



XI SILUBESA

Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental

28/03 a 02/04/2004 - Natal - Rio Grande do Norte - Brasil

II-074 - CINÉTICA DE ADSORÇÃO E DESORÇÃO DO OXIGÊNIO DISSOLVIDO (OD) EM ÁGUAS CONTAMINADAS COM METUBISSULFITO DE SÓDIO

Indira Carla Carlos da Costa

Aluna de Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Bolsista CNPq/PIBIC.

Thiago Negreiros Moura(1)

Aluno de Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

Ineuda Maria Alves Ferreira

Engenheira de Alimentos pela Universidade Federal do Ceará. Mestranda em Engenharia Química pelo PPGEQ/UFRN. Consultora Técnica.

Kátia Regina Souza

Engenheira Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Mestranda em Engenharia Química pelo PPGEQ/UFRN. Consultora Técnica.

Henio Normando de S. Melo

Professor Adjunto IV do Departamento de Engenharia Química/UFRN. Mestre em Química Ambiental (UFPE). Doutor em Engenharia Ambiental (INSA/Toulouse-França). Chefe da Base de Pesquisa de Aplicação da Engenharia Ambiental na Preservação de Recursos Naturais no RN.

Carlos Enrique de Medeiros Jerônimo

Doutorando em Engenharia Química pelo PPGEQ/UFRN. Engenheiro Químico. Consultor Técnico em Engenharia Ambiental e de Processos.

Endereço⁽¹⁾: Rua Morais Navarro, 2049 – Lagoa Nova – Natal – RN – CEP 59075770 – Brasil – Telefone: (84) 88072333.

 negreiros@eq.ufrn.br

RESUMO

O metabisulfito de sódio é utilizado na atividade da carcinicultura para a conservação do camarão logo após a despesca. Entretanto, uma grande parte da fração residuária deste produto acaba sendo descartado de forma irregular e direta nos manguezais e outros corpos receptores. A ação desta substância, dentre outros fatores, provoca a desorção do oxigênio dissolvido presente nestas águas. Desta forma, os organismos que dependem dessa fonte de combustão em seu metabolismo, ficam carentes de tal meio. Sendo assim este trabalho apresenta um estudo da cinética de consumo ou desorção do oxigênio dissolvido (OD), mediante procedimento experimental realizado em laboratório, utilizando-se água destilada aerada a níveis máximos de saturação; tendo sido avaliada a ação da influência da dosagem de metabisulfito e a temperatura da solução. O monitoramento foi realizado com Oxímetro Digital. Os resultados foram ajustados a uma cinética de primeira ordem, estimando-se as velocidades específicas de desorção. Espera-se, com tais parâmetros contribuir com o banco de dados, altamente escasso, das informações ambientais inerentes da carcinicultura.

PALAVRAS-CHAVE: Metabisulfito de sódio, camarão, impactos ambientais e carcinicultura.

INTRODUÇÃO

Um mercado com grande potencial de crescimento, assim define-se a atividade da carcinicultura (criação de camarão em cativeiro) brasileira. Nos últimos quatro anos, o segmento, no País, e os empresários do setor estão em franco crescimento, principalmente no Nordeste, que concentra 97% da produção nacional, segundo dados da Associação Brasileira dos Criadores de Camarão (ABCC), sendo o Rio Grande do Norte o estado que concentra a maior produção (devido ao clima e à temperatura, que são ideais para essa cultura), seguido pela Bahia e pelo Ceará. O Brasil, no ano de 2002, exportou 37,7 toneladas de camarão e em 2003 a expectativa é que o setor gerou cerca de US\$ 250 milhões de divisas. O crescimento da produção desta atividade influencia a balança comercial brasileira no item pescado, sendo que o camarão é hoje um dos principais itens da pauta de exportações. O Brasil apresenta os maiores potenciais do mundo para o desenvolvimento desta atividade, devido ao tamanho do território, ao clima, às bacias hidrográficas, às águas represadas para geração de energia e ainda aos oito mil quilômetros de costa.

Apesar de todos os aspectos favoráveis, economicamente, da atividade, pode-se constatar que a expansão da carcinicultura no nordeste, mais especificamente no Rio Grande do Norte, ocorreu através de sérios impactos sócio-ambientais. Isso evidencia a ausência de políticas públicas que assegurem a possibilidade das populações locais protagonizarem alternativas sustentáveis para o cultivo do camarão.

