

SIMULAÇÃO SINTÉTICA DO EFEITO DO METABISSULFITO DE SÓDIO NO DESPRENDIMENTO DO OXIGÊNIO DISSOLVIDO EM ÁGUAS

Jerônimo, C. E. M.¹, Fernandes, H. G.², Mendes, M. F. M.³, Sousa, J. F.⁴

¹Universidade Potiguar. Petróleo Brasileiro S/A. Sede Cidade da Esperança. E-mail: c_enrique@hotmail.com

²UFRN – DEQ. E-mail: hermano_eq@yahoo.com.br

³Universidade de São Paulo – FFCLRP: marcelofmm@yahoo.com.br

⁴Universidade Federal do Rio Grande do Norte – DEQ. E-mail: joao@eq.ufrn.br

RESUMO

O metabissulfito de sódio é utilizado na atividade de criação de camarão para a preservação do produto logo após a pesca. No entanto, uma grande parte da fração de resíduos deste produto acaba sendo descartado de forma irregular e direta em mangues e outros corpos receptores. Esta substância age, entre outros fatores, na dessorção do oxigênio dissolvido presente nestas águas. Assim, os organismos que dependem desta fonte de oxigênio para o seu metabolismo ficam impactadas. Sendo assim, este trabalho desenvolve um estudo da cinética de consumo ou dessorção do oxigênio dissolvido (OD), por meio de método experimental em laboratório, utilizando água destilada gaseificada para níveis máximos de saturação. Sendo, então, avaliada a ação da influência da dosagem de metabissulfito de sódio e a temperatura da solução. A monitoração foi realizada com um oxímetro digital. Os resultados foram ajustados a uma cinética de primeira ordem, estimando as velocidades específicas de dessorção (obtendo-se o calor de desoxigenação para o sistema em questão como sendo 11,39 kJ/mol). Com tais parâmetros, espera-se contribuir com a ampliação da base de dados de informações ambientais inerentes ao cultivo de camarão, além de obtenção de estimativas para o efeito que estes efluentes podem causar, quando inadequadamente descartados.

Palavras-chave: Metabissulfito de sódio, camarão e carcinicultura.

ABSTRACT

In shrimp culture, sodium metabissulfite is used for the preservation after the harvest. However, large parts are discarded in an irregular manner directly to mangrove swamps and other receptors biotopes. Amongst others, this substance acts by provoking desorption of oxygen, leading to severe damage of the ecosystem. We developed an experimental method to study desorption and consumption kinetics of dissolved oxygen using oxygen saturated distilled water as a reference for maximum saturation. The influence of sodium metabissulfite concentration and temperature were examined. Monitoring was accomplished by a digital oxymeter. Our results were adjusted to a first-order rate law to obtain the rates of oxygen desorption under the given conditions (yielding heat for the deoxygenating system in question as 11.39 kJ/mol). These results should contribute to widen the

knowledge of ambiental factors involved in shrimp culture and should provide evidence for the effects caused in nature by the given contaminations.

Keywords: Sodium metabissulfite, shrimp and shrimp culture.

1 INTRODUÇÃO

Um mercado com grande potencial de crescimento, assim é definida a atividade de criação de camarão em cativeiro no Brasil. O segmento no país encontra-se atualmente em franco crescimento, principalmente no Nordeste, que concentra 97% da produção nacional, segundo dados da Associação Brasileira dos Criadores de Camarão (ABCC). O Brasil, no ano de 2002, exportou 37,7 toneladas de camarão e em 2012 a expectativa é que o setor gere cerca de U\$ 750 milhões (BOYD, 2003).

Apesar de todos os aspectos favoráveis economicamente da atividade, pode-se constatar que a expansão do cultivo de camarão no Nordeste, mais especificamente no Rio Grande do Norte, culminou em sérios impactos socioambientais (LUCIO, 2012). Isso evidencia a ausência de políticas públicas que assegurem a possibilidade de as populações locais para a realização de alternativas sustentáveis para a cultura do camarão (AMABIS, 2003).

Outro fator importante a ser considerado no ciclo produtivo do camarão está na localização da maioria das pescarias de produção, ou seja, no manguezal. Este é um ecossistema biodiversidade muito rica e apresenta um papel fundamental para a reprodução de inúmeras espécies. Quando submetidos a impacto ambiental, todo o ciclo de reprodução do mar é perturbado. Atualmente, as regiões de mangues do estado do Rio Grande do Norte, vêm sofrendo grande problema provocado pelo crescimento acelerado a partir da carcinicultura devido à exploração de forma irregular ameaçando o ecossistema e a população local. Tem se constatado ainda uma situação crítica em termos de contaminação das águas, morte da vegetação nativa e redução das espécies marinhas (em especial o caranguejo). É certo, então, que a degradação dos mangues implicará em desequilíbrio ecológico, com consequências inesperadas (ALBUQUERQUE, 2005; ALBUQUERQUE, 2006; FERREIRA et. al, 2008; LUCIO, 2012).

