



Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Química e Biológica

Tese de Doutorado

**DINÂMICA E BALANÇO DE MASSA DAS ESPÉCIES
DE NITROGÊNIO NA BACIA HIDROGRÁFICA DO
LAGO PARANOÁ.**

Damiana Beatriz da Silva

Orientadora: Professora Doutora Valéria Regina Bellotto

Brasília, DF

2019



Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Química e Biológica

DINÂMICA E BALANÇO DE MASSA DAS ESPÉCIES DE NITROGÊNIO NA BACIA HIDROGRÁFICA DO LAGO PARANOÁ.

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Química e Biológica da Universidade de Brasília, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor.

Damiana Beatriz da Silva

Orientadora: Professora Doutora Valéria Regina Bellotto

Brasília, DF
2019

FOLHA DE APROVAÇÃO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Tese do (a) aluno (a) **Damiana Beatriz da Silva**, matrícula nº **15/0102054**, intitulada “***DINÂMICA E BALANÇO DE MASSA DAS ESPÉCIES DE NITROGÊNIO NA BACIA HIDROGRÁFICA DO LAGO PARANOÁ.***”, apresentada no (a) Auditório do CDT da Universidade de Brasília (UnB) em 11 de julho de 2019.

Prof.^a Dra. Valéria Regina Bellotto
Presidente de Banca

Prof. Dr. Jader Galba Busato
Membro Titular

Prof. Dr. Jez Willian Batista Braga
Membro Titular IQ/UnB

Prof.^a Dra. Lílian Rodrigues Braga
Membro Titular

Prof. Dr. Alexandre Fonseca
Membro Suplente

Em 11 de julho de 2019.

AGRADECIMENTOS

À Deus que me permitiu caminhar até aqui, preparando todas as coisas, as pessoas e lugares, Deus realmente é bom o tempo todo.

Aos meus pais Carlos e Helenice por todo amor e cuidado, pelo exemplo de fé que sempre carrego comigo. Ao meu irmão caçula Guilherme, que sempre cuida de mim e por me permitir conviver com sua família, cunhada e sobrinhos amados que alegam nossas vidas. A minha irmã Samira Costa Braga, sempre ao meu lado, até na Universidade de Brasília. Samira Deus me permita retribuir o que fez e faz por mim.

Meu fogo amigo, marido e parceiro Marcos Giongo, cada viagem e cada segundo longe nos fortaleceram. Você me fez mais forte e feliz de tantas as maneiras que aqui não conseguiria mensurar. Obrigada por toda ajuda, por sua paciência e pelo privilégio de ser sua todos os dias. Agradeço também por seus pais, tão amorosos e cuidadosos conosco. Muito obrigada Dilson e Zelinda Giongo.

À Valéria Bellotto pela competência, orientação e respeito. Obrigada por ter me ensinado tanto, pelo companheirismo nas coletas e pela confiança na bancada. Pelas horas de discussão e paciência. Caso não saiba, a lição mais significativa foi e sempre será seu exemplo.

À Jackeline Benassuly, meu presente mais valioso. Uma pessoa que vale a pena se conhecer de perto. Íntegra, forte e tão delicada. A você e seu esposo Lourival meus sinceros agradecimentos. Nossas diferenças vão nos manter unidas sempre.

Ao Bruno Rogério e ao Victor Pacheco, vocês me transformaram profundamente. Cada lembrança dessa etapa será mais doce porque sempre haverá vocês.

Ao meu caçula favorito Thiago Bezerra, pela maturidade, pelo sorriso sempre a mostra. Espero que continue seu caminho na pesquisa, sua seriedade foi determinante neste trabalho.

Aos professores e alunos do laboratório AQQUA/ IQ/ UNB pelo aprendizado e apoio durante a execução deste trabalho. Serei sempre grata por tudo que fizeram e fazem por mim.

À Universidade Federal do Tocantins minha instituição de trabalho, lugar onde conheci as pessoas que me proporcionaram as melhores oportunidades que tive.

À equipe de professores, estudantes, pesquisadores e colaboradores do CEMAF por toda confiança depositada neste trabalho.

À Universidade de Brasília e aos professores do Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Químicas e Biológicas.

À Edilaine Menezes e Hudson Santos pelo apoio na confecção das figuras do amostrador de água intersticial.

Ao Batalhão Ambiental da Polícia Militar Turístico e Lacustre pelo apoio às coletas de água intersticial e de sedimento superficial.

À Fundação de Apoio à Pesquisa do Distrito Federal – FAPDF pelo apoio financeiro na execução do projeto (proc. 0193.000996/2015).

Ao Instituto Brasília Ambiental (IBRAM), pelo empréstimo da sonda utilizada nas coletas.

À Companhia de Saneamento Ambiental de Brasília (CAESB) pela disponibilização dos dados de vazão e à Companhia Energética de Brasília pela autorização de acesso ao ponto de coleta à jusante da barragem.

RESUMO

Este estudo investigou a variação sazonal e espacial do nitrogênio inorgânico e orgânico no Lago Paranoá, localizado na cidade de Brasília, Brasil. Testes não paramétricos e técnicas estatísticas multivariadas, foram utilizados para avaliar conjuntos de dados obtidos empiricamente durante as estações seca e chuvosa, nos anos de 2016 e 2017. Os objetivos da pesquisa foram: investigar a dinâmica das espécies orgânicas e inorgânicas de nitrogênio no Lago Paranoá, avaliar a variação espaço temporal das espécies de nitrogênio inorgânico nas águas intersticiais e calcular os fluxos difusivos na interface sedimento-água, avaliando sua contribuição no balanço de massa. As espécies de nitrogênio foram determinadas na coluna d'água dos tributários e do Lago Paranoá seguindo os procedimentos padrão descritos na Associação Americana de Saúde Pública (APHA) usando espectrometria de absorção molecular. Houve variações sazonais significativas (teste não-paramétrico de Kruskal- Wallis $p < 0,05$) nos tributários e no ecossistema lacustre durante o período do estudo. Na estação da chuva as concentrações de N-NO_3^- foram significativamente maiores no reservatório, enquanto NH_4^+ , N-NO_2^- foram significativamente maiores no período de seca. Com relação a distribuição espacial, verticalmente houve diminuição significativa das concentrações médias com aumento da profundidade de N-NO_2^- , N-NO_3^- e aumento significativo nas concentrações médias da superfície para fundo para NOD, N-NH_4^+ . Horizontalmente, houve maior predominância de espécies de nitrogênio inorgânicas na região sul em período chuvoso e de espécies orgânicas na região centro-sul no período de seca. A carga externa (das estações de tratamento de esgoto e dos tributários), a carga interna (do sedimento calculada a partir dos fluxos da água intersticial) e a carga na saída a jusante da Barragem utilizadas no cálculo do balanço de massa sazonal e anual, onde constatou-se que: as cargas externas foram as principais fontes de espécies orgânicas e inorgânicas de nitrogênio, e podem contribuir para processo de eutrofização; os aportes de nitrogênio são controlados principalmente pelos tributários da região sul e pelas ETEs; as espécies inorgânicas (NID) foram retidas no reservatório, enquanto as espécies orgânicas (NOT) foram exportadas. Os resultados dos testes estatísticos de análise de cluster e análise de componentes principais (ACP) evidenciaram que a sazonalidade característica do bioma cerrado influencia na dinâmica das espécies de nitrogênio no lago Paranoá.

Palavras chaves: reservatório tropical, nitrogênio, balanço de massa, dinâmica de nutrientes

ABSTRACT

This study investigated the seasonal and spatial variation of organic and inorganic nitrogen in Lake Paranoá, located in the city of Brasilia, Brazil. Non-parametric tests and multivariate statistical techniques were used to assess empirically data sets obtained during the dry and rainy seasons, in the years 2016 and 2017. The study objectives were: to investigate the dynamics of organic and inorganic species of nitrogen in the Lake Paranoá, assess the temporal space variation of species of inorganic nitrogen in interstitial water and calculate the diffusive fluxes at the sediment-water interface, evaluating its contribution in the mass balance. The species of nitrogen were determined in the water column of the tributaries and Lake Paranoá following the standard procedures described in the American Association of Public Health (APHA) using molecular absorption spectrometry. There was significant seasonal variations (non-parametric test of Kruskal-Wallis $p < 0.05$) in the tributaries and in the lacustrine ecosystem during the study period. In the season of rain concentrations of N-NO_3^- were significantly higher in the reservoir, as NH_4^+ and N-NO_2^- were significantly higher in the dry period. With respect to spatial distribution, vertically, there were a significant decrease of average concentrations with increasing depth of N-NO_2^- , N-NO_3^- and a significant increase in average concentrations of surface to bottom to DON, N-NH_4^+ . Horizontally, there was a greater predominance of species of inorganic nitrogen in the south region in the rainy period and organic species in the center-south region during the dry period. The external load (of sewage treatment and the tributaries), the internal load (the sediment calculated from the pattern of pore water) and the load at the outlet downstream of the Dam used In the calculation of the mass balance seasonal and annual, where it was found that: the external loads were the main sources of organic and inorganic species of nitrogen, and can contribute to the process of eutrophication; the contributions of nitrogen are controlled mainly by the tributaries of the south region and by the sewage treatment; inorganic species (DIN) were retained in the reservoir, while the organic species (TON) were exported. The results of the statistical tests of analysis of cluster and principal component analysis of main components the (PCA) had evident that the characteristic seasonality of biome closed influences in the dynamics of the nitrogen species in the Lake Paranoá.

Keywords: tropical reservoir, nitrogen, mass balance, dynamics of nutrients

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1 Objetivo Geral	3
2.2 Objetivos Específicos	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 Lagos, reservatórios e seus compartimentos	4
3.1.1 LagoParanoá.....	7
3.2Ciclos Biogeoquímicos	8
3.2.1 Ciclo do nitrogênio.....	11
3.3 Balanço de Massa.....	13
4. METODOLOGIA	17
4.1 Área de Estudo	17
2 Amostragem	21
4.2.1 Água livre.....	21
4.2.2 Sedimentos	26
4.3 Preparo de amostras	26
4.3.1 Amostras de água livre.....	26
4.3.2 Amostras de sedimento	27
4.4 Parâmetros analisados e métodos de análise	27
4.4.1 Parâmetros físico-químicos	27
4.4.2 Espécies Inorgânicas do nitrogênio	27
4.4.3 Espécies Orgânicas do Nitrogênio	29
4.4.3 Parâmetros complementares e biológicos	30
4.4.4 Parâmetros dos sedimentos	30
4.5 Elaboração de mapas de distribuição espacial dos parâmetros investigados no Lago Paranoá 31	
4.6 Cálculos dos fluxos difusivos das espécies inorgânicas na interface sedimento-água.....	31
4.7 Cálculo do Balanço de Massa	33
4.7.1Cálculo das Entradas Externas	33

4.7.2 Cálculo das Entradas Internas	34
4.7.3 Cálculo da Saída.....	34
4.8 Cálculo dos estoques das espécies de nitrogênio	34
4.8.1 Coluna d'água	34
4.8.2 Sedimento.....	35
4.9 Análise estatística dos dados	35
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1 Figuras de Mérito	36
5.2 Variação temporal das variáveis físico-químicas, das espécies de nitrogênio, silício de clorofila-a nos principais tributários, no ponto à jusante da Barragem e no Lago Paranoá	36
5.2.1 Tributários (Torto, Bananal, Gama e Riacho Fundo) e saída da Barragem (à jusante).....	36
5.1.2 Variação sazonal nas águas do Lago Paranoá	44
5.1.3 Estações de Tratamento de Esgotos (ETEs).....	50
5.1.3 Estações de Tratamento de Esgotos (ETEs).....	51
5.2. Variação Espacial.....	52
5.2.1 Tributários	52
5.2.2 Distribuição vertical (superfície e fundo) das variáveis investigadas no Lago Paranoá	54
5.2.3 Distribuição horizontal das variáveis investigadas nas águas do Lago Paranoá	58
5.3 Cálculo das Cargas de Entrada e Saída das Espécies de Nitrogênio no Reservatório e do estoque de NT na Coluna d'Água e nos Sedimentos	67
5.4 Balanço de Massa.....	72
6. CONCLUSÃO	75
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Estratificação térmica de lagos e reservatórios de regiões tropicais (adaptado de ESTEVES, 2011).....	5
Figura 2- Ciclo do nitrogênio em corpos aquáticos: 1- fixação de N por bactérias do gênero <i>Rhizobium</i> e cianobactérias; 2- entrada de NOP e NOD através de lançamento de aporte alóctone; 3- produção de amônio; 4- nitrificação sendo oxidação do amônio a nitrito por bactérias do gênero <i>Nitrossomonas</i> ; 5- nitrificação sendo oxidação de nitrito a nitrato por bactérias do gênero <i>Nitrobacter</i> ; 6- redução assimilatória sendo nitrato reduzido a nitrito e amônio; 7- denitrificação redução do nitrato a N ₂ em ambiente anóxico e 8- anammox oxidação anaeróbia do amônio por bactérias dos gêneros <i>Bricardia</i> , <i>Kuenenia</i> , <i>Scalindua</i> e <i>Anammoxoglobus</i> (adaptado de ESTEVES, 2011).....	14
Figura 3- Balanço de massa simplificado.....	15
Figura 4 Localização da área de estudo compreendida pela Bacia do Lago Paranoá e sub-bacias. (Fonte: os autores)	18
Figura 5- Uso e ocupação do solo da Bacia do Lago Paranoá (adaptado de NUNES, 2016).	19
Figura 6 -Precipitação pluviométrica e variação de temperatura registrada no período de estudo (fonte: INMET)	22
Figura 7 Localização dos pontos de coleta de amostras de água no Lago Paranoá.	23
Figura 8 -Vela para amostragem de água intersticial (maior detalhamento da estrutura deste amostrador ver o anexo 1).....	25
Figura 9 Testemunho referente ao ponto PS do tubo de PVC.....	28
Figura 10 -Etapas envolvidas para cálculos futuros do fluxo de N-NH ₄ ⁺ onde: A= coleta das amostras utilizado a vela, B= amostras em laboratório prontas para análise e C= gradiente de concentração obtido para amônio no ponto PC durante a terceira coleta. .	32
Figura 11 -Diagramas de <i>Boxplot</i> das variáveis físico-químicas, clorofila-a e nitrogênio na Barragem entre os períodos seco e chuvoso, Ponto central: média; quadrado: erro padrão; bigode (wiskers): intervalo de confiança (95%) e * diferenças significativas (p<0,05).	40
Figura 12 -Diagramas de <i>Boxplot</i> das variáveis físico-químicas, espécies de nitrogênio, Cl-a, DBO ₅ e Si nos Tributários nos períodos chuvoso e seco. Ponto central: média; quadrado: erro padrão; bigode (wiskers): intervalo de confiança (95%) e * diferenças significativas (p<0,05).	42
Figura 13- Diagramas de <i>Boxplot</i> das variáveis físico-químicas, silício, DBO ₅ , clorofila-a e das espécies de nitrogênio no Lago Paranoá entre os períodos chuvoso e seco. Ponto central – média; quadrado – erro padrão; bigode (wiskers)- intervalo de confiança (95%). * diferenças significativas (p<0,05).	46
Figura 14 -Diagramas de <i>Boxplot</i> de nitrogênio na forma de amônio N-NH ₄ ⁺ nas Estações de Tratamento cujo Lago Paranoá é corpo receptor de efluentes tratados, nos períodos chuvoso e seco. Ponto central: média; quadrado: erro padrão; bigode (wiskers): intervalo de confiança (95%) e * diferenças significativas (p<0,05).	52

Figura 15- Diagramas de <i>Boxplot</i> das variáveis físico-químicas, clorofila-a e das espécies de nitrogênio nos tributários Lago Paranoá separados como tributários das regiões norte e sul do reservatório. Ponto central: média; quadrado: erro padrão; bigode (wiskers): intervalo de confiança (95%) e * diferenças significativas ($p < 0,05$).	53
Figura 16- Variação da temperatura em função da profundidade de coleta ao longo de todo período de estudo no Lago Paranoá	54
Figura 17- Diagramas de <i>Boxplot</i> das variáveis físico-químicas, clorofila-a e das espécies de nitrogênio no Lago Paranoá entre a superfície e o fundo do reservatório. Ponto central: média; quadrado: erro padrão; bigode (wiskers): intervalo de confiança (95%) e * diferenças significativas ($p < 0,05$).	55
Figura 18 -Mapas de distribuição espacial das espécies inorgânicas de Nitrogênio no Lago Paranoá. A: Nitrogênio na forma de amônio ($N-NH_4^+$); B: Nitrogênio na forma de nitrato ($N-NO_3^-$) e Nitrogênio na forma de nitrito ($N-NO_2^-$).	59
Figura 19- Mapas de distribuição espacial das espécies orgânicas de Nitrogênio no Lago Paranoá. A: Nitrogênio Orgânico Particulado (NOP); B: Nitrogênio Orgânico Dissolvido e C: Nitrogênio Orgânico Total.	60
Figura 20- Mapas de distribuição espacial de: A: Silício; B: Clorofila-a e C: Sólidos Suspensos Totais (SST) no Lago Paranoá.	61
Figura 21- Imagens do satélite Landsat 08 do Lago Paranoá nos meses de realização das coletas: a) outubro de 2016; b) dezembro de 2016; c) fevereiro de 2017; d) abril de 2017; e) junho de 2017 e f) agosto de 2017. Fonte: UGS, 2017	63
Figura 22- Mapas de distribuição espacial de $N-NH_4^+$ obtidas a partir de sensoriamento remoto	64
Figura 23- Gráficos de pesos obtidos por análise de Componentes Principais das espécies de nitrogênio e variáveis físico-químicas no Lago Paranoá entre outubro de 2016 e agosto de 2017. a) e b) correspondem a dados da estação de chuva e c) e d) correspondem aos dados referentes a estação seca.	65
Figura 24- Análise Hierárquica das espécies de nitrogênio e variáveis físico-químicas no Lago Paranoá entre outubro de 2016 e agosto de 2017; onde: código P3-1 indica o ponto 3 da primeira coleta; código P7-5 indica o ponto 7 da quinta coleta.	66
Figura 25- Concentrações médias de nitrogênio na forma de amônio $N-NH_4^+$ na água intersticial neste estudo.	68
Figura 26- Perfil de Nitrogênio total nos pontos de coleta de testemunho do sedimento	69
Figura 27 -Estoque de nitrogênio na coluna d'água e nos sedimentos do Lago Paranoá. NT: nitrogênio Total; t: toneladas ou 10^6 gramas (Mg)	71
Figura 28- Balanço anual total de NID no Lago Paranoá. NID: nitrogênio dissolvido Total (NH_4^+ , NO_2^- e NO_3^-). Mg: megagrama ou 10^6 g; ETES- somente $N-NH_4^+$	73
Figura 29- Balanço anual total de NOT no Lago Paranoá NOT: nitrogênio orgânico total; Mg: megagrama ou 10^6 g	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Códigos dos Pontos, suas coordenadas geográficas e número de coletas realizadas nos tributários do Lago Paranoá e a Jusante da Barragem	23
Tabela 2 Códigos dos Pontos, suas coordenadas geográficas e datas das coletas realizadas no Lago Paranoá	24
Tabela 3- Códigos dos Pontos e suas coordenadas geográficas das coletas de água intersticial realizadas no Lago Paranoá	26
Tabela 4- Figuras de mérito dos métodos empregados para as análises das espécies nitrogenadas.....	36
Tabela 5- Concentração média e desvio padrão das variáveis físico-químicas, orgânicas e inorgânicas de nitrogênio, clorofila-a, silício (Si) e DBO ₅ nos principais tributários, e no ponto à jusante da barragem do Lago Paranoá, durante as estações de chuva e de seca.	39
Tabela 6- Concentração média e desvio padrão das características físico-químicas, das espécies de nitrogênio e clorofila-a no Lago Paranoá, durante as estações de chuva e de seca.	45
Tabela 7- Variação das concentrações médias das espécies orgânicas e inorgânicas de nitrogênio no Lago Paranoá e em outros reservatórios de clima tropical do Brasil e do mundo	51
Tabela 8 -Vazão, concentração média e desvio padrão N-NH ₄ ⁺ nos efluentes das estações de tratamento (ETEs) durante as estações de chuva e de seca.	51
Tabela 9-Cargas de nitrogênio de entrada e saída do Lago Paranoá.....	70
Tabela 10- Balanço de Massa para as espécies de Nitrogênio para os períodos de chuva e seca no Lago Paranoá.	72

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$\mu\text{g L}^{-1}$ - micrograma por litro

ACP- Análise de Componentes Principais

ADASA- Agência Reguladora de Águas, Energia e Saneamento do Distrito Federal

ANA - Agência Nacional de Águas

APHA- Associação Americana de Saúde Pública

$^{\circ}\text{C}$ - graus celsius

CAESB - Companhia de Saneamento Ambiental de Brasília

CE- Condutividade elétrica

CEB - Companhia Energética de Brasília

Cl-a- Clorofila-a

COT - Carbono Orgânico Total

DBO- Demanda Bioquímica de Oxigênio

DP – Desvio Padrão

ETE – Estação de Tratamento de Esgoto

FAV- Faculdade de Agronomia e Veterinária

IUPAC- União Internacional de Química Pura e Aplicada (do inglês “International Union of Pure and Applied Chemistry

LD – Limite de detecção

m- Metro

mg L^{-1} - miligrama por litro

NASA- Agência Espacial Norte Americana (do inglês “National Aeronautics and Space Administration”)

NID - Nitrogênio inorgânico dissolvido

N-NH₄⁺ - Nitrogênio na forma de amônio

N-NO₂⁻ - Nitrogênio na forma de nitrito

N-NO₃⁻ - Nitrogênio na forma de nitrato

NOD – Nitrogênio orgânico dissolvido

NOP - Nitrogênio orgânico particulado

NOT – Nitrogênio orgânico total

NT – Nitrogênio total

NtU- Unidade Nefelométrica de Turbidez

OD- Oxigênio Dissolvido

pH- potencial Hidrogeniônico

SB- Saída da Barragem

SST- Sólidos Suspensos Totais

TB- Tributário Bananal

TDH – Tempo de detenção hidráulica

TEMP- Temperatura

TG- Tributário Gama

TRF- Tributário Riacho Fundo

TT- Tributário Torto

1. INTRODUÇÃO

Ao longo dos últimos séculos, o uso humano da água doce resultou na degradação dos ecossistemas aquáticos (GERSON et al., 2016; GOPHEN, 2000).

