água não superior a 50 cm, interligadas de modo que a salmoura vai sendo transferida adequadamente de um para outro evaporador (SILVA, 2001). Nesse ponto introduz-se a artêmia salina, um micro crustáceo que age como filtro biológico, absorvendo todos os microrganismos e purificando a salmoura (NORSAL,2017).

No final do processo de evaporação, restará somente 10 % da água que foi captada e a concentração dos sais a transformou em uma salmoura saturada. Essa salmoura saturada atinge uma densidade máxima de 14° baumé (unidade de medida de densidade) e então é transferida para os concentradores (SALINOR, 2017).

3.3.3. Concentradores

À medida que a concentração de sais na água da maré vai aumentando, por efeito da evaporação, vai dando lugar a depósitos sucessivos de impurezas, precipitando-se primeiro os sais menos solúveis, que são o carbonato de cálcio (CaCO_3) e o sulfato de cálcio (CaSO_4), formando um subproduto conhecido como Carago. A salmoura continua a se concentrar até atingir o limite de saturação de 25° baumé, ficando pronta para ser transferida para os cristalizadores. (CÂMARA, 1999).

3.3.4. Cristalização do cloreto de sódio

Nos cristalizadores, a evaporação da salmoura saturada precipita os cristais de sal (Figura 5). Cada cristalizador mantém uma camada de 30 a 40 centímetros de salmoura, que é trocada a cada trinta ou quarenta dias (MENDES et al 2012) ou até atingir 28° Baumé. No inverno, o período de tempo de troca de salmoura é geralmente maior, pois além da diminuição da densidade devido a mistura com água doce, é necessário um cuidado para que a chuva não danifique a camada de sal formada.



Figura 5: Cristalizadores de sal marinho da empresa Salinor-Salinas do Nordeste S/A.
FONTE: Autoria Própria.

3.3.5. Colheita e lavagem

Todo o processo de extração do sal é realizado mecanicamente. Ao atingir 28° baumé, a salmoura é descartada para uma lagoa de contenção ou diretamente para o rio, e então inicia-se o processo de escarificação do sal cristalizado, feito por máquinas motoniveladoras. Após a escarificação, a motoniveladora prepara o sal para a colheita, arranjando-o em forma de leira, que em seguida é colocado em caminhões transportadores de sal por colhedoras autopropelidas (Figura 6).



Figura 6: Colheita de sal mecanizada.

FONTE: Autoria própria.

O sal colhido é transportado até o lavador, onde ocorre a remoção de substâncias insolúveis, sulfato de magnésio e outras impurezas incorporadas aos cristais. No lavador, ele recebe um fluxo de salmoura saturada e, ao final do processo, é conduzido a uma esteira de aço inoxidável e transportado para área de estocagem. O sal é estocado, com auxílio de uma empilhadeira (figura 7), em pilhas ao ar livre (figura 8). Nessa etapa ocorre o processo de “cura” para reduzir a umidade e consequente redução de eventuais resíduos de outros sais indesejáveis à qualidade do produto (SILVA, 2001).



Figura 7: Empilhadeira de sal.

FONTE: SALINOR (2017).



Figura 8: Pilha de estocagem e cura do sal

FONTE: Arquivos Salinor.

3.3.6. Moagem

Na moagem, o sal é descarregado num funil de alimentação, de onde sobe em um elevador de canecas para o moinho de martelos. Durante a moagem são acrescentados os aditivos de acordo conforme pedido de produção (iodo e ferrocianeto) e, em seguida, o sal é embalado e transportado em caminhões.

4. A EMPRESA

A Salinor – Salinas do Nordeste, situada em Mossoró-RN, BR 110, Km 15 S/N, inicialmente chamava-se SOSAL (Salina Francisco Menescal e Guanabara), tendo sido fundada no ano de 1961 por Antônio Florêncio de Queiroz, sendo a fusão de micro salinas da região (Moura, 2003).

Fez parte do grupo salineiro chamado SALMAC junto a CIRNE (Cia. Industrial do Rio Grande do Norte), formando o maior grupo salineiro do país na época, gerando emprego e renda para o Estado do Rio Grande do Norte. Na década de 60 passou a ser subsidiária da MORTON SALT COMPANY, de Chicago, Estados Unidos (Moura, 2003).

Inicialmente a salina operava de forma artesanal, onde os operários utilizavam chibancas para “levantar” o sal dos cristalizadores e, com auxílio de pás, o colocava em carros de mão para leva-lo a etapa de lavagem. Nessa etapa, ele era lavado sucessivamente com salmouras saturadas e, posteriormente, empilhado. O carregamento era feito através de balaies sobre as cabeças dos homens (figura 9) ou pendurado no meio de um “calão”, transportado sobre os ombros de dois homens (Moura, 2003).



Figura 9: Embarque de sal através de balaio na cidade de Macau, em 1937.

FONTE: Moura (2017).

Em 1974 houve a criação do Terminal Salineiro de Areia Branca Luiz Fausto de Medeiros, conhecido como Porto-Ilha, uma ilha artificial em alto mar para atender a necessidade de suprir a demanda de sal marinho no mercado interno brasileiro.

Nesse mesmo ano, buscando otimizar o processo de produção do cloreto de sódio, a Salina Francisco Menescal mecanizou o seu processo de colheita, embarque do sal, e beneficiamento do mesmo, barateando o custo com a produção, melhorando a qualidade do produto, e, em contrapartida, gerando desemprego.

Em 2003 a empresa recebeu o nome de Salinor – Salinas do Nordeste S/A, na administração de José Carlos Mandarin. Hoje as salinas Francisco Menescal, salina Guanabara e a salina de Macau, são as maiores do país unindo alto padrão tecnológico à tradição de mais de trinta anos de operação. Elas totalizam uma área de 9980,8 hectares e são responsáveis por quase 48% da produção nacional de sal marinho. Possuem o seu escritório central localizado no Rio de Janeiro, além de um escritório em Natal (SALINOR, 2017).