Aspectos ambientais, das fases de criação ocasionam inúmeros problemas nos ciclos de captura e do processamento do camarão, principalmente devido à emissão de componentes químicos, utilizados no controle de conservação e qualidade do produto, bem como geração um grande quantidade de resíduos (LACERDA, 2004).

Tendo em vista minimizar o efeito de degradação da qualidade e da aparência do produto por ação da melanose (aparecimento de manchas pretas), a atividade utiliza produtos como o metabissulfito de sódio, a fim de eliminar a presença do oxigênio dissolvido na forma de inibir as reações inerentes à oxidação por atividades enzimáticas (CAVALCANTI, 2003). O processo de preservação consiste na imersão do produto em água entre 3 e 5°C, clorada a 5 mg/L e contendo uma dose de metabissulfito de sódio de 1,25%. Este tratamento tem por objetivo a manutenção da temperatura 5°C e a eliminação do oxigênio molecular, reduzindo drasticamente o processo de escurecimento enzimático do produto e da formação de melanose.

Devido aos descartes ocorrerem de forma inadequada e sem qualquer controle de tratamento ou de dosagem, o ambiente é afetado diretamente (LACERDA, 2004; MADRID, 2004). Causando

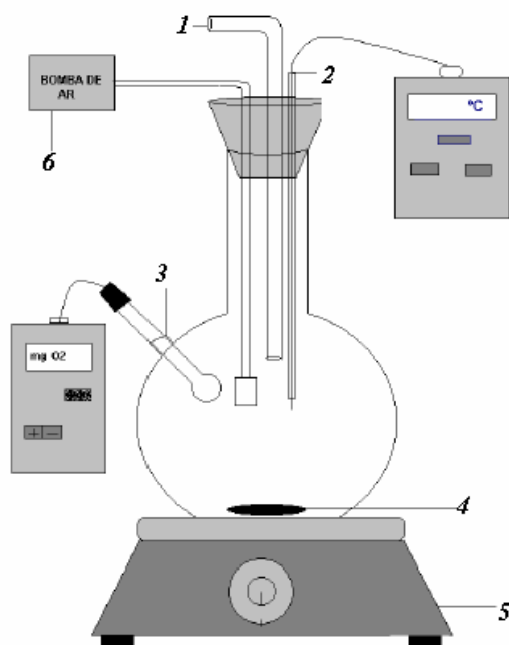
problemas como uma drástica redução do oxigênio dissolvido dos corpos receptores, o que implica diretamente em problemas para os demais seres vivos que se utilizam de tal fonte. O caso se torna mais crítico, na medida em que os principais pontos de deságüe se encontram em ambientes de mangues (filtros naturais e nascentes), acarretando reflexo em toda a cadeia alimentar do mar.

Diante dessa realidade, este trabalho apresenta uma avaliação dos impactos causados pelo desprendimento do oxigênio dissolvido na água com o uso de metabissulfito de sódio. Uma técnica para obtenção de dados em laboratório foi desenvolvida, para a simulação dos fenômenos, e modelagem matemática, a fim de obter o conhecimento das reações envolvidas e favorecer os fenômenos físicos de transferência, para finalmente obter um conhecimento dos índices de poluição envolvidos, objetivando o ajuste da política de tratamento e lançamento para o uso racional desses ambientes.

2 METODOLOGIA

Para as simulações, foram preparada soluções de metabissulfito, a fim de se obter valores de concentração de ordem de grandeza das usadas nas culturas. Foram utilizados: água deionizada saturada em oxigênio e uma solução padrão de alta concentração de metabissulfito de sódio (35%).

A mistura de água com dosagens diárias de metabissulfito de sódio sintético foi avaliada conforme Albuquerque (2005) e Maia, (2005). O módulo experimental utilizado é mostrado na Figura 1.



Legenda:

- (1) Duto de injeção de amostra
- (2) Termômetro digital
- (3) Oxímetro digital
- (4) Agitador magnético
- (5) Aquecedor e agitador
- (6) Bomba para oxigenação

Figura 1. Módulo Experimental

2.1 Procedimento Experimental

O procedimento experimental consistiu em:

- 1) Esterilização da amostra de água deionizada a 100° C, por 15 minutos, num volume de 5 litros, e depois arrefecimento até a temperatura do experimento - variada entre 298 e 313K;
- 2) Aeração, durante 6 horas, de 5 litros de água, até a obtenção da saturação de 9 mg de O₂/L, em temperatura ambiente de 298K;
- 3) Inclusão da metabissulfito de sódio, na proporção necessária para se alcançar a dose necessária para ensaios a 1%, 2%, 3% e 4% (considerada na relação porcentual, em função dos níveis semelhantes aos utilizados pela indústria, que faz uso de diluições nesta base). Neste estágio, os ensaios foram parametrizados a uma temperatura de 298K;
- 4) Monitoramento do consumo de oxigênio dissolvido, por oxímetro digital, em intervalos regulares de tempo (cerca de 5 minutos), tendo-se o meio a isenção de sais (avaliando apenas a presença do metabissulfito de sódio adicionado);
- 5) Modelagem dos dados experimentais para ajustes cinéticos, desenvolvidos para o sistema, conforme item 3.