O surgimento de plantações, instalações industriais e a ocupação do solo que circundavam fontes desse recurso, ocasionaram problemas de qualidade de água, tais como: a alta nas concentrações de nitrogênio e fósforo, a floração de cianobactérias, a deficiência na disponibilidade de oxigênio dissolvido, a morte da biota, a eutrofização, entre outros (LI et al., 2012; HOU et al., 2016).

A entrada excessiva de nitrogênio e fósforo em lagos e reservatórios é o motor gerador da eutrofização (LIJKLEMA, 1994; KÕIV, et al., 2011). Nitrogênio e fósforo são necessários para fomentar o crescimento das plantas aquáticas, sendo os principais nutrientes limitantes na maioria dos ecossistemas aquáticos e terrestres (YAO et al., 2017).

No entanto, o Nitrogênio (N) merece destaque porque sua entrada nos sistemas aquáticos ocorre por processos tipicamente antropogênicos como: o descarte de resíduos urbanos e agrícolas, além da fixação e deposição do N₂ atmosférico (LIU, et al., 2011; PEARL et al., 2014).

Inúmeros fatores vão determinar as transformações biogeoquímicas, tanto na coluna d'água como na interface sedimento-água (ZHOU et al., 2016). Temperatura, potencial hidrogeniônico (pH), granulometria, porosidade e outros, influenciam na transformação dos nutrientes nos sedimentos, podendo atuar como fontes ou sumidouros dos mesmos (HAVENS et al., 2001; DALSGAARD e THAMDRUP, 2002).

Existem diferenças fundamentais entre os processos biogeoquímicos de ciclagem de nitrogênio e fósforo pois, as transformações entre diferentes formas de nitrogênio são mais complexas, incluindo a fixação de nitrogênio, nitrificação, denitrificação, amonificação, entre outros (CONLEY et al., 2009; YAO et al., 2017).

A crescente demanda por recursos hídricos, sobretudo nos grandes centros urbanos, faz necessária a compreensão dos processos de armazenamento em lagos e reservatórios, bem como a execução de melhores práticas de gestão eficiente do abastecimento de água potável (OMAR e HOCKING, 2017; HUO et al., 2017).

No Distrito Federal, a expansão das fronteiras agropecuárias e urbanas, o elevado crescimento populacional e o registro dos menores volumes da capacidade dos reservatórios em décadas, causaram impactos negativos no tocante à demanda de água potável na bacia hidrográfica do Lago Paranoá. Ações de conscientização da população para o uso racional e sustentável dos recursos hídricos estão em vigor desde o agravamento da crise hídrica na região. O rodízio no fornecimento de água mesmo com início do período chuvoso, não exclui a necessidade de práticas de gerenciamento e planejamento ambiental adequado (GDF, 2012; Braziliense, 2017).

A proposta existente de captação de água do Lago Paranoá para abastecimento da população de Brasília e entorno reitera a necessidade de estudos sobre a variação espaço-temporal dos aportes de nutrientes, bem como da dinâmica e o balanço de massa que permitam avaliar o potencial de eutrofização e a consequente deterioração da qualidade da água deste sistema. Torna-se cada vez mais premente a necessidade de manutenção do nível trófico conquistado após efetiva remoção de nutrientes provocada pela construção das estações de tratamento, da ampliação do sistema de coleta e da redução dos lançamentos irregulares de esgoto. Além disso, é importante avaliar a contribuição do compartimento bêntico (sedimento e água intersticial) nessa dinâmica e no balanço de massa, com intuito de definir se o Lago Paranoá exerce a função de reservatório ou exportador desses nutrientes.

As principais contribuições e inovações do presente estudo são que este é o primeiro que lida com o balanço de massa das espécies orgânicas e inorgânicas de Nitrogênio, incluindo a avaliação de cargas externas e internas em reservatórios tropicais profundos. Além disso, é um dos poucos estudos que levam em conta as diferentes formas químicas dos nutrientes no balanço de massa, não apenas o nitrogênio total como comumente é encontrado na literatura.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar a dinâmica das espécies nitrogenadas (orgânicas e inorgânicas) na bacia hidrográfica bem como o balanço de massa de nitrogênio do Lago Paranoá.

2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar a variação espaço-temporal das formas orgânicas (nitrogênio orgânico dissolvido - NOD e nitrogênio orgânico particulado -NOP) e inorgânicas (N-NH_4^+ , N-NO_2^- e N-NO_3^-) nos principais tributários e no Lago Paranoá, procurando identificar a origem e a relação com uso e ocupação de solo nas diferentes sub-bacias; bem como compreender a dinâmica desses nutrientes no ambiente em questão.
- Determinar os fluxos médios sazonais (período de seca e período de chuva) das espécies nitrogenadas dos principais tributários do Lago Paranoá, bem como verificar se existem diferenças nestes fluxos entre estes períodos;
- Determinar a existência e a magnitude de fluxos difusivos na interface sedimento-água e avaliar sua contribuição no balanço de massa;
- Calcular as cargas de entrada e saída do Lago Paranoá para as diferentes formas de nitrogênio;
- Estimar o balanço de massa das formas de nitrogênio no Lago Paranoá para período de seca e de chuva, bem como o balanço anual, além de classificar o Lago Paranoá como exportador ou reservatório de nutrientes.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Lagos, reservatórios e seus compartimentos

Lagos, lagoas, represas e reservatórios são ambientes lênticos, ou seja, ambientes de água quase parada ou de baixa velocidade de renovação. Reservatórios são lagos de origem antrópica, formados artificialmente pelo barramento de rios ou córregos com intuito de incrementar a matriz energética, propiciar atividades de irrigação, abastecimento de água, lazer e outros fins (OLIVEIRA e GOULART, 2000; WIEGAND et al., 2016). Segundo Horne e Goldman (1994), nesses ambientes ocorrem a ciclagem de materiais e a predominância de fenômenos de origem autóctone, ou seja, que são oriundos do interior do corpo aquático.

Segundo Esteves (2011) pode-se dividir os lagos em três compartimentos: Região Litorânea, Região Linmética ou Pelágica e Região Bentônica. A região litorânea é a que está em permanente contato com o ecossistema terrestre, sendo possuidora de grande complexidade trófica, além de promover o recebimento dos aportes de origem alóctone (origem fora do corpo aquático) (TUNDISI, 2008; ESTEVES, 2011). A região pelágica caracteriza-se pela diminuição gradativa de incidência de radiação solar, temperatura, luminosidade e alteração nos padrões físico-químicos de qualidade de água que ocasiona uma divisão em duas sub-regiões: epilímnio e hipolímnio. As fronteiras entre hipolímnio e epilímnio podem ser delimitadas no metalímnio: ponto de compensação da fotossíntese que equilibra produção primária e respiração (TUNDISI, 2008). Na região bentônica, localizada no fundo do ecossistema, predominam os processos de sedimentação de origem alóctone e decomposição dos detritos orgânicos (TUNDISI, 2008; ESTEVES, 2011).

A radiação solar faz com que a coluna d'água de ambientes lênticos apresentem uma divisão ou particionamento por diferenças de temperatura e luminosidade, conforme Figura 01.

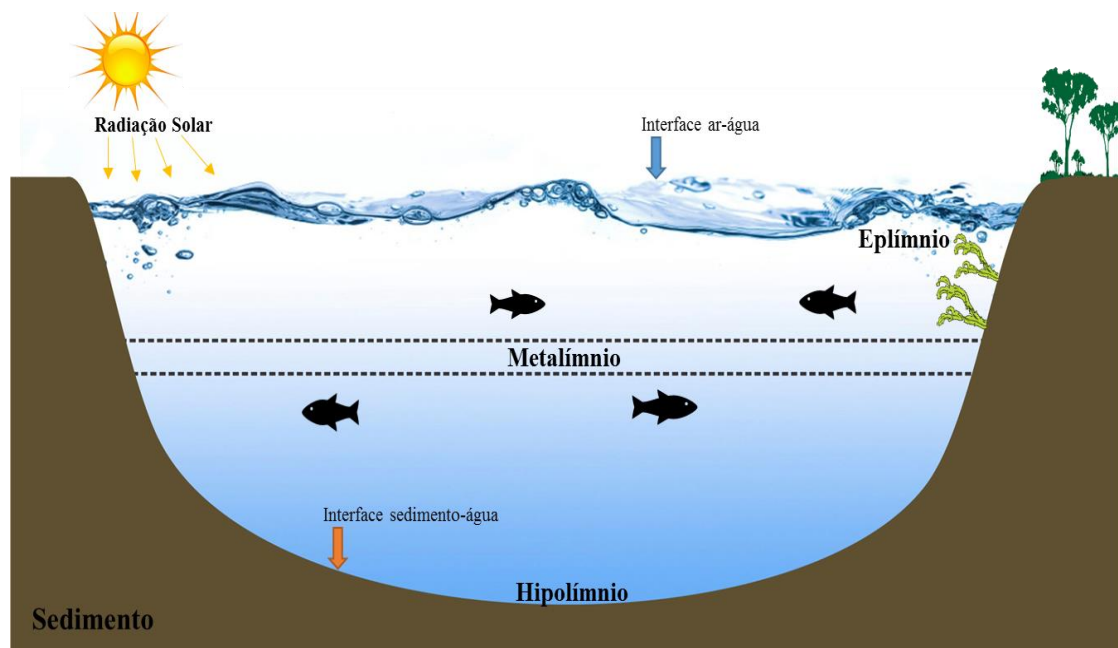


Figura 1- Estratificação térmica de lagos e reservatórios de regiões tropicais (adaptado de ESTEVES, 2011).

Esta estratificação térmica pode também se refletir em estratificação química, havendo mudanças significativas nas concentrações de componentes importantes para a manutenção dos seres desse ecossistema como: oxigênio dissolvido (OD), silício (Si), fosfato (PO_4^{3-}), nitrato (NO_3^-) e outros (KVARNÄS, 2001; WETZEL, 1993).

Em lagos de regiões tropicais, os fenômenos de estratificação de massa de água acontecem de maneira diferenciada daqueles de regiões temperadas, devido aos processos geológicos que os originam, profundidade reduzida e da variação sazonal da temperatura pouco acentuada em relação à variação diária (TUNDISI, 2001). As condições de temperatura variam mais nos reservatórios do que nos lagos, em função do tempo de retenção mais curto (VON SPERLING, 1996). Lagos tropicais rasos frequentemente têm suas regiões litorâneas colonizadas por densas comunidades de macrófitas aquáticas, podendo ser verificadas grandes diferenças na estrutura térmica da coluna d'água das regiões de menor para as de maior profundidade.

Diferentemente, em lagos tropicais mais profundos e com pouca influência do vento no inverno ocorre inicialmente o resfriamento do epilímnio, em seguida do metalímnio e finalmente toda coluna d'água se apresenta homotérmica e desestratificada (ESTEVES, 2011; STRASKRABA e TUNDISI, 2000).

O verão de regiões tropicais coincide com a maior pluviosidade, portanto, com nível d'água mais elevado nesses ambientes. Neste período, as estratificações duradouras são observadas e em muitos casos abrangem toda a estação. Além disso, nos grandes centros urbanos, a pavimentação permite que as primeiras chuvas façam o carreamento dos nutrientes até o corpo d'água (LIANG et al., 2016; SHENG et al., 2012).

A condição física de um corpo hídrico influencia nos processos químicos e biológicos na água observados em rios, lagos e reservatórios. A água é um dos componentes básicos dos ciclos geoquímico e biogeoquímico e sempre terá em solução espécies químicas que podem ou não ser poluentes (BURNETT et al., 2001).

Os efeitos do aporte alóctone de nutrientes e da carga autóctone são diretamente influenciados pela hidrodinâmica da coluna de água (WÜEST& LORKE, 2003). A matéria orgânica alóctone de origem terrestre é bem complexa, com moléculas de alto peso molecular, substâncias húmicas, de difícil degradação sendo denominada matéria orgânica refratária (WETZEL, 2001).

A matéria orgânica de origem autóctone pode ser oriunda da lise de células algais, de material orgânico dissolvido liberado das células das algas, além da lixiviação de células mortas e de macrófitas aquáticas. De maneira geral, a matéria orgânica autóctone normalmente apresenta peso molecular menor (CHEN e WANGERSKY, 1996).

Importante salientar que, a matéria orgânica produzida e acumulada no solo ao longo dos meses de estiagem pode ser lixiviada para corpos aquáticos no período de chuva, enriquecendo os reservatórios com carbono alóctone e expondo microrganismos a esse processo o que altera seu metabolismo (WETZEL, 1993). Concomitantemente, as macrófitas presentes na região litorânea poderão ser arrastadas para regiões no interior do corpo d'água, sendo a decomposição dessa biomassa um dos fatores responsáveis pelo aumento do consumo de oxigênio disponível (ESTEVEVES, 2011; FERRANTE et al., 2001; WETZEL, 1993).

Duas características dos lagos e reservatórios que têm grande influência na qualidade da água são: profundidade e o tempo de detenção ou tempo de residência. O tempo de residência pode ser entendido como a relação entre o volume e a vazão que sai do lago ou reservatório, deste modo, pode ser compreendido nesse ínterim, como o tempo

de esvaziamento do reservatório ou lago se todas as entradas de água fossem interrompidas (THOMANN, 1998; CHAPRA, 1997).

As cidades brasileiras de Porto Alegre, Florianópolis e Maceió apresentam sua expansão em meio a lagos naturais, já Rio de Janeiro, São Paulo e Belo Horizonte possuem lagos artificiais na zona urbana. A cidade de Brasília é um caso especial, pois o Lago Paranoá foi projetado e construído para emoldurar o crescimento da cidade, ou seja, foi planejado junto com a capital federal (FERRANTE et al., 2001).

3.1.1 Lago Paranoá

Situado a jusante de Brasília, desde seu enchimento, em 1959, já existiam alertas sobre o envelhecimento do Lago, devido a cobertura vegetal presente em seu fundo. As ações antrópicas desenvolvidas na bacia de drenagem provocaram uma aceleração do processo de eutrofização que chegou ao seu pico na década de 1970. As principais fontes de nutrientes constatadas nessa época foram os tributários (em especial Riacho Fundo), galerias de águas pluviais, esgotos clandestinos, lixiviação e os efluentes das Estações de Tratamento de Esgoto (FERRANTE et al., 2001).

Atualmente, a bacia do Lago Paranoá vem sofrendo alterações antrópicas causadas pelo aumento da população, do número de residências, mas principalmente devido alterações na dinâmica de uso e ocupação do solo, o que implica diretamente na alteração da qualidade da água do Lago. Menezes (2010) relata que na foz dos tributários Riacho Fundo e Bananal, o Lago Paranoá passa por um processo de assoreamento, resultando na diminuição do volume de água armazenada e na redução da superfície.

O acelerado crescimento populacional do Distrito Federal (DF), associado às mudanças nos ciclos climáticos e à escassez hídrica de 2016/17, aumentaram a demanda de água para abastecimento público. Como consequência, o Lago Paranoá está sendo utilizado pela Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal (CAESB) como manancial para abastecimento de água. A CAESB, no que diz respeito à disponibilidade de água do Lago Paranoá, afirma que este manancial tem capacidade de fornecer de 50 a 200 litros de água tratada por segundo, para fins de abastecimento público do Distrito Federal. Contudo, por ser um manancial urbano, seu uso como fonte de abastecimento

traz a preocupação quanto à presença das cianobactérias potencialmente tóxicas caso não haja manutenção da qualidade da água do reservatório (PIRES, 2004).

A bacia do Lago Paranoá recebe a maior contribuição de esgotos sanitários da população urbana do DF proveniente de três Estações de Tratamento de Esgoto (ETE) inseridas na bacia. Apesar de ser corpo receptor de afluentes, o lago ainda é o principal corpo hídrico utilizado como lazer no DF. Convém salientar que, apesar de tombada em sete de dezembro de 1987 e constar na lista de Patrimônio da Humanidade pela UNESCO (Organizações das Nações Unidas para a Educação, Ciência e Cultura), Brasília só recebeu legislação específica ao tombamento em 1990, quando não só a cidade, mas também o Lago Paranoá, foram declarados monumentos nacionais (GDF, 2012; SANTOS, 2008).

3.2 Ciclos Biogeoquímicos

Os fluxos de movimento de tipos específicos de matéria variam, bem como o conteúdo dessa matéria em um ambiente. A maior parte dos ciclos de matéria tem um componente biológico representativo, com base em processos bioquímicos ocorridos em plantas e microrganismos, inclusive nos reservatórios e lagos (LIJKLEMA, 1994; HAVENS et al., 2003). Os ciclos em que os microrganismos participam são chamados de ciclos biogeoquímicos e descrevem a dinâmica da matéria nos ecossistemas. A maior parte dos ciclos biogeoquímicos envolve elementos macronutrientes como carbono, nitrogênio, o oxigênio e o fósforo (MANAHAN, 2013; CHAPRA, 1997).

Macronutrientes são substâncias que formam a base química dos ecossistemas, destacando-se o carbono, o oxigênio, o hidrogênio, o fósforo e o nitrogênio. Esses elementos permanecem na biosfera nas formas mineral e orgânica, em ciclos biogeoquímicos que obedecem a Lei da Conservação de Massa (BARROS, 2005).

Geralmente, lagos rasos favorecem a ciclagem interna de nutrientes, fenômeno que ocorre devido à proximidade dos depósitos de nutrientes contidos nos sedimentos da região bentônica com a camada eufótica, levando a uma maior produtividade primária (ANSARI e GILL, 2014). Elevados tempos de residência favorecem a assimilação dos

nutrientes pelos organismos, entretanto tempo de residência (TR) mais curtos impedem essa assimilação, contribuindo para um menor aumento da biomassa.

Os padrões de estratificação, sobretudo a densidade, determinam a movimentação horizontal e vertical das massas d'água, influenciando na distribuição espacial dos nutrientes dentro do ecossistema lacustre (ESTEVES, 2011).

