

ANÁLISE E COMPARAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA INORGÂNICA DO SAL DE COZINHA COM O SAL ROSA DO HIMALAIA PELO MÉTODO DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ONDAS

ANALYSIS AND COMPARISON OF INORGANIC CHEMICAL COMPOSITION OF TABLE SALT WITH HIMALAYAN PINK SALT BY THE METHOD OF WAVELENGTH DISPERSIVE X-RAY FLUORESCENCE

A. B. de BASTOS¹, H. R. A. CARVALHO¹, C. C. SILVA¹ e L. M. ARAUJO²

¹ Grupo Crowfoot de Métodos de Raios-X, Escola Superior de Tecnologia, Universidade do Estado do Amazonas, Departamento de Engenharia Química

² Universidade Federal do Amazonas, Departamento de Química

E-mail: anneborgesbastos@gmail.com

article info

Article history:

Received 20 May 2016

Accepted 3 January 2017

Available online 27 July 2017

PALAVRAS-CHAVE: Fluorescência de raios-x, Composição elementar, Sal rosa do Himalaia.

KEYWORDS: Elemental composition, Himalayan pink salt, X-ray fluorescence

RESUMO: *O sal rosa do Himalaia é um produto que ganha destaque atualmente em função de suas características nutricionais e teor de sódio reduzido se comparado com o sal comum, porém não existem pesquisas que comprovem cientificamente a validade dessa premissa. Assim, o objetivo desse estudo foi identificar a composição química inorgânica do sal rosa e do sal de cozinha, comparando os resultados obtidos e determinando as diferenças entre eles. Foram utilizadas duas amostras de cada sal, ambas em triplicata, sendo submetidas a análise qualitativa e quantitativa através do método de fluorescência de raios-X por dispersão de ondas. Os dois sais apresentaram diferenças de 0,54% para o Cl e 2,61% para o Na, sendo a concentração de sódio menor no sal rosa. Quanto aos elementos traço, o sal do Himalaia conservou grande parte de seus nutrientes do solo, enquanto o sal de cozinha possuía concentrações menores de minerais devido, principalmente, a aditivos. A similaridade entre as amostras foi avaliada através de uma análise preliminar de agrupamento hierárquico de grupos (HCA) que mostrou a presença de dois grupos distintos de sais. No entanto, maiores análises multivariadas são necessárias para determinar se o sal rosa pode ser uma alternativa de maior fonte de minerais e menor teor de sódio para a substituição do sal comum.*

ABSTRACT: *Himalayan pink salt is a product that stands out today due to its nutritional characteristics and reduced sodium content compared with the table salt, but there are no studies that scientifically prove the truth of this assumption. Thus, the objective of this study was to identify the inorganic chemical composition of pink salt and table salt, comparing the results and determining the differences between them. Two samples of each salt were used, in both triplicate, being submitted to qualitative and quantitative analysis by wavelength dispersive X-ray fluorescence. The two salts showed differences of 0.54% for Cl and 2.61% for Na, the lowest concentration of sodium was in the pink salt. As for trace elements, Himalayan salt conserved much of its nutrients from the soil, while common salt had lower concentrations of minerals mainly due to additives. The similarity between the samples was evaluated through a preliminary hierarchical grouping analysis (HCA) that showed the presence of two distinct groups. However, further multivariate analyzes are required to determine whether the pink salt may be an alternative of higher mineral source and lower sodium content for the replacement of the common salt.*

1. INTRODUÇÃO

O sal, mineral conhecido como halita, pode ser encontrado em diversas partes do mundo e consumido como tempero principal em todos os alimentos, realçando o sabor e dando textura aos mesmos. Antigamente foi utilizado como moeda, sendo vendido a peso de ouro, dando origem a palavra salário (ARAÚJO et al., 2012).

A halita apresenta-se de duas formas: o sal marinho e o sal gema. O sal marinho é proveniente da água do mar. Enquanto que o sal gema é obtido de minas subterrâneas que já foram submersas pela água do mar formando um depósito salino ao secarem (ARAÚJO et al., 2012). Existem diversos tipos de processos para a extração do sal, sendo os principais mineração subterrânea, mineração por solução ou evaporação solar (DE MELO et al., 2008).

