

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO

PEDRO HENRIQUE SANTOS DE OLIVEIRA

**IDENTIFICAÇÃO DE FONTES DE SEDIMENTOS EM SUB-BACIAS
LOCALIZADAS A JUSANTE DO RIO IPOJUCA**

RECIFE

2023

Pedro Henrique Santos de Oliveira
Engenheiro Agrícola e Ambiental

Identificação de fontes de sedimentos em sub-bacias localizadas a jusante do rio Ipojuca

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, da Universidade Federal Rural de Pernambuco, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência do Solo.

Orientador: Prof. Dr. Yuri Jacques Agra Bezerra da Silva

Coorientador: Dr. Rennan Cabral Nascimento

Recife
2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal Rural de Pernambuco
Sistema Integrado de Bibliotecas
Gerada automaticamente, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

D278Pedro de Oliveira, Pedro Henrique Santos
o Identificação de fontes de sedimentos em sub-bacias localizadas a jusante do rio Ipojuca / Pedro Henrique Santos de
Henrique Oliveira. - 2023.
Santosi 39 f. : il.

Orientador: Yuri Jacques Agra Bezerra da Silva.
Coorientador: Rennan Cabral .
Inclui referências e anexo(s).

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Recife, 2023.

1. Manejo de bacia hidrográfica. 2. Erosão. 3. Método Fingerprinting. 4. Poluição. I. Silva, Yuri Jacques Agra Bezerra da, orient. II. , Rennan Cabral, coorient. III. Título

CDD 631.4

PEDRO HENRIQUE SANTOS DE OLIVEIRA

Identificação de fontes de sedimentos em sub-bacias localizadas a jusante do rio ipojuca

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo da Universidade Federal Rural de Pernambuco, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência do Solo.

Aprovada em 28 de fevereiro de 2023

Prof. Dr. Yuri Jacques Agra Bezerra da Silva (Orientador)

Universidade Federal Rural de Pernambuco

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Edvan Rodrigues de Souza (Membro)

Universidade Federal Rural de Pernambuco - UFRPE

Dr. Rennan Cabral Nascimento (Membro)

Universidade Federal Rural de Pernambuco - UFRPE

DEDICATÓRIA

Dedico esta dissertação que representa um período fundamental ao meu crescimento como ser humano, à toda minha família, meus pais Luciene e Valdir, minha irmã Ilana, minha sobrinha Marina e minha noiva Giulia.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, aos meus pais Luciene Santos de Oliveira e Valdir de Oliveira Santos por todo o suporte em minha vida e em minhas tomadas de decisões e também por terem me possibilitado uma base para encarar desafios e todas oportunidades almejadas.

À minha irmã Ilana Santos de Oliveira pelas ajudas, conhecimentos e momentos de descontração proporcionados, à minha sobrinha Marina Malta de Oliveira por alegrar meus dias, principalmente os que me faltava ânimo.

À minha noiva Giulia de Souza Nevez Gomes Pinto, pelo companherismo, conselhos, carinho, momentos e incentivo nesse período.

Ao professor Yuri Jacques Agra Bezerra da Silva, pela orientação, confiança, ensinamentos e pelos conselhos.

Aos amigos Rennan Cabral Nascimento e Angelo Jamil Maia pela colaboração e apoio durante todo o projeto.

À todo o grupo de pesquisa de conservação do solo e qualidade ambiental (UFPI e UFRPE).

Ao Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo da UFRPE e a coordenadora Giselle Gomes Monteiro Fracetto, por todo o suporte durante a realização do meu mestrado.

À Fundação de Amparo à Ciência de Pernambuco (FACEPE) pelos recursos financeiros que possibilitaram a pesquisa.

Identificação de fontes de sedimentos em sub-bacias localizadas a jusante do rio Ipojuca

RESUMO

A bacia hidrográfica do rio Ipojuca apresenta diferentes formas de ocupação e manejo do solo, que resultam em dinâmicas distintas de transferência de sedimentos, processo responsável pela maior parte do transporte de contaminantes na área de captação. Diante disso, a identificação das fontes de sedimentos permite entender os efeitos dos diferentes usos e manejos do solo no transporte de sedimentos e contaminantes, auxiliando planos de mitigação. O método *fingerprinting* é uma abordagem de identificação das fontes de sedimentos que relaciona as características das fontes às do sedimento transportado. O objetivo da presente pesquisa foi de estimar a contribuição relativa de sedimentos nas sub-bacias de Sapocaji, Piedade e Minas, localizadas na região a jusante da bacia hidrográfica do rio Ipojuca. Foi utilizado o método *fingerprinting* com traçadores geoquímicos. Para as três bacias, foram coletadas amostras de solo das potenciais fontes, amostras de sedimentos de fundo e amostras de sedimentos em suspensão nos exutórios das sub-bacias por meio de amostradores por integração no tempo. Os traçadores geoquímicos foram determinados por digestão total das amostras e análise em espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). As potenciais fontes foram classificadas em amostras de solo superficial (áreas de cana-de-açúcar) e amostras de solo subsuperficial (bancos de canais e estradas não-pavimentadas) combinadas por sua similaridade geoquímica. Os traçadores foram avaliados em relação à sua conservatividade, e em relação à sua capacidade de discriminação (Teste H de Kruskal-Wallis). Em seguida, uma análise discriminante linear foi utilizada para selecionar o melhor conjunto de traçadores para a modelagem *fingerprinting*. Foram levados em conta os sedimentos em suspensão e sedimentos de fundo como materiais alvo. A sub-bacia Sapocaji apresentou equilíbrio nas origens dos sedimentos, enquanto a sub-bacia Piedade teve maior contribuição de fontes superficiais para sedimentos em suspensão (~89%). Já a sub-bacia de Minas mostrou similaridade nas contribuições de sedimentos, com maior parte de origem de fontes superficiais (~62%). O método *fingerprinting* foi eficaz para identificar as fontes de sedimentos nas três sub-bacias do rio Ipojuca, sendo a principal fonte as áreas de cultivo de cana-de-açúcar, considerada uma fonte antrópica.

Palavras-chave: Manejo de bacia hidrográfica. Erosão. *Método Fingerprinting*. Poluição.

Identification of sediment sources in sub-basins located downstream of the *Ipojuca* river

ABSTRACT

The *Ipojuca* river basin presents different forms of land use and management, resulting in distinct sediment transfer dynamics, which is responsible for most of the transport of contaminants in the catchment area. Therefore, identifying sediment sources allows us to understand the effects of different land uses and management on sediment and contaminant transport, assisting in mitigation plans. The fingerprinting method is an approach to identify sediment sources that relates source characteristics to transported sediment characteristics. The objective of this research was to estimate the relative contribution of sediments in the *Sapocaji*, *Piedade*, and *Minas* sub-basins, located downstream of the *Ipojuca* river basin, using geochemical tracers with the fingerprinting method. For the three basins, it were collected soil samples from potential sources, bottom sediment samples, and suspended sediment samples at the sub-basin outlets using time-integrated samplers. The geochemical tracers were determined by total digestion of the samples and analysis by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES). The potential sources were classified into surface soil samples (sugarcane areas) and subsurface soil samples (channel banks and unpaved roads) combined due to their geochemical similarity. The tracers were evaluated for their conservativeness, and discrimination ability (Kruskal-Wallis H-test). Then, a linear discriminant analysis was used to select the best set of tracers for fingerprinting modeling. Suspended sediment and bed sediment were considered as target materials. The *Sapocaji* sub-basin presented a balance of sediment origins, while the *Piedade* sub-basin had a greater contribution from surface sources to suspended sediments (~89%). The *Minas* sub-basin showed similarity in sediment contributions, with most originating from surface sources (~62%). The fingerprinting method was effective in identifying sediment sources in the three sub-basins of the *Ipojuca* river, with the main source being sugarcane cultivation areas, considered an anthropic source.

Keywords: Watershed management. Erosion. Fingerprinting method. Pollution.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Mapa da bacia hidrográfica do Rio Ipojuca e distribuição das classes de solo.....22
- Figura 2.** Sub-bacias e localizações dos pontos de coleta de amostras.....23
- Figura 3.** Regiões de coleta de amostras: A) cana-de-açúcar, B) e C) estradas não-pavimentadas e D) banco de canal.....24
- Figura 4.** Distribuição da contribuição das fontes das sub-bacias.....33

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Período de amostragem de sedimentos em suspensão nas sub-bacias do rio Ipojuca e massa seca de sedimentos coletados.....	26
Tabela 2 - Resultado dos testes de conservatividade para cada traçador, nas três bacias.....	31
Tabela 3 – Valor-P resultante do teste de Kruskal-Wallis para cada traçador, nas três bacias.....	32
Tabela 4 – Resultados do Lambda de Wilks, Valor F e o erro acumulado para os traçadores selecionados em cada uma das três sub-bacias.....	33
Tabela 5 – Resultados do modelo MIXSIAR para cada uma das três bacias.....	34

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
1.1 Hipótese	13
1.2 Objetivos	13
1.2.1 Objetivo Geral	13
1.2.2 Objetivos Específicos	13
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1 Bacia hidrográfica do Rio Ipojuca	14
2.2 Estudo de processos erosivos em bacias hidrográficas por meio do método fingerprinting	15
2.3 Modelagem fingerprinting e traçadores geoquímicos	18
3 MATERIAL E MÉTODOS	20
3.1 Localização da área de estudo	20
3.2 Coleta, preparo e análises das amostras de sedimentos	22
3.3 Análise Geoquímica.....	25
3.4 Coleta, preparo e análises das amostras de sedimento.....	25
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
4.1 Teste de conservatividade	26
4.2 Diferenciação entre fontes.....	28
4.3 Distribuição das fontes.....	31
4.4 Inovações.....	35
5 CONCLUSÕES	36
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	36

1 INTRODUÇÃO

A bacia hidrográfica do rio Ipojuca é historicamente importante para Pernambuco, pois abrange 25 municípios do estado e com isso a deposição de sedimentos ocorre de forma bastante diferente entre suas sub-regiões. As sub-bacias Sapocaji, Piedade e Minas, localizadas a jusante, possuem algumas características topográficas e de ocupação de margem que as colocam como potenciais fontes de sedimentos e contaminantes na bacia hidrográfica do Rio Ipojuca (NASCIMENTO, 2023). Sendo assim, as três sub-bacias foram selecionadas para realização deste estudo. O rio Ipojuca é considerado um dos complexos hídricos mais poluídos do Brasil, apresentando nas épocas de maior chuva, nos sedimentos encontrados no exutório, altas concentrações de Pb e Zn, 682,05 e 534,27 mg kg⁻¹, respectivamente, valores comparáveis aos encontrados em áreas sob mineração. Mesmo possuindo grandes empreendimentos, como o Complexo Industrial Portuário de Suape, a quantidade de estudos hidrossedimentométricos ainda é incipiente.