Para a avaliação do efeito da temperatura nos ensaios a 298, 303, 308, 313 K, com uma dosagem de 4% do metabissulfito de sódio, que foi parametrizada para inibição do efeito da concentração nesta etapa dos experimentos.

3 MODELAGEM MATEMÁTICA

O modelo matemático idealizado baseou-se no balanço de material (em termos de oxigênio), contemplando os seguintes termos para o sistema em questão: oxigenação natural, derivado de desoxigenação da ação do metabissulfito de sódio e do consumo de oxigênio dos microrganismos presentes. Tendo-se a seguinte expressão:

$$\frac{dC}{dt} = K_1 a(C_S - C) - K_D a(C_S - C) - Q_{O_2} X \quad (1)$$

Onde:

C – concentração de oxigênio no meio reacional; t – tempo de contato; C_S – Concentração de saturação do oxigênio dissolvido em água; K₁ – constante de transferência de massa na fase líquida oriunda da oxigenação; a – área superficial de contato gás-líquido; K_D – constante de transferência de massa na fase líquida pelo desoxigenação; Q_{O₂} – taxa de consumo de oxigênio específico dos microrganismos e X – concentração de microrganismos presente no meio.

A fim de eliminar alguns efeitos indesejáveis, foram introduzidos: (1). Esterilização da água utilizada objetivando a redução do efeito do consumo para os microrganismos, simplificando-se o termo Q_{O₂}X; (2). O isolamento do sistema para evitar a oxigenação natural, simplificando o termo referente ao K₁; (3). Introdução controlada e rápida do metabissulfito de sódio.

Deste modo, a equação é sumarizada em:

$$\frac{dC}{dt} = -K_D a(C_S - C) \tag{2}$$

Realizando a seguinte substituição: $K_D \cdot a = \beta$. A integração desta equação gera a expressão (3), representativa do modelo de desoxigenação da água para o efeito da metabissulfito de sódio. Esse valor consiste na velocidade específica de desprendimento do oxigênio no meio reacional, considerando uma cinética de primeira ordem.

$$-Ln\left(\frac{C}{C_S}\right) = \beta^2 C_S t \tag{3}$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O valor da concentração de saturação da água utilizada (C_S) foi obtido por meio de ensaio em sistema fechado de oxigenação durante 6 horas, quantificada como sendo 9,02mg de O₂/L, conforme Matanó (2003). Tais variáveis têm relação direta à constante de Henry, entretanto, considerando o elevado nível de diluição envolvido o estudo foi direcionado para o monitoramento cinético e efeito do impacto ambiental ocasionado no desprendimento do oxigênio dissolvido do meio.