Ainda segundo Esteves (2011), o metabolismo de um ecossistema aquático compreende três etapas: produção, consumo e decomposição. A produção, ou produtividade, é realizada pelos organismos fotossintetizantes representados pelo fitoplâncton, macrófitas e algumas bactérias produtoras de matéria orgânica. A biomassa dos produtores primários é a principal fonte de energia para sustentar o restante da cadeia alimentar.

O consumo da energia produzida ocorre em diferentes níveis tróficos. Os organismos que se utilizam diretamente da biomassa dos produtores primários são os consumidores primários, como zooplâncton, peixes e insetos aquáticos (ODUM e BARRET, 2008). A decomposição é a mineralização da matéria orgânica, promovida por bactérias e fungos, sendo uma etapa fundamental para a circulação dos nutrientes no ecossistema aquático (DODDS e WHILES, 2010).

Nos estudos sobre a dinâmica dos lagos e reservatórios a avaliação das concentrações dos macronutrientes carbono, nitrogênio e fósforo é importante para entender o ecossistema (ODUM e BARRET, 2008). Wetzel (1993) afirma que, em estudos limnológicos, a maioria dos dados de fósforo são analisados na forma de fósforo total e ortofosfato. O ciclo do fósforo se realiza em três compartimentos: no epilímnio, na região litorânea e no sedimento. No epilímnio, o plâncton captura do fósforo. Na região litorânea, as plantas aquáticas, captam fósforo para o seu desenvolvimento, liberando-o na forma de matéria orgânica após sua morte. Uma parte importante do ciclo do fósforo em ecossistemas aquáticos acontece no sedimento, onde a concentração do fósforo é bem maior do que na coluna d'água. As trocas de fósforo entre o sedimento e a água são reguladas por: processos de sorção, interações redox dependentes da quantidade de oxigênio e atividades de microrganismos presentes (WETZEL, 1993).

Pesquisa realizada em um lago eutrófico nos Estados Unidos obteve uma carga total de fósforo de 1,335 kg/dia. Entretanto o fósforo total liberado a partir do sedimento

foi de 7,1 mg/dia, diminuindo a relação nitrogênio/fósforo (N/P) no período (NIKOLAI e DZALOWSKI, 2014). Morales- Marin et al., 2017 verificaram que apenas um tributário do Lago Diefenbacher no Canadá, o Riacho Kneehills, fornecia para o reservatório uma carga de fósforo total de 18,2 toneladas por ano.

O carbono possui um dos ciclos mais complexos, abrangendo vários processos limnológicos, desde a produção primária, passando por cadeias alimentares, até fenômenos de sucessão biológica (ESTEVES, 2011).

O carbono tem uma fase orgânica e uma fase inorgânica. O carbono orgânico total (COT) é formado pela parte de detritos e pelo particulado da biota. O carbono presente nos detritos é composto por duas frações: o carbono particulado (COP) e o dissolvido (COD). O carbono particulado dos detritos é fundamental na cadeia alimentar da comunidade bentônica. O carbono dissolvido provém da decomposição de plantas e animais e partir de produtos de excreção destes organismos. A fase inorgânica do carbono (CO_2), tem origem na atmosfera, águas subterrâneas, decomposição e respiração de organismos (ESTEVES, 2011; DODDS e WHILES, 2010).

Pesquisa realizada em um reservatório subtropical por Grinham e colaboradores (2017) obtiveram a concentração média de 4mg L^{-1} de carbono orgânico total (COT), sendo que desses 80 por cento (80%) está na fração dissolvida (COD). Do mesmo modo, as concentrações médias do COD para o Lago Changshou na China variaram de 4,88 a $6,45\text{ mg L}^{-1}$ (JIANG, et al., 2016). As características dinâmicas da matéria orgânica dissolvida, foi utilizada para explicar a especiação das espécies de mercúrio dissolvido nas águas do reservatório Três Gargantas na China, onde a variação das concentrações médias encontradas estão entre 3,0 e 10 mg L^{-1} (JIANG, et al., 2018). Com relação à sazonalidade e influência da precipitação em lagos de clima tropical e subtropical da Austrália, pesquisadores constataram variação nas concentrações do COD no período seco entre 1,5 e 15 mg L^{-1} e no período chuvoso entre 1,0 e 11 mg L^{-1} (HELSTIN, et al., 2015).

Ao se referir aos fenômenos físico-químicos ocorrentes em ecossistemas lacustres, é necessário o entender os fluxos de entrada e saída de nutrientes bem como a incorporação desses no ambiente para melhor compreensão do metabolismo. Chapra, 1997 define a relação entre o volume e o fluxo que sai de um lago ou reservatório desse mesmo corpo d'água como tempo de retenção. Problemas de poluição da água em

sistemas lênticos podem estar relacionados a longos tempos de retenção nestes sistemas. Tempos de detenção em lagos são usualmente na ordem de anos, enquanto em rios, na ordem de dias (CHIN, 2013; CONLEY, et al., 2009).

Havens e colaboradores (2003) perceberam uma mudança na relação nitrogênio fósforo N/P quando da diminuição do tempo de retenção em um lago subtropical. Segundos esses autores o nitrogênio passou a ser o elemento limitante no sistema onde antes todo o aporte de fósforo era amortecido pelo ambiente.

Além da compreensão dos fluxos de entrada e saída em sistemas lênticos, há a necessidade de se vislumbrar, também, como esses fluxos interagem com o ecossistema impactado, principalmente no tocante da entrada de poluentes, já que nos sistemas lóticos, a correnteza carrega esses poluentes ao longo do curso (Ansari e Gill, 2014).

3.2.1 Ciclo do nitrogênio

A atmosfera tem 78% de nitrogênio elementar N_2 e representa um reservatório desse elemento essencial. O Nitrogênio (N), embora contribua menos que o carbono ou o oxigênio para a formação da biomassa, é essencial para o metabolismo e constituição celular, compondo proteínas, peptídeos e aminoácidos, e pode ser limitante para a produção biológica em ecossistemas aquáticos.

O Nitrogênio forma ligações covalentes versáteis com carbono integrando o funcionamento das biomoléculas orgânicas. Além disso, é redox-ativo em meio aquoso, portanto é uma fonte potente de energia eletroquímica para o metabolismo biológico (STÜEKEN et al., 2016).

As principais fontes de Nitrogênio nos ecossistemas aquáticos continentais são a fixação biológica de nitrogênio, a chuva, o aporte orgânico e inorgânico a partir de ecossistemas adjacentes e, atualmente em grande escala, o aporte de efluentes domésticos e industriais não tratados ou lançados nos corpos d'água.

As formas de nitrogênio na água são: Nitrogênio Orgânico Particulado NOP (organismos ou detritos), Nitrogênio Orgânico Dissolvido NOD (compostos lixiviados) e o Nitrogênio Inorgânico Dissolvido NID, compreendido pela soma das espécies nitrato,

nitrito e amônio ($\text{N-NO}_3^- + \text{N-NO}_2^- + \text{N-NH}_4^+$). (TUNDISI, 2008; ANSARI e GILL, 2014; STÜEKEN et al., 2016).

Os íons nitrato e amônio historicamente são considerados de grande importância nos ecossistemas aquáticos continentais, pois são as formas principais assimiladas por produtores primários (ESTEVES, 2011).

Em relação a distribuição das espécies nitrogenadas inorgânicas nos compartimentos de ambientes lacustres o amônio e nitrito são as principais espécies presentes no hipolímnio, já o nitrato é a espécie mais abundante no epilímnio (STÜEKEN et al., 2016).

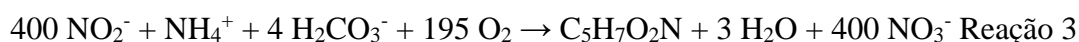
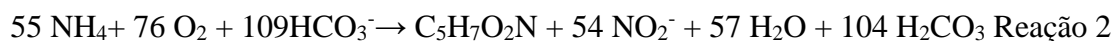
As fontes de nitrogênio em corpos aquáticos incluem: precipitação pluviométrica e outras fontes alóctones; fixação de nitrogênio na água e nos sedimentos; escoamento superficial e sub-superficial da bacia hidrográfica. Perdas de nitrogênio ocorrem por meio do escoamento para fora do sistema e pelo processo de denitrificação (WETZEL, 1993; STÜEKEN et al., 2016).

Os processos de ciclagem do nitrogênio que ocorrem no ambiente são a nitrificação, a denitrificação e a fixação biológica, onde:

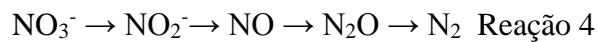
- fixação biológica ocorre através da atividade de bactérias do gênero *Rhizobium* e cianobactérias (Reação 1).



- nitrificação consiste na oxidação do amônio a nitrito e nitrato por microrganismos na região aeróbia. A etapa de oxidação do amônio a nitrito é chamada nitrificação, realizada pelas bactérias do gênero *Nitrossomonas* (Reação 2). A etapa de oxidação de nitrito a nitrato é chamada de nitratação, realizada pelas bactérias do gênero *Nitrobacter* (Reação 3). O composto $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ representa a fórmula mínima da composição desses microrganismos responsáveis por estas etapas.



- desnitrificação é o caminho inverso da nitrificação até a liberação de nitrogênio gasoso, em ambiente anóxico (Reação 4). A etapa de obtenção do nitrogênio gasoso (N₂) a partir do nitrato ocorre com maior consumo de matéria orgânica e energia. A etapa de obtenção por via rápida do N₂ é conhecida como anammox (oxidação anaeróbia da amônia), eliminando a etapa inversa à nitratação, com menor consumo de energia. As bactérias que promovem a etapa anammox compreendem quatro gêneros: *Bricardia*, *Kuenenia*, *Scalindua* e *Anammoxoglobus*, apresentando versatilidade tanto quanto a utilização de matéria orgânica quanto à presença de oxigênio. (CHAPRA, 1997; TUNDISI, 2008; ESTEVES, 2011)



A molécula de N₂ é muito estável sendo o rompimento dessa a etapa limitante no ciclo do elemento. Isso ocorre por intermédio de processos que envolvem muita energia, como nas descargas elétricas atmosféricas produzindo óxidos de nitrogênio. A forte atividade redox sugere que o ciclo do nitrogênio necessite de elementos cofatores como ferro e enxofre (doadores de elétrons na desnitrificação), pois tem influência na limitação da biodisponibilidade de N. O ciclo do nitrogênio em corpos aquáticos é apresentado na Figura 2.

3.3 Balanço de Massa

Assim como toda a matéria, os nutrientes são governados pela lei da conservação das massas que considera toda matéria não importando seu movimento ou as reações que possa sofrer. Ao analisar a conservação de massa no ambiente, é útil definir um volume de controle como parte dele, dentro do qual todas as fontes e sumidouros do nutriente podem ser contabilizados. Em relação a um sistema bem definido no ambiente, um nutriente é descrito de acordo com a relação de balanço de massa que muitas vezes simplifica o estudo do destino e transporte ambientais (MANAHAN, 2013; GIRARD, 2013).

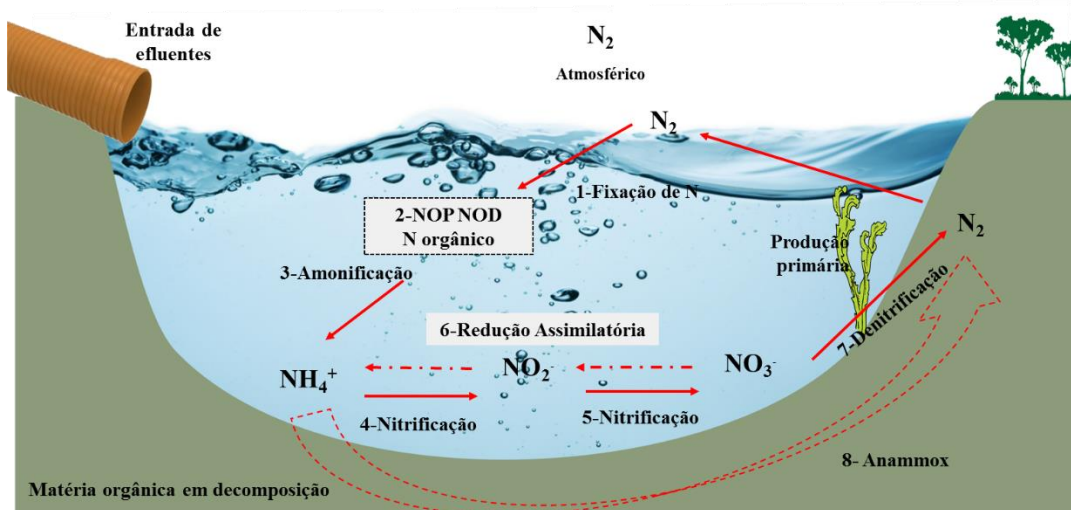


Figura 2- Ciclo do nitrogênio em corpos aquáticos: 1- fixação de N por bactérias do gênero *Rhizobium* e cianobactérias; 2- entrada de NOP e NOD através de lançamento de aporte alóctone; 3- produção de amônio; 4- nitrificação sendo oxidação do amônio a nitrito por bactérias do gênero *Nitrossomonas*; 5- nitrificação sendo oxidação de nitrito a nitrato por bactérias do gênero *Nitrobacter*; 6- redução assimilatória sendo nitrato reduzido a nitrito e amônio; 7- denitrificação redução do nitrato a N₂ em ambiente anóxico e 8- anammox oxidação anaeróbica do amônio por bactérias dos gêneros *Bricardia*, *Kuenenia*, *Scalindua* e *Anammoxoglobus* (adaptado de ESTEVES, 2011).

A Figura 03 ilustra um balanço de massa simplificado, que tem como base a Lei de Conservação das Massas ou Lavoisier, onde E= quantidade de nutriente que entra no sistema; S= quantidade de nutriente que sai do sistema; G= quantidade de nutriente gerado no interior do sistema; C= quantidade de nutriente consumido no interior do sistema e A= quantidade de nutriente acumulado no interior do sistema.

Reartes et al., 2016 em estudo realizado no reservatório Los Molinos na Argentina, calcularam o balanço de massa global em termos da carga medida em função da área ($\frac{1}{A}$) e do tempo ($\frac{dh}{dt}$). O cálculo foi realizado considerando os insumos dos tributários (Q_{tri}), entrada por lixiviação em função da chuva (Q_{chu}), saída (Q_{saí}) e evaporação (Q_{evap}) conforme a equação 1:

$$\frac{dh}{dt} = \frac{1}{A} \sum_k Q_{tri} - \sum_m Q_{saí} + Q_{evap} - Q_{chu} \quad \text{Equação 1}$$

Onde k corresponde a entrada pelos tributários e m corresponde à saída para tratamento da água.

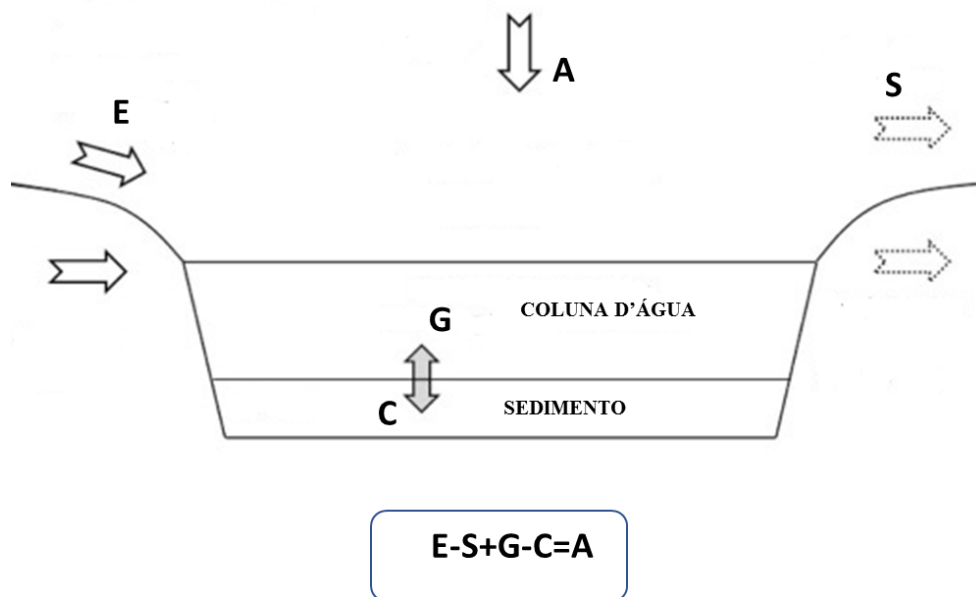


Figura 3- Balanço de massa simplificado

Um exemplo típico de volume controle é a água de um lago. Se uma substância de origem alóctone é relativamente hidrofóbica, apresentaria tendência mais forte de deixar a fase aquosa e entrar na fase orgânica do sedimento. Do mesmo modo, uma substância volátil tenderia a evaporar rompendo a interface ar-água. Assim, fica óbvio que, embora o conceito de balanço de massa seja simples, seu cálculo para uma determinada substância em um sistema é bastante complexo, pois trata-se de um inventário a ser realizado considerando-se várias etapas (TORRES et al., 2007; MANAHAN, 2013; DZAKPASU et al., 2014).

A literatura é vasta em estudos de avaliação e tentativas de controle de carga externa e retenção de nutrientes com objetivo de restringir processos como a eutrofização (KÕIV, et al., 2011; RAMIREZ-ZIEROLD et al., 2010). Entretanto, estes estudos são em sua maioria referentes à reservatórios de baixa profundidade e de clima temperado (COPENS et al., 2016; MORABITO et al., 2018), com escassez de informações sobre de reservatórios profundos e de regiões tropicais ou semi-áridas (NISHRI et al., 2010).

No presente estudo realizou-se o balanço de massa de nutrientes incluindo a contribuição de cargas externas e internas em um reservatório tropical profundo, em especial das espécies de nitrogênio. Além disso, é um dos raros estudos que levam em conta as diferentes formas químicas (orgânicas e inorgânicas) dos nutrientes no balanço,

não apenas o nitrogênio total, discutindo os fatores que se destacam com relação à retenção ou exportação, desses nutrientes.

4. METODOLOGIA

4.1 Área de Estudo

O Lago Paranoá é um reservatório de água doce, construído em 1959, localizado dentro da bacia de drenagem Paranoá como representado na Figura 4. A bacia compreende uma área de 1.046 quilômetros quadrados e sofre constante influência de atividades antrópicas como: uso e ocupação do solo, captação irregular de água, lançamento clandestino de esgoto, entre outros. A área do Lago compreende aproximadamente 38 quilômetros quadrados, acumulando um volume de 510 milhões de metros cúbicos, com profundidade média de 13 metros podendo atingir 40 metros na região da Barragem. Possui as seguintes unidades hidrográficas: Lago Santa Maria/Torto (TT), Ribeirão Bananal (TB), Riacho Fundo (TRF), Ribeirão Gama (TG) e Córrego Cabeça de Veado (MENEZES, 2010; MOREIRA E BOAVENTURA, 2003; GDF, 2012).

Essas unidades hidrográficas possuem áreas de drenagem que variam de 129,60 km² (Ribeirão Bananal) a 244,16 km² (Ribeirão Torto), e vazões médias entre 2,34 m³.s⁻¹ (Ribeirão Bananal) e 4,94 m³.s⁻¹ (Riacho Fundo) (NUNES, 2016).

De acordo com Nunes (2016) (Figura 5), as principais características das sub-bacias são:

- a. Bananal: localizada no Parque Nacional de Brasília, tem sido alvo de constante ocupações urbanas oriundas sobretudo do Setor Noroeste e Asa Norte.
- b. Riacho Fundo: localizada em área predominantemente urbana, apresentando-se como a sub-bacia mais afetada pelo desmatamento, ocupação irregular do solo, assoreamento, etc. Atravessa regiões de crescimento populacional vertiginoso como Vicente Pires e recebe os efluentes tratados da ETE Riacho Fundo (ETE Sul).
- c. Gama: compreende áreas de preservação (Jardim Botânico e Reserva Ecológica do IBGE), mas também áreas de elevada densidade populacional (Núcleo Rural Vargem Bonita, Setor de Mansões Park Way, etc).