O desenvolvimento urbano e, por conseguinte, o crescimento da densidade populacional, tem resultado em uma série de mudanças consideráveis, como uma maior diversidade de poluentes depositados durante o curso do rio. Dentre as principais fontes de poluentes, destacam-se os efluentes industriais, agrícolas e residenciais. Como consequência, a bacia hidrográfica do rio Ipojuca é uma das mais poluídas do Brasil. Portanto, o estudo e monitoramento da degradação do solo e recursos hídricos da região é fundamental para promover um desenvolvimento sustentável. Processos como a ocupação do solo por edificações e estradas, desmatamento, queimadas, utilização de defensivos agrícolas, urbanização sem planejamento e falta de saneamento básico, resultam cada vez mais em enchentes, assoreamento, diminuição da vida útil de reservatórios, diminuição na qualidade da água, desmoronamentos e aumento de pragas e doenças.

Nesse contexto, a identificação da fonte de sedimentos apresenta-se como alternativa para acompanhar o processo de aporte e transporte de sedimentos no corpo hídrico, como as características ambientais e condições pontuais que interferem nos processos erosivos, o que permite entender e recomendar o manejo mais adequado para cada situação. A erosão é um fenômeno geomorfológico que modifica o solo, por intermédio de processos que governam a transferência de sedimentos. O transporte de alguns poluentes a exemplo dos metais pesados se dá majoritariamente associado aos sedimentos em suspensão, o que pode ser prejudicial ao habitat aquático. A produção e transporte de sedimentos no corpo hídrico são consequências

direta dos processos erosivos, que variam em intensidade conforme os diferentes fatores ambientais, como a ocupação do solo, topografia e clima.

O método *fingerprinting* se destaca no estudo da identificação de fonte de sedimentos por possibilitar de forma direta comparações entre as fontes potencial de sedimentos (i.e., pastagem, áreas agrícolas, estradas não pavimentadas, etc.) e o material transportado no curso d'água. A abordagem *fingerprinting* consiste em identificar a proveniência do sedimento e estimar a contribuição relativa de cada fonte, que pode se dar pela análise de uma mistura, onde essa mistura é formada por sedimentos oriundos de diversas fontes, sendo assim, com o suporte de uma variedade de traçadores selecionados e modelos quantitativos de “*unmixing*” é possível identificar características comuns a sedimentos encontrados na mistura e em sua fonte de origem.

HI

É possível identificar a contribuição de sedimentos de fontes superficiais e subsuperficiais em sub-bacias localizadas a jusante da bacia hidrográfica do rio Ipojuca, utilizando o método *fingerprinting* com traçadores geoquímicos.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

- Avaliar a distribuição das fontes potenciais de sedimentos de três sub-bacias localizadas a jusante da bacia hidrográfica do rio Ipojuca e entender a contribuição de cada uma para a produção e transporte de sedimentos dentro da bacia.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Identificar e mapear através do método *fingerprinting* as fontes mais relevantes para o transporte de sedimentos a jusante da bacia hidrográfica do rio Ipojuca;
- Utilizar traçadores geoquímicos (Al, Ba, Ce, Cr, Fe, La, Nd, Ni, Pb, Pr, Sc, Sm, Sn, Sr, Th, Ti, V, Y, Zn e Zr) para avaliar as fontes de sedimentos em escala de sub-bacia hidrográfica;
- Fornecer informações confiáveis para o desenvolvimento de estratégias adequadas para o manejo dos recursos hídricos da bacia hidrográfica do rio Ipojuca.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Bacia hidrográfica do Rio Ipojuca

O rio Ipojuca é um dos complexos hídricos mais poluídos do Brasil, apresentando em seu exutório altas concentrações de Pb e Zn associada aos sedimentos, valores comparáveis aos encontrados em áreas sob mineração (Silva et al., 2015; Silva et al., 2018b). Esse fator pode ser atribuído a resíduos oriundos do processo produtivo da cana-de-açúcar, onde comumente são depositados no rio contaminantes inorgânicos e orgânicos resíduos como pesticidas, inseticidas, produtos derivados de petróleo, entre outros. (SILVA et al., 2015; SILVA et al., 2018; SILVA et al., 019). Se tratando de uma perspectiva anual, elevadas quantidades de metais pesados foram identificadas no exutório.

A necessidade de melhorar o saneamento básico é um ponto a ser destacado no combate à degradação do rio Ipojuca, tendo em vista que Pernambuco é o estado do Nordeste que apresenta os piores índices de saneamento básico. Doenças como esquistossomose, filariose, leishmaniose visceral, geo-helminthíases são diretamente associadas ao saneamento básico precário. O transporte de moléculas de pesticidas e metais pesados, assim como outros componentes tóxicos que promovem mudança na qualidade da água e no equilíbrio do ecossistema, é predominantemente associado ao transporte de sedimentos nas bacias hidrográficas (OWENS 2016). Segundo o IBGE, em 2015 a bacia hidrográfica do rio Ipojuca apresentou o terceiro pior índice de qualidade de água do Brasil.

É tendência que as sociedades se desenvolvessem em regiões próximas de fontes de água, o que quando ocorre sem um planejamento e gestão, pode trazer consequências negativas. Cargas de contaminantes como esgotos domésticos e industriais são geradas e lançadas nos corpos d'água. Diante desse tipo de prática, se torna possível observar a contaminação dos corpos d'água com metais nocivos à saúde humana e ambiental (Maggioni dos Santos et al., 2021). É importante perceber o papel de manter a sinergia entre todas as relações presentes na bacia, levando em consideração fatores bióticos e abióticos e principalmente as ações antrópicas com o ecossistema (GUERRA, et al. 2015). Segundo Nascimento et al. (2023), 80.5% da contribuição de sedimentos em suspensão e 86.7% dos sedimentos de fundo são oriundos da região a Jusante, enquanto que a região Montante ficou com 19.5% e 13.3% das contribuições de sedimentos em suspensão e de fundo, respectivamente. A bacia inferior contribuiu com a maior parte do sedimento para a saída do sistema fluvial investigado, mostrando com isso, a relevância de estudar em trabalhos futuros as principais sub-bacias a jusante da bacia hidrográfica do Rio Ipojuca.

A região a jusante, ou zona costeira, onde se encontram as sub-bacias de Sapocaji, Piedade e Minas, apresentam uma precipitação média anual entre 2000 e 2400 mm, o que é bastante superior a contribuição da região a montante, ou semiárido, que apresenta uma variação entre 600 e 800 mm. A maior parte dessa precipitação apresentada na região a jusante ocorre no período de outono e inverno (CONDEPE / FIDEM, 2005). Essa grande diferença no volume de água entre as regiões da bacia hidrográfica do rio Ipojuca resulta em padrões de escoamento e transporte de sedimentos bastante distintos ao longo do curso principal do rio.

Na região a montante, a vazão e a descarga de sedimentos em suspensão variaram de $0,27 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ a $1,02 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ no período mais seco, até $29,91 \text{ Mg dia}^{-1}$ a $150,35 \text{ Mg dia}^{-1}$ no período mais úmido. Já na região a jusante, a vazão e a descarga de sedimentos em suspensão variam de $1,2 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ a $25,2 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ no período mais seco e $7,6 \text{ Mg dia}^{-1}$ a $669,1 \text{ Mg dia}^{-1}$ no período mais úmido (Silva et al., 2015).

Ao realizar a comparação com outras regiões da bacia, os sedimentos encontrados no exutório mostraram um aumento moderado para Cu, moderadamente severo para As, Mn, e Ni, além de um aumento severo para Pb e Zn, mostrando que as fontes que recebem influência antrópicas de fato apresentam alterações relevantes nas concentrações desses elementos (SILVA et al., 2019).

Diante desse contexto, o conhecimento da fonte de sedimentos é um ponto determinante para o controle da erosão, permitindo um planejamento de gestão da bacia hidrográfica que possibilite a redução no transporte de contaminantes no curso do rio e também no ambiente costeiro. Mesmo diante da necessidade de dados e informações confiáveis relacionados a fontes de sedimentos, poucos estudos são realizados na bacia hidrográfica do rio Ipojuca e nas suas sub-bacias.

2.2 Estudo de processos erosivos em bacias hidrográficas por meio do método fingerprinting

Os processos erosivos são fatores que ocorrem de forma natural, porém a ação antrópica pode gerar uma série de interferências nesses processos e acabar por intensificá-los (BLUM, 2018). Diante desse tipo de situação, o equilíbrio do ambiente natural é abalado, o que resulta em perda na qualidade ambiental, mostrando que a erosão é um fenômeno a ser mitigado, o que é possível através de um planejamento com objetivo de conservar e recuperar áreas degradadas (POESEN, 2018).

A erosão hídrica pode ocorrer na forma de erosão pluvial, erosão lacustre, fluvial e marinha. Durante a erosão pluvial, sedimentos são transportados para as regiões mais baixas da paisagem, alcançando assim a rede fluvial (KORUP,2012).

Analisar os solos pode ser uma boa alternativa devido a assinatura geoquímica do material de origem e seus processos pedogenéticos específicos, onde solos mais intemperizados apresentam maior conteúdo de metais de baixa mobilidade, enquanto solos menos intemperizados apresentam maior teor de metais com alta mobilidade. Porém essas características geoquímicas ainda são pouco exploradas (EVRARD et al., 2013; LEPAGE et al., 2016; LE GALL et al., 2017; SILVA et al., 2018a).

A erosão do solo em bacias hidrográficas tem sido uma preocupação crescente nas últimas décadas devido aos impactos negativos que pode causar, como a perda de solo fértil, degradação da qualidade da água, assoreamento de rios e impactos econômicos em áreas agrícolas. O estudo dos processos erosivos em bacias hidrográficas é essencial para o planejamento e implementação de práticas de conservação de solo e água (Panagos, 2015). O método fingerprinting é uma abordagem promissora para a identificação das fontes de sedimentos em bacias hidrográficas.

A obtenção desses dados de maneira eficiente é tida como a primeira etapa para um plano de gestão integrado, onde a tomada de decisões pode ser realizada de forma pontual em determinada sub região mas em prol do benefício da bacia hidrográfica como um todo, possibilitando a elaboração de políticas de combate à poluição, assoreamento e controle de sedimentos, que quando realizadas de forma integrada resultam na redução no gasto de recursos financeiros e naturais.