A composição química dos sais depende de fatores como a composição iônica das águas que os originaram; a associação com outras rochas sedimentares, tais como calcários, gipsita, anidrita, argila e outros sais evaporíticos; técnicas de produção do sal; além de aspectos de formação das próprias minas e processos que nelas ocorrem (DE MELO et al., 2008).

No Brasil, a produção de sal marinho é realizada principalmente por evaporação solar e a vácuo, em salinas localizadas nos estados do Rio Grande do Norte, Rio de Janeiro, Ceará e Piauí. Por sua vez, as reservas de sal-gema localizam-se nos estados do Espírito Santo, Sergipe, Alagoas e Bahia. Em Nova Olinda do Norte, no estado do Amazonas, existem ainda reservas de silvinita, minério rico em potássio, associada a sal-gema (DNPM, 2014).

O sal comum é submetido a diversas etapas de tratamentos químicos para a retirada de minerais, cristalização da salmoura, secagem, peneiramento e a adição de iodo e antiaglutinantes. A presença de minerais pode afetar a qualidade do sal, sabor e coloração, por isso devem ser eliminados (INSUMOS LTDA, 2013; DA COL, 2013).

O brasileiro consome em média, cerca de 14g de sal diariamente, sendo a quantidade considerada saudável segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS) de 5g diárias (INSUMOS LTDA, 2013). O número de portadores de doenças cardiovasculares tem aumentado podendo isto ser associado ao consumo excessivo de sal, tornando mais frequente a busca por sais alternativos, com menor teor de sódio (NILSON et al., 2012).

Novas alternativas de sais que afirmam possuir características atrativas, como menor teor de sódio e maior quantidade de minerais, vem ganhando destaque na substituição do sal de cozinha comum. Apesar de geralmente haver a necessidade da retirada de minerais que

possam afetar o produto, a obtenção do sal, em algumas minas subterrâneas, não se faz necessário o processo de refino devido a pureza elevada (DE MELO et al., 2008).

Dentre os sais que apresentam tal característica destaca-se o sal rosa do Himalaia. Este sal rocha é extraído principalmente das minas de sal de Khewra, localizada no distrito de Jhelum, na cidade de Punjab (Paquistão). Esta mina é a segunda maior do mundo e a deposição do sal ocorreu desde o período Pré-Cambriano (RAHMAN et al., 2015).

O sal rosa apresenta em sua composição elementos traços, como Fe, Ca e Mg, e possui colorações diversas, como transparente, branca, rosa e avermelhada, que variam de acordo com o local de extração e minerais nele contidos (RAHMAN et al., 2015). A coloração rosa-avermelhado é a mais utilizada para fins comerciais, sendo responsável por esta cor a presença de óxido de ferro em sua composição (DA COL, 2013).

Dessa forma, este trabalho tem como objetivo a determinação da composição elementar do sal comum, utilizado na cozinha, e do sal rosa do Himalaia, por meio do método de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Ondas (FRX-DO), e o emprego da análise de agrupamentos hierárquicos (HCA) a fim de verificar a similaridade entre as amostras.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Amostras

As amostras de sal rosa e comum foram cedidas pela Prof. Dra. Lídia Medina Araújo e pela Prof. Dra. Cláudia Cândida Silva, respectivamente, que as obtiveram no mercado local. Ambas foram trituradas com almofariz e pistilo de ágata. Pastilhas foram feitas em triplicata, pesadas em balança analítica na razão de 1:4, ou seja, 1g de amostra para 4g de ácido bórico. Para a confecção da pastilha, uma prensa pneumática foi utilizada para a aglutinação da amostra no ácido bórico.

2.2. Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Ondas (FRX-DO)

A realização da análise qualitativa e quantitativa foi realizada com o equipamento de FRX-DO da Rigaku, modelo Supermini, que realiza a análise quantitativa e qualitativa sem a destruição da amostra (PERRING & ANDREY, 2003; PEREIRA et al., 2006). A análise quantitativa é feita automaticamente pelo software do equipamento, utilizando-se parâmetros

fundamentais, em que é calculada a área abaixo da curva onde o elemento está indicado no espectrograma (GAUGLITZ & VO-DINH, 2003).

2.3. Análise Multivariada

Para a análise estatística foi empregado o método da análise de agrupamento hierárquico (HCA) através do programa Pirouette (InfoMetrix, Woodinville, Washington, USA) versão 4.0. Nenhum pré-processamento foi empregado no tratamento dos dados e para a obtenção do dendrograma foram utilizados distância Euclidiana e método de conexão singular para a avaliação das amostras.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises qualitativa e quantitativa mostraram os elementos e suas respectivas concentrações de acordo com a Tabela 1.