4.1. Processo produtivo de Salina Francisco Menescal

A água é captada do estuário do Rio Apodi/Mossoró, sempre nos momentos de aumento de maré, utilizando-se de três bombas cada uma com vazão de 2500 l/min, e é levada para o primeiro evaporador (E1). A entrar na salina a água está numa faixa de 3,5 a 6,5° baumé e, por ação da gravidade, é escoada para os evaporadores E2, E3, E4 e E5.

No quinto evaporador a gravidade não é mais suficiente para a distribuição da água, logo, utilizam-se duas bombas, chamadas de bombas do Amaro, para que a salmoura siga seu

percurso até o E11. Ao chegar no E11, a salmoura é bombeada para o ultimo evaporador, o E12, através de duas bombas, conhecidas como bombas localizadas na Ramadinha.

Durante esse percurso, devido a ação dos ventos e do sol, a água vai evaporando e a salmoura ficando mais concentrada, permanecendo em uma faixa de 12 à 14° baumé no E12.

Deste último, a salmoura é encaminhada para os dois concentradores, que podem atuar juntos ou separadamente. Neles ocorre a deposição dos primeiros sais e a salmoura fica lá até 25,5° baumé, sendo regulado para permanecer nesta densidade.

Esses concentradores são ligados por canais a todos os 35 cristalizadores. O abastecimento dos cristalizadores é feito utilizando as bombas de distribuição da Serra Vermelha e a do Rio do Carmo.

A salmoura permanece nos cristalizadores de 25 à 28° baumé, que é a faixa de precipitação do NaCl, e ao atingir seu limite máximo, a salmoura é descartada e o cristalizador é reabastecido ou, quando possui uma lamina de sal adequada, o sal é colhido. Esse é processo só é possível com o monitoramento constante da densidade, nível de evaporação, altura lâmina de salmoura, concentração de íons e acompanhamento do crescimento de cristas de NaCl.

O crescimento médio de sal nos cristalizadores de 3 cm por mês, sua produção dura em média 6 meses, e então é colhido com auxílio de máquinas. Ele é levado pelos caminhões para um lavador Denver de duas seções com vazão nominal de 200 t/h em cada, e é misturado com salmoura saturada em fusos helicoidais, para promover a remoção de impurezas, como insolúveis, sulfatos de cálcio e magnésio. Após a lavagem, o sal é levado por uma esteira e estocado em pilhas com auxílio de uma empilhadeira.

O produto final obtido após a lavagem é o sal grosso. Para a produção do sal moído, o sal grosso levado por caminhões-caçambas e despejado em um foço com quatro elevadores helicoidais com capacidade total de 80 t/h, que leva o sal à cada um dos quatro moinhos do tipo martelo.

No processo de moagem, adiciona-se o iodato de potássio (KIO_3) e ferrocianeto através de gotejamento. A cada 30 minutos, é feita a coleta de uma amostra de sal de cada moinho e é feita a análise de concentração de iodo, para verificar se a mesma se encontra dentro das normas. De acordo com a RDC “Dispõe sobre o teor de iodo no sal destinado ao consumo humano e dá outras providências” de 24 de abril de 2013 (BRASIL, 2013.), a concentração de iodo deve estar ente 15 e 45 ppm. Pela INS 535, o concentração de ferrocianeto deve estar entre 5 e 10

ppm (BRASIL, 1975). Caso os aditivos não estejam dentro dessas faixas, o laboratorista altera a vazão dos mesmos imediatamente. Na figura 10 pode-se observar o fluxograma do processo.

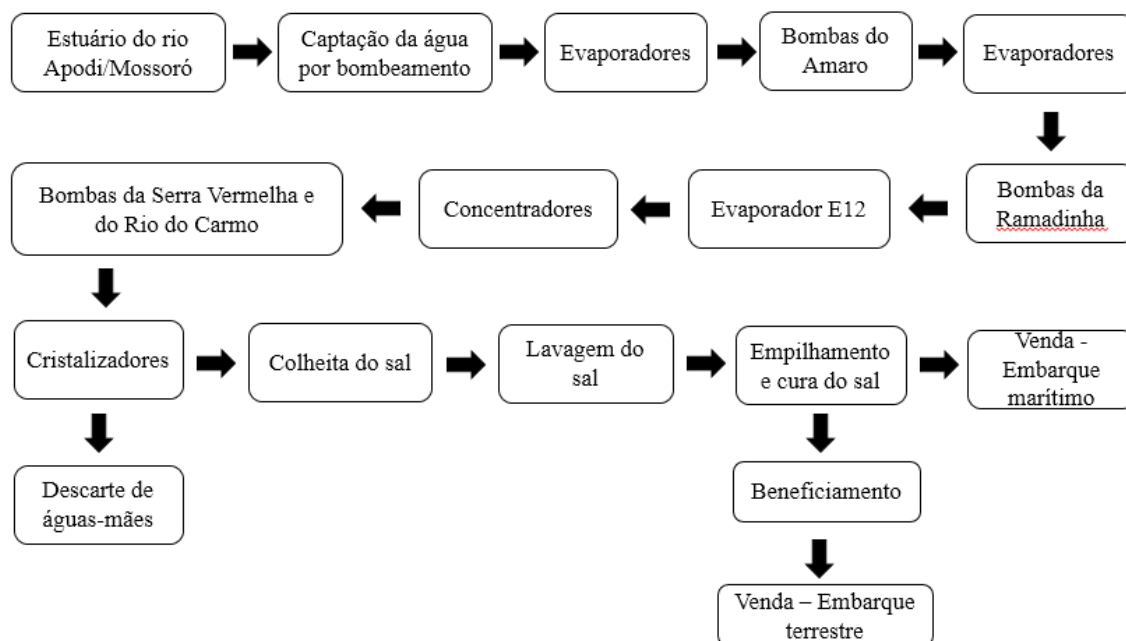


Figura 10: Fluxograma do processo produtivo na salina Francisco Menescal

FONTE: Autoria Própria.

O campo Francisco Menescal produz cerca de 700 mil toneladas por ano, e, junto salina Guanabara, formam a Salinor-Mossoró, totalizando 1,3 milhões de toneladas anuais de sal marinho.

