



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Câmpus de Sorocaba

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO em
Ciências Ambientais

MARCELA PARINI

**Avaliação física, química e ecotoxicológica do alto da Bacia
do Ribeira de Iguape.**

Sorocaba, 2017.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Câmpus de Sorocaba

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO em
Ciências Ambientais

MARCELA PARINI

Avaliação física, química e ecotoxicológica do alto da Bacia do Ribeira de Iguape.

Dissertação apresentada como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" na Área de Concentração Diagnóstico, Tratamento e Recuperação Ambiental.

Orientador: Profa. Dra. Renata Fracácio

Sorocaba, 2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Biblioteca da F.C.L. – Assis – UNESP

Parini, Marcela

P231a Avaliação físico, química e ecotoxicológica do Alto da
Bacia do Ribeira de Iguape / Marcela Parini. Sorocaba, 2017.
56 f. : il.

Dissertação de Mestrado – Instituto de Ciência e Tecnologia de Sorocaba – Universidade Estadual Paulista

Orientador: Dr^aRenata Fracáccio

1. Ribeira de Iguape, Rio, Bacia (PR e SP). 2. Mata Atlântica. 3. Toxicologia ambiental. 4. Físico-química. I. Título.

CDD 551.48

Dedico esse trabalho primeiramente a Deus, que sempre mostrou-me o caminho e com sabedoria fez gloriosos os dias de luta.

A minha família,

Em especial ao meu marido Gabriel que sempre me apoiou e deu forças para seguir em frente, por mais difícil que tenha sido a caminhada, aos meus filhos Aruan e Inaiê, que por eles luto e invisto toda minha vida.

Ao meu pai, que me recebeu junto ao meu filho mais velho Aruan em sua casa com carinho e dedicação no primeiro ano do trabalho. A minha mãe que nunca mede esforços para ajudar-me e pode ter a benção do renascimento durante o período da realização do trabalho e a minha tia Stella que sempre esteve ao meu lado e incentivou-me dando respaldo emocional e técnico.

Aos meus irmãos e cunhada que mesmo morando longe deram força e carinho.

A minha sogra que sempre me ajudou para tornar possível a realização do trabalho.

Agradecimentos

À Profa. Dra. Renata Fracácio, pela orientação, dedicação e compreensão.

À Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, na pessoa do diretor do Campus de Sorocaba, Prof. Adj. André Henrique Rosa e do vice-diretor Alexandre da Silva Simões.

Ao Programa de Pós-graduação em Ciências Ambientais, na pessoa do Coordenador, Prof. Dr. Leonardo Fernandes Fraceto.

Aos docentes do Programa de Pós-graduação em Ciências Ambientais.

Ao Laboratório de Toxicologia de Contaminantes Ambientais e Histologia (LATHIS), por todo apoio e companheirismo, em especial aos colegas de trabalho Leda, Marcela Meirides, Vivian, Ana, Cristina e Gilberto.

Aos funcionários do Campus de Sorocaba pelo auxílio na realização deste trabalho, em especial as técnicas de laboratório Susan e Letícia, que tornaram possível a realização da parte experimental da pesquisa.

A Secretaria de Meio Ambiente e Turismo de Iporanga, em especial a Secretária Shimi que prontificou-se em disponibilizar tempo e informações que enriqueceram o trabalho.

*À todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho:
muito obrigada!*

“Os dias que esses homens passam nas montanhas são os dias que realmente vivem. Quando as cabeças se limpam de teias de aranha e o sangue corre com força pelas veias. Quando os cinco sentidos cobram vitalidade e o homem completo se torna mais sensível, e então já pode ouvir as vozes da natureza e vê as belezas que só estavam ao alcance dos mais ousados.”

Reinhold Messner

Parini, Marcela. **Avaliação físico, química e ecotoxicológica do Alto da Bacia do Ribeira de Iguape** Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) – Instituto de Ciência e Tecnologia de Sorocaba, UNESP - Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, 2017.

Resumo: A bacia do Ribeira de Iguape e Litoral Sul (CBHU-RB), localizada em uma das poucas áreas ainda preservadas do Estado de São Paulo, apresenta características particulares, pois possui grande parcela de sua extensão em Áreas de Proteção Permanente (APPs), sendo seu bioma exclusivo de Mata Atlântica. Assim o presente trabalho realizou análises de aspectos físico, químicas e ecotoxicológicas em água e sedimento para avaliação de 4 pontos de coleta no Alto da Bacia do Ribeira de Iguape. Os parâmetros analisados em água foram; temperatura, pH, condutividade, oxigênio dissolvido, determinação de sólidos em suspensão e dissolvidos, fixos e difusos, Carbono Orgânico Total (T.O.C), Nitrogênio Orgânico Total (NOT), Demanda química de oxigênio (DQO), Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO_{20,5}). Já no sedimento foram avaliados os parâmetros porcentagem de matéria orgânica, granulometria, fósforo e nitrogênio total. Além de metais totais em água e sedimentos. Ainda, foram realizados testes ecotoxicológicos com microcrustáceo, *Ceriodaphnia dubia*, amplamente utilizado em estudos de ecotoxicologia de água doce. Em relação às análises de metais nas amostras de água, foram encontrados valores acima do valor máximo permitido pela RESOLUÇÃO CONAMA 357/05, em todos os pontos de coleta para os metais Arsênio, Cádmio e Chumbo, assim como Manganês nos pontos 1, 2 e 4. Assim, também para as amostras de sedimento foram obtidos altos teores de Chumbo e Zinco em relação aos valores de referência para sedimento, conforme CONAMA 454/2012. Os valores encontrados para os elementos As, Cd, e Pb estiveram próximos aos limites de quantificação para as amostras de água que por sua vez são maiores que os valores da CONAMA. Já para o metal Mn pode ser explicado seu elevado teor devido à ocorrência natural. Os resultados da toxicidade aguda na água não mostraram efeito na mortalidade de microrganismos. No entanto, no sedimento, o ponto 3 apresentou toxicidade aguda e no ponto 2 toxicidade crônica. Através da avaliação das análises físicas, químicas e ecotoxicológicas observou-se que o ambiente encontra-se controlado em sua qualidade ambiental, sendo necessária uma devida atenção para que a região permaneça com características peculiares de área de preservação permanente mesmo com a crescente demanda turística.

Palavras Chaves: Bacia do Ribeira de Iguape, Mata Atlântica, ecotoxicidade, avaliação físico, química, *Ceriodaphnia dubia*.

Parini, Marcela. **Physical, chemical and ecotoxicological evaluation of the Alto Ribeira de Iguape Basin** Dissertation (Master's degree Environmental Sciences) – Instituto de Ciência e Tecnologia de Sorocaba, UNESP - Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, 2017.

Abstract: Alto do Ribeira de Iguape and Litoral Sul basin (CBHU-RB), located in one of the few areas still preserved in São Paulo State, presents particular characteristics since it has a large part of its extension in Permanent Protection Area (APPs), being its exclusive biome of Atlantic Forest. Thus, the present work carried out analyzes of physical, chemical and ecotoxicological aspects in water and sediment for evaluation of 4 collection points in the Alto do Ribeira de Iguape Basin. The parameters analyzed in water were; temperature, pH, conductivity, dissolved oxygen, determination of suspended and dissolved solids, fixed and diffuse, Total Organic Carbon (TOC), Total Organic Nitrogen (NOT), Chemical Oxygen Demand (COD), Biochemical Oxygen Demand, DBO_{20.5}). In the sediment were evaluated organic matter, grain size, total phosphorus and nitrogen and total metals in water and sediments. Also, ecotoxicological tests were made with microcrustacean *Ceriodaphnia dubia*, widely used in studies of freshwater ecotoxicology. Regarding the analysis of metals in the water samples, values above the maximum value allowed by CONAMA RESOLUTION 357/05 were found at all collection points for the metals Arsenic, Cadmium and Lead, as well as Manganese at points 1, 2 and 4. As well as, for the sediment samples high levels of Lead and Zinc were obtained in relation to the reference values for sediment, according to CONAMA 454/2012. The values found for the elements As, Cd, and Pb were close to the quantification limits for the water samples, which in turn are higher than the CONAMA values. The high content of Mn can be explained due to the natural occurrence. The results of acute toxicity in water showed no effect on mortality of microorganism. However, in sediment, the point 3 presented acute toxicity and in point 2 chronic toxicity. Through the evaluation of the physical, chemical and ecotoxicological analyzes it was observed that the environment is controlled in its environmental quality, being necessary due attention so that the region remains with characteristics peculiar to a permanent preservation area even with the increasing tourist demand.

Keywords: Alto do Ribeira de Iguape and Litoral Sul, Atlantic Forest, ecotoxicology, analyzes of physical and chemical, *Ceriodaphnia dubia*.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
1.1	Qualidade das águas e contaminantes.....	2
1.2	Qualidade dos sedimentos e contaminantes.....	4
2.1	Bacia Hidrográfica do Ribeira de Iguape.....	4
2.1.1	Características da Bacia Hidrográfica do Ribeira de Iguape (UGRHI-11).....	4
2.1.2	Mata Atlântica.....	5
2.1.3	Atividades econômicas na UGRHI-11.....	6
2.1.4	Disposição de resíduos	8
2	OBJETIVOS.....	9
2.1	Objetivo Geral.....	9
2.2	Objetivos específicos.....	9
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	10
3.1	Estratégia Amostral.....	10
3.2	Análises física, química e biológica das amostras de água.....	14
3.3	Metais Totais em água.....	15
3.4	Análises físicas e químicas do sedimento.....	16
3.5	Metais no sedimento.....	16
3.6	Estudos ecotoxicológicos	17
3.6.1	<i>Raphidocelissubcaptata</i> como alimento para <i>Ceriodaphnia dubia</i>	17
3.6.2	Organismo-teste, <i>Ceriodaphniadubia</i> : cultivo e manutenção.....	18
3.6.3	Teste de sensibilidade.....	19
3.7	Tratamento estatístico dos dados	19
4	RESULTADOS.....	21
4.1	Análises Físicas e Químicas da Água.....	21
4.1.1	Temperatura, pH, Oxigênio dissolvido e condutividade.....	21
4.1.2	Carbono orgânico total.....	21
4.1.3	Nitrogênio.....	22
4.1.4	Demanda química e biológica de oxigênio.....	23
4.1.5	Quantificação de sólidos totais na água dos pontos de coleta.....	23
4.2	Análises Físicas e Químicas no Sedimento.....	24

4.2.1	Granulometria do sedimento.....	24
4.2.2	Análise do fósforo e nitrogênio no sedimento.....	25
4.3	Análise de metais em água e sedimento.....	26
4.4	Teste de toxicidade aguda e crônica com as amostras de água.....	28
4.4.1	Teste de sensibilidade do organismo <i>Ceriodaphnia dubia</i>	28
4.4.2	Teste de toxicidade aguda com as amostras de água.....	29
4.4.3	Testes de toxicidade crônica na exposição da <i>C. dubia</i> às amostras de água.....	30
4.5	Testes de toxicidade aguda e crônica nas amostras de sedimento	31
4.6	Análise de Componentes Principais (PCA)	33
4.6.1	Análise PCA nos resultados de água.....	33
4.6.2	Análise PCA nos resultados de sedimento.....	33
5	DISCUSSÃO.....	35
6	CONCLUSÃO.....	43
7	BIBLIOGRAFIA.....	44
	ANEXO.....	54

1 Introdução

Uma das principais causas da baixa disponibilidade hídrica no mundo relaciona-se às ações antrópicas de uso e ocupação do solo e dos recursos hídricos, ao longo da história da humanidade nas bacias hidrográficas, sem planejamento, as quais causam a poluição do solo e das águas. Nesse contexto estudos têm mostrado a preocupação com a poluição das bacias hidrográficas (Botalova & Schuarzbauer, 2011). Neste sentido, as políticas públicas voltadas à proteção da água devem observar as necessidades de todos, de forma a criar um sistema de gerenciamento interno que se conecte aos demais sistemas de outros Estados, com a finalidade de tornar a proteção à água sobremaneira eficaz e uníssona, sem, por certo, afetar eventuais particularidades dos povos. Entende-se por poluição da água a alteração de suas características por quaisquer ações ou interferências, sejam elas naturais ou provocadas pelo homem (Santos, 2005). Segundo Santos *o.p cit*, as alterações dos parâmetros de qualidade das águas podem ser causadas por características pedológicas, declividade e tipo de uso e cobertura do solo, que regulam a quantidade de sedimentos e concentrações químicas que podem ser carreados para os cursos d'água.

Os impactos ambientais causados pelas ações antrópicas, têm levado a degradação da qualidade da água em diversos corpos hídricos, dificultando a utilização de tal recurso para os múltiplos usos da água (Cardoso; Novaes, 2013). Nesse contexto, biomarcadores são amplamente utilizados como indicadores da qualidade da água em todo o mundo, devido, as suas características fisiológicas e morfológicas (Remoret *al.*, 2013) que determinam sua sensibilidade em relação à poluição ou degradação dos ecossistemas aquáticos (Eller *et al.*, 2009). Desta forma, o monitoramento biológico tem sido amplamente utilizado para avaliação do potencial efeito tóxico de compostos químicos que são lançados para o meio ambiente (Coimbra, 2013).

O monitoramento biológico ou biomonitoramento pode ser definido como o uso sistemático de respostas biológicas para avaliar mudanças ambientais com o objetivo de utilizar esta informação em um programa de controle de qualidade. Deste modo, um importante componente desse tipo de estudo é o uso de organismos vivos, especialmente aqueles que apresentam sensibilidade ou tolerância a determinadas condições ambientais, com o objetivo de captar aspectos do ambiente e fornecer informações científicas e de gerenciamento úteis (Ladson *et al.* 1999).

Os sedimentos de ambientes aquáticos atuam como fonte e depósito de materiais orgânicos e inorgânicos (Burton *et al.*, 2001). Esses ambientes apresentam fundamental importância nos ciclos biogeoquímicos e na base da rede alimentar de vários organismos. A contaminação desse

compartimento, bem como da água, pode causar efeitos prejudiciais no ecossistema, alguns mais evidentes e outros mais discretos ou desconhecidos. Essa contaminação pode ter efeitos indesejados não apenas nos organismos bentônicos, mas em outros elementos da cadeia trófica, uma vez que o sedimento fornece habitat, alimento e locais de reprodução para determinados organismos (Baudo *et al.*, 1999).

1.1 Qualidade das águas e contaminantes

O lançamento de contaminantes nas águas superficiais associado à alteração das características ambientais resultam na alteração na vida aquática, o Índice de Qualidade das Águas para proteção da vida aquática e de comunidades aquáticas (IVA) leva em consideração a presença e concentração de contaminantes químicos tóxicos, seu efeito sobre os organismos aquáticos (toxicidade) e duas das variáveis consideradas essenciais para a biota (pH e oxigênio dissolvido), variáveis essas agrupadas no IPMCA – Índice de Variáveis Mínimas para a Preservação da Vida Aquática, bem como o IET – Índice do Estado Trófico (Zagatto *et al.*, 1999). O IVA é obtido integrando os resultados do IET e do IPMCA. O IET (índice de Estado Trófico) estabelece o grau de trofia do ambiente e o IPMCA (Índice de Variáveis Mínimas para a Preservação da Vida Aquática) avalia a qualidade da água em termos ecotoxicológicos.

Os sistemas aquáticos são um sistema complexo composto por íons (carbonatos, de sódio, cálcio, potássio, fósforo e ferro), gases dissolvidos (oxigênio e nitrogênio) e nutrientes como o amônio, fosfato, nitritos, nitratos e de compostos orgânicos como aminoácidos, substâncias húmicas e materiais particulados (Costa *et al.*, 2008). De uma forma geral, a avaliação da qualidade das águas para proteção da vida aquática é garantida a partir da observação da qualidade em conjunto de aspectos físico, químico e biológico em sua totalidade e em associação dos dados, já que o ambiente natural é bastante complexo em sua composição. Enquanto as análises físicas e químicas identificam e quantificam as concentrações das substâncias presentes na matriz ambiental estudada, os testes de toxicidade avaliam o efeito dessas substâncias sobre sistemas biológicos (Ronco.; Báez,.; Granados, 2004).