Tabela 1. Composição química do sal de cozinha e do sal rosa do Himalaia
Concentração (% massa)

Elementos	Sal de Cozinha	Sal Rosa do Himalaia
Na	65,96	63,35
Cl	33,85	34,39
Mg	-	0,74
Al	0,06	0,10
Si	0,03	0,19
S	0,03	0,72
K	0,05	0,28
Ca	0,02	0,15
Fe	0,01	0,01
Br	0,01	0,01
Mn	-	0,01
Cd	-	0,03
I	0,01	-
P	0,02	-

É possível notar na Tabela 1 que a concentração de sódio e cloro, tanto no sal comum como no sal rosa do Himalaia são próximas, apresentando uma diferença de 0,54% para o Cl e 2,61% para o Na. Esta diferença se deve a presença de outros elementos no solo do Paquistão que podem substituir estes elementos na estrutura da halita.

A Figura 1 mostra o gráfico com as concentrações de sódio e cloro, elementos constituintes majoritários do sal.

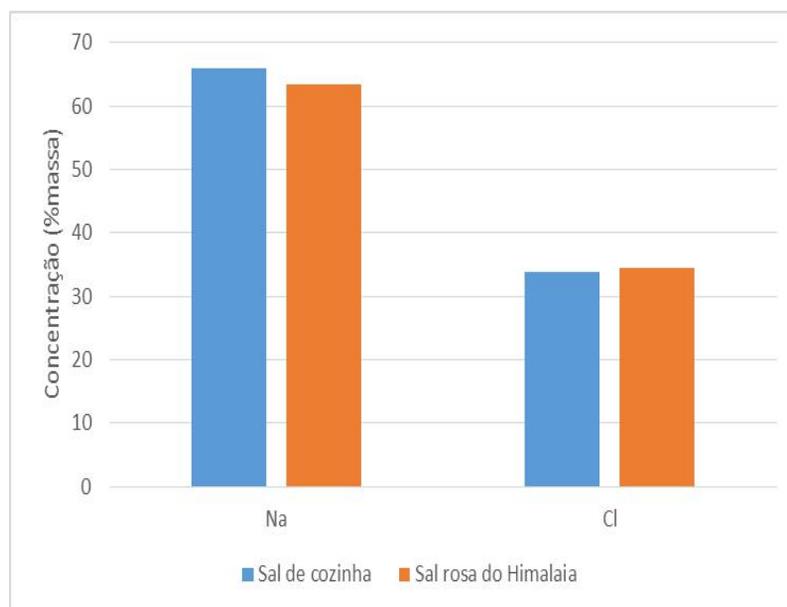


Figura 1. Concentração de sódio e cloro nos sais de cozinha e rosa do Himalaia.

A presença dos demais elementos, encontrados em concentrações bem menores do que o cloro e sódio, relacionam-se principalmente as características naturais das zonas de extração salina. A formação das minas de sal de Khewra consiste em sais de rocha que são compostos, principalmente, por NaCl, KCl e CaSO₄. Devido a processos de erosão e degradação pelas condições climáticas e naturais, o solo formado nessa região passou a apresentar composição rica em metais Na⁺, K⁺ e Ca²⁺ (HUSSAIN & BAIG, 2003). Todas as amostras confirmaram a presença de potássio e cálcio, assim como de sódio, caracterizando a composição mineral da região.

No Brasil, a extração de sal é feita por meio da evaporação da água do mar, onde o maior produtor de sal do Brasil encontra-se no litoral norte do Rio Grande do Norte, sendo responsável por 95% da produção de sal, explicando assim a presença de cálcio no sal de cozinha, pois carbonatos são minerais comuns, presentes na água do mar (ARAÚJO et al., 2012).

A presença de elementos como Al, Si e Fe, no sal de cozinha, devem-se a substâncias antiuementantes como ferrocianeto de sódio e alumínio silicato de sódio, adicionadas ao sal para reduzir a absorção da umidade do ar (PEREIRA et al., 2008). Na região de extração do sal rosa, faz-se presente na composição química do solo a argila, definida como minério natural de grãos finos, compostos, principalmente, por silicato de alumínio hidratado ($\text{Si}_2\text{O}_3\text{Al}_2(\text{OH})_4$). Dessa forma, a presença de alumínio e silício nas amostras explicasse, pela argila encontrada no solo, uma vez que depósitos desse mineral estão espalhados por toda a porção territorial do Paquistão, uma vez que o sal do Himalaia não recebe nenhum aditivo que incremente sua composição (SHAH, 2009).