4.2. Produtos disponibilizados no mercado

Na Salina Francisco Menescal, em relação à pureza, o sal pode ser do tipo Comum, Químico, ou Químico Especial. O sal comum é o que sai diretamente da lavagem, com teor de cálcio inferior a 1%. Já o sal Químico deve ser separado da pilha e “aguado” com água potável até atingir um percentual de magnésio limite de 0,15%. O sal Químico Especial é ainda mais trabalhado que o anterior, ele possui uma proporção entre cálcio e magnésio de 3:1, ou seja, no máximo 0,15% de Magnésio e 0,45% de cálcio.

Em relação ao beneficiamento e distribuição, o sal é vendido a granel (grosso), ou beneficiado (moído) no armazém da empresa. Tanto o sal grosso como o moído possuem a pureza de acordo com a escolha do cliente, podendo ser qualquer uma das citadas no parágrafo anterior.

O sal grosso é obtido ao final do processo de lavagem e estocado em pilhas. Após atingir o percentual de cálcio, de magnésio e umidade desejada, é vendido em caminhões do tipo caçamba e, a maior parte é enviada em barcaças para o terminal salineiro da cidade de Areia

Branca-RN, o Porto-Ilha, para ser embarcado em navios e atender o mercado nacional e internacional.

Para a obtenção do sal moído, o sal grosso é submetido à ação mecânica de moagem e recebe aditivo que atua como antiuementante (ferrocianeto) e recebe ainda o micronutriente iodato de potássio (KIO_3) (SALINOR, 2017). Na tabela 1, podemos ver as marcas de sal produzidas na Salinor-Mossoró.

Tabela 1: Marcas de sal produzidas na Salina Francisco Menescal (Mossoró), destinado para consumo animal e indústria química/alimentícia.

Sal Boiadeiro

Moído e Grosso: 25/50/1000 Kg

Moído e isento de aditivos: 50/1000 Kg



Sal Ema

Moído e Grosso: 25/50/1000 Kg



Sal Luzente

Moído e Grosso: 25/50/1000 Kg



Sal Navio

Moído e Grosso: 25/50/1000 Kg



Sal Nevado

Moído e Grosso: 25/50/1000 Kg



FONTE: SALINOR (2017).

A produção de sal para consumo humano é feita apenas na refinaria de Macau em embalagens de 1 kg, onde são obtidos os produtos Salmac, Nevado e Brilho, todos moídos e iodados. O produto líder de mercado é o Marlin, disponibilizado na forma refinada iodada ou grosso para churrasco (SALINOR, 2017).

Um produto recentemente disponibilizado pela salina de Macau é a Flor de Sal, uma especiaria de produção mais delicada e sabor mais apurado. Ela é composta por cristais leves, em forma de palheta, de uma brancura extrema, que se formam na superfície de pequenos cristalizadores, formando uma fina película de sal que os cobre (figura 11-a) (NECTON, 2017). Colhida manualmente e seca ao sol, na Ilha de Alagamar, no Rio Grande do Norte, é um produto totalmente artesanal e natural, o que preserva todos os sais minerais e oligoelementos presentes na água do mar. É vendida em embalagens de 125g e 250g (figura 11-b) (SALINOR, 2017).



Figura 11: a) Processo de colheita da flor de sal. b) Flor de Sal da Ilha de Alagamar, produzido pela Salinor.

FONTE: a) NECTON (2017). b) SALINOR (2017).

4.3. Responsabilidade Ambiental

O mangue é uma região de transição entre os ambientes terrestre e marinho, possui uma vegetação halófitas e solo lodoso. É um ecossistema complexo, fértil e diversificado, um berçário natural para diversos tipos animais como aves, crustáceos, peixes e moluscos. Por isso, a Salinor se preocupa em criar condições para que o mangue ao redor de suas salinas se desenvolva e ocupe novas áreas de marés (SALINOR, 2017).

Através de um trabalho pioneiro, realizado pelos biólogos da empresa, é feito um monitoramento constante para impedir qualquer influência da área de maior salinidade na área de mangue, criando assim condições para fixação das sementes no solo e para o replantio de mudas. Desta forma, o manguezal é revigorado, promovendo o melhor equilíbrio do meio-ambiente, o que se traduz em água mais pura para a produção de sal (SALINOR, 2017).

A empresa realiza alguns projetos voltados à conservação do meio ambiente, entre eles estão:

- Recuperação do mangue no estuário do rio Apodi/Mossoró

A reprodução das mudas (figura 12) é feita na própria empresa, que no momento certo são plantadas nas áreas danificadas do leito do rio.



Figura 12: Reprodução de mudas para a recuperação do mangue danificado.

FONTE: SALINOR (2017).

- Qualificação do funcionário

Ao ser contratado pela empresa, o novo funcionário participa de um curso de educação ambiental.

- Licenciamento Ambiental

A empresa segue à risca as condicionantes Instituto de Desenvolvimento Sustentável e Meio Ambiente do Rio Grande do Norte, algumas das condições para que a empresa possa operar normalmente são:

- I. A descargas das salmouras só poderá ser efetuada nos períodos de maré de vazante, por um período máximo de 5 horas diárias.
- II. A Empresa, por ocasião do desenvolvimento de suas atividades na área da salina, deverá encaminhar ao Instituto responsável relatórios semestrais dos laudos das análises das águas coletadas, tanto na área de captação para abastecimento dos evaporadores (Anexo A), como dos lançamentos dos efluentes de drenagem das salmouras.

5. ATIVIDADES DESENVOLVIDAS

Todas as atividades foram desenvolvidas no laboratório de análise química da empresa, que é o setor responsável pelo controle desde a matéria-prima utilizada no processo de fabricação do sal até o produto final. Todas as etapas do processo têm um rígido controle de qualidade, que garante as especificações químicas, a granulometria adequada ao produto e demais características compatíveis com a legislação vigente no país.

5.1. Análises físico-químicas

São feitas as análises da água do Rio Apodi/Mossoró, das salmouras e do sal, desde o momento da sua colheita até a distribuição.