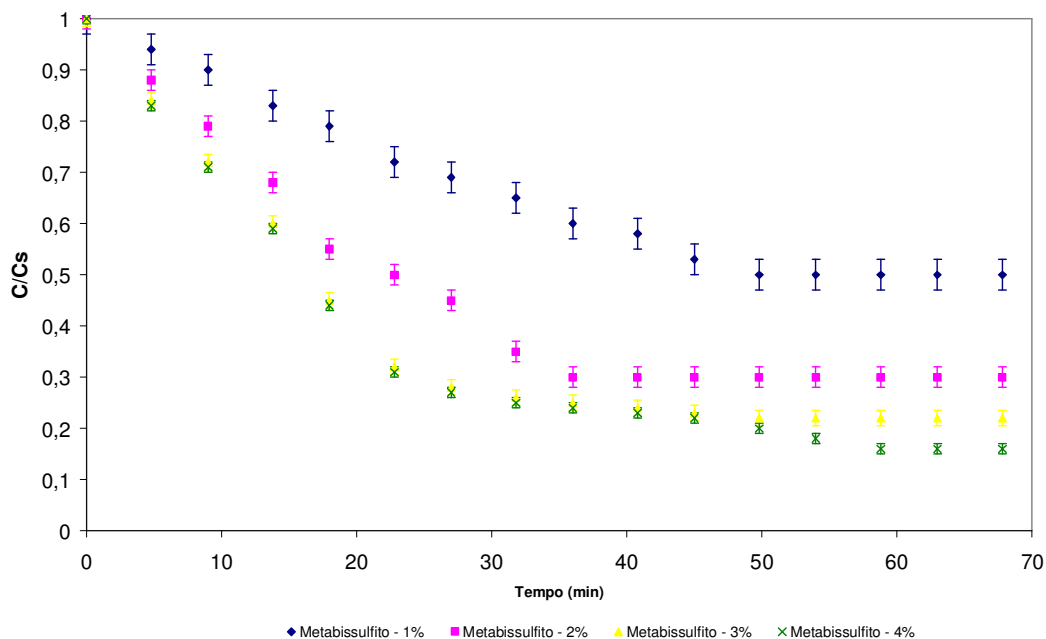


Figura 2. Concentração de oxigênio ao longo do tempo de contato com o metabissulfito de sódio.

O monitoramento obtido dos níveis de oxigênio ao longo do tempo é apresentado na Figura 2, onde podemos observar o declínio da concentração de oxigênio ao longo do tempo, no entanto proporcionalmente ocorre o consumo, derivado da interação química na reação de oxidação do

metabissulfito de sódio, tendo-se como principal produto dessa reação a formação de sulfato de sódio ou simplesmente a liberação de íons sulfatos.

Os ensaios realizados nos quatro níveis de concentrações estudados apresentam o mesmo comportamento exponencial, tendendo a uma concentração de equilíbrio, ou melhor, para o consumo completo do oxigênio dissolvido na presença das referidas concentrações de metabissulfito de sódio. Nas três primeiras amostras (1, 2 e 3% de concentração) foi observado que a captura do oxigênio dissolvido pelo metabissulfito leva um tempo de reação de cerca de 45 minutos. Observa-se, ainda, como esperado, que o consumo de oxigênio é proporcional às dosagens de metabissulfito.

No que diz respeito à amostra quatro, com concentração de 4% de metabissulfito, o tempo de consumo (ou de ação) é maior, apresentando valores da ordem de 70 minutos. No entanto, o sistema apresentou remoção do oxigênio da ordem de 90%. Enquanto que para os outros níveis estudados as concentrações se estabilizaram em níveis superiores a 25%.

Na Figura 03, pode-se observar a dependência do nível de remoção de oxigênio com o fator de concentração de oxigênio e o tempo de desprendimento.

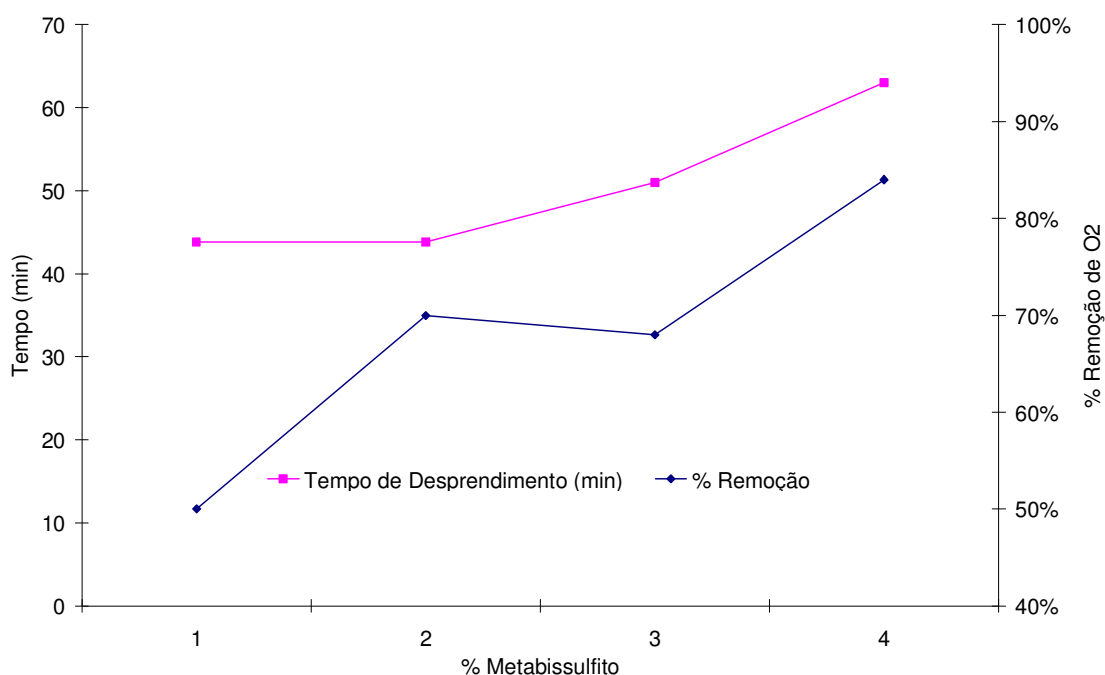


Figura 3. Influência da concentração de metabissulfito de sódio no tempo de ação para o desprendimento do oxigênio dissolvido e dos índices de remoção.

