



IDENTIFICAÇÃO DE FONTES DE SEDIMENTOS FLUVIAIS EM BACIAS HIDROGRÁFICAS URBANAS: UMA REVISÃO PARA APLICAÇÃO DO MÉTODO *FINGERPRINTING*

Daniel Macedo Neto¹; Sandro Froehner²; Juan Sáñez³

RESUMO --- A identificação e estudo da contribuição das principais fontes produtoras de sedimentos são etapas cruciais para se atingir melhorias de qualidade da água e sedimentos no ambiente urbano. Este trabalho apresenta uma revisão de literatura com a finalidade de aplicar o método de *fingerprinting* de sedimentos em bacias hidrográficas urbanas. O método foi desenvolvido nas últimas décadas para identificar fontes de sedimentos em uma bacia e quantificar a contribuição relativa de cada fonte. Poucos estudos tem atentado para a aplicação do método em áreas urbanas. A presente revisão de literatura possui os seguintes objetivos: (1) apresentar uma revisão do método (premissas, seleção dos traçadores, amostragens de campo, análises estatísticas); (2) recomendar estratégias específicas para a obtenção de melhores resultados com a aplicação do método em bacias urbanas.

ABSTRACT --- The identification and study of the contribution of the main producing sediment sources are crucial steps to achieve improvements in water and sediments quality in the urban environment. This work presents a review in order to apply the sediment fingerprinting method in urban basins. The method has been developed over the past decades to identify sediment sources in a watershed and allocate the amount of sediment contributed by each source. Very few studies have attempted to apply the fingerprint approach in urban river systems. This review has the following objectives: submit a revised method (assumptions, selection of tracers, field sampling, statistical analyzes) and recommend specific strategies to obtain best results by applying the method in urban basins.

Palavras-chave: sedimentos urbanos, bacias urbanas, fingerprint, fontes de sedimentos.

INTRODUÇÃO

A preocupação com a qualidade dos recursos hídricos em ambientes urbanos tem crescido muito nas últimas décadas, notadamente pelo crescimento da urbanização em todo o planeta e pela dificuldade em se evitar que fontes poluidoras atinjam os corpos hídricos

¹ Doutorando do Programa de Pós Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Universidade Federal do Paraná, Centro Politécnico, CEP 81531-990, Curitiba – PR. Email: danielmacedoneto@yahoo.com.br

² Professor Dr. Universidade Federal do Paraná / Campus Centro Politécnico, Jardim das Américas. Curitiba – (PR). Email: froehner@ufpr.br

³ Pós Doutorando do Programa de Pós Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Universidade Federal do Paraná, Centro Politécnico, CEP 81531-990, Curitiba – PR. Email: sanez.juan@gmail.com

receptores (Davis & Fox, 2009). Os sedimentos em ambientes urbanos, assim como ocorre em ambientes naturais, possuem grande potencial de reter elementos traço e nutrientes (De Miguel *et al.*, 2005; Taylor & Owens, 2009), podendo funcionar como destino e, também, como fontes de poluição para os ecossistemas limítrofes (Burton Jr., 2003). Esse contexto faz com que a melhora da qualidade de sedimentos seja um dos maiores desafios para gestores de recursos hídricos na atualidade, sendo este desafio ainda maior no complexo ambiente urbano (Vargas *et al.*, 2014).

Para se almejar qualquer quadro de melhora na qualidade das águas e sedimentos no ambiente urbano, a identificação e o estudo da contribuição das principais fontes produtoras de sedimentos são etapas cruciais (Carter *et al.*, 2003; Cui *et al.*, 2010). O desequilíbrio na produção de sedimentos dentro de uma bacia hidrográfica tipicamente urbana está associado à falta de vegetação ciliar, ao despejo de resíduos da construção civil em locais inadequados e ao lançamento de esgoto não tratado (Silva *et al.*, 2013). Ruas pavimentadas e não pavimentadas, áreas em obras, áreas residenciais e industriais, além de estações de tratamento de esgotos, são apontadas como importantes fontes potenciais de produção de sedimentos no meio urbano (Franz *et al.*, 2014; De Miguel *et al.*, 2005).

O método de *fingerprinting* (ou rastreamento de fontes) se baseia na capacidade de distinguir entre fontes potenciais de sedimentos por meio de um número de propriedades físicas e químicas, onde comparações dessas propriedades com informações equivalentes das amostras de sedimentos fluviais permitem identificar a contribuição relativa das diferentes fontes potenciais no fluxo de sedimentos numa seção de bacia hidrográfica (Walling, 2004; Davis & Fox, 2009). O uso do solo para áreas de agricultura, pastagens, margens de rios (Krause *et al.*, 2003; Minella *et al.*, 2004), solos que sofreram queimadas (Blake *et al.*, 2006), reflorestamentos (Schuller *et al.*, 2013) e áreas urbanas (Franz *et al.*, 2014; Carter *et al.*, 2003; De Miguel *et al.*, 2005) tem sido estudado quanto à contribuição relativa no fluxo de sedimentos em suspensão por meio de *fingerprinting*.

Entre os diversos estudos que já utilizaram o método são ainda poucas as aplicações em bacias hidrográficas urbanas (Carter *et al.*, 2003). Possivelmente, a complexidade dos processos envolvidos no ambiente urbano, a diversidade de fontes e a presença de vários contaminantes associados a sedimentos são alguns dos fatores que tornam esses estudos desafiadores (Poletto *et al.*, 2005).

Uma revisão de literatura é aqui apresentada com a finalidade da aplicação do método de *fingerprinting* em bacias hidrográficas urbanas tendo os seguintes objetivos: (1) apresentar

uma revisão do método (premissas, seleção dos traçadores, amostragens de campo, análises estatísticas); (2) recomendar estratégias específicas para a obtenção de melhores resultados com a aplicação do método em bacias urbanas.