Outro fator importante a ser considerado no ciclo produtivo do camarão está na localização da maioria dos viveiros de produção, ou seja, nos manguezais. O mangue é um ecossistema de biodiversidade riquíssimo e apresenta um papel fundamental para a reprodução de inúmeras espécies. Quando submetido a impacto ambiental, todo o ciclo de reprodução marinha é perturbado. Atualmente, as regiões de mangues do estado do Rio Grande do Norte, vêm sofrendo grande devastação provocada pelo acelerado crescimento da criação de camarão no qual é explorado de forma irregular ameaçando o ecossistema e a população local. Já se apresenta um quadro crítico em termos de contaminação das águas, devastação da vegetação nativa e redução de espécies marinhas (em especial o caranguejo). É certo, então, que a degradação dos manguezais implicará em desequilíbrio ecológico, com consequências imprevisíveis.

Não obstante, os aspectos ambientais das etapas de criação identificam-se inúmeros problemas nos ciclos de captura e no processamento do camarão, devido à emissão de componentes químicos, utilizados na conservação e controle de qualidade do produto, bem como tem gerado uma grande quantidade de resíduos.

Na tentativa da minimização de efeitos de desagregação da qualidade e aparecimento de desnaturações como a melanose, a atividade utiliza produtos como o metabissulfito de sódio, a fim de eliminar a presença do oxigênio dissolvido no meio vindo a inibir as reações oxidativas inerentes a atividade enzimática existente. O uso desse produto consiste na plataforma de beneficiamento, da imersão em água de 3 a 5°C, clorada a 5 ppm e contendo uma dosagem de metabissulfito de sódio de 1,25%. Este tratamento tem por objetivo a manutenção da temperatura a 5°C e a eliminação do oxigênio molecular, reduzindo drasticamente o processo de escurecimento enzimático do produto e a formação de melanose (manchas negras ou black spot).

Ao ser descartado inadequadamente e sem qualquer controle de tratamento ou dosagem, o meio ambiente é diretamente afetado. Causando problemas na redução drástica do oxigênio dissolvido dos corpos receptores, o que implica diretamente em problemas para os demais seres vivos que utiliza tal manancial. O estado se torna mais crítico, na medida em que os principais locais de despejo se encontram nos ambientes de manguezais (filtros e nascedouros naturais), que reflete em toda a cadeia alimentar marinha.

Diante desse quadro, esse trabalho apresenta uma avaliação dos impactos advindos do metabissulfito de sódio, no desprendimento do oxigênio dissolvido. Foi desenvolvida uma técnica para obtenção de dados em laboratório, para simulação dos fenômenos ocorridos, e modelados matematicamente a fim de obter o conhecimento das reações envolvidas e fenômenos físicos de transferência favorecidos, para enfim se obter um conhecimento dos índices de poluição envolvidos e adequar políticas de tratamento e lançamento para uso racional dos ambientes.

A CARCINICULTURA

A criação de camarões marinhos no Brasil tem se expandido rapidamente nos últimos 20 anos. O país possui aproximadamente 8.000 km de costa oceânica tropical, o que corresponde à metade da extensão costeira da América do Sul. Contudo, não se pode afirmar que toda esta área seja apropriada para a criação de camarões.

A construção de viveiros de criação tem sido considerada impactante ao meio ambiente, uma vez que estes são tradicionalmente alocados em áreas adjacentes ao ecossistema manguezal, principalmente nos estados da região

nordeste do país. Estas incursões, muitas vezes, resultam na destruição de grandes áreas deste ecossistema. Isto tem criado certa preocupação por parte dos órgãos ambientais.

Essa prática vem sendo desenvolvida há várias décadas em alguns países, como a China, a Tailândia e o Equador. Porém, há de se ressaltar que, se não houver um sério estudo preliminar sobre os impactos ambientais causados por essa prática, estaremos pondo em risco toda a biodiversidade nessas regiões.

O Brasil transformou-se no maior produtor mundial de camarões de cultivo (com 7.458 kg/ha/ano, dados da Associação Brasileira de Criadores de Camarão - A.B.C.C.). Em segundo lugar está a China (com 3.421kg/ha/ano), em terceiro lugar a Tailândia (com 1.158kg/ha/ano) e finalmente, em quarto lugar, o "prudente" Equador (com 633kg/ha/ano), depois de ter tido toda sua produção arrasada pela doença "mancha blanca", em 1999.