A fim de obterem-se os parâmetros cinéticos que simulam os processos envolvidos, os dados experimentais foram compilados para o mecanismo desenvolvido e ajustados para um modelo simplificado, considerado como sendo de pseudo-primeira ordem, pelo excesso de metabissulfito no meio. O ajuste foi realizado por meio da regressão linear pelo método dos mínimos quadrados. Na Figura 4 os ajustamentos efetuados são apresentados.

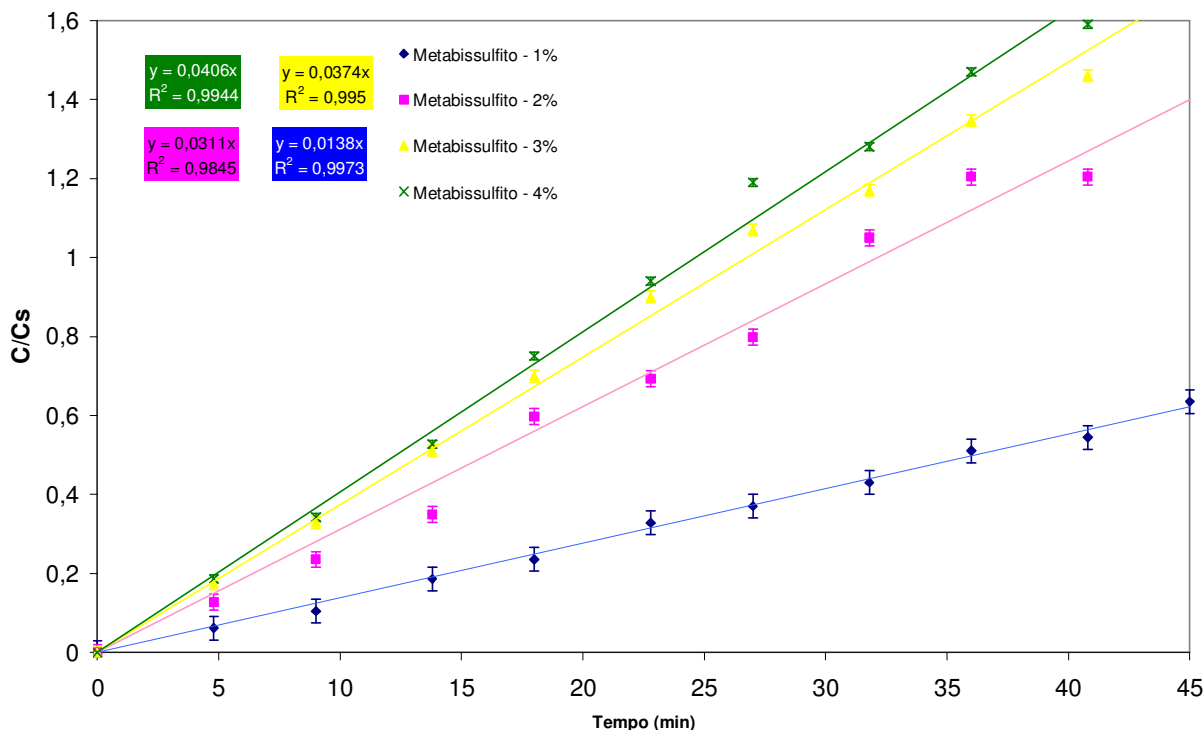


Figura 4. Equação linear para o modelo de desoxigenação.

Observa-se que os coeficientes de correlação variam entre 98 e 99%, valores considerados satisfatórios para o ajuste de dados experimentais (não foi realizada análise de variância dos dados). Por meio dos modelos lineares ajustados e respectivos coeficientes angulares e lineares, foi possível a estimativa dos parâmetros de desoxigenação da água (β). Na Tabela 1, são apresentados os valores obtidos a partir dos dados dos coeficientes envolvidos angulares e conseqüentemente a conversão para obtenção do fator de desoxigenação.

Tabela 1. Resultados dos parâmetros cinéticos

% Metabissulfito	$\beta^2 C_s$	$\beta(\text{min}^{-1})$	R ²
0,0	0,0000	0,0000	-
1,0	0,0138	0,0391	99,73
2,0	0,0311	0,0588	98,45
3,0	0,0374	0,0644	99,50
4,0	0,0406	0,0671	99,40

Dos valores obtidos para a velocidade específica de desoxigenação ou fator de desoxigenação, observa-se que a mesma tende a crescer com o aumento do nível de concentração do metabissulfito de sódio. No entanto, a dependência de crescimento não é de forma linear, sendo observado na Figura 5.