Para a elaboração de um planejamento ambiental de uma bacia hidrográfica é necessário possuir dados confiáveis referentes a origem de sedimentos (Collins et al. 2017). Diante dessa necessidade de informações confiáveis, diversos métodos foram apresentados, como monitoramento por pinos de erosão, mapeamento de erodibilidade do solo, mapeamento de equações de erosão hídrica dos solos e índices de conectividade hidrológica e sedimentológica (WALLING, 2005; WALLING e COLLINS, 2008; HADDADCHI et al., 2013; OWENS et al., 2016).

Com o passar do tempo, o conhecimento sobre do fluxo de água e da descarga de sedimentos mostrará os impactos das características do local, os efeitos das mudanças climáticas e as consequências do uso da terra no regime fluvial (Minella et al., 2017). Nesse cenário, o método *fingerprinting* se apresenta como a abordagem mais utilizada para identificação do local de origem de sedimentos nas bacias hidrográficas. O método

fingerprinting foi desenvolvido nas décadas de 1970 e 1980. Essa abordagem permite quantificar as contribuições das fontes de sedimentos desde que haja conservatividade dos traçadores escolhidos (Loughran et al. 1982; Peart e Walling 1986). O avanço na modelagem matemática abriu o caminho para abordagens quantitativas calculando as contribuições das fontes de sedimentos no material alvo (Walling e Woodward 1992; Collins et al. 1997; Evrard et al. 2022). O método *fingerprinting* tem sido amplamente utilizado em estudos de processos erosivos em bacias hidrográficas. Segundo Owens et al. (2016), o método *fingerprinting* consiste em coletar amostras de sedimentos em diferentes pontos da bacia hidrográfica e analisá-las em laboratório para determinar suas características geoquímicas e físicas. Essas características são utilizadas para identificar a fonte de sedimentos em cada ponto amostrado.

Buscando entender a dinâmica dos sedimentos e o mapeamento de pontos críticos de erosão do solo, o método *fingerprinting* se beneficia fortemente de uma compreensão detalhada da geomorfologia da bacia hidrográfica, mudanças sazonais ou uso e cobertura do solo com diferentes padrões e processos de erosão. Quando bem compreendidos esses fatores são importantes para a interpretação dos resultados e as incertezas associadas (Stutenbecker et al. 2019).

O conceito do método *fingerprinting* se baseia na ideia de que o sedimento analisado irá preservar as características da sua fonte mesmo depois do transporte, como também na comparação de propriedades particulares das fontes de produção e dos sedimentos coletados no curso do rio, com objetivo de identificar como cada fonte contribui para a produção dos sedimentos. Ao se identificar uma diferenciação significativa nas características entre uma fonte e outra, é possível observar a contribuição relativa de cada para a bacia hidrográfica (PULLEY, 2015). Os sedimentos finos apresentam superfícies mais ativas quimicamente que os sedimentos grosseiros, portanto, apresentam um maior potencial para caracterizar as fontes potenciais (COLLINS et al., 2020).

Em busca de melhor avaliar as fontes de sedimentos finos, uma série de combinações entre traçadores foram estudados, como geoquímica elementar (COLLINS et al., 1997; ZHANG et al., 2008; TIECHER et al., 2016; LE GALL et al., 2017; BATISTA et al. 2019), isótopos de C e N e radionuclídeos (EVRARD et al., 2010; WILKINSON et al., 2013; GARZON-GARCIA et al., 2017; COLLINS et al., 2019), propriedades espectroscópicas (TIECHER et al., 2015; TIECHER et al., 2017; RAMON et al., 2020; AMORIM et al., 2021), propriedades de cor (Tiecher et al., 2015; Pulley et al., 2016; Liu et al., 2017) e propriedades magnéticas (CAITCHEON, 1998; RAMON et al, 2020).

Mesmo diante de resultados positivos em relação a eficiência do método *fingerprinting* referente a análises de bacias hidrográficas no Brasil, poucos estudos analisando fontes de sedimentos foram realizados na região Nordeste (SILVA et al. 2018; AMORIM et al. 2021).

Batista et al. (2022) utilizaram o método *fingerprinting* para estudar a erosão do solo em uma bacia hidrográfica no Brasil. Os autores coletaram amostras de sedimentos em diferentes pontos da bacia hidrográfica e analisaram suas características físicas e geoquímicas. Eles utilizaram o modelo MixSIAR para estimar as contribuições de cada fonte de sedimentos na bacia hidrográfica.

Almeida et al. (2019) estudaram a erosão do solo em uma bacia hidrográfica na região Nordeste do Brasil utilizando o método *fingerprinting*. Os autores coletaram amostras de sedimentos em diferentes pontos da bacia hidrográfica e analisaram suas características físicas e geoquímicas. Eles utilizaram o modelo Unmix para identificar as fontes de sedimentos na bacia hidrográfica. Os resultados mostraram que as fontes de sedimentos eram principalmente solos agrícolas e pastagens, com contribuições menores de áreas urbanas e de floresta.

Silva et al. (2018) também utilizaram o método *fingerprinting* para estudar a erosão do solo em uma bacia hidrográfica na região Sudeste do Brasil. Os autores coletaram amostras de sedimentos em diferentes pontos da bacia hidrográfica e analisaram suas características físicas e geoquímicas. Eles utilizaram o modelo MixSIAR para estimar as contribuições de cada fonte de sedimentos na bacia hidrográfica. O método *fingerprinting* é uma abordagem promissora para a identificação das fontes de sedimentos em bacias hidrográficas.

2.3 Modelagem *fingerprinting* e traçadores geoquímicos

O método de *fingerprinting* de sedimentos é amplamente utilizado na ciência ambiental para identificar a origem dos sedimentos em um corpo hídrico e estimar a contribuição de cada fonte. A técnica é baseada na análise de uma mistura de sedimentos e usa uma variedade de traçadores, incluindo elementos químicos, compostos orgânicos e isótopos estáveis, para identificar características comuns entre a mistura e sua fonte de origem (PHILLIPS, 2015). Técnicas estatísticas, como modelos quantitativos de unmixing, são empregadas para separar e quantificar a contribuição de cada fonte de sedimento na mistura.

O padrão conservativo dentro do método de *fingerprinting* refere-se a elementos químicos ou compostos que são estáveis e não reativos no ambiente sedimentar, como metais pesados, isótopos estáveis de carbono e nitrogênio e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos(LIU, 2019) . Esses marcadores conservativos são úteis para determinar a origem dos sedimentos e avaliar a eficácia de medidas de controle de erosão e poluição. A análise

desses marcadores pode ajudar a desenvolver estratégias de gestão e manejo mais eficientes para minimizar a contaminação do meio ambiente e a degradação dos recursos hídricos da região.

A utilização do método de fingerprinting para sedimentos tem sido fundamental para estudos de impacto ambiental e de gestão de recursos naturais. Com essa técnica, é possível identificar as fontes de poluição de um corpo hídrico e monitorar a degradação do solo e dos recursos hídricos da região. Além disso, pode ser usado para desenvolver estratégias de gestão e manejo mais eficientes para minimizar a erosão do solo e a contaminação do meio ambiente.

A necessidade de monitorar os fluxos de água tem levado ao uso de traçadores como uma ferramenta ampla para obter dados que permitam a determinação de fontes originais de água, identificação de fontes poluentes e estudo do fluxo de água (BATISTA et al. 2022). Desde o surgimento do termo em 1989 em Yu e Oldfeld em 1989, as formas de modelagem mudaram, e atualmente, a utilização de misturas artificiais para a modelagem do fingerprinting vem se mostrando como uma tendência.

A eficiência das contribuições estimadas das fontes pode ser avaliada por modelos de misturas artificiais, onde essas misturas podem ser criadas em laboratórios combinando características conhecidas do material de origem (Pulley et al. 2017, 2020; Shi et al. 2021). Essas misturas também têm sido usadas para avaliar a eficiência dos traçadores e mostrar a importância de diferentes procedimentos de seleção de traçador.

Mello e Fernandes (2021) demonstraram a eficácia do framework MixSIAR e um modelo de mixagem bootstrap (BMM) para estimar as contribuições da fonte para as misturas artificiais. Segundo os autores, a utilização de traçadores é cada vez mais comum em diversas áreas da ciência, com maior interesse para o estudo de processos ambientais, industriais e biológicos.

Os traçadores geoquímicos são uma alternativa que vem sendo cada vez mais utilizada nos estudos em todo o mundo. Quanto mais heterogêneas forem as características da bacia hidrográfica, mais complexa tende a ser a caracterização geoquímica das potenciais fontes de sedimentos. Os solos podem ser um instrumento com potencial para análise, considerando sua assinatura geoquímica do material de origem e seus processos pedogenéticos específicos. Porém, essas características geoquímicas ainda são pouco exploradas (EVRARD et al., 2013; LEPAGE et al., 2016; LE GALL et al., 2017; SILVA et al., 2018a).

Nascimento et al. (2023), mostraram que os traçadores geoquímicos utilizados entregaram baixos erros de discriminações e de estimativas, enfatizando os contextos das fontes regionais, confirmando que padrões geoquímicos exclusivos para cada região da bacia

foram gerados. Para confirmar se os traçadores utilizados comportam as características de conservatividade e potencial de diferenciação entre fontes, são realizados testes de intervalos de alcance mínimos e máximos, além de testes de comparação de médias, como Kruskal-Wallis (H) e Mann-Whitney (U).

Collins et al. (2020) discutem a utilização de diversos traçadores entre dois períodos de tempo, sendo eles entre 2013-2017 e 2018-2019. Os traçadores geoquímicos mostraram predominância em ambas as datas, enquanto os radionuclídeos apresentaram uma queda em sua utilização. A escolha dos traçadores não é o único fator a ser analisado. Decisões críticas precisam ser tomadas acerca do tamanho de partículas, a qual vem demonstrado ter um papel importante nos resultados de concentrações de traçadores de sedimentos da fonte e do alvo, representando assim uma importante fonte potencial de incerteza (Collins, 2020). Três pontos são levados em consideração ao determinar o tamanho de partículas a serem analisados: 1) o tamanho de partícula do material a ser transportado, 2) as relações entre o tamanho das partículas e as concentrações do traçador e 3) o tempo e disponibilidade de recursos financeiros para a preparação de amostras (Collins, 2020).