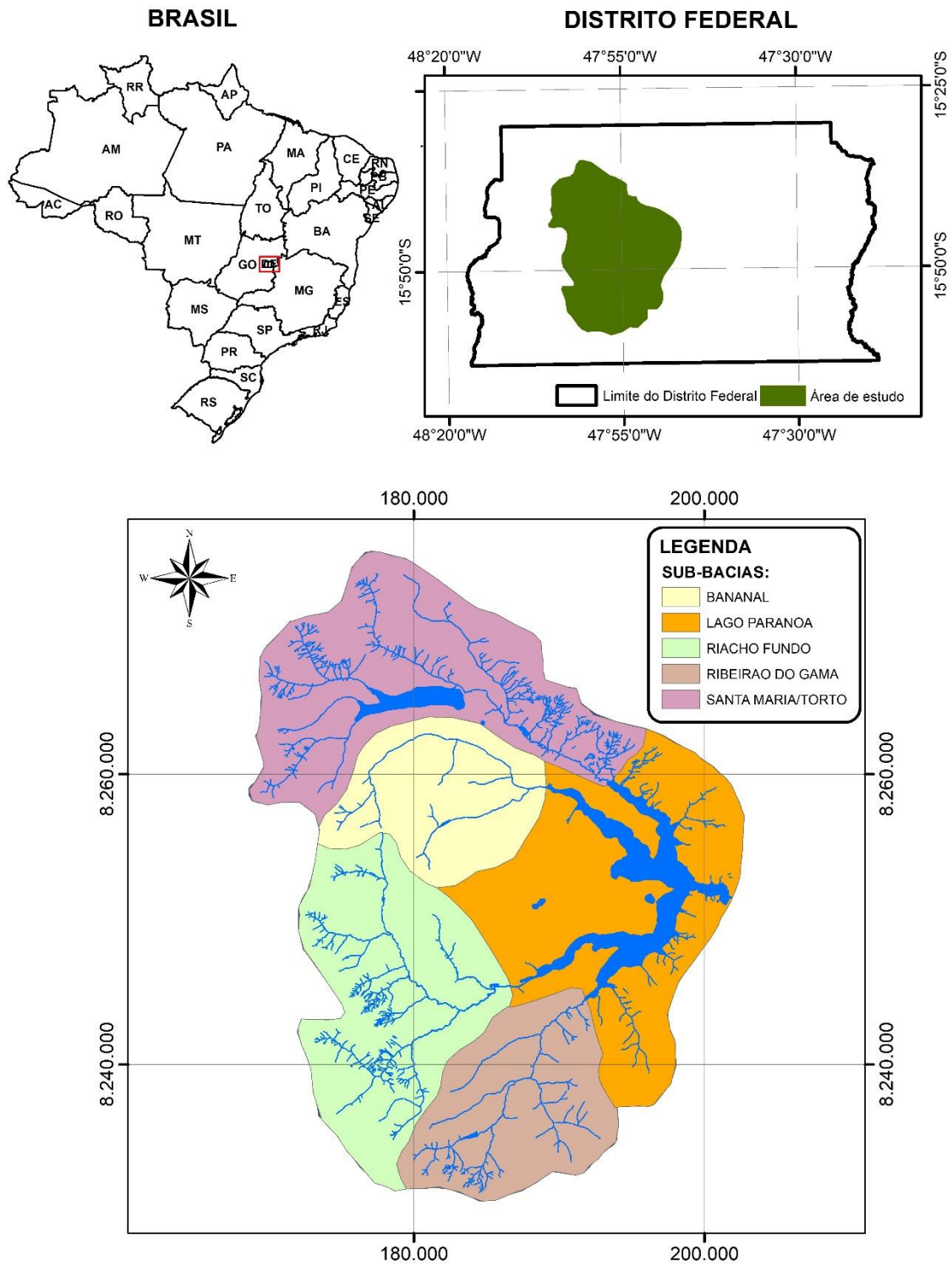


Figura 4 Localização da área de estudo compreendida pela Bacia do Lago Paranoá e sub-bacias. (Fonte: os autores)

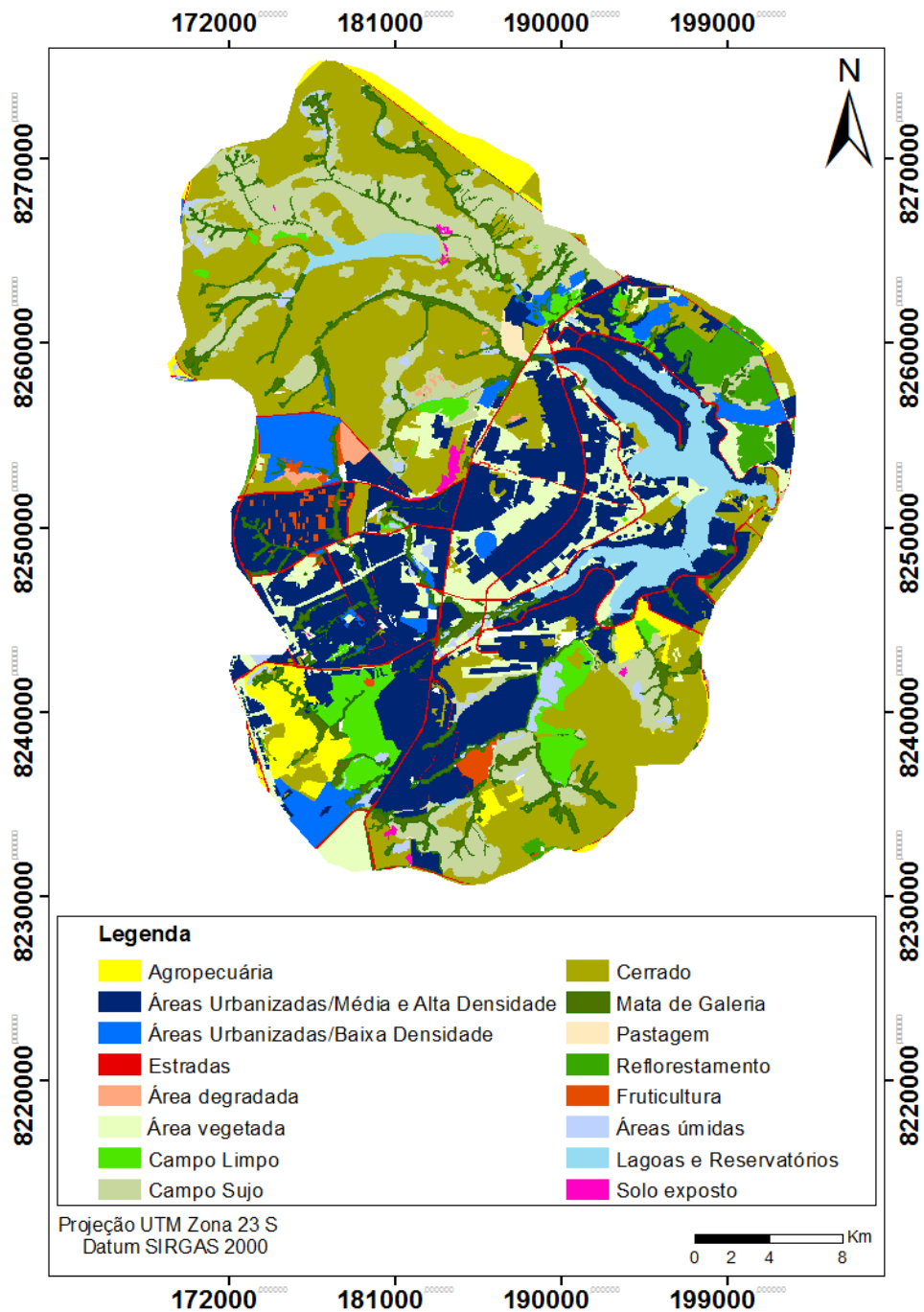


Figura 5- Uso e ocupação do solo da Bacia do Lago Paranoá (adaptado de NUNES, 2016).

- d. Bananal: localizada no Parque Nacional de Brasília, tem sido alvo de constante ocupações urbanas oriundas sobretudo do Setor Noroeste e Asa Norte.

- e. Riacho Fundo: localizada em área predominantemente urbana, apresentando-se como a sub-bacia mais afetada pelo desmatamento, ocupação irregular do solo, assoreamento, etc. Atravessa regiões de crescimento populacional vertiginoso como Vicente Pires e recebe os efluentes tratados da ETE Riacho Fundo (ETE Sul).
- f. Gama: compreende áreas de preservação (Jardim Botânico e Reserva Ecológica do IBGE), mas também áreas de elevada densidade populacional (Núcleo Rural Vargem Bonita, Setor de Mansões Park Way, etc).
- g. Santa Maria/Torto: a área ocupada por esta sub-bacia é preferencialmente formada por propriedades rurais, entretanto há forte influência de locais urbanos como Setor de Mansões do Lago Norte, QLS, Varjão, Assentamento Granja do Torto, etc.

O reservatório não é utilizado preferencialmente no abastecimento da população de Brasília. Entretanto, em 2017 com outorga já concedida pela Agência Reguladora de Águas, Energia e Saneamento do Distrito Federal (ADASA), a captação de água do Lago teve início, devido a grave crise hídrica registrada na região, que culminou no colapso de outros reservatórios como os de Descoberto e Santa Maria (CAESB 2017). Isto reitera a necessidade urgente de gerar informações que permitam um melhor gerenciamento deste recurso hídrico por parte dos tomadores de decisão.

Além da vazão dos afluentes principais a bacia do Lago Paranoá recebe a drenagem pluvial da região metropolitana e efluentes de duas Estações de Tratamentos de Esgoto de Brasília (ETEs) as ETE Sul e ETE Norte (FERRANTE et al., 2001).

Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), a população de Brasília em 2010 era de 2,5 milhões de habitantes e, em 2018, foi estimada em 2,9 milhões (IBGE, 2019). A Figura 05 apresenta o uso e ocupação do solo no entorno do reservatório. De acordo com a Agência Reguladora de Águas, Energias e Saneamento Básico do Distrito Federal (ADASA), os reservatórios de Santa Maria e Descoberto, utilizados para abastecimento público na região, registraram entre outubro e novembro de 2017, os menores níveis da capacidade: 21,6% e 14,3%, respectivamente (ADASA, 2019). O crescimento populacional no período e o registro menores volumes da capacidade dos reservatórios em décadas causaram impactos negativos no tocante à demanda de água

potável na bacia hidrográfica do Lago Paranoá, localizado em Brasília (GDF, 2012). Contudo, por ser um manancial urbano, seu uso como fonte de abastecimento traz a preocupação quanto à presença de componentes potencialmente tóxicos caso não haja um controle do nível trófico do reservatório (PIRES, 2004).

O reservatório possui múltiplos usos encontrando-se atualmente em situação de vulnerabilidade ambiental, seja como receptor de esgotos tratados, seja como manancial no abastecimento de água para a população de Brasília (GRISOLIA et al., 2009; MERSHEL et al., 2015). Abbt-Braun et al. (2014) avaliaram qualidade da água bruta do lago Paranoá, a fim de determinar seu potencial como reservatório de água potável frente a eficácia das duas Estações de Tratamento de Águas Residuárias (ETE Sul e ETE Norte) na década de 1990 após longo período de eutrofização das águas. Na ocasião os autores identificaram as ETE e o afluente do Riacho Fundo como fontes de metais e micropoluentes orgânicos, o que no médio e longo prazo, comprometem a qualidade da água do reservatório.

Segundo a classificação climática de Köppen-Geiger, o clima predominante na região é tropical de Savana e compreende um verão chuvoso, entre meses de outubro e abril, quando ocorre mais de 80% da precipitação pluviométrica anual, e inverno seco que vai de maio a setembro (PIRES, 2004). A partir dos registros da precipitação pluviométrica mensal para o período deste estudo (Figura 6) foram determinados os períodos efetivamente de chuva e seca, que definem a sazonalidade da região, entre os anos de 2016-2017, uma vez que há variações em torno da condição média histórica. Desta forma, os dados relativos aos meses de outubro/16 a março/17 foram agrupados como pertencentes ao período de chuva; enquanto os meses de abril/17 a agosto/17 representam os meses de seca.

2 Amostragem

4.2.1 Água livre

Tributários

As coletas de água nos quatro tributários principais, Ribeirões: Torto (TT), Bananal (TB), Riacho Fundo (TRF), Gama (TG), foram realizadas mensalmente, entre agosto de 2016

e agosto de 2017, utilizando-se uma garrafa horizontal de van Dorn, de capacidade de 2 L, ou um Galão de polipropileno de 5L, conforme a profundidade do local de coleta.

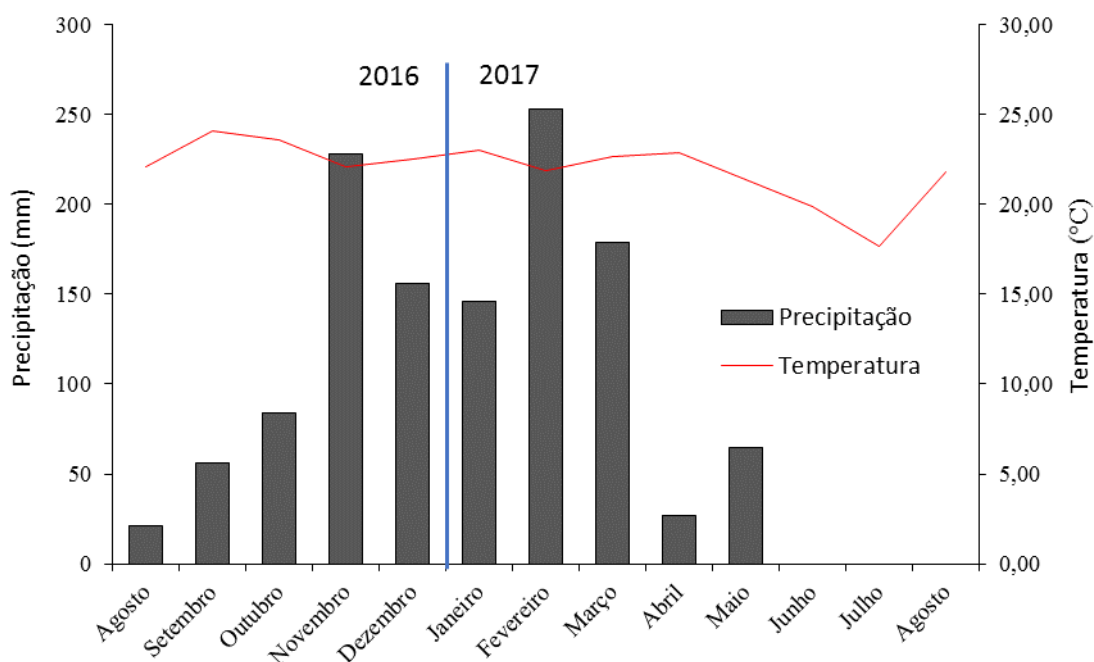


Figura 6 -Precipitação pluviométrica e variação de temperatura registrada no período de estudo (fonte: INMET)

Estas amostras eram transferidas para frascos de polietileno, previamente submetidos a banho ácido (ácido clorídrico HCl 10%). Além disso, duas sub-amostras eram colocadas em frascos de DBO com tampa esmerilhada para posterior determinação deste parâmetro em laboratório. O armazenamento dos frascos com as amostras foi feito em caixa de isopor com gelo, para preservação até a chegada ao laboratório. A amostragem descrita acima, foi também realizada a jusante da Barragem (SB) nas mesmas datas de coletas dos tributários. Os códigos dos pontos de coleta, suas coordenadas e datas de coleta são apresentados na tabela 1.

Lago Paranoá

As coletas de água no Lago Paranoá foram realizadas bimensalmente, em 9 pontos distribuídos ao longo do Lago (Figura 7) e em duas profundidades: 1 m abaixo da superfície (sub-superfície) e 1 m acima do fundo.

Tabela 1 - Códigos dos Pontos, suas coordenadas geográficas e número de coletas realizadas nos tributários do Lago Paranoá e a Jusante da Barragem

Código dos Pontos	Número de coletas	Latitude	Longitude	Datas de Coleta
SB		15° 50'5,6"S	47° 49'2,4"O	16/08/16, 18/09/16,
TB		15° 50'5,6"S	47° 49'2,4"O	16/10/16, 24/11/16,
TG	n=13	15° 51'56,7"S	47° 57'23,5"O	05/12/16, 12/01/17,
TT		15° 43'43,2"S	47° 54'33,7"O	01/02/17, 17/03/17,
TRF		15° 50'19,1"S	48° 01'12,6"O	11/04/17, 31/05/17, 01/06/17, 15/07/17, 16/08/17.

TT: Tributário Torto, TB: Tributário Bananal, TRF: Tributário Riacho Fundo, TG: Tributário Gama e SB: Saída da Barragem (SB).

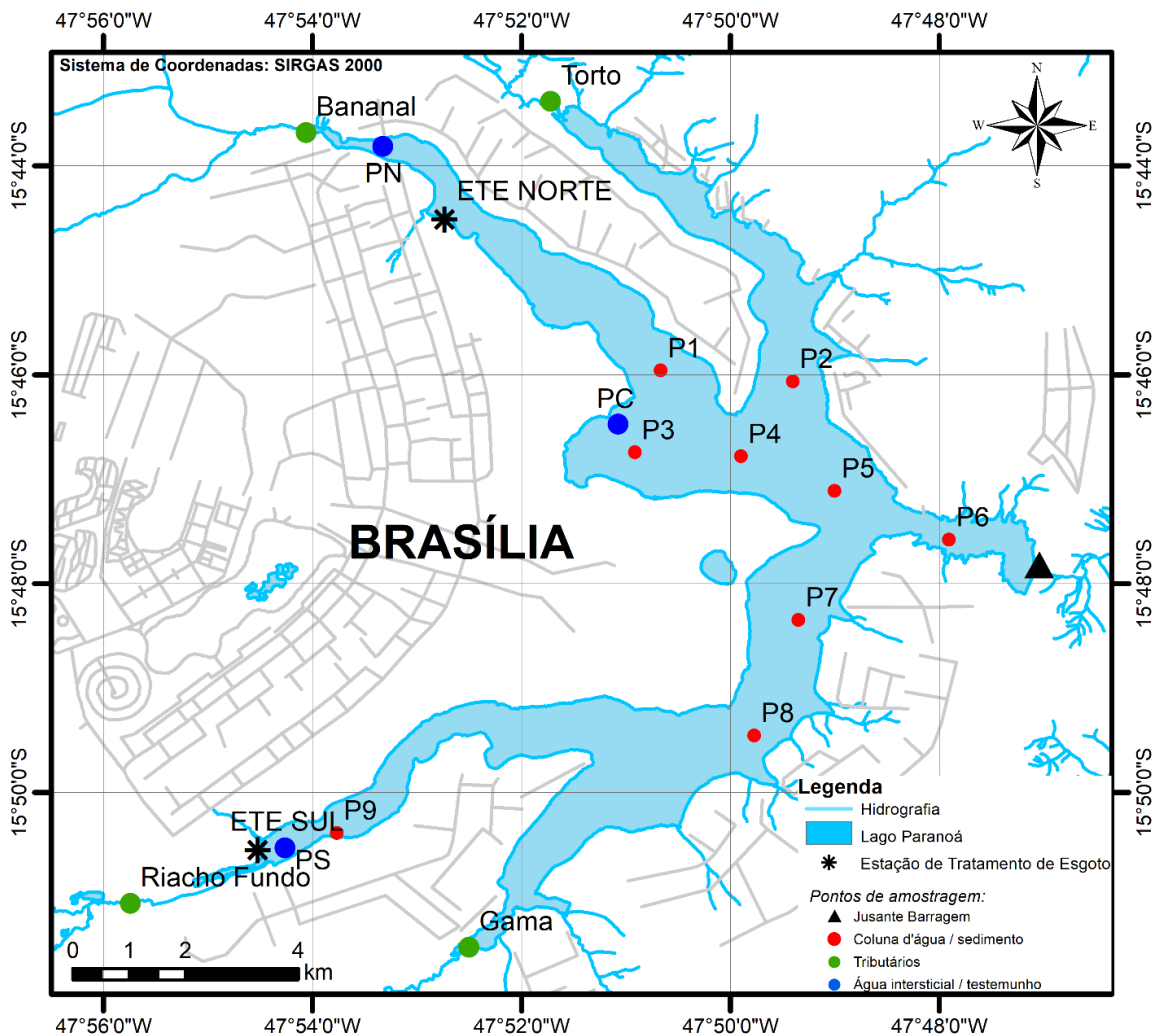


Figura 7 Localização dos pontos de coleta de amostras de água no Lago Paranoá.