Tabela 2: Análises realizadas no sal e nas salmouras.

Análises do Sal	Análises da Salmoura
Granulometria	pH
Umidade	Densidade
Concentração de Cálcio	Concentração de Cálcio
Concentração de Magnésio	Concentração de Cloro
Concentração de Iodo	Concentração Magnésio

FONTE: Autoria Própria.

O sal deve obedecer as especificações do Decreto “Aprova padrões de identidade e qualidade para o sal destinado ao consumo humano”, de 06 de maio de 1975, que podem ser vistas na figura 13, anexo II deste decreto.

Tipo	Impurezas					Composição provável		
	Valores Máximos					(em %)		
	Umidade	Insolúveis	Cálcio	Magnésio	Sulfato	CaSO ₄	MgSO ₄	MgCl ₂
Sal tipo I.....	2,500	0,100	0,070	0,050	0,210	0,237	0,068	0,146
Sal tipo II.....	3,000	0,200	0,140	0,080	0,420	0,476	0,105	0,233
Sal refinado extra....	0,100	0,050	0,030	0,020	0,100	0,102	0,035	0,050
Sal refinado.....	0,200	0,100	0,100	0,100	0,400	0,339	0,200	0,237
Sal refinado úmido..	4,000	0,096	0,095	0,095	0,382	0,325	0,192	0,227

Figura 13: Características físicas e químicas dos diferentes tipos de Sal.

FONTE: BRASIL (1975).

5.1.1. Análises físico-químicas do sal

5.1.1.1. Determinação granulometria

O sal comum, quanto às suas características granulométricas, será classificado como sal grosso, sal peneirado, sal triturado e sal moído, como mostrado na tabela 3 (BRASIL, 1975).

Tabela 3: Características granulométricas do sal comum.

Tipos de sal	Especificações granulométricas
Sal Comum	Sem especificações
Sal Peneirado	Retenção máxima de 5% na peneira nº 4 com 4,76mm de abertura
Sal Triturado	Retenção máxima de 5% na peneira nº 7, com 2,83mm de abertura
Sal Moído	Retenção máxima de 5% na peneira nº 18, com 1,00mm de abertura

FONTE: BRASIL (1975).

O sal refinado de todos os tipos obedecerá à retenção máxima de 5% na peneira nº 20, com 0,84mm de abertura, e à retenção de 90% na peneira número 140 com 0,105mm de abertura (BRASIL, 1975).

A marcha analítica para obtenção da granulometria consiste em pesar aproximadamente 300g da amostra e secar em estufa por 1h a 130° C. Após a secagem, a amostra é colocada na sequência de peneiras adequadas é verificado a massa retida em cada uma das peneiras com o auxílio de uma balança analítica. Com a massa da tara de cada peneira e a massa obtida após o peneiramento, é possível calcular-se o percentual retido em cada uma delas. O cálculo é feito de acordo com a Equação 1:

$$\% \text{ de cada peneira} = \frac{\mu - mp}{mt} \quad \text{Eq.01}$$

Onde,

μ = massa de cada peneira com a amostra

mp = massa de tara da peneira

mt = massa total da amostra

Apesar de não haver especificações para o sal grosso, realiza-se o ensaio para o mesmo, com objetivo de se manter um padrão no fornecimento do produto. Para a análise do sal grosso são utilizadas peneiras de 12,7 mm, 9,52 mm, 6,35 mm, 4,76 mm, 2,80 mm, 2,00 mm, 1,70 mm e fundo; já para o moído utiliza-se peneiras de 1,70 mm, 1,00 mm, 0,85 mm, 0,425 mm, 0,250 mm, 0,180 mm, 0,106 mm e fundo; na sequência em ambos os casos.

5.1.1.2. Determinação de umidade

Pela legislação vigente, o sal comum não deverá possuir umidade superior a 3%, com temperatura de secagem do equipamento regulada para 150°C. Utiliza-se um determinador de umidade QUIMIS Q533M (figura 14). Segue-se abaixo a marcha analítica para a obtenção da umidade do sal:

1. Ajusta-se a temperatura de secagem para 150°C;
2. Liga-se o equipamento e espera-se o mesmo aquecer;
3. Abre-se a tampa e coloca-se o prato inox descartável sobre a balança;
4. Fecha-se a tampa e realiza-se a tara do peso do prato;
5. Coloca-se 5g da amostra sobre a prato e aperta-se o botão de iniciar a leitura;
6. Após o tempo de análise, que é automático, finaliza-se o procedimento e anota-se o percentual de umidade fornecido no visor do equipamento.



Figura 14: Determinador de umidade QUÍMIS Q533M.

FONTE: SPMédica (2017).

5.1.1.3.Determinação do cálcio e do magnésio no sal

A pureza do produto é determinada pela quantidade de cálcio, magnésio e sulfato presente no mesmo, ou seja, quanto menor a concentração encontrada deles, melhor a qualidade do sal. Além da legislação, a quantidade permitida dessas impurezas também é determinada pelo cliente, a indústria química, por exemplo, pede um sal com proporção 3:1 de cálcio e magnésio, não ultrapassando 0,45% e 0,15%, respectivamente.

Essas análises são feitas de acordo com os métodos físico-químicos para análises de alimentos recomendados pela legislação. A solução utilizada da amostra (100g/l) é a mesma e é feita de acordo com os passos seguintes:

1. Tritura-se a amostra em um moinho analítico;
2. Pesa-se 25g da amostra e coloca-se em um béquer de 250 ml;
3. Adiciona-se água destilada até o menisco de 200ml do béquer;
4. Coloca-se o béquer com a amostra em um agitador magnético e, com auxílio de uma barra magnética, dissolve-se o sal;

5. Após a dissolução, transfere-se o líquido para um balão volumétrico de 250ml. Recomenda-se a lavagem do béquer 3 vezes com água destilada, transferindo-se para o balão a cada lavagem com cuidado para que não se perca material;
6. Afere-se o menisco do balão volumétrico.