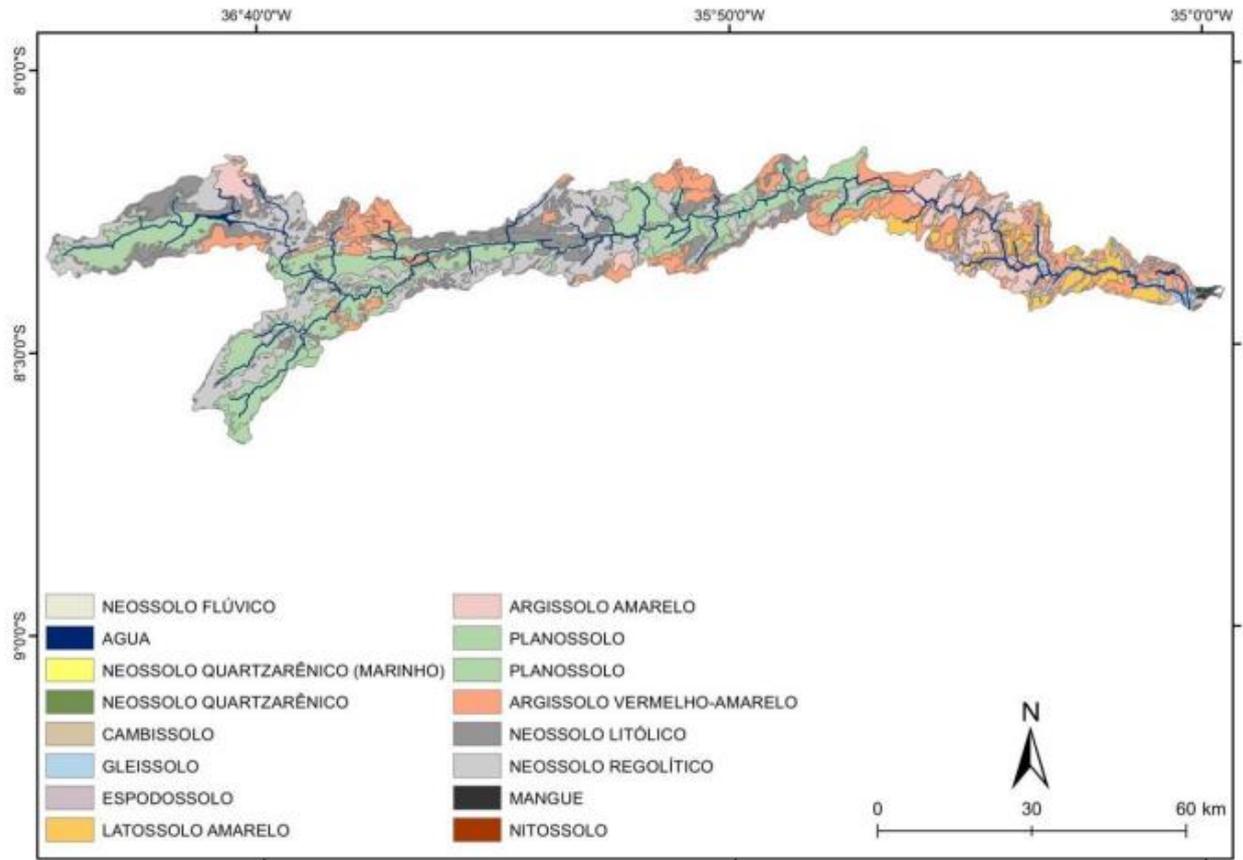
Os principais problemas enfrentados pelo método de *fingerprinting* se encontram na representatividade espacial e temporal da fonte e da amostra de sedimento, no comportamento conservativo dos traçadores, na correção do tamanho de partícula, no número de traçadores incorporados nos modelos de *unmixing* e na validação dos resultados do modelo. Porém cada vez mais alternativas eficientes vem sendo apresentadas.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Localização da área de estudo

A bacia hidrográfica do rio Ipojuca encontra-se no estado de Pernambuco, contendo sua nascente no semiárido e seguindo curso até à zona da mata e o litoral, ocupando assim uma área de aproximadamente 3400 km² e extensão de 320 km (CONDEPE/FIDEM, 2005). A bacia hidrográfica do rio Ipojuca apresenta uma grande variedade de classes de solo em sua abrangência (Figura 1).

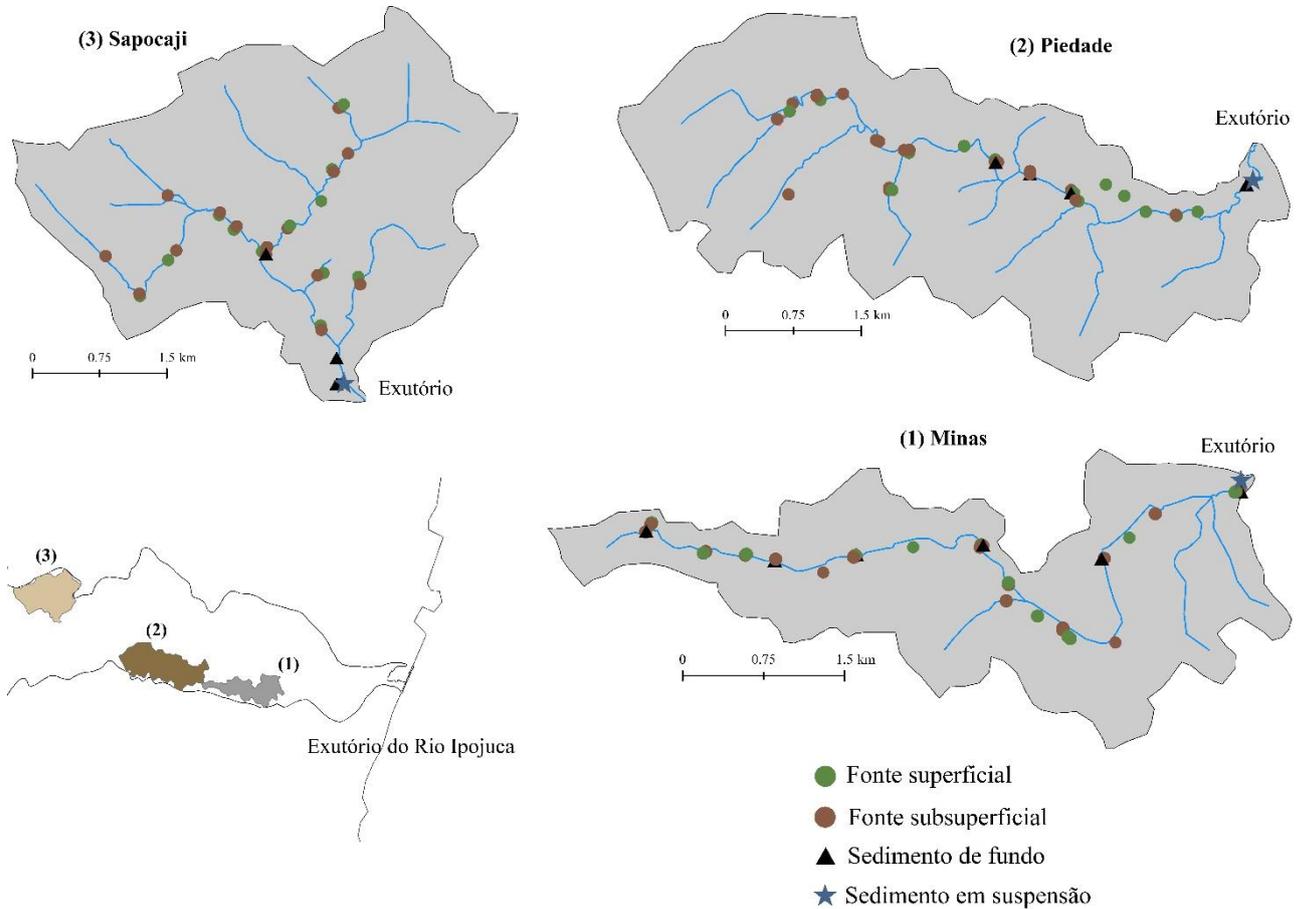
Figura 1. Mapa da bacia hidrográfica do Rio Ipojuca e distribuição das classes de solo.



A erosividade da chuva é maior a jusante do que na região a montante da bacia (CANTALICE et al., 2009). Diante da sua região a jusante, a bacia hidrográfica do rio Ipojuca conta com três sub-bacias principais, sendo elas Sapucaji com uma área de aproximadamente 13,5 km², Piedade com uma área de aproximadamente 15,2 km² e Minas, cuja a área abrange cerca de 8,5 km² (Figura 2).

Ainda na Figura 2, é possível observar os locais exatos das coletas e os tipos das fontes em cada um deles. A sub-bacia de Sapucaji apresenta o relevo de planícies e tabuleiros litorâneos e argissolos que apresenta baixa atividade de argila e acidez elevada. Apresenta também formações rochosas decorrentes da estratificação de sedimentos. Por tratar-se de uma área de planície, o terreno como um todo não apresenta picos muito elevados. O clima possui elevadas taxas de pluviosidade entre os meses de março e agosto. A sub-bacia de Piedade apresenta clima tropical e relevo de planícies costeiras, com altitudes que podem alcançar os 100 metros. A sub-bacia de Minas possui parte situada às margens do Planalto da Borborema, com uma altitude média de 447 m e clima semiárido.

Figura 2. Sub-bacias e localizações dos pontos de coleta de amostras.