Dado o grande número de substâncias químicas existentes e seu constante incremento, torna-se praticamente impossível um estudo químico completo de todos os componentes presentes nos efluentes industriais, nas águas naturais ou nos sedimentos dos cursos d'água (Martínez-Madrid, 1997). Os compostos químicos podem atuar de diferentes maneiras sobre os seres vivos,

quando se encontram separados ou combinados entre si, devido aos fenômenos de antagonismo ou sinergismo. Algumas substâncias podem produzir efeitos tóxicos em níveis inferiores aos limites de detecção analítica. Por estes motivos, evidências biológicas, ecotoxicológicas, químicas e físicas devem ser empregadas de forma integrada, para a obtenção de informações objetivas, que subsidiem as decisões nas ações de proteção dos ambientes naturais.

Estudos vêm sendo realizados com o objetivo de analisar os impactos de poluentes no ambiente aquático. Os ensaios ecotoxicológicos são importante ferramenta de avaliação, pois permite junto a outros parâmetros, identificar o potencial tóxico de um agente para os organismos vivos e prevenir efeitos, quando bem aplicados, além de estabelecerem limites permissíveis de lançamento para várias substâncias químicas visando a proteção da vida aquática (Watanabe, 2015). Assim, as análises físicas químicas e os testes de toxicidade se complementam, fato que procede a companhia ambiental do Estado de São Paulo, CETESB em seus relatórios técnicos anuais que utilizam essas análises ecotoxicológicas como parte da rotina de avaliação.

Um grupo de contaminantes que apresenta relevância para o sistema aquático envolve uma classe de metais, representados por cromo, cobalto, cobre, manganês, molibdênio, níquel, estanho, vanádio, zinco (Costa *op cit*, 2008). Dentre as substâncias químicas os metais potencialmente tóxicos têm recebido atenção especial por tratar-se de poluentes conservativos, não biodegradáveis e que atravessam um ciclo hidrológico global, no qual a água é o principal caminho (Tam & Wong, 1995). Os metais poluentes podem entrar nos ecossistemas aquáticos através de processos naturais como a lixiviação ou erosão do solo. Os metais potencialmente tóxicos constituem os elementos mais perigosos que podem ser incorporados e acumulados na biota (Morgano *et al.*, 2005; Tarifeno-Silva *et al.*, 1982 apud Oliveira, 2002), pois reagem com ligantes difusores, com macromoléculas e com ligantes presentes em membranas (Ebrahim e Taherianfard, 2010) conferindo-lhes, muitas vezes, as propriedades de bioacumulação, biomagnificação na cadeia alimentar, persistência no ambiente e distúrbios nos processos metabólicos dos seres vivos. Vale frisar que alguns metais como cobre, ferro e zinco são essenciais para o metabolismo dos organismos em determinadas concentrações, enquanto outros, como mercúrio, cádmio, chumbo e arsênio não têm função conhecida nos sistemas biológicos, sendo tóxicos muitas vezes em reduzidas concentrações.

1.2 Qualidade dos sedimentos e contaminantes

Como os sedimentos são levados pelos afluentes para outro curso de água, podendo chegar ao mar, às análises desta matriz em vários pontos de uma região de interesse servem para rastrear fontes de contaminação ou monitorar esses contaminantes, já que estes podem provocar impactos no ecossistema devido as suas toxicidades (Valadrão *et. al.*, 2016). Além disto, as propriedades de acúmulo e redistribuição de contaminantes, como os metais, pelo sedimento o consideram um indicador para monitoramento e estudos de impacto ambiental, pois registram em caráter mais permanente os efeitos de contaminação (Yang *et. al.*, 2012; Flynn *et. al.*, 2011).

A biodisponibilidade dos contaminantes no sedimento está associada ao seu comportamento de partição com a matéria orgânica presente, além dos processos adsortivos que ocorrem entre os metais e as partículas de granulação fina, como por exemplo, as argilas e siltes (Lemes, 2001). Segundo Calmano *et. al.* (1993), as formas de ligação dos metais no sedimento se dão principalmente, pelos processos de adsorção, absorção, formas de carbonatos vinculado aos metais, formação de complexos orgânicos de metais solúveis e insolúveis, formação de hidróxidos e oxi-hidróxidos, co-precipitação de metais com oxido de Ferro e Manganês particularmente em ambientes com pH neutros e ricos em oxigênio dissolvido. O lançamento de substâncias pela ação antropogênica, o intemperismo e outros processos pedogênicos que sobre a rocha matriz geram os elementos-traço, podem então propiciar um perfil completamente diferente ao da dinâmica de sedimentação encontrada nos ambientes naturais não perturbados (Malavolta, 1994).

Os fenômenos de acúmulo e de redistribuição de espécies nos sedimentos os qualificam como de extrema importância em estudos de impacto ambiental, pois registram em caráter mais permanente os efeitos de contaminação. Assim sendo, a determinação de metais-traço em sedimentos permite detectar o grau de contaminação a que a água e os organismos bentônicos estão sujeitos (Mozeto, 1996).

2.1 Bacia Hidrográfica do Ribeira de Iguape

2.1.1 Características da Bacia Hidrográfica do Ribeira de Iguape (UGRHI-11)

O comitê de bacia da bacia hidrográfica do Ribeira de Iguape e litoral Sul CBHU-RB, foi instalado, em 13 de janeiro de 1996, em atendimento ao que preceitua a Lei Estadual n 7.663/91,

o CBHU-RB, tem a competência estabelecida em estatuto, de gerenciar os recursos hídricos, visando sua recuperação, preservação e conservação na unidade de Gerenciamento de recursos hídricos UGRHI 11. Essa Bacia compreende 25 municípios, sendo uma unidade classificada como unidade de conservação (Relatório Técnico UGRHI11, 2014).

A UGRHI-11, localizada em uma das poucas áreas ainda preservadas do Estado de São Paulo, apresenta características particulares, já que as áreas sob proteção legal da referida bacia ocupam parcelas significativas de seu espaço físico, compreendendo Unidades de Conservação Ambiental e áreas com características especiais protegidas por medidas específicas.

Segundo a definição do CONAMA 357/05 (Conselho Nacional de Meio Ambiente), são Unidades de Conservação, os parques (Nacionais e Estaduais), correspondendo às áreas de Proteção Ambiental- APA, as Estações Ecológicas e a área de Relevante Interesse Ecológico-ARIE. Ainda, a UGRHI-11 esta localizada em uma das áreas que apresenta indicadores socioeconômicos inferiores a média do Estado de São Paulo, com Índice de Desenvolvimento Humano (IDH-M) de 0,693 (IPEA, 2010). Esse dado indica falta de investimento na região, afastando a região dos processos desenvolvimentistas, apresentando hoje precária infra-estrutura, com um cenário isolado. No entanto, a região é muito importante para a preservação do que restou de Mata Atlântica no Estado de São Paulo e no mundo. Sendo assim, mesmo em Unidades de Conservação de proteção integral, como o PETAR- Parque Estadual Turístico do Alto do Ribeira, parque que se encontra dentro da UGRHI-11, estão sujeitas às consequências dos diferentes usos e ocupação dos solos e recursos hídricos.

O Decreto 8468, de 8 de setembro de 1976 classifica, segundo os usos preponderantes, as águas interiores do Estado de São Paulo, em quatro classes, sendo enquadrado os corpos dos rios da bacia do Ribeira de Iguape na Classe 2.

2.1.2 Mata Atlântica

A UGRHI-11 abriga 61% da Mata Atlântica remanescente no Brasil. Os fragmentos remanescentes de Mata Atlântica têm papel fundamental na conservação da biodiversidade, e, em razão da degradação histórica do Estado de São Paulo, todos os fragmentos naturais devem ser protegidos de quaisquer perturbações e conectados na paisagem, por meio da restauração das Áreas de Preservação Permanente ou matas ciliares, que podem atuar como corredores ecológicos ou núcleos de dispersão de sementes (Paixão, 2010). A Mata Atlântica é um dos 25 *hotspots*

mundiais de biodiversidade. Embora tenha sido em grande parte destruída, ela ainda abriga mais de 8.000 espécies endêmicas de plantas vasculares, anfíbios, répteis, aves e mamíferos. Cabe ressaltar que os fragmentos remanescentes possam exercer papel ainda mais destacado de conservação da biodiversidade, se estudos e ações de amenização da degradação, de correção de forma, de conectividade na paisagem, e outras ferramentas forem incentivados e apoiados cientificamente e financeiramente, pois a floresta já perdeu mais de 93% de sua área (Myers *et al.*, 2000).

O bioma característico da Mata Atlântica é internacionalmente considerado como uma das 34 áreas de conservação prioritária do mundo, levando-se em consideração a grande biodiversidade presente e o significativo risco de degradação de suas espécies. A ameaça de extinção de animais na Mata Atlântica é muito alta, uma vez que das 396 espécies de animais consideradas oficialmente ameaçadas de extinção no Brasil, cerca de 350 são da Mata Atlântica (S.O.S MATA ATLÂNTICA, 2016). Além disso, é nesse bioma que existe a maior incidência proporcional de áreas de extrema relevância biológica em relação a toda sua extensão, fato esse que reforça a importância de sua proteção, conservação e restauração. No Brasil, bacias hidrográficas importantes vêm sendo estudadas e caracterizadas quanto à qualidade da água e aos impactos que recebem (Bere, 2010; Carmo *et al*, 2005; Calijuri *et al*, 2008; Guimaraes, 2009; Linde-Arias *et al*, 2008; Terra *et al*, 2008).

2.1.3 Atividades econômicas na UGRHI-11

As atividades humanas, as chamadas econômicas, alteram o meio ambiente, sendo a mineração e a agricultura as duas atividades econômicas básicas da economia mundial. Através destas, o homem extrai recursos naturais que alimentam toda a economia.

A agricultura é a principal atividade econômica na UGRHI-11, destacando-se as culturas da banana e chá, devido à área que ocupam e importância econômica (Domingues, 2000).

A mineração é a atividade econômica que desde os primórdios da ocupação da Bacia do Ribeira tem sido foco de exploração, ainda hoje a mineração acontece na região do alto da UGRHI-11. A mineração, evidentemente, causa um impacto ambiental considerável. Ela altera intensamente a área minerada e as áreas vizinhas, onde são feitos os depósitos de estéril e de rejeito, mesmo depois da atividade mineradora cessada o rejeito permanece por décadas em um cenário de áreas degradadas. Além do mais, quando temos a presença de substâncias químicas

nocivas na fase de beneficiamento do minério, isto pode significar um problema sério do ponto de vista ambiental. Segundo CPRM (2006), os principais problemas oriundos da mineração podem ser englobados em cinco categorias: poluição da água, poluição do ar, poluição sonora, subsidência do terreno, incêndios causados pelo carvão e rejeitos radioativos. Muitos elementos químicos tóxicos, como o chumbo (Pb) está naturalmente presente na crosta terrestre e é abundante em muitos sistemas biológicos, porém os processos de extração e beneficiamento para fins comerciais tem propiciado seu aumento excessivo no ambiente (Spiro & Stigliani 2009). Essa nova configuração do elemento, aliada à estrutura da paisagem e à escala dos empreendimentos mineradores, possibilita sua propagação no ambiente e a contaminação difusa de sistemas de drenagem e solos, comprometendo assim, a saúde do ecossistema afetado (Bitar , 1997; Farias, 2002; Mech i& Sanches, 2010).

A mineração produz enormes danos ambientais afetando com maior ou menor grau os recursos hídricos superficiais ou subterrâneos. As principais atividades minerárias desenvolvidas na Bacia do Ribeira de Iguape podem ser agrupadas genericamente em bens minerais, voltado para emprego imediato para a construção civil (areia, argila, brita, cantaria) e os demais recursos não metálicos e metálicos, tais como calcário, dolomito, quartzito, talco, turfa, níquel, chumbo, ouro e apatita, entre outros. Em geral, devido à riqueza natural, todos os municípios realizam a atividade mineradora, sendo aquelas destinadas à construção civil funcionam de modo precário e algumas até de forma irregular, além de um grande número de mineradora encontrar-se com sua operação paralisada há décadas, sem projeto de mitigação de danos. Os empreendimentos não possuem ou não desenvolvem um plano de lavra, que contemple a reabilitação da área durante e após o término das atividades, não sendo previsto a reversão ou a minimização dos impactos causados sobre o ambiente explorado.

No tocante a contaminação das águas superficiais é sabido que se trata de uma associação herdada por atividades antropogênicas do histórico do uso e ocupação do solo e dos recursos hídricos (Bitar 1997; Farias 2002; Mechi & Sanches 2010), bem como de efluentes domésticos, importante fonte de poluição em avaliação no local de estudo, já que a região do Alto do Ribeira UGRHI-11, é uma das regiões mais carentes da história do desenvolvimento do Estado de São Paulo, pois em relação à articulação da região com a economia estadual, é importante destacar que o Vale do Ribeira, apesar de possuir em sua área de abrangência dois municípios considerados originários no processo de ocupação do território paulista (Cananéia, que recebeu

novos habitantes no ano de 1501, e Iguape, povoado em 1538), permaneceu com baixo grau de ocupação e não participou dos principais movimentos da economia paulista, acarretando em falta de infra-estrutura (Todesco, 2007).

No entanto, apesar de a região receber um fluxo turístico elevado não possui adequado sistema de saneamento. Além disso, insumos agrícolas também são fonte de poluição relevante, já que a atividade local é baseada na agricultura de subsistência, e pouco é aplicada a educação ambiental no manuseio de agroquímicos e descarte de produtos comerciais. Somando-se a isso, a coleta seletiva de resíduos sólidos bem como a disposição adequada em aterros sanitários na UGRHI-11, acontece apenas em 1 município dos 25 que a Bacia compreende. Queima de combustíveis fósseis e, principalmente, resíduos de mineração, fundição e refinamento também ocorre sem uma adequada gestão. (Muniz e Oliveira-Filho, 2006; Tavares e Carvalho, 1992; Jackson, 1992 apud Teixeira, 2010). Neste sentido, há uma série de instrumentos que viabilizam o enfrentamento destes problemas, sendo os Planos Diretores o principal instrumento para a minimização deste quadro de desigualdades urbanas, atuando assim como a primeira etapa do planejamento para enfrentar o desafio de realizar o correto ordenamento, parcelamento e zoneamento dos recursos naturais urbano para fins específicos (Junior e Montandon, 2011).

O turismo vem sendo incrementado, porém de uma forma sem planejamento e infraestrutura adequada. Há exploração do ecoturismo, que tem crescido nos últimos anos em decorrência da conscientização ecológica, explorando racionalmente cenários naturais.

2.1.4 Disposição de resíduos

A bacia UGRHI-11 possui sérios entraves quanto à carga poluidora de origem doméstica, já que as maiores cidades como Registro, Cajati, Juquitiba e Apiaí enfrentam sérios problemas com os efluentes de esgoto. Registro embora disponha de lagoas, tem sua eficiência seriamente comprometida por ocasião de eventuais enchentes. Apiaí, não possui tratamento de esgoto, com lançamento nos rios Córrego Palmital e M. Clara, numa vazão de 24L/s (Todesco, 2007).

Em relação à disposição dos resíduos sólidos à situação dos municípios da UGRHI-11 é grave, com a quantidade de lixo domiciliar gerada de 84,2 T/dia, que corresponde a uma média de 0,4kg/hab/dia (CETESB, 2007). Apenas dois municípios possuem aterro com licença de operação, ou seja, regularizados pela legislação, segundo valores de IQR/IQC (índice de qualidade de aterros de resíduos e índice de qualidade de compostagem).

2 Objetivos

2.1 Objetivo Geral

Avaliar aspectos físicos, químicos e ecotoxicológicos de águas e sedimentos do Alto da Bacia do Ribeira de Iguape localizada no Sul do Estado de São Paulo, Brasil.

2.2 Objetivos específicos

Avaliar a água e sedimento de pontos de coleta do Alto da Bacia do Ribeira de Iguape, sendo elas no Rio Betari, Rio Palmital e Rio Ribeira, quanto:

- a) as condições físicas e químicas das amostras, em escala espacial;
- b) ao potencial ecotoxicológico da água e dos sedimentos observando sua influência na coluna de água, por meio de testes de toxicidade com o organismo-teste *Ceriodaphnia dubia*;

3 Materiais e método

3.1 Estratégia Amostral

A coleta da água e sedimento foi realizada no mês de agosto de 2014, já que é o período mais seco na região e então os contaminantes encontram-se mais concentrados, podendo ressurgir de sumidouros, antes não disponíveis por estarem provavelmente fixados na matéria orgânica.

Para a coleta das amostras foram estabelecidos 4 pontos de amostragem. O primeiro ponto de coleta é a nascente do Rio Betari, representou o ponto controle natural, ou seja, o local de coleta mais afastado da influência de poluição antrópica.