O Rio Grande do Norte possui 400 km de zona costeira, dividida em litoral Setentrional (Norte) e Oriental (Sul), apresentando um potencial em torno de 30.000 ha de área propícia para a atividade de criação de camarão marinho. Atualmente, o Estado possui, aproximadamente, 4.000 ha, com fazendas localizadas em 21 municípios, onde apresenta o maior número de fazendas, constando até 2001, 232 fazendas em operação, representando 45% das 507 existentes em nível nacional, onde há predominância do pequeno produtor (menos de 20 ha). A participação do pequeno produtor contribui para uma melhor distribuição de renda no meio rural, o que confere uma característica especial à carcinicultura brasileira.

Nos últimos anos, o nível tecnológico avançou com a adoção do sistema de cultivo semi-intensivo, cuja produtividade passou do patamar de 200 para 2.500 kg/ha/despesa. Apesar do crescimento acentuado da produção de camarão cultivado no Brasil - em 2001, a produção foi de 40 mil toneladas, com exportação de US\$ 107,0 milhões -, ela ainda é considerada modesta frente às necessidades de divisas que têm o país e o seu potencial de produção.

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Para as simulações foram formuladas soluções sintéticas de metabissulfito, a fim de se obter faixas de concentração da ordem de grandeza das utilizadas nas fazendas produtoras. Utilizou-se de Água destilada saturada em oxigênio (esterilizada a 100°C por 15 minutos, num volume de 5 litros, e posteriormente resfriada até a temperatura de operação do ensaio) e uma solução padrão de alta concentração de Metabissulfito de sódio (35%). A mistura da água com dosagens pré-definidas de metabissulfito de sódio formula a solução sintética a ser avaliada.

O módulo experimental utilizado é mostrado na Figura 01. A constituição segue de: um duto de injeção de amostra; um termopar digital; um oxímetro digital; um peixe agitador; uma base aquecedora com agitador e uma bomba de aeração.

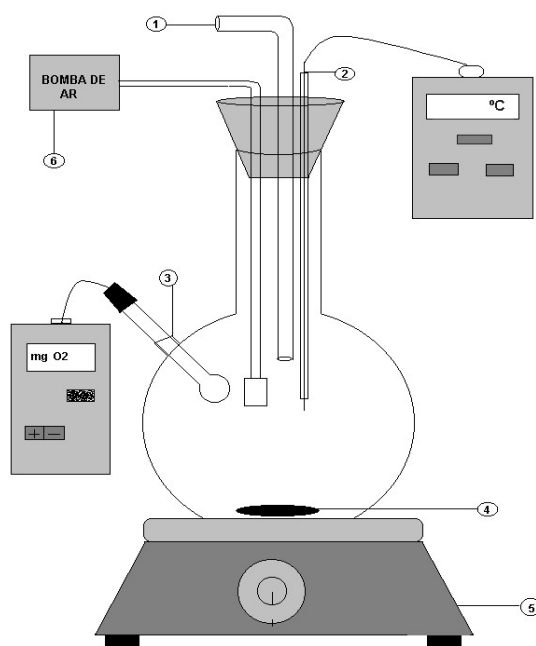


Figura 01: Módulo experimental

Procedimento Experimental

O procedimento experimental consistiu em:

- Aeração, por 6 horas, de 5 litros de água, até a obtenção da saturação de 9 mg O₂/L;
- Inclusão do metabissulfato de sódio, na proporção necessária para atingir a dosagem necessária ao ensaio: 1, 2, 3 e 4%. Nesta etapa os ensaios foram realizados a temperatura de 25 °C. Para definição da dosagem de solução concentrada de metabissulfato utilizou-se de um balanço de material em termos de água;
- Monitoramento do consumo de oxigênio dissolvido, por OXÍMETRO DIGITAL, em intervalos irregulares de tempo;
- Modelagem dos dados experimentais para uns ajustes cinéticos, desenvolvidos para o sistema.

Para a avaliação do efeito da temperatura nos ensaios a 25, 30, 35, 40°C, padronizou-se a dosagem de 4% de metabissulfato de sódio.

MODELAGEM MATEMÁTICA

O modelo matemático idealizado foi baseado no balanço material (em termos de oxigênio), contemplando os termos seguintes para o sistema em questão: oxigenação natural, desoxigenação derivada da ação do metabissulfato de sódio e o consumo de oxigênio pelos microorganismos presentes no meio. Tendo-se a seguinte expressão:

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

A fim de eliminar alguns efeitos foram introduzidas algumas práticas:

1. Esterilização da água utilizada, redução do efeito do consumo por microrganismos;
2. Isolamento do sistema para evitar a oxigenação natural;
3. Introdução controlada e rápida do metabissulfato de sódio.