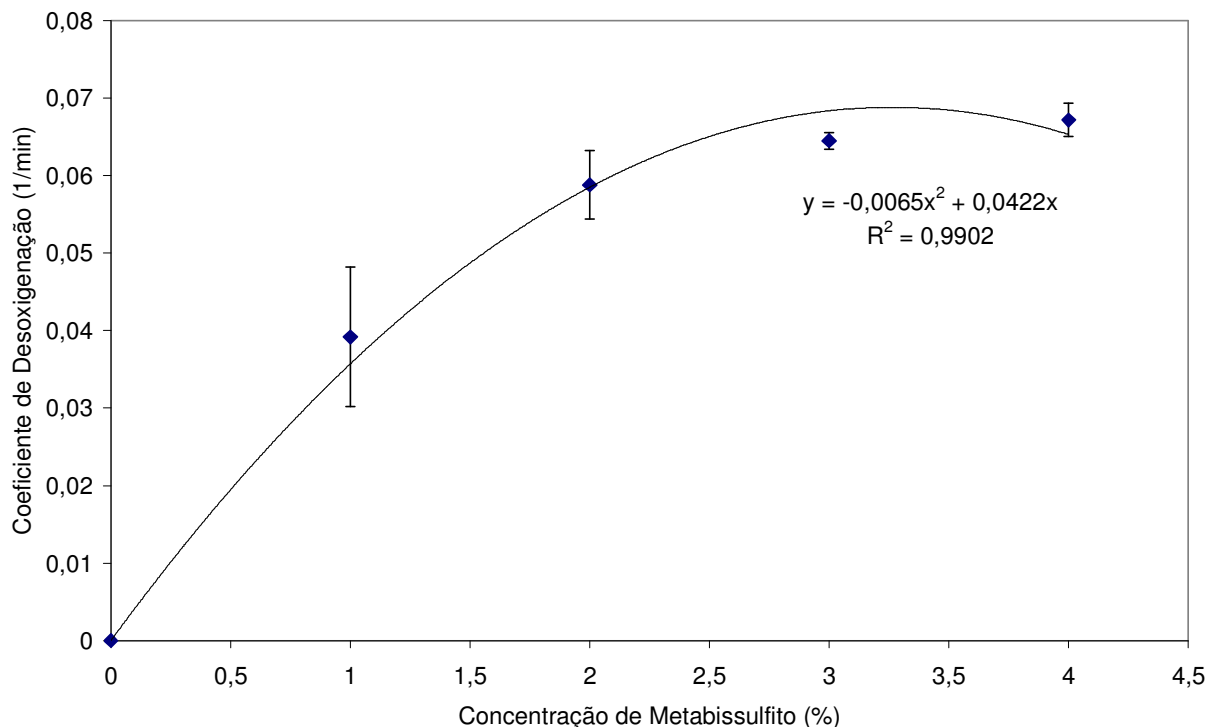


Figura 5. Coeficiente de desoxigenação em função da concentração de metabissulfito de sódio.

O efeito do coeficiente de desoxigenação em função da concentração de metabissulfito representada demonstra a estagnação que ocorre com o aumento das concentrações estudadas. Nota-se a correlação entre o coeficiente de desoxigenação e a concentração de metabissulfito, obtendo-se uma curva parabólica onde se verifica que o coeficiente varia em níveis maiores em baixas concentrações de metabissulfito, resultante das maiores barreiras (transferência de massa da fase gasosa para fase líquida) para o regime permanente de fluxo e do estado máximo de consumo, ou seja, o equilíbrio estequiométrico existente entre o metabissulfito e o oxigênio, tal efeito é descrito por Bird (2004). Esse efeito ocorre em função do aumento da solubilidade do sal, que possui um fator mais favorável a diluição no meio. Entretanto, neste estudo avaliou-se o efeito global, não se detendo aos efeitos individuais dos agentes envolvidos; daí a quantificação do parâmetro β , e não constantes de Henry ou fracionamento das etapas do mecanismo reacional.

Outra variável estudada foi a temperatura, tendo-se fixadas as concentrações de metabissulfito e variados os níveis de temperatura dentro da faixa normalmente observada nas criações em diferentes regiões do Estado do Rio Grande do Norte e Nordeste do Brasil como um todo. Os dados obtidos seguiram a mesma metodologia de ajuste para os dados referentes às velocidades específicas de desoxigenação (β), tendo as variações deste parâmetro uma avaliação por meio do ajuste para a equação de Arrhenius adaptado para a desoxigenação. Na Tabela 2 os parâmetros obtidos para os coeficientes de desoxigenação são apresentados.

Tabela 2. Resultados para o coeficiente de desoxigenação em diferentes temperaturas.

Temperatura (K)	β (min ⁻¹)
298	0,0805
303	0,0871
308	0,0936
313	0,1003

Na Figura 6 o ajuste obtido para a equação de Arrhenius é apresentado, tendo-se uma correlação e a determinação do coeficiente de determinação, considerada suficientemente satisfatória ao nível de 99,96%.