A determinação do cálcio e do magnésio é feita por titulação utilizando-se o mesmo titulante, o EDTA (etilenodiaminotetracético) a 0,01M. No caso do íon Ca^{2+} , o pH do meio deve ser mantido em 12, para que haja a precipitação do magnésio em forma de hidróxido e o mesmo não interfira na análise do cálcio. Segue-se aos passos para essa análise:

1. Adiciona-se 10ml da solução mãe em um erlenmeyer de 250ml;
2. Com uma proveta, adiciona-se 25ml de água destilada;
3. Adiciona-se 5ml de uma solução de hidróxido de sódio a 20%;
4. Com auxílio de um dosador, adiciona-se uma pequena quantidade de indicador ácido calcon, que confere a solução uma cor rosada;
5. Titula-se a amostra com solução de EDTA 0,01M até que obtenha-se a viragem da cor para um azul nítido;
6. Anota-se o volume gasto de titulante.

O cálculo do percentual é feito utilizando-se a Equação 2:

$$\% \text{ Ca} = \frac{V_{\text{EDTA gasto(Ca)}} \times M_{\text{EDTA}} \times f_{\text{EDTA}} \times m_{\text{eCa}^{2+}} \times 100}{M_a \times \frac{V_a}{V}} \quad \text{Eq.02}$$

Onde,

$V_{\text{EDTA gasto(Ca)}}$ = volume gasto de EDTA na titulação para o cálcio (ml)

M_{EDTA} = molaridade do EDTA (0,01 M)

f_{EDTA} = fator de correção da solução do EDTA

$m_{\text{eCa}^{2+}}$ = miliequivalente grama do cálcio (0,04008 g)

M_a = massa da amostra (25g)

V_a = volume da alíquota usada (10ml)

V = volume total da adição (250ml)

A realização da análise para o íon magnésio é feita de forma análoga a do cálcio, de acordo com o passo a seguir:

1. Adiciona-se 10ml da solução mãe em um erlenmeyer de 250ml;

2. Com uma proveta, adiciona-se 25ml de água destilada;
3. Adiciona-se 10ml de solução tampão 10;
4. Com auxílio de um dosador, adiciona-se uma pequena quantidade de indicador negro de eriocromo T, que confere a solução uma cor rosada;
5. Titula-se a amostra com solução de EDTA 0,01M até que obtenha-se a viragem da cor para um azul nítido;
6. Anota-se o volume gasto de titulante.

Numa faixa de pH de 7 à 11, os íon Ca^{2+} e Mg^{2+} formam um complexo com o indicador negro de eriocromo T e, após a titulação, “liberam” o indicador e formam um complexo com o EDTA, desta forma, o valor de volume encontrado é o da soma dos dois íons, devendo então subtrair-se o volume gasto na determinação do cálcio para que se encontre a do magnésio. O percentual de magnésio é calculado com a Equação 03:

$$\% \text{ Mg} = \frac{(V_{\text{EDTA gasto(Ca+Mg)}} - V_{\text{EDTA gasto(Ca)}}) \times M_{\text{EDTA}} \times f_{\text{EDTA}} \times m_{\text{eMg}^{2+}} \times 100}{M_a \times \frac{V_a}{V}} \quad \text{Eq.03}$$

Onde,

$V_{\text{EDTA gasto(Ca+Mg)}}$ = volume gasto de EDTA na titulação para o cálcio+magnésio (ml)

$V_{\text{EDTA gasto(Ca)}}$ = volume gasto de EDTA na titulação para o cálcio (ml)

M_{EDTA} = molaridade do EDTA (0,01 M)

f_{EDTA} = fator de correção da solução do EDTA

$m_{\text{eMg}^{2+}}$ = miliequivalente grama do magnésio (0,02432 g)

M_a = massa da amostra (25g)

V_a = volume da alíquota usada (10ml)

V = volume total da adição (250ml)



Figura 15: Amostras preparadas para determinação de cálcio e magnésio.

FONTE: Autoria própria.



Figura 16: Coloração adquirida pelas amostras após a titulação de cálcio e magnésio.

FONTE: Autoria própria.

5.1.1.4. Determinação do Iodo

Na salina Francisco Menescal e Guanabara, o sal produzido não é para consumo humano, porém é adicionado Iodo ao sal moído e triturado, pois a empresa acredita que esse sal pode chegar indiretamente ao organismo humano, já que é utilizado em sua maioria na alimentação animal. O teor de iodo no sal previsto por lei é de 15 à 45 miligramas por quilograma de sal (ppm).

Ele é adicionado ao sal na forma de iodato de potássio (KIO_3), que em meio ácido, reage em presença do iodeto de potássio (KI) liberando uma quantidade equivalente de iodo que é titulado com tiosulfato de sódio, utilizando uma solução de amido como indicador. Segue-se a marcha para determinação de iodo:

1. Pesa-se 10 g da amostra de sal em um béquer de 100 ml;

2. Transfere-se a massa pesada para um erlenmeyer de 500ml e adiciona-se aproximadamente 200ml de água destilada;
3. Agita-se o erlenmeyer até a completa dissolução dos cristais;
4. Adiciona-se 5 ml de ácido sulfúrico 1 N;
5. Adiciona-se 1 ml de solução de iodeto de potássio (KI) 10%, obtendo-se uma coloração castanho-amarelado;
6. Adicionar 2 ml de amido 1%, que confere a solução uma coloração azul;
7. Titula-se a amostra com a solução de tiosulfato de sódio 0,005 N até a viragem para incolor;

O cálculo do percentual de iodo é feito utilizando-se a Equação 4:

$$\frac{mg \text{ iodo}}{Kg \text{ de NaCl}} = \frac{Vxfx105,8}{Ma} \quad \text{Eq. 04}$$

Onde,

V = volume de tiosulfato gasto na titulação (ml)

f = fator de correção da solução de tiosulfato de sódio

Ma = massa da amostra (10 g)

Esse procedimento é feito em cada um dos quatro moinhos a cada 30 minutos. Caso no momento da adição do KI não se obtiver uma coloração castanho amarelado, pode-se inferir que a amostra não possui iodo.

Na tabela 4, pode-se ver o resultado da realização desses ensaios analíticos para o sal grosso iodado em big bag de 1000 kg.