O MÉTODO DE *FINGERPRINTING* DE SEDIMENTOS

Breve histórico e evolução

Na década de 70 alguns pesquisadores iniciaram estudos para buscar identificar fontes de sedimentos em suspensão por meio de rastreamento das fontes ou *fingerprinting* (Klages & Hsieh, 1975; Wall & Wilding, 1976; Walling *et al.*, 1979). Esses primeiros trabalhos utilizaram com sucesso traçadores geoquímicos, mineralógicos e magnéticos, porém visavam distinguir entre um número bastante reduzido de fontes e com um enfoque qualitativo (Walling, 2005).

Nas décadas seguintes o método foi sendo aperfeiçoado com o uso de traçadores adicionais tais como cor (Grimshaw & Lewin, 1980) e principalmente radioisótopos como o Césio-137, Chumbo-210 e Berílio-7 (Peart & Walling, 1986; Walling *et al.*, 1999). Yu & Oldfield (1989) fizeram a proposição de um modelo estatístico multivariado para a avaliação de seis possíveis fontes de sedimentos, recomendando como estratégia: 1) separar estatisticamente as fontes através de parâmetros discriminantes em uma análise de cluster; e 2) desenvolver um modelo de regressão multivariado, com uma rotina de minimização dos erros pelo método dos mínimos quadrados. Esse trabalho destacou o fato de que cálculos quantitativos são mais úteis do que descrições puramente qualitativas, permitindo identificar quais fontes estão contribuindo para a descarga sólida no rio e quanto de material está saindo destes locais. Essa incorporação de modelos de mistura com enfoque quantitativo é apontada por Walling (2005) como um grande avanço metodológico do *fingerprinting*.

Tão importante quanto os modelos de mistura com enfoque quantitativo é a escolha de traçadores que, individualmente e posteriormente em conjunto, tenham capacidade de melhor discriminar entre diferentes fontes de sedimentos. Trabalhos da década de 90 passaram a utilizar testes estatísticos como o de Kruskal-Wallis para verificar a capacidade de traçadores individuais em discriminar entre fontes para, então, compor um grupo de traçadores eficientes (ou o fingerprint). Análises de cluster juntamente com a análise de variância e análise de função discriminante foram empregadas com sucesso para identificar a melhor combinação de propriedades traçadoras (Walling, 2005).

Amostras de sedimentos em suspensão são geralmente mais ricas em sedimentos finos (<0,063 mm) do que as amostras das fontes (Walling *et al.*, 2000). Assim, correções em função da granulometria e do teor de matéria orgânica entre o material de origem e as amostras de sedimentos em suspensão foram sendo agregadas ao método uma vez que é reconhecido que as concentrações de diversos traçadores são influenciadas pelo tamanho dos grãos e pelo teor de matéria orgânica.

Por fim, otimizações nos ajustes de modelos de mistura foram testadas por alguns trabalhos visando levar em consideração as imprecisões de análises laboratoriais e atestar a não ocorrência de problemas de *equifinality* (onde várias combinações de traçadores fornecem o mesmo resultado). Estatística bayesiana, rotinas de Monte Carlo e outras análises de incerteza foram adicionadas ao *fingerprinting* nos trabalhos de Motha *et al.* (2003) e Douglas *et al.* (2003).

Descrição Geral

As revisões sobre o método de *fingerprinting* apresentadas por Walling (2005), contendo trabalhos realizados no Reino Unido, e Davis & Fox (2009), contendo trabalhos de várias regiões do planeta, fornecem subsídios para sintetizar o método em cinco etapas principais: i) pré-identificação das fontes de sedimentos, ii) seleção de traçadores, iii) realização de amostragens nas fontes e no corpo hídrico de interesse, iv) aplicação de correções e v) quantificação da contribuição das fontes.

Primeira etapa – Pré-identificação das fontes de sedimentos

A grande maioria dos estudos de *fingerprinting* não explica em detalhes como é feita essa primeira etapa. A pré-identificação das possíveis fontes deve ser conduzida de modo a direcionar a posterior obtenção de amostras de sedimentos nessas fontes, otimizando recursos de pesquisa como tempo, materiais diversos e fontes de financiamento (Davis & Fox, 2009).

Em bacias hidrográficas urbanas a pré-identificação das fontes de sedimentos pode ser feita por meio de fotografias aéreas, inspeções de campo, identificação de focos de erosão urbana, entrevistas (Krause *et al.*, 2003) e uso de sistema de informações geográficas acoplado a modelos de susceptibilidade à erosão. Franz *et al.* (2014) utilizaram mapas de mudança no uso do solo para pré-identificar as fontes de sedimentos em uma região de rápido crescimento urbano.

Outras fontes tipicamente urbanas e de reconhecida produção de material sólido podem ser, de antemão, consideradas em estudos de *fingerprinting*: ruas pavimentadas, ruas não pavimentadas, estações de tratamento de esgotos, áreas em construção, loteamentos e galerias pluviais (Charlesworth & Lees, 2001). A erosão das próprias margens e do fundo do corpo hídrico também são fontes a serem consideradas no ambiente urbano.

Segunda etapa – Seleção de traçadores

Para que a técnica de *fingerprinting* tenha validade é necessário que as propriedades medidas nos sedimentos fluviais possam ser comparadas diretamente com as mesmas propriedades das fontes potenciais de sedimentos, valendo-se daquelas que sejam conservativas. Há de se encontrar variáveis que sejam representativas de cada fonte e capazes de diferenciá-las.