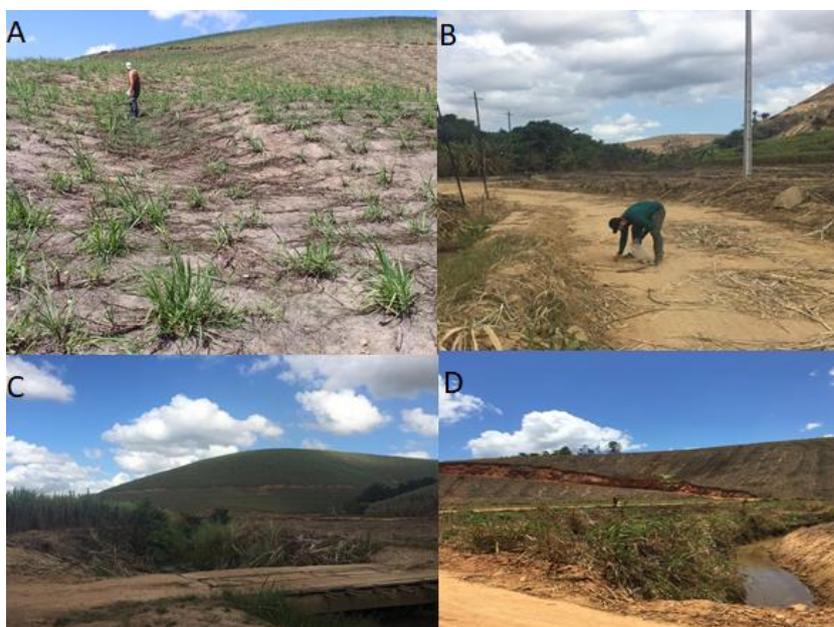
3.2 Coleta, preparo e análises das amostras de sedimentos

A amostragem de sedimentos abrange sedimentos em suspensão e de leito das sub-bacias. Os sedimentos em suspensão foram coletados por meio de amostradores por integração no tempo, como inicialmente apresentado por Phillips et al. (2000). Toda a amostragem de sedimentos em suspensão foi realizada em pontos localizados no exutório de cada sub-bacia estudada. Cada amostra composta de sedimentos em suspensão representa a mistura de sedimentos três ou quatro amostradores coletados no mesmo período. No total, foram coletadas quatro amostras compostas de sedimentos em suspensão na sub-bacias Minas, duas amostras na Piedade e quatro amostras na Sapocaji. O período de amostragem representou em grande parte a dinâmica hidrológica do ano de 2020 e parte de 2021. Compreender a dinâmica hidrológica é importante para prever enchentes e secas, gerenciar recursos hídricos, proteger a qualidade da água e avaliar os impactos das mudanças climáticas

e das atividades humanas na hidrologia da bacia. As amostras compostas de sedimentos de leito foram coletadas por meio da raspagem do material não consolidado disponível no leito do canal principal das sub-bacias, não ultrapassando 5cm de profundidade.

A similaridade de banco de canal e estrada exprime as assinaturas geoquímicas subsuperficiais dos solos nos quais foram formados. Assim, os locais determinados com entrega potencial de sedimentos foram fontes superficiais (solos sob cultivo de cana-de-açúcar) e fontes subsuperficiais (bancos de canal e estradas não-pavimentadas) (Figura 3).

Figura 3. Regiões de coleta de amostras: A) cana-de-açúcar, B) e C) estradas não-pavimentadas e D) banco de canal.



Fonte: Rennan Cabral Nascimento

Na sub-bacia de Minas foram coletados 11 amostras das fontes superficiais e 17 subsuperficiais. Na sub-bacia Piedade foram 12 fontes superficiais e 20 subsuperficiais, já na sub-bacia Sapocaji foram 11 superficiais e 15 subsuperficiais. A massa seca das amostras de sedimentos mostra que, no período entre 15/04/2020 e 22/05/2020 a sub-bacia de Piedade apresentou uma quantidade maior que Minas e Sapocaji, identificando uma possível região de maior contribuição. O período de coleta encontra-se na tabela 1.

Tabela 1. Período de amostragem de sedimentos em suspensão nas sub-bacias do rio Ipojuca e massa seca de sedimentos coletados.

Sub-bacias	Período observado	Massa seca (g)
Minas	15/04/20 - 22/05/20	7.2
	10/06/20 - 27/09/20	140.0
	27/09/20 - 03/12/20	5.0
	03/12/20 - 10/02/20	9.7
Piedade	15/04/20 - 22/05/20	306.2
	22/05/20 - 10/06/20	116.3
Sapocaji	15/04/20 - 22/05/20	17.0
	22/05/20 - 10/06/20	5.0
	10/06/20 - 03/12/20	16.5
	03/12/20 - 10/2/2020	6.0

Para cada ponto selecionado, foram coletadas de 10-20 amostras simples na camada 0-5 cm das fontes superficiais e das estradas não-pavimentadas e no perfil subsuperficial dos bancos de canais. As fontes superficiais se referem a sedimentos provenientes da superfície do solo, tais como erosão hídrica de áreas agrícolas, pastagens, áreas urbanas e estradas não pavimentadas. Essas fontes são consideradas superficiais porque os sedimentos são transportados na camada mais superficial do solo (0-5 cm). Por outro lado, as fontes subsuperficiais se referem a sedimentos que são provenientes de camadas mais profundas do solo, que podem ser mobilizados por processos como erosão lateral de encostas ou taludes, escorregamentos de terra e erosão em áreas de mineração. Essas fontes são consideradas subsuperficiais porque os sedimentos são transportados de camadas mais profundas do solo.

As amostras de sedimentos coletadas foram secas em estufa de circulação a 50 °C. Após isso, o material seco foi desagregado e passado através de peneiras com abertura de 2 mm. A distribuição do tamanho de partículas dos sedimentos foi determinada por meio de um analisador de partículas dispersas em meio líquido do tipo Microtrac S3500, da ordem entre 20 nm e 2,0 mm. Antes dessa etapa, foi realizada a queima da matéria orgânica com 20 mL H₂O₂ (25%) em estufa a 50°C por 24 a 48 horas e a dispersão das partículas inserindo 10 mL de NaOH (6%) e agitando a 130 rpm por 12 horas.

Como visto em Nascimento et al. (2023), com base no D90 das amostras de sedimentos em suspensão do exutório do Ipojuca, foi indicado que 90% das partículas apresentaram diâmetro menor que 24,3 μm . Dessa forma, todas as amostras foram passadas em peneiras de abertura de 32 μm para otimizar a comparação das propriedades das fontes e dos sedimentos alvos durante a modelagem *fingerprinting*.

3.3 Análise Geoquímica

Para a modelagem foram utilizados 20 metais: Al, Ba, Ce, Cr, Fe, La, Nd, Ni, Pb, Pr, Sc, Sm, Sn, Sr, Th, Ti, V, Y, Zn e Zr. Seguindo a metodologia de Estévez Alvarez et al. (2001), foi realizada a extração dos metais, onde 0,5 g do material fonte e 0,5g alvo foram digeridas em 10 mL de HF em repouso por 12 h. Em seguida, as amostras foram misturadas com 5 mL de HNO₃ e 3mL de HClO₄, e ficaram sob aquecimento de 180°C, buscando garantir a dissolução total das amostras. Por fim, o extrato foi dissolvido em 5 mL de HCl e diluído em água ultrapura até completar o balão volumétrico de 25 mL.

Buscando garantir um melhor controle de qualidade das análises, ferramentas como a calibração e recalibração de curvas, utilização de ácidos de alta pureza, e a análise de brancos de reagentes e materiais de referência padrão (SRM 2709 Montana Soil, National Institute of Standards and Technology, NIST, 2002). As concentrações desses metais foram determinadas por meio da espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivo acoplado (ICP-OES/Optima DV7000, Perkin Elmer) com um sistema de câmara ciclônica acoplado para aumentar a precisão das leituras. As concentrações de Zr foram determinadas por meio da espectrometria de fluorescência de raio X portátil (modelo S8 TIGER ECO – WDXRF-1KW).

3.4 Coleta, preparo e análises das amostras de sedimento

Três procedimentos estatísticos sequenciais foram utilizados para avaliar e selecionar os traçadores geoquímicos nas três condições de sub-bacias: (1) teste da conservatividade (box plot), eliminando os elementos químicos que não apresentaram padrão conservativo durante o transporte dos sedimentos; (2) teste H de Kruskal-Wallis ($p < 0,1$) para selecionar traçadores com capacidade em distinguir as fontes, os traçadores que não apresentaram potencial significativo também foram removidos da etapa final e seleção; e (3) análise discriminante linear (forward stepwise) ($p < 0,1$), selecionando o melhor conjunto de traçadores para a modelagem *fingerprinting*.

O modelo MixSIAR foi utilizado para estimar as contribuições relativas das fontes (STOCK; SEMMENS, 2016). Nenhum resultado gerado pelo modelo foi rejeitado, uma vez

que todos apresentaram valores de Gelman-Rubin acima de 1,01. Todos os procedimentos estatísticos foram realizados no software R (versão 3.6.1, R Core team, 2021).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Teste de conservatividade

Na Tabela 2, pode-se acompanhar o resultado do teste de conservatividade, onde os elementos que apresentaram conservatividade durante o transporte de sedimentos são marcados com o “sim” e os que não apresentaram são marcados com “não”.

Tabela 2. Resultado dos testes de conservatividade para cada traçador, nas três bacias.

Traçadores	Sapocaji	Piedade	Minas
Al	sim	sim	sim
Ba	não	sim	não
Cr	sim	não	sim
Fe	não	não	não
Mn	sim	sim	não
Ni	sim	não	sim
Pb	sim	sim	sim
Sn	não	não	não
Sr	não	sim	não
Ti	não	sim	sim
V	não	sim	sim
Zn	não	não	não
Ce	sim	sim	sim
Gd	sim	sim	sim
La	sim	sim	sim
Nd	sim	sim	sim
Pr	sim	sim	sim
Sc	sim	sim	sim
Sm	sim	sim	sim
Y	não	sim	sim
Th	não	sim	sim

A tabela apresentada representa os resultados do teste de conservatividade para cada elemento químico nas três sub-bacias (Sapocaji, Piedade e Minas) utilizadas no *fingerprinting* de sedimentos. O objetivo deste teste é identificar os elementos que apresentaram comportamento conservativo durante o transporte de sedimentos e, portanto, são úteis como traçadores na identificação da origem desses sedimentos. Podemos observar que os elementos Al, Pb, Ce, Gd, La, Nd, Pr, Sc e Sm foram representativos em todas as sub-bacias, ou seja, apresentaram comportamento conservativo em todas elas. Esses elementos, portanto, são bons traçadores para a identificação da origem dos sedimentos nessas bacias.

Alguns elementos apresentaram comportamento conservativo em algumas sub-bacias, mas não em outras. Por exemplo, o elemento Ba não foi representativo na sub-bacia de Minas, mas foi na sub-bacia de Piedade. Já o elemento Cr foi representativo na sub-bacia de Piedade, mas não na sub-bacia de Minas. Esses elementos podem ser úteis como traçadores para a identificação da origem dos sedimentos em algumas sub-bacias, mas não em outras. Outros elementos não foram representativos em nenhuma das sub-bacias, como Fe, Sn e Zn. Esses elementos não são úteis como traçadores para a identificação da origem dos sedimentos nessas bacias. Por fim, há elementos que foram representativos em apenas uma das sub-bacias, como Y e Th. Esses elementos podem ser úteis como traçadores para a identificação da origem dos sedimentos em uma sub-bacia específica.