O sabor mais acentuado do sal rosa pode ser associado a presença de enxofre na sua composição. Na região do Paquistão existem dois depósitos de enxofre de origem vulcânica e associados a rochas andesitas, isto é, rochas vulcânicas que foram submetidas a ação da emissão de gases e vapores vulcânicos (SHAH, 2009). Além dos depósitos, outras ocorrências de enxofre no solo da região já foram descritas por Ahmad (1969).

O magnésio é o terceiro elemento de maior concentração no sal do Himalaia. Este metal é muito presente em solo himalaio, contendo minérios como magnesita (MgCO_3), dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) e brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), compostos que apresentam porcentagem de 46,6%, 22% e 69%, respectivamente, de magnésio e são utilizados para a extração comercial do elemento (SHAH, 2009). A alta concentração associasse então à abundância de minerais que possuem Mg em sua composição.

O iodo foi o elemento encontrado apenas nas amostras de sal comum, uma vez que a sua adição é obrigatória. Este é utilizado pela glândula tireoide para a formação de hormônios que estimulam o metabolismo celular. Assim, o consumo adequado de iodo previne a ocorrência de distúrbios como o bócio e o cretinismo. Devido aos seus benefícios, muitos países (incluindo o Brasil, desde 1953) adotam o processo de adição de iodo ao sal de cozinha (DOS SANTOS & AFONSO, 2013).

Segundo a Resolução RDC nº 23/2013 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), o sal comercializado no Brasil deve possuir entre 15 e 45 mg de iodo a cada quilo de produto. A concentração de iodo nas amostras, no entanto, foi de 10 mg, um valor inferior ao exigido. Pelo fato do iodo puro apresentar características peculiares, como volatilidade à temperatura ambiente ou, se aquecido rapidamente, o iodo acaba por sublimar à pressão atmosférica, este elemento é adicionado na forma de iodeto ou iodato de potássio (DOS SANTOS & AFONSO, 2013). Estes compostos apresentam maior estabilidade, porém, ainda estão suscetíveis à oxidação, além de apresentar grandes perdas por sublimação durante os processos de industrialização e longos períodos de estocagem do produto (DE FREITAS et al., 2011).

A ausência de iodo no sal rosa, por sua vez, ocorre, pois este não recebe nenhum aditivo durante a sua produção. Além disso, como o iodo é um elemento é pouco abundante no ambiente, estima-se que haja $0,14 \text{ mg kg}^{-1}$ na crosta terrestre e cerca de $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ na água do mar, a sua ausência é então justificável (DOS SANTOS & AFONSO, 2013).

Como forma de avaliar a similaridade entre as amostras e agrupá-las segundo a proximidade de suas semelhanças e a distância entre as suas diferenças (SOUZA et al., 2015), a análise de agrupamento hierárquico (HCA) foi aplicada. A Figura 2 mostra o dendrograma calculado com base na distância euclidiana e similaridade dos sais.