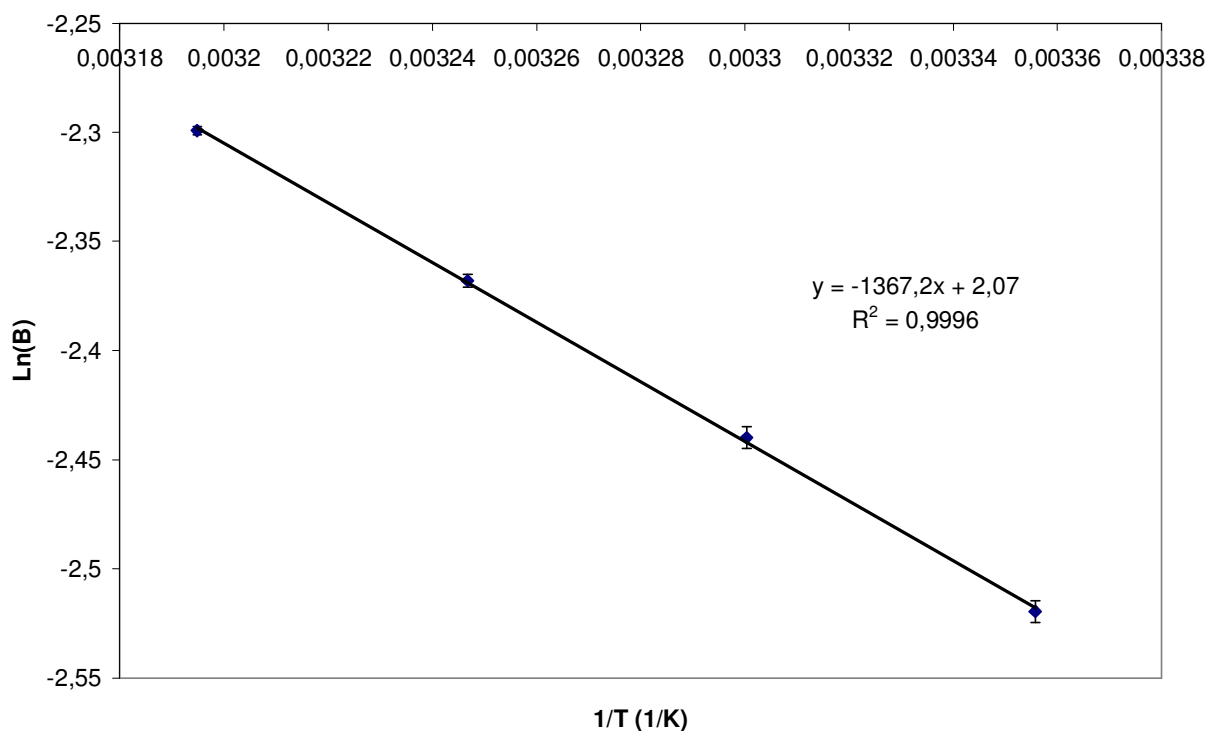


Figura 6. O ajuste do modelo de Arrhenius para os dados obtidos experimentais.

Da equação ajustada pela regressão linear, temos uma relação para as expressões (4) e (5).

$$\ln\beta = \ln A - \frac{\Delta H_{Dexos}}{RT} \tag{4}$$

Em termos dos valores numéricos obtidos, tem-se:

$$\ln\beta = 2,07 - \frac{1367,2}{T} \tag{5}$$

Onde:

A: é o fator pré-exponencial que correlaciona fatores da geometria molecular envolvida na reação;
 ΔH_{Dexos} : é a energia de ativação necessária para que ocorra a reação de desprendimento do oxigênio na presença do metabissulfito de sódio.

A partir daí o valor do calor desoxigenação é obtido, sendo $\Delta H_{desox} = 11,4$ kJ/mol. Esta energia representa a carga necessária para que o processo de desoxigenação se desenvolva, sendo em níveis normais de temperatura e pressão, facilmente obtida sem a necessidade de complementação artificial, ou seja, o efeito do metabissulfito, caso despejado inadequadamente na natureza, tem ação prejudicial no desprendimento do oxigênio dissolvido nos corpos receptores, onde encontra condições muito favoráveis, tornando-se um concorrente superior a muitos dos seres habitantes desses ecossistemas no que diz respeito ao consumo de oxigênio, causando sério impactos a estes e ao equilíbrio ambiental.

5 CONCLUSÕES

Os modelos, desenvolvidos para ajustar a cinética de desprendimento do oxigênio na água, foram satisfatórios visto que foram obtidos coeficientes de determinação linear entre 98 e 99% de ajuste para as equações modeladas.