Em resumo, a tabela apresentada fornece informações importantes para o *fingerprinting* de sedimentos nas três sub-bacias analisadas, indicando quais elementos químicos são representativos como traçadores e em quais sub-bacias eles são úteis para a identificação da origem dos sedimentos.

É importante observar que os testes estatísticos utilizados para determinar a conservatividade dos elementos podem apresentar erros, como destacado na referência de Ramon et al. (2020). Além disso, a presença de processos pedogenéticos pode contribuir para a variabilidade dos sedimentos em cada sub-bacia, o que pode aumentar a possibilidade de erros de discriminação na identificação da proveniência dos sedimentos.

Vale ressaltar que os resultados dos testes de conservatividade são consistentes com a compreensão atual dos processos geológicos que governam o transporte e deposição de sedimentos em bacias hidrográficas (GARZANTI, 2018). A presença de elementos conservativos em sedimentos é um fenômeno bem estabelecido e é amplamente utilizado em estudos de proveniência de sedimentos em todo o mundo. No entanto, é importante lembrar que a interpretação dos resultados dos testes de conservatividade deve ser feita com cuidado e com a consideração de todas as fontes de incerteza.

O teste de intervalos mínimos e máximos apresentaram uma boa quantidade de aprovação. Se tratando das mudanças da assinatura geoquímica das fontes e comportamento conservativo dos sedimentos durante o transporte na bacia, é importante entender que podem apresentar erros vinculados a testes estatísticos (BATISTA et al., 2019; COLLINS et al., 2020; RAMON et al., 2020; NASCIMENTO 2023). Segundo Ramon et al (2020), a importância da identificação adequada das fontes em potencial de contribuição de sedimentos que serão incorporadas aos modelos de mistura, destaca que reduzir o número de fontes consideradas com base em sua relevância nos locais de estudo ou reagrupar fontes semelhantes é uma prática comum em estudos de impressão digital de sedimentos.

Era esperado maiores teores de Al e Ti nos horizontes superficiais, mais intemperizados e desenvolvidos, em detrimento dos horizontes subsuperficiais e aqueles com menor grau de modificação química, sejam observados, por conta da alta resistência e baixa mobilidade desses elementos, acumulando-se nessas faixas do perfil (KOITER et al., 2013; SMITH et al., 2018).

Os processos pedogenéticos se mostraram relevantes para a contribuição de sedimentos, assim como dito em (LE GALL et al., 2017; BATISTA et al., 2019; NASCIMENTO et al., 2023). Porém o fato da grande variedade de ocupação das sub-bacias aumenta a possibilidade de erros de discriminação. Estes erros podem estar associados a baixa variabilidade entre as fontes e a alta variabilidade dos traçadores em cada grupo (PULLEY et al., 2015; PULLEY et al., 2017).

4.2 Diferenciação entre fontes

Na Tabela 3, pode-se observar o resultado do teste de Kruskal-Wallis, a fim de entender se os elementos que passaram no teste de conservatividade apresentam o potencial de diferenciar as fontes. Onde “ $p < 0,1$ ” é necessário para selecionar traçadores com capacidade em distinguir as fontes. Diante disso, pode-se observar que os elementos Al, Fe, Ce e Gd apresentaram potencial de diferenciação entre as fontes em todas as regiões; Pb, Sn e Ti não apresentaram potencial de diferenciação entre as fontes em nenhuma das regiões; Ba apresentou potencial de diferenciação entre as fontes nas regiões de Sapocaji e Piedade; Mn e Ni $p > 0,1$ nas regiões de Sapocaji e Minas; La e Nd apresentaram potencial de diferenciação nas regiões de Piedade e Minas; Sc e Cr apresentaram potencial de diferenciação apenas em Sapocaji; Th e Pr apresentaram $p < 0,1$ apenas na região de Piedade; Zn e Y apresentaram potencial de diferenciação entre as fontes apenas na região de Minas.

Tabela 3. Valor-P resultante do teste de Kruskal-Wallis para cada traçador, nas três bacias.

Traçadores	Sapocaji	Piedade	Minas
Al	0,011	0,044	0,017
Ba	0,009	0,061	0,126
Cr	0,020	0,626	0,525
Fe	0,010	0,067	0,032
Mn	0,000	0,697	0,050
Ni	0,077	0,696	0,094
Pb	0,795	0,483	0,604
Sn	0,896	0,198	0,540
Sr	0,051	0,198	0,268
Ti	0,275	0,258	0,943
V	0,001	0,726	0,104
Zn	0,185	0,585	0,085
Ce	0,073	0,011	0,015
Gd	0,775	0,026	0,410
La	0,113	0,039	0,094
Nd	0,242	0,026	0,005
Pr	0,139	0,032	0,249
Sc	0,004	0,640	0,151
Sm	0,421	0,011	0,022
Y	0,775	0,483	0,085
Th	0,242	0,009	0,588

A tabela 4 representa a análise discriminante linear, onde é possível observar os parâmetros da análise e os elementos que apresentaram o maior potencial de descriminalização. O teste H de Kruskal-Wallis (KW) foi utilizado para avaliar individualmente a capacidade dos traçadores geoquímicos em distinguir as fontes. Os traçadores que não apresentaram diferenças significativas no intervalo de confiança de 90% não seguiram na modelagem.

A tabela apresenta os valores de teste de Kruskal-Wallis para cada traçador nas três bacias. O teste de Kruskal-Wallis é uma análise estatística não paramétrica utilizada para

avaliar a diferença entre duas ou mais amostras independentes. O valor-p resultante do teste é uma medida da significância estatística da diferença entre as amostras. Um valor-p abaixo de 0,05 indica que há uma diferença significativa entre as amostras (SIEGFRIED, 2014). Observando os resultados da tabela, pode-se verificar que para alguns traçadores, como Al, Ba, Mn, Ni, V e Sc, há diferenças significativas entre as três bacias, com valores de p abaixo de 0,05. Isso indica que esses traçadores são bons indicadores de proveniência sedimentar. Por outro lado, para outros traçadores, como Fe, Zn e Sr, não há diferenças significativas entre as três bacias, com valores de p acima de 0,05. Isso indica que esses traçadores não são tão bons indicadores de proveniência sedimentar.

Tabela 4. Resultados do Lambda de Wilks, Valor F e o erro acumulado para os traçadores selecionados em cada uma das três bacias.

Traçadores	Lambda de Wilks	Valor F	Erro acumulado (%)
Sapocaji			
Mn	0.48	25.43	7,69
Cr	0.40	16.89	11,53
Piedade			
Ce	0.78	8.51	25,00
Al	0.60	9.55	18,75
Ba	0.55	7.56	12,50
Th	0.43	8.74	12,50
Gd	0.38	8.50	9,37
Minas			
Nd	0.66	13.32	21,42
Al	0.55	10.29	21,42
Ni	0.49	8.13	14,28

A Tabela 4 apresenta os resultados do teste de Lambda de Wilks, Valor F e erro acumulado para os traçadores selecionados em cada uma das três bacias. O teste de Lambda de Wilks avalia se há diferenças estatisticamente significativas entre as amostras de diferentes bacias. O valor de Lambda de Wilks próximo de 1 indica que não há diferenças significativas entre as amostras, enquanto um valor próximo de 0 indica diferenças significativas.

Na bacia Sapocaji, os traçadores Mn e Cr apresentaram valores de Lambda de Wilks abaixo de 0,5, indicando diferenças significativas entre as amostras. Já na bacia Piedade, os traçadores Ce, Al, Ba e Th apresentaram valores abaixo de 0,8, indicando diferenças significativas. Na bacia Minas, apenas os traçadores Nd, Al e Ni apresentaram valores abaixo de 0,7, indicando diferenças significativas. O Valor F e o erro acumulado mostram a contribuição relativa de cada traçador na discriminação das amostras entre as diferentes bacias. Valores mais altos de Valor F indicam que um determinado traçador é mais importante na discriminação das amostras, enquanto valores mais baixos de erro acumulado indicam que a contribuição desse traçador é mais precisa.

Com base nos resultados da Tabela 4, pode-se concluir que diferentes traçadores apresentam diferentes graus de importância na discriminação das amostras entre as diferentes bacias. Alguns traçadores, como Mn na bacia Sapocaji e Ce na bacia Piedade, mostraram-se particularmente úteis para a identificação de fontes de sedimentos específicas.

4.3 Distribuição das fontes

O resultado da distribuição e contribuição das fontes de sedimentos dentro das sub-bacias estão dispostos na Tabela 5. A contribuição das fontes superficiais tanto para sedimentos de leito quanto para sedimentos em suspensão apresenta maior representatividade. A única exceção se deu na região de Sapocaji, onde as fontes subsuperficiais apresentaram uma maior contribuição de sedimentos de leito.

Nascimento et al. (2023) observaram que os solos formadores da região a jusante da bacia hidrográfica do rio Ipojuca são os Latossolos, Argissolos e Gleissolos. Esses solos representam cerca de 80% dos sedimentos em suspensão e 58% de sedimentos de fundo, onde os Latossolos são responsáveis por 65% dos sedimentos em suspensão, significando quase três vezes mais do que outras classes e também sugere que a distribuição de partículas finas nas camadas superiores desses solos seja outro fator chave, uma vez que apresentam elevados teores de argila e silte.

Tabela 5. Resultados do modelo MIXSIAR para cada uma das três bacias.