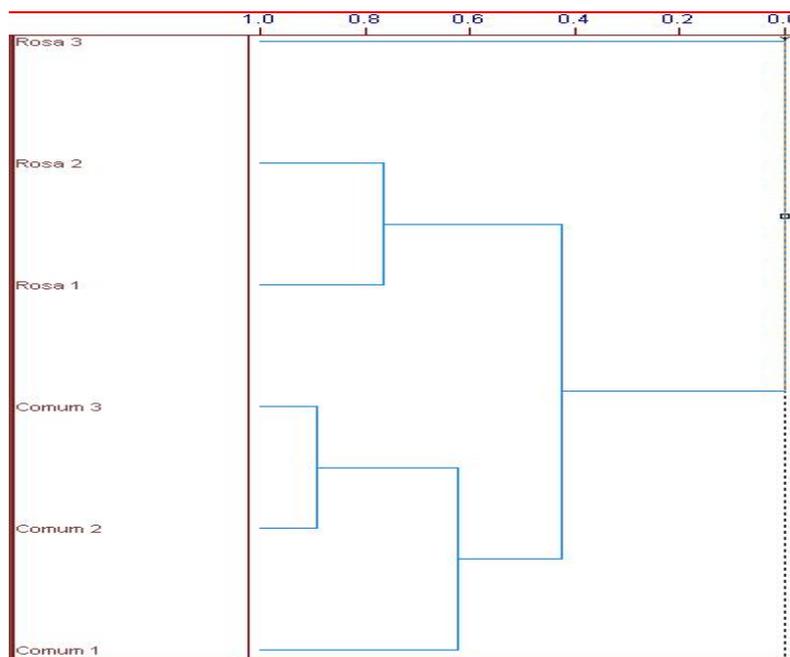


Figura 2. Dendrograma das amostras de sal do Himalaia e sal de cozinha.

O dendrograma, na Figura 2, apresenta dois agrupamentos conforme era esperado, sendo um grupo de sal rosa e outro de sal comum. As amostras 1 e 2 do sal himalaio, que apresentam cerca de 80% de semelhança entre si, não se agrupam com o sal comum facilmente exibindo um diferença de aproximadamente 40% entre os dois grupos. Por sua vez, a amostra 3 de sal rosa apresentou-se isento de semelhanças capazes de agrupá-lo com o sal comum.

O fato de alguns elementos terem sido encontrados em menor concentração, como bromo, e outros detectados apenas em apenas algumas amostras, como cádmio, manganês e fósforo, justifica que locais distintos de extração possuem concentrações de minerais variadas. Além disso, as técnicas de manipulação do sal e produção do mesmo são apenas alguns exemplos que promovem a detecção de variações quanto a concentração e presença dos elementos (DUGGAL et al., 2015).

Deve-se ainda salientar que a análise realizada foi apenas uma análise preliminar. Geralmente aliada ao HCA, a análise de componentes principais (PCA) é empregada para separar a informação importante da redundante e aleatória, sendo capaz de determinar a influência de cada variável em cada amostra sendo este o próximo passo: preparação de um número maior de amostras para a execução da técnica de PCA (PANERO et al., 2009).

4. CONCLUSÕES

A análise qualitativa e quantitativa da composição entre o sal rosa e o sal comum mostrou resultados semelhantes entre as amostras, principalmente no que diz respeito as concentrações de cloro e de sódio com diferenças de 0,54% e 2,61%, respectivamente, entre o sal rosa e o comum.

Os elementos traços apresentaram-se em maior concentração no sal rosa, consequência da diferente forma de origem e preparação. A composição do sal rosa se deve a minérios presentes em solo himalaio e a ausência do processo de refino. Já o sal comum possui quantidades menores de minerais, sendo alguns ainda acrescentados para a conservação do produto, como Al, Si e Fe, e a adição de elementos definida por lei, no caso do iodo.

Essas diferenças entre os sais, por sua vez, foram avaliadas pela análise HCA que apresentou dois grupos distintos, sendo, aproximadamente, 40% a diferença entre as amostras de sal comum e do Himalaia.

Assim, é fato que o sal rosa apresenta maior quantidade de nutrientes que o sal comum, porém, maiores análises exploratórias, como a análise de componentes principais (PCA) que permite prever, classificar e facilitar a interpretação dos resultados, uma vez que a composição e os teores de metais variam muito de uma região de extração para outra. Além de estimar a influência de cada variável como forma de determinar se o sal do Himalaia pode servir como alternativa de condimento para redução de sódio.

5. AGRADECIMENTOS

Ao grupo Crowfoot de Métodos de Raio X, à coordenação da SAEQ/UEA 2016 e ao CNPq.

