

Relatório Técnico Sobre o Derramamento do Efluente da Indústria de Papéis Cataguazes nos rios Pomba e Paraíba do Sul

¹Laboratório de Ciências Ambientais – Centro de Biociências e Biotecnologia;

²Laboratório de Ciências Químicas – Centro de Ciências e Tecnologia;

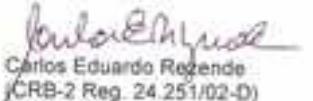
³Laboratório de Ciências dos Solos – Centro de Ciências e Tecnologia Agropecuária;

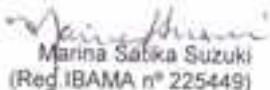
⁴Laboratório de Estudo do Espaço Antrópico – Centro de Ciências do Homem.

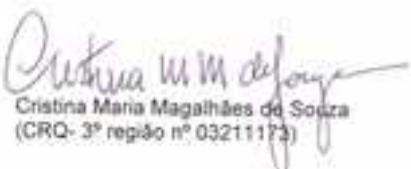


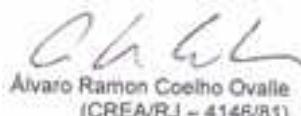
Apoio:




Carlos Eduardo Regende
(CRB-2 Reg. 24.251/02-D)

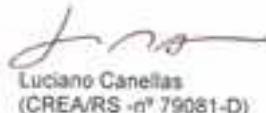

Marina Sabika Suzuki
(Reg. IBAMA nº 225449)


Cristina Maria Magalhães da Souza
(CRQ- 3º região nº 03211173)

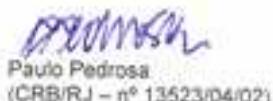

Alvaro Ramon Coelho Ovalle
(CREAVRJ - 4146/81)

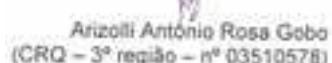

Ana Paula Di Benedetto
(CRB/RJ - nº 12203/02)

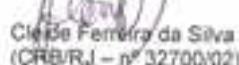

Maria Cristina Canella
(CRQ-4º Região Reg. 041 452.70)

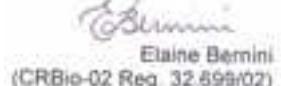

Luciano Canellas
(CREA/RS - nº 79081-D)

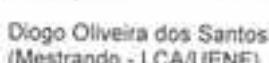

Marcos Antônio Pedlowski
(Professor da UENF)

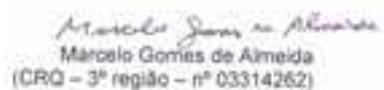

Paulo Pedrosa
(CRB/RJ - nº 13523/04/02)

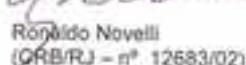

Arizolli Antônio Rosa Gobo
(CRQ - 3º região - nº 03510578)

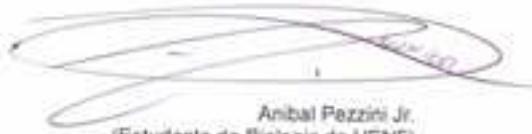

Cleide Ferreira da Silva
(CRB/RJ - nº 32700/02)


Elaine Bernini
(CRBio-02 Reg. 32.699/02)

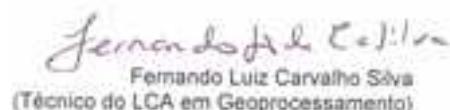

Diogo Oliveira dos Santos
(Mestrando - LCA/UENF)

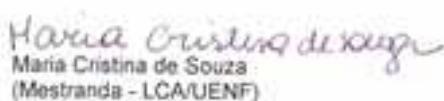

Marcelo Gomes de Almeida
(CRQ - 3º região - nº 03314262)


Rônaldo Novelli
(CRB/RJ - nº 12683/02)


Aníbal Pezzini Jr.
(Estudante de Biologia da UENF)


Cristiano Peixoto
(CRQ - 3º região - nº 03419886)


Fernando Luiz Carvalho Silva
(Técnico do LCA em Geoprocessamento)


Maria Cristina de Souza
(Mestranda - LCA/UENF)

Introdução

O derramamento de $1,4 \times 10^9$ litros de rejeito da Indústria de Papel Cataguazes no córrego Cágado (MG), ocorrido no dia 29 de março de 2003, afetou a utilização de grandes áreas terrestres marginais (Figuras 1a, 1b e 1c) e da água, não apenas do referido córrego, mas também dos rios Pomba e Paraíba do Sul (RPS) (Figura 2). Em um primeiro momento, através de um efeito agudo, foi observada a mortandade, não só de algumas espécies da vegetação marginal nas áreas afetadas, como também de peixes, crustáceos e de animais silvestres e domésticos, como amplamente divulgado na mídia. A mortandade dos organismos aquáticos, foi relacionada principalmente à depleção completa de oxigênio dissolvido no meio e a alterações drásticas na físico-química da água, que apresentou elevação significativa no pH e concentração de solutos, levando à falência múltipla dos tecidos e órgãos destes organismos, especialmente por diferença na pressão osmótica. A interrupção na captação e distribuição de água dos rios Pomba e rio Paraíba do Sul em todos os municípios à jusante do córrego Cágado, afetaram o cotidiano de cerca de 600.000 habitantes, distribuídos especialmente em oito municípios do norte e noroeste do Estado do Rio de Janeiro, situados ao longo destes rios. Além disso, o espalhamento da “mancha de rejeito” ao longo do litoral norte do Estado e sul do Espírito Santo, durante as duas semanas seguintes ao derramamento do rejeito em Cataguazes (MG), ocasionou o fechamento das praias para recreação e a proibição da pesca no litoral norte fluminense por 90 dias.

Tendo em vista o ocorrido, vários pesquisadores da Universidade Estadual do Norte Fluminense iniciaram um programa de monitoramento da água do rio Paraíba do Sul (RPS) em Campos dos Goytacazes, das águas dos canais atualmente utilizadas para irrigação na baixada campista, e da água marinha próxima à foz do rio Paraíba do Sul.

O rejeito, segundo informações obtidas na imprensa, é constituído especialmente por soda cáustica, cloro e lignina, o que lhe confere uma coloração negra (Figura 3). No entanto, informações mais precisas foram obtidas a partir do relatório emitido pelo Prof. Cláudio Mudado Silva (Universidade Federal de Viçosa - Laboratório de Celulose e Papel) onde aponta os seguintes resultados: 1) a lixívia “ou rejeito” possui alta carga orgânica expressa pela demanda química de oxigênio (DQO) e carbono orgânico total (COT); 2) a lixívia possui um pH alcalino, devido a presença de hidróxido de sódio; 3) a lixívia possui uma cor bastante escura devido a presença de lignina em meio alcalino. 4) Os valores de sódio e da

condutividade são elevados, devido a presença de sais; 5) em relação aos metais, a lixívia apresentou valores elevados de Fe, Mn e Al.

Desta forma, o monitoramento proposto pelo grupo em questão objetivou não só a avaliação das condições físico-químicas da água (ex. pH, condutividade elétrica, alcalinidade total), como também a determinação de nutrientes inorgânicos dissolvidos, carbono orgânico dissolvido e ainda metais pesados na água, sedimento, e fauna aquática.

RESULTADOS

Aspectos Físico-químicos e Concentrações de Nutrientes na Água

A alteração visual observada através da mudança na coloração das áreas terrestres e da coluna d'água afetadas, pode ser evidenciada nas Figuras 1c e 2. As alterações nas características físico-químicas e químicas da água promovidas pela presença do rejeito, estão apresentadas na Tabela 1.

A condutividade elétrica, que varia em função da quantidade de íons dissolvidos na água, demonstrou ser um bom traçador do rejeito presente na água doce. O valor de condutividade elétrica no rio Pomba, município de Pureza, no dia 30/03, de $1100 \mu\text{S.cm}^{-1}$, contrapõe-se fortemente ao valor médio de $52 \mu\text{S cm}^{-1}$ encontrado entre os anos de 1994 e 1995 (Fonte: Laboratório de Ciências Ambientais). Já no RPS, o valor de $712 \mu\text{S.cm}^{-1}$ encontrado no dia 03/04, quando a mancha de rejeito atingiu a cidade de Campos dos Goytacazes, contrasta com o valor médio histórico de $64 \mu\text{S.cm}^{-1}$ observado entre os anos de 1994 e 2002, e com o valor de $91 \mu\text{S.cm}^{-1}$ encontrado do dia 2 ao 4/03, no mesmo local. O valor de $712 \mu\text{S.cm}^{-1}$ para a condutividade elétrica evidencia a diluição da mancha de rejeito desde a sua saída do rio Pomba e entrada no rio Paraíba do Sul. Esta diluição deve-se ao volume de água do rio Paraíba do Sul e ao aporte dos demais tributários como o rio Dois Rios e o rio Muriaé. Observou-se também uma variação na velocidade de transporte da mancha, mais lenta em relação às previsões estabelecidas, sugerindo maior densidade do rejeito em relação às águas dos rios Pomba e Paraíba do Sul.

Tabela 1: Características físico-químicas e concentração de nutrientes dissolvidos nas águas do Rio Paraíba do Sul (Estação Campos) e em alguns canais da baixada campista.

Data	RPS	pH	Alcalinidade (meq L ⁻¹)	Condutovidade (μ S cm ⁻¹)	OD	MPS	N-NO ₂ ⁻	N-NO ₃ ⁻	N-NH ₄ ⁺	Silicato	P-PO ₄ ³⁻	COD (mg L ⁻¹)
							(μ M)	(μ M)	(μ M)	(μ M)	(μ M)	
2-Abril-03	Sem Mancha	5,89	0,35	61	7,40	23,5	0,30	26,5	6,20	179	0,50	3,10
2-Abril-03	1 ^a Mistura	6,13	0,60	91	0	22,0	2,40	24,8	2,20	109	1,00	8,90
<u>3-Abril-03</u>	<u>Mancha</u>	<u>8,11</u>	<u>5,55</u>	<u>712</u>	<u>0</u>	<u>178</u>	<u>40,4</u>	<u>58,4</u>	<u>28,1</u>	<u>177</u>	<u>7,40</u>	<u>38,3</u>
4-Abril-03		7,73	0,73	108	0	43,0	2,60	26,1	5,20	234	1,50	9,80
5-Abril-03		7,48	0,54	84	ND	23,5	2,20	26,4	6,70	141	1,00	5,50
6-Abril-03		7,44	0,39	68	ND	29,0	0,80	28,0	2,80	195	0,80	4,00
7-Abril-03		7,44	0,39	69	8,30	30,8	0,60	31,7	2,80	185	0,60	5,00
9-Abril-03		7,56	0,36	115	7,30	ND	0,40	30,6	2,80	265	0,70	2,80
11-Abril-03		7,42	0,34	73	7,40	ND	0,40	19,5	2,00	180	0,30	3,20
CANAIS												
9-Abril-03	VIGARIO	6,20	1,34	298	2,4	ND	1,6	8,3	7,1	277	1,2	6,4
	S.BENTO	6,69	1,10	185	0	ND	1,1	1,2	70,4	164	2,2	9,6
	CAMBAIBA	7,07	1,89	274	0	ND	21,3	41,9	18,8	330	2,4	11,0
	ITERERE	7,00	3,60	510	0	ND	8,1	26,2	22,0	248	5,6	ND

ND= Não Determinado

O arraste e a maior diluição da mancha de rejeito no rio Paraíba do Sul, magnificada pelo aumento da vazão dos rios Paraíba do Sul e rio Pomba (abertura de comportas das represas) nos dias subseqüentes à passagem do corpo principal da mancha (dia 04/04 em diante), é evidenciada pela grande diminuição nos valores de condutividade elétrica em Campos dos Goytacazes.

Assim como para condutividade elétrica, o pH e a alcalinidade total mostraram drásticas alterações durante a passagem da mancha de rejeitos no município de Campos dos Goytacazes – RJ. A amostra de água originada do rio Pomba, em Pureza, apresentou valores de 8,80 e 12,60 meq L⁻¹, para pH e condutividade, respectivamente, contrapondo-se aos valores médios respectivos de 7,50 e de 0,30 meq L⁻¹, encontrados no período de 1994/1995. Soares (2003), em estudo recente, encontrou valor médio de pH 7,00 ao longo do rio Pomba entre os anos de 2001 e 2002. No rio Paraíba do Sul, no dia 03/04, o pH observado foi de 8,11, contrapondo-se ao valor médio histórico de 7,24, entre os anos de 1994 e 2002 e de 6,13 encontrado no dia 24/03. A alcalinidade total, foi elevada de 0,35 para 5,55 meq L⁻¹ do dia 24/03 para o dia 03/04; entretanto já no dia 04/04 o valor descendeu

para 0,73 meq L⁻¹, corroborando o arraste e diluição da mancha, promovidos pelo incremento no volume de água no rio Paraíba do Sul. Esse incremento resultou na elevação de cerca de 1,5 m no nível da água, que atingiu 7,40 m na régua da Agência Nacional de Águas, no dia 09/04, em Campos dos Goytacazes (dados coletados pelo LCA-UENF).

Os nutrientes dissolvidos (nitrogênio amoniacal - N-NH₄⁺, nitrito - N-NO₂⁻, nitrato - N-NO₃⁻ e orto-fosfato - P-PO₄³⁻) também apresentaram elevação acentuada em suas concentrações no dia 03/04, atingindo valores até 130 vezes superiores àqueles encontrados normalmente no rio Paraíba do Sul em Campos dos Goytacazes. No dia 04/04 as concentrações dos nutrientes dissolvidos diminuíram, apresentando valores ainda ligeiramente elevados, mas que tenderam aos níveis normalmente encontrados no RPS, a partir do dia 06/04. Durante a passagem da mancha de rejeito em Campos dos Goytacazes, a concentração do nitrogênio amoniacal se elevou para 28,1 µM, descendendo à cerca de 6,0 µM nos dias 04 e 05/04 e apresentando valor de 2,8 µM a partir do dia 06/04.