A escolha dos traçadores para a representação das fontes é etapa chave para a aplicação do método. A literatura tem citado dois grupos principais de traçadores: físicos e biogeoquímicos. (Schuller *et al.*, 2013; De Miguel *et al.*, 2005; Olson *et al.*, 2013; Davis & Fox, 2009). No grupo dos físicos pode-se citar cor, densidade, tamanho das partículas e análise de fractais. Entre os biogeoquímicos, tem-se o subgrupo dos traçadores orgânicos (carbono orgânico total, nitrogênio orgânico total, fósforo orgânico total, relação carbono/nitrogênio, isótopos estáveis de carbono e nitrogênio); inorgânicos (Ag, Al, As, Ca, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, K, La, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, S, Si, Sr, Ti, Y, Zn, carbono inorgânico total, nitrogênio inorgânico total e fósforo inorgânico total) e os radionuclídeos (^7Be , ^{137}Cs , ^{210}Pb).

Tradicionalmente, os traçadores inorgânicos têm obtido maior êxito na separação das fontes, seguidos pelos radionuclídeos. Alguns autores alertam para o fato de alguns parâmetros físicos como cor, densidade e tamanho da partícula, não serem conservativos (Motha *et al.*, 2003). Possivelmente isso explique o menor êxito desses parâmetros na separação de fontes de sedimentos.

A complexidade do tema levou ao uso de análise multivariada para testar vários traçadores e selecionar estatisticamente a melhor combinação de traçadores que permite distinguir as fontes (Davis & Fox, 2009; Collins & Walling, 2002). Poletto (2008) recomenda a utilização de um número maior de propriedades traçadoras ao se tratar da aplicação deste método em bacias urbanas. As contribuições relativas das fontes apresentam grandes variações entre eventos e intra-eventos, sugerindo que as contribuições dependem da

intensidade das precipitações, da ocorrência de chuva antecedente, além do momento em que se realiza a amostragem dentro de um evento de precipitação.

Terceira etapa – Realização de amostragens

Amostras de material sólido devem ser obtidas nas fontes prováveis de sedimentos e também no corpo hídrico de interesse. Em relação às amostras das fontes, a literatura cita com frequência que estas devem ser obtidas na camada superficial do solo, numa profundidade de 1 a 5 cm, pois esta é a camada mais propensa a ser carregada quando da ocorrência de precipitações (Carter *et al.*, 2003; Gruszowski *et al.*, 2003; Davis & Fox, 2009). As coletas nessa profundidade podem ser feitas utilizando espátulas de aço inoxidável ou não metálicas. Amostras de subsuperfície também podem ser obtidas em barrancos e valas que drenam para o corpo hídrico de interesse (Franz *et al.*, 2014). Amostras de poeira de vias urbanas (*road dust*) foram varridas e armazenadas em sacos de polietileno (Carter *et al.*, 2003) ou coletadas por meio de aspiração e coletas nas galerias pluviais (Poletto *et al.*, 2009). Amostras de sedimentos em suspensão de estações de tratamento de esgoto foram coletadas por Carter *et al.* (2003).

Em cada fonte devem ser coletadas várias amostras de modo a se compor uma amostra composta, visando aumentar a representatividade da amostragem. A quantidade de massa das amostras representativas das fontes é de 500 a 600 gramas por amostra (Franz *et al.*, 2014), devendo ser coletadas em períodos secos prolongados, quando ocorre aumento da concentração de metais (Charlesworth *et al.*, 2003).

Alguns estudos de *fingerprinting* dividiram a área de estudo em sub-bacias em função do uso do solo ou da geologia (De Miguel *et al.*, 2005; Franz *et al.*, 2014). Essa abordagem permite uma intensificação da amostragem de determinadas fontes em uma subárea, aumentando as chances de êxito do método, principalmente em grandes bacias hidrográficas.

Uma última questão sobre a amostragem das prováveis fontes de sedimentos diz respeito à estratégia de amostragem, que pode ser aleatória, em transectos, em malha, entre outras. Davis & Fox (2009) citam que poucos estudos discutem a estratégia de amostragem com profundidade, sendo que a maioria se baseia em reconhecimentos visuais para escolher locais mais propensos a erodir.

Com relação às amostragens de sedimentos em suspensão no corpo hídrico de interesse, duas estratégias amostrais podem ser encontradas na literatura: coleta de amostras pontuais e coleta de amostras integradas no tempo.

As amostras pontuais têm sido empregadas no momento de ascensão e recesso do hidrograma, ou seja, quando ocorrem eventos de precipitação que lavam a superfície a ser estudada (Carter *et al.*, 2003). Essa estratégia requer o uso de bombeamento e de grandes tanques para estocar a água coletada do rio, cujo volume total geralmente é de 3.000 a 5.000 litros por evento de precipitação amostrado. Segundo Davis & Fox (2009), esse é o volume médio necessário para obter uma massa de sedimentos em suspensão suficiente para as análises laboratoriais posteriores.

Sobre a amostragem integrada no tempo, um tipo de amostrador de sedimentos em suspensão que tem sido utilizado em alguns trabalhos recentes é o amostrador integrado no tempo com formato de torpedo (Gruszowski *et al.*, 2003; Fox, 2009; Walling *et al.* 2006; Fox and Papanicolaou, 2007; Fox & Martin, no prelo). Esse amostrador foi inicialmente desenvolvido por Phillips *et al.* (2000) para pequenos córregos e consiste de um tubo com entrada estreita (diâmetro de 4 mm), câmara larga (diâmetro de 10 cm) e saída estreita (diâmetro de 4 mm). Ao ser instalado no corpo hídrico, no sentido do fluxo, esse amostrador possibilita a retenção de sedimentos pela redução de velocidade de corrente que ocorre no interior da câmara. McDonald *et al.* (2010), ao testar amostradores integrados no tempo com suportes fixos e móveis em uma bacia na região ártica do Canadá, concluíram que os amostradores fizeram a retenção de uma fração mais grosseira que a média do ambiente. Phillips *et al.* (2000) concluíram que o amostrador reteve uma distribuição granulométrica estatisticamente representativa em relação aos sedimentos em suspensão do ambiente.