As amostras foram coletadas a partir de uma embarcação, empregando-se uma garrafa horizontal de van Dorn com capacidade de 2L. De cada amostra eram separadas

alíquotas em 2 frascos de DBO e um frasco de polietileno de 5 L. As amostras eram acondicionadas em isopor com gelo para transporte até o laboratório.

Os códigos dos pontos de coleta, suas coordenadas e datas de coleta são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 Códigos dos Pontos, suas coordenadas geográficas e datas das coletas realizadas no Lago Paranoá

Código dos Pontos	Número de Dados	Latitude	Longitude	Datas de Coleta
P1		45°45'47"S	47°50'45"O	
P2		15°46'6"S	47°49'33"O	
P3		15°46'39"S	47°50'54"O	26/10/2016
P4		15°46'22"S	47°49'46"O	07/12/2016
P5	n=6	15°47'13"S	47°49'15"O	08/02/2017
P6		15°47'29"S	47°48'9"O	27/04/2017
P7		15°48'15"S	47°49'16"O	29/06/2017
P8		15°49'27,13"S	47°59'46,04"O	10/08/2017
P9		15°50'23,12"S	47°53'45,83"O	

Àgua intersticial

As coletas de água intersticial foram feitas com o amostrador *in situ*, construído e adaptado a partir do equipamento descrito por Carmouze (1994) e representado na Figura 8. Este equipamento é composto por uma série de câmaras individuais, fabricadas com cerâmica porosa, e intercaladas com anéis de nylon. Isto permite a coleta de amostras de água intersticial em diferentes profundidades do sedimento ao mesmo tempo. Os amostradores foram fixados no sedimento, deixando-se duas primeiras câmaras na coluna d'água para coletar a água sobrejacente, para verificar a existência de gradientes de concentração entre a água livre e a água intersticial. Os amostradores permaneceram instalados nos locais por até 12 horas.

A partir da análise destas amostras é possível construir perfis verticais de distribuição de variáveis químicas, como por exemplo a concentração de amônio e assim, determinar eventuais gradientes de concentração e calcular fluxos difusivos através da interface sedimento-água.

O amostrador era fixado em três pontos do Lago Paranoá, onde foi possível instalação por acesso terrestre. Estes pontos estão identificados na Figura 7 e são: um ponto no Lago Sul (PS), um segundo na parte central do Lago (PC) e um terceiro no Lago Norte (PN).

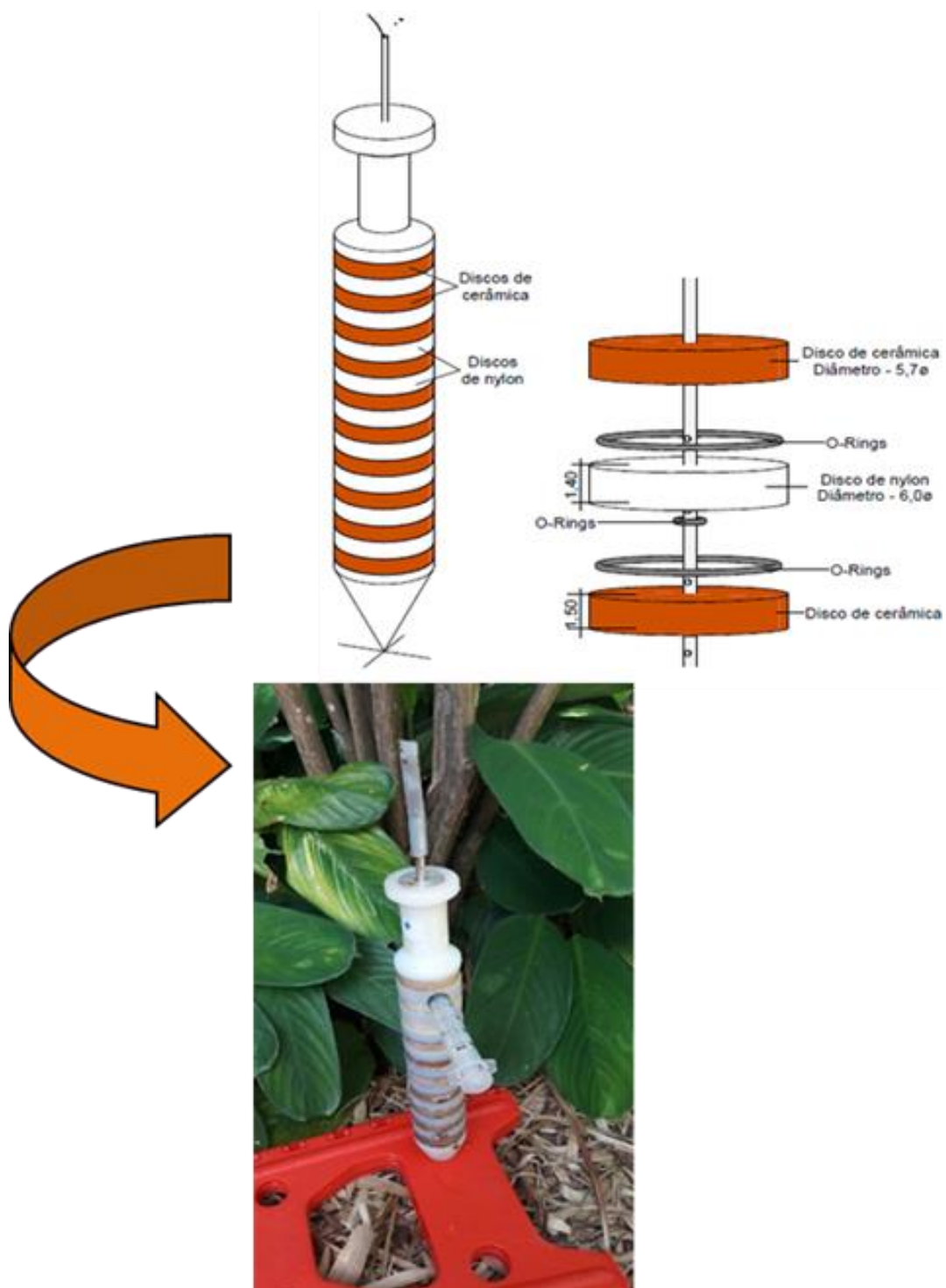


Figura 8 -Vela para amostragem de água intersticial (maior detalhamento da estrutura deste amostrador ver o anexo 1)

Os amostradores (velas) eram instalados no final da tarde de um dia e recolhidos na manhã seguinte, após cerca de 12h, para que houvesse tempo para o preenchimento

total das câmaras. No momento do recolhimento da água intersticial também era coletado uma amostra de sedimento do local para determinação da porosidade.

A partir da terceira coleta (mês de abril de 2017), o aumento do nível do Lago Paranoá gerado pelo fechamento da Barragem, impossibilitou a instalação da vela no ponto PC. Com relação aos pontos PS e PN foram realizadas 6 coletas.

Os códigos dos pontos de coleta e suas coordenadas na tabela 03 e os pontos estão representados também no mapa apresentado na Figura 07.

Tabela 3- Códigos dos Pontos e suas coordenadas geográficas das coletas de água intersticial realizadas no Lago Paranoá

Código dos Pontos	Número de Dados	Latitude	Longitude	Datas de Coleta
PN	n=6	15°41'8,5"S	47°53'41,07"O	16/02/17, 26/03/17,
PC		15°46'26,8"S	47°51'9,4"O	24/05/17, 28/06/17,
PS		15°49'19,2"S	47°54'6,7"O	10/07/17, 02/08/17

4.2.2 Sedimentos

Nos pontos de coleta de água intersticial, foram coletados testemunhos de sedimento (coluna sedimentar) com um tubo de PVC de cerca de 30 cm. Estes testemunhos foram congelados para posterior fracionamento e análise em laboratório.

4.3 Preparo de amostras

4.3.1 Amostras de água livre

O preparo e análise das amostras foram realizados no Laboratório de Automação Quimiometria a e Química Ambiental (AQQUA), localizado no Instituto de Química da Universidade de Brasília. Imediatamente após a chegada das amostras ao laboratório, procedeu-se a filtração.

Foram filtradas duas alíquotas de cada amostra: uma em um filtro de acetato de celulose (0,45 µm) e outra em um filtro de fibra de vidro (0,7 µm). Os filtros foram destinados à análise dos sólidos suspensos totais (SST) e de clorofila-a (Cl-a), respectivamente. Após a filtração em filtro de acetato de celulose, alíquotas de 100mL

foram congeladas em frascos de Polietileno de 100 mL para quantificar cada uma das espécies inorgânicas de interesse, bem como o nitrogênio orgânico dissolvido (NOD).

Uma alíquota de cada amostra bruta foi reservada para determinação de nitrogênio total (NT) e posterior cálculo de nitrogênio orgânico particulado (NOP).

4.3.2 Amostras de sedimento

As amostras de testemunho coletadas nos mesmos pontos de coleta de água intersticial foram retiradas dos tubos de PVC com auxílio de uma microretífica. Em seguida o sedimento foi fatiado em 10 partes a cada 2,5 cm e cada parte foi liofilizada separadamente e peneirada como ilustrado na Figura 9.

4.4 Parâmetros analisados e métodos de análise

4.4.1 Parâmetros físico-químicos

Os parâmetros físico-químicos de água: pH, turbidez, condutividade, temperatura e oxigênio dissolvido foram medidos *in situ* usando uma sonda YSI 6600 V2 (Yellow Springs Instruments), previamente calibrada. Esses dados foram obtidos no âmbito do projeto de pesquisa ao qual este estudo é vinculado e podem ser consultados no relatório final do projeto da Fundação de Amparo à Pesquisa do Distrito Federal (FAP-DF) processo n° 0193.000996/2015. (BELLOTTO, 2018)

Para as amostras de água intersticial o pH foi medido no laboratório com medidor de pH de bancada da marca Hannah e eletrodo combinado de pH. O mesmo equipamento foi utilizado para medir o potencial redox em milivolts (mV), trocando-se apenas o eletrodo por um eletrodo combinado de ORP.

4.4.2 Espécies Inorgânicas do nitrogênio

As frações inorgânicas determinadas foram: nitrito (N-NO_2^-), nitrato (N-NO_3^-), amônio (N-NH_4^+).

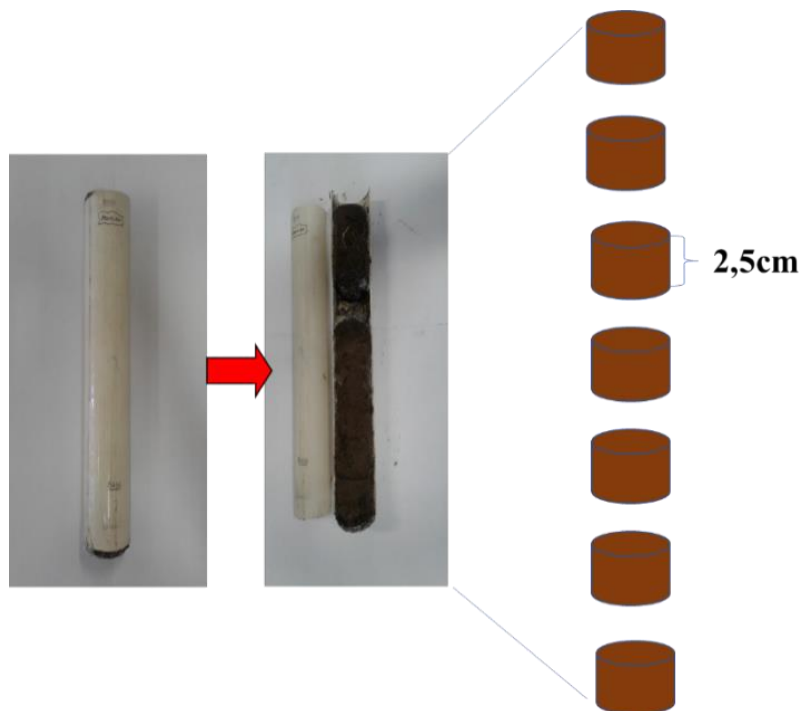
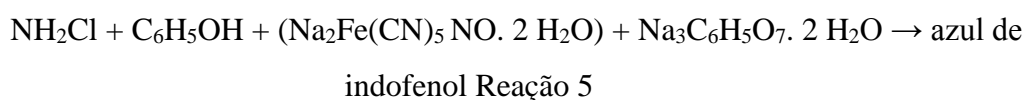


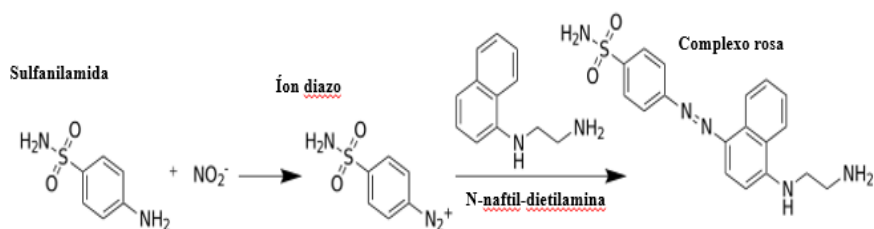
Figura 9 Testemunho referente ao ponto PS do tubo de PVC.

O íon NH_4^+ reage com fenol (reação 5 ou Reação de Berthelot), podendo ser quantificado por método espectrofotométrico com cubetas de trajeto óptico variável dependendo da concentração deste analito na amostra. O ácido dicloroisocianuro (trione) é largamente usado em substituição ao hipoclorito devido sua estabilidade. O nitroprussiato age como catalisador acelerando a reação que deverá ser realizada no escuro por aproximadamente duas horas. Neste estudo, devido as concentrações encontradas no Lago Paranoá e seus tributários as amostras foram lidas em cubetas de caminho ótico de 10 cm em espectrofotômetro UV-VIS Cary 8454 Agilent no comprimento de onda de 630 nm. O suporte para cubeta de 10cm foi construído no Laboratório LIAMA utilizando uma impressora 3D.



O íon (NO_2^-) reage com n-naftildietilamina para formar um complexo rosa de acordo com a reação de Griess (Reação 6). Devido as baixas concentrações nas águas do

Lago Paranoá e seus tributários as cubetas de 10cm de trajeto ótico e as absorvâncias foram lidas em 540 nm.



Reação 6

As concentrações do íon NO₃⁻, foram determinadas na forma de nitrito após por redução quantitativa em coluna redutora de cádmio-cobre, em meio alcalino. Para manter o meio alcalino adicionava-se um volume pré-determinado de uma solução tampão de cloreto de amônio concentrada (Reação 7). Após redução de nitrato a nitrito a metodologia utilizada é a mesma descrita para a determinação dos íons nitritos, porém a medida de absorvância foi feita em cubetas de 1cm de caminho ótico, devido as concentrações de nitrato serem maiores do que as de nitrito na coluna d'água.

A concentração de nitrito obtida após a redução do nitrato presente na amostra é de fato a soma do nitrito originalmente presente na amostra mais o nitrato reduzido. Desta forma, para calcular a concentração de nitrato, deduzia-se a concentração de nitrito medida na mesma amostra.



4.4.3 Espécies Orgânicas do Nitrogênio

Para quantificação das espécies orgânicas totais e dissolvidas, amostras brutas e filtradas respectivamente passaram por digestão a persulfato de potássio (K₂S₂O₈) em autoclave por 45 minutos, onde o nitrogênio orgânico é convertido em nitrato e nitrito. Posteriormente as amostras foram eluídas na coluna redutora de cádmio em procedimento já descrito na determinação do nitrato. Após redução na coluna, as amostras foram lidas no espectrofotômetro UV-VIS como descrito no procedimento de determinação de nitrito, porém em cubetas de 1cm de caminho ótico. As frações orgânicas determinadas foram nitrogênio orgânico particulado (NOP), nitrogênio orgânico dissolvido (NOD).

O NOP foi obtido subtraindo-se do Nitrogênio Total (amostra bruta digerida) as concentrações de NOD, $N-NO_3^-$ e $N-NO_2^-$.

4.4.3 Parâmetros complementares e biológicos

Com o objetivo de estimar a atividade biológica foram determinadas a Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO_5) e o teor de Clorofila-a (Cl-a) nas amostras de água.

A DBO_5 fornece uma estimativa da atividade heterotrófica (atividade bacteriana de oxidação da matéria orgânica). Enquanto, a Cl-a foi utilizada como uma medida da biomassa de células fitoplanctônicas (produção primária- fotossíntese).

Para o cálculo da DBO_5 as concentrações de oxigênio dissolvido inicial e final (após 5 dias de incubação) foram medidas pelo método de Winkler, sendo os dados obtidos na água superficial (tributários e Lago Paranoá) e em pontos estratégicos do fundo (Lago Paranoá).

A Cl-a foi obtida através de extração com acetona do material retido nos filtros de fibra de vidro, seguindo-se o procedimento descrito por Strickland e Parson (1972). As leituras das absorvâncias para determinação de Cl-a foram feitas em cubetas de 10 cm de caminho ótico adaptadas ao volume de amostra obtido na centrifugação.

A concentração de silício (Si) também foi determinada, sendo considerada como um indicativo da lixiviação de solos. O silício foi determinado por espectrofotometria como descrito em Aminot (1977), em cubeta de 1cm de caminho ótico.

Os dados de Cl-a e DBO_5 foram obtidos no âmbito do projeto de pesquisa ao qual este estudo é vinculado e podem ser consultados no relatório final do projeto da Fundação de Amparo à Pesquisa do Distrito Federal (FAP-DF) processo nº 0193.000996/2015 (BELLOTTO, 2018).

4.4.4 Parâmetros dos sedimentos

A porosidade do sedimento coletado foi determinada por perda de água, seguindo-se o método gravimétrico descrito por Berner (1971).

O nitrogênio total e o carbono orgânico total foram determinados, por análise nos equipamentos analisador elementar (CHN- Perkin Elmer) e TOC (SSM 5000 - Shimadzu) respectivamente.

4.5 Elaboração de mapas de distribuição espacial dos parâmetros investigados no Lago Paranoá

Mapas de distribuição espacial das espécies nitrogenadas N-NO_3^- , N-NO_2^- , N-NH_4^+ , NOP, NOD e NOT no Lago Paranoá foram gerados utilizando ferramenta de análise geoestatística. Os shapes files utilizados, foram obtidos no Laboratório de Geoprocessamento da Faculdade de Agronomia e Veterinária (FAV) da Universidade de Brasília. A interpolação de distância inversa ponderada (IDW) foi aplicada para gerar superfícies de um dado parâmetro a partir de dados georreferenciados no ArcMap 10.3, como descrito por Pearce et al. (2017). Valores atribuídos a pontos desconhecidos são calculados com uma média ponderada de pontos conhecidos (LI e HEAP, 2008).

Mapas de distribuição espacial, também foram gerados utilizando imagens do sensor orbital Landsat 8, satélite desenvolvido em uma parceria entre a Agência Espacial Norte-Americana (National Aeronautics and Space Administration – NASA) e o Serviço geológico dos Estados Unidos (United States Geological Survey – USGS). Após *download* das seis imagens Landsat que coincidiram ou se aproximavam das datas de coleta realizadas na coluna d'água do reservatório, estas foram submetidas a correção atmosférica e calculados os valores das respectivas reflectâncias nas coordenadas geográficas dos nove pontos de coleta de água no corpo do Lago Paranoá. Uma análise de regressão linear múltipla foi realizada para criar um modelo (equação) que espacializa a informação de interesse. A metodologia de estimativas dessas concentrações a partir de imagens obtidas por Landsat 8, está descrita em Li et al., 2017 e Barsi et al., 2014. Os modelos de regressão, e as bandas utilizadas para elaboração do modelo podem ser verificados com mais detalhamento no anexo 02.