O nitrito, composto normalmente encontrado em pequenas concentrações nas águas dos rios Pomba e RPS (médias de 0,7 e 0,3 µM, respectivamente entre os períodos de 1994 a 1995 e 1994 a 2002), apresentou a maior variação com a passagem da mancha de rejeito. No RPS em Campos dos Goytacazes, o nitrito passou de 0,30 µM no dia 02/04 para 40,0 µM em 03/04.

A concentração de nitrato, ao contrário dos demais nutrientes dissolvidos, já no segundo dia após a passagem da mancha, apresentou valores de concentração comparáveis àqueles normalmente encontrados (de 26,5 µM em 02/04 para 26,1 µM em 04/04). O orto-fosfato apresentou o mesmo padrão observado tanto para o nitrogênio amoniacal quanto para o nitrito, apresentando valor máximo de 7,4 µM no dia 03/04, descendendo a 1,5 µM já no dia seguinte e apresentando valores normalmente encontrados no RPS (média histórica de 0,7 µM para o período de 1994 a 2002) nos dias subseqüentes.

O carbono orgânico dissolvido (COD), que antes da chegada da mancha de rejeito em Campos dos Goytacazes apresentava valor de concentração de 3,10 mg L⁻¹, atingiu valor de 38,3 mg L⁻¹ no dia 03/04. A partir do dia 06/04, após a passagem da mancha, os valores retomaram as concentrações que antecederam o evento.

As concentrações de silicato reativo dissolvido aparentemente não foram afetadas pela passagem da mancha de rejeito, uma vez que não se observou qualquer padrão na variação de seus valores durante ou após o evento.

A passagem da mancha de rejeito pelo rio Paraíba do Sul atingiu também parte dos canais de drenagem da baixada campista (Figura 4). Destes, o canal de Itereré foi o mais afetado, apresentando anoxia e valores de condutividade elétrica, alcalinidade e nutrientes dissolvidos, mais próximos àqueles observados no RPS, durante a ocorrência do evento. Entretanto, o esforço empreendido pela prefeitura de Campos dos Goytacazes e algumas empresas da região na construção de uma ou mais barragens nas suas porções iniciais, propiciou a contenção da água contaminada nestas, evitando que importantes corpos d'água como as lagoas Feia e do Campelo, além de áreas alagáveis associadas localizadas na baixada campista, fossem afetadas. O bombeamento posterior do rejeito aprisionado nas porções iniciais dos canais para o RPS, antes da abertura das barragens construídas, minimizou ou impediu o impacto do rejeito sobre as áreas de influência dos canais de drenagem.

A mancha de rejeito da indústria de Papel Cataguazes parece não ter influenciado a físico-química e a química das águas da costa norte do Estado do Rio de Janeiro, uma vez que os valores encontrados no monitoramento estiveram dentro da faixa esperada para estas águas. As maiores variações (Tabela 2) estiveram relacionadas à influência da descarga de água doce do rio Paraíba do Sul e do canal das Flexas no dia 08/04.

Tabela 2: Características físico-químicas e concentração de nutrientes nas águas da região oceânica e estuário do Rio Paraíba do Sul.

Data		pH	Alcalin (meq.L^{-1})	Conduto ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	N-NH_4^+ (μM)	Silicato (μM)	P-PO_4^{3-} (μM)	Chlo a ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	COD (mg.L^{-1})
8-Apr-03	Canal Gargaú	7,16	2,3889	1518	77,2	225	3,92	61,3	8,88
	Entrada C. Gargaú	7,14	0,7535	682	9,8	185	0,68	5,2	5,65
	Estuário princip.	8,46	0,4125	137	3,8	215	1,00	2,5	2,56
8-Apr-03	1-sup. (Cabo S. Tomé)	7,72	2,2175	48900	0,21	8,3	1,05	0,9	2,31
	1 - 7m	7,99	2,2528	48400	0,56	7,8	0,43	0,8	1,34
	2sup. (estuário RPS)	7,98		50200	0,23	11,4	1,45	1,6	1,71
	2 - 10m	7,96	2,2495	46100	0,35	8,9	0,75	0,9	1,49
	3sup. (estuário RPS)	8,07		50400	0,22	9,1	1,99	0,7	1,67
	3 - 10m	8,06		50500	0,32	7,1	0,22	0,9	1,15
	4sup. (estuário Itabapoana)	8,04		51000	0,47	10,8	0,21	0,6	1,42
	4 - 10 m	8,05	2,2195	50900	0,59	10,1	0,33	0,5	1,43
	4 - 15 m	8,06	2,2608	50400	2,27	12,3	0,25	0,7	1,69
	Média	7,99	2,24	49644	0,58	9,53	0,74	0,84	1,58
	SD	0,11	0,02	1591	0,65	1,74	0,63	0,32	0,33
	CV	1	1	3	112	18	86	38	21
9-Apr-03	1Sul - sup.	8,13	2,2615	49000	2,62	8,8	0,13	0,5	1,98
	1Sul - 10 m	8,15	2,3024	50700	2,22	12,7	0,01	0,5	2,27
	1Sul - 15 m	8,12	2,2575	51700	1,51	29,0	0,30	0,5	1,42
	2 Est. RPS - sup.	8,16	2,2428	50300	1,03	10,8	0,07	0,6	1,63
	2 Est. RPS - 10 m	8,14	2,2474	50800	0,88	6,3	0,15	0,5	1,29
	2 Est RPS - 15 m	8,06	2,2403	51300	1,28	9,1	0,10	0,5	1,58
	3Norte - sup	8,18	2,2316	53900	3,47	11,3	0,08	0,3	2,22
	3Norte - 10m	8,05	2,248	52000	2,04	16,5	0,06	0,3	1,33
	3Norte - 15m	8,02	2,2568	52300	2,68	12,0	0,15	0,3	1,63
	4 Foz RPS	7,99	1,69	38100	2,39	65,3	0,45	2,1	2,3
	Média	8,10	2,20	50010	2,01	18,18	0,15	0,61	1,77
	SD	0,06	0,18	4383	0,83	17,71	0,13	0,53	0,39
	CV	1	8	9	41	97	87	88	22
10-Apr-03	1 E-W sup	7,88	1,7263	31160	0,64	63,8	0,56	0,4	1,62
	1 E-W 10m	8,17	2,2219	48170	0,54	8,7	0,13	0,4	1,93
	1 E-W 15m	8,19	2,2318	47800	0,84	10,7	0,26	0,5	1,77
	2 E-W sup	8,21	2,2514	47630	1,64	4,2	0,15	0,3	1,44
	2 E-W 15m	8,21	2,2994	47450	0,22	8,9	0,05	0,2	1,55
	Média	8,13	2,15	44442	0,78	19,26	0,23	0,36	1,66
	SD	0,13	0,21	6645	0,48	22,37	0,18	0,10	0,17
	CV	2	10	15	61	116	77	28	10



Figura 1a: Córrego Cágado. Solo com a presença de rejeito da Indústria Cataguazes de Papel e da vegetação que foi removida das áreas adjacentes.



Figura 1b: Córrego Cágado. A formação de espuma reflete a presença do material proveniente do rejeito da Indústria.



Figura 1c: Margens do Córrego Cágado. Solos marginais expostos e contaminados com o rejeito da Indústria.



Figura 2: Amostras de águas do Rio Paraíba do Sul em diferentes momentos da passagem da mancha tóxica de rejeitos da indústria Cataguazes (da esquerda para a direita: dia 02/04 manhã; 02/04 tarde; 03/04 manhã).



Figura 3: Vista da área do tanque de rejeito da Indústria Cataguases de Papel



Figura 4: Amostras de água dos canais de drenagem da baixada Campista, coletadas entre os dias 8 e 9 de abril de 2003 (da esquerda para a direita: Vigário; Itereré, Cambaíba, São Bento; RPS).

Concentrações de Metais no Tecido Muscular de Peixes

Ao longo da passagem da mancha diferentes espécies de peixes, provenientes do rio Paraíba do Sul, foram coletadas na cidade de Campos dos Goytacazes e na área marinha (Atafona), junto aos pescadores da região. A listagem das espécies encontra-se discriminada abaixo:

Listagem de peixes amostrados: nome vulgar e científico

Mandi - *Pimelodella* spp
 Robalo peba - *Centropomus parallelus*
 Dourado - *Salminus maxillosus*
 Piau Vermelho - *Leporinus copelandii*
 Tilápia - *Tilapia rendalli*
 Cação frango - *Rhizoprionodon* spp
 Coió - *Dactylopterus volitans*
 Pargo - *Pagrus pagrus*
 Canguló-pavão - *Aluterus scriptus*
 Peixe pena - *Calamus* spp
 Peixe porco - *Balistes* spp
 Corvina - *Micropogonias furnieri*
 Xaréu - *Caranx* spp

A Tabela 3 apresenta as concentrações dos metais determinados nos tecidos musculares dos peixes coletados em duas estações de amostragem. Considerando-se a concentração média geral entre todos os peixes amostrados, foi encontrada a seguinte distribuição absoluta: Fe>Zn≥Al>Ba>V>Cu≥Pb>Mn≥Cr>Ni>Cd (6,02 $\mu\text{g g}^{-1}$; 3,15 $\mu\text{g g}^{-1}$; 3,07 $\mu\text{g g}^{-1}$; 1,56 $\mu\text{g g}^{-1}$; 0,54 $\mu\text{g g}^{-1}$; 0,36 $\mu\text{g g}^{-1}$; 0,32 $\mu\text{g g}^{-1}$; 0,28 $\mu\text{g g}^{-1}$; 0,22 $\mu\text{g g}^{-1}$; 0,17 $\mu\text{g g}^{-1}$ e 0,09 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente). Em Campos dos Goytacazes, o Mandi apresentou as maiores concentrações para Al, Ba, Fe, Mn e Pb (5,70 $\mu\text{g g}^{-1}$; 1,40 $\mu\text{g g}^{-1}$; 7,40 $\mu\text{g g}^{-1}$; 0,43 $\mu\text{g g}^{-1}$ e 0,59 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente); o Robalo Peba para o Cu e Pb (0,58 $\mu\text{g g}^{-1}$ e 0,59 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente); o dourado para o Cu, Ni e V (0,58 $\mu\text{g g}^{-1}$; 0,40 $\mu\text{g g}^{-1}$ e 1,07 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente); o Piau Vermelho para Pb; e a Tilápia para o Cr e Zn (0,48 $\mu\text{g g}^{-1}$ e 3,80 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente). O Cd não foi detectado em nenhuma das amostras coletadas na estação de Campos dos Goytacazes.

Na estação de Atafona, região estuarina do Rio Paraíba do Sul localizada em São João da Barra, as maiores concentrações ocorreram nas seguintes espécies: 1) para o Cd em várias espécies (Pargo, Peixe Porco, Coió, Xaréu e Peixe Pena entre 0,26 e 0,28 $\mu\text{g g}^{-1}$); 2) Peixe Pena e Corvina para o Al e Ba (5,34 $\mu\text{g g}^{-1}$ e 5,43 $\mu\text{g g}^{-1}$; 2,44 $\mu\text{g g}^{-1}$ e 2,45 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente); 3) Peixe Pena para o Cr (1,20 $\mu\text{g g}^{-1}$); 4) Cangulo-pavão para o Cu (0,78 $\mu\text{g g}^{-1}$); 5) Pargo para o Fe (15,2 $\mu\text{g g}^{-1}$); 6) Peixe Porco para o Mn e Ni (0,86 $\mu\text{g g}^{-1}$ e 0,40 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente); 7) Coió para o Pb e Zn (0,70 $\mu\text{g g}^{-1}$ e 4,30 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente); e 8) Cação Frango e Peixe Pena para o V (0,91 $\mu\text{g g}^{-1}$ e 0,90 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente).

Comparando-se os resultados obtidos entre as estações de coleta, observa-se que os intervalos de concentração para a maioria dos metais na região marinha (Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn e Pb) são superiores àqueles encontrados na porção fluvial, principalmente para Cd (25 vezes maior), Cr, Fe e Mn (2,5; 2; 2). Os valores médios encontrados para Al, Ni, Pb, V e Zn, não mostraram diferenças para as duas áreas amostradas.

Os valores de concentrações obtidos mostram-se comparáveis a intervalos esperados, tanto para áreas fluviais, quanto para ambientes marinhos, com exceção do cromo. Tendo em vista que as concentrações medidas encontram-se relacionadas ao tecido muscular das espécies em questão, esses valores podem ser comparados a Legislação vigente (Ministério da Saúde, 1977), na qual são estabelecidos valores limites, os quais permitem uma avaliação potencial do risco envolvido na ingestão desse tecido. Na

comparação desses valores, é observado que cromo foi o único elemento que apresentou concentrações acima do máximo permitível para peixes ($0,1 \mu\text{g g}^{-1}$ peso úmido), em espécimes amostrados de Robalo Peba, Dourado, Piau Vermelho, Tilápia, Cação Frango, Pargo, Cangulo-pavão e Peixe Pena. Dentre os metais listados pelo Ministério da Saúde (1977), a concentração máxima permitível por peso úmido regulamentada por esse órgão é apresentada a seguir: Cd= $1,0 \mu\text{g g}^{-1}$; Cr= $0,1 \mu\text{g g}^{-1}$; Cu= $30 \mu\text{g g}^{-1}$; Ni= $7,0 \mu\text{g g}^{-1}$ Pb= $8,0 \mu\text{g g}^{-1}$ e Zn= $100 \mu\text{g g}^{-1}$.