Para tanto, a equação genérica fica resumida a:

$$\frac{dC}{dt} = -K_D a (C_s - C) \quad \text{Equação (2)}$$

Fazemos a seguinte substituição:

$$\beta = K_D a \quad \text{Equação (3)}$$

A integração desta equação gera a seguinte expressão, representativa do modelo de desoxigenação de águas pelo efeito do metabissulfato de sódio:

$$-Ln\left(\frac{C}{C_s}\right) = \beta^2 C_s t \quad \text{Equação (4)}$$

RESULTADOS E DISCUSSÕES

O valor da concentração de saturação da água utilizado (CS) foi obtido mediante ensaio em sistema fechado de oxigenação por 6 horas, sendo quantificado como 9,02 mg O₂/L.

Os monitoramentos obtidos dos níveis de oxigênio ao longo do tempo foram plotados na Figura 02, onde podemos observar o decaimento da concentração do oxigênio ao longo do tempo, ou seja, ocorre o consumo não-estequiométrico, porém proporcional, derivados da interação química na reação de oxidação do metabissulfato de sódio. Os ensaios realizados nos quatro níveis de concentrações estudadas apresentam um mesmo comportamento exponencial, tendendo a um equilíbrio químico, ou melhor, ao consumo completo de um dos componentes envolvidos, para os casos levantados o metabissulfato de sódio.

Nas três primeiras amostras (1, 2 e 3% de concentração) observou-se que a captura do oxigênio dissolvido, pelo metabissulfito leva um tempo aproximado de 0,75h, tendo níveis de consumo diferenciados. Observa-se, como esperado, que o consumo de oxigênio é proporcional às dosagens de metabissulfito.

No que diz respeito a quarta amostra, com concentração de 4% de metabissulfito, o tempo de consumo (ou ação) é maior, apresentando valores da ordem de 1,10h. Porém a eliminação do oxigênio já beira níveis estequiométricos, atendendo níveis de remoção da ordem de 90%. Enquanto para os outros níveis estudados as concentrações estabilizaram-se em níveis superiores a 25%.

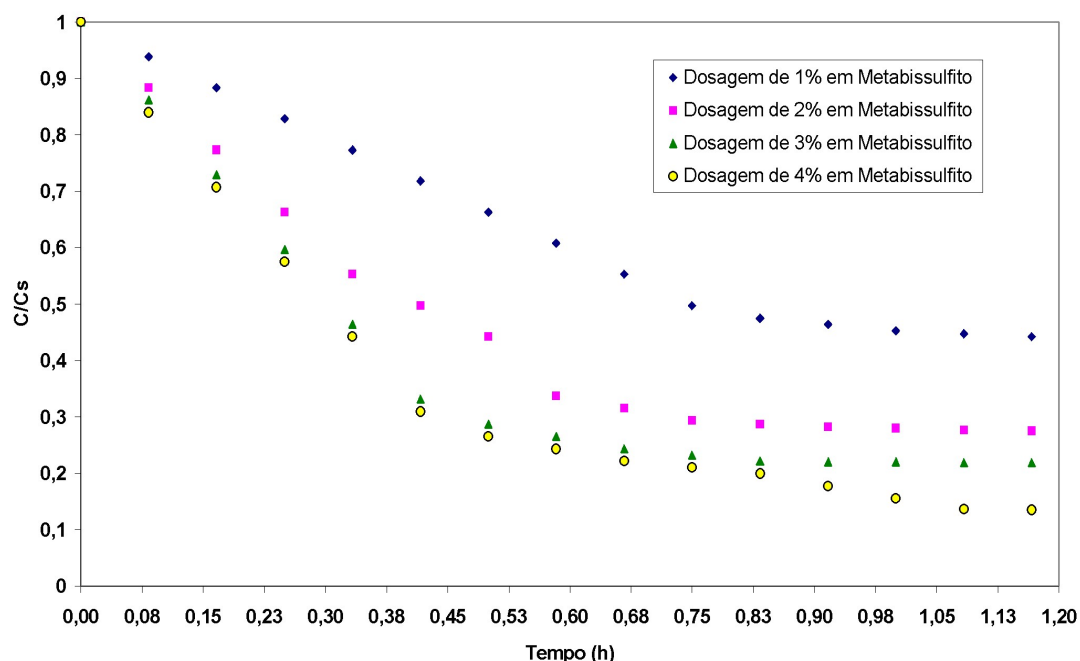


Figura 02: Concentração de oxigênio ao longo do tempo de contato com o metabissulfito de sódio.