O trabalho realizado por Franz *et al.* (2014) utilizou amostradores de estágio único para a coleta de sedimentos em suspensão. Este tipo de amostrador, também chamado de amostrador ANA no Brasil, é bastante simples e permite a coleta em diferentes alturas na coluna d'água, de acordo com a subida da onda de cheia. O amostrador de estágio único é composto por um conjunto de garrafas, onde cada garrafa é acoplada a dois tubos, um para admissão da amostra e outro para saída do ar. O tubo de admissão é em forma de sifão para manter a coleta mesmo com pequenas oscilações de nível, e a coleta de água e sedimento em cada cota inicia no momento em que o nível de água passa pelo ponto mais alto do sifão (Depiné *et al.*, 2011).

No trabalho realizado por Franz *et al.* (2014) foram coletados, além de sedimentos em suspensão em tributários para a identificação das fontes que contribuem para o assoreamento do Lago Paranoá, em Brasília-DF, Brasil, sedimentos de fundo na zona de sedimentação deste lago, devido à intensa dinâmica de transporte de sedimentos durante o período de estudo.

Poleto (2008) recomenda a necessidade de se utilizar amostras compostas (acumulando-se dentro de um recipiente várias amostras coletadas dentro de um mesmo evento de chuva) para se ter uma média das contribuições, ou, realizar a coleta e análise de várias amostras em um mesmo evento. Essas estratégias amostrais detectam a variabilidade entre eventos de chuva e também a variabilidade intra eventos.

No mesmo evento de chuva a contribuição das fontes pode ser distinta na subida e na descida do hidrograma. Martínez-Carreras *et al.* (2010) discorrem que, algumas vezes, na subida da onda de cheia são transportados sedimentos prontamente disponíveis na calha fluvial, já depositados em fluxos anteriores, enquanto que na descida chegam sedimentos oriundos de fontes mais distantes, com outra natureza geoquímica. Ainda, as contribuições das fontes são relativamente dependentes da intensidade das precipitações e da ocorrência ou não de chuva antecedente.

Quarta etapa – Aplicação de correções

Sabe-se que diversos fatores podem dificultar a comparação confiável entre os sedimentos das fontes potenciais e do corpo hídrico de interesse. Entre esses fatores pode-se destacar a granulometria, a composição de matéria orgânica, a conservatividade dos traçadores escolhidos e a carga de sólidos suspensos no momento da amostragem (Carter *et al.*, 2003; Davis & Fox, 2009).

Horowitz (1991) alerta para o fato de que as amostras dos sedimentos das fontes potenciais devem ser corrigidas quanto à composição granulométrica para que se assemelhem às composições granulométricas das amostras de sedimentos fluviais. Isso se justifica pelo fato de que os elementos químicos utilizados como traçadores tendem a se concentrar nas frações granulométricas mais finas (<63 µm), especialmente na fração argila, sendo inapropriado comparar concentrações dos traçadores em amostras com granulometrias notadamente distintas (Poleto *et al.*, 2009).

Uma saída prática para esse problema é separar e analisar quimicamente somente a fração mais fina das amostras de sedimentos das fontes e das amostras de sedimentos fluviais.

Caso se opte por utilizar a correção, deve-se aplicar um fator de correção que é obtido multiplicando a concentração do traçador na fonte pela razão entre a área superficial específica do sedimento fluvial e a área superficial específica do solo da fonte (Walling *et al.*, 1999). A área superficial específica pode ser estimada a partir da distribuição granulométrica de uma amostra (Carter *et al.*, 2003), assumindo a esfericidade das partículas (Collins *et al.*, 1998).

Motha *et al.* (2003) utilizaram a divisão da fração de interesse (por exemplo $< 63 \mu\text{m}$) em subgrupos de diferentes classes granulométricas. Dessa maneira a comparação entre as concentrações do traçadores nas fontes e no corpo hídrico é feita classe a classe, permitindo contabilizar diretamente os efeitos de enriquecimento. Essa estratégia parece ser promissora, porém demanda mais recursos para as atividades de centrifugação e análises químicas de todas as classes (Davis & Fox, 2009).

Em relação à composição de matéria orgânica, o trabalho de Motha *et al.* (2004) aplicou fator de correção baseado na concentração do traçador na fração orgânica e na fração mineral das amostras, eliminando problemas de “supercorreção” devidos à correlação existente entre o tamanho das partículas e matéria orgânica.

Em relação à conservatividade, Davis & Fox (2009) destacam que alterações biogeoquímicas como dissolução de minerais, decaimento e dissolução da matéria orgânica e decaimento de radionuclídeos, podem ocorrer durante o transporte dos sedimentos, sendo necessária a aplicação de correções para os traçadores que sejam não conservativos. Equações de correções lineares foram aplicadas por Motha *et al.* (2004) para os traçadores Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO , Na_2O , K_2O . Entre o valor corrigido e o valor não corrigido foi calculado um fator de correção, baseado em estudos anteriores realizados pelos autores na mesma bacia hidrográfica, localizada no sudeste da Austrália. A avaliação da conservatividade ainda é um vasto campo de pesquisa para trabalhos de *fingerprint* (Davis & Fox, 2009).

Nos trabalhos realizados por Carter *et al.* (2003) e Walling *et al.* (1999), foi empregada uma correção em função da carga de sólidos em suspensão no momento da amostragem. A variabilidade de vazões e das concentrações de sólidos suspensos pode ser grande, afetando os resultados quando amostragens pontuais são empregadas. Assim, a contribuição relativa de cada fonte nas amostras individuais de sedimentos em suspensão pode ser ponderada em função da vazão e da concentração de sólidos suspensos no momento amostral. Essa

ponderação, além de ser mais realista, assegura uma ênfase na contribuição das fontes em períodos de alta carga de sedimentos.