O fato de se encontrar concentrações de cromo em peixes acima do máximo permitível, já foi relatado anteriormente para o rio Paraíba do Sul (Totti, 1998; Souza, 2003).

Tabela 3: Concentração de metais no tecido muscular de alguns peixes coletados em duas estações do rio Paraíba do Sul (RPS).
(Concentrações por peso úmido)

Campos dos Goytacazes

Espécie	Al ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Ba ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Cd ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Cr ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Fe ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Mn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Ni ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$)	V ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Mandi	5,70±1,90	1,40±0,81	<0,01	<0,01	0,47±0,09	7,40±0,31	0,43±0,15	0,17±0,07	0,59±0,38	0,84±0,22	3,75±0,07
Robalo peba	1,73±0,21	0,90±0,01	<0,01	0,34±0,08	0,58±0,25	5,50±0,80	0,23±0,01	<0,02	0,59±0,11	0,79±0,30	3,40±0,45
Dourado	<0,05	1,02±0,07	<0,01	0,23±0,08	0,58±0,27	6,92±0,57	0,28±0,03	0,40±0,15	0,30±0,06	1,07±0,10	3,60±0,09
Piau Vermelho	2,01±1,02	1,00±0,16	<0,01	0,12±0,06	0,27±0,09	5,66±0,49	0,28±0,06	<0,02	0,57±0,05	0,93±0,06	2,98±0,38
Tilápia	1,31±0,12	1,03±0,15	<0,01	0,48±0,43	0,31±0,12	7,30±1,40	0,16±0,05	0,30±0,12	0,35±0,10	0,80±0,19	3,80±0,11

Atafona

Espécie	Al ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Ba ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Cd ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Cr ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Fe ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Mn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Ni ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$)	V ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Cação frango	2,38±1,30	0,93±0,13	<0,01	0,12±0,04	0,64±0,27	5,84±0,56	0,21±0,01	<0,02	0,35±0,11	0,91±0,14	2,83±0,23
Coió	2,30±0,12	0,92±0,10	<0,01	<0,01	0,61±0,13	8,60±0,90	0,09±0,06	<0,02	0,70±0,17	0,42±0,18	4,30±0,16
Pargo	<0,05	1,41±0,83	<0,01	0,47±0,38	0,44±0,20	15,2±7,40	0,17±0,06	<0,02	0,52±0,09	0,84±0,23	2,03±0,18
Canguló-pavão	2,30±0,07	2,30±0,08	<0,01	0,46±0,21	0,78±0,15	3,72±0,82	0,66±0,02	0,21±0,10	0,04±0,02	0,81±0,17	2,02±0,13
Peixe pena	5,34±0,07	2,44±0,24	0,11±0,07	<0,01	0,70±0,27	5,00±1,42	0,71±0,11	0,35±0,12	0,38±0,16	0,97±0,16	2,31±0,76
Peixe porco	4,23±0,86	2,29±0,06	<0,01	<0,01	0,64±0,08	4,57±1,20	0,86±0,05	0,13±0,04	<0,02	0,47±0,12	3,87±0,58
Corvina	5,43±0,81	2,45±0,11	0,14±0,09	<0,01	0,33±0,10	4,39±0,17	0,66±0,22	0,20±0,03	<0,02	0,76±0,22	2,39±0,63
Xaréu	3,86±2,60	2,09±0,42	<0,01	<0,01	<0,02	4,93±0,88	<0,05	<0,02	<0,02	<0,02	4,15±0,68
Pargo	4,74±0,83	1,42±0,16	0,28±0,04	0,40±0,20	<0,02	4,01±0,02	<0,05	0,17±0,08	0,39	<0,02	2,57±0,04
Peixe Porco	3,16±0,92	2,00±0,51	0,26±0,01	<0,01	<0,02	5,26±1,03	<0,05	0,40±0,02	0,35	<0,02	2,90±0,29
Coió	2,80±0,67	1,44±0,14	0,26±0,01	<0,01	<0,02	6,27±0,93	<0,05	0,32±0,11	0,27±0,08	<0,02	3,54±0,48
Xareu	3,90±0,52	1,52±0,18	0,27±0,01	<0,01	<0,02	4,21±0,22	<0,05	<0,02	0,24±0,18	<0,02	3,37±0,32
Peixe pena	3,99±0,82	1,55±0,05	0,26±0,01	1,20±0,13	<0,02	3,57±0,05	<0,05	0,27±0,08	<0,02	<0,02	2,83±0,13

Metais Pesados no Material Particulado em Suspensão e no Sedimento

A concentração de metais pesados no material particulado em suspensão (Tabela 4) não foi afetada pela passagem da mancha de rejeito em Campos dos Goytacazes, indicando não haver participação significativa, na lixívia, dos metais analisados. Excetuando-se os valores de concentração de ferro, que incrementaram cerca de 65%, as concentrações dos demais metais apresentaram-se, em abril de 2003, menores que aqueles observados por Salomão (1999) neste mesmo local.

Analisando-se as concentrações de metais pesados na água bruta (Tabela 5) no RPS, ou seja, aquela captada para posterior abastecimento à população, estas não apresentaram concentrações acima do máximo permitível pela Resolução CONAMA 20/86 para águas de Classe III, excetuando-se alumínio e ferro. Estes elementos apresentam, normalmente, concentrações elevadas nas águas do RPS em função das características geológicas da bacia de drenagem. Entretanto, observou-se que as maiores concentrações de alumínio e ferro na água bruta foram encontradas na água com presença de rejeito (Pomba 30/03 e RPS 03/04), indicando que a lixívia apresentava-se enriquecida destes metais. Assim como para material particulado em suspensão, as concentrações de metais pesados no sedimento (Tabela 6), não apresentaram alterações significativas com a descarga de efluentes da indústria de papel Cataguazes, em relação a valores encontrados por Molisani (1999), excetuando ferro que apresentou enriquecimento em cerca de 100 %, e níquel que apresentou concentrações cerca de 50 % inferiores. As concentrações de metais pesados encontrados no sedimento de fundo do reservatório de contenção da lixívia não apresentou valores discrepantes daqueles observados em outras localidades, indicando que realmente a lixívia não apresenta concentrações de metais pesados que possam alterar sobremaneira as condições ambientais naturais.

Desta maneira, conclui-se que a passagem da mancha de rejeito pelo córrego do Cágado, rio Pomba e rio Paraíba do Sul resultou em alterações drásticas nas características físico-químicas e na concentração de nutrientes dissolvidos na água, entretanto não afetou sobremaneira a concentração de metais pesados na água ou sedimento, excetuando-se alumínio e ferro. Os peixes amostrados também não apresentaram indícios de contaminação por metais pesados.

Tabela 4: Concentração de metais em massa de material particulado em suspensão

Estações de amostragem	Al (mg.g ⁻¹)	Ba (μg.g ⁻¹)	Cd (μg.g ⁻¹)	Cr (μg.g ⁻¹)	Cu (μg.g ⁻¹)	Fe (mg.g ⁻¹)	Ni (μg.g ⁻¹)	Pb (μg.g ⁻¹)	V (μg.g ⁻¹)	Zn (μg.g ⁻¹)
MPS										
Rio Pomba 31/03	46,7	54,8	4,06	85,4	2,3	73,6	*	18,6	97,7	30,9
RPS Rancho da ilha 02/04	54,3	183	2,55	93,2	18,5	79,2	18,4	51,6	86,2	148
RPS Campos 03/04	61,8	109	1,07	76,2	17,1	75,1	5,9	15,6	83,5	85,7
RPS Campos 04/04	50,3	138	*	81,9	24,2	72,3	15,1	14,1	71,6	123
RPS Campos 05/04	48,6	142	0,28	77,4	13,8	71,2	1,21	13,8	72,4	163
RPS Campos 06/04	53,0	155	1,05	85,4	14,8	81,4	14,5	26,1	76,1	136
RPS Campos 07/04	56,1	174	0,93	87,1	29,7	77,1	10,7	2,28	78,8	183
RPS Campos 11/04	55,3	170	*	93,6	21,2	80,7	*	14,2	87,0	179
RPS Campos 22/06	69,9	202	1,80	88,7	35,4	83,0	23,5	35,3	45,7	279
RPS Campos (1997-1998) Salomão (1999)	74,0	*	1,40	97,0	47,0	47,0	35,0	88,0	*	*

Tabela 5: Concentração de metais na água bruta (Dissolvido + Particulado)

Procedência	Al (mg L ⁻¹)	Ba (mg L ⁻¹)	Cd (mg L ⁻¹)	Cr (mg L ⁻¹)	Cu (mg L ⁻¹)	Fe (mg L ⁻¹)	Ni (mg L ⁻¹)	Pb (mg L ⁻¹)	V (mg L ⁻¹)	Zn (mg L ⁻¹)
Rio Pomba 31/03	4,60	0,005	*	0,008	*	7,25	*	0,002	0,010	0,003
RPS Campos 02/04	1,19	0,004	*	0,002	*	1,74	*	0,001	0,002	0,003
RPS Campos 03/04	5,48	0,010	*	0,007	0,002	6,67	0,002	0,001	0,007	0,008
RPS Campos 04/04	0,79	0,002	*	0,001	*	1,13	*	*	0,001	0,002
RPS Campos 05/04	1,14	0,003	*	0,002	*	1,67	*	*	0,002	0,004
RPS Campos 06/04	1,54	0,004	*	0,002	*	2,36	*	0,001	0,002	0,004
RPS Campos 07/04	1,73	0,005	*	0,003	0,001	2,38	*	*	0,002	0,006
RPS Campos 11/04	2,54	0,008	*	0,004	0,001	3,71	*	0,001	0,004	0,008
RPS Campos 22/06	0,19	0,001	*	*	*	0,23	*	*	*	0,001
CONAMA 20/86	0,1	1,0	0,01	0,5	0,5	5,0	0,025	0,05	0,1	5,0

Tabela 6: Concentrações de metais pesados em sedimentos coletados ao longo do córrego do Cágado, rio Pomba, rio Paraíba do Sul e canais de drenagem da baixada campista após a ruptura da barragem de rejeito da Indústria de Papéis Cataguazes.

SEDIMENTO	Al (mg.g ⁻¹)	Ba (μ g.g ⁻¹)	Cd (μ g.g ⁻¹)	Cr (μ g.g ⁻¹)	Cu (μ g.g ⁻¹)	Fe (mg.g ⁻¹)	Ni (μ g.g ⁻¹)	Pb (μ g.g ⁻¹)	V (μ g.g ⁻¹)	Zn (μ g.g ⁻¹)
Barragem e Córrego do Cágado										
Reservatório de Contenção do Efluente	84,2	51,2	*	66,4	4,93	66,4	10,5	18,8	17,5	35,4
Córrego do Cágado Barragem	73,1	33,0	*	102	26,6	97,5	10,9	14,9	65,1	35,7
Córrego do Cágado após barragem	81,7	93,1	0,04	105	8,70	92,6	13,8	24,4	103,7	48,9
Córrego do Cágado área de deposição	89,0	162	*	112	24,1	90,9	17,8	30,3	21,5	48,6
Rio Pomba										
Rio Pomba antes do aporte do Cágado	57,2	133	*	113	13,7	96,0	22,6	23,5	111,0	109
Rio Pomba após entrada do Cágado	74,8	161	0,02	95,9	26,2	87,0	15,7	14,1	98,8	79,6
RPS										
RPS Atafona	76,4	51,4	0,38	86,3	19,9	90,9	18,7	16,2	22,5	128,5
Mangue Convivência	84,1	110	0,31	82,6	11,3	81,8	20,1	27,0	82,4	120,3
CANAIS										
Entrada Canal Itereré (200m do RPS)	69,2	155	*	76,9	17,1	75,5	9,7	56,0	46,7	143
Canal de Itereré (1000m do RPS)	61,7	61,3	*	54,5	5,73	26,6	7,4	17,5	32,9	35,1
Canal do Vigário	60,2	163	*	65,7	17,4	58,8	15,8	19,2	67,7	92,6
Canal Cambaíba (200m do RPS)	85,3	212	0,48	75,8	31,6	46,9	22,6	15,8	80,6	105
Canal Cambaíba após barragem (1000m do RPS)	82,8	167	*	73,6	26,1	73,7	19,4	14,7	15,6	125
Canal São Bento	98,4	192	0,15	92,6	19,9	95,0	23,3	40,7	92,3	140
RPS Campos (1997 – 1998) – Molisani (1999)	*	*	0,3	81,0	33,0	45,0	45,0	29,0	*	155

Visita ao Manguezal de Gargaú

A mancha de rejeitos tóxicos chegou ao estuário do rio Paraíba do Sul no dia 04 de abril de 2003 e as visitas ao manguezal foram realizadas nos dias 07 a 10 de abril do mesmo ano. Durante este período, a água do rio no estuário principal, nas proximidades de Atafona, apresentou coloração semelhante àquela observada antes do vazamento. Entretanto, no riacho dos Macacos, situado no estuário secundário do rio, a coluna d'água estava completamente escurecida no dia 04 de abril, sendo que, ao final do período de vistoria, a tonalidade encontrava-se mais clara, porém, ainda com aspecto anormal. O comportamento diferenciado da mancha de rejeitos observado naquela área, provavelmente, foi devido à menor circulação de água.