O segundo ponto de coleta, situado na cidade de Apiaí localiza-se no Rio Palmital com 140 Km de extensão. Esse ponto de amostragem foi escolhido, pois no local era realizada a atividade de beneficiamento de minério de Chumbo, a qual foi encerrada em meados dos anos 80, e onde existe rejeito de mineração.

O terceiro ponto de coleta localizado no Rio Betari representa o local de maior densidade demográfica no Alto Vale do Ribeira de Iguape, localizado na cidade de Iporanga em zona rural, chamado Bairro da Serra.

O quarto e último ponto de coleta foi determinado no encontro dos Rios Betari com o Rio Ribeira de Iguape, localizado na cidade de Iporanga, com seus 520 quilômetros de extensão, o Rio Ribeira de Iguape apresenta largura variável entre 100 e 120 metros, havendo estreitamento em gargantas de 40 a 50 metros, onde se formam corredeiras pedregosas (Queiroz, 1989 apud ITESP, 2000). O Rio Ribeira de Iguape constitui importante caminho natural em direção ao interior, sendo utilizado desde o tempo da colonização como via de navegação para acesso dos primeiros mineradores que adentraram a região, então conhecida como Ribeira Acima. Estes iam à busca de ouro, promovendo a ocupação através do estabelecimento de povoados às margens desse importante curso d'água (Almeida, 1945), figuras 2.

A tabela 1 a seguir mostra as coordenadas dos locais de amostragem e a figura 1 mostra os locais de coleta;

Tabela 1-Coordenadas dos quatro pontos de coletas na Bacia Hidrográfica do Ribeira de Iguape e litoral Sul – UGRHI-11.

COORDENADAS GEOGRÁFICAS	
P1	O 048°49.08.78'' S 028°47' 25.08''
P2	O 048°50'2.80'' S 028°57' 65.10''
P3	O 048°40' 07.55'' S 024° 33' 47.41''
P4	O 048°36' 45.08'' S 024°36' 38.50''

Fonte: Autoria própria.

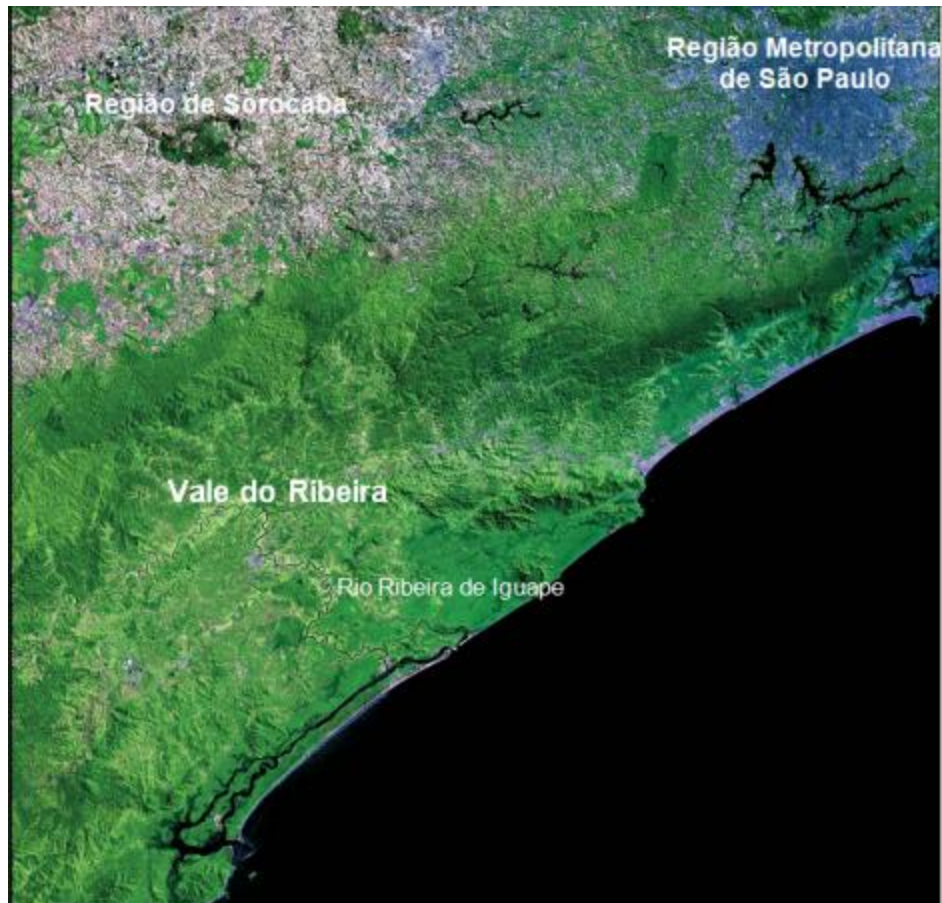
Figura 1-Imagens dos pontos de coleta na Bacia Hidrográfica do Ribeira de Iguape (UGRHI-11). Ponto de coleta 1 nascente do rio Betari (P1); ponto de coleta 2 próximo a antiga área de atividade de mineração (P2); ponto de coleta 3 próximo ao local de maior densidade demográfica (Bairro da Serra) (P3) e ponto de coleta 4 local de encontro das águas do rio Betari e Rio Ribeira de Iguape em Iporanga (P4)



Fonte: Acervo pessoal.

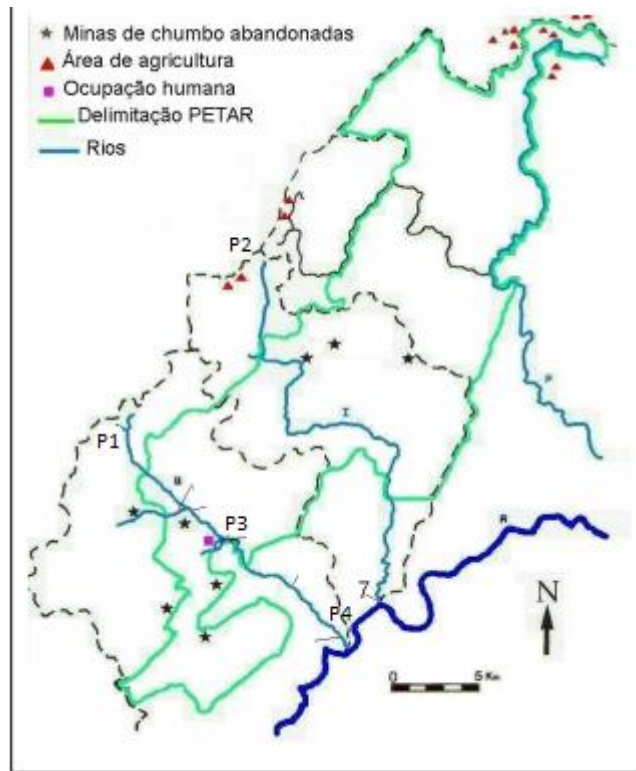
As figuras 2 e 3 mostram a região de estudo, o mapa de satélite deixa evidente a região de grande cobertura vegetal.

Figura 2- Mapa de satélite da região da bacia do Ribeira de Iguape



Fonte: Capobianco *et al.*, 2004, p. 35.

Figura 3- Mapa de localização da área de estudo e regiões de amostragem



Fonte: Adaptado Cotta, 2005.

3.2 Análises física, química e biológica das amostras de água

A coleta das amostras de água para avaliação das variáveis físicas, químicas e ecotoxicológicas, foi realizada com pseudo-réplicas com a homogeneização de 3 réplicas de cada ponto, coleta integrada da coluna d'água, em profundidade de 1 metro da superfície, com auxílio de uma garrafa de Van Dorn, transferidas para garrafas com 2 litros de amostra, sendo preservadas e mantidas acondicionadas durante o transporte com gelo e posteriormente transferidas para a geladeira do laboratório até momento das análises, conforme metodologia apresentada na tabela 2.

Tabela 2- Métodos adotados para as análises físicas, químicas e biológicas da água

Variáveis	Unidades	Metodologia	Referência
Temperatura	°C		
Ph	-	Sonda	
Condutividade	µS/cm	Multiparâmetros	
Oxigênio dissolvido	mg/L		-
Determinação de sólidos em suspensão e dissolvidos, fixos e difusos	mg/L	Gravimetria em filtros GF/C milipore (45µm)	Teixeira et al., (1968)
Carbono Orgânico Total (T.O.C)	mg/L	Espectrofotometria	APHA (1995)
Nitrogênio Orgânico Total (NOT)	mg/L	Espectrofotometria	APHA (1995)
Demanda química de oxigênio (DQO)	mg/L	Espectrofotometria	USEPA (1995)
Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO _{20,5})	mg/L	Titulometria	APHA (1995)

Fonte: Autoria própria.

3.3 Metais Totais em água

As amostras de água coletadas para as análises de metais totais foram acondicionadas em garrafas plásticas de 1 L e no local de coleta fixadas com 1,5 mL de ácido nítrico concentrado em cada garrafa. No laboratório as amostras foram concentradas até 25 mL, com auxílio de uma placa aquecedora em capela. Ao longo do processo, foram adicionados 5 mL de ácido nítrico por amostra. O material concentrado foi filtrado e introduzido em balões volumétricos com capacidade de 100 mL, completando-se o volume para 100 mL com água deionizada. Sendo a leitura dos metais totais realizada em um ICP-MS (espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente, USEPA 6020, 2007).

3.4 Análises físicas e químicas do sedimento

As amostras de sedimento para a realização das análises físicas e químicas foram obtidas com uma draga do tipo Petersen, pseudo-réplicas, com três réplicas por ponto, sendo imediatamente homogêneas e acondicionadas em sacos plásticos e mantidas em gelo no transporte até o laboratório. Parte das amostras permaneceu acondicionada em freezer com temperatura inferior a -5 graus para posterior análise, e a outra parte das amostras foram mantidas em temperatura ambiente para secagem e análises imediatas, conforme tabela 3.

Tabela 3 - Métodos utilizados para as análises físicas e químicas das amostras de sedimento

Variáveis	Metodologia	Referência
Matéria orgânica (%)	Incineração	Trindade (1980)
Granulometria (%)	Peneiramento e decímetro	ISSO (2009)
Fósforo total (mg/Kg)	Espectrofotometria	EMBRAPA (2009)
Nitrogênio orgânico total (mg/Kg)	Espectrofotometria	USEPA (1995)

Fonte: Autoria própria.

3.5 Metais no sedimento

Para a quantificação dos metais, foi utilizada a metodologia descrita por Silvério (1999). O procedimento metodológico consistiu em pesar 1g de sedimento e adicionado 25 mL de ácido clorídrico 0,1 M. Esta mistura foi levada à mesa agitadora a 200 rpm, por 2 horas. Posteriormente, a suspensão foi filtrada em membrana de nitrato de celulose 0,45 µm e diluída em balão volumétrico de 100 mL. A leitura foi realizada por espectroscopia de emissão atômica utilizando-se espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES 720 series), os resultados foram expressos em mg/Kg de sedimento seco.

3.6 Estudos ecotoxicológicos

3.6.1 *Raphidoceli subcaptata* como alimento para *Ceriodaphnia dubia*

O cultivo do organismo *R. subcaptata* foi realizado segundo ABNT NBR 12648 (2011). A manutenção dessa cultura foi feita através do preparo de um específico composto de nutrientes selecionados para o desenvolvimento das algas. O meio de cultura é autoclavado por 15 min a 121 °C, seguindo-se a inoculação das amostras de alga, com auxílio de uma pipeta autoclavada, em ambiente estéril (respeitando à proporção que a norma se refere de 10 mL de alga/L de meio de cultura). O sistema foi disposto em incubadora com luz constante a temperatura variando entre 23 e 27 °C até que o meio apresente coloração de verde intenso, o que demonstra a fase exponencial da cultura. Retirou-se o cultivo e armazenou-o em geladeira para posterior contagem de células em microscópio óptico, que permitiu maior controle sobre a cultura. Nessa fase, essas algas foram utilizadas para alimentação da cultura de *Ceriodaphnia dubia*.

Ensaio de toxicidade com amostras de sedimento foram realizados com o organismo-teste *Ceriodaphnia dubia* adaptado de ABNT NBR 15470 (2007), expondo a 5g de sedimento em 30 mL de água reconstituída por 8 dias, o controle para o sedimento foi preparado com sedimento formulado, nas proporções de formulações granulométricas com base em Fracácio (2011), ajustando-se as proporções de frações orgânicas e inorgânicas de modo a torná-lo representativo do sedimento natural. A referida formulação consiste em 70% de areia fina, 10% de areia média, 10% areia grossa, 10% de argila e 1% do total de sedimento constituído de matéria orgânica, representada pela ração comercial de peixe com 45% de proteína bruta, selecionada por essa composição não influenciar nos parâmetros químicos de qualidade de água para ensaios ecotoxicológicos. Foi realizada calcinação da areia, silte e argila, antes do preparo da formulação, a 550 °C por 1 hora em mufla, devido aos altos teores de matéria orgânica nestes componentes *in natura* (Suedeland Rodgers 1994; Fleming *et al.* 1998), seguindo-se as recomendações de ABNT NBR 13373 (2010). As porções secas (areias, argila e matéria orgânica) foram misturadas e agitadas manualmente. Adicionou-se água reconstituída nos sedimentos controle. O preparado foi mantido em temperatura ambiente ($25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$) por um período de tempo de 24h para a estabilização do substrato, segundo recomendações de Campagna (2011).

3.6.2 Organismo-teste, *Ceriodaphnia dubia*: cultivo e manutenção

Existem inúmeros tipos de teste de toxicidade, dentre eles os testes de toxicidade aguda e crônica para determinadas fases da vida são amplamente conhecidos (NIKINMAA, 2014). *Ceriodaphnia dubia*, Richard 1894 pertencente à família *Daphniidae*, ordem *Cladocera* (Fig. 4), é um microcrustáceo amplamente utilizado em estudos de ecotoxicologia de água doce (Rodgher *et al.*, 2009). Sendo um dos organismos utilizados nos testes da CETESB em relatórios anuais de resultado dos parâmetros e indicadores de qualidade das águas.

Figura 4 - Microcrustáceo de água doce, *Ceriodaphnia dubia*



Fonte: Watanabe, 2015.

Os organismos foram mantidos em água de cultivo reconstituída água mineral da marca Clarin, controlando-se os parâmetros de pH, mantidos entre 7,2 e 7,6, e dureza com variação entre 40 e 48 mg de $\text{CaCO}_3\text{L}^{-1}$. Para a manutenção dos organismos a quantidade de organismo por pote foi de 120 indivíduos em 2L de água de cultivo, mantidos em cubas de vidro em incubadoras com controle de temperatura ($25^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$) e fotoperíodo (16 horas de luz e 600 lux). Na manutenção da cultura foi realizada uma troca completa de água (na qual neonatos foram retirados e mantidos em lotes novos visando à continuidade da cultura) e uma troca parcial após 72 h da troca completa, renovando a água dos potes na proporção de metade do pote com água reconstituída nova e mantendo metade da água da troca total. A cultura foi alimentada com algas

unicelulares da espécie *Raphidocelis subcaptata*, ministrada diariamente às culturas em quantidade equivalente a 10^5 células/organismo e alimento composto de matéria orgânica ministrado 2 vezes por semana, na proporção de 0,02 ml/indivíduo, seguindo as recomendações da ABNT NBR 13373 (2010).

As amostras de água foram avaliadas ecotoxicologicamente expondo-se o organismo-teste *Ceriodaphnia dubia* por 8 dias as água coletadas, sendo 10 réplicas com um indivíduo com idade entre 6 e 24 horas (neonato), em cada pote contendo 20 mL da amostra coletada, e o controle com 20 mL de água recostituída, seguindo-se as recomendações de ABNT NBR 13373 (2010). Foram avaliados os parâmetros agudo e crônico, correspondentes à mortalidade e a quantidade de neonatos, respectivamente.

3.6.3 Teste de sensibilidade

Cada lote de organismos teve a sensibilidade avaliada pelo uso de uma substância de referência, Cloreto de Sódio (NaCl), buscando-se avaliar a saúde dos organismos-teste. Desta maneira foi possível assegurar que as mortalidades nos bioensaios foram decorrentes da toxicidade das amostras de água e sedimento e não relativa aos problemas intrínsecos aos organismos. Os testes de sensibilidade foram realizados pela exposição dos organismos-teste a cinco diferentes concentrações de NaCl (20, 45, 67, 100 e 150 mg/L) buscando-se encontrar a concentração letal a 50% dos organismos (CL(I)50) em um curto intervalo de tempo de 48 h, avaliando mortalidade de acordo com ABNT NBR 13373 (2011).