Fonte de sedimento	Média	Desvio padrão
Sapocaji		
BS.SB	51.2%	0.217

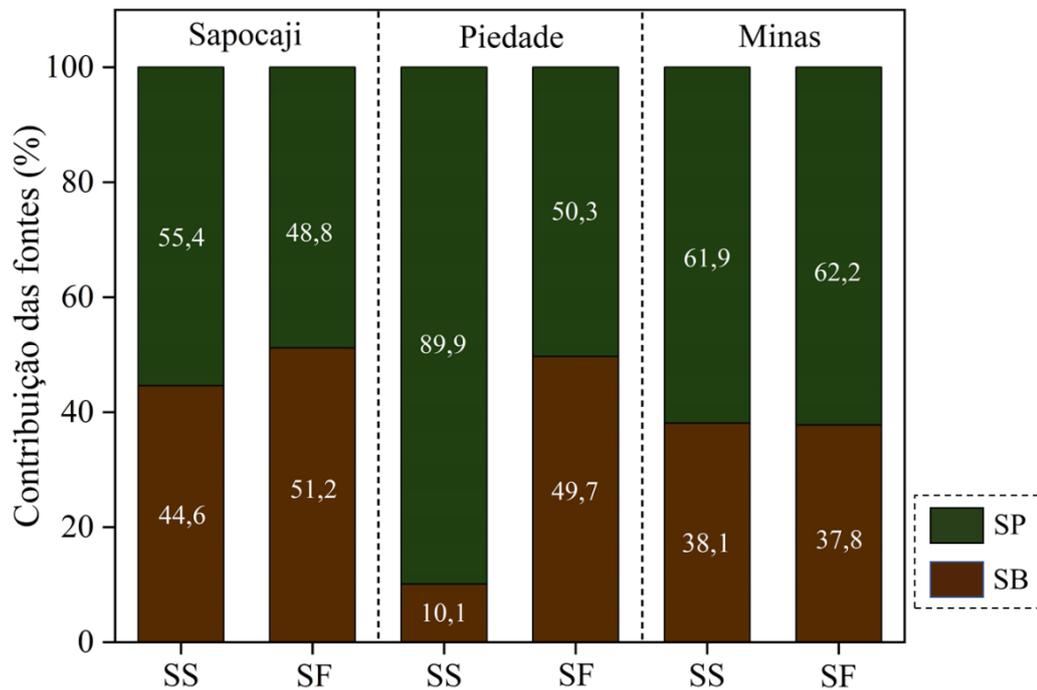
SS.SB	44.6%	0.231
BS.SP	48.8%	0.217
SS.SP	55.4%	0.231
Piedade		
BS.SB	49.7%	0.139
SS.SB	10.1%	0.068
BS.SP	50.3%	0.139
SS.SP	89.9%	0.068
Minas		
BS.SB	37.8%	0.19
SS.SB	38.1%	0.224
BS.SP	62.2%	0.19
SS.SP	61.9%	0.224

SS Sedimentos em suspensão; BS Sedimentos de leito; SP Fonte superficial; SB Fonte subsuperficial

A distribuição de contribuição das fontes nas sub-bacias (Figura 4) foram analisadas através das amostras de sedimentos em suspensão (SS) e sedimentos de fundo (SF). Cana-de-açúcar foi tido como fonte superficial (SP) e estradas e banco de canal como fonte subsuperficial (SB). Na sub-bacia de Sapocaji, onde um maior equilíbrio foi encontrado, onde os sedimentos em suspensão foram oriundos em 55.4% de fontes superficiais e 44.6% de fontes subsuperficiais, já os sedimentos de fundo foram derivados 48.8% de fontes superficiais e 51.2% de fontes subsuperficiais.

A sub-bacia de Piedade foi a que apresentou uma maior discrepância se tratando dos sedimentos em suspensão, onde 89.9% tiveram origem de fontes superficiais e apenas 10.1% de fontes subsuperficiais, enquanto os sedimentos de fundo apresentaram equilíbrio, com valores de 50.3% para origem de fontes superficiais e 49.7% de fontes subsuperficiais. A sub-bacia de Minas apresentou uma maior similaridade nas contribuições de sedimentos em suspensão e de fundo, sendo a maior parte de origem de fontes superficiais, com valores de 61.9% e 62.2%, respectivamente. Na sub-bacia de Minas as fontes subsuperficiais apresentaram os valores de 38.1 para sedimentos em suspensão e 37.8% para sedimentos de fundo.

Figura 4. Distribuição da contribuição das fontes das sub-bacias.



SS Sedimentos em suspensão; SF Sedimentos de fundo; SP Fonte Superficial; SB Fonte Subsuperficial

Pode-se observar uma contribuição muito forte nas regiões de cultivo de cana-de-açúcar, principalmente na sub-bacia de Piedade, o que condiz com pesquisas prévias (COLLINS; WALLING, 2006, 2007; GELLIS; FULLER; VAN METRE, 2017; LAMBA; Karthikeyan; THOMPSON, 2015; TIECHER et al., 2018; LIM; KIM; Kim, 2019; AMORIM et al., 2020).

A grande representação da contribuição das fontes superficiais na sub-bacia de Piedade indica uma forte presença do cultivo de cana-de-açúcar e sua grande contribuição de sedimentos, mostrando uma necessidade de atuação por parte dos responsáveis de forma que esse problema possa ser combatido. Quando a cana-de-açúcar está mais desenvolvida, ela fornece uma importante proteção contra a erosão nos solos da região (BEZERRA; CANTALICE, 2006; AMORIM et al. 2021). A contribuição de 89,9% da fonte superficial para os sedimentos em suspensão chega a ser alarmante, tendo em vista que o transporte de contaminantes ocorre mais facilmente nessa matriz (OWENS 2016). Os resultados encontrados referentes aos sedimentos em suspensão das fontes superficiais corresponderam às expectativas. O valor encontrado para sub-bacia de Minas de 61,9% foi bastante similar ao encontrado em Nascimento 2023 de 62%.

As fontes subsuperficiais formadas por bancos de canais e estradas apresentaram, de forma geral, menor contribuição que as fontes superficiais, porém ainda foram relevantes,

podendo uma maior contribuição ser originária dos bancos de canais, tendo em vista que os bancos de canais possuem paredes profundas formadas pela rede fluvial, o que pode diminuir a proteção das raízes e tornar a contribuição de sedimentos semelhantes as condições de banco de canais degradados (TIECHER et al., 2018; AMORIM et al., 2021; NASCIMENTO et al., 2023). O fato das estradas terem uma baixa representação é um indicador para a menor tendência de entrega de sedimentos dessas fontes, observadas também em grandes bacias sob climas úmidos (TIECHER et al., 2018; RAMON et al., 2020; AMORIM et al. 2021; NASCIMENTO et al., 2023). Na maioria das vezes, as estradas representam seções subsuperficiais que foram expostas no sopé de muitos relevos de declividade mais acentuada da bacia e os bancos de canais tendem a apresentar características centrais de outras fontes porque contêm parte das assinaturas de fontes próximas (VALE et al., 2020). Devido à grande compactação sofrida, as estradas apresentam uma capacidade de infiltração do solo baixa, favorecendo o escoamento superficial da água e a erosão do solo. Os materiais utilizados para a construção das estradas, a falta de manutenção e a ligação direta entre estradas, rede fluvial e escoamento das lavouras são fatores que também contribuem com o potencial de contribuição de sedimentos das estradas (Tiecher 2014).

Batista et al. (2022) utilizaram o método fingerprinting para estudar a erosão do solo em uma bacia hidrográfica no Brasil. Os autores coletaram amostras de sedimentos em diferentes pontos da bacia hidrográfica e analisaram suas características físicas e geoquímicas. Eles utilizaram o modelo MixSIAR para estimar as contribuições de cada fonte de sedimentos na bacia hidrográfica. Os resultados mostraram que as fontes de sedimentos eram principalmente solos agrícolas e pastagens, com contribuições menores de áreas urbanas e de floresta.

Almeida et al. (2019) estudaram a erosão do solo em uma bacia hidrográfica na região Nordeste do Brasil utilizando o método fingerprinting. Os autores coletaram amostras de sedimentos em diferentes pontos da bacia hidrográfica e analisaram suas características físicas e geoquímicas. Eles utilizaram o modelo Unmix para identificar as fontes de sedimentos na bacia hidrográfica. Os resultados mostraram que as fontes de sedimentos eram principalmente solos agrícolas e pastagens, com contribuições menores de áreas urbanas e de floresta.

4.4 Inovações

Cada bacia hidrográfica apresenta suas particularidades e precisam ser estudadas individualmente, para que as tomadas de decisões e medidas mitigadoras específicas sejam

pontuais e eficientes. Na bacia hidrográfica do rio Ipojuca, devido seu grande comprimento, uma grande heterogeneidade de ocupação de margem existe, tendo cada região suas particularidades. Essa pesquisa permitiu entender melhor a dinâmica da bacia hidrográfica do rio Ipojuca, que tem impacto direto na vida de milhares de pessoas.

A aplicação do método *fingerprinting* em sub-bacias específicas da bacia hidrográfica do rio Ipojuca trouxe novas informações sobre as fontes de sedimentos em cada localidade, permitindo uma compreensão mais precisa do impacto das atividades humanas sobre o ambiente local. O trabalho também mostrou que a utilização de múltiplos traçadores pode aumentar a precisão na identificação das fontes de sedimentos em cada sub-bacia, permitindo uma análise mais detalhada das fontes de poluição. A análise de sub-bacias específicas permite uma avaliação mais precisa das fontes de poluição em cada região, possibilitando a criação de medidas mais eficazes para a proteção ambiental. A identificação áreas críticas que exigem atenção especial em relação à poluição e manejo do solo. Isso pode ser útil para a implementação de medidas preventivas e mitigadoras em tais áreas. O trabalho também pode servir como uma referência para aplicação do método *fingerprinting* em outras bacias hidrográficas, permitindo a replicação da metodologia e a comparação de resultados entre diferentes regiões.

Conforme relatado por Tiecher et al. (2020), o manejo inadequado do solo nas áreas de lavoura, a falta de planejamento das vias de acesso e a ausência de práticas de controle do escoamento superficial, que sejam compatíveis com a fragilidade condicionada pelos solos e pelo relevo da bacia hidrográfica, têm provocado o surgimento de processos erosivos acelerados com efeitos negativos ao agricultor e à sociedade.

As coletas *fingerprinting* feitas apenas na saída de bacias grandes não reproduzem o padrão e a quantidade de sedimentos transportados todas regiões do rio e podem não exprimir os problemas de erosão em áreas mais distantes (BATISTA et al., 2019; KOITER et al., 2013). Como fruto dessa pesquisa é possível saber como combater o problema de forma pontual e precisa. O diagnóstico deixa de ser simplesmente o relato de um problema, mas também o motivo. Ao aprofundar a pesquisa em sub-bacias específicas da região jusante. Foi possível determinar quais as sub-bacias que contribuem mais com os sedimentos, sejam eles de fundo ou em suspensão, permitindo saber também a importância das margens na transferência de sedimentos.

5 CONCLUSÕES

O método *fingerprinting* para a identificação das contribuições das fontes de sedimentos em sub-bacias a jusante da bacia hidrográfica do rio Ipojuca se apresentou como uma importante ferramenta. A utilização de traçadores geoquímicos foi eficiente para a identificação das fontes de sedimentos nas regiões analisadas. Foi possível identificar as fontes responsáveis pelas maiores contribuições de sedimentos em escala de sub-bacia, e também entender o transporte dos sedimentos dentro da bacia hidrográfica.