A floresta de mangue do riacho dos Macacos é uma das mais preservadas do estuário do rio Paraíba do Sul. Neste manguezal, o sedimento não mostrou mudança de coloração. A vegetação, composta por *Avicennia germinans*, *Laguncularia racemosa* e *Rhizophora mangle*, aparentemente, não demonstrou nenhum tipo de alteração, pois através de uma inspeção visual não se observou queda de folhas ou mudança de tonalidade e morfologia das folhas, troncos, raízes, rizóforos e pneumatóforos. Na área visitada, a quantidade e o comportamento dos caranguejos *Ucides cordatus*, *Goniopsis cruentata* e *Uca* sp. eram aparentemente normais, mas registrou-se alta mortalidade de peixes, tanto na água quanto no interior da floresta de manguezal, onde estes animais encontravam-se retidos entre os rizóforos e pneumatóforos e em adiantado estado de decomposição.

Caracterização da Matéria Orgânica Dissolvida no rio Paraíba do Sul em Campos-RJ durante o derramamento de resíduos tóxicos da indústria de papel através da espectroscopia de IV e UV-VIS.

A matéria orgânica humificada corresponde a maior parte do conteúdo de carbono dos solos, sedimentos e da água (Stevenson, 1994). Além de fornecer energia e nutrientes para a biota, as propriedades físicas e químicas da matéria orgânica humificada influenciam o meio através da geração de cargas elétricas (capacidade de

troca de cátions) e retenção de nutrientes, capacidade de tamponamento das reações químicas, capacidade de complexação de metais pesados e adsorção de poluentes orgânicos (Stevenson, 1994) influenciando dessa forma o destino dos poluentes nas águas superficiais.

A descarga no rio Paraíba do Sul em abril de 2003 de mais de 1,5 bilhões de litros de resíduos tóxicos na sua maioria soda cáustica e resíduos orgânicos lignificados provenientes da indústria de papel (*Nature on line*, 2003) alterou significativamente as propriedades físico-químicas da água do rio bem como o conteúdo de carbono dissolvido na água (Rezende et al, 2003).

O objetivo desse trabalho foi o de avaliar o efeito do derramamento do lixo tóxico na estrutura química dos ácidos húmicos dissolvidos no rio Paraíba do Sul através da análise da sua funcionalidade química através da espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF) e de ressonância magnética nuclear do isótopo de carbono com massa 13 (RMN ^{13}C). Através da espectroscopia na região do ultravioleta e do visível foi obtido um índice indireto de massa/tamanho moleculares dos ácidos húmicos.

Resultados

A composição elementar media dos AH estudados é apresentada na Tabela 7. A concentração de C nos ácidos húmicos variou entre 437 a 520 g C kg^{-1} AH, dentro da faixa normalmente encontrada para ácidos húmicos isolados de água (Senesi et al, 1989). Os AHD apresentaram um aumento significativo no conteúdo de C em relação aos AHA. Além disso, os AHD apresentaram maior relação C/N e menor relação H/C comparado aos AHA (Tabela 7). A menor relação H/C encontrada nos AHD indica um caráter mais aromático das espécies de C nesses ácidos húmicos. Esse resultado foi confirmado pelo maior conteúdo de C alquílico nos AHA (Figura 4, absorção em 2955 cm^{-1} ausente no espectro de IV-TF dos AHD; Figura 3: maior concentração de C alquílico na região de 0-50 ppm no espectro de RMN ^{13}C dos AHA). Esses resultados são semelhantes aos observados numa outra contaminação de rio por efluentes da indústria de papel (Santos e Duarte, 1998) indicando a possibilidade da incorporação de estruturas mais condensadas oriundas das ligninas nos AHD.

A Figura 5 mostra os espectros de IV-TF dos ácidos húmicos estudados. Os espectros obtidos foram similares aos de outros ácidos húmicos isolados de rios diferentes (Senesi et al., 1989). Foram observadas absorções comuns entre os dois ácidos húmicos na região de 3628-3870 cm^{-1} devido a estiramento de ligações O-H e/ou N-H livres. A banda de absorção alargada com centro entre 3464 cm^{-1} e 3447 cm^{-1} pode ser atribuída a estiramentos de grupos O-H em ponte inter ou intramoleculares. Em 2955 cm^{-1} foi observada uma absorção somente nos AHA devido a estiramento C-H de grupos CH_3 alifáticos. Essa observação concorda com os valores mais elevados na relação atômica H/C dos AHA. Nos AHD foi observada uma banda de absorção adicional em 1724 cm^{-1} devido à presença de grupos C=O. A presença de múltiplas absorções na região entre 1677 e 1658 é típica nos ácidos húmicos e corresponde a presença de grupos C=O, COO^- e de quinonas. Ambos os ácidos húmicos apresentaram absorções na região entre 1526 e 1527 cm^{-1} referentes à presença de anéis aromáticos na estrutura molecular. A região no espectro de IV-TF compreendida entre 1400 a 900 cm^{-1} é de particular interesse neste estudo uma vez que é conhecida como região de impressão digital de uma substância. Assim, compostos semelhantes apresentam absorções idênticas nessa região. Foi observada uma clara mudança na estrutura dos ácidos húmicos decorrentes do derramamento de resíduos tóxicos uma vez que tanto a intensidade como a freqüência de absorção são bastante diferentes entre os ácidos húmicos estudados na região entre 1400 e 900 cm^{-1} .

A espectroscopia na região do visível foi utilizada para obtenção da razão E_4/E_6 que é independente do conteúdo de carbono, mas varia de acordo com a fonte de onde é extraído o material humificado e inversamente relacionado com a massa ou tamanho molecular (Stevenson, 1994). Os valores da relação da E_4/E_6 (Tabela 7) indicam claramente que houve ou uma diminuição na massa média dos AHD ou aumento de pequenas subunidades na formação da macroestrutura dos ácidos húmicos durante o derramamento do resíduo tóxico.

Os espectros de RMN ^{13}C dos AH estudados foram bastante similares (Figura 5). Foi observada uma absorção intensa na região de 50 ppm devido à presença de C alifáticos. Essa absorção foi mais intensa nos AHA. Na região de carbonos aromáticos (110-160 ppm), os principais sinais foram observados entre 130 e 148 ppm típicos de unidades de ligninas nas substâncias húmicas. Foram observados ainda sinais na

região corresponde a absorção de C em fenóis e em ácidos carboxílicos. A técnica de “inverse gated” permite uma comparação relativa entre os dois espectros de ^{13}C NMR em termos quantitativos. Os resultados da integração dos espectros revelaram a maior presença de C alifático nos AH antes do derramamento do resíduo tóxico (24,9% de C alquílico contra 15% nos AHD). Houve uma incorporação significativa de C aromático nos ácidos húmicos durante o derramamento (69% nos AHD e 64% nos AHA). Na região atribuída a presença de grupos carboxílicos a intensidade de absorção foi maior nos (15%) do que nos AHA (11%) em acordo com os dados obtidos através da titulação potenciométrica (Tabela 7).

Tabela 7: Composição elementar, relações atômicas, razão E₄/E₆ e acidez total e carboxílica das substâncias húmicas isoladas nas águas do rio Paraíba do Sul antes (AHA) e durante (AHD) o derramamento tóxico em abril de 2003. Campos dos Goytacazes - RJ, Brasil.

Amostras	C	H	N	O	C/N	H/C	O/C	razão E ₄ /E ₆	acidez total	acidez COOH
(relações atômicas)										
	g kg ⁻¹				-	-	-		meq g ⁻¹	
AHA	437 ^b	48 ^a	26 ^b	467 ^a	19.6 ^b	1,3 ^a	0,8 ^a	5.47 ^b	19.3 ^b	11.8 ^b
AHD	520 ^a	43 ^a	3 ^a	434 ^b	202.2 ^a	1,0 ^b	0,6 ^a	6.45 ^a	24.1 ^a	18.1 ^a

Médias (n=3) seguidas de letras diferentes são estatisticamente diferentes pelo teste T a 1% de probabilidade.

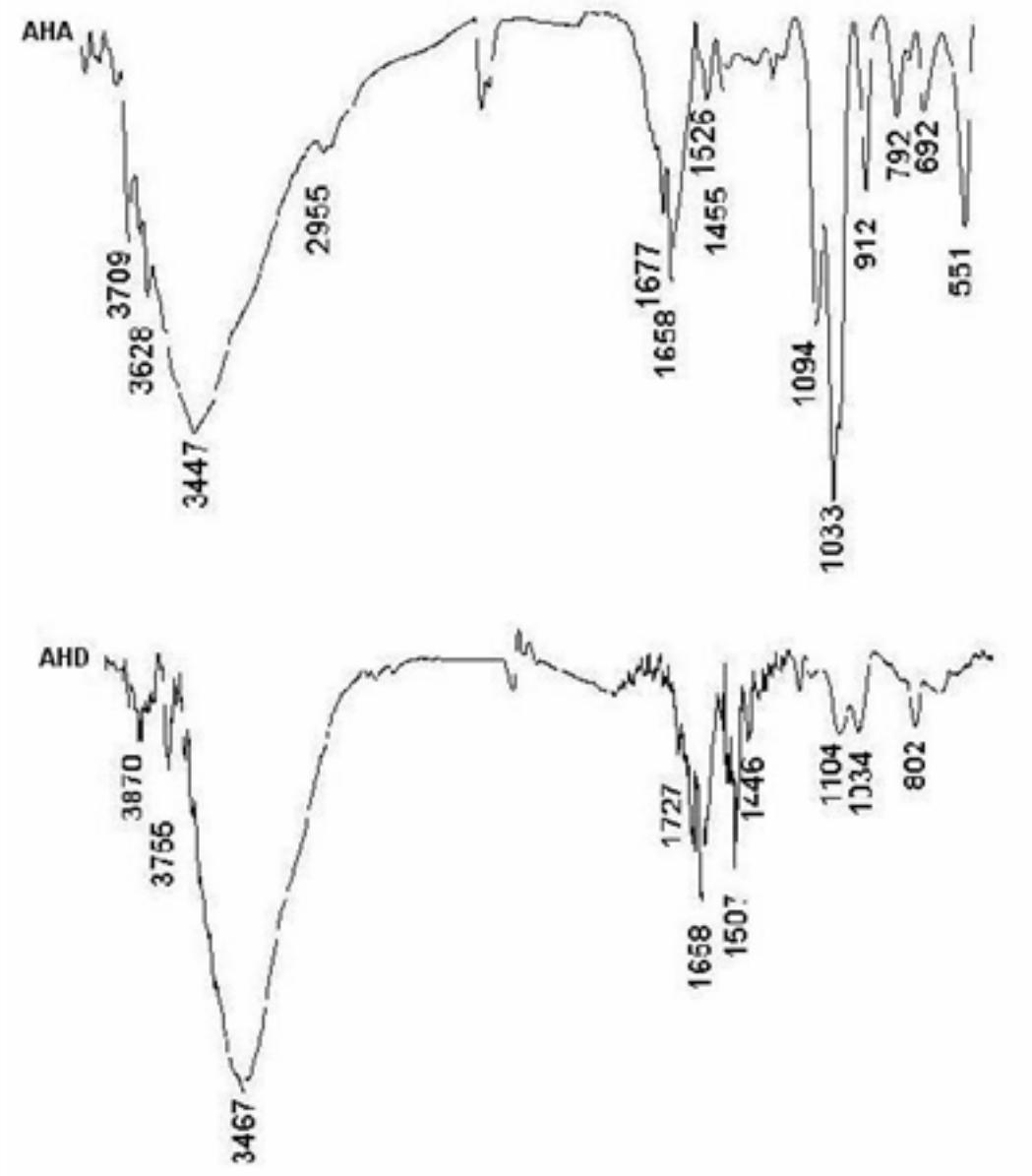


Figura 4 –Espectro de infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF) dos ácidos húmicos isolados antes (AHA) e durante o derramamento de resíduos tóxicos (AHD) no rio Paraíba do Sul em Campos dos Goytacazes, abril de 2003. As principais absorções estão assinaladas nos espectros correspondendo ao número de onda em cm^{-1} .