3.7 Tratamento estatístico dos dados

Para análise dos dados ecotoxicológicos de água e sedimento, considerando-se os testes de toxicidade aguda comparou-se a significâncias de mortalidade entre controle e cada ponto utilizando-se a análise paramétrica com teste exato de Fisher, a partir dos dados de normalidade realizados pelos testes Shapiro- Wilk's e teste de homogeneidade com teste Bartlett's test. Considerando-se o número de neonatos (testes de ecotoxicidade crônica) dos pontos em relação ao controle para averiguar a significância reprodutiva, utilizou-se teste não paramétrico Kruskal-

wallis por meio do software BioStat 5.0 (Ayres 2012). Foi realizada Análise de Componentes Principais (PCA) a fim de comparar a distribuição das variáveis químicas, físicas e ecotoxicológicas nos locais de amostragem, através do software PAST 3 (Hammer *et al.*, 2001).

4 Resultados

4.1 Análises Físicas e Químicas da Água

4.1.1 Temperatura, pH, Oxigênio dissolvido e condutividade

Foram realizadas análises para se determinar os aspectos físicos e químicos das águas coletadas nos 4 pontos escolhidos para este estudo. Os resultados das temperaturas aferidas em campo tiveram variação de aproximadamente $\pm 4^{\circ}\text{C}$, sendo a máxima de $22,14^{\circ}\text{C}$ no Ponto 3 e mínima de $18,23^{\circ}\text{C}$ no Ponto 2. O pH teve valor máximo de 8,04 no Ponto 1 e valor mínimo de 6,34 no Ponto 2. A análise da condutividade apresentou valor máximo no Ponto 1 de $210 \mu\text{S.cm}^{-1}$ e valor mínimo de $65 \mu\text{S.cm}^{-1}$ no Ponto 2. Ao analisarmos a quantidade de oxigênio dissolvido, observamos que variou de $9,7 \text{ mg.L}^{-1}$ no Ponto 1 a $8,2 \text{ mg.L}^{-1}$ no Ponto 4, como mostra a tabela 4.

Tabela 4- Resultados das análises das variáveis físico químicas da água nos 4 pontos de coleta

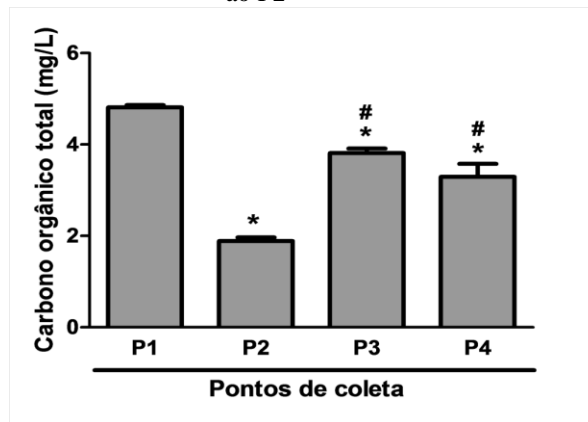
Pontos de coleta	pH	Condutividade ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	O.D (mg.L^{-1})	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
Variáveis				
P1	8,04	210	9,7	19,19
P2	6,34	65	8,5	18,23
P3	8,03	193	8,4	22,14
P4	8,01	174	8,2	21,20

Fonte: Autoria própria.

4.1.2 Carbono orgânico total

Foi avaliada a quantidade de Carbono orgânico total (T.O.C) da água nos 4 pontos de coleta. Os resultados demonstraram que no Ponto 1 foi observado o maior valor de T.O.C. ($4,81 \pm 0,05 \text{ mg/L}$) e o Ponto 2 foi o que apresentou menor valor ($1,89 \pm 0,08 \text{ mg/L}$), os pontos P3 e P4 apresentaram valores de $3,81 \pm 0,1$ e $3,28 \pm 0,28 \text{ mg/L}$, respectivamente (fig. 5).

Figura 5- Teste quantidade de carbono total nas amostras de água nos pontos de coleta. A água coletada em quatro pontos diferentes e foi analisada pelo método de espectrofotometria. * $p < 0,05$ em relação ao P1; # $P < 0,05$ em relação ao P2

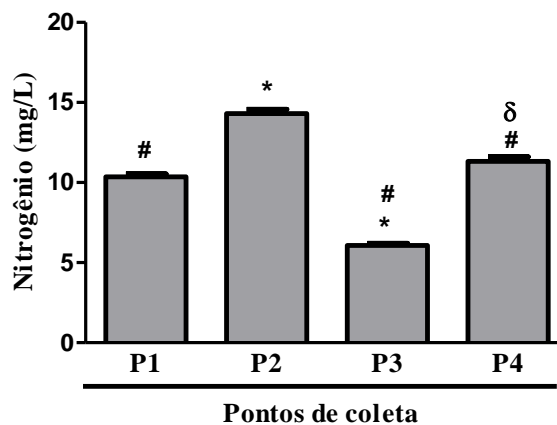


Fonte: Autoria própria.

4.1.3 Nitrogênio

Foi avaliada a quantidade de nitrogênio total da água nos 4 pontos de coleta. Os resultados demonstraram que o Ponto 2 foi o que apresentou maior valor ($14,3 \pm 0,27$ mg/L) e o Ponto 3 foi o que apresentou menor valor ($6,08 \pm 0,13$ mg/L) (fig. 6).

Figura 6- Teste quantidade de nitrogênio total nas amostras de água nos pontos de coleta. A água foi coletada em quatro pontos diferentes e foi analisada pelo método de espectrofotometria. * $p < 0,05$ em relação ao P1; # $P < 0,05$ em relação ao P2; δ em relação ao P3



Fonte: Autoria própria.

4.1.4 Demanda química e biológica de oxigênio

Para avaliar a quantidade indireta de matéria orgânica da água foi realizado a análise de demanda química de oxigênio (D.Q.O), que apresentou valores máximo no Ponto 3 e mínimo no Ponto 1 de 7,2 e 6,2 mg/L respectivamente (tabela 4). Ainda, foi analisado a demanda biológica de oxigênio (D.B.O), no qual apresentou valores máximo no Ponto 4 e mínimo no Ponto 1 de 5 mg/L e 2 mg/L respectivamente, conforme a tabela 5.

Tabela 5- Resultados da análise indireta de matéria orgânica na água nos 4 pontos de coleta, através da Demanda Química de Oxigênio (D.Q.O) e da Demanda Biológica de Oxigênio (D.B.O)

	D.Q.O (mg/L)	D.B.O (mg/L)
BRANCO	7,5	3
P1	6,2	2
P2	6,7	2,6
P3	7,2	4
P4	6,5	5

Fonte: Autoria própria.

4.1.5 Quantificação de sólidos totais na água dos pontos de coleta

A tabela 6 demonstra a quantidade de sólidos totais, tanto suspensos fixos quanto voláteis, além de dissolvidos fixos e voláteis na água dos pontos de coleta. Os resultados demonstraram um valor máximo de sólidos totais na água no Ponto 1 tanto para sólidos fixos total 2,79 g/L, como para sólidos voláteis total com o valor de 1,68 g/L. O valor mínimo para sólidos totais foi registrado no Ponto 2, tanto para sólidos fixos total 0,55 g/L como para sólidos voláteis total 0,05 g/L. Resultado semelhante foi observado para sólidos dissolvidos na água, no qual o valor máximo foi também no Ponto 1, tanto para sólidos fixos dissolvido 0,92 g/L, como para sólidos voláteis dissolvido com o valor de 1,13 g/L. Da mesma maneira, o valor mínimo de sólidos dissolvido como para sólidos totais foi no Ponto 2, tanto para sólidos fixos dissolvidos 0,08 g.L⁻¹ como para sólidos voláteis 0,03 g/L.

Para sólidos suspensos na água, observou-se que o valor máximo foi no Ponto 1, para sólidos fixos suspensos 0,89 g/L e para sólidos voláteis suspensos 0,65 g/L. Os valores mínimos

para sólidos suspensos foi no Ponto 2 para sólidos fixos suspensos. No entanto, os resultados demonstraram que para os sólidos voláteis suspensos o valor mínimo foi no Ponto 4 (0,04 g/L), (tabela 6).

Tabela 6 - Determinação de sólidos em suspensão orgânicos e inorgânicos

	Sólidos Totais (g/L)		Sólidos Dissolvidos (g/L)		Sólidos Suspensos (g/L)	
	SFT	SVT	SFT	SVT	SFT	SVT
P1	2,79	1,68	0,92	1,13	0,89	0,65
P2	0,13	0,05	0,08	0,03	0,03	0,07
P3	0,55	0,28	0,74	0,39	0,1	0,05
P4	0,35	0,22	0,08	0,76	0,5	0,04

Fonte: Autoria própria. Sólidos fixos totais (SFT); Sólidos voláteis totais (SVT).

4.2 Análises Físicas e Químicas no Sedimento

4.2.1 Granulometria do sedimento

Para se determinar os aspectos físicos do sedimento foi realizado a granulometria através do peneiramento. Os resultados demonstraram que a quantidade de areia grossa predominou nos Pontos 1 e 2, com 53,2% e 56,8%, respectivamente. No Ponto 3 prevaleceu areia média com 70,09%, já no Ponto 4 prevaleceu areia fina, que é um sedimento característico arenoso, diferente dos pontos de coleta anteriores que predominantemente se caracterizaram como argilosos, de acordo com a tabela 7.

Tabela 7-Granulometria do sedimento dos quatro pontos de coleta realizada no período seco, através de peneiramento e densímetro ISO 13320 (2009)

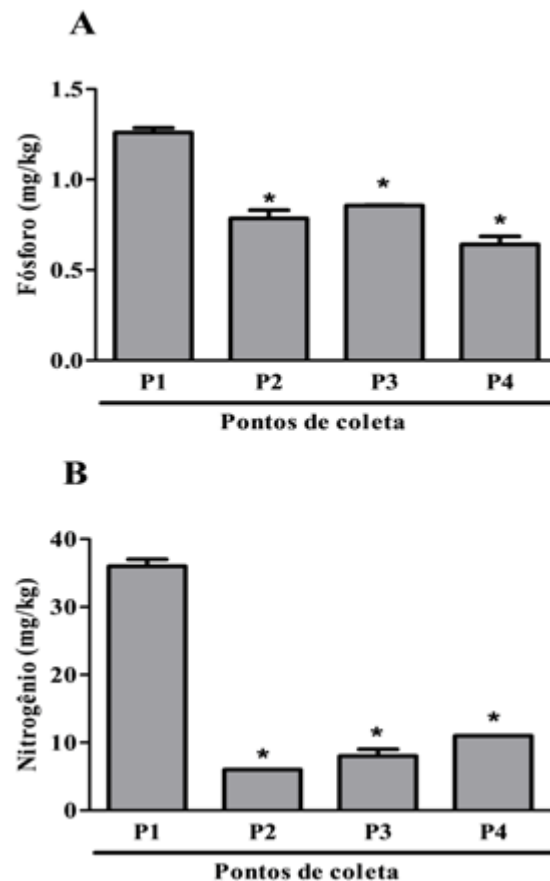
	P1	P2	P3	P4
	(%)			
Pedriscos	0,4	0	0	0,98
Areia Grossa	53,2	56,8	25,88	6,64
Areia Média	30,57	37,83	70,09	45,69
Areia Fina	15,96	5,6	3,88	47,3

Fonte: Autoria própria.

4.2.2 Análise de fósforo e nitrogênio no sedimento

Para se determinar os aspectos químicos do sedimento foi realizada a quantificação do fósforo e nitrogênio no sedimento dos pontos de coleta. O fósforo no sedimento apresentou valor máximo no Ponto 1, referente a nascente, que foi estatisticamente diferente dos outros 3 pontos de coleta (figura 7 A). Da mesma maneira, a quantificação do nitrogênio demonstrou que o Ponto 1 foi o que teve a maior quantidade desse elemento, os demais pontos de coleta apresentaram uma diminuição significativa do nitrogênio em relação ao ponto 1 (figura 7 B).

Figura 7- Teste quantidade de fósforo e nitrogênio total nas amostras de sedimento nos pontos de coleta* $p < 0,05$ em relação ao P1.



Fonte: Autoria própria.

4.3 Análises de metais em água e sedimento

Os valores dos resultados de metais nas análises de água indicam que os metais Arsênio, Cádmio, Manganês e Chumbo estão acima do valor máximo permitido pelo CONAMA 357/05 (tabela 8). Para os valores de sedimento foram encontrados altos teores de Arsênio, Cádmio, Cromo, Cobre, Níquel, Chumbo e Zinco, baseados nos valores de referência, CCME 2002; CONAMA 454/2012 (tabela 9).

Tabela 8 - Concentração (mg/L) dos metais nas amostras de água nos diferentes pontos de amostragem e valores de padrão de qualidade de água CONAMA 357/05, valores para rio classe 2

Parâmetros	Unidade	LQ					VMP CONAMA 357 /05ART 15
			P1	P2	P3	P4	
Alumínio	mg/L	0,002	6,269	4,013	3,580	5,087	-
Arsênio*	mg/L	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,01
Cádmio*	mg/L	0,05	0,005	0,001	0,005	0,005	0,001
Cobalto	mg/L	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,05
Cromo	mg/L	0,005	0,005	0,006	0,005	0,005	0,05
Cobre	mg/L	0,001	0,018	0,007	0,006	0,008	0,009
Ferro	mg/L	0,010	16,508	1,188	0,281	2,826	-
Magnésio	mg/L	0,0002	1,5200	5,7120	4,5530	4,8730	-
Manganês*	mg/L	0,0001	0,2940	0,3210	0,0360	0,1290	0,1
Níquel	mg/L	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,025
Chumbo*	mg/L	0,06	0,06	0,02	0,06	0,06	0,01
Estrôncio	mg/L	0,01	0,03	0,21	0,15	0,13	-
Zinco	mg/L	0,003	0,112	0,107	0,111	0,103	0,18

Fonte: Autoria própria.

VMP - Valor máximo permitido

* - Amostras com valores acima do VMP

Nota: Os valores para proteção da vida aquática a atual legislação não contempla, portanto foi usado o VMP para abastecimento humano.

Tabela 9-Concentração (mg/Kg) dos metais nas amostras de sedimento nos diferentes pontos de amostragem

Parâmetros	Unidade	Resultados analíticos				
		*V.R	P1	P2	P3	P4
Alumínio	mg/Kg	-	40625,3	16032,9	11397,5	9091,3
Arsênio	mg/Kg	5,9	11,2	12,3	23,9	123,1
Cádmio	mg/Kg	0,6	2,1	1,7	1,4	2,6
Cobalto	mg/Kg	-	42,49	81,6	16,68	49,8
Cromo	mg/Kg	37,3	90,5	80,2	37,7	47,6
Cobre	mg/Kg	35,7	177,7	106,0	37,0	107,8
Ferro	mg/Kg	-	42827,7	41607,5	28031,4	41970,5
Magnésio	mg/Kg	-	848,9	1422,6	1347,1	1106,1
Manganês	mg/Kg	-	295,4	2893,2	654,0	1120,1
Níquel	mg/Kg	18	34,8	33,1	19,2	35,9
Chumbo	mg/Kg	35	107,8	121,5	211,6	575,4
Estrôncio	mg/Kg	-	23,3	50,2	20,6	20,4
Zinco	mg/Kg	123,0	191,3	156,3	117,5	677,8

Fonte: Autoria própria.

*V.R, Valores de referência para classificação da qualidade de Sedimentos (CCME 2002; CONAMA 454/2012)

4.4 Teste de toxicidade aguda e crônica com as amostras de água

4.4.1 Teste de sensibilidade do organismo *Ceriodaphnia dubia*

Aos resultados gerais dos ensaios de Sensibilidade realizados com o organismo *C. dubia*, calculou-se a CL₅₀ dos ensaios de toxicidade utilizando-se o método Trimmed Spearman-Kärber segundo Hamilton (1977) disposto na tabela 10.