4.6 Cálculos dos fluxos difusivos das espécies inorgânicas na interface sedimento-água.

O fluxo da espécie de inorgânica de nitrogênio N-NH_4^+ , na água intersticial foi determinado segundo Berner (1980) a partir do gradiente de concentração obtido pela

construção dos perfis de concentração vertical na água intersticial (Figura 10). Durante as amostragens, as duas primeiras câmaras do amostrador, coletavam amostras da coluna d'água (interface), e as demais câmaras coletavam a água intersticial em diferentes profundidades dos sedimentos. Após as 12 horas de permanência da vela amostradora de água intersticial no sedimento, foram retiradas com auxílio de seringas, aproximadamente 20 mL de amostras nas diferentes câmaras da vela. As seringas contendo as amostras eram acondicionadas em caixa de isopor até transporte para laboratório e posterior determinação dos gradientes de concentração de $N-NH_4^+$. Sugestão da Professora Lilian: concordo.

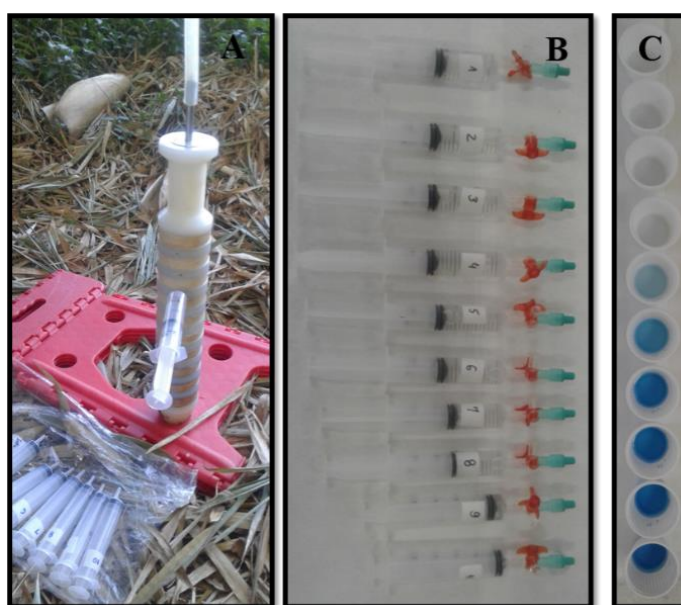


Figura 10 -Etapas envolvidas para cálculos futuros do fluxo de $N-NH_4^+$ onde: A= coleta das amostras utilizado a vela, B= amostras em laboratório prontas para análise e C= gradiente de concentração obtido para amônio no ponto PC durante a terceira coleta.

O sedimento é considerado um compartimento mais estável que a coluna d'água. Pela 1ª Lei de Fick (Equação 2), o sedimento compreende um ambiente estacionário em que o gradiente de concentração é o potencial termodinâmico para que ocorra a difusão.

$$-F_i = \emptyset D_i \left(\frac{dc_i}{dz} \right) \quad \text{Equação 2}$$

onde: F= fluxo da espécie em massa, por unidade de área, por unidade de tempo. O sinal negativo indica que o fluxo ocorre contra o gradiente de concentração.

\emptyset = porosidade do sedimento

D = coeficiente de difusão molecular da espécie $N-NH_4^+$ ($19,8 \times 10^{-6} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), na temperatura em kelvin (298,15K) e viscosidade dinâmica da água de $0,890 \text{gm}^{-1} \text{s}^{-1}$

dC/dZ = gradiente de concentração da espécie $N-NH_4^+$, calculada a partir da porção linear de seu perfil em água intersticial, obtida pela regressão dos pontos contidos nesse segmento. ³⁴

Um valor de fluxo negativo indica um fluxo da coluna d'água para o sedimento (o sedimento age como um reservatório de nutriente) enquanto um fluxo positivo indica um fluxo do sedimento para a coluna d'água (o sedimento age como um exportador de nutriente).

4.7 Cálculo do Balanço de Massa

A equação geral de balanço de massa (Equação 3) para as espécies de P foi baseada em estudos de Ramírez-Zierold et al., 2010; Torres et al., 2007 e Waters e Webster-Brown, 2016.

$$\Delta M_{(N)} / \Delta t = \sum E_{(N)} - S_{(N)} \text{ Equação 3}$$

Onde $\Delta M_{(N, P)} / \Delta t$, denominada retenção, é a variação de nitrogênio (N) retida no lago (ou exportada do lago, se for negativo), $E_{(N)}$ é o somatório da entrada de nutrientes via fontes externas (tributários e ETE's) e internas (de sedimentos), e $S_{(N)}$ é somatório da saída de nutrientes da Barragem a jusante.

4.7.1 Cálculo das Entradas Externas

A contribuição mensal de nutrientes ou carga ($E_{(N)}$) foi determinada para cada fonte (tributários e ETEs) pela multiplicação da concentração medida $C(\text{g}/\text{m}^3)$ e da vazão média $Q(\text{m}^3/\text{s})$ no ponto de amostragem:

$$E_{(N)} = Q(\text{m}^3/\text{s}) \cdot C(\text{g}/\text{m}^3) \text{ Equação 4}$$

O fluxo mensal de cada tributário e todos os dados das ETEs foram obtidos da Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal (CAESB). Os fluxos médios mensais foram obtidos, indiretamente, a partir dos dados diários do nível da água através de uma curva de classificação, estimada por Mentzafou e Dimitriou, 2019 e Waters e

Webster-Brow, 2016. Todos os dados de fluxo fornecidos pela CAESB foram obtidos em uma estação de medição hidrométrica.

Dessa forma, a variação de nitrogênio a partir das entradas ou tributários também serão avaliadas para as estações seca e chuvosa a partir da média das variações mensais. A variação de nitrogênio anual a partir dos tributários e a partir da saída (Jusante da Barragem) será obtida pela soma das variações mensais durante todo o período estudado. Os dados de vazões médias mensais dos tributários foram disponibilizados pela Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal (CAESB) e os dados de vazão à jusante da barragem foram disponibilizados pela Companhia Energética de Brasília (CEB).

4.7.2 Cálculo das Entradas Internas

A entrada da carga interna foi obtida pela multiplicação dos fluxos difusivos na interface sedimento-água (item 4.6) pela área do lago Paranoá:

$$E(N) = F(\text{mg/m}^2\text{mês}) \cdot A (\text{m}^2) \text{ Equação 5}$$

4.7.3 Cálculo da Saída

A carga de nutrientes das espécies de nitrogênio na saída a jusante da Barragem foi obtida pela multiplicação das concentrações média $C(\text{g/m}^3)$ e da vazão $Q(\text{m}^3/\text{s})$:

$$S(N) = Q(\text{m}^3/\text{s}) \cdot C(\text{g/m}^3) \text{ Equação 6}$$

Os dados referentes à vazão na vazão à jusante da Barragem foram fornecidos pela Companhia de Eletricidade de Brasília (CEB).

4.8 Cálculo dos estoques das espécies de nitrogênio

4.8.1 Coluna d'água

O estoque das espécies de nitrogênio contido na coluna de água do lago foi derivado do volume do lago $V(\text{m}^3)$ e das concentrações médias $C(\text{g/m}^3)$ de NT observadas no lago:

$$\text{Estoque}_{(N)} = C(\text{g/m}^3) \cdot V(\text{m}^3) \text{ Equação 7}$$

O volume do lago, durante o tempo de estudo, foi calculado com base na curva de volume-cotação fornecida pela CAESB. Os dados das cotações utilizadas foram coletados do Sistema de Informações sobre Recursos Hídricos-DF da Agência Reguladora de Água, Energia e Saneamento do Distrito Federal (ADASA).

4.8.2 Sedimento

O estoque de N contido no sedimento foi derivado da área $A(\text{m}^2)$ do lago, densidade do sedimento (kg.m^3) e concentrações médias $C(\text{mg/kg})$ de NT observadas no sedimento de superfície, considerando apenas os primeiros 10 cm (0,1m) do sedimento:

$$\text{Estoque}_{(N)} = C(\text{mg/kg}) \cdot \text{densidade} (\text{kg.m}^3) \cdot A(\text{m}^2) \cdot 0,1\text{m} \text{ Equação 8}$$

4.9 Análise estatística dos dados

Uma vez que os dados não apresentaram distribuição normal (verificado pelo teste de Komogorov-Smirnov) o teste não paramétrico de *Spearman* foi utilizado para estudar a estrutura das correlações entre todas as variáveis. As diferenças nas concentrações médias das variáveis investigadas entre os períodos de chuva e seca, bem como entre superfície e fundo, foram examinadas empregando-se o teste não paramétrico de Kruskal-Wallis, ambos com um nível de significância de $p < 0,05$. Os gráficos do tipo *boxplot* foram utilizados para avaliar a variabilidade sazonal e espacial das espécies de nitrogênio baseados na média, erro padrão e intervalo de confiança (95%).

Os dados foram submetidos também a técnicas de análise multivariada, usando-se a Análise de Componentes Principais (ACP) e a Análise Hierárquica (*Cluster*) para avaliar os fatores determinantes da variabilidade dos dados, temporal e espacialmente, bem como os possíveis agrupamentos. Todas as análises estatísticas foram realizadas utilizando o pacote estatístico Statistica 6.0 (Statsoft™).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Figuras de Mérito

Os limites de detecção (LD) foram calculados de acordo com o método descrito pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (do inglês “International Union of Pure and Applied Chemistry” - IUPAC), a partir das medidas do branco produzindo um pico que poderia ser distinguido de forma confiável do ruído (IUPAC, 2002). As curvas analíticas correspondentes plotando sinal do analito obtido, que era a média de três medidas, contra a respectiva concentração do composto. Na Tabela 4 estão descritos a faixa linear (FL) para cada analito, com os coeficientes de correlação variando entre $0,9988 \leq R^2 \leq 0,9998$ as curvas analíticas, bem como os LDs calculados (IUPAC, 2002).

Tabela 4- Figuras de mérito dos métodos empregados para as análises das espécies nitrogenadas

Parâmetro	Faixa Linear	Curva analítica	R ²	LD
N-NO ₃ ⁻	0,070- 0,280 mg L ⁻¹	y=0,041x-0,005	0,9996	0,002 a 0,003 mg L ⁻¹
N-NH ₄ ⁺	0,003- 0,030 mg L ⁻¹	y=0,034x-0,024	0,9986	0,002 a 0,005 mg L ⁻¹
NOP, NOD e NOT	0,070- 0,280 mg L ⁻¹	y=0,041x-0,005	0,9993	0,002 a 0,003 mg L ⁻¹
N-NO ₂ ⁻	0,003- 0,030 mg L ⁻¹	y= 0,416+0,017	0,9998	0,002 a 0,003 mg L ⁻¹

R²: coeficiente de determinação, LD: limite de detecção

5.2 Variação temporal das variáveis físico-químicas, das espécies de nitrogênio, silício de clorofila-a nos principais tributários, no ponto à jusante da Barragem e no Lago Paranoá

5.2.1 Tributários (Torto, Bananal, Gama e Riacho Fundo) e saída da Barragem (à jusante).

A sazonalidade na região Centro-Oeste do Brasil, incluindo Brasília, é definida em termos de pluviosidade, havendo uma estação bem marcada de estiagem, que normalmente vai do mês maio ao mês de outubro; e outra chuvosa, entre os meses de novembro e março. Entretanto, de forma mais quantitativa, são considerados como meses do período chuvoso aqueles cuja pluviosidade média está acima de 100 mm; enquanto, aqueles do período seco apresentam pluviosidade média inferior a 100 mm (TORRES et al, 2007). A Tabela 5 apresenta as concentrações médias das características físico-

químicas, nitrogênio, silício e clorofila-a nos principais tributários e no ponto à jusante da barragem, durante os períodos chuvoso e seco.

Na barragem o pH variou entre 7,34 no período chuvoso e 7,52 no período seco. O oxigênio dissolvido (OD) variou entre 6,76 mg L⁻¹ no período da chuva e 7,56 mg L⁻¹ na seca. As temperaturas médias registradas variaram de 22,3 °C na chuva e 21,5 °C na seca. A turbidez no período chuvoso variou de 5,14 NtU na chuva 5,12 NtU na estação seca. A condutividade elétrica variou de 113 μScm⁻¹ no período chuvoso 96,8 μScm⁻¹ no período seco. A clorofila-a apresentou valores médios entre 2,76 μg L⁻¹ no período de chuva a 3,38 no período de seca. O Si variou de 0,49 mg L⁻¹ no período chuvoso e 0,76 mg L⁻¹ no período seco. A DBO₅ variou de 0,30 no período chuvoso a 0,11 no período de seca. O SST variou de 33,5 mg L⁻¹ na chuva e 2,36 mg L⁻¹ na seca. Considerando as variáveis inorgânicas de nitrogênio nitrato foi a forma predominante na barragem: o N-NH₄⁺ variou de 0,04 mg L⁻¹ na chuva e 0,19 mg L⁻¹ na seca; o N-NO₃⁻ variou de 0,23 mg L⁻¹ na chuva e 0,20 mg L⁻¹; o N-NO₂⁻ variou de 0,01 mg L⁻¹ na chuva e 0,02 na seca. De outro lado, nas variáveis orgânicas de nitrogênio a fração dissolvida foi predominante na barragem: NOP manteve as concentrações médias entre 0,84 mg L⁻¹ na chuva e 0,96 mg L⁻¹ na seca e NOD variou entre 1,08 mg L⁻¹ e 1,61 mg L⁻¹.

O teste não paramétrico de Kruskal-Wallis (p<0,05) mostrou que não existem diferenças significativas nos valores médios das variáveis quando consideramos os períodos de chuva e de seca na barragem (Figura 11). As variáveis que apresentaram as maiores concentrações médias no período chuvoso foram: DBO₅ (Fig. 11a), SST (Fig. 11b), Condutividade Elétrica (Fig. 11g), N-NO₃⁻ (Fig. 11j) e N-NO₂⁻ (Fig. k). De outro lado as variáveis que apresentaram as maiores concentrações médias no período de seca foram: Cl-a (Fig.11c), OD (Fig. 11f), Si (Fig. 11d), N-NH₄⁺ (Fig. 11i), NOD (Fig. 11m) e NOP (Fig. 11n)

Com relação aos tributários o pH variou entre 6,82 a 7,57 no período chuvoso e entre 6,31 a 7,76 no período seco. A Resolução nº 357/ 2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), estipula valores de pH entre 6,0 e 9,0 para todas as classes de qualidade de água doce. O oxigênio dissolvido (OD) variou entre 6,53 a 7,91 mg L⁻¹ no período da chuva e entre 6,47 a 7,5 mg L⁻¹ na seca e estes valores estão de acordo com a Resolução nº 357/ 2005 do CONAMA que recomenda valores de OD acima de 5 mg L⁻¹ para corpos d'água classe II. As temperaturas médias registradas variaram entre 19,5 a

22,3 na chuva e entre 16,8 a 21,5 na seca. A turbidez no período chuvoso variou de 2,44 a 300 NtU e entre 4,88 a 17 na estação seca dentro do valor estabelecido pelo CONAMA que é inferior a 100 NtU. A condutividade elétrica variou de 23,2 a 124 μScm^{-1} no período chuvoso e entre 55, a 96,8 μScm^{-1} no período seco, porém segundo do CONAMA esse parâmetro não é considerado como um dos indicadores na classificação dos corpos d'água. A clorofila-a apresentou valores médios entre 0,10 a 2,76 $\mu\text{g L}^{-1}$ no período de chuva e 0,09 a 3,38 no período de seca e de acordo com a Resolução nº 357/ 2005 do CONAMA deve ser abaixo de 30 $\mu\text{g L}^{-1}$. As concentrações médias de Si variaram de 1,45 a 33,5 mg L^{-1} na chuva e entre 0, 63 a 1,28 mg L^{-1} na seca. O SST variou entre 39,4 a 468 mg L^{-1} no período chuvoso e entre 2,38 a 7,32 mg L^{-1} . Si e SST não são considerados como indicadores de qualidade pelo CONAMA.

Tabela 5- Concentração média e desvio padrão das variáveis físico-químicas, orgânicas e inorgânicas de nitrogênio, clorofila-a, silício (Si) e DBO₅ nos principais tributários, e no ponto à jusante da barragem do Lago Paranoá, durante as estações de chuva e de seca.

Parâmetro/ unidade	Período	Torto		Bananal		Riacho Fundo		Gama		Barragem	
		Média	±DP	Média	±DP	Média	±DP	Média	±DP	Média	±DP
pH	Chuva	6,98±0,48		6,87±0,53		6,90±0,27		6,82±0,58		7,346±1,00	
	Seca	7,10±1,45		6,31±2,05		7,76±0,79		7,57±1,00		7,526±1,62	
OD (mg L ⁻¹)	Chuva	7,91±2,81		7,75±1,77		6,53±0,73		6,70±1,20		6,762±1,36	
	Seca	6,96±1,59		6,86±0,85		6,47±2,44		7,02±2,08		7,562±0,43	
Temperatura (°C)	Chuva	20,8±2,61		19,9±1,84		19,5±2,27		19,7±1,82		22,3±3,72	
	Seca	19,6±2,32		16,8±3,90		17,9±2,08		18,2±2,02		21,5±0,65	
Turbidez (UNT)	Chuva	33,56±26		2,44±1,21		300±555		16,0±13,1		5,14±8,55	
	Seca	4,88±3,4		7,33±0,96		13±8,6		17,1±4,39		5,12±1,35	
CE (µS cm ⁻¹)	Chuva	84±26,31		39,6±8,65		124±29,53		23,2±2,77		113±18,93	
	Seca	55,8±36		57,6±23,8		79,2±36,4		92,2±40,5		96,8±30,78	
Cl-a (µg L ⁻¹)	Chuva	0,45±0,22		0,13±0,18		1,18±1,03		0,10±0,10		2,761±1,23	
	Seca	0,24±0,25		0,09±0,07		0,68±0,70		0,28±0,41		3,380±3,96	
Si (mg L ⁻¹)	Chuva	1,20±0,67		1,45±1,02		1,15±0,48		0,63±0,05		0,492±0,22	
	Seca	1,11±0,79		1,23±0,95		1,28±0,83		0,71±0,59		0,767±0,61	
DBO ₅ (mg L ⁻¹)	Chuva	0,23±0,16		0,17±0,10		0,35±0,23		0,30±0,19		0,303±0,21	
	Seca	0,52±0,53		0,13±0,06		0,60±0,42		0,17±0,13		0,113±0,09	
SST (mg L ⁻¹)	Chuva	46,9±67,5		33,33±71,0		468±984		39,45±71,3		33,5±69,05	
	Seca	5,16±6,17		2,38±0,89		7,32±3,96		2,72±1,64		2,36±2,23	
N-NH ₄ ⁺ (mg L ⁻¹)	Chuva	0,04±0,02		0,01±0,00		0,06±0,05		0,01±0,00		0,04±0,04	
	Seca	0,02±0,02		0,01±0,00		0,26±0,31		0,015±0,01		0,19±0,20	
N-NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	Chuva	0,03±0,18		0,03±0,02		0,99±0,31		0,17±0,16		0,23±0,03	
	Seca	0,24±0,07		0,06±0,02		1,50±0,55		0,09±0,03		0,20±0,19	
N-NO ₂ ⁻ (mg L ⁻¹)	Chuva	0,01±0,01		0,002±0,00		0,04±0,02		0,002±0,00		0,009±0,01	
	Seca	0,01±0,00		0,002±0,00		0,05±0,03		0,002±0,00		0,02±0,04	
NOP (mg L ⁻¹)	Chuva	0,34±0,23		0,92±0,26		0,83±134		0,58±0,50		0,84±0,60	
	Seca	1,19±1,27		1,12±1,24		1,60±1,40		1,16±1,18		0,96±0,76	
NOD (mg L ⁻¹)	Chuva	0,72±0,72		0,89±0,75		0,68±0,47		0,87±0,81		1,08±0,41	
	Seca	1,51±1,21		1,58±1,26		0,88±1,46		1,65±0,91		1,61±0,28	

N-NH₄⁺ nitrogênio na forma de amônio; N-NO₃⁻: nitrogênio na forma de nitrato; N-NO₂⁻: nitrogênio na forma de nitrito; NOP: nitrogênio orgânico particulado e NOD: nitrogênio orgânico dissolvido. Dados obtidos no âmbito do projeto de pesquisa ao qual este estudo é vinculado: pH: potencial hidrogeniônico; OD: oxigênio dissolvido; CE: condutividade elétrica; Cl-a: clorofila-a; Si: silício; DBO₅: demanda bioquímica de oxigênio ;SST: sólidos totais em suspensão (FAP-DF) processo n° 0193.000996/2015. (BELLOTTO, 2018).