Quinta etapa – Quantificação da contribuição das fontes

Passadas as etapas anteriores, deve-se lançar mão de ferramentas estatísticas para que as concentrações dos traçadores permitam estimar as contribuições relativas de cada uma das fontes de sedimentos pré-identificadas e amostradas.

Análises preliminares podem ser realizadas numa tentativa inicial de separar as fontes em função dos resultados de concentrações dos traçadores. Gráficos box-plot, análises de variância (ANOVA), de Cluster e fatoriais podem ser empregadas preliminarmente (De Miguel *et al.*, 2005).

Como primeiro passo dessa etapa, várias pesquisas utilizaram o teste H de Kruskal-Wallis (ou teste H não paramétrico de Kruskal-Wallis) para identificar traçadores capazes de discriminar entre diferentes fontes de sedimentos (Carter *et al.*, 2003; Minella *et al.*, 2004; Poletto *et al.*, 2009; Schuller *et al.*, 2013; Franz *et al.*, 2014). O teste H de Kruskal-Wallis permite distinguir entre três ou mais fontes potenciais de sedimentos, ao passo que o teste U de Mann-Whitney permite a distinção entre duas fontes potenciais (Carter *et al.*, 2003), sendo que ambos os testes assumem que os traçadores não possuem distribuição normal (Davis & Fox, 2009). Como a maioria dos estudos de *fingerprinting* aborda mais de duas fontes potenciais, o teste H de Kruskal-Wallis acaba por ser o mais utilizado (Eq. 1).

$$H_{calc} = \frac{12}{N(N+1)} \left(\sum_{s=1}^n \frac{R_s^2}{n_s} \right) - 3(N+1) \quad (1)$$

Onde: R_s é a soma dos *ranks* ocupados pela fonte “s”; n_s é o número amostras da fonte “s”; N é a soma dos “ n_s ’s”; n é o número de fontes.

As análises da capacidade discriminante dos traçadores possuem um nível de significância de 5%, sendo utilizadas as propriedades que exibirem diferenças individuais entre as fontes e excluindo-se aquelas que não apresentarem uma boa capacidade discriminante. Na prática, quando H_{calc} é maior que $H_{crítico}$ (distribuição Qui-quadrado com $n-1$ graus de liberdade) a hipótese nula é rejeitada e o traçador é classificado como apto a discriminar entre as fontes (Poletto *et al.*, 2009).

Como segundo passo dessa etapa é necessário selecionar, dentre os traçadores classificados no teste H de Kruskal-Wallis, o conjunto mínimo de traçadores que proporciona a melhor discriminação entre as fontes. Isso pode ser feito através de análises de função discriminante multivariada (Carter *et al.*, 2003; Poletto *et al.*, 2009), através do uso de modelo de mistura acoplado a simulação de Monte Carlo (Schuller *et al.*, 2013) ou através de outras técnicas (Davis & Fox, 2009). A minimização de Wilk's Lambda (Eq. 2) é uma função discriminante multivariada que determina o número mínimo de variáveis que maximiza a discriminação das fontes.

$$\Lambda = \frac{|SS_{\text{erro}}|}{|SS_{\text{erro}} + SS_{\text{trat}}|} \quad (2)$$

Onde: $|SS_{\text{erro}}|$ é o determinante da matriz da soma dos quadrados devido ao erro e $|SS_{\text{erro}} + SS_{\text{trat}}|$ é determinante da matriz da soma dos quadrados totais.

Não existe capacidade discriminante (as fontes são consideradas iguais) do conjunto de variáveis selecionadas quando Λ é próximo de 1. Valores próximos de zero ocorrem quando a variabilidade dentro do grupo é pequena em comparação com a variabilidade total, isto é, a maior parte da variabilidade total pode ser atribuída à diferença entre os grupos (Minella *et al.*, 2007).

O terceiro passo desta etapa consiste em estimar a contribuição relativa de cada fonte, o que pode ser feito utilizando um modelo de mistura multivariado (Eq. 3), cujos resultados descrevem a relação numérica entre as proporções das fontes e os parâmetros da mistura de sedimentos em suspensão (Poletto *et al.*, 2009).

$$y_i = \sum a_{is} P_s \quad (3)$$

Onde: y_i é o valor do traçador “i” obtida no sedimento em suspensão; a_{is} é a concentração do traçador “i” na fonte “s” e P_s é a contribuição relativa da fonte “s”, podendo ser apresentados como um conjunto de funções lineares de “m” e “n” fontes.

O modelo linear da Eq. 3 assume que os sedimentos em suspensão são uma mistura de material das fontes e que a comparação da concentração dos elementos das fontes com os elementos dos sedimentos em suspensão pode definir a contribuição de cada fonte (Minella *et al.*, 2007). Resta então minimizar uma função objetivo (Eq. 4) para determinar os valores de P_s (Walling & Woodward, 1995). A solução é encontrada por meio de um processo iterativo. No processo de minimização, os valores de P_s devem estar sujeitos a duas restrições: devem

ser maiores ou iguais a zero e menores ou iguais a 1; e a soma dos P_s deve ser igual a 1 (Minella *et al.*, 2007).

$$\sum_{i=1}^m \left\{ \frac{(y_i - (\sum_{s=1}^n P_s a_{is} Z_s))}{y_i} \right\}^2 \quad (4)$$

Onde: y_i é a concentração do traçador “i” na amostra de sedimentos em suspensão; P_s é a proporção de contribuição da fonte “s”; a_{is} é o valor médio do traçador “i” obtido na fonte “s”; Z_s é o fator de correção da granulometria para a fonte “s”.