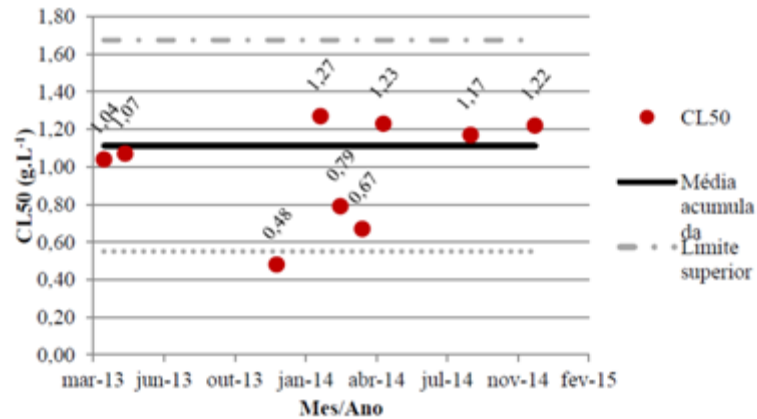
Tabela 10: Valores de CL₅₀ encontrados ao longo dos Ensaios de Sensibilidade com *Ceriodaphnia dubia*

Data do teste	CL ₅₀ (g L ⁻¹)	Limite inferior (g L ⁻¹)	Limite superior (g L ⁻¹)
Abril de 2013	1,04	0,81	1,33
Maio de 2013	1,07	0,55	2,09
Julho de 2013	-	-	-
Agosto de 2013	-	-	-
Outubro de 2013	-	-	-
Dezembro de 2013	0,48	0,35	0,65
Janeiro de 2014	-	-	-
Fevereiro de 2014	1,27	1,16	1,39
Março de 2014	0,79	0,65	0,96
Abril de 2014	0,67	0,58	0,78
Maio de 2014	1,23	1,10	1,38
Junho de 2014	-	-	-
Setembro de 2014	1,17	1,08	1,27
Dezembro de 2014	1,22	1,07	1,4

Fonte: Autoria própria.

Ao longo dos testes foram realizadas medidas de parâmetros físico-químicos como dureza, condutividade elétrica, pH e oxigênio dissolvido com o intuito de monitorar possíveis alterações e influência desses parâmetros no resultado dos testes. Ao final de cada ensaio gerou-se o valor de concentração correspondente a CL₅₀, gerando a carta controle com limite superior e inferior, obtida através de análise estatística pelo software Trimmed Spearman Karber® (TSK) program-version 1.5. Como as análises toxicológicas foram realizadas no mês de Outubro de 2014, atendem, portanto os limites estabelecidos de sensibilidade, figura 8.

Figura 8 – Controle de sensibilidade das culturas de *Ceriodaphnia dubia* à substância de referência cloreto de sódio. Média acumulada (média das CL50 obtidas mensalmente) = 1,11 g L⁻¹; Limite superior (2 vezes o desvio do valor da média acumulada somado à mesma) = 0,55 g L⁻¹



Fonte: Aatoria própria.

4.4.2 Teste de toxicidade aguda com as amostras de água

A toxicidade da água foi avaliada nos 4 pontos de coleta e comparada ao controle. Após 48h de exposição às amostras de água os resultados não acusaram toxicidade aguda em relação ao controle (Tab. 11).

Tabela 11- Porcentagens de mortalidade após os testes de toxicidade aguda na exposição da *C. dubia* às amostras de água obtidas em cada ponto de coleta. Avaliado em 48h de exposição

Mortalidade (%)					
Controle	P1	P2	P3	P4	
0	10	30	30	20	

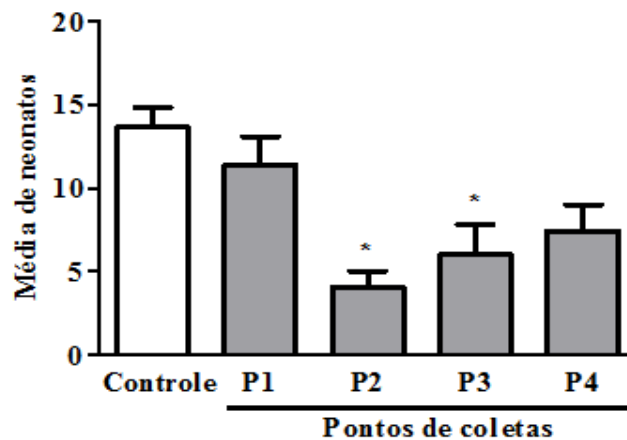
Fonte: Aatoria própria.

Os resultados obtidos para toxicidade aguda em água no P1 de coleta teve seu menor valor com 10% de mortalidade e o maior percentual foi no ponto P2 e P3 com 30% de mortandade dos indivíduos, assim não foi verificado toxicidade aguda em água em nenhum dos pontos de coleta comparado ao controle.

4.4.3 Testes de toxicidade crônica na exposição da *C. dubia* às amostras de água.

No tocante ao parâmetro reprodução, os pontos P2, P3 e P4 apresentaram uma média de neonatos variando de $4,1 \pm 3,0$ a $8,3 \pm 5,2$. Sendo que os pontos P2 e P3 acusaram uma diferença significativa em relação ao controle (fig. 9).

Figura 9- Média de neonatos provenientes dos testes de toxicidade crônica na exposição da *C. dubia* às amostras de água. Os microcrustáceos *C. dubia* foram expostos por 8 dias às amostras de água dos pontos de coleta e comparados ao controle. Cada coluna representa a média de dez experimentos independentes. * $p \leq 0,05$ em relação ao controle

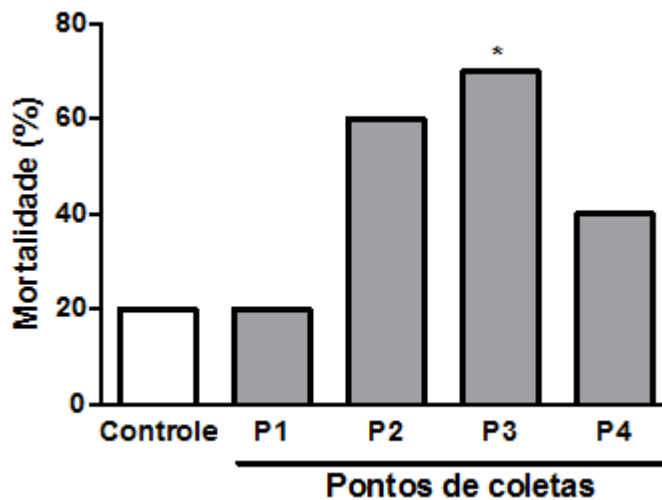


Fonte: Autoria própria.

4.5 Testes de toxicidade aguda e crônica nas amostras de sedimento

A toxicidade do sedimento também foi avaliada nos 4 pontos de coleta e comparado ao controle. Os resultados demonstraram toxicidade, sendo ela aguda, no ponto P3 em relação ao controle, 70% dos neonatos expostos não sobreviveram após 48h de exposição (fig. 9). Com relação aos testes de toxicidade crônica, houve efeito sobre a sobrevivência dos organismos-testes durante os oito dias de exposição nos pontos P2 e P4, no entanto, observou-se uma redução acentuada no número de neonatos no ponto de coleta P2 (fig. 10), havendo diferença estatística significativa somente entre o controle e o ponto de coleta P2 conforme disposto na fig. 10.

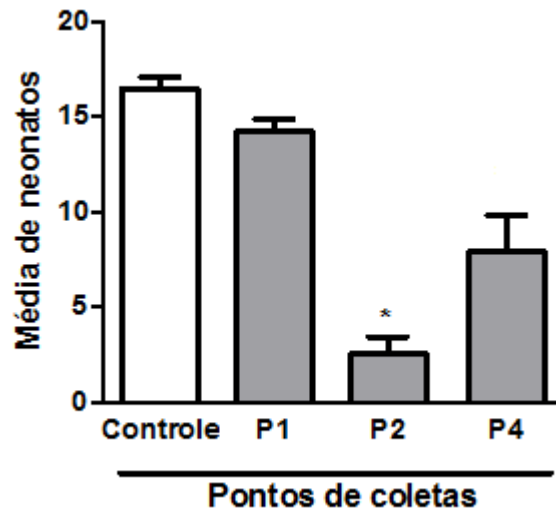
Figura 10-Teste de toxicidade aguda na exposição da *C. dubia* às amostras de sedimento. Os microcrustáceos *C. dubia* foram expostos por 48 horas e avaliada a mortalidade dos indivíduos. * $p < 0,05$ em relação ao controle e P1



Fonte: Autoria própria.

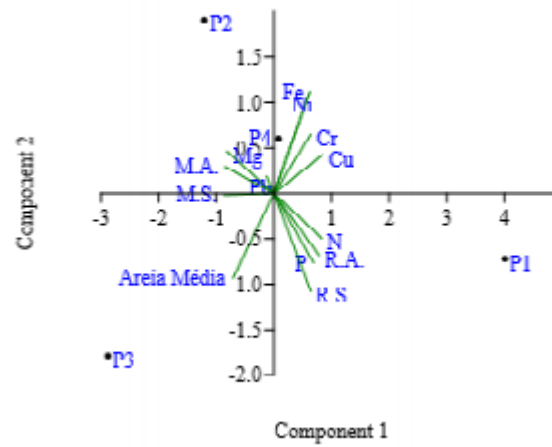
No tocante ao parâmetro reprodução, o ponto P2 acusou uma diferença significativa em relação ao controle (fig. 11).

Figura 11- Média de neonatos provenientes dos testes de toxicidade crônica na exposição da *C. dubia* às amostras de sedimento. Os microcrustáceos *C. dubia* foram expostos por 8 dias às amostras de água dos pontos de coleta e comparados ao controle.. * $p < 0,05$ em relação ao controle



Fonte: Autoria própria.

Ferro(Fe), Magnésio(Mg), Manganés (Mn), Níquel (Ni), Chumbo (Pb).



Fonte: Aatoria própria.

5 Discussão

Neste estudo avaliamos a qualidade da água e dos sedimentos quanto as suas características físicas e químicas, além de testes de ecotoxicidade em rios do alto da bacia do Ribeira de Iguape. Nossos resultados demonstraram que as condições ambientais verificadas nas amostras de água apresentaram situação controlada para ambiente natural, no entanto é necessária importante situação de alerta, se tratando de um dos poucos remanescentes de Mata Atlântica, já que a atividade turística tem crescimento exponencial na região, principalmente quanto à proteção da vida aquática, conforme Art15º da RESOLUÇÃO CONAMA N° 357 de 2005.

Os valores de pH, temperatura e oxigênio dissolvido obtidos em campo estiveram todos dentro dos limites determinados em legislação. Contudo, o caráter básico do pH observado pode ser justificado pela formação geológica local, na qual, a ocorrência de rochas calcárias é predominante. A RESOLUÇÃO CONAMA 357/05 estabelece valores permissíveis para pH de 6,0 a 9,0 para águas doces. Trabalho importante fonte de comparação de dados é o de Domingos (2002), que realizou amostragem em período seco (julho) do ano de 2000, na região do P3 do presente trabalho. Observa-se que para os valores de pH ambos os trabalhos apresentaram valores próximos, sendo de 8,03 no presente trabalho e 8,76 no trabalho de Domingos (2000), valores alcalinos, característico da formação geológica onde a ocorrência de rochas calcárias é predominante. Os valores de condutividade variaram de $193 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ para o presente trabalho e $160 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ no trabalho em comparação. Para Oxigênio Dissolvido, os valores foram próximos e elevados de 8,3 e 8,4. A Demanda Biológica de Oxigênio em 2000 foi medida no valor de $0,7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de O_2 , já em 2014 o valor encontrado foi de $4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de O_2 , uma diferença significativa em 14 anos, apesar do parâmetro do D.B.O apresentar valores dentro do limite recomendado, indica que em 14 anos houve contaminação por efluente de resíduo sanitário, já que o local não apresenta desenvolvimento industrial, sendo a carga orgânica característica de poluição das águas por efluente doméstico.

A temperatura da água obteve sua média em $20,2 \pm 2 \text{ C}^\circ$, como característica natural regional verifica-se que em geral os leitos de rios, são encaixados em fundo de vale sob densa cobertura vegetal, sofrendo baixa incidência de radiação solar. Os valores de condutividade variam de $65 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ao valor máximo de $210 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, representando uma alta carga iônica nos pontos 1, 3 e 4. Segundo Fonseca, 2002 verifica-se uma relação entre a média dos valores da condutividade e a média de SDT. Desta forma, pode-se dizer que a condutividade é diretamente

proporcional à concentração de SDT. Assim, para a série de sólidos verifica-se uma real proporcionalidade, já que o valor máximo de condutividade esta no Ponto 1, que corresponde ao local com maior quantidade de sólidos totais, sendo de $1,68 \text{ mg.L}^{-1}$ de sólidos voláteis totais e de $2,79 \text{ mg.L}^{-1}$ de sólidos fixos totais.

O Oxigênio Dissolvido (OD), parâmetro indicador de qualidade da água, não apresentou nenhum valor inferior ao estabelecido pela legislação (5 mg.L^{-1}), acusando níveis elevados de O_2 , explicado pela característica do ambiente lótico de forte correnteza, leito pedregoso e encachoeirado.

A Demanda Biológica de Oxigênio é o indicador que determina indiretamente a concentração de matéria orgânica biodegradável, através da demanda de oxigênio exercida por microorganismo devido sua respiração. Os valores de matéria orgânica biodegradável através da demanda de oxigênio exercida por microrganismos tiveram valores limites de acordo com a RESOLUÇÃO CONAMA *op cit.*, ocorrendo no Ponto 4, o valor mais elevado de 5 mg.L^{-1} de O_2 , referente ao ponto deságue do Rio Betari com o Rio Ribeira. É importante destacar o progressivo aumento de descarte de carga orgânica no local, haja vista que o presente trabalho foi realizado em baixa temporada, sendo a carga orgânica reduzida neste período.

A análise de D.Q.O (Demanda química de oxigênio) é uma das ferramentas, assim como a análise de D.B.O e T.O.C, que subsidiam a identificação das fontes da matéria orgânica, que podem ser alóctones, ou seja, originadas de fora do sistema, através da contribuição difusa (escoamento superficial), e pela ação antrópica direta, através de despejos pontuais de poluentes (Keller, 2015). Além das fontes alóctones, a produção de matéria orgânica pela biota aquática pode contribuir internamente como fonte de matéria orgânica, neste caso autóctone (Vogel *et al*, 2000). Sendo assim, os valores de D.Q.O variaram pouco entre os pontos de coleta, com a mínima no Ponto 1 de $6,2 \text{ mg/L}$ e a máxima de $7,2 \text{ mg/L}$ no Ponto 3 correspondente ao ponto com maior densidade demográfica (Bairro da Serra).

Em geral, a principal fonte de nitrogênio em águas naturais provém de lançamento de esgotos sanitários, cargas difusas da fertilização agrícola e origem atmosférica por fixação biológica, fixação química ou carreamento de partículas da atmosfera pela chuva (Piveli, 2000). Assim, sob aspecto da degradação dos recursos hídricos locais, Gerhard (1999), afirma que as principais influências humanas, diretas sobre o Rio Betari, são os esgotos domésticos, deposição de lixo, e áreas de agricultura e pastoreio no Bairro da Serra.

O Ponto 1 de coleta, que corresponde a nascente do rio Betari, apresentou resultados semelhantes nas análises de água e sedimento avaliados, comparados ao controle. Esse dado indica que a nascente do Rio Betari pode ser utilizada como controle ambiental.

Em relação às análises de metais nas amostras de água, foram encontrados valores acima do valor máximo permitido pela RESOLUÇÃO CONAMA 357/05, em todos os pontos de coleta para os metais Arsênio, Cádmio e Chumbo. Para o metal Manganês, os pontos 1, 2 e 4 os valores estão acima do valor máximo permitido pela CONAMA 357/05. Assim, também para as amostras de sedimento foram obtidos altos teores de Arsênio, Cádmio, Cromo, Cobre, Níquel, Chumbo e Zinco em relação aos valores de referência para sedimento, conforme CONAMA 454/2012. Vale ressaltar que os valores encontrados para os elementos As, Cd, e Pb estiveram próximos aos limites de quantificação para as amostras de água que por sua vez são maiores que os valores da CONAMA. Já para o metal Mn pode ser explicado seu elevado teor devido à ocorrência natural. Além disso, no presente estudo foi realizada apenas uma amostragem, sendo os valores aferidos do momento de coleta com a possibilidade de ocasionais elevadas concentrações.