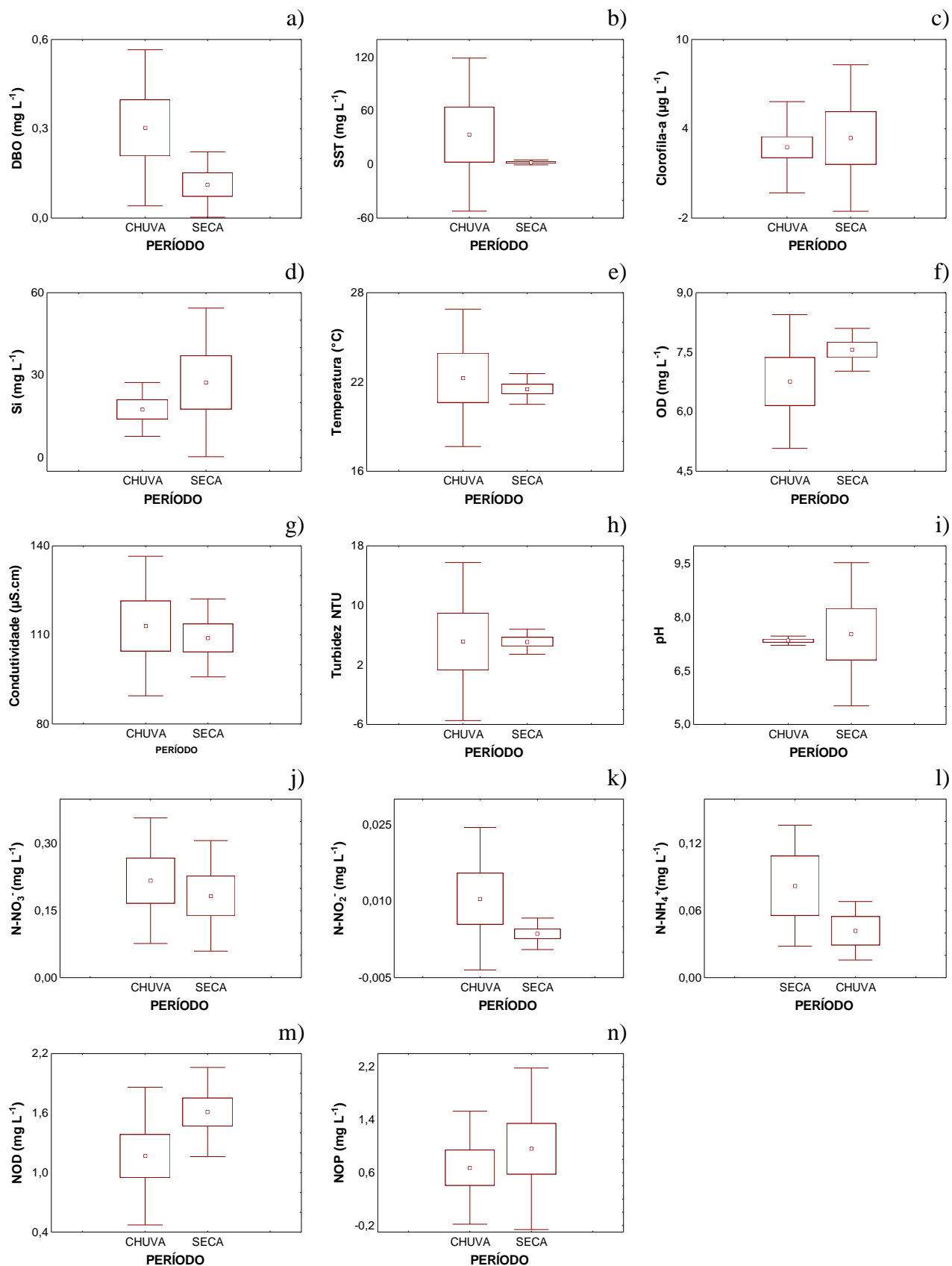


Figura 11 -Diagramas de *Boxplot* das variáveis físico-químicas, clorofila-a e nitrogênio na Barragem entre os períodos seco e chuvoso, Ponto central: média; quadrado: erro padrão; bigode (whiskers): intervalo de confiança (95%) e * diferenças significativas (p<0,05).

apresentou valores médios entre 0,10 a 2,76 $\mu\text{g L}^{-1}$ no período de chuva e 0,09 a 3,38 no período de seca e de acordo com a Resolução nº 357/ 2005 do CONAMA deve ser abaixo de 30 $\mu\text{g L}^{-1}$. As concentrações médias de Si variaram de 1,45 a 33,5 mg L^{-1} na chuva e entre 0,63 a 1,28 mg L^{-1} na seca. O SST variou entre 39,4 a 468 mg L^{-1} no período chuvoso e entre 2,38 a 7,32 mg L^{-1} . Si e SST não são considerados como indicadores de qualidade pelo CONAMA.

Considerando as espécies inorgânicas dissolvidas de nitrogênio: N-NH_4^+ variou entre 0,01 a 0,04 mg L^{-1} no período chuvoso e entre 0,01 a 0,19 mg L^{-1} no período seco, sendo o valor de referência recomendado pelo CONAMA é de até 2,0 mg L^{-1} para a faixa de pH média encontrada nos tributários neste estudo. O N-NO_3^- variou entre 0,03 a 0,99 mg L^{-1} na chuva e 0,06 a 1,50 mg L^{-1} na seca e o valor recomendado pelo CONAMA é de até 10,0 mg L^{-1} . O N-NO_2^- variou entre 0,002 a 0,04 mg L^{-1} e entre 0,01 a 0,05 mg L^{-1} na seca e o valor recomendado pelo CONAMA é de até 1,0 mg L^{-1} .

Quanto as espécies orgânicas de nitrogênio: NOP teve suas concentrações médias registradas entre 0,34 a 0,92 mg L^{-1} na chuva e entre 1,12 a 1,60 mg L^{-1} na seca e o NOD variou entre 0,68 a 1,08 mg L^{-1} na estação chuvosa e entre 0,88 a 1,65 mg L^{-1} na estação seca. Segundo a Resolução nº 357/ 2005 do CONAMA não há padrões definidos para as espécies orgânicas de nitrogênio para ambientes lóticos.

Segundo o Conselho de Recursos Hídricos do Distrito Federal, na Resolução nº 02/2014, que trata do enquadramento dos corpos d'água no Distrito Federal, os tributários do Lago Paranoá são classificados em corpos d'água classe 2, ou seja águas que podem ser destinadas: ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional; à proteção das comunidades aquáticas; à recreação de contato primário; à irrigação de hortaliças, plantas frutíferas, à aquicultura e à atividade de pesca (ADASA, 2019)

A temperatura significativamente ($p < 0,05$) mais elevada no período de chuva (Fig. 12e) está relacionada ao período de verão na região onde são registradas as maiores temperaturas do ar. Teste de correlação de Spearman mostrou uma correlação direta entre temperatura e silício ($R = 0,6243$ e $p < 0,05$), o que indica o carreamento de nutrientes para os tributários no verão chuvoso. O aumento significativo de SST no período chuvoso ($p < 0,05$), pode ser explicado pelo aumento da vazão destes corpos d'água no período. Os efeitos do uso e ocupação do solo (Fig. 05) podem também estar associados a esse aumento de SST, que apresenta correlação direta ($R = 0,5468$ e $p < 0,05$) com a Turbidez (Fig 12h).

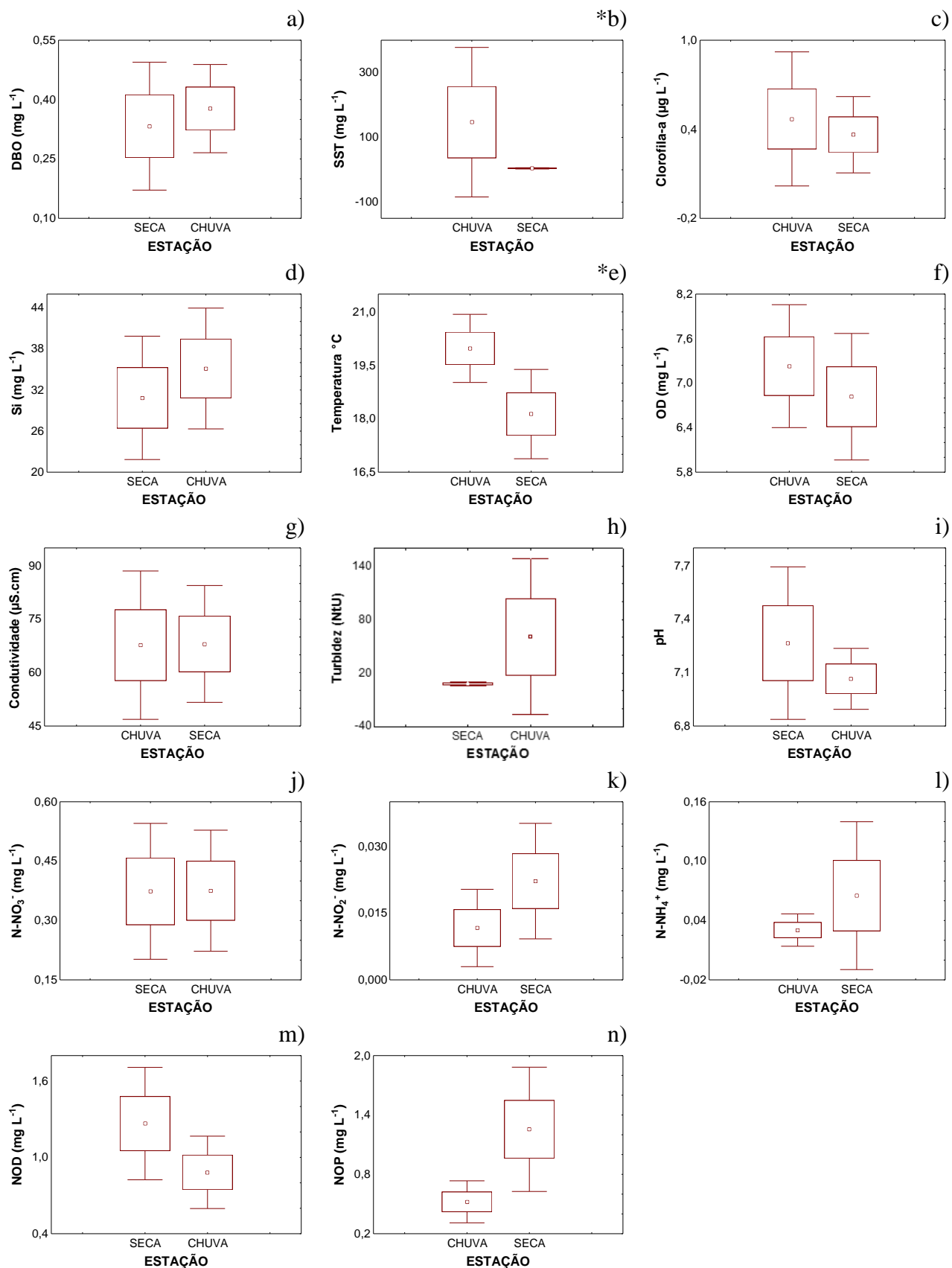


Figura 12 -Diagramas de *Boxplot* das variáveis físico-químicas, espécies de nitrogênio, Cl-a, DBO₅ e Si nos Tributários nos períodos chuvoso e seco. Ponto central: média; quadrado: erro padrão; bigode (wiskers): intervalo de confiança (95%) e * diferenças significativas (p<0,05).

Estudo realizado nos quatro tributários do reservatório tropical profundo de Gilgel Gibe na Etiópia, teve como objetivo avaliar a relação entre o uso e ocupação do solo e a qualidade da água dos tributários e conseqüentemente quais variáveis físico-químicas e ou biológicas contribuíram para a hidrogeoquímica do reservatório no período de estudo, tanto na estação chuvosa quanto na seca (WOLDEAB et al., 2019). Esse reservatório possui profundidade média de 20 m, é utilizado no abastecimento humano e animal, na pesca e lazer, sendo de suma importância econômica e social na região.

Nos tributários do reservatório Gilgel Gibe o pH variou de 6,40 a 7,27 na chuva e de 7,29 a 7,81 na seca onde se registrou os maiores valores médios. A condutividade elétrica variou de 110 a 119 μScm^{-1} na chuva e entre 120 a 129 μScm^{-1} na seca. A temperatura variou de 23,8 a 24,0 °C no período chuvoso e entre 24,8 a 25,0 °C no período seco. O OD variou de 4,6 a 5,0 mg L^{-1} no período chuvoso e entre 4,8 a 5,0 mg L^{-1} no período seco. A DBO_5 variou entre 6,30 a 6,50 mg L^{-1} no período chuvoso e entre 5,00 a 5,23 mg L^{-1} no período de seca. SST variou entre 270 a 536 mg L^{-1} no período chuvoso e entre 115 a 123 mg L^{-1} no período seco. A turbidez variou entre 56,7 e 57,9 NtU na chuva e entre 41,7 a 45,0 na seca. Os autores submetem os dados a teste não paramétrico de Kurskal-Wallis ($p < 0,05$) e obtiveram diferenças significativas entre seca e chuva para as variáveis pH, Temperatura, SST, Turbidez, e DBO_5 , sendo os valores médios de DBO_5 , turbidez e SST maiores na estação chuva e os valores médios de pH e Temperatura maiores na seca. A espécie de nitrogênio avaliada neste estudo N-NO_3^- apresentou valores de concentrações médias entre 0,75 a 1,28 mg L^{-1} na chuva e entre 0,69 a 0,80 mg L^{-1} na seca com diferença significativa apenas na estação seca pelo teste de Kurskal-Wallis ($p < 0,05$) (WOLDEAB, et al., 2019).

Comparativamente o Lago Paranoá e o Lago Gilgel Gibe apresentam características comuns em relação seus tributários apontados por este estudo. Primeiramente as semelhanças entre as variáveis físico-químicas e a espécie de nitrogênio N-NO_3^- . ambos reservatórios apresentam tributários com maiores valores de temperatura, SST, N-NO_3^- e DBO_5 na estação chuvosa e pH na estação seca. O aumento do escoamento superficial contribui para a turbidez e sua relação positiva com a concentração total de sólidos suspensos ($R=0,5468$ e $p < 0,05$) nos dois reservatórios. A turbidez pode ser causada pela erosão do solo, excesso de nutrientes e vários resíduos e poluentes dispostos em corpos d'água.

Outro aspecto interessante foi referente ao registro dos menores valores de médios das variáveis condutividade elétrica e SST com correlação direta, nos tributários que estão localizados nas áreas mais preservadas, tanto para o Lago Paranoá ($R=0,412$ e $p < 0,05$)

quanto para o lago Gilgel Gibe ($R=0,802$ e $p<0,05$). A correlação direta entre $N-NO_3^-$ e SST em ambos os reservatórios também foi verificada pela estatística descritiva tanto no Lago Paranoá ($R=0,509$ e $p<0,05$) quanto no Lago Gilgel Gibe ($R= 0,758$ e $p<0,05$).

Esses resultados podem ser usados para entender melhor a flutuação dos parâmetros de qualidade da água sob mudanças sazonais no uso e ocupação do solo nos afluentes do reservatório. Áreas urbanizadas, bem como as de atividades agrícolas insustentáveis podem deteriorar a qualidade do sistema hidrológico pelo insumo desses nutrientes no reservatório.

5.1.2 Variação sazonal nas águas do Lago Paranoá

A Tabela 6 apresenta concentrações médias das variáveis físico-químicas, das espécies de nitrogênio, DBO_5 , Si e clorofila-a das amostras de água coletadas na superfície e no fundo nos 9 pontos de coleta do Lago Paranoá durante as estações de chuva e de seca.

Considerando os pontos de coleta no Lago Paranoá, o pH variou de 6,3 a 8,3 no período de chuva e de 7,1 a 8,1 no período de seca. A turbidez variou de 2,56 a 144 (NtU) no período chuvoso e de 4,90 a 8,20 (NtU) no período de seca. A Condutividade elétrica (CE) variou de 118 a 145 $\mu S cm^{-1}$ e de 93 a 112 $\mu S cm^{-1}$ no período de seca. A variável biológica clorofila-a variou de 0,22 a 4,09 $\mu g L^{-1}$ no período chuvoso e de 0,04 a 1,64 $\mu g L^{-1}$ no período de seca. O silício variou de 0,21 a 1,63 $mg L^{-1}$ na chuva e de 0,05 a 0,08 $mg L^{-1}$ na seca. A DBO_5 no período de chuva variou de 0,21 a 0,79 $mg L^{-1}$ a 0,05 a 0,51 $mg L^{-1}$ na seca. Sólidos suspensos totais (SST) variou de 0,68 a 7,70 $mg L^{-1}$ na chuva e de 0,73 a 7,67 $mg L^{-1}$ na seca.

Com relação às espécies inorgânicas de nitrogênio, o $N-NH_4^+$ variou de 0,01 a 0,19 $mg L^{-1}$ na chuva e de 0,17 a 0,38 $mg L^{-1}$ na seca; $N-NO_3^-$ variou de 0,10 a 0,73 $mg L^{-1}$ na chuva e de 0,02 a 0,08 $mg L^{-1}$ na seca; e $N-NO_2^-$ variou de 0,01 a 0,03 $mg L^{-1}$ na chuva e de 0,02 a 0,06 na seca. Já as espécies orgânicas NOP e NOD variaram de 0,39 a 1,83 $mg L^{-1}$ na chuva e de 0,24 a 2,08 $mg L^{-1}$ na seca; e 0,74 a 3,98 $mg L^{-1}$ na chuva e de 0,93 a 3,14 $mg L^{-1}$ na seca respectivamente.

O teste não paramétrico de Kruskal-Wallis ($p<0,05$) mostrou haver diferenças significativas entre as estações de chuva e de seca para diversas variáveis no Lago Paranoá (Figura 13).

Tabela 6- Concentração média e desvio padrão das características físico-químicas, das espécies de nitrogênio e clorofila-a no Lago Paranoá, durante as estações de chuva e de seca.

Parâmetros/unidade	Profundidade	Chuva		Seca	
		Média	±DP	Média	±DP
pH	Superfície	7,84±0,64		7,39±0,87	
	Fundo	7,72±0,51		7,64±0,75	
Temperatura (°C)	Superfície	24,78±1,62		20,27±1,59	
	Fundo	23,46±1,63		19,02±1,56	
Turbidez (NTU)	Superfície	6,96±14,8		5,43±1,96	
	Fundo	14,6±44,8		10,3±5,97	
OD (mg L ⁻¹)	Superfície	6,63±1,36		7,51±0,76	
	Fundo	3,39±1,82		5,71±0,71	
Saturação de O (%)	Superfície	82,6±18,3		84,3±8,97	
	Fundo	49,8±23,6		61,02±12,0	
Si (mg L ⁻¹)	Superfície	0,46±0,18		0,04±0,01	
	Fundo	0,93±0,43		0,05±0,01	
Cl-a (µg L ⁻¹)	Superfície	3,61±1,15		0,83±0,94	
	Fundo	2,29±1,56		0,97±1,23	
SST (mg L ⁻¹)	Superfície	2,06±1,80		3,12±3,98	
	Fundo	6,00±16,0		3,56±4,17	
DBO ₅ (mg L ⁻¹)	Superfície	2,06±1,80		3,09±4,00	
	Fundo	6,00±1,63		3,56±4,15	
CE (µS.cm)	Superfície	123±7,77		103±12,5	
	Fundo	121±10,5		105±11,2	
N-NH ₄ ⁺ (mg L ⁻¹)	Superfície	0,02±0,03		0,29±0,07	
	Fundo	0,13±0,13		0,27±0,07	
N-NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	Superfície	0,19±0,13		0,04±0,02	
	Fundo	0,23±0,22		0,05±0,08	
N-NO ₂ ⁻ (mg L ⁻¹)	Superfície	0,02±0,03		0,02±0,02	
	Fundo	0,01±0,03		0,03±0,03	
NOD (mg L ⁻¹)	Superfície	1,61±0,50		1,85±0,93	
	Fundo	2,34±1,29		2,09±0,93	
NOP (mg L ⁻¹)	Superfície	0,54±0,45		1,24±0,87	
	Fundo	0,52±0,66		0,94±0,90	

N-NH₄⁺ nitrogênio na forma de amônio; N-NO₃⁻: nitrogênio na forma de nitrato; N-NO₂⁻: nitrogênio na forma de nitrito; NOP: nitrogênio orgânico particulado e NOD: nitrogênio orgânico dissolvido. Dados obtidos no âmbito do projeto de pesquisa ao qual este estudo é vinculado: pH potencial hidrogeniônico; OD: oxigênio dissolvido; CE: condutividade elétrica; Cl-a: clorofila-a; Si: silício; DBO₅: demanda bioquímica de oxigênio ;SST: sólidos totais em suspensão (FAP-DF) processo n° 0193.000996/2015. (BELLOTTO, 2018)

Na estação da chuva as concentrações de Cl-a (Fig. 13c), N-NO₃⁻ (Fig. 13j) e silício (Si) (Fig. 13d) bem como os valores médios de condutividade elétrica (Fig. 13g) e temperatura (Fig. 13e) foram significativamente maiores que no período da seca. Estes resultados indicam que produção primária é maior no período de verão, época de chuva, e que esta produção é estimulada não só pela temperatura mais elevada, mas também pela maior disponibilidade de N-NO₃⁻ nas águas do Lago.