O último passo desta etapa consiste em verificar se o processo de otimização da Eq. 4 fornece resultados aceitáveis para a contribuição relativa de sedimentos de cada fonte. Isso é feito comparando a concentração química dos elementos utilizados (variáveis traçadoras) nos sedimentos em suspensão e o valor predito pelo modelo, com base na proporção calculada para cada fonte (Minella *et al.*, 2007). Com os valores do erro relativo de cada variável, pode ser calculado um erro relativo médio (ERM) (Eq. 5):

$$ERM = \frac{\sum_{i=1}^m \left\{ \frac{(y_i - (\sum_{s=1}^n P_s a_{is}))}{y_i} \right\}}{m} \quad (5)$$

Onde: y_i é a concentração do traçador “i” na amostra de sedimentos em suspensão; P_s é a proporção de contribuição da fonte “s”; a_{is} é o valor médio do traçador “i” obtido na fonte “s” e m é o número de variáveis selecionadas como traçadoras.

Poleto *et al.* (2009) e Minella *et al.* (2007) citam que valores de ERM menores que 20% e 15 %, respectivamente, indicam que o modelo encontrou uma solução viável dos valores de P_s provenientes do procedimento de minimização da Eq. 4.

ESTUDOS DE *FINGERPRINTING* DE SEDIMENTOS EM ÁREAS URBANAS

Ao realizar uma ampla revisão do método de *fingerprinting* com o intuito de propor melhorias no mesmo para a identificação de fontes de poluição difusa, Davis & Fox (2009) analisaram 31 trabalhos que utilizaram a metodologia. Destes trabalhos apenas dois estudaram a contribuição de fontes tipicamente urbanas (Carter *et al.*, 2003; De Miguel *et al.*, 2005), sendo os demais focados em áreas rurais. Até 2009 pode-se afirmar que poucos estudos buscaram identificar as principais fontes produtoras de sedimentos no ambiente urbano.

O presente estudo analisou 46 trabalhos sobre o método de *fingerprinting* sendo que apenas cinco estudos abordaram fontes tipicamente urbanas. Um breve resumo de

informações destes estudos é apresentado na Tabela 1. Esse baixo percentual de trabalhos realizados em áreas urbanas demonstra o tamanho do campo de estudos existente.

Analisando a Tabela 1 é possível notar que os estudos foram conduzidos em bacias hidrográficas de áreas que variam de 0,83 a 1.932 km², com amplo predomínio do uso de traçadores inorgânicos.

Tabela 1 – Estudos que utilizaram método *fingerprinting* de sedimentos em áreas urbanas

Fonte	Fração analisada (μm)		Parâmetros Analisados				Área de estudo (km^2)	Fontes de Sedimentos Estudadas
	Físicos	Orgânicos	Inorgânicos	Radionuclídeos				
Charlesworth <i>et al.</i> (2001)	Medidas magnéticas minerais	-	-	-	-	6,70	Galerias pluviais, bueiros, chaminés industriais, ruas, Florestas, áreas agrícolas cultivadas, áreas agrícolas não cultivadas, margens do canal, 4 formações geológicas, poeira de vias urbanas e ETE.	
Carter <i>et al.</i> (2003)	-	POT	K, Cu, As, Mn, Na, Mg, Fe, Zn, Ca, Cr, CT, NT, PT	^{210}Pb , ^{137}Cs		1.932	Nascentes rurais, ETE à montante de área urbana, montante e jusante de 4 ETEs em área urbana, área urbana.	
De Miguel <i>et al.</i> (2005)	-	-	Ag, Al, Ca, Ce, Cr, Cu, La, Mg, Na, Pb, Y, Zn	-		527,96	Vias pavimentadas, vias não pavimentadas e contribuição do próprio canal.	
Poleto <i>et al.</i> (2009)	Granulometria	COT	As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn	-		0,83	Áreas de construções, rodovias, vias pavimentadas, vias não pavimentadas, trincheiras, áreas residenciais, áreas rurais, vias rurais, áreas agrícolas cultivadas, pastagens, campos e margens de canais.	
Franz <i>et al.</i> (2014)	Granulometria	-	Al, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, S, Sr, Ti, V, Zn, CT, NT.	-		950		

RECOMENDAÇÕES E CONCLUSÕES

Este trabalho apresentou uma revisão objetiva do método de *fingerprinting* visando destacar elementos chave que auxiliem na aplicação do método em bacias hidrográficas urbanas.

A dinâmica de transferência de sedimentos para o meio hídrico é uma questão a ser conhecida na área de estudo, antes mesmo dos estudos de *fingerprinting*. A relação entre a granulometria do sedimento transportado e depositado é questão chave para o sucesso do método, principalmente em áreas caracterizadas por fortes eventos de chuvas.

Traçadores universais (que servem para todas as bacias hidrográficas) ainda não foram encontrados devido à variabilidade dos solos e sedimentos existentes no planeta. No entanto, os traçadores inorgânicos têm obtido êxito em diversas pesquisas, sugerindo que estes parâmetros, principalmente os metais, devem ser incluídos em estudos de fontes de sedimentos no ambiente urbano.

Utilizar um maior número de traçadores para melhor distinguir as fontes é uma recomendação recorrente na literatura. Alguns poluentes emergentes como os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs), hormônios naturais e sintéticos, produtos farmacêuticos e produtos industriais, podem ser incorporados como parâmetros auxiliares na discriminação de fontes no ambiente urbano.

A avaliação da conservatividade dos traçadores ainda é um vasto campo de pesquisa para trabalhos de *fingerprinting*. Este quesito é pouco estudado também no ambiente urbano, demandando avanços no uso de modelos de biodegradação de traçadores orgânicos e de modelagem química de traçadores inorgânicos.

Alguns trabalhos recomendam a obtenção de amostras compostas de sedimentos fluviais, acumulando-se dentro de um recipiente várias amostras coletadas dentro de um mesmo evento de chuva, para se ter uma média das contribuições, ou, realizar a coleta e análise de várias amostras em um mesmo evento. Essas estratégias amostrais detectam a grande variabilidade entre eventos de chuva e detectam também a variabilidade intra eventos.