Tabela 4: Análises realizadas para sal grosso iodado produzido na salina Francisco Menescal.

Análise química		Análise granulométrica	
Análise	Resultado	Peneira (mm)	Percentual retido (%)
Ca²⁺ (%)	0,055	12,70	7,25
Mg²⁺ (%)	0,047	9,52	18,88
Umidade (%)	2,9	6,35	26,78
KIO₃ (ppm)	15,45	4,76	25,24
		2,80	11,93
		2,00	7,73
		1,00	1,85
		Fundo	0,34

FONTE: Arquivos Salinor.

5.1.2. Análises físico-químicas das salmouras

É necessário o acompanhamento semanal, ou mesmo diário, de todo o processo de produção, monitorando as águas de captação, dos evaporadores e concentradores, as salmouras dos cristalizadores e a água do rio. Esse procedimento é importante tanto para o controle da produção, como para o cumprimento das normas ambientais, que exigem um controle do que é descartado no rio.

5.1.2.1. Determinação do pH

A medição é feita em um pHmetro de bancada QUÍMIS Q400AS, que possui compensação automática de temperatura. Adiciona-se cerca de 60 ml da água/salmoura em um béquer de 100ml e deixa-a em contato com o bulbo do medidor e o termopar. O equipamento fornece a medida de pH, mV e temperatura da solução. É necessário aguardar-se a estabilização do mV e, então, anota-se o valor informado no display.

5.1.2.2. Determinação da Densidade

Adiciona-se a salmoura em uma proveta de 250ml, em seguida, imerge-se um densímetro de baumé na mesma e então, faz-se a leitura da densidade, como mostrado na figura 17.

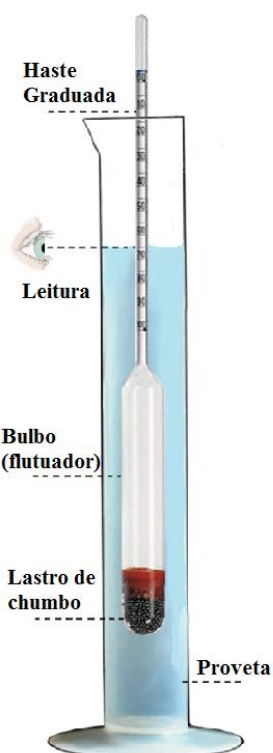


Figura 17: Esquema exemplificando como é feita a leitura da densidade e os materiais utilizados.
FONTE: IPEM-SP (2017).

5.1.2.3. Determinação do cálcio, cloro e magnésio para as águas/salmouras

Utiliza-se uma mesma solução para a determinação desses íons nas salmouras, sendo o procedimento análogo ao feito para o sal. Segue-se os passos para a preparação da amostra:

1. Com o auxílio de uma pipeta volumétrica de 25ml, retira-se uma alíquota de salmoura e transfere-se para um balão volumétrico de 250ml.
2. Faz-se três lavagens com água destilada na pipeta utilizada e, então, afere-se o menisco do balão.

O procedimento para cálcio e magnésio é análogo ao feito para o sal. Segue-se a marcha para determinação do cálcio:

1. Adiciona-se 10ml da solução mãe em um erlenmeyer de 250ml;
2. Com uma proveta, adiciona-se 50ml de água destilada;
3. Adiciona-se 5ml de uma solução de hidróxido de sódio a 20%;
4. Com auxílio de um dosador, adiciona-se uma pequena quantidade de indicador ácido calcon, que confere a solução uma cor rosada;
5. Titula-se a amostra com solução de EDTA 0,01M até que obtenha-se a viragem da cor para um azul nítido;
6. Anota-se o volume gasto de titulante.

Calcula-se a concentração de cálcio pela Equação 05:

$$Ca^{2+}(g/L) = V_{EDTA\ gasto(Ca)} \times f_{EDTA} \times 0,4008 \quad \text{Eq. 05}$$

Onde,

$V_{EDTA\ gasto(Ca)}$ = volume gasto de EDTA na titulação para o cálcio (ml)

f_{EDTA} = fator de correção da solução de EDTA

Na sequência, faz-se a determinação do magnésio, de acordo com os passos a seguir:

1. Adiciona-se 1ml da amostra em um erlenmeyer de 250ml;
2. Com uma proveta, adiciona-se 25ml de água destilada;
3. Adiciona-se 10ml de solução tampão 10;

4. Com auxílio de um dosador, adiciona-se uma pequena quantidade de indicador negro de eriocromo T, que confere a solução uma cor rosada;
5. Titula-se a amostra com solução de EDTA 0,01M até que obtenha-se a viragem da cor para um azul nítido;
6. Anota-se o volume gasto de titulante.

No caso das águas e salmouras, utiliza-se apenas 1ml da amostra devido à grande quantidade de magnésio presente nas mesmas. Calcula-se a quantidade de magnésio de pela Equação 06:

$$Mg^{2+} = (V_{EDTA\ gasto(Ca+Mg)} - V_{EDTA\ gasto(Ca)} \times f_{EDTA}) \times 0,2432 \quad \text{Eq. 06}$$

Onde,

$V_{EDTA\ gasto(Ca+Mg)}$ = volume gasto de EDTA na titulação para o cálcio + magnésio (ml)

$V_{EDTA\ gasto(Ca)}$ = volume gasto de EDTA na titulação para o cálcio (ml)

M_{EDTA} = molaridade do EDTA (0,01 M)

f_{EDTA} = fator de correção da solução do EDTA

Para a determinação de cloretos, utiliza-se o método de Mohr. A titulação é feita utilizando-se o nitrato de prata como titulante ($AgNO_3$) e cromato de potássio como indicador (K_2CrO_4). Ocorrem as seguintes reações durante a titulação:

Reação de titulação: $Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl_{(s)}$ (precipitado branco)

Reação do indicador: $2 Ag^+ + CrO_4^{2-} \rightleftharpoons Ag_2CrO_{4(s)}$ (precipitado vermelho tijolo)

A solubilidade molar do Ag_2CrO_4 ($K_{ps} = 1,1 \times 10^{-12}$) é cerca de 5 vezes maior do que a do $AgCl$ ($K_{ps} = 1,75 \times 10^{-10}$), consequentemente o $AgCl$ precipita primeiro. Imediatamente após o ponto de equivalência a concentração de íons prata torna-se grande o suficiente para iniciar a precipitação do cromato de prata, que sinaliza o fim da titulação. Marcha para determinação de cloretos:

1. Transfere-se uma alíquota de 5 ml da amostra para um erlenmeyer de 250 ml;
2. Adiciona-se 50 ml de água destilada;
3. Adiciona-se 1 ml de nitrato de cromato de potássio 5%;
4. Titula-se a amostra com nitrato de prata 0,1 N, até a obtenção de uma coloração vermelho tijolo.