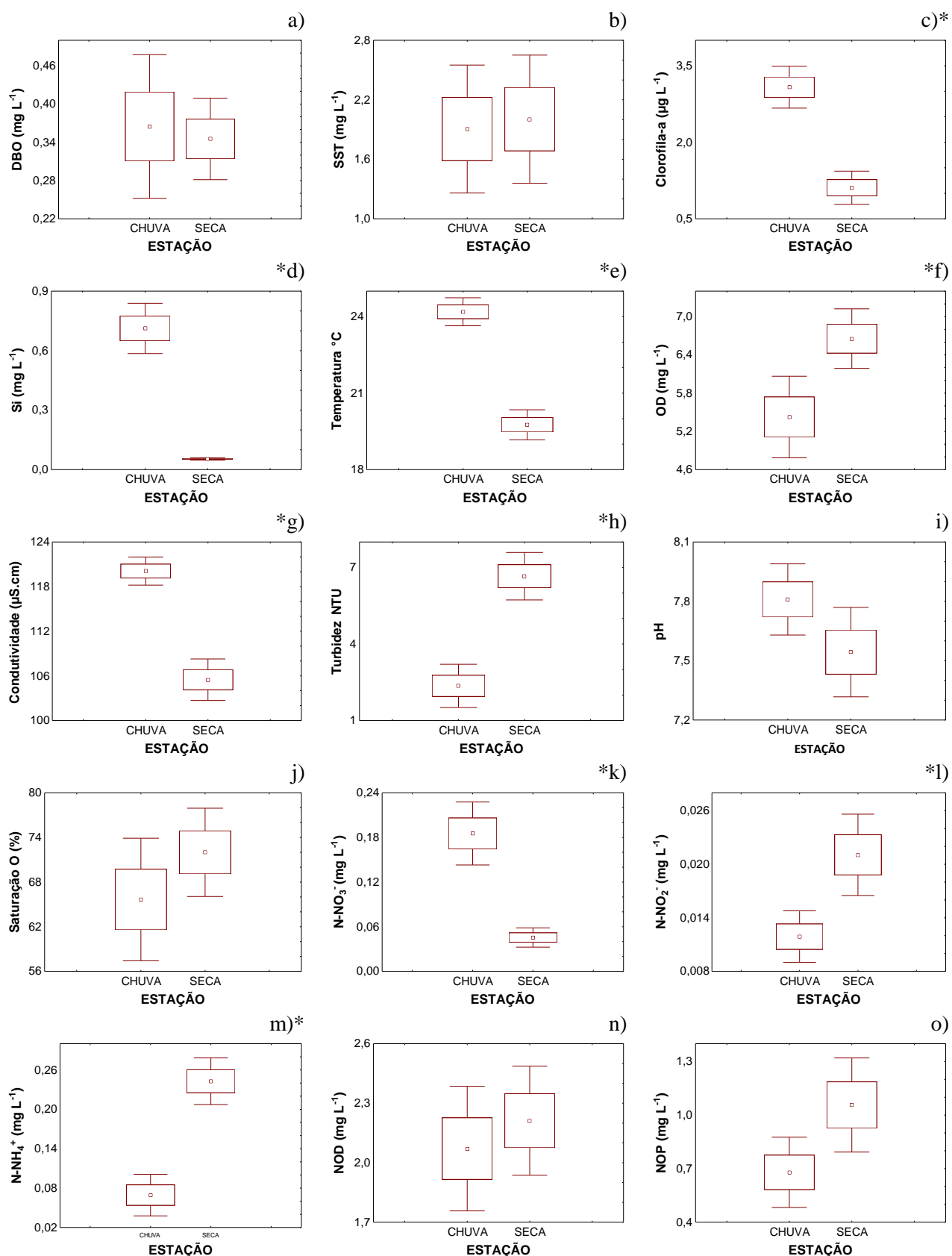


Figura 13- Diagramas de *Boxplot* das variáveis físico-químicas, silício, DBO₅, clorofila-a e das espécies de nitrogênio no Lago Paranoá entre os períodos chuvoso e seco. Ponto central – média; quadrado – erro padrão; bigode (wiskers)- intervalo de confiança (95%). * diferenças significativas (p<0,05).

Além disso, as correlações de Spearman encontradas entre: Cl-a e N-NO_3^- ($R=0,567389$, $p<0,05$), N-NO_3^- e Condutividade ($R=0,49927$, $p<0,05$) e N-NO_3^- e Si ($R=0,357121$, $p<0,05$) corroboram esta hipótese e sugerem que a origem do N-NO_3^- é predominantemente alóctone, proveniente da lixiviação dos solos e transportado para o Lago via seus tributários, uma vez que o Si e a condutividade elétrica servem como indicadores de lixiviação e aumento de íons nas águas dos córregos.

De outro lado, verificou-se um aumento significativo ($p<0,05$) das concentrações médias de N-NH_4^+ (Fig. 13l) no período de seca, acompanhado de uma queda significativa ($p<0,05$) das concentrações médias de N-NO_3^- no mesmo período. As concentrações médias de N-NO_2^- (Fig. 13g) apresentaram comportamento semelhante ao N-NH_4^+ , com um aumento significativo na seca. Isto, indica que pelo, pelo menos em parte, a elevação dos níveis de amônio está associada a um processo de redução no período de seca, quando parece predominar a atividade heterotrófica no Lago.

Na Figura 13f, verifica-se a diminuição significativa das concentrações médias de OD ($p<0,05$) no período chuvoso que provavelmente é causada pela diminuição da solubilidade do oxigênio devido ao aumento significativo da temperatura (Fig. 13e), uma vez que neste período parece predominar a atividade autotrófica (fotossíntese), conforme sugere a maior biomassa fitoplanctônica registrada neste período (Fig. 13c).

Nagesh e colaboradores (2017) verificaram a influência da pluviosidade na disponibilidade de nutrientes nitrogenados inorgânicos e outros parâmetros no reservatório Karayar localizado na Índia. Os autores obtiveram valores de N-NO_3^- variando de 0,29 a 0,56 mg L^{-1} na chuva e entre 0,012 a 0,014 mg L^{-1} na seca. No mesmo período a variação de N-NH_4^+ foi de 0,57 a 0,64 mg L^{-1} no período chuvoso e de 0,184 a 0,198 mg L^{-1} no período seco. A temperatura variou de 31,6 a 32,2 no período chuvoso e entre 28,0 a 30,0 °C no período seco. A condutividade variou de 51,0 a 54,0 $\mu\text{S cm}^{-1}$ no período chuvoso e entre 27,0 a 30,0 no período seco. A variação do pH no período chuvoso foi de 6,10 a 7,10 e entre 7,4 a 8,1 no período seco. É possível verificar pontos semelhantes no comportamento sazonal de alguns parâmetros no reservatório de Karayar e no Lago Paranoá, com exceção N-NH_4^+ que apresentou maiores concentrações médias no período chuvoso. Tal fato muito provavelmente se deve ao elevado índice pluviométrico registrado no clima tropical de monções e ao uso e ocupação do solo das áreas no entorno dos afluentes característicos da região do reservatório Karayar, entretanto seriam necessários mais variáveis e suas correlações o que não foram disponibilizados pelos autores.

Amostras de sedimento superficial e da coluna d'água foram coletadas em 31 pontos de 7 reservatórios que compõem o sistema Cantareira no estado de São Paulo, responsável pelo abastecimento de 9 milhões de pessoas. Neste estudo o pH variou de 5,9 a 7,2 no período chuvoso e entre 6,2 a 7,1 no período seco. A temperatura variou de 21,8 a 23,6 °C na chuva e entre 14,2 a 21,6 °C no período seco. A condutividade variou de 28 a 212 $\mu\text{S cm}^{-1}$ na estação de chuva e entre 34 a 388 $\mu\text{S cm}^{-1}$ na estação seca. O OD variou de 3,6 a 5,9 mg L^{-1} na estação de chuva e entre 4,5 a 7,0 mg L^{-1} na estação seca. A Cl-a variou entre 1,7 a 55,2 $\mu\text{g L}^{-1}$ na estação de chuva e entre 2,0 a 87 $\mu\text{g L}^{-1}$ na estação seca. O Si variou entre 3,1 a 4,5 na estação da chuva e entre 4,2 a 6,0 na estação da seca. As espécies inorgânicas de nitrogênio apresentaram a seguinte variação: N-NH₄⁺ apresentou valores das concentrações médias entre 0,04 a 0,24 mg L^{-1} na estação de chuva e entre 0,03 a 0,94 mg L^{-1} na estação da seca; N-NO₃⁻ variou entre 0,05 a 0,93 mg L^{-1} na estação da chuva e entre 0,04 a 0,90 mg L^{-1} na estação seca; N-NO₂⁻ variou de 0,005 a 0,12 mg L^{-1} na estação da chuva e entre 0,005 a 0,09 mg L^{-1} na estação seca (ZORZAL-ALMEIDA et al., 2018).

De modo geral, os reservatórios do sistema Cantareira apresentaram comportamento semelhante ao Lago Paranoá no tocante às variáveis físico-químicas e espécies inorgânicas de nitrogênio com relação a sazonalidade. Entretanto, uma análise mais atenta aos dados evidencia duas variáveis: Cl-a, que apresentou no sistema as maiores concentrações médias no período de seca, e N-NO₃⁻, pois não houve diferença significativa entre os períodos chuvoso e seco para esta variável. Sendo o N-NO₃⁻ a espécie de nitrogênio mais assimilada pelas algas, naturalmente é esperado aumento da produtividade pelo incremento nas concentrações médias de Cl-a. Esses resultados sugerem que os efeitos das fontes pontuais de poluição (por exemplo, descargas domésticas de esgoto), que introduzem nutrientes no corpo d'água necessário a proliferação de organismos autotróficos, são mais pronunciadas no inverno seco, em que os efeitos de fontes difusas são reduzidos devido à diminuição da precipitação e do escoamento durante esse período (CARPENTER et al., 1998).

Efeitos do uso do solo são difíceis de detectar se não associados a outras variáveis e podem ser confundidos com outros fatores de origem antrópica além de processos naturais (STENDRA e JOHNSON, 2006). Durante a estação da chuva, com maior escoamento torna-se mais evidente o uso e ocupação do solo como influência na qualidade de água dos reservatórios. A avaliação da correlação entre o uso do solo e os indicadores de eutrofização no corpo lacustre (nutrientes, pH, condutividade etc.) constatou que a presença de áreas

urbanas ao redor do ecossistema aquático provoca aumento de nutrientes sobretudo pela descarga de efluentes (ZORZAL-ALMEIDA et al., 2018).

O Lago Tana é um reservatório localizado na Etiópia em constante sensibilidade ambiental devido aos seguintes fatores: a retirada excessiva de água, crescimento demográfico vertiginoso, práticas agrícolas intensivas e com atividade industrial crescente. Essa combinação de fatores causou mudanças nas estruturas biológicas e na dinâmica de nutrientes nesse reservatório ao longo dos anos. Mais recentemente o reservatório sofre as consequências da proliferação de espécie invasora de macrófita, toneladas de plantas aquáticas que ocupam quilômetros da superfície do reservatório causando impacto ambiental sem precedentes, ameaçando a indústria pesqueira na região (ZELALEM & PROKIN, 2017; TIBEBE et al., 2019).

Apesar de ser classificado como um reservatório tropical raso (profundidade média de 9 m), é inegável a importância socioeconômica e ambiental do Lago Tana para a população que vive no entorno dos seus 3150 km² de extensão. Recente pesquisa realizada no reservatório por Tibebe e colaboradores (2019) avaliou a influência da sazonalidade na variação espaço-temporal dos parâmetros de qualidade de água bem como no estado trófico. O pH variou entre 6,5 a 8,0 na chuva e entre 7,3 a 9,2 na seca. A condutividade variou entre 37 a 172 $\mu\text{S cm}^{-1}$ na estação da chuva e entre 135 a 373 $\mu\text{S cm}^{-1}$ na estação da seca. O SST variou de 28 a 115 mg L⁻¹ na estação chuvosa e de 94 a 211 mg L⁻¹ na estação seca. A temperatura variou de 17,5 a 24,3 °C na estação da chuva e de 21,8 a 30,3 °C na estação da seca. A Cl-a variou de 27 $\mu\text{g L}^{-1}$ a 50 $\mu\text{g L}^{-1}$, tendo as maiores concentrações médias registradas no período chuvoso. Com relação as espécies de nitrogênio avaliadas, apenas N-NO₃⁻ teve as concentrações medias medidas no período de estudo e variando de 0,46 a 0,98 mg L⁻¹ na estação chuvosa e de 0,42 a 1,43 mg L⁻¹ na estação seca (TIBEBE et al., 2019).

O mesmo estudo avaliou o estado trófico do Lago Tana em vários pontos e constatou que o reservatório se encontra eutrófico. Diferentemente do Lago Paranoá, as variáveis apresentaram maiores valores no período seco. Segundo os autores, isso se deve as práticas antropogênicas de captação de água, agricultura e processo de remoção de macrófitas do corpo do reservatório. Na estação chuvosa as concentrações foram menores provavelmente pelo efeito diluição da chuva.

Bukit Merah é um reservatório de clima úmido localizado na Malásia. Possui múltiplos usos e 3 principais tributários. Pesquisa realizada na coluna d'água avaliou a

variação espaço-temporal e as possíveis correlações entre tributários e a sazonalidade. Os dados também foram submetidos a análise estatística não paramétrica (Teste de Kurskal-Wallis $p < 0,05$) para melhor identificar as diferenças significativas entre as estações e entre pontos de coleta (Zakeyuddim et al., 2016). O OD variou de 5,3 a 6,71 mg L⁻¹ no período de estudo. A temperatura variou de 27 a 30,6 °C na estação chuvosa e de 24,7 a 25,2 °C na estação seca. O pH variou de 5,8 a 8,0 durante o período de estudo. A condutividade elétrica variou de 16 a 26,3 μS cm⁻¹ no período de estudo. O SST variou de 22,6 a 31,7 na chuva e entre 6,5 a 18 na seca. A clorofila variou de 0,11 a 0,21 μg L⁻¹. As espécies inorgânicas de nitrogênio analisadas foram: N-NO₂⁻ que variou de 0,002 a 0,007 mg L⁻¹, N-NO₃⁻ que variou de 0,04 a 0,10 mg L⁻¹ e N-NH₄⁺ que variou de 0,002 a 0,12 mg L⁻¹ no lago Bukit Merah.

O teste de Kurskal-Wallis ($p < 0,05$) mostrou diferenças significativas entre as estações de chuva e de seca para as variáveis OD, temperatura, N-NO₂⁻, N-NO₃⁻ e N-NH₄⁺. Convém observar forte correlação positiva quando consideradas as variáveis em relação a descarga de um dos tributários do Bukit Merah. Essas variáveis são consideradas de origem alóctone e são elas: N-NO₂⁻, condutividade e SST. De outro lado as variáveis N-NO₃⁻ e N-NH₄⁺ são consideradas de origem autóctone pelos autores. Na tabela 7 pode-se observar que em comparação a outros reservatórios tropicais, há semelhanças nas concentrações médias verificadas no Lago Paranoá entre as estações, entretanto este é o único trabalho que considera além de todas as espécies inorgânicas também as orgânicas, o que inviabiliza uma comparação mais efetiva.

5.1.3 Estações de Tratamento de Esgotos (ETEs)

A Tabela 8 apresenta as concentrações médias e desvios padrão de nitrogênio na forma de amônio N-NH₄⁺ nos efluentes das estações de tratamento de esgoto (ETEs), bem como as vazões efluentes durante as estações de chuva e de seca. A resolução nº 430/2011 do CONAMA estabelece os padrões de lançamento de efluentes nos corpos d'água. Para o N-NH₄⁺ o limite é de 20 mg L⁻¹.

Tabela 7- Variação das concentrações médias das espécies orgânicas e inorgânicas de nitrogênio no Lago Paranoá e em outros reservatórios de clima tropical do Brasil e do mundo

Parâmetros (mg L ⁻¹)	Chuva	Seca	Reservatório	Referências
N-NO ₃ ⁻	0,29- 0,56	0,012-0,014	Lago Karayar	Nagesh, et al., 2017
N-NH ₄ ⁺	0,57- 0,64	0,18-0,19	(Índia)	
N-NO ₃ ⁻	0,04- 0,90	0,05- 0,93	Sistema	Zorzal-Almeida, et al., 2018
N-NO ₂ ⁻	0,005- 0,12	0,005- 0,09	Cantareira	
N-NH ₄ ⁺	0,03- 0,94	0,04- 0,24	(Brasil)	
N-NO ₃ ⁻	0,42- 1,43	0,46- 0,94	Lago Tana	Tibebe et al., 2019
			(Etiópia)	
N-NH ₄ ⁺	0,002- 0,12	-	Lago Kukit	Zakayeuddim, et al., 2016
N-NO ₃ ⁻	0,04-0,10	-	Merah	
N-NO ₂ ⁻	0,002- 0,07	-	(Malásia)	
N-NH ₄ ⁺	0,01- 0,19	0,17- 0,38		
N-NO ₃ ⁻	0,10- 0,73	0,02- 0,08		
N-NO ₂ ⁻	0,01- 0,03	0,02- 0,08	Lago Paranoá	Este estudo
NOP	0,39- 1,83	0,24- 2,08	(Brasil)	
NOD	0,74- 0,39	0,93- 3,14		

5.1.3 Estações de Tratamento de Esgotos (ETEs)

A Tabela 8 apresenta as concentrações médias e desvios padrão de nitrogênio na forma de amônio N-NH₄⁺ nos efluentes das estações de tratamento de esgoto (ETEs), bem como as vazões efluentes durante as estações de chuva e de seca. A resolução nº 430/2011 do CONAMA estabelece os padrões de lançamento de efluentes nos corpos d'água. Para o N-NH₄⁺ o limite é de 20 mg L⁻¹.

Tabela 8 -Vazão, concentração média e desvio padrão N-NH₄⁺ nos efluentes das estações de tratamento (ETEs) durante as estações de chuva e de seca.

Período	Estação de Tratamento	N-NH ₄ ⁺ (mg L ⁻¹)		Vazão (m ³ s ⁻¹)
		Média	±DP	
Chuva	ETE NORTE	2,04±2,57		0,46
Seca	ETE NORTE	6,86±3,60		0,45
Chuva	ETE SUL	7,26±4,41		1,41
Seca	ETE SUL	6,33±1,66		1,24

Considerando apenas dados de N-NH_4^+ cedidos pela Companhia de Saneamento Ambiental de Brasília (CAESB), o teste não paramétrico de Kruskal-Wallis mostrou que há diferença significativa ($p < 0,05$) para as concentrações médias de N-NH_4^+ na ETE Norte entre as estações de chuva e seca. A concentração média de N-NH_4^+ foi significativamente maior durante a estação de seca (Figura 14a). Na ETE Sul não houve diferença significativa nas concentrações médias de N-NH_4^+ entre as estações (Fig. 14b).