Para o metal Chumbo o ponto P2 onde existiu a atividade de beneficiamento do minério o ambiente encontra-se parcialmente controlado, foi o ponto que apresentou o menor valor da concentração do metal, vale frisar que esses resultados demonstram que os mesmos podem ser acumulados nos sedimentos de lagos e rios, ou até mesmo carregados com o ambiente lótico de forte correnteza, e mudanças nas condições ambientais, como precipitação, temperatura, formação de metal- ligantes, etc, podem afetar sua biodisponibilidade. Uma vez sedimentados esses metais existe a possibilidade de serem novamente disponibilizados para a coluna d'água graças a reações de oxi-redução, em locais ajusantes bem distantes da fonte de poluição ou a processos de re-suspensão de origem física (correnteza), biológica (atividade dos organismos que vivem nos sedimentos) e humana (dragagem e navegação).

O ponto 4, desague de todos afluentes do Alto da Bacia do Ribeira de Iguape, é o ponto com maior concentração do metal Chumbo em sedimento, com 575,4 mg/Kg de sedimento. Ultrapassando os valores recomendados pela RESOLUÇÃO CONAMA 454/12 de 35 μ g/g.

Outro fato relevante foi à ocorrência descrita em relatório técnico de mortandade de peixes, lambaris, cascudos, tilápias, carpas e outros no local de estudo, por asfixia decorrente do entupimento das brânquias por partículas finas carregadas pelas chuvas, feita pela Agência Ambi-

ental do Setor de Comunidades Aquáticas (ELH), em janeiro de 2014 (CETESB, 2015). Com possibilidade de o fato ter ocorrido pela ressurgência de metais depositado do passivo ambiental, “camuflado” no sedimento, e biodisponibilizado para coluna d`água em período chuvoso.

Em relação às análises do parâmetro ecotoxicológico foi observado toxicidade, sendo ela crônica nos pontos de coleta P2 e P3 nas amostras de água. Os resultados indicam que o ambiente se encontra parcialmente controlado, sem efeitos adversos sobre a qualidade da vida aquática observados, os testes de toxicidade crônica produzem resultados úteis na predição de toxicidade em concentrações sem efeito observado nos testes agudos.

Em vista da importância do Ponto 3, sendo o local de maior densidade demográfica e fluxo turístico, também realizamos uma comparação dos nossos resultados com as análise obtida pela agência reguladora CETESB, no relatório anual da qualidade das águas superficiais no estado de São Paulo realizada a coleta em 2014 (CETESB, 2015), ocorridas na mesma quinzena da coleta realizada no presente trabalho, pode-se observar para os valores de temperatura, pH e condutividade, que nos dois trabalhos apresentou-se semelhanças, como se pode visualizar na tabela 1 nos Anexos.

Com relação aos metais Arsênio, Cádmio e Chumbo os resultados estiveram acima do valor máximo permitido pela resolução CONAMA 357/05 no presente trabalho, ressalva que os resultados de Arsênio, Cádmio e Chumbo no atual trabalho tenham sido próximos dos valores de limite de quantificação da técnica analítica, já os resultados no relatório anual (CETESB, *op. cit.*), encontraram-se dentro do limite da legislação como mostra a tabela 1 dos anexos. Para o Chumbo foi encontrado o valor de 0,06 mg/L no presente trabalho, valor acima do recomendado pela resolução CONAMA, a qual estabelece 0,01 mg/L para água, ressalta-se que o relatório da CETESB (2015) encontrou o chumbo dentro do recomendado, com a concentração de 0,009mg/L, como se pode observar na Tabela 1 dos anexos.

Já para as análises ecotoxicológicas com o organismo *Ceriodaphnia dubia* o relatório da CETESB (2015) apresenta o resultado de não toxicidade para o mesmo local de coleta na mesma quinzena. Fato que demonstra diferença de resultados, já que o resultado do presente trabalho demonstra toxicidade crônica para água e aguda para sedimento nesse ponto de coleta. Este fato pode estar relacionado com a repetibilidade dos ensaios no atual trabalho, já que foi realizado apenas um ensaio, sendo que a CETESB realizou análises em média a cada dois meses no ano de 2014, assim como as condições analíticas empregadas nos ensaios podem ter sido divergentes.

Vale ressaltar a possibilidade de eventos naturais pontuais como a precipitação próxima ao momento de coleta, explicando a toxicidade crônica para o P3 no atual trabalho, em água.

Ainda vale ressaltar que o IVA (Índice de qualidade das águas) utilizado para avaliar a qualidade das águas para a proteção da vida aquática, inclui no seu cálculo as variáveis essenciais para os organismos aquáticos: Oxigênio Dissolvido, pH e Toxicidade (efeito observado nos organismos por meio de ensaio ecotoxicológico com *Ceriodaphnia dubia*); substâncias tóxicas e grau de trofia. Foi demonstrado, segundo relatório CETESB 2014, em local próximo ao ponto P3 de coleta do presente trabalho, o resultado do IVA para a média anual em relatório da CETESB de 4,2, caracterizado como regular o que indica certa atenção ao ambiente de estudo se tratando de área de preservação permanente.

No sedimento foi observada toxicidade aguda para o ponto de coleta P3, e toxicidade crônica para o ponto P2. Deve-se observar que o organismo teste usado nos testes toxicológicos é zooplântônico. Sendo assim, organismo zooplântônico, normalmente *C. dubia* é utilizado em avaliações da qualidade de águas superficiais ou efluentes. Apesar disso, as metodologias padronizadas que determinam a execução dos ensaios de toxicidade com sedimento também recomendam sua utilização para esse compartimento. Isso explica a diferença observada entre os organismos-teste utilizados (*H. azteca* e *C. dubia*). Por ser um organismo bentônico, *H. azteca* parece ser mais adequado em avaliações de toxicidade aguda com sedimentos. Todavia, a agência reguladora CETESB utiliza o organismo *H. azteca* em seus testes toxicológicos, por esse motivo vale frisar que a sensibilidade das espécies dos organismos testados pela CETESB e pelo atual trabalho são diferenciadas e a situação da disponibilidade de poluentes diferem, sendo avaliado no atual trabalho a toxicidade da biodisponibilidade dos poluentes para a coluna d'água, e não a toxicidade do sedimento em si, como a CETESB faz, ao usar organismos bentônicos. De acordo com Borgmann *et al.* (1989), os ensaios de sedimento com *H. azteca* possuem algumas vantagens em relação aos mesmos ensaios com daphnídeos, pois os anfípodos ficam em contato direto com os contaminantes. Além disso, organismos bentônicos são indicadores do local de contaminação. Mc Nulty *et al.* (1999) ressaltam também, que invertebrados bentônicos são utilizados como organismos-teste para a avaliação da toxicidade do sedimento devido à sua interação com este ambiente e sua posição na cadeia alimentar.

Para o sedimento no relatório da CETESB do ano de 2015 as concentrações dos contaminantes orgânicos e inorgânicos foram comparadas com os limites em que há baixa probabilidade

de ocorrência de efeitos adversos à biota aquática (TEL) e com os limites em que há alta probabilidade de ocorrência de efeitos adversos à biota aquática (PEL), e classificados em cinco categorias o relatório apresenta as seguintes informações; Entre os locais amostrados nas UGRHIs com vocação para conservação, na UGRHI 11 foram avaliados os rio Betari e Ribeira. O rio Betari foi amostrado em dois pontos (sendo um deles local próximo ao ponto P3 de coleta do referente trabalho), e ambos indicaram altas concentrações dos elementos As, Cd, Pb e Zn, sendo que o As, o Pb e o Zn estão acima do valor de PEL, mesmo com as amostras destes locais apresentando percentuais de areia superiores a 80%. Ambos foram classificados quimicamente como péssimos. O passivo destes elementos nos sedimentos tem relação com a mineração de Pb nesta região (CETESB, 2015).

O rio Ribeira, referente ao ponto P4 do atual trabalho, apresentou apenas o Pb acima do valor de TEL, entretanto o sedimento se mostrou arenoso (80% de areia). Mesmo os testes de toxicidade apresentar resultados de não toxicidade para água e sedimento esse ponto de coleta foi classificado como regular em relatório anual da CETESB, 2015.

Fica vidente que a característica geográfica da bacia (carste) exerce grande influência nos parâmetros hidrológicos analisados. Segundo Sanchez (1984), no Alto Ribeira, o calcário aflora de forma descontínua, em uma faixa que varia de 1 a 10 Km e está intercalada por faixas de metassedimentos detríticos (quartzitos, filitos, micaxistos, etc), pertencentes a unidade geológica do grupo Açungui, de idade Pré-Cambriana Superior. Ocorrendo também grandes corpos graníticos intrusivos entre os metassedimentos, assim elevados teores de determinados elementos são característica geológica.

Em estudo realizado por Cotta (2005), portanto 10 anos antes da nossa avaliação, próximo ao ponto 3 de coleta, o qual analisou alguns parâmetros químicos no sedimento semelhantes ao presente trabalho, verificou elevados valores de Alumínio, Ferro, Magnésio, Chumbo e Zinco. Para o metal Chumbo, no trabalho de Cotta (2005), o valor apresenta-se em maior concentração que o encontrado no presente trabalho, em seu trabalho para a determinação de metais foi usado o instrumento espectrometria de absorção atômica com polarizador Zeeman. Essa diferença dos valores encontrados sugere uma possível sedimentação em colunas mais profundas do sedimento, comportando-se como sumidouro do metal, ou até mesmo a possibilidade do elemento ter sido carregado à jusante do P3 com a forte correnteza característica (Tabela 12).

Tabela 12- Comparativa de análise de metais no Sedimento do ponto P3 no presente trabalho e local próximo ao ponto de coleta do trabalho de Cotta, em uma escala temporal de 10 anos

RESULTADOS ANALITICOS												
Parâmetro (mg/Kg)	Zn	Cu	Cr	Mn	Fe	Ni	Cd	Pb	Al	N	P	C
P3 Presente trabalho	117,5	37,0	37,7	654,0	28031,4	19,2	1,4	211,6	11397,5	9,0	0,8	3,8
Mesmo local de amostragem Cotta 2004	802,4	7,0	ND	205,4	863,9	1,83	1,25	556,31	641,12	0,3	0,8	2,7

Os critérios de qualidade para sedimentos, conforme resolução CONAMA 454/12

Fonte: Autoria própria.

Em estudo de Nali (2014) que analisou próximo ao mesmo local P3 do presente trabalho, o teor do metal chumbo nas amostras de água, sedimento, pena de urubu e tecido de peixe coletados no período de Julho, Outubro e Dezembro de 2013, assim como no presente trabalho, os valores estavam fora dos padrões de boa qualidade ambiental para o metal Chumbo. Para peixe cascudo Nali (2014) expressa o resultado da média aritmética de dois pools com dois indivíduos jovens (de até 6 cm) em cada amostra (0.453 $\mu\text{g/g}$ e 0.485 $\mu\text{g/g}$) obtendo o valor de 0.469 $\mu\text{g/g}$, acima do valor recomendado de 0,3 $\mu\text{g/g}$. Fato esse que pode estar associado a bioacumulação nos tecidos de peixes.

Diante do acima exposto o monitoramento da qualidade da água é um dos principais instrumentos de sustentação de uma política de planejamento e gestão de recursos hídricos, pois funciona como um sensor que possibilita o acompanhamento do processo de uso dos recursos hídricos apresenta então seus efeitos sobre características qualitativas das águas, visando subsidiar as ações de controle ambiental. (Baird, Cann, 2011; Macêdo, 2004; Biscaro *et al.* 2007). Principalmente tratando-se de áreas com tanta riqueza de biodiversidade natural vegetal, como a Mata Atlântica. Nesse sentido os princípios desempenham, no âmbito do direito ambiental, funções de integração e harmonização do sistema jurídico, interpretação das normas legais e de aplicação ao caso concreto (Farias, 2014). Em sua raiz latina, a palavra princípio significa “aquilo que se toma primeiro” – *primun capere*, designando começo, início, ponto de partida. “Os princípios gerais do direito são os postulados que conduzem toda a legislação, assim, apresentam-se como fonte do Direito Ambiental” (Lima, 2010). Paulo Affonso Leme Machado (2012) aduz que os princípios

são normas jurídicas impositivas de uma otimização, compatíveis com vários graus de concretização, consoante os condicionalismos fáticos e jurídicos característicos locais. O Brasil dispõe de uma legislação moderna e capaz de integrar a sociedade com as políticas públicas ambientais. Falta investimento e interesse para que a Política Nacional de Recursos Hídricos seja efetiva e alcance os objetivos que certamente beneficiarão a todos. Assim a necessidade da devida aplicação sobre os princípios das legislações brasileiras é importante principalmente tratando-se da execução dessas ferramentas com adequados sistemas de fiscalização e monitoramento das práticas normativas.

É necessária a reavaliação do enquadramento das classificações dos recursos hídricos nacionais, já que o Decreto de 1977, após 40 anos do enquadramento das classes dos rios nacionais a sistemática dos recursos hídricos sofreu inúmeras alterações, deixando evidente a inadequada classificação dos rios em estudo, enquadrados como classe 2, sendo que a classe de rio que contempla melhor rios em Unidades de Conservação seria a Classe especial.

Na Constituição Federal de 1988 (CF/88) uma série de dispositivos legais incorporaram ao texto constitucional novos desdobramentos em termos da elaboração de leis e de políticas públicas específicas (Mosca, 2012). Além disso, ocorreu o fortalecimento do município, que passou a ser um dos entes federativos, conjunta-mente com os Estados e a União, ampliando a sua autonomia política, administrativa e financeira (Brasil, 1988).

Castro 2008 enfatiza que “a atividade turística compreende um conjunto complexo de relações que devem ser consideradas como base do conceito sistêmico”. Para ele o turismo é um fenômeno social e sua natureza pluridimensional permite vários interdisciplinaridade para sua compreensão, pode-se então entrelaçar, relação social, econômica e ambiental. Como o turismo tem crescente desenvolvimento são necessárias adequadas gestões Municipais com Planos Diretores articulando as características locais, além de se basearem em estudos de impacto ambiental (E.I.A) com investimento em pesquisa e desenvolvimento, para que esse seja sustentado em práticas ordenadas dentro da sistêmica global. Desta forma, refletir a abrangência jurídica das legislações municipais é de extrema importância para o gerenciamento dos recursos hídricos, visando sua recuperação, preservação e conservação.

Conclusão

Diante do exposto, através das análises físicas, químicas e ecotoxicológicas pode-se observar que o ambiente encontra-se controlado em sua qualidade ambiental, sendo necessária uma devida atenção para que a região permaneça com características peculiares de área de preservação permanente, já que restam poucos remanescentes de Mata Atlântica no cenário ambiental nacional. É certo que a relação da atividade turística com os elementos naturais é bastante estreita, nesse sentido deve-se existir atenção quanto ao desenvolvimento da região sustentada em adequadas ferramentas de gestão, para que propicie uma não degradação do meio natural, graças a toda a sistemática de controle e capacidade de suporte ainda não existente.

7 BIBLIOGRAFIAS

ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) Norma Técnica **NBR 15470/07**: Ecotoxicologia aquática – Toxicidade aguda – Método de ensaio com *Hyalella spp.* – Rio de Janeiro ABNT: 2007.

ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) Norma Técnica **NBR 13373:2010**: Ecotoxicologia aquática, toxicidade crônica, método de ensaio com *Ceriodaphnia spp* (*Crustacea, Cladocera*). Rio de Janeiro ABNT: 2010.

ALMEIDA, P.; O Ribeira de Iguape. São Paulo: Revista do Arquivo do Instituto Histórico e Geográfico de São Paulo; Caixa 17, Artigo 20, 1945.

APHA - American Public Health Association, 1995. Standard methods for the examination of water and wastewater. Byrd Prepress Springfield, Washington, DC. 19th ed, 412p.

APHA - Standard methods for the examination of water and wastewater, 2005. Ed. 21. Washington DC: American Public Health Association.

ARAGÃO, M.A.; BURATINI, S.V. Caracterização da dureza das águas superficiais do Estado de São Paulo. In: ENCONTRO DE ECOTOXICOLOGIA, 6., São Carlos. Ecotoxicologia e desenvolvimento sustentável: perspectiva e ações para o século XXI. Resumos. São Carlos: USP, 2000. P. 126, 2000.

ARSESP- (Agência Reguladora de Saneamento e Energia do Estado de São Paulo). Relatório técnico de fiscalização de saneamento básico, 2014.

AYRES, M. BioEstat 5.0: aplicações estatísticas nas áreas das ciências biológicas e médicas. Sociedade Civil Mamirauá. 364p, 2012.