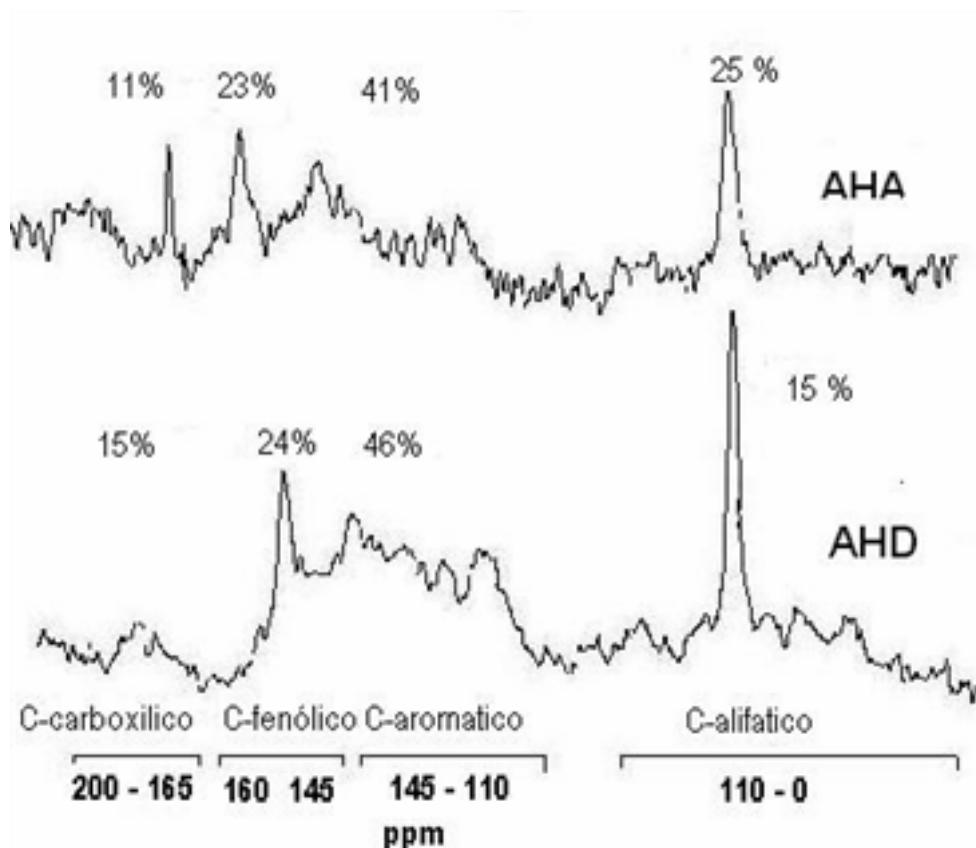


Figura 5. Espectros de RMN ^{13}C dos ácidos húmicos isolados antes (AHA) e durante o derramamento de resíduos tóxicos (AHD) no rio Paraíba do Sul em Campos dos Goytacazes, abril de 2003.

Impacto do Despejo de Efluentes no rio Paraíba do Sul - Mortalidade de organismos aquáticos na foz principal (Atafona) e áreas marinhas costeiras adjacentes/RJ.

Em 29 de março de 2003 ocorreu o despejo de efluentes tóxicos por parte da Industria Cataguazes de Papel no rio Pomba, um dos afluentes do rio Paraíba do Sul, no Estado de Minas Gerais. O despejo tóxico contaminou esses corpos d'água, bem como lagoas associadas, causando elevada mortalidade de organismos da fauna aquática.

A mortalidade no estuário do rio Paraíba do Sul foi avaliada entre 04 e 06 de abril de 2003, quando a foz principal e áreas marinhas costeiras adjacentes foram diretamente atingidas pelos efluentes. O evento de mortalidade massiva de várias espécies foi registrado apenas na porção interna do estuário, nas proximidades da foz, não sendo registrada morte de organismos ao longo das praias da região. Dentre as espécies atingidas algumas são consideradas estritamente dulcícolas, enquanto outras vivem em associação com regiões estuarinas e podem ocorrer no ambiente marinho.

A ictiofauna do estuário comprehende cerca de 57 espécies de peixes, distribuídas em 27 famílias. Dentre essas, algumas são characteristicamente dulcícolas e também habitam outras porções da bacia do rio Paraíba do Sul. Há ainda peixes estritamente estuarinos e outros com ocorrência registrada para o ambiente marinho. Desse total, 18 espécies (31,6%) foram registradas no evento de mortalidade (Tabela 1). A maior representatividade (número de indivíduos e/ou biomassa) foi verificada para: *Astyanax bimaculatus* (lambari), *Genidens genidens* (bagre), *Centropomus parallelus* (robalo), *Mugil curema* (parati) e *Lutjanus jocu* (vermelho).

Sobre a carcinofauna, as espécies *Macrobrachium acanthurus* (camarão-pitú), *Macrobrachium carcinus* (lagosta-de-rio) e *Callinectes sapidus* (siri-azul) foram registradas mortas em abundância no estuário, em decorrência do impacto causado pelo despejo dos efluentes.

A extensa mortandade dos organismos foi relacionada, principalmente, a depleção completa de oxigênio dissolvido no meio e as alterações drásticas na química da água, que apresentou elevação significativa no pH e concentração de solutos, levando à falência múltipla dos tecidos e órgãos.

Tabela 8: Ictiofauna registrada durante o evento de mortalidade no estuário principal do rio Paraíba do Sul.

FAMÍLIA	ESPÉCIE	NOME COMUM	AMBIENTE			REGISTRO DE MORTALIDADE
			DULCÍCOLA	CARACTERÍSTICO	MARINHO ESTUARINO	
Achiridae	<i>Catahyridium garmani</i>	linguado		X		X
Ariidae	<i>Genidens genidens</i>	bagre-mandi	X	X		X
Auchenipteridae	<i>Parauchenipterus striatulus</i>	cumbaca	X			X
Centropomidae	<i>Centropomus parallelus</i>	robalo	X	X		X
Characidae	<i>Astyanax bimaculatus</i>	lambari-amarelo	X			X
	<i>Salminus maxillosus</i>	dourado	X			X
Cichlidae	<i>Tilapia rendalli</i>	tilápia	X			X
Eleotrididae	<i>Eleotris pisonis</i>			X		X
Engraulidae	<i>Anchoviella lepidentostole</i>	manjuba	X	X		X
Gerreidae	<i>Eugerres brasiliensis</i>	caratinga	X			X
Gobiidae	<i>Gobiooides braussonnetti</i>	enguia-de-rio	X			X
Loricariidae	<i>Loricariichthys spixii</i>	caximbau	X			X
Lutjanidae	<i>Lutjanus jocu</i>	vermelho		X		X
Mugilidae	<i>Mugil curema</i>	parati	X	X		X
Ophichthidae	<i>Myrophis punctatus</i>	mussum-de-rio	X			X
Paralichthyidae	<i>Citharichthys spilopterus</i>	linguado	X			X
Sciaenidae	<i>Micropogonias furnieri</i>	corvina		X		X
Sternopygidae	<i>Eigenmannia virescens</i>	tuvira	X			X

Aspectos Sócio-Ambientais

Do ponto de vista sócio-ambiental, o acidente da Indústria de Papéis Cataguazes teve uma série de impactos que podem ser divididos em termos de espaço, tempo, limitações institucionais no gerenciamento da bacia hidrográfica do Paraíba do Sul, e dos impactos diferenciados sobre os distintos segmentos sociais localizados na área afetada. Esta análise holística dos impactos ambientais do acidente não só é fundamental para o entendimento da gravidade dos impactos causados pelo acidente, como também para que se adote uma visão que seja pró-ativa e prospectiva no momento de se definir uma pauta de ações que visem não só mitigar impactos, como também sirvam para evitar a ocorrência de eventos similares.

Um primeiro aspecto envolve a abrangência espacial da mancha tóxica que atingiu sete municípios fluminenses que contem uma população estimada de 600.000 habitantes. Um segundo aspecto de natureza espacial relaciona-se aos impactos sobre populações ribeirinhas que dependiam do Rio Paraíba do Sul para garantir a implementação de suas diferentes atividades econômicas. Neste sentido, os habitantes da região afetada sofreram impactos que variaram da suspensão do abastecimento de água por um período médio de uma semana até a ocorrência de perdas econômicas relacionadas a uma ampla gama de atividades. Entre as atividades afetadas negativamente pela suspensão do abastecimento de água podem ser incluídas: a irrigação de culturas agrícolas, o abastecimento de áreas de beneficiamento de plantas industriais, as atividades de pesca e o turismo.

Por outro lado, o fato de que os impactos ambientais causados pela mancha tóxica resultam em danos cuja recuperação se dará em distintos períodos temporais também está relacionado a problemas de natureza social. Por exemplo, a eliminação de populações de espécies comerciais de peixes, cuja recuperação pode levar décadas, resulta numa perda econômica extremamente importante para mais de 1.000 famílias de pescadores desde o trecho onde o Rio Pomba deságua no Paraíba do Sul até a desembocadura na sua área estuarina. Além disso, se tomados como referência os impactos sobre as áreas de manguezais poderão ainda privar famílias de catadores de caranguejos de sua principal fonte de renda, não só pela diminuição de estoques destes crustáceos, como também pela desconfiança criada entre os consumidores pelo processo de contaminação (ainda que momentânea) dos alimentos retirados do

Paraíba do Sul. As perdas econômicas ocorridas no mercado municipal de Campos dos Goytacazes, onde o consumo de pescados ainda encontra-se em níveis mais baixos aos existentes no período anterior ao acidente, demonstra como as perdas econômicas deste segmento não ficaram restritas ao momento do acidente.

Um exemplo bastante marcante do processo socioambiental causado pelo acidente foi à eliminação de indivíduos das espécies Piabana e da Lagosta de água doce que estavam sendo reintroduzidas através de projetos comunitários, especificamente no trecho entre Aperibé e São Fidelis. Além do efeito imediato da eliminação da população reintroduzida, com claras repercussões econômicas, a perda destas populações serviu para desmobilizar o processo de consciência ambiental que estava sendo implementada entre as comunidades de pescadores acerca do valor econômico e ambiental destas espécies.

No que se refere às limitações institucionais evidenciadas pelo acidente da Indústria de Papel Cataguazes, a mais evidente foi a falta de articulação inter e intra-institucional que resultou num lapso de tempo relativamente grande até que fossem iniciadas as medidas necessárias não só para conter os danos causados pela mancha tóxica, mas também de identificar as responsabilidades sobre a ocorrência do mesmo. O fato de que o Rio Paraíba do Sul seja considerado de esfera federal por cortar três estados da Federação serviu apenas para aumentar a desarticulação institucional, em que órgãos como a Agência Nacional de Águas, o Ministério do Meio Ambiente, o Ministério Público Federal, o Ministério Público do Rio de Janeiro, a FEEMA (do Rio de Janeiro), a FEAM (de Minas Gerais), as Secretarias Estaduais do Meio Ambiente do Rio de Janeiro e de Minas Gerais não conseguiram estabelecer uma agenda de ações que servisse tanto para os problemas de natureza imediata como os de longo prazo. A falta de respostas efetivas do *Comitê para Integração da Bacia Hidrográfica do Rio Paraíba do Sul (CEIVAP)* é um exemplo básico da falta de preparo que as agências governamentais demonstraram face ao advento de um acidente da magnitude do causado pela Indústria de Papel Cataguazes. Um aspecto também institucional de grande relevância que se evidenciou foi à falta de uma legislação mais específica e rigorosa para acidentes com rejeitos químicos de fábricas de papel e celulose. Num evento organizado pela Câmara Municipal de Campos dos Goytacazes, o representante do Ministério Público Federal lamentou que as punições existentes para

crimes contra o sistema financeiro não encontrassem eco em casos como o preconizado pela Indústria de Papel Cataguazes. O fato é que este acidente demonstrou de maneira eficaz as limitações das articulações institucionais existentes, bem como da legislação em vigor. Um passo necessário seria não só a ampliação da articulação institucional entre as diferentes agências governamentais, bem como a atualização e aperfeiçoamento do arcabouço legal. Além disso, ainda no aspecto de ações institucionais, seria necessário desenvolver-se programas de monitoramento ao longo da bacia do Rio Paraíba do Sul, que permitissem não apenas o mapeamento de outras áreas de despejo, como também a avaliação do seu estado físico e das ações de manutenção implementadas para garantir a sua integridade.

Um terceiro aspecto relaciona-se aos impactos diferenciados que este acidente teve sobre distintos grupos sociais. A assertiva é que os custos econômicos causados sobre a sociedade foram desigualmente distribuídos, com o impacto maior tendo sido depositado sobre os segmentos economicamente mais frágeis. Isto seria verdade não apenas no caso das populações urbanas que ficaram sem abastecimento de água, mas também de pequenos agricultores e pescadores que ficaram impedidos de exercerem suas atividades por causa de impossibilidade de usar a água do Paraíba do Sul por um período médio de uma semana e ainda persistindo uma contínua insegurança sobre a qualidade das águas para o abastecimento. No caso da população do município de São João da Barra, o período de desabastecimento foi similar ao de Campos dos Goytacazes. Também em São João da Barra, os maiores impactados foram às comunidades de pescadores que ficaram impossibilitados de pescar por mais de quinze dias, sem que houvesse uma compensação financeira adequada por parte do Estado.

Conclusões

Os dados apresentados nesse relatório preliminar, permitem apontar os seguintes efeitos:

1) Uma forte alteração na hidroquímica e na composição e estrutura química dos compostos orgânicos dissolvidos nas águas dos rios. Os canais da baixada Campista também sofreram uma drástica mudança durante a passagem do resíduo tóxico da indústria de papel em Campos dos Goytacazes.

- O derramamento de rejeito da indústria de papéis Cataguazes e sua passagem pelos rios Pomba e Paraíba do Sul resultou em drástica alteração nas condições hidroquímicas: incremento nos valores de pH, alcalinidade total, condutividade elétrica, anoxia e incremento nas concentrações de nutrientes inorgânicos dissolvidos.

- A elevada concentração de íons, especialmente compostos alcalinos e compostos orgânicos oriundos da digestão da madeira, resultou em extensa mortandade dos organismos aquáticos especialmente por elevação da pressão osmótica levando à falência múltipla de órgão e tecidos, e redução da concentração de oxigênio dissolvido; caracterizando um dos maiores acidentes ecológicos no Brasil.

- Após a passagem da mancha de efluente, as condições hidroquímicas no rio Paraíba do Sul tenderam à voltar àquelas apresentadas antes da sua passagem.

2) As propriedades químicas avaliadas podem servir como indicadoras, principalmente da qualidade da matéria orgânica do rio para futuros monitoramentos. No caso específico da matéria orgânica, destacamos que os métodos espectroscópicos utilizados foram eficientes na avaliação da natureza química da matéria orgânica.