AGRADECIMENTOS

Aos pesquisadores Cristiano Poletto e Claudia Franz pelos esclarecimentos fornecidos durante a redação do presente trabalho.

BIBLIOGRAFIA

BLAKE, W. H.; WALLBRINK, P. J.; DOERR, S. H.; SHAKESBY, R. A.; HUMPHREYS, G. S. (2006) *Magnetic enhancement in wildfire-affected soil and its potential for sediment-source ascription*. Earth Surf. Processes Landforms 31, 249–264.

BURTON Jr., G. A. (2002) *Sediment quality criteria in use around the world*. Limnology 3, 65-75.

CARTER, J.; OWENS, P. N.; WALLING, D. E.; LEEKS, G. J. L. (2003) *Fingerprinting suspended sediment sources in a large urban river system*. The Science of the Total Environment 314 – 316, 513–534.

CHARLESWORTH, S. M.; LEES, J. A. (2001) *The application of some mineral magnetic measurements and heavy metal analysis for characterising fine sediments in an urban catchment, Coventry, UK*. Journal of Applied Geophysics 48, 113–125.

CHARLESWORTH, S. M.; EVERETT, M.; MCCARTHY, R.; ORDÓÑEZ, A.; MIGUEL, E. (2003) *A comparative study of heavy metal concentration and distribution in deposited street dusts in a large and a small urban area: Birmingham and Coventry, West Midlands, UK*. Environment International 29, 563–573.

COLLINS, A. L.; WALLING, D. E. (2002) *Selecting fingerprint properties for discriminating potential suspended sediment sources in river basins*. Journal of Hydrology 261, 218-244.

COLLINS, A. L.; WALLING, D. E.; LEEKS, G. J. L. (1998) *Use of composite fingerprints to determine the provenance of the contemporary suspended sediment load transported by rivers*. Earth Surface Processes and Landforms 23, 31-52.

CUI, Q.; BRANDT, N.; SINHA, R.; MALMSTRÖM, R. E. (2010) *Copper content in lake sediments as a tracer of urban emissions: Evaluation through a source–transport–storage model*. Science of the Total Environment 408, 2714–2725.

DAVIS, C. M.; FOX, J. F. (2009) *Sediment fingerprinting: review of the method and future improvements for allocating nonpoint source pollution*. Journal of Environmental Engineering 135, 490-504.

DE MIGUEL, E.; CHARLESWORTH, S.; ORDÓÑEZ, A.; SEIJAS, E. (2005) *Geochemical fingerprints and controls in the sediments of an urban river: River Manzanares, Madrid (Spain)*. Science of the Total Environment 340, 137-148.

DEPINÉ, H.; PINHEIRO, A.; KAUFMANN, V.; SILVA, M. R. (2011) *Transporte de sedimentos em suspensão em áreas agrícolas em diferentes escalas espaciais*. Revista Brasileira de Recursos Hídricos 16, 97-104.

DOUGLAS, G.; PALMER, M.; CAITCHEON, G. (2003) *The provenance of sediments in Moreton Bay, Australia: a synthesis of major, trace element and Sr-Nd-Pb isotopic geochemistry, modelling and landscape analysis*. Hydrobiologia 494, 145–152.

FOX, J. F.; PAPANICOLAOU, A. N. (2007) *The use of carbon and nitrogen isotopes to study watershed erosion processes*. Journal of the American Water Resources Association 43, 1047-1064.

FOX, J. F. (2009) *Identification of sediment sources in forested watersheds with surface coal mining disturbance using carbon and nitrogen isotopes*. Journal of the American Water Resources Association 45, 1273-1289.

FOX, J. F.; MARTIN, D. K. (in press). *Sediment fingerprinting for calibrating a soil erosion and sediment-yield model in mixed land-use watersheds*. Journal of Hydrologic Engineering.

FRANZ, C.; MAKESCHIN, F.; WEI, H.; LORZ, C. (2014) *Sediments in urban river basins: Identification of sediment sources within the Lago Paranoá catchment, Brasilia DF, Brazil—using the fingerprint approach*. Science of the Total Environment 466–467, 513–523.

GRIMSHAW, D.L.; LEWIN J. (1980) *Source identification for suspended sediments*. Journal of Hydrology 47,151 – 162.

GRUSZOWSKI, K. E.; FOSTER, I. D. L.; LEES J. A.; CHARLESWORTH, S. M. (2003) *Sediment sources and transport pathways in a rural catchment, Herefordshire, UK*. Hydrological Processes 17, 2665– 2681.

HOROWITZ, A. J. (1992) *A primer on sediment-trace element chemistry*, 2 ed., Lewis Publishers Chelsea EUA, 136p.

KLAGES M.G.; HSIEH Y.P. (1975) *Suspended solids carried by the Galatin River of Southwestern Montana: using mineralogy for inferring sources*. Journal of Environmental Quality 4, 68 – 73.

KRAUSE, A. K.; FRANKS, S. W.; KALMA, J. D.; LOUGHRAN, R. J.; ROWAN, J. S. (2003) *Multi-parameter fingerprinting of sediment deposition in a small gullied catchment in SE Australia*. Catena 53, 327-348.