BAIRD, C.; CANN, M. *Química Ambiental*. 4ª ed. Porto Alegre: Bookman. 2011, 622p.

BAUDO, R., BELTRAMI, M. & ROSSI, D. In situ tests to assess the potential of aquatic sediments. *Aquatic Ecosyst Health & Manag*, 2: 361-365, 1999.

BERE, T. Benthic diaton community structure and habitat preferences along an urban pollution gradient in the Monjolinho River, Sao Carlos, SP, Brazil. *Acta Limnologica Brasiliensia*, v.22, n. 1, p. 80-92, 2010.

BISCARO, P. A.; MENEGÁRIO, A. A.; TONELLO, P. S.; CALDORIN, R. Préconcentração de cádmio com *Saccharomyces cerevisiae* e determinação em águas fluviais usando espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado. *Química Nova*, 2007.

BITAR, OY Avaliação da recuperação de áreas degradadas para mineração Região Metropolitana

de São Paulo-SP. 193f. Tese de doutorado – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1997.

BORGMANN, U., RALPH, K. M. & NORWOOD, W. P. Toxicity test procedures for *Hyalellaazteca*, and chronic toxicity of cadmium and pentachlorophenol to *H. azteca*, *gammarusfasciatus*, and *Daphniamagna*. *Arch. of Environ. Contam. andToxicol.*, 18: 756-764, 1989.

BOTALOVA, O& SCHUWARZBAUER, J. Geochemical characterization of organic pollutants in effluents discharged from various industrial sources to riverine systems. Water, air e soilpollution. p.1-22, 2011.

BRANCO, L.H.Z., NECCHI Jr., O. Variação longitudinal de parâmetros físicos e químicos em três rios pertencentes a diferentes bacias de drenagem na região noroeste do estado de São Paulo. *Acta Limnol. Brasiliensia*, vol. 9, p. 165-177, 1997.

BRASIL. Decreto nº. 5.746 de 5 abr. 2006. Regulamenta o art. 21 da Lei nº9.985, de 18 de julho de 2000, que dispõe sobre o Sistema Nacional de Unidades de Conservação da Natureza. Disponível em http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2004-2006/2006/Decreto/D5746.htm>Acesso em:15 de jul. 2007.

BRASIL.; Câmara dos Deputados. Comissão de Defesa do Consumidor, Meio Ambiente e Minorias. **Conferência das Nações Unidas sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento: Agenda 21.** Brasília: 1988.

BURGER, J,Gochfeld M Effects of lead on birds (Laridae): a review of laboratory and field studies. *J Toxicol Environ Health*, 3:59-78, 2000.

BURTON JR., G. A., BAUDO, R., BELTRAMI, M. & ROWLAND, C. Assessing sediment contamination using six toxicity assays. *J.Limnol.*, 60(2): 263-267, 2001.

CALIJURI, M.C.; CUNHA, D.G.F.; QUEIROZ, L.A.; MOCCELLIN, J.; AND MIWA, A.C.P. Nutrients and chlorophylla concentration in tropical rivers of Ribeira de Iguape Basin, SP, Brazil. *ActaLimnol. Bras*, v. 20, n.2, p. 131-138. 2008.

CALMANO W., HONG J. and FÖRSTNER U. Binding and mobilization of heavy metals in contaminated sediments affected by pH and redox potential. *Water Science and Technology*, vol. 28, no. 8/9, p. 223-235, 1993.

CAPOBIANCO, João Paulo Ribeiro, ET AL. Quem faz o que pela Mata Atlântica- 2000: projeto avaliação dos esforços de conservação, recuperação e uso sustentável dos recursos naturais da Mata Atlântica. São Paulo: Instituto Socioambiental, 2004.

CARDOSO, R. DOS S; NOVAES, C. P.; Variáveis limnológicas e macroinvertebrados bentônicos como bioindicadores de qualidade da água. *Revista Nacional de Gerenciamento de Cidades*, v. 01, n. 05, pp. 16-35, 2013.

CARMO, M.S.; BOAVENTURA, G.R.; OLIVEIRA, E. C. Geoquímica das águas da bacia hidrográfica do rio Descoberto, Brasília-BRASIL. Quim. Nova, v.28, n.4 p, 565-574, 2005.

CAROLINA TODESCO., Presença ausente e ausência presente do Estado na produção do espaço para o turismo no Vale do Ribeira paulista Dissertação - (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, 2010.

CASTRO, C . A. P.: Sociologia Aplicada ao Turismo. São Paulo; Atlas, 2002.

CCME - Canadian Environmental Quality Guidelines (2002) Summary Tables-
<http://www.ec.gc.ca>.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. São Paulo. Inventário estadual de resíduos sólidos domiciliares – 2007. São Paulo: Cetesb, 2008. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/solo/publicacoes.asp>>. Acesso em: 20 setembro 2015.

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Série Relatórios 2011: Qualidade das Águas Superficiais no Estado de São Paulo.

CETESB- Relatório Técnico, Apêndice N Atendimentos de ocorrências de mortandade de peixes realizados em 2014. Disponível em: <http://aguasinteriores.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/32/2013/11/Ap%C3%AAndice-N-Atendimentos-de-ocorr%C3%AAncias-de-mortandade-de-peixes.pdf>.

CETESB- Relatório Técnico, Qualidade das águas superficiais, 2014. Disponível em: http://aguasinteriores.cetesb.sp.gov.br/wpcontent/uploads/sites/32/2013/11/Cetesb_QualidadeAguasSuperficiais2015_ParteI_25-07.pdf.

CHAMPMAN, P. M. Ecotoxicology and pollution key issues. Marine pollution Bulletin, 31: 167-177, 1995.

COIMBRA.; Rodolfo dos Santos Coutinho. Biomarcadores como ferramentas na avaliação da qualidade do pescado contaminado com metais traço. Boletim do Observatório Ambiental Alberto Ribeiro Lamego, Campos dos Goytacazes/RJ, v. 7 n. 1, 153-172pp, jan. / jun. 2013.

CONAMA- (Conselho Nacional De Meio Ambiente). Resolução nº 344, de 25 de março de 2004. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/conama>>.

CONAMA (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE). RESOLUÇÃO No. 3572005. Ministério do Meio Ambiente. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 09 de Jul. 2015.

CONAMA (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE). RESOLUÇÃO

No. 420 2009. Ministério do Meio Ambiente. Disponível em: 103<<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 03 de Jan. 2016.

COSTA, C.R.; OLIVI, P.; BOTTA, CLARICE M.R.; ESPINDOLA, E.L.G. A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. *Quím. Nova* [online]. 2008, vol.31, n.7, p.1820-1830. Disponível em: . Acesso em: jul. 2015.

COTTA, O. A. J.; Diagnóstico ambiental do solo e sedimento do Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira (PETAR), dissertação de mestrado apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, 2005.

CRPM. Perspectivas do Meio Ambiente do Brasil – Uso do Subsolo. MME - Ministério de Minas e Energia. Disponível em www.cprm.gov.br. Acesso em 30 Nov 2015, 2006.

DE BLASIS, P. A. D., Bairro da Serra em três tempos: arqueologia, uso do espaço regional e continuidade cultural no médio vale do Ribeira. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas, 166p, 1996.

DE BLASIS, P. e Robrahn, E.M. - Investigações arqueológicas no Médio/Baixo Vale do Ribeira de Iguape, SP. *Revista do MAE*, v. 8, 1998 .

DIEGUES Ac. O Mito moderno da natureza Intocada. São Paulo; Hucitec; 3^a Ed, 2001.

DOMINGOS, M.D. Limnologia do rio Betari (Iporanga-SP) e a relação com o estado de conservação de sua bacia hidrográfica- Subsídios para o desenvolvimento sustentável. São Carlos, 2002, 272p. Tese de Doutorado em Ciências da Engenharia Ambiental – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2002.

EBRAHIMI, M.; TAHERIANFARD, M. Pathological and Hormonal Changes in Freshwater Fishes Duo to Exposure to Heavy Metals Pollutants. *Water Air Soil Pollut*, 2010.

ELLER, A. P. R.; Biomonitoramento da Bacia do Rio das Velhas utilizando os Macroinvertebrados Bentônicos Bioindicadores de qualidade de água como ferramenta de avaliação ambiental. 2009. Disponível em <<http://150.164.90.128/assets/files/Biomonitoramento/biomonitoramento-novo.pdf>>. Acesso em: 20 de Jul. 2015.

EPA US- United States Environmental Protection Agency. METHOD 3005A: Acid Digestion Of Waters For Total Recoverable Or Dissolved Metals For Analysis By Flaa Or Icp Spectroscopy, 1992. 1 ed.,5 p.

EPA US - United States Environmental Protection Agency. METHOD 6010C: Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry, 2007, 3 ed. 34 p

ESPÍNDOLA, E. L. G.; BRIGANTE, J.; DORNFELD, C. B. Estudos ecotoxicológicos no Rio Mogi-Guaçu. *Limnologia fluvial*. São Carlos: Rima. P. 129-148, 2003.

FARIAS, T. Q.; Princípios gerais do direito ambiental. 2014. Disponível em: . Acesso em: 27 out. 2015.

FARIAS, CEG (2002) Mineração e meio ambiente no Brasil. Relatório Preparado para o CGEE PNUD – Contrato 2002/001604. Disponível em:
http://www.cgee.org.br/arquivos/estudo011_02.pdf Acessado em 20/02/2016.

FLEMING, R. J., Holmes, D., Nixon, S. J. Toxicity of Permethrin to Chironomus riparius in Artificial and Natural Sediments. Environ. Toxicol. Chem., 17, 1332-1337, 1998.

FLYNN, M. N.; SILVA, L. C. M.; LOURO, M. P. Processo de Bioacumulação na área estuarina de Santos e São Vicente, São Paulo. RevInter Revista Intertox de Toxicologia, Risco Ambiental e Sociedade, v. 4, n. 2, p. 36-58, 2011.

FORENCE, TM. The Speciation of trace elements in water. Talanta Review, v.9, p.345-364, 1982.

FONSECA, HS. Qualidade das águas superficiais de uma bacia hidrográfica sujeita a processos erosivos - Estudo de caso do rio Bonito, em Descalvado, SP [Dissertação de Mestrado em Engenharia Urbana]. São Carlos: UFSCar 193 pp, 2002.

FORSTENER, U; Wittman, AHLF, W.; CALMANO, W; KERSTEN, M; SALOMONS, W. Mobility of heavy metals in dredged harbor sediments, 1981. Disponível em:
<http://doku.b.tuharburg.de/volltexte/2008/483/pdf/SOOO1160.pdf>. Acessado em 15/03/2014.

FORSYTH, D. S.; Dabeka, R. W.; Cleroux, C.; Food Addit. Contam. 8, 477, 1991.

FRACÁCIO, R.; Avaliação do potencial ecotoxicológico de interferentes endócrinos em amostras de água e sedimento na presença de substâncias húmicas: *formulação e aplicação de sedimentos artificiais em testes ecotoxicológicos*. Relatório Científico para Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, Universidade Estadual Paulista (UNESP). Campus Experimental de Sorocaba, set. 2011.

GATTI, L.V. (Tese de Doutorado), Universidade Federal de São Carlos, Brasil, 1997.

GERHARD P. Ecologia de populações e comportamento de quatro espécies de bagres Heptapterinae (Teleostei: Siluriformes) em riachos do Alto Vale do Rio Ribeira (Iporanga, São Paulo). Dissertação de mestrado- Instituto de Biociências da Universidade de São Paulo, 1999.

GUIMARAES, R.M.; FACURE, K.G.; PAVANIN, L.A.; JACOBUCCI, G.B. Water quality characterization of urban streams using benthic macroinvertebrate community metrics. ActaLimnol. Bras. V. 21.n 2, p 217-226. 2009.

HAMMER, O; HARPER, D.A.T.; RYAN, P.D. PAST: Paleontological Statistics software package for education and data analysis Paleontologia Electronica [electronic resource] 4(1), pp 9, 2001.

IPEA.; Boletim de Conjuntura nº 68, março – “Setor Externo”. Brasília: Instituto de Pesquisas Econômicas Aplicadas, 2010 (www.ipea.gov.br, acessado em 17/10/2016).

ISO 13320, 2009. International Standard - Particle size analysis – laser diffraction methods, 1st ed. 1999, Beuth, Berlin.

ITESP.; Fundação Instituto de Terras do Estado de São Paulo “José Gomes da Silva”. Negros do Ribeira: reconhecimento étnico e conquista do território. São Paulo; 2000.

JUNIOR.; Orlando Alves dos Santos e MONTANDON, Daniel Todtmann (orgs.). Os planos diretores municipais pós-estatuto da cidade: balanço crítico e perspectivas – Rio de Janeiro: Letra Capital: Observatório das Cidades: IPPUR/UFRJ, 2011. Disponível em: . Acesso em: 15 fev. 2016.

KARMANN, I.; FERRARI, A. Comportamento Hidrodinâmico de Sistemas Cársticos na Bacia do Rio Betari, Município de Iporanga - SP , Instituto Geológico – SMA, 2007.

KELLER, Patrícia Pereira Ribeiro. Diagnóstico do estresse hídrico na Bacia Hidrográfica do Ribeirão João Leite. 2015. 153 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Meio Ambiente) - Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2015.

KYLEFORS, K.; ECKE, H.; LAGERKVIST, A. Accuracy of COD test for landfill leachates. Water, Air and Soil Pollution, v. 146, p. 153- 169, 2003.

LADSON, A. R.; Development and test in gofan Index of Stream Condition for waterway management in Australia. Fresh water Biology, v. 41, n. 2, p. 453 – 468, 1999.

LEI Nº 7.663, de 30 de dezembro de, Estabelece normas de orientação à Política Estadual de Recursos Hídricos bem como ao Sistema Integrado de Gerenciamento de Recursos Hídricos, 1991.

LEMES, M. J. Avaliação de metais e elementos-traço em águas e sedimentos das Bacias Hidrográficas dos rio Mogi-Guaçu e Pardo, São Paulo. Dissertação de Mestrado: São Paulo: Instituto de Pesquisas Energética e Nucleares, 2001.

LIMA, F. W.; Crimes contra o meio ambiente: aplicabilidade da legislação ambiental no âmbito municipal. Goiânia: PUC de Goiás, 2010

LINDE-ARIAS, A.R.; INÁCIO, A.F.; NOVO, L.A.; ALBURQUERQUE, C.; MOREIRA, JC. Multibiomarker approach in fish to assess the impact of pollution in a large Brazilian river, Paraíba do Sul. Environmental Pollution 156, 974-979, 2008.

MACÊDO, J. A. B. *Métodos laboratoriais de análise físico-químicas e microbiológicas.* Belo Horizonte (MG): CRQ-MG, 2004.

MALAVOLTA, E.; Fertilizantes e seu Impacto Ambiental: metais pesados, mitos, mistificação e

fatos, Produquímica: São Paulo, 1994.

MARTINEZ-MADRID, M. Bioensayos de Ecotoxicidad con *Daphnia magna* y *Tubifex tubifex* para la Caracterización de Sedimentos Fluviales. Bilbao: Tese de Doutorado, Facultad de Ciencias, Universidad del País Vasco, España, 1997.

MCNULTY, E. W., DWYER, F. J., ELLERSIECK, M. R. & GREER, E. I., Evaluation of ability of reference toxicity tests to identify stress in laboratory populations of the amphipod *Hyalella azteca*. *Environ. Toxicol. and Chem.*, 18(3): 544-548, 1999.

MECHI, A., Sanches DL Impactos ambientais da mineração no Estado de São Paulo. Estudos avançados, v. 24, n. 68, p. 209–220, 2010.

MORAES R. P.; Transporte de chumbo e metais associados no Rio Ribeira de Iguape, São Paulo. 94f. Dissertação de mestrado - Instituto de Geociências, Universidade estadual de Campinas, São Paulo, 2003.

MORAES, R.A., SAWAYA, R.J. & BARRELLA, W. 2007. Composição e diversidade de anfíbios anuros em dois ambientes de Mata Atlântica no Parque Estadual Carlos Botelho, São Paulo, Sudeste do Brasil. *Biota Neotrop.* <http://www.biotaneotropica.org.br/v7n2/pt/abstract?article+bn00307022007> (último acesso em 15/07/2015).

MOREIRA, J.C. Multibio marker approach in fish to assess the impact of pollution in a large Brazilian river, Paraíba do Sul. *Environmental Pollution* 156, 974-979, 2008.