3) A água e o sedimento superficial do rio Paraíba do Sul mostraram alterações significativas na concentração de ferro e alumínio, incrementando-os, com a passagem do efluente da indústria de papéis Cataquazes. Estes, na água, retornaram aos níveis

encontrados normalmente neste sistema após a passagem do efluente. Entretanto, os demais metais pesados analisados na água não evidenciaram alterações significativas, indicando que a lixívia não se encontrava enriquecida destes compostos.

- O sedimento deve ser monitorado para avaliação de potenciais efeitos crônicos dos compostos provenientes do derramamento.

4) Os valores de concentrações de metais mensurados nas diferentes espécies de peixe consideradas neste levantamento, tanto se mantiveram inseridos nos intervalos esperados para região, como se mostraram abaixo do limite máximo permitido para consumo humano, como estipulado pelo Ministério da Saúde. A exceção foi para o cromo, em ambos os casos. Entretanto, os limites máximos encontrados para esse metal, tanto nas espécies marinhas como nas espécies fluviais, não mostraram necessariamente uma interdependência com o evento em questão, uma vez que valores similares já tinham sido observados no mesmo local, anteriormente a passagem da mancha.

5) A extensa mortandade dos organismos foi relacionada, principalmente, a depleção completa de oxigênio dissolvido no meio e as alterações drásticas na química da água, que apresentou elevação significativa no pH e concentração de solutos, levando à falência múltipla dos tecidos e órgãos.

a. Além da grande perda do estoque pesqueiro nos rios Pomba e Paraíba do Sul, a comunidade de pescadores foi atingida economicamente pelo defeso decretado pelo IBAMA (90 dias) e não devidamente recompensado pelos órgãos governamentais, e pela desconfiança na qualidade do pescado ofertado à população mesmo após este período.

6) Finalmente, o acidente da Indústria de Papéis Cataguazes tornou evidente a necessidade de que sejam adotados instrumentos de avaliação que internalizem não só custos sociais e ambientais nas suas fórmulas de cálculos de impactos de acidentes industriais, mas que também assimilem o fato de que estes custos não são igualmente distribuídos nem social ou temporalmente. Neste sentido, sugerimos que a adoção de

instrumentos de análise contingência poderá viabilizar uma avaliação menos centrada nos aspectos essencialmente monetários, o que poderá melhorar a incorporação de aspectos sociais e ambientais nas análises de impactos de desastres industriais, especialmente aqueles de magnitude do causado pela Indústria de Papéis Cataguazes. Assim, com base numa avaliação global dos impactos e de sua distribuição dentro da sociedade, os gestores governamentais poderiam definir programas compensatórios para os atingidos que não ficassem apenas no oferecimento de compensação financeira pontual, mas que servissem para estabelecer mecanismos econômicos sustentáveis social e ambientalmente.

- a. Em síntese, faz-se urgente a necessidade de mapeamento de áreas de risco ao longo da bacia de drenagem do rio Paraíba do Sul e a tomada de medidas legais que minimizem a ocorrência de novos acidentes

Referências bibliográficas:

Bellamy, L.I. (1977) The infrared spectra of complex molecules. Chapman and Hall, London.

Canellas, L.P., Amaral-Sobrinho, N.M., Santos, G. de A. Reações da matéria orgânica: Santos, G. de A.; Camargo, F.A.O (Ed.) Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais. Porto Alegre: Gênesis, 1999. p.69-89.

Chen, Y.; Senesi, N.; Schnitzer, M. Information provided on humic substances by E4/E6 ratios. *Soil Science Society of America Journal*, v.41, p.352-358, 1977.

Kononova, M.M. Organic soil matter. London, Pergamon, 1966.

Malcolm, R.L. (1991) Factors to be considered in the isolation and characterization of aquatic humic substances. In: Humic substances in the aquatic and terrestrial environment. Proceeding of an International Symposium Liplkoping, Sweden. August, 21-23, 1989. Edited by Allard B., Boren H. and Grinwall A. pp. 9-36, Springer-Verlag.

Micchel, A.J. Kappa number determination in kraft pulping by FTIR spectroscopy measurements on spent liquors. *Tappi Journal*, April, 235-236, 1990.

Molisani, M.M. Geoquímica de metais pesados associados ao sedimento de fundo da porção inferior e estuário interno do rio Paraíba do Sul. Dissertação de mestrado, UENF, Campos dos Goytacazes. 65 p. 1999.

Rezende, C.E. et al. O Rio Paraíba do Sul: o caso do derramamento do efluente da indústria de papéis Cataguazes. In: IX Congresso Brasileiro de Limnologia. jul.2003
Salomão, M. S. M. B. Dinâmica de metais pesados nas frações particulada e dissolvida na porção inferior do rio Paraíba do Sul, RJ. Dissertação de mestrado, UENF, Campos dos Goytacazes. 76 p. 1999.

Santos, E. B.H. & Duarte, A.C. The influence of pulp and paper Mill effluents on the composition of the humic fraction of aquatic organic matter. *Wat. Res.* 23: 597-608, 1998.

Schnitzer, M.; Gupta, U.C. Determination of acidity in soil organic matter. Soil Science Society America Proceedings, 27:274-277, 1965.

Senesi, N.; Miano, T.M.; Provenzano, M.R.; Brunetti, G. Spectroscopic and compositional comparative characterization of IHSS reference and standard fulvic and humic acids of various origins. *Sci. Total Environm* 81/82: 143-156, 1989.

Stevenson, F.J. Humus chemistry: genesis, composition, reactions. New York, John Wiley, 1994.

Silva, C..M. 2003. Programa de Monitoramento Emergencial realizado pelo Laboratório de Celulose e Papel da Universidade Federal de Viçosa solicitado pelo IBAMA e Indústria de Papéis Cataguazes.

Soares, M. C. S. 2003. Fitoplâncton de dois Rios na Zona da Mata Mineira Submetidos a Diferentes Graus de Impacto Antrópico (Rios Paraibuna e Pomba). Dissertação de Mestrado, UFRJ/Museu Nacional/ Programa de Pós-graduação em Ciências Biológicas. 102 p.

Souza, M. C de, 2003. Distribuição de Metais pesados em Hoplias malabaricus (Bloch, 1794), na Porção Inferior do rio Paraíba do Sul, Campos dos Goytacazes. Monografia de Término de Curso de Bacharelado em Ciências Biológicas. UENF/CBB/LCA. 42p.

Specht, C. H., Kumke, M. U and F. H. Frimmel, M Characterization of NOM adsorption to clay minerals by size exclusion chromatography Water Research, 34: 4063-4069, 2000.

Totti, M. E. F., 1998. Aspectos Epidemiológicos Relacionados a Saúde Ambiental e Humana, Ocorrentes na Favela do Matadouro (Campos, RJ). Tese de Mestrado. UENF/CBB/LCA. 58p.

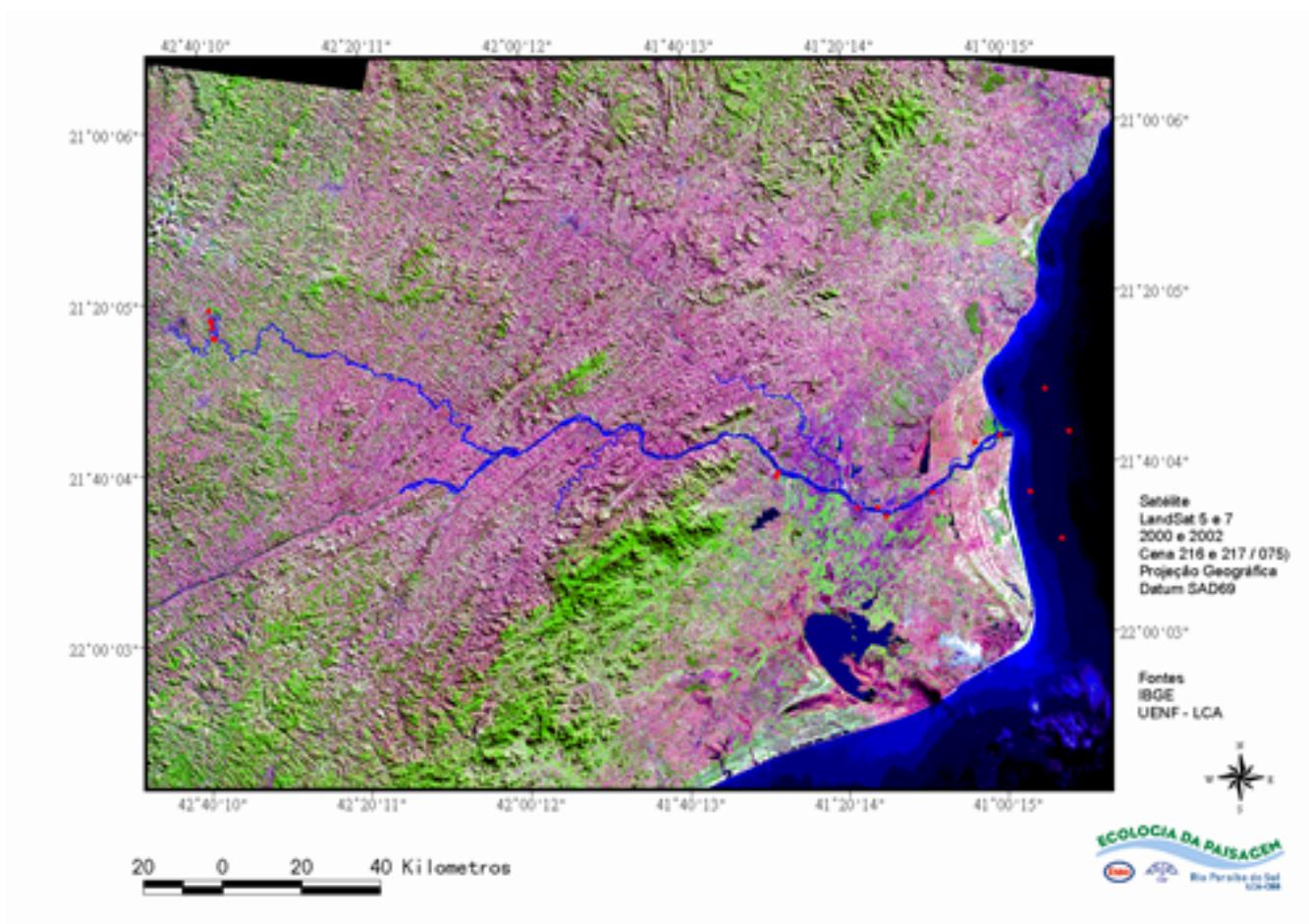
Zsolnay A. Dissolved organic matter: artefacts, definitions, and functions. Geoderma, 113 (3-4): 187-209, 2003.

www.nature.com/nsu/030331/030331-11.html accessed in 4 april 2003

www.IHSS.gated.edu

ANEXO 1: Localização das Amostras

Procedência	Longitude	Latitude
MPS		
Rio Pomba 31/03	41° 05' 17"W	21° 37' 47"S
RPS Rancho da ilha 02/04		
RPS Campos 03/04	41° 19' 32"W	21° 45' 06"S
SEDIMENTO		
Estações de amostragem		
Borra Cataguazes	42° 37' 24"W	21° 21' 31"S
Córrego do Cágado Barragem	42° 37' 11"W	21° 22' 46"S
Córrego do Cágado após barragem	42° 37' 15"W	21° 22' 30"S
Córrego do Cágado área de deposição	42° 37' 07"W	21° 23' 25"S
Rio Pomba		
Rio Pomba antes do aporte do Cágado	42° 37' 05"W	21° 24' 41"S
Rio Pomba após entrada do Cágado	42° 36' 47"W	21° 24' 39"S
RPS		
RPS Atafona	41° 02' 24"W	21° 37' 10"S
Mangue Convivência		
CANAIS		
Entrada Canal Itereré (200m do RPS)	41° 29' 13"W	21° 40' 56"S
Canal de Itereré (1000m do RPS)	41° 29' 24"W	21° 41' 25"S
Canal do Vigário	41° 17' 15"W	21° 45' 01"S
Canal Cambaíba (200m do RPS)	41° 16' 07"W	21° 46' 00"S
Canal Cambaíba após barragem (1000m do RPS)	41° 16' 09"W	21° 46' 05"S
Canal São Bento	41° 10' 38"W	21° 43' 23"S



ANEXO 2: Material & Métodos

Análise das Águas

Alcalinidade total: por titulação potenciométrica (Gran, 1952).

Nutrientes Dissolvidos: Alíquotas filtradas, sob vácuo, em filtro GF/F para posterior determinação das concentrações de nutrientes dissolvidos (orto-fosfato, nitrato, nitrito, nitrogênio amoniacal, carbono orgânico dissolvido e silicato reativo), segundo metodologias descritas em Grasshoff et al (1983) e Strickland & Parson (1972). Nitrato vem sendo determinado utilizando equipamento FIA ASIA ISMATEC (injeção em fluxo contínuo).

Determinação de ortofosfato

Preparo de curva padrão: De uma solução padrão estoque de fosfato monobásico de potássio com concentração de 10.000 μM , prepara-se o padrão secundário de 100 μM (1mL do padrão 10.000 μM em balão de 100mL). A partir do padrão de 100 μM preparam-se soluções padrões de: 0,5 μM 1.0 μM ; 2.0 μM ; 4.0 μM 8.0 μM , que servirão para a determinação de uma equação de reta, uma vez que o desenvolvimento de complexo colorido que será lido em espectrofotômetro segue a distribuição linear até a concentração de 12 μM .