REFERÊNCIAS

- AHMAD, Z. Directory of mineral deposits of Pakistan. Vol. 15. Pt. 3. **Geological Survey of Pakistan**, 1969, 220 p.
- ARAUJO, N. G. C.; SOUSA, D. S.; MUSSE, N. S.; **Sal marinho: o ouro branco do Rio Grande do Norte**. In: CONGRESSO NORTE NORDESTE DE PESQUISA E INOVAÇÃO, 7., Palmas, 2012.
- DA COL, J. A.; **Avaliação rápida, direta e sem geração de resíduos de amostras da vida cotidiana por fluorescência de raios x por dispersão em energia**. 217 f. 2013. Tese (Doutorado em Ciências). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013.
- DE FREITAS, G. R. S.; DA SILVA JUNIOR, H., PEREIRA, F. R. S., DE FARIAS, R. F.; PEREIRA, F. C. Análise de iodato em sais de cozinha. **Eclética Química**, v. 36, n. 1, p. 93-109, 2011.
- DE MELO, P. R. C.; DE CARVALHO, R. S.; DE CARVALHO PINTO, D. Halita. In: **Rochas e Minerais Industriais: Usos e Especificações**. p. 551- 584. 2008.
- DNPM, Sumário Mineral. Brasília, Brasil: Departamento Nacional de Produção Mineral, 2014.
- DOS SANTOS, V. M.; AFONSO, J. C. Iodo. **Quím. nova esc.**, v. 35, n. 4, p. 297-298, 2013.
- DUGGAL, H.; BHALLA, A.; KUMAR, S.; SHAHI, J. S.; MEHTA, D. Elemental analysis of condiments, food additives and edible salts using X-ray fluorescence technique. **International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research**, v. 35, n. 2, p. 126-133, 2015.
- GAUGLITZ, G.; VO-DINH, T. **Handbook of Spectroscopy**. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003.

- HUSSAIN, A.; BAIG, M. Comparative Study of the Effect of Na⁺, K⁺ and Ca⁺⁺ Metals and Rhizopus species on the Growth of Acacia nilotica and Peganum harmala Seeds, Khewra Salt Mine, District Jhelum and Muzaffarabad, Azad Kashmir, Pakistan. **Pakistan Journal of Biological Sciences**, v. 6, n. 15, p. 1324-1327, 2003.
- INSUMOS LTDA. O sal: o mais antigo agente antimicrobiano. **Aditivos Ingredientes**. 2013. Disponível <<http://aditivosingredientes.com.br/revistas/114/#p=24>>. Acesso em 22 de Abril de 2016.
- MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Resolução RDC nº 23, de 24 de abril de 2013. Dispõe sobre o teor de iodo no sal destinado ao consumo humano e dá outras providências.** D.O.U. – Diário Oficial da União. Brasília, DF, 25 abril 2013.
- NILSON, E. A. F.; JAIME, P. C.; RESENDE, D. O; Iniciativas desenvolvidas no Brasil para a redução do teor de sódio em alimentos processados. **Rev Pan Americana de Saúde Pública**. v. 34, n. 4, p. 287–292, 2012.
- PANERO, F. S.; VIEIRA, M. F. P.; CRUZ, Â. M.; MOURA; M. F. V.; DA SILVA, H. E. B. Aplicação da análise exploratória de dados na discriminação geográfica do quiabo do Rio Grande do Norte e Pernambuco. **Eclética Química**, v. 34, n. 3, p. 33-40, 2009.
- PEREIRA, A. V.; BELINSKI, A. C.; VALUS, N.; BELTRAME, F. L. Avaliação da Qualidade de Amostras Comerciais de Sal de Cozinha. **Iniciação Científica Cesumar**, v. 10, n. 2, p. 97-101, 2008.
- PEREIRA, F. M. V.; PEREIRA-FILHO, E. R.; BUENO, M. I. M. S. Development of a Methodology for Calcium, Iron, Potassium, Magnesium, Manganese, and Zinc Quantification in Teas Using X-ray Spectroscopy and Multivariate Calibration. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, n. 16, p. 7, 2006.
- PERRING, L.; ANDREY, D. ED-XRF as a Tool for Rapid Minerals Control in Milk-Based Products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 51, p. 5, 2003.
- RAHMAN, A. U.; ISLAM, A.; FARRUKH, M. A.; An Improved Method for the Preparation of Analytical Grade Sodium Chloride from Khewra Rock Salt. **World Applied Sciences Journal**, v. 8, n. 1, p. 61-65, 2015.
- SHAH, S. I. **Stratigraphy of Pakistan**. Government of Pakistan Ministry of Petroleum & Natural Resources Geological Survey of Pakistan, 2009.
- SOUZA, M. D. O.; RAINHA, K. P.; CASTRO, E. V. R.; CARNEIRO, M.; FERREIRA, R. D. Q. Análise exploratória das concentrações dos metais Na, Ca, Mg, Sr e Fe em extrato aquoso de petróleo, determinados por ICP OES, após otimização empregando planejamento de experimentos. **Química Nova**, v. 38, n. 7, 980-986, 2015.