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

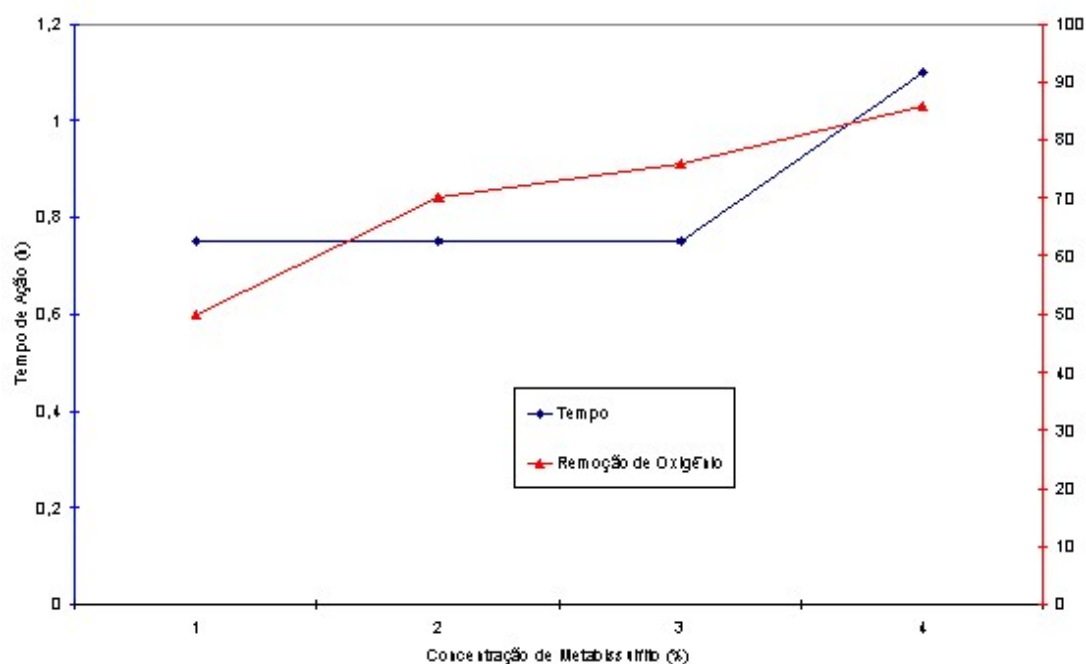


Figura 03: Influência da concentração de metabissulfito de sódio no tempo de ação para o desprendimento do oxigênio dissolvido e nos índices de remoção.

A fim de obter parâmetros cinéticos que simulem os processos envolvidos, os dados experimentais foram compilados para o mecanismo desenvolvido e ajustados ao modelo simplificado, ilustrada na Equação (4). O ajuste foi realizado mediante linearização através do método de mínimos quadrados. Na Figura 04 são apresentados os ajustes realizados. Observa-se que os coeficientes de correlação variam entre 94 e 99%, tendo sido satisfatório. Mediante a obtenção dos modelos lineares e os respectivos coeficientes angulares e lineares, é possível a estimativa dos parâmetros de desoxigenação da água (β).