Reagentes necessários para a reação colorimétrica

R1 – (estabilidade três meses): 5g de molibdato de amônia + 0.056g tartarato de antimônio e potássio. Dissolver em mais ou menos 100 ml de água. Adicionar 35 ml H_2SO_4 conc. (em capela, usar pêra e adicionar lentamente sobre solução em banho de gelo ou água).

Completar o volume para 200 ml.

R2 – (estabilidade dois dias): 2.5 g de ácido ascórbico em 50 ml.

R3 – (na hora): 4R1 + 1R2.

Procedimento: Depois de preparados os padrões e reagentes, pipeta-se 2,5 mL de amostras, padrões e branco (água Milli-Q), em copinhos previamente numerados, em triplicata. No próximo passo, adiciona-se 0,1mL do R3 em cada copinho, para o

desenvolvimento do complexo colorido {azul de molibdênio que se forma na mesma proporção em que encontramos o composto Ortofosfato dissolvido na água Milli-Q (teoricamente zero), padrões e amostras}.

Após homogeneização e espera de 15 minutos, realiza-se a leitura em **Espectrofotômetro** Shimadzu A160, em comprimento de onda de 885nm. Este espectrofotômetro realiza as leituras das soluções padrão, calcula automaticamente a equação de reta originada pela interpolação entre concentração e absorbância, e calcula a concentração desejada nas amostras a partir da equação.

Determinação de sílica reativa dissolvida (para águas continentais)

Preparo de curva padrão: As soluções padrões são preparadas a partir do padrão de fluorosilicato de sódio com concentração de 10.000 µM. Padrões intermediários de: 50µM 100µM; 200µM; 300µM; 400µM, serão utilizados para a confecção da curva (cálculo da equação de reta).

Reagentes colorimétricos: R1, R2, R3.

R1 - (estabilidade três meses): 20g de molibdato de amônia. Dissolver em 100 mL de água. Adicionar lentamente 100 ml de H₂SO₄ conc. (36N) (em capela e usar pêra). Dissolver em agitação lenta. Completar a 200 mL. Preparar no dia anterior.

R2 – (estabilidade dois dias): 5g de ácido oxálico em 50 mL.

R3 – (estabilidade dois dias): 1,75 g de ácido ascórbico em 100 mL.

Procedimento: Pipeta-se 1mL de branco (água Milli-Q)/Padrão/Amostra e mais 10mL de água Milli-Q e adiciona-se 0.3 ml do R1, R2, R3 em ordem, homogeneizando sempre. Após 30 minutos observa-se o desenvolvimento do complexo colorido de azul de molibdênio, a ser lido em espectrofotômetro em comprimento de onda de 810nm.

Determinação de nitrito e nitrato

As concentrações de nitrato e nitrito foram determinadas em FIA (Análise por Injeção em Fluxo Contínuo). Nestes casos, a formação do complexo colorido se dá entre o nitrito e os reagentes colorimétricos. Desta forma, para a determinação de nitrato, procede-se a uma redução deste para nitrito com o auxílio de uma coluna de cádmio amalgamado. O FIA é um sistema automatizado de análise de água, onde se

observa a entrada intermitente do branco, dos padrões e das amostras, e o fluxo contínuo de reagentes, possibilitando a leitura contínua da reação resultante entre o composto que se quer determinar e os reagentes continuamente adicionados.

Determinação de Carbono Orgânico Dissolvido

Para determinação de carbono orgânico dissolvido (COD) foi utilizada outra alíquota de água filtrada preservada em frascos âmbar adicionando-se 50 µL de H₃PO₄ 10% para cada mL de amostra, e mantida sob refrigeração até a análise. O COD foi determinado após acidificação com HCl 2N e purgação com ar ultra puro, por oxidação catalítica em alta temperatura no analisador TOC-5000 (Shimadzu). Os limites de detecção determinados analiticamente para os nutrientes foram: N-NO₃⁻ = 0,1 µM, N-NO₂⁻ = 0,05 µM, PID = 0,05 µM e Si-SiO₃⁴⁻ = 0,2 µM.

Extração e Isolamento das Substâncias Húmicas

A água do rio Paraíba do Sul foi coletada em Campos Goytacazes, RJ, nos dias 02/04/2003 e 03/04/2003 i.e., antes e durante a passagem do resíduo tóxico pela seção do rio que atravessa a cidade de Campos dos Goytacazes. Os ácidos húmicos (daqui em diante designados como AH) foram isolados de acordo com o procedimento recomendado pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS).

Amostras de água foram filtradas em membranas de 63 µm, acidificadas a pH 2,0 com HCl 6 M e bombeadas através de uma coluna contendo resina XAD-8. O material húmico adsorvido na resina foi eluído com NaOH 0,1 M e imediatamente acidificado a pH 2 com HCl 6 M para precipitação dos AH. Os AH foram ressuspendidos num volume mínimo de NaOH 0,1 M e centrifugados a 3000 x g para remoção da contaminação por argilas. Os AH foram reprecipitados em pH ácido e submetidos a lavagens sucessivas com água destilada até teste negativo contra AgNO₃. Após a purificação os AH foram secos por liofilização e armazenados em dessecador contendo sílica gel até as análises químicas. Os AH isolados antes e durante a passagem do resíduo tóxico foram denominados de AHA e AHD, respectivamente.

A composição elementar dos AH foi determinada via combustão seca usando um analisador automático CHN Perkin-Elmer 2400 autoanalyzer. O conteúdo de O foi

estimado pela diferença 100 % - C% - H% - N% descontando-se o teor de umidade e contaminação com cinzas.

A acidez total {método $\text{Ba}(\text{OH})_2$ } e carboxílica {método $\text{Ca}(\text{OAc})_2$ } foi determinada de acordo com os procedimentos de Schnitzer and Gupta (1995). A acidez fenólica foi estimada pela diferença entre a acidez total e carboxílica.

Os espectros de UV/Vis foram obtidos num espectrômetro Shimadzu na faixa de comprimento de onda entre 220-700 nm usando cuvetas de 1 cm de caminho ótico. Foram utilizadas amostras de AH na concentração de 10 mg C L⁻¹ de NaHCO_3 0,05 M. Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF) foram obtidos num espectrômetro Shimadzu 8300 utilizando-se 1 mg de AH e 100 mg de KBr para formação das pastilhas. A faixa espectral varrida foi de 4000 a 400 cm⁻¹. Os espectros de RMN ¹³C foram obtidos num aparelho Bruker AC-200 (50,30 MHz para ¹³C) com 150 mg de AH dissolvido em 1 mL de NaOH 0,5 M 9:1 H₂O:D₂O), usando-se a seqüência INVGATE (inverse decoupling), com pulso de 90°, tempo de aquisição de 0.2 s, 16 K de tamanho e cerca de 200 000 transientes por amostra. Os deslocamentos químicos ($\delta^{13}\text{C}$) são expressos em relação ao tetrametilsilano (TMS $\delta^{13}\text{C} = 0$).

Digestão do material particulado em suspensão para análise de metais pesados

A água para retirada do material particulado em suspensão foi obtida com um coletor de polietileno de 8 litros de capacidade. Em uma primeira etapa, realizou-se a decantação de 100 litros de água de cada ponto de coleta, mantidos sob refrigeração por um período de 24 horas. A etapa seguinte constituiu-se de sifonação de 2/3 do sobrenadante, sendo o volume restante submetido à centrifugação a 8500 rpm por 30 minutos (a temperatura de 10°C) e posterior lyophilização. Os vasilhames utilizados foram previamente lavados com uma solução de Extran (2% v/v) por 24 h, em seguida com solução de HNO_3 (5 % m/v) por 48 horas e finalmente rinsado com água Mili-Q (Apte & Day, 1998).

A digestão do material particulado em suspensão foi realizada a partir de 0,5g de amostra com 20ml de água régia (HCl 37%, 15mL + HNO_3 65%, 5mL) em placa de aquecimento, durante 8 horas. Posteriormente, as amostras serão evaporadas até próximo da secura e realizou-se a retomada em 20mL HNO_3 0,5M. O método descrito

foi baseado em Davidson et al., 1994. As determinações das concentrações dos metais foram realizadas por ICP-AES (Varian , modelo Liberty Series II).

Digestão do sedimento superficial para análise de metais pesados

As amostras de sedimento foram peneiradas, utilizando-se na separação granulométrica a fração menor que 2mm (em peneira Granutest de aço inox). A seguir, as amostras foram secas em estufa a 40°C. Após a secagem, as amostras foram pulverizadas em moinho de bolas. A digestão do sedimento foi realizada a partir de 1,5g de amostra com 40mL de água régia (HCl 37%, 30mL + HNO₃ 65%, 10mL) em placa de aquecimento, durante 8 horas. Posteriormente, as amostras foram evaporadas até próximo da secura e realizou-se a retomada em 25mL HNO₃ 0,5M . O método descrito foi baseado em Davidson et al., 1994.

- Apte, S.C. & Day, G. M. (1998). Dissolved metal concentrations in the Torres Strait and Gulf of Papua. *Marine Pollution Bulletin*, 36: 298-304.
 - Davidson, C.M.; Thomas, R.P.; McVey, S.E.; Perala, R.; Littlejohn, D. & Ure, A.M. (1994). Evaluation of a Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Heavy Metals in Sediments. *Analytica Chimica Acta*, 291: 277-286.

ANEXO 2: PERGUNTAS MAIS FREQUENTES SOBRE O caso do derramamento do efluente da Indústria de Papéis Cataguazes

A onda tóxica atingiu toda a zona urbana de Campos?

Resposta: De uma maneira geral poderíamos dizer que sim, uma vez que o rio atravessa a cidade de Campos dos Goytacazes, sendo que o abastecimento da maior parte da cidade é feito a partir da captação feita no Rio Paraíba do Sul (RPS). Devemos destacar que a captação e distribuição de água ao longo do Paraíba do Sul foi interrompida por 10 dias em todos os municípios localizados à jusante do córrego do Cágado. Ao todo cerca de 600.000 habitantes, distribuídos em oito municípios do norte e noroeste fluminense, foram afetados pelo desastre ambiental. A suspensão da captação de água afetou notadamente o abastecimento de água potável das populações das cidades envolvidas, o setor agrícola se viu obrigado a não utilizar a água dos rios para irrigação das suas culturas e o setor industrial também paralisou as atividades temporariamente. O espalhamento da “mancha tóxica de rejeito” ao longo do litoral norte fluminense e sul capixaba durante as duas semanas seguintes ao derramamento do rejeito em Cataguazes (MG), ocasionou ainda a interdição das praias para fins de recreação e, no litoral norte fluminense, a proibição da pesca por 90 dias (IBAMA - Portaria nº 16 de 3 de abril de 2003). A combinação destes impactos gerou uma situação de calamidade pública cujos efeitos econômicos, sociais e ecológicos ainda não foram suficientemente avaliados.

Que danos o derrame está acarretando e acarretará à biodiversidade da região?

Resposta: Inicialmente foi visto uma grande mortandade de animais – especialmente peixes e crustáceos, mas também animais domésticos e silvestres – em toda a região afetada pela mancha tóxica de rejeitos, sendo que este foi o comprometimento imediato. Contudo, a médio e longo prazo estas estimativas são complexas, principalmente porque existem poucas informações sobre a fauna aquática da região em questão. Um exemplo que podemos adiantar: a ictiofauna do estuário do rio Paraíba do Sul é formada por cerca de 57 espécies de peixes distribuídas em 27 famílias. Desse total, 13 espécies (~23%) foram registradas no evento de mortandade, com maior representatividade para *Astyanax bimaculatus* (lambari), *Genidens genidens*

(bagre), *Centropomus parallelus* (robalo), *Mugil curema* (parati) e *Lutjanus jocu* (vermelho). Exemplares mortos de outras cinco espécies de peixe, cujas áreas de distribuição estão associadas à porção média do rio, também foram identificadas na região do estuário durante o referido evento. Essas ocorrências podem estar relacionadas a espécimes mortos em outras áreas, que foram transportados até o estuário através da vazão do rio. Em todo caso, este fato diminui o estoque pesqueiro dos rios Pomba e Paraíba do Sul. Sobre a carcinofauna associada ao estuário, uma grande quantidade de espécimes de *Macrobrachium* spp (camarões-pitú) e *Callinectes sapidus* (siri-azul) foram registradas em abundância durante a mortandade. O restabelecimento destes estoques populacionais e da organização trófica nos ambientes afetados depende, no entanto, de vários fatores tais como: processos reprodutivos, migratórios e sucessionais.

Ele pode causar a mortandade de que tipos de animais?

Resposta: Na verdade, e conforme já foi descrito, o derrame causou a mortandade de vários organismos, animais e vegetais, no momento da passagem da mancha tóxica de rejeitos. Após a passagem e dispersão da mancha tóxica de rejeitos não houve registro de mais organismos mortos.

Quanto tempo pode demorar em recuperar toda a área?

Resposta: Esta é uma pergunta cuja resposta é extremamente complexa, pois existem carências de informações primárias necessárias para estimarmos este período de recuperação. No entanto, no que diz respeito às condições hidroquímicas do sistema, vemos que vários dos parâmetros analisados nos nossos laboratórios retornaram aos valores que vinham sendo encontrados anteriormente. Entretanto, devemos lembrar que a recuperação de um sistema ecológico envolve processos não só físicos e químicos, mas também biológicos. Como anteriormente assinalado, a reposição equilibrada dos estoques populacionais das espécies associadas à porção afetada do rio Paraíba do Sul e sistemas adjacentes, inclui o restabelecimento da riqueza e da diversidade biológica e isso resulta de um processo complexo, interativo e dinâmico. O impacto da mancha tóxica de rejeitos nos ambientes acometidos causou,

possivelmente, a falência da organização biológica (estrutura trófica e funcional) nos sistemas. Essa situação oferece uma oportunidade para o sucesso de espécies oportunistas, r-estrategistas, as quais tipicamente maximizam aspectos reprodutivos e o consumo de recursos nutricionais do ambiente, diminuindo a biodiversidade local. Ainda, interações do tipo “top-down” (herbívoros - produtores primários) também podem ser alteradas e afetar a dominância de espécies vegetais nos sistemas acometidos pela mancha tóxica. Apenas através de um monitoramento continuado poderemos avaliar esse processo sucessional e a estabilidade do sistema físico, químico e biológico.