MORGANO, M. A.; GOMES, P. C.; MANTOVANI, D. M. B.; PERRONE, A. A. M.; SANTOS, T. F. Níveis de mercúrio total em peixes de água doce de pisciculturas paulistas. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas, v. 25, n. 2, p. 250-253, 2005.

MOSCA.; Elisabete Xavier de Albuquerque. A importância da Constituição de 1988 para a efetivação de direitos. Disponível em: <<http://www.tse.jus.br/institucional/escola-judiciaria-eleitoral/revistas-da-eje/artigos/revista-eletronica-eje-n.-6-ano-2/a-importancia-da>, acessado em 15,01,2017, 2012.

MOZETO, A. A.; Manejo da qualidade da água e da dinâmica do sedimento e do particulado da represa do Guarapiranga e do rio Grande, RMSP, UFSCAR: São Carlos. (Projeto RHAE, processo nº 610419/95-1), 1996.

MUNIZ, D. H. F.; OLIVEIRA-FILHO, E. C. Metais pesados provenientes de rejeitos de mineração e seus efeitos sobre a saúde e o meio ambiente. *Universitas: Ciências da Saúde*, v. 4, n. 1/2, p. 83-100, 2006.

MYERS, N., R.A. Mittermeier, C.G. Mittermeier, G.A.B. Fonseca & J. Kent. Biodiversity hotspots for conservation priorities. *Nature* 403: 853-845, 2000.

NALI, C., A mineração de chumbo em Iporanga, São Paulo, Brasil e suas consequências a saúde do ecossistema, 40 pp. Trabalho Final (mestrado): IPÊ – Instituto de Pesquisas ecológicas, 2014.

NIKINMAA, M. An Introduction To Aquatic Toxicology. Ed.1. Academic press. United of States, 2014.

OLIVEIRA, C. P. F. Efeito de cobre e chumbo, metais pesados presentes na água de formação derivada da extração do petróleo da província petrolífera do Urucu-AM, sobre o tambaqui, *Colossomamacropomum* (Curvier, 1818). 2002. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Biologia Tropical e Recursos Naturais, Universidade Federal do Amazonas. 2002.

O ECO, acessado em 16/04/2015, disponível em: <http://www.oeco.com.br/index.php>, 2013.

PAIXÃO, Carolina Araujo. Parque estadual do Rio Turvo: um estudo sobre a percepção e interpretação ambiental da comunidade moradora do entorno da BR 116. 2010. 138 f. Dissertação - (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, 2010.

PASCHOAL, C.R.M.B. Avaliação ecotoxicológica de sedimentos em reservatórios da bacia do Rio Tiête, com ênfase na aplicação do estudo de AIT- Avaliação e Identificação de Toxicidade.. 146p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2002.

PIVELI, R. P.; KATO, M. T. Qualidade das águas e poluição: aspectos físico-químicos. Led. São Paul: ABES, 2006.

QUEIROZ, R, S.; Caipiras negros no Vale do Riveira: um estudo de antropologia econômica. São Paulo: Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas da Universidade de São Paulo; 1983.

RELATÓRIO TÉCNICO FINAL UGRH11 , Situação dos recursos Hídricos do Ribeira de Iguape e Litoral Sul, disponível em <http://www.sigrh.sp.gov.br/public/uploads/documents//CBH-RB/9336/relatorio-situacao-2014.pdf>.

REMOR, M. B.; Qualidade da água do Rio das Pedras utilizando macroinvertebrados bentônicos como bioindicadores. Revista Cascavel, v.6, n.2, p.97-111, 2013.

RODGHER, S.; LOMBARDI, A.T.; MELÃO, M.G.G. Evaluation onto life parameters of *Ceriodaphnia silvestriis* ubmitted to 36 days dietary copper exposure. Ecotoxicology and Environmental Safety. Article in Press, 2009.

RONCO, A; BÁEZ, M.C D.; GRANADOS, Y. P. Em Ensayos Toxicológicos y Métodos de Evaluación de Calidad de Aguas - Estandarización, Intercalibración, Resultados y Aplicaciones; Morales, G. C., ed.; Centro Internacional de Investigaciones para el Desarrollo: Ottawa, 2004.

SADIQ, M.; Toxic metal chemistry in marine enviroments, Marcel Dekker: New York, 1992.

SALOMONS, W.; DE ROOIJ, N. M.; KERDIJK, H. *et at.* Sediments as a source for contaminants. Hydrobiologia, v.149, p. 13-30, 1987.

SANTOS, N. A. P. Influência do uso e da cobertura do solo na qualidade da água na Bacia do

Rio das Velhas. 2005. Dissertação (Mestrado em Geografia) Departamento de Geografia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2005.

SILVÉRIO, P.F. Partição, biodisponibilidade e toxicidade de metais pesados a organismos bentônicos em sedimentos. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1999.

S.O.S MATA ATLÂNTICA, disponível em <http://www.aliancamataatlantica.org.br/?p=28>, acessado em 20/09/2015.

SPIRO, TG, Stigliani WM Química Ambiental. 2. ed. São Paulo (SP): Pearson Prentice Hall, 2009.

SUEDEL, B. C. and Rodgers, J. H. Development of a formulated reference sediments for freshwater and estuarine sediment testing. *Environ. Toxicol. Chem.*, 13: 1163-1175, 1994.

TAM, N. F. Y.; WONG, Y.S. Spatial and temporal variations of heavy metal contamination in mangrove swamp in Hong Kong. *Marine Pollution Bulletin* 31 (4-12) :254-261, 1995.

TAVARES, T. M.; CARVALHO, F. M. Avaliação de exposição de populações humanas a metais pesados no ambiente: exemplos do Recôncavo Baiano. *Química Nova*, v. 15, n. 2, 1992.

TEIXEIRA, G. C. S.; Metais pesados e nutrientes em solos sob pecuária leiteira em sistema de pastejo direto na bacia do Rio Paraná. 2010. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Agronomia, Universidade Federal de Goiás. 2010.

TERRA, N.R.; FEIDEN, I.R.; FACHEL, J.M.G, LEMOS, C.T. NUNES, E.A. Ecotoxicological evaluation of sediment and water samples from Sinos River, Rio Grande do Sul, Brazil, v.20, n1, p. 63-72, 2008.

TRINDADE, M. Nutrientes em sedimentos da represa do Lobo (Brotas - Itirapina). Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1980.

VALADÃO, L. S.; GARCIA, J. F. C.; SANCHES FILHO, P. J.; PINTO, A. M. P. Determinação de elementos traço no sedimento do Canal São Gonçalo, Pelotas/RS. *Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais*, v. 7, n. 1, 2016.

VOGEL, F. et al. The mean oxidation number of carbon (MOC) – usefull concept for describing oxidation processes. *WaterResearch*, v. 34, p. 2689-2702, 2000.

SANCHEZ, L. E., Cavernas e paisagem cárstica do Alto Vale do Ribeira/SP. *Espeleo-tema*, 14: 9-24, 1984.

USEPA- (1995). Storm Water Discharges Potentially Addressed by Phase II of the National Pollutant Discharge Elimination System Storm Water Program: Report To Congress. EPA 833-K-94-002. Washington, DC.

ZAGATTO, P. A.; Lorenzetti, M. L.; Lamparelli, M. C.; Salvador, M. E.; Menegon, JR., N.; Bertoletti, E. Aperfeiçoamento dos índices de qualidade das águas. Acta Limnologica Brasiliensia, 1999.

WATANABE, Cláudia Hitomi. Avaliação ecotoxicológica de metais/metaloídes e interferentes endócrinos em frações de substâncias húmicas de diferentes tamanhos moleculares / Cláudia Hitomi Watanabe 124 f. :il, 2015.

WEST. Inc.; GULLEY, D. Software Toxstat 3.5. Wyoming. USA. University of Wyoming, 1996

WETZEL, R. G. Guest Comments: Human activities and the integrity of lake ecosystems. Water, air&Soilpollution: focus. v. 2, n. 4. p. 7-8, 2002.

YANG, Y.; CHEN, F.; ZHANG, L.; LIU, J.; WU, S.; KANG, M. Comprehensive assessment of heavy metal contamination in sediment of the Pearl River Estuary and adjacent shelf. Marine Pollution Bulletin, v. 64, n. 9, p. 1947-1955, 2012.

ANEXOS

Tabela 1- Análises relatório Cetesb 2014 próximo ao P3.

Código do Ponto: 1413 - 0 0 SP 11 360 BETA 02 900

Classe : 2

impresso em: 17/03/2015

Sistema Hídrico: Rio Betari

Localização: PONTE NA ESTRADA PARA O BAIRRO DA SERRA - IPORANGA - SP

Tipo de Parametro: Campo								
Descrição do Parâmetro	Und.	Padrão CONAMA	27/01/2014 09:30:00	12/03/2014 10:40:00	07/05/2014 10:40:00	23/07/2014 10:20:00	24/09/2014 10:00:00	05/11/2014 10:15:00
Chuvas nas últimas 24h	-		Sim	Sim	Não	Não	Não	Sim
Coloração	-		Incolor	Cinza	Incolor	Incolor	Verde	Amarela
Condutividade	µS/cm		158	158	151	152	156	136
Oxigênio Dissolvido	mg/L	> 5	8,72	7,4	8,05	10,3	6,9	8,9
pH	U,pH	6 até 9	7,75	7,8	7,98	7,15	7,19	7,87
Salinidade	-		< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Temperatura da Água	°C		25	21	20,3	17,7	19,5	22,8
Temperatura do Ar	°C		25,3	26	23	18,2	21,5	23,2
Tipo de Parametro: Ecotoxicológicos								
Descrição do Parâmetro	Und.	Padrão CONAMA	27/01/2014 09:30:00	12/03/2014 10:40:00	07/05/2014 10:40:00	23/07/2014 10:20:00	24/09/2014 10:00:00	05/11/2014 10:15:00
Ens. Ecotoxic. C/ Ceriodaphnia dubia	-	Não Tóxico	Não Tóxico		Não Tóxico	Não Tóxico		Não Tóxico
Tipo de Parametro: Físicos e Químicos								
Descrição do Parâmetro	Und.	Padrão CONAMA	27/01/2014 09:30:00	12/03/2014 10:40:00	07/05/2014 10:40:00	23/07/2014 10:20:00	24/09/2014 10:00:00	05/11/2014 10:15:00
Alumínio Dissolvido	mg/L	< 0,1	< 0,1		< 0,1	< 0,1		< 0,1
Alumínio Total	mg/L		0,21		< 0,1	0,16		3,58
Bário Total	mg/L	< 0,7	< 0,02		< 0,02	< 0,02		0,04
Cádmio Total	mg/L	< 0,001	< 0,0007		< 0,0007	< 0,0007		< 0,0007
Carbono Orgânico Total	mg/L		1,5	1,14	1	< 1	1,2	2,94

(*) Não atendimento aos padrões de qualidade da Resolução CONAMA 357/05

(j) Conformidade indefinida quanto ao limite da Classe, devido à análise laboratorial não ter atingido os limites legais

Nitrogênio Amôniaal - Varia em função do valor do pH da amostra

Fósforo Total - Varia em função do regime do corpo hídrico

**Escherichia coli - Padrão de qualidade de acordo com limites estabelecidos na Decisão de Diretoria n 363/2011/E de 07/12/2011, publicado no Diário Oficial Estado de São Paulo - Caderno Executivo I (Poder Executivo, Seção I), edição n 121 (233) do dia 13/12/2011, Páginas numero 45 e 48

UFC - Unidade Formadora de Colônia

Pontos enquadrados na Classe especial (0) são comparados com os padrões de qualidade da Classe 1

Tipo de Parametro: Físicos e Químicos								
Descrição do Parâmetro	Und.	Padrão CONAMA	27/01/2014 09:30:00	12/03/2014 10:40:00	07/05/2014 10:40:00	23/07/2014 10:20:00	24/09/2014 10:00:00	05/11/2014 10:15:00
Chumbo Total	mg/L	< 0,01	< 0,009		< 0,009	< 0,009		* 0,02
Cloreto Total	mg/L	< 250	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3
Cobre Dissolvido	mg/L	< 0,009	< 0,009		< 0,009	< 0,009		< 0,009
Cobre Total	mg/L	< 0,01	< 0,01		< 0,01	< 0,01		< 0,01
Cromo Total	mg/L	< 0,05	< 0,02		< 0,02	< 0,02		< 0,02
DBO (5, 20)	mg/L	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Ferro Dissolvido	mg/L	< 0,3	< 0,1		< 0,1	< 0,1		0,14
Ferro Total	mg/L		0,32		< 0,1	< 0,1		3,61
Fósforo Total	mg/L	< 0,1	0,02	0,03	0,02	< 0,01	0,02	0,1
Manganês Total	mg/L	< 0,1	0,02		< 0,01	< 0,01		* 0,17
Mercúrio Total	mg/L	< 0,0002	< 0,0002		< 0,0002	< 0,0002		< 0,0002
Níquel Total	mg/L	< 0,025	< 0,02		< 0,02	< 0,02		< 0,02
Nitrogênio Amoniacal	mg/L		< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Nitrogênio Kjeldahl	mg/L		< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Nitrogênio-Nitrato	mg/L	< 10	0,37	0,46	0,37	0,41	0,67	0,57
Nitrogênio-Nitrato	mg/L	< 1	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Potássio	mg/L		0,68		0,44	0,57		1,56
Sódio	mg/L		2,24		1,62	1,76		1,7
Sólido Dissolvido Total	mg/L	< 500	130	86	108	190	184	< 50
Sólido Total	mg/L		182	100	136	220	226	122
Subst. Tensoat. reagem c/ Azul Metileno	mg/L	< 0,5	< 0,08		< 0,08	< 0,08		< 0,08
Turbidez	UNT	< 100	3,28	1,7	< 1	1,26	3,04	38
Zinco Total	mg/L	< 0,18	< 0,02		< 0,02	< 0,02		0,07

(*) Não atendimento aos padrões de qualidade da Resolução CONAMA 357/05

(i) Conformidade indefinida quanto ao limite da Classe, devido à análise laboratorial não ter atingido os limites legais

Nitrogênio Amoniacal - Varia em função do valor do pH da amostra

Fósforo Total - Varia em função do regime do corpo hídrico

**Escherichia coli - Padrão de qualidade de acordo com limites estabelecidos na Decisão de Diretoria n 363/2011/E de 07/12/2011, publicado no Diário Oficial Estado de São Paulo - Caderno Executivo I (Poder Executivo, Seção I), edição n 121 (233) do dia 13/12/2011, Páginas numero 45 e 46

UFC - Unidade Formadora de Colônia

Pontos enquadrados na Classe especial (0) são comparados com os padrões de qualidade da Classe 1

Tipo de Parametro: Hidrobiológicos								
Descrição do Parâmetro	Und.	Padrão CONAMA	27/01/2014 09:30:00	12/03/2014 10:40:00	07/05/2014 10:40:00	23/07/2014 10:20:00	24/09/2014 10:00:00	05/11/2014 10:15:00
Clorofila-a	µg/L	< 30	0,8		1,07	0,82		5,35
Feofitina-a	µg/L		0,88		0,99	1,48		4,01
Tipo de Parametro: Microbiológicos								
Descrição do Parâmetro	Und.	Padrão CONAMA	27/01/2014 09:30:00	12/03/2014 10:40:00	07/05/2014 10:40:00	23/07/2014 10:20:00	24/09/2014 10:00:00	05/11/2014 10:15:00
Escherichia coli**	UFC/100mL	< 600	84	72	43	20	56	* 5700

(*) Não atendimento aos padrões de qualidade da Resolução CONAMA 357/05

(i) Conformidade indefinida quanto ao limite da Classe, devido à análise laboratorial não ter atingido os limites legais

Nitrogênio Amoniacal - Varia em função do valor do pH da amostra

Fósforo Total - Varia em função do regime do corpo hídrico

**Escherichia coli - Padrão de qualidade de acordo com limites estabelecidos na Decisão de Diretoria n 363/2011/E de 07/12/2011, publicado no Diário Oficial Estado de São Paulo - Caderno Executivo I (Poder Executivo, Seção I), edição n 121 (233) do dia 13/12/2011, Páginas numero 45 e 46

UFC - Unidade Formadora de Colônia

Pontos enquadrados na Classe especial (0) são comparados com os padrões de qualidade da Classe 1

Emitido pelo EQAS - Setor de Águas Superficiais