As fontes de sedimentos que contribuem para a degradação do rio Ipojuca são predominantemente de origem antrópica, como erosão do solo, desmatamento e atividades agrícolas, em vez de processos naturais, como a erosão geológica. As regiões de cultivo de cana-de-açúcar foram responsáveis pela maior contribuição de sedimentos em suspensão, o que é um ponto para se observar, tendo em vista a grande área desse cultivo presente no estado de Pernambuco. Informações confiáveis para o desenvolvimento de estratégias para o adequado manejo do solo e da água foram obtidas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMORIM, F. F. et al. Sediment source apportionment using optical property composite signatures in a rural catchment, Brazil. *Catena*, v. 202, p. 105208, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.catena.2021.105208>.

BATISTA, P. V. et al. Using pedological knowledge to improve sediment source apportionment in tropical environments. *Journal of Soils and Sediments*, v. 19, n. 9, p. 3274-3289, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11368-019-02359-5>.

BROSINSKY, A. et al. Spectral fingerprinting: sediment source discrimination and contribution modelling of artificial mixtures based on VNIR-SWIR spectral properties. *Journal of Soils and Sediments*, v. 14, n. 12, p. 1949-1964, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11368-014-0987-y>

CANTALICE, J. R. B. et al. Bedload as an indicator of heavy metal contamination in a Brazilian anthropized watershed. *Catena*, v. 153, p. 106-113, 2017.

CANTALICE, J. R. B. et al. Vegetative-hydraulic parameters generated by agricultural crops for laminar flows under a semi-arid environment of Pernambuco, Brazil. *Ecological Indicators*, v. 106, p. 105496, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2019.105496>.

CANTALICE, J. R. B. et al. Hydraulic resistance to overland flow governed by Froude number on semiarid hillslopes under shrubs and crops. *Hydrological Sciences Journal*, (just-

accepted), 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/02626667.2021.1947506>.

COLLINS, A. L. et al. Sediment source fingerprinting: benchmarking recent outputs, remaining challenges and emerging themes. *Journal of Soils and Sediments*, v. 20, p. 4160–4193, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11368-020-02755-4>.

COLLINS, A. L. et al. Sediment source fingerprinting as an aid to catchment management: a review of the current state of knowledge and a methodological decision-tree for end-users. *Journal of Environmental Management*, v. 194, p. 86-108, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.12.017>.

COLLINS, A. L. et al. Tracing catchment sediment sources using sediment fingerprinting. In: *SEDNET Conference on Sediment Management*, 3., 2007, Genova. Proceedings... Genova: SEDNET, 2007. p. 1-6.

FRANÇA, M. V. et al. Erosividade na bacia hidrográfica do rio Ipojuca - Sergipe, Brasil. *Research, Society and Development*, v. 9, n. 10, p. 1-25, 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v9i10.8756>.

GARZON-GARCIA, A.; LACEBY, J. P.; OLLEY, J. M.; BUNN, S. E. Differentiating the sources of fine sediment, organic matter and nitrogen in a subtropical Australian catchment. *Science of the total environment*, v. 575, p. 1384-1394, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.09.219>.

GUERRA, Sergio; SILVA, Ana Maria; ARAÚJO, Sofia; CORREA, Marcus; SILVA, Valdinete; SANTOS, Bruno. Morphometric characterization and assessment of water quality Hydrographic Basin of Bitá, Ipojuca-PE. *Revista Brasileira de Geografia Física*, v. 8, p. 759-775, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.5935/1984-2295.20150030>.

KOITER, A. J.; LOBB, D. A.; OWENS, P. N.; PETTICREW, E. L.; TIESSEN, K. H.; LI, S. Investigating the role of connectivity and scale in assessing the sources of sediment in an agricultural watershed in the Canadian prairies using sediment source fingerprinting. *Journal of Soils and Sediments*, v. 13, n. 10, p. 1676-1691, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11368-013-0762-7>.

LIU, K.; LOBB, D. A.; MILLER, J. J.; OWENS, P. N.; CARON, M. E. Determining sources of fine-grained sediment for a reach of the Lower Little Bow River, Alberta, using a colour-based sediment fingerprinting approach. *Canadian Journal of Soil Science*, v. 98, n. 1, p. 55-69, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1139/cjss-2016-0068>.

MELLO, M. P.; FERNANDES, M. R. Estimating source contributions to artificial mixtures using MixSIAR framework and a bootstrap mixing model. *Journal of Environmental Management*, v. 296, p. 113287, 2021.

MINELLA, J. P. G.; MERTEN, G. H.; REICHERT, J. M.; SANTOS, D. R. Identificação e implicações para a conservação do solo das fontes de sedimentos em bacias hidrográficas. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 31, n. 6, p. 1637–1646, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-06832007000600039>.

MINELLA, J. P.; WALLING, D. E.; MERTEN, G. H. Combining sediment source tracing techniques with traditional monitoring to assess the impact of improved land management on

catchment sediment yields. *Journal of Hydrology*, v. 348, n. 3-4, p. 546-563, 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jhy>>

NASCIMENTO, R. C. et al. Sediment source apportionment using geochemical composite signatures in a large and polluted river system with a semiarid-coastal interface, Brazil. *CATENA*, v. 220, p. 106710, 2021.

OWENS, P. N. et al. Fingerprinting and tracing the sources of soils and sediments: Earth and ocean science, geoarchaeological, forensic, and human health applications. *Earth-Sci Rev*, v. 162, p. 1-23, 2016.

PANAGOS, P. et al. Soil erosion in Europe: Major processes, causes and consequences for food production and the environment. Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.2788/10867>.

PHILLIPS, J. M.; RUSSEL, M. A.; WALLING, D. E. Time-integrated sampling of fluvial suspended sediment: a simple methodology for small catchments. *Hydrol. Proces.*, v. 14, p. 2589-2602, 2000.

PHILLIPS, D. L.; GREGG, J. W. Source partitioning using stable isotopes: coping with too many sources. *Oecologia*, v. 136, p. 261–269, 2003.

PHILLIPS, J. D.; ELDRIDGE, P. M. Developing an efficient sediment fingerprinting procedure for identifying sources of agricultural sediment in Queensland, Australia. *Journal of Environmental Management*, v. 151, p. 446-455, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.12.011>.

POESEN, J. Soil erosion in the Anthropocene: Research needs. *Earth Surface Processes and Landforms*, v. 43, p. 64–84, 2018.

PULLEY, S.; COLLINS, A. L. Tracing catchment fine sediment sources using the new SIFT (Sediment Fingerprinting Tool) open source software, *Science of The Total Environment*, v. 635, p. 838-858, 2018.

RAMON, R. et al. Combining spectroscopy and magnetism with geochemical tracers to improve the discrimination of sediment sources in a homogeneous subtropical catchment. *CATENA*, v. 195, p. 104800, 2020.

SANTOS, R. C.; GUERRA, A. J. T. Assessment of soil erosion in the drainage basin of pequeno river, paraty municipality, rio de janeiro state. *Geosaberes*, v. 12, p. 23 - 43, jan. 2021.

SARAIVA, V. I. C.; SILVA, A. S. da; SANTOS, J. P. C. Suscetibilidade a Erosão dos Solos da Bacia Hidrográfica Lagos – São João, no Estado do Rio de Janeiro – Brasil, a partir do Método AHP e Análise Multicritério. *Revista Brasileira de Geografia Física*, v.12, n.04, p. 1415-1430, 2019.

SIEGFRIED, K. J.; HUNTER, S. S. Nonparametric statistics: A step-by-step approach. John Wiley & Sons, 2014.

SILVA, E. M.; MEDEIROS, P.; ARAÚJO, J. C. D. Applicability of fingerprinting for identification of sediment sources in a mesoscale semiarid catchment. *Engenharia Agrícola*, v. 38, p. 553-562, 2018a.

SILVA, Y. J. A. B. et al. Trace element fluxes in sediments of an environmentally impacted river from a coastal zone of Brazil. *Environmental science and pollution research*, v. 22, n. 19, p. 14755-14766, 2015.

SILVA, Y. J. A. B. D. et al. Heavy metal concentrations and ecological risk assessment of the suspended sediments of a multi-contaminated Brazilian watershed. *Acta Scientiarum. Agronomy*, v. 41, 2019.

SILVA, Y. J. A. B. et al. Bed and suspended sediment-associated rare earth element concentrations and fluxes in a polluted Brazilian river system. *Environ Sci Pollut R*, v. 25, n. 34, p. 34426-34437, 2018b.

STOCK, B. C. et al. Analyzing mixing systems using a new generation of Bayesian tracer mixing models. *PeerJ*, v. 6, p. e5096, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.7717/peerj.5096>. Acesso em: 17 abr. 2023.

STUTENBECKER, L.; ZEH, A. The Lomati Delta Complex: A prograding tidal delta in the Archean Moodies Group, Barberton Greenstone Belt. *South African Journal of Geology*, v. 122, n. 1, p. 17-38, 2019.

TIECHER, T. et al. Contribuição das fontes de sedimentos em uma bacia hidrográfica agrícola sob plantio direto. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 38, n. 2, p. 639-649, 2014. <https://doi.org/10.1590/S0100-06832014000200028>.

TIECHER, T. et al. Improving the quantification of sediment source contributions using different mathematical models and spectral preprocessing techniques for individual or combined spectra of ultraviolet-visible, near-and middle-infrared spectroscopy. *Geoderma*, v. 384, p. 114815, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2020.114815>.

WALLING, D. E.; HE, Q.; WHELAN, P. A. Using Cs-137 measurements to validate the application of the AGNPS and ANSWERS erosion and sediment yield models in two small Devon catchments. *Soil Till. Res.*, v. 69, n. 1-2, p. 27-43, 2003.

WALLING, D. E.; OWENS, P. N. The role of sediment fingerprinting in catchment sediment budget investigations. *Journal of Soils and Sediments*, v. 16, n. 9, p. 2239-2251, 2016.

WALLING, D. E. The application of sediment fingerprinting to catchment sediment budgeting. *Progress in Physical Geography*, v. 37, n. 5, p. 682-707, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1177/0309133313498791>.

YANG, M.; MCCARTY, L. S. Critical review and future prospects for sediment fingerprinting using fallout radionuclides in river basins. *Journal of Environmental Radioactivity*, v. 138, p. 388-402, 2014.

YU, L.; OLDFIELD, F. A multivariate mixing model for identifying sediment source from magnetic measurements. *Quaternary research*, v. 50, n. 1