O que a Uenf tem feito para ajudar neste processo de recuperação?

Resposta: A Universidade Estadual do Norte Fluminense, através dos Laboratórios de Ciências Ambientais (CCB), Ciências dos Solos (CCTA), Ciências Químicas (CCT) e Estudos do Espaço Antrópico (CCH), têm procurado avaliar as alterações hidroquímicas e efeitos biológicos causados pelo despejo de rejeitos, sólidos e líquidos, provenientes do rompimento de uma barragem de contenção da Indústria de Papéis Cataguazes (MG). No primeiro momento do derrame fomos contatados pela ONG Ecos Rio Paraíba que nos trouxe uma série de amostras e relatos sobre os impactos observados nos rios Pomba e Paraíba do Sul. Em seguida iniciamos várias amostragens por iniciativa do grupo de pesquisadores, técnicos e alunos, e também com apoio do IBAMA e Marinha do Brasil. Nossa equipe colaborou ainda com técnicos do Ministério Público Federal que percorreram a região em busca de evidências acerca dos múltiplos efeitos trazidos pelo desastre. Assim, muitos profissionais da UENF demonstraram concretamente que não poderiam ficar afastadas ou simplesmente atuarem como observadores diante de um dos maiores problemas ambientais que estava acontecendo. Desta forma, temos procurado subsidiar todas as instâncias de decisões públicas para promovermos ações de médio e longo prazo, tendo em vista o banco de dados disponível na UENF, informações geradas por teses e projetos desenvolvidos até o momento, e este engajamento para solução do problema é natural diante do que foi considerado como um dos maiores acidentes ambientais já ocorridos na história do nosso país.

Qual o primeiro passo para restaurar o sistema fluvial? O que ele é na verdade? Como essa restauração poderia ser feita?

Resposta: Fitoplâncton é uma terminologia ecológica que se refere aos organismos vegetais microscópicos e que vivem na água. Estes organismos são capazes de realizar fotossíntese e produzem biomassa a partir da luz solar e de nutrientes inorgânicos disponíveis nas águas dos sistemas aquáticos. O restabelecimento de uma condição hidroquímica normal – semelhante à encontrada antes do impacto causado pela mancha tóxica de rejeitos – suporta uma condição “bottom-up (interação nutriente - fitoplâncton)” favorável ao restabelecimento da comunidade fitoplancônica nos moldes anteriores ao evento catastrófico. A recomposição desta comunidade também é um indicador do retorno das condições hidroquímicas do sistema aquático em questão. Entretanto, como explicitado anteriormente, essa comunidade também está sujeita a interações do tipo “top-down (herbívoros-fitoplâncton)” o que dificulta um exercício da predição. Ainda, devemos considerar que um rio é um ambiente contínuo que possui um intenso fluxo de organismos rio abaixo e acima. Assim, a restauração biológica deste sistema conta com fluxos não só à jusante, mas também a montante. Também cabe ressaltar, que boa parte da ictiofauna se alimenta não só de fitoplâncton, mas também de detritos orgânicos introduzidos na água dos rios pela produção da vegetação ribeirinha – daí a importância de se recuperar a vegetação ciliar ao longo do RPS – e também de matéria orgânica de origem terrestre introduzida nos rios pelo processo de escoamento superficial*. (*Este processo é originado pelas chuvas que arrastam parte da matéria orgânica presente nos solos da bacia de drenagem.) Em síntese, a Portaria Nº 16/2003 que proibiu a captura de pescado por 90 dias ajuda a recuperar o estoque biológico relativo a ictiofauna, mas o tempo final para o restabelecimento das populações é de difícil acesso e estimativa.

Devemos considerar quando falamos em restauração e/ou recuperação que a taxa intrínseca de crescimento das populações varia de espécie para espécie, e estão intimamente relacionadas as suas estratégias de vida e condições ambientais. Este evento comprometeu diferentes segmentos do meio biótico e abiótico. Neste caso, podemos considerar que o RPS sofreu um processo de “esterilização momentânea” decorrente da passagem da mancha tóxica de rejeito na região, que pode ter

comprometido a população mínima viável e consequentemente, aumentando os prazos para o restabelecimento populacional assim como da biodiversidade regional.

(*Este processo denominado por nós como “esterilização momentânea” foi sugerido devido ao elevado nível de mortandade associados aos elevados valores de pH, Demanda Química e Oxigênio, Alcalinidade e Condutividade, juntamente com a ausência de oxigênio nas águas. Na ocasião da passagem da mancha tóxica de rejeitos.).

Há vários projetos de recuperação do rio Paraíba do sul, como o Piabanga. Eles existem há muito tempo?

Resposta: Vou centrar nossa resposta nos Projetos Piabanga (Email para contato: projpiabanga@brasilvision.com.br) que você destacou, mas não conheço tantos projetos ao longo do RPS que envolvam aspectos de recuperação deste sistema. Recentemente, também foi criada uma ONG em São Fidelis chamada Ecos Rio Paraíba (<http://www.ecosrioparaiba.com.br>) que tem desenvolvido uma série de projetos em conjunto com a UENF e o CEFET de Campos; e o Projeto Ecologia da Paisagem (<http://uenf.br/index.html/ecopaisagem>) do Laboratório de Ciências Ambientais do CBB-UENF em colaboração com o Laboratório de Ecologia Isotópica do Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA-USP) com apoio financeiro da ESSO Brasileira de Petróleo Limitada.

No baixo curso do rio, no domínio das ilhas fluviais, existe o também simpático Projeto Piabanha, que rende homenagem à espécie em extinção de um peixe bonito e saltador, nativo da bacia hidrográfica do rio Paraíba do Sul. O Projeto nasceu sem recursos, mas no decorrer de 4 anos de trabalho muitos passos foram dados em benefício da região. O Piabanha se fortaleceu quando surgiram os convênios com a prefeitura de Itaocara e o Centro de Pesquisas Tecnológicas Agropecuárias da Universidade Estadual Norte Fluminense. Atualmente. Os núcleos centrais do Projeto estão situados nos municípios de Itaocara e Santo Antônio de Pádua, ambos no estado do Rio de Janeiro. O objetivo do Projeto, oficialmente administrado pela Associação dos Pescadores e Amigos do Paraíba do Sul, requer um plano de manejo integrado: reflorestamento do entorno e das matas ciliares; repovoamento com espécies nativas de peixes; educação ambiental e turismo ecológico, com ênfase na pesca esportiva. Suas diretrizes são orientadas para o desenvolvimento sustentável

das localidades situadas em toda a extensão dos domínios geoambientais das corredeiras e das ilhas fluviais, no curso médio inferior do rio Paraíba do Sul. O Projeto ainda pretende se expandir ao longo do rio e interligar-se à Cesp (Companhia Energética de São Paulo), com a qual mantém intercâmbio técnico-científico. A Cesp desenvolve um trabalho da mesma natureza em Paraibuna, no estado de São Paulo.

Durante os anos de 1998 e 1999 foram introduzidos no rio Paraíba do Sul, 200 mil alevinos, entre piaus, pirapitingas e piabanhas. Hoje o número estimado pelo Projeto Piabinha ultrapassa a 1.500.000.

Qual a importância do rio para que haja tantos projetos que o envolvem?

Resposta: A importância do RPS pode ser exemplificada pelos 150 municípios da região Sudeste que estão inseridos dentro de sua bacia de drenagem. Nestes municípios estão instaladas uma parcela significativa do PIB nacional, representada por cerca de 7000 indústrias. Cabe ressaltar que o RPS é o principal manancial de água do Estado do Rio de Janeiro, sendo responsável pelo abastecimento de água de grande parte da cidade do Rio de Janeiro. Além disso, especialmente na sua porção inferior, isto é, na região de Campos dos Goytacazes, a água do rio, que é espalhada na baixada campista por uma série de canais, é responsável pela estabilidade hídrica da região. E ao longo do rio, historicamente, muitas comunidades têm subsistido da pesca.

Qual será a parte mais difícil de se recuperar?

Resposta: Na minha avaliação o segmento que sofreu o maior impacto foi à fauna, em especial a fauna bentônica, pois estes organismos possuem pouca ou nenhuma mobilidade junto aos substratos de fundo (ex. sedimentos), e estes servem de alimento a muitas espécies de peixes. Integrando características hidrológicas temos que as regiões de remanso e ou mais fechadas à circulação de água, apresentam uma menor taxa de renovação hídrica, sendo particularmente vulneráveis a uma situação crônica dos efeitos tóxicos ocasionados pela contaminação do rejeito da Indústria de Papel Cataguases. Além disso, a recuperação do ecossistema do RPS vai depender de uma combinação de estudos científicos acerca dos impactos causados pelo acidente nos seus diferentes compartimentos com uma ação efetiva por parte de órgãos

governamentais e não-governamentais para o desenvolvimento de programas de repovoamento, pelo menos inicialmente, daquelas populações reconhecidamente de importância comercial para as comunidades de pescadores. Esta operação de recuperação demandará um profundo compromisso de todos os segmentos envolvidos, e de um claro aporte financeiro para que programas sejam estabelecidos dentro de escalas temporais que permitam uma avaliação mais completa acerca da efetividade dos programas que porventura sejam implementados. Assim, devemos encarar o fato de que as consequências ambientais do desastre serviram também para causar uma profunda seqüela social. Afinal como já enfatizamos anteriormente, o RPS é um manancial estratégico para milhares de pessoas, não só como fonte de água, mas também como de alimentos.

Propostas encaminhadas a diferentes órgãos governamentais:

- 1) Este acidente é uma oportunidade para, através do **Comitê de Bacia do Rio Paraíba do Sul (CEIVAP)**, órgãos governamentais e sociedade civil organizada promover ações conjuntas pelo fortalecimento dos mecanismos institucionais estabelecidos, visando à formulação de políticas públicas de caráter pró-ativo que previnam a repetição deste tipo de evento catastrófico. Esta seria a forma mais eficiente da sociedade obter uma efetiva transparência no processo de gerenciamento ambiental, e aplicação dos recursos oriundos das multas, para as futuras ações em escala local, regional e nacional;
 - 2) Consideração sobre os **efeitos agudos** que foram percebidos no exato momento da passagem da pluma dos rejeitos, incluindo-se a grande mortandade de animais aquáticos (ex. peixes e crustáceos). Além disso, teremos de considerar as mortes localizadas de alguns animais silvestres (ex. capivara) e domésticos (ex. boi, cavalo e cachorros). No entanto, deveremos também considerar os **efeitos crônicos** que poderão existir, e devem ser fortemente considerados. Assim, um **programa de monitoramento** de médio e longo prazo deve ser fortemente estimulado. Este programa deverá avaliar a retomada das condições pretéritas destes importantes mananciais hídricos, especialmente no

tocante à qualidade da água, dos sedimentos, e também dos impactos sofridos, e as ações para a recomposição da flora e fauna nos ambientes afetados;

3) A adoção de políticas que busquem assegurar a sustentabilidade do ecossistema do RPS é tão urgente quanto àquelas relacionadas às questões de segurança pública e do sistema financeiro, pois apresentam natureza e dimensão muita maiores no que se refere à nossa sobrevivência enquanto espécie em longo prazo. Enquanto não entendermos a gravidade e repercussão da atual degradação do meio ambiente sobre a sociedade humana, tenderemos a ver a repetição deste tipo de incidente. Daí a necessidade de arregimentação de todos os recursos materiais, humanos, técnico-científicos e políticos na busca de providências a serem adotadas a curto, médio e longo prazos. Considerando-se então este importante tópico, sugerimos que fosse considerada a possibilidade de criação de um Grupo Técnico devidamente regulamentado por uma Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente que trataria de estabelecer um processo de planejamento pró-ativo que dê conta das múltiplas escalas espaço-temporais e sociais em que a problemática do RPS está inserida. Esta resolução, sobretudo, deveria considerar os temas e produtos a serem gerados dentro de prazos estabelecidos. Além disso, poderia prever um dispositivo legal – se possível – que tratasse da dotação orçamentária para execução dos estudos propostos dentro deste grupo técnico.

Em última análise, gostaria de ressaltar a sensibilidade e interesse demonstrado pela Ministra assim como o conhecimento sobre os problemas ambientais e sócio-econômicos relacionados ao derrame do rejeito da Indústria de Papéis Cataguases. A partir desta sensibilidade é que precisamos estabelecer um claro cronograma de trabalho que dê conta das diferentes tarefas que a problemática do RPS impõe. Reitero ainda a necessidade de que haja uma tomada de posição por parte do governo federal que estabeleça uma mudança efetiva no trato de casos tão graves e que passemos a estabelecer nacionalmente um conjunto de políticas de caráter pró-ativo que aumentem a proteção de nossos mananciais hídricos. Afinal, qualquer programa de mitigação que

busque reagir a desastres como o que aqui discutimos ficará muito aquém das complexas respostas que os mesmos requerem.