O efeito que a concentração de metabissulfito de sódio gera no processo de desoxigenação é positivo, ou seja, quanto maior a concentração do sal maior o desprendimento do oxigênio no meio aquoso, no entanto, na concentração de 4% foi observada uma estagnação da curva, o que é explicado pelo excesso estequiométrico do metabissulfito nos níveis utilizados experimentalmente.

O efeito da temperatura foi ajustado pela equação de Arrhenius modificada, obtendo-se coeficientes de determinação superiores a 99,9%. E a partir desta equação foi possível a determinação do calor de desoxigenação para o sistema em questão, como sendo de 11,39 kJ/mol. Esse valor pode ser realizado como referência nos estudos de dispersão e capacidade de suporte de corpos d'água impactados pelos efluentes das atividades da carcinicultura.

Estudos complementares são necessários, com variação do volume e do tipo da água (em especial, avaliando a presença de sais dissolvidos), que, simultaneamente deve possibilitar o estudo dos modelos desenvolvidos ou o aprimoramento por meio de superfícies de respostas que representem de forma direta as estimativas mais consistentes para o impacto causado, pela disposição inadequada do metabissulfito em corpos d'água de em águas salinas e doces.

REFERÊNCIAS

AMABIS, J. M. & MARTHO, G. R. Biologia das populações: Genética, Evolução e Ecologia. Vol. 3. 1ª ed. 2003.

ANDRADE, S. Pesquisa quer reduzir impactos causados pela carcinicultura. Disponível em: <http://www.tribunadonorte.com.br/antiores/020127/natal/natal3.html>. Acesso em: 08/27/2011.

<http://cascavel.ufsm.br/revistas/ojs-2.2.2/index.php/reget/index>

- ANDRADE, S.. Poluição está destruindo o mangue da Redinha. Ed. UFRN. 2004.
- BIRD, R. B. Fundamentos de Fenômenos de Transporte: Um Texto para Cursos Básicos. Editora LTC. 2004.
- BOYD, C. E. Revista ABCC. N. 1, p. 66-71. Março, 2003.
- BRAUN, A. M. et al. Advances in photochemistry. V. 18, p. 236-307. 1993.
- CAVALCANTI, L. B. Variações das condições hidrológicas e da clorofila a associadas ao cultivo do camarão marinho *Litopenaeus vannamei* (Boone, 1931), na região estuarina do rio Paraíba do Norte (Paraíba – Brasil). Tese de Doutorado 148 p., Recife, 2003.
- COELHO JUNIOR, C. & NOVELLI, Y. S. Considerações teóricas e práticas sobre o impacto da carcinicultura nos ecossistemas costeiros brasileiros, com ênfase no ecossistema manguezal. Volume 3. 1º edição. 2003.
- FERREIRA, D. M.; MELO, J. V.; COSTA NETO, L. X. Influência da carcinicultura sobre a salinização do solo em áreas do município de Guamaré/RN. In: Anais do I Congresso de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação, Pag. 14-22. Natal. 2008.
- LACERDA, L. D. et al. Contaminação dos metais pesados nas bacias inferiores dos rios Curimatau e Açú (RN) e rio Jaguaribe (CE) In: Impacto do ambiente Exógeno sobre a Carcinicultura Marinha. Associação Brasileira dos Criadores de Camarão (ABCC), Instituto de Ciências do Mar (LABOMAR-UFC), Sociedade Internacional para Ecossistemas de Manguezal (ISME-BR). Fortaleza, 87 p., 2004.
- LUCIO, M. M. L. M. Avaliação preliminar do efeito da carcinicultura sobre o sedimento de um trecho do Rio da Ribeira, Santa Rita-PB. Disponível em: http://bdtd.biblioteca.ufpb.br/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=545. Acesso em: 18/06/2012.
- MADRID, R. M. M., Influência do Meio Ambiente em Áreas de Risco na Qualidade Bacteriológica do Camarão Cultivado no Estado do Ceará, Projeto de Pós-Doutorado, Instituto de Ciências do Mar (LABOMAR-UFC), Fortaleza (CE). 2004.
- MAIA, L. P. et al. Estudo das áreas de manguezais do nordeste do Brasil: Avaliação das áreas de Manguezais dos Estados do Piauí, Ceará, Rio Grande do Norte, Paraíba e Pernambuco. Universidade Federal do Ceará - Instituto de Ciências do Mar / Sociedade Internacional para Ecossistemas de Manguezal – ISME-BR. Fortaleza, Documento Técnico, maio de 2005.
- MATANÓ, A.I et al. Estimativa das emissões de carbono, nitrogênio e fósforo para o estuário do rio Jaguaribe (CE). In: Anais do VI Congresso de Ecologia do Brasil, Pág. 163-164. Fortaleza, Documento técnico, 2003.