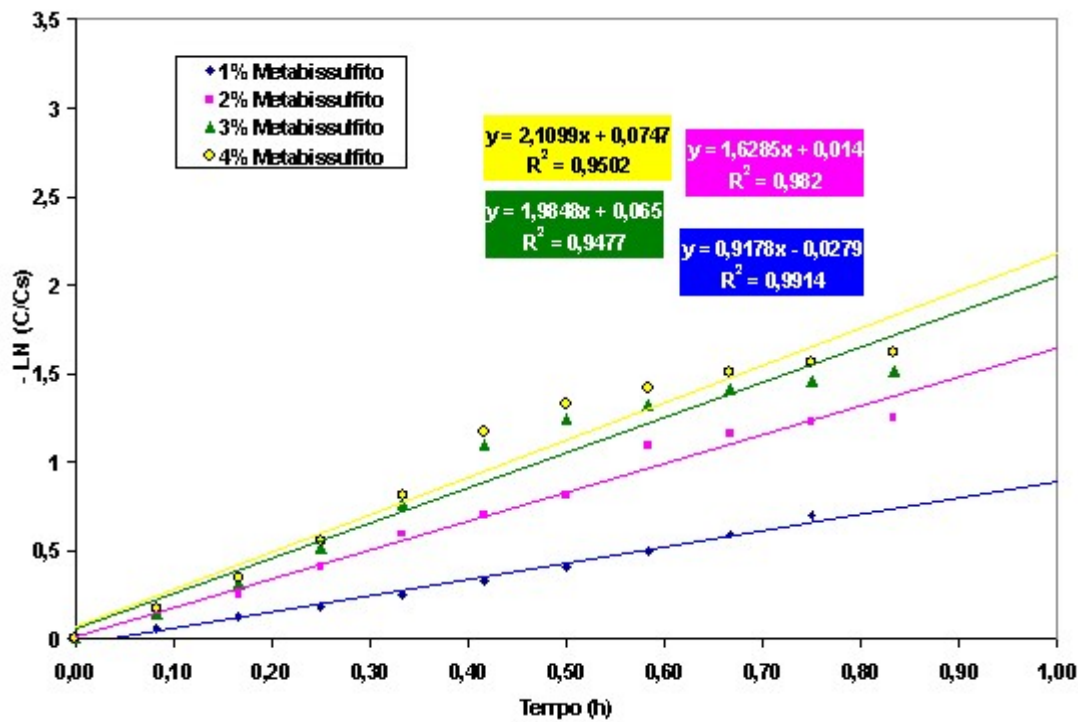


Figura 4: Equação linearizada para o modelo de desoxigenação.

Na Tabela 01, são apresentados os valores obtidos a partir dos dados dos coeficientes angulares envolvidos.

Tabela 1: Resultados dos parâmetros cinéticos

% Metabissulfito	$\beta^2 C_s$	$\beta \text{ (h}^{-1}\text{)}$
0,000	0,000	0,000
1,000	0,918	0,318
2,000	1,628	0,424
3,000	1,985	0,468
4,000	2,110	0,483

Dos valores obtidos para a velocidade específica de desoxigenação, observa-se que a mesma tende a crescer com o aumento do nível de concentração do metabissulfito de sódio. Entretanto, a dependência de crescimento não é de forma linear, estando na Figura 05 a representação da estagnação que ocorre com o aumento das concentrações estudadas. Nesta figura foi realizada uma correlação entre o coeficiente de desoxigenação e a concentração de metabissulfito, obtendo-se um arco de parábola onde se verifica que o coeficiente varia em maiores níveis em concentrações baixas de metabissulfito, isso resultante das maiores barreiras ao regime físico de transferência de massa e a aproximação do estado máximo de consumo, ou seja, o equilíbrio estequiométrico existente entre o metabissulfito e o oxigênio.