O cálculo da porcentagem do cloro é efetuado com a Equação 07:

$$Cl(g/L) = V_{AgNO_3\text{ gasto}} \times f_{AgNO_3} \times 7,09 \quad \text{Eq. 07}$$

Onde,

$V_{AgNO_3\text{ gasto}}$ = volume de nitrato de prata gasto na titulação (ml)

f_{AgNO_3} = fator de correção da solução de nitrato de prata 0,1 N

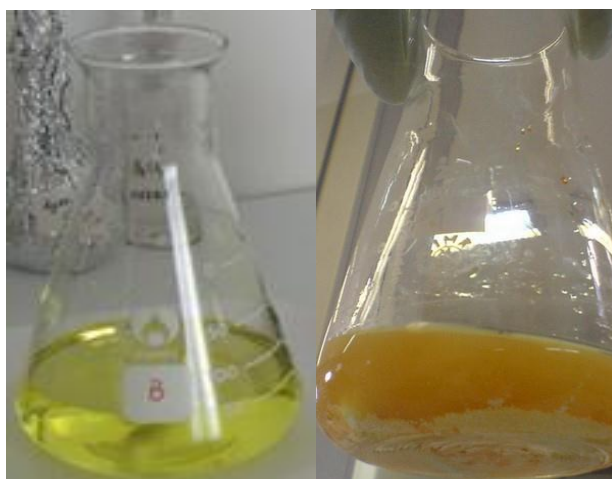


Figura 18: Amostra para a titulação de cloretos, antes e após o ponto de viragem.

FONTE: tal57 (2006).

Na tabela 5, pode-se observar os resultados dessas análises para a água do estuário do rio Apodi/Mossoró, captada no dia 20 de janeiro de 2016 para a produção de sal.

Tabela 5: Análises físico químicas realizadas para a água da Estação 1A, no estuário do rio Apodi/Mossoró.

Análises	Resultado
pH	8,17
°Bé	5,6
Ca ²⁺ (%)	0,501
Mg ²⁺ (%)	11,196
Cl ⁻ (%)	36,868

FONTE: Arquivos Salinor.

5.2. Certificados de qualidade do sal

Após todas as análises feitas para o sal é emitido um certificado com todos os resultados para os clientes, comprovando a qualidade do produto que o mesmo está adquirindo. O sal só é despachado se atender tanto as normas previstas na legislação, quanto o desejo do cliente. Segue-se um modelo de certificado no Anexo B.

6. CORRELAÇÕES COM O CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

Durante o período de estágio, que durou cerca de 3 meses, foi possível observar a aplicação de disciplinas antes vistas apenas na teoria. Um exemplo é a matérias de operações unitárias I, pude ver a aplicação do dimensionamento de bombas para a captação da água do mar.

Apesar de parecer simples, a produção de sal exige o dimensionamento dos evaporadores, concentradores e cristalizadores para a harmonia no funcionamento contínuo do processo, como visto na disciplina de processos químicos industriais.

Utilizou-se bastante os conhecimentos de análises de pH, densidade, titulometria de complexação, titulometria de precipitação, determinação de umidade, entre outros adquiridos nas disciplinas de fundamentos de análises químicas e laboratório de análises químicas. Esses conhecimentos foram aplicados diariamente em situações reais da indústria, como para saber para saber o momento certo e drenar a salmoura de um cristalizador e realizar a análise desse efluente descartado.

7. CONCLUSÃO

Foi possível expandir a visão sobre o funcionamento de uma indústria, podendo observar que algumas variáveis que podem ser simples, desencadeiam uma série consequências na obtenção e qualidade do produto final. Compreende-se então que em um processo contínuo, o controle e monitoramento de variáveis críticas devem ser constantes.

As análises físico-químicas desempenham um papel fundamental na indústria salineira, desde a obtenção da matéria prima até o produto final, pois as mesmas são necessárias a qualidade da mercadoria comercializada.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Decreto nº75697, de 06 de maio de 1975**. Aprova padrões de identidade e qualidade para o sal destinado ao consumo humano. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Poder executivo, Brasília, DF, de 07 mai. de 1975. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/33916/394219/DECRETO_75697_1975.pdf/de103fe5-3a8f-44a1-85b9-cd001701d381>. Acesso em: 05 maio 2017.

_____.AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Ministério da saúde **Resolução nº 23, de 24 de abril de 2013**. Dispõe sobre o teor de iodo no sal destinado ao consumo humano e dá outras providências. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, 22 abr. 2013. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/33880/2568070/rdc0023_24_04_2013.pdf/aa23b2bd-e1a1-40ee-88dc-f90c1c76ee22>. Acesso em: 05 maio 2017.

CIMSAL. Disponível em: <<http://flordesal.cimsal.com.br/producao.html>>. Acesso em: 23 Maio 2017.

DA CÂMARA, C. A. L. **Produção de Sal por Evaporação Solar. Operação e Dimensionamento de Salinas**. 1. ed. 1999. 219p.

DA SILVA COSTA, Diógenes Félix et al. **Breve revisão sobre a evolução histórica da atividade salineira no estado do Rio Grande do Norte (Brasil)**/Brief characterization about the historical evolution of the salt production activities in Rio Grande do Norte State's (Brazil). Revista Sociedade & Natureza, v. 25, n. 1, 2013.