- MARTÍNEZ-CARRERAS, N.; KREIN A.; UDELHOVEN, T.; GALLART, F.; IFFLY, J. F.; HOFFMANN, L.; PFISTER, L.; WALLING, D. E. (2010) *A rapid spectral-reflectance-based fingerprinting approach for documenting suspended sediment sources during storm runoff events*. Journal of Soils Sediments 10, 400-413.
- MCDONALD, D. M.; LAMOUREUX, S. F.; WARBURTON, J. (2010) *Assessment of a time-integrated fluvial suspended sediment sampler in a high arctic setting*. Geografiska Annaler 92, 225-235.
- MINELLA, J. P. G.; MERTEN, G. H.; CLARKE, R. T. (2004) *Identification of sediment sources in a small rural drainage basin*. IAHS Publication. Wallingford, U.K. 288, 44-51.
- MINELLA, J. P. G.; MERTEN, G. H.; REICHERT, J. M.; SANTOS, D. R. (2007) *Identificação e implicações para a conservação do solo das fontes de sedimentos em bacias hidrográficas*. Revista Brasileira de Ciência do Solo 31,1637-1646.
- MOTHA, J. A.; WALLBRINK, P. J.; HAIRSINE, P. B.; GRAYSON, R. B. (2003) *Determining the sources of suspended sediment in a forested catchment in southeastern Australia*. Water Resources Research 39, 1056-1070.
- MOTHA, J. A.; WALLBRINK, P. J.; HAIRSINE, P. B.; GRAYSON, R. B. (2004) *Unsealed roads as suspended sediment sources in an agricultural catchment in south-eastern Australia*. Journal of Hydrology 286, 1-18.
- OLSON, K. R.; GENNADIYEV, A. N.; ZHIDKIN, A. P.; MARKELOV, M. V.; GOLOSOV, V. N.; LANG, J. M. (2013) *Use of Magnetic Tracer and Radio-Cesium Methods to Determine Past Cropland Soil Erosion Amounts and Rates*. Catena 104, 103-110.
- PEART, M.R.; WALLING, D.E. (1986) *Fingerprinting sediment source: the example of a drainage basin in Devon, UK*. IAHS Publication. Wallingford, U.K. 159, 41-55.
- PHILLIPS, J. M.; RUSSELL, M. A.; WALLING, D. E. (2000) *Time-integrated sampling of fluvial suspended sediment: a simple methodology for small catchments*. Hydrological Processes 14, 2589-2602.
- POLETO, C.; MERTEN, G. H.; MINELLA, J. P. (2009) *The identification of sediment sources in a small urban watershed in southern Brazil: an application of sediment fingerprinting*. Environmental Technology 30, 1145-1153.

POLETO, C. (2008) *Ambientes e Sedimentos*. Associação Brasileira de Recursos Hídricos Porto Alegre – RS, 404p.

POLETO, C.; MERTEN, G. H.; SILVEIRA, A. L. L. (2005) *Sediment sources in an urban watershed in south Brazil*. *Materials and Geoenvironment* 52, 307-317.

POLETO, C.; BORTOLUZZI, E.C.; CHARLESWORTH, S. M.; MERTEN, G. H. (2009) *Urban sediment particle size and pollutants in Southern Brazil*. *Journal of Soils and Sediments* 9, 317–327.

SCHULLER, P.; WALLING, D. E.; IROUMÉ, A.; QUILODRÁN, C.; CASTILLO, A.; NAVAS, A. (2013) *Using ^{137}Cs and $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ and other sediment source fingerprints to document suspended sediment sources in small forested catchments in south-central Chile*. *Journal of Environmental Radioactivity* 124, 147-159.

SILVA, A. M.; SANTOS, A. R.; FERNANDES, R. A.; URBAN, R. C.; CARVALHO, R. M.; MANFRÉ, L. A.; DURRANT, S. F. (2013) *Hydrosedimentological disequilibrium in a small, urbanized watershed*. *Acta Limnologica Brasiliensia* 25, 140-149.

TAYLOR, K. G.; OWENS, P. N. (2009) *Sediments in urban river basins: a review of sediment–contaminant dynamics in an environmental system conditioned by human activities*. *Journal of Soils and Sediments* 9, 281–303.

VARGAS, L.; ATHANÁSIO, C.; DÜPONT, A.; COSTA, A. B.; LOBO, E. (2014) *A. Evaluation of water and sediment quality of urban streams in Santa Cruz do Sul County, RS, Brasil, using ecotoxicological assays*. *Acta Limnologica Brasiliensia* 26, 18-25.

WALL, G. J.; WILDING, L. P. (1976) *Mineralogy and related parameters of fluvial suspended sediments in northwestern Ohio*. *Journal of Environmental Quality* 5, 168 – 173.

WALLING, D.E.; WOODWARD, J.C. (1995) *Tracing sources of suspended sediment in river basins: a case study of the River Culm, Devon, UK*. *Marine Freshwater Research* 46,327-336.

WALLING, D. E. (2004) *Using environmental radionuclides to trace sediment mobilisation and delivery in river basins as an aid to Catchment management*. In: *Proceedings of the Ninth International Symposium on River Sedimentation*. Yichang, China: 2004.

WALLING, D. E.; PEART M. R.; OLDFIELD, F.; THOMPSON, R. (1979) *Suspended sediment sources identified by magnetic measurements*. *Nature* 281, 110 – 113.

WALLING, D. E.; HE, Q.; BLAKE W. H. (1999) *Use of ^7Be and ^{137}Cs measurements to document short- and medium-term rates of waterinduced soil erosion on agricultural land.* Water Resources Research 35,3865 – 3874.

WALLING, D. E.; OWENS, P.N.; WATERFALL, B.D.; LEEKS, G.J.L.; WASS, P.D. (2000) *The particle size characteristics of fluvial suspended sediment in the Humber and Tweed catchments, UK.* Science of the Total Environment 251-252, 205 –222.

WALLING, D. E.; COLLINS, A. L.; JONES, P. A.; LEEKS, G. J. L.; OLD, G. (2006) *Establishing fine-grained sediment budgets for the Pang and Lambourn LOCAR catchments, UK.* Journal of Hydrology 330, 126–141.

WALLING, D. E. (2005) *Tracing suspended sediment sources in catchments and river systems.* Science of the Total Environment 344, 159 – 184.

YU, L., OLDFIELD, F. A. (1989) *Multivariate mixing model for identifying sediment source from magnetic measurements.* Quaternary Research 32, 168-181.