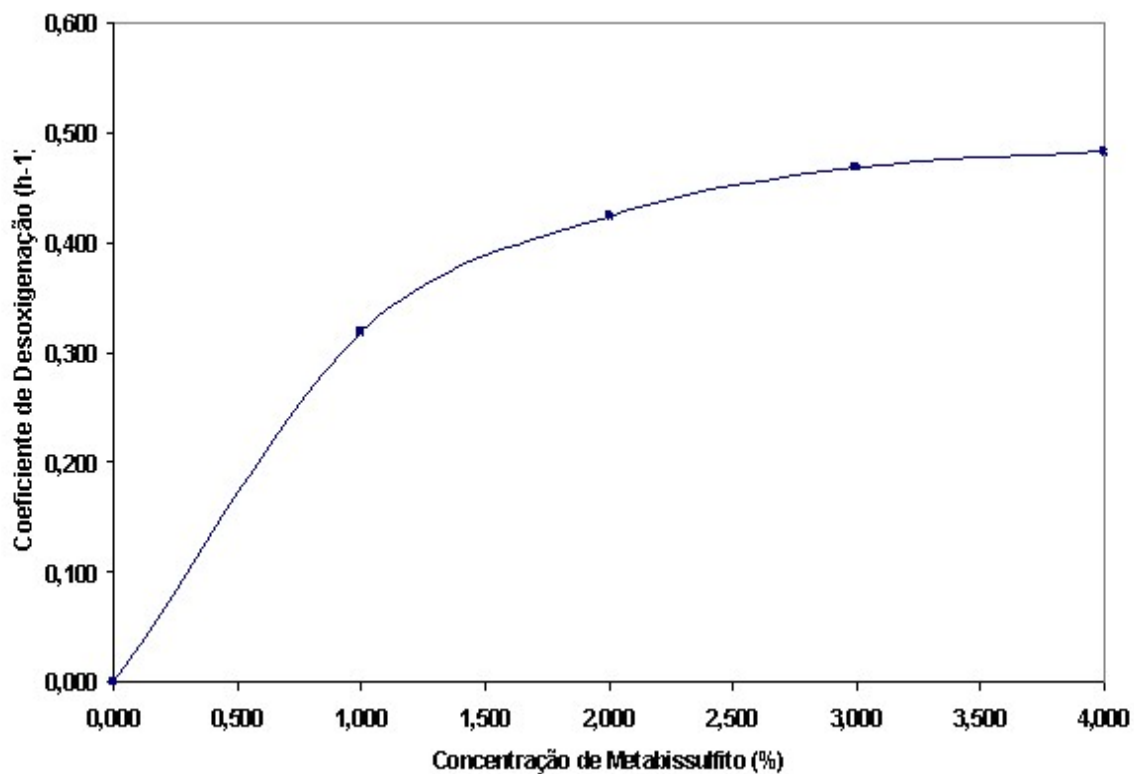


Figura 5: Coeficiente de desoxigenação em função da concentração de metabissulfito de sódio.

Outra variável estudada foi a temperatura, tendo-se fixadas as concentrações de metabissulfito e variados os níveis de temperatura dentro da faixa comumente observada nas criações nas diferentes regiões do estado do Rio Grande do Norte e do nordeste do Brasil como um todo. Os dados obtidos seguiram da mesma metodologia de ajuste para os dados referentes às velocidades específicas de desoxigenação (β), tendo as variações desse parâmetro uma avaliação mediante o ajuste para a equação de Arrhenius adaptada para a desoxigenação. Na Tabela 02 são apresentados os parâmetros obtidos para os coeficientes de desoxigenação.

Tabela 2: Resultados para a avaliação do efeito da temperatura

Temperatura (°C)	β
25,0	0,483
30,0	0,523
35,0	0,562
40,0	0,602

Na Figura 06 é apresentado o ajuste obtido para a equação de Arrhenius, tendo-se uma correlação com coeficiente de regressão bastante satisfatório.