DE OLIVEIRA, MÁRCIA SILVA. **Rio Grande do Norte: geografia e paisagens potiguares**. Márcia Silva de Oliveira, Maria Cristina Cavalcanti e Araújo. - Curitiba: Base Editora, 2008.

GEERTMAN, R. M. **Sodium chloride: Crystallization**. Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering, p. 4127-4134, 2000.

INSTITUTO ADOLF LUTZ (São Paulo). **Métodos físico-químicos para análises de alimentos**/ Coordenadores Odair Zenebon, Neus Sadocco Pascuet e Paulo Tiglea. 4º ed. São Paulo: Instituto Adolf Lutz, 2008.

IPEM-SP. Histórico. Almanaque do IPEM-SP. **Densímetro: Veja para que serve.** 2015. Disponível em: <<https://ipemsp.wordpress.com/2015/11/09/o-densimetro-veja-para-que-serve/>>. Acesso em: 08 Maio 2017.

NECTON. Disponível em: <<http://www.necton.pt/flor-de-sal>>. Acesso em: 05 maio 2017.

NORSAL. Disponível em: <http://www.norsal.com.br/main.php?g_ct=producao>. Acesso em: 17 fev. 2017.

MENDES, A.; DUARTE, A. I.; AMBRÓSIO, A. R. et al. **Relatório do Projeto FEUP: A Produção de Sal.** Mestrado Integrado em Engenharia Química, 2012.

SALINOR. Disponível em: <http://www.salinor.com.br/htdocs/salt_production.html>. Acesso em: 17 fev. 2017.

SILVA, S. L. P. **Uma Análise da Indústria Salineira do Rio Grande do Norte Baseada no Modelo de Estratégia Competitiva de Porter.** Florianópolis, SC: [s.n.], 2001. Originalmente apresentada como dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, 2001.

SPMédica. Disponível em: <<http://www.spmedica.com/determinador-de-umidade-quimiscod-q533m.html>>. Acesso em: 08 maio 2017.

TAL57. Histórico. **Determinação de Cloretos num Sal de Cozinha pelo Método de Mohr.** 2006. Disponível em: <http://tal57.blogspot.com.br/2006/10/determinao-de-cloretos-num-sal-de_07.html>. Acesso em: 08 maio 2017.

PRESERVAÇÃO AMBIENTAL - MONITORAMENTO AMBIENTAL
Análises Diárias de Salinidade, temperatura e pH a 30 cm de profundidade no local de captação - Janeiro/2017
Salina Francisco Menescal



Data	Ponto de Coleta	Baixa Mar								Preamar									
		° Bé	° C	pH (6,5 - 8,5)	O2 dissolvido (25 mg/l)	% Ca ++	% Mg ++	Cl-	Altura (m)	Hora	° Bé	° C	pH (6,5 - 8,5)	O2 dissolvido (25 mg/l)	% Ca ++	% Mg ++	Cl-	Altura (m)	Hora
06/01/2016	Estação 1A	5,30	30,70	8,23	6,50	0,561	13,160	32,614	0,90	8:58	4,50	31,3	8,24	7,00	0,561	18,160	33,323	3,00	15:04
13/01/2016	Estação 1A	5,30	29,80	8,18	6,20	0,481	17,208	34,032	0,40	13:32	4,30	28,2	8,18	6,80	0,481	11,208	24,106	3,30	06:41
20/01/2016	Estação 1A	5,60	29,50	8,17	6,00	0,501	11,196	36,868	0,80	08:41	4,00	30,6	8,16	6,50	0,501	14,196	23,397	3,10	14:45
27/01/2016	Estação 1A	6,80	30,40	8,31	6,00	0,581	19,647	48,212	0,60	13:21	4,60	29,1	8,24	6,20	0,822	25,001	30,842	3,10	07:15
	Valor Máx.	6,80	30,70	8,31	6,50	0,581	19,647	48,212	0,90		4,60	31,30	8,24	7,00	0,822	25,001	33,32	3,30	
	Valor Méd.	5,75	30,10	8,22	6,18	0,531	15,303	37,932	0,68		4,35	29,80	8,21	6,63	0,591	17,141	27,917	3,13	
	Valor Mín.	5,30	29,50	8,17	6,00	0,481	11,196	32,614	0,40		4,00	28,20	8,16	6,20	0,481	11,208	23,40	3,00	
PRESERVAÇÃO AMBIENTAL																			
CONTROLE DA QUALIDADE DAS ÁGUAS DO RIO (RIO MOSSORÓ)																			

EDGLESON DE CARVALHO COSTA
Resp Técnico
CRQ XV 15500017

FRANCISCO ANTONIO DOMINGOS
Aquicultor Especialista
CREA nº 2106796960

ANEXO B

 CERTIFICADO DE QUALIDADE				
GPRO	LABORATÓRIO	DATA 16/05/2017	NÚMERO 081/2017	FOLHA 01
CONTROLE DE EXPEDIÇÃO				
PRODUTO:		SAL TRITURADO		
SALINA:		FRANCISCO MENESCAL		
CONTROLE ANALÍTICO				
ANÁLISE QUÍMICA (%)				
%NaCl (BS) =		99,71		
%Ca++ =		0,058		
%Mg++ =		0,017		
%SO4- =		0,161		
%INSOLÚVEIS =		0,013		
%UMIDADE =		2,720		
ANÁLISE GRANULOMÉTRICA				
PENEIRA (ABNT)	ABERTURA mm	RETIDO %		
1/2	1,700	23,10		
3/8	1,000	18,11		
1/4	0,850	07,61		
4	0,420	23,62		
8	0,250	14,44		
10	0,180	02,10		
18	0,106	07,09		
#	Fundo	03,93		
TOTAL		100,00		
OBSERVAÇÕES:		SAL TRITURADO IODADO		
CONTROLE DE QUALIDADE		LABORATORISTA		DIST. DECÓPIAS
FRANCISCO LAERTE DE OLIVEIRA Controle de Qualidade		ELIAS FERNANDES DE GOIS LABORATORISTA		ARQUIVO CLIENTE