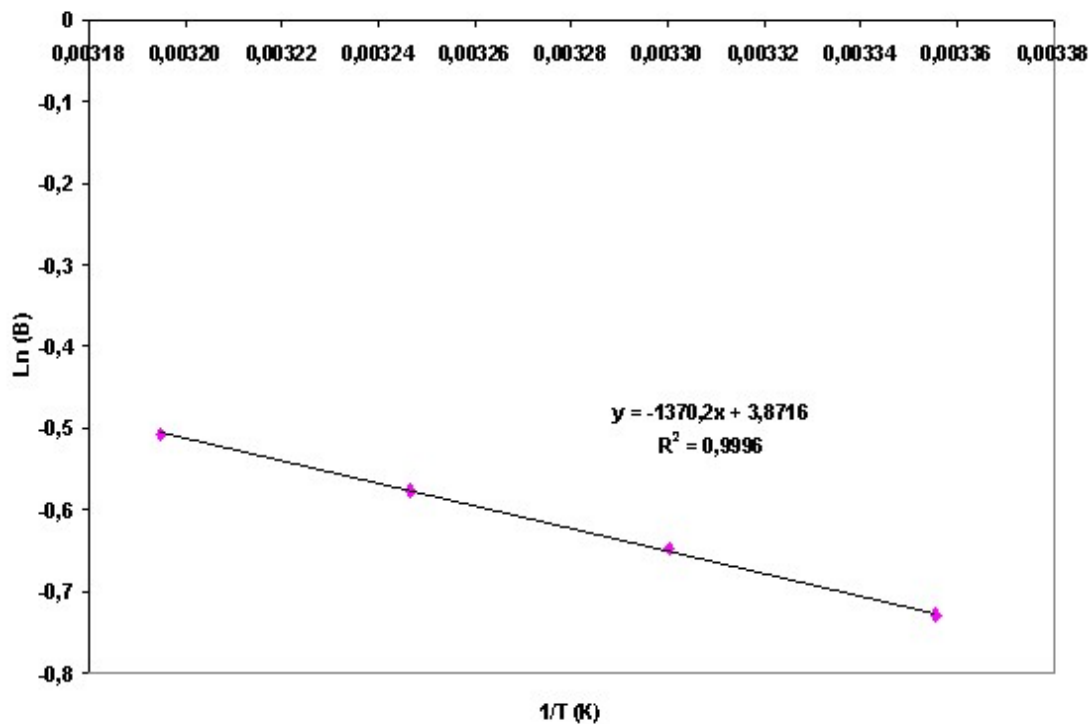


Figura 6: Ajuste do modelo de Arrhenius aos dados experimentais obtidos.

Da equação ajustada pela regressão linear, obtemos uma relação para as seguintes expressões:

$$\ln \beta = \ln A - \frac{\Delta H_{\text{Desox}}}{RT} \quad \text{Equação (5)}$$

$$\ln \beta = 3,8716 - \frac{1370,2}{T} \quad \text{Equação (6)}$$

Daí obtém-se como calor de desoxigenação o valor de:

$$\Delta H_{\text{desox}} = 11,39 \text{ kJ/mol} \quad \text{Equação (7)}$$

Essa energia representa a carga necessária para que o processo de desoxigenação se desenvolva, estando em níveis normais de temperatura e pressão, facilmente obtidos sem a necessidade de complementação artificial, ou seja, o efeito do metabissulfato de sódio na desoxigenação é positivo, entretanto o limite de 4% foi observado com a estagnação da curva. Explicado pelo excesso de metabissulfato nos níveis experimentais utilizados;

CONCLUSÕES

Com base nos resultados analisados concluiu-se que:

- Os modelos desenvolvidos foram satisfatórios, com coeficientes de correlação entre 94 e 99% de ajuste;
- O efeito da concentração de metabissulfato de sódio na desoxigenação é positivo, entretanto o limite de 4% foi observado com a estagnação da curva. Explicado pelo excesso de metabissulfato nos níveis experimentais utilizados;
- O efeito da temperatura foi ajustado pela equação de Arrhenius modificada, obtendo correlações da ordem de 99%;

- O calor de desoxigenação para o sistema em questão foi quantificado como sendo 11,39 kJ/mol;
- Estudos complementares são necessários, com a variação do volume e tipo da água e modelos que correlacionem o conjunto das variáveis simultaneamente, mediante superfícies de respostas que direcionem para as estimativas mais consistentes para o impacto ocasionado pelo descarte inadequado do metabissulfito em águas salinas, salobras e doces.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMABIS, J. M. & MARTHO, G. R. *Biologia das populações: Genética, Evolução e Ecologia*. Quadro 22.2: Os manguezais. Volume 3. 1ª edição.
- ANDRADE, S. Pesquisa quer reduzir impactos causados pela carcinicultura. Disponível em: <http://www.tribunadonorte.com.br/antecedentes/020127/natal/natal3.html>. Acessado em 27/08/2003.
- ANDRADE, S. Poluição está destruindo o mangue da Redinha. Disponível em: <http://www.tribunadonorte.com.br/antecedentes/010116/natal/natal1.html>. Acessado em 27/08/2003.
- COELHO JUNIOR, C. & NOVELLI, Y.S. Considerações teóricas e práticas sobre o impacto da carcinicultura nos ecossistemas costeiros brasileiros, com ênfase no ecossistema manguezal.
- CAMARÃO: Carcinicultura marinha. Disponível em: <http://www.emparn.rn.gov.br/Arquivos/Pecuarria/Camar%E3o.htm>. Acessado em 14/01/2004.
- MELLO, N. C. Carcinicultura: Solução ou Problema. Disponível em: <http://www2.uerj.br/~ambiente/emrevista/artigos/carcinicultura.htm>. Acessado em 14/01/2004.
- LOMBARDI, J. V. & MARQUES, H. L. A. Criação de camarões marinhos em gaiolas flutuantes: autosustentabilidade através da integração com o cultivo de macroalgas e mexilhões. Disponível em: http://www.aquicultura.br/criacao_de_camaroes_marinhos.htm. Acessado em 14/01/2004.
- ECOLOGIA: O que é um manguezal? Disponível em: <http://www.bahiasol.com/ecologia/mangue001.htm>. Acessado em 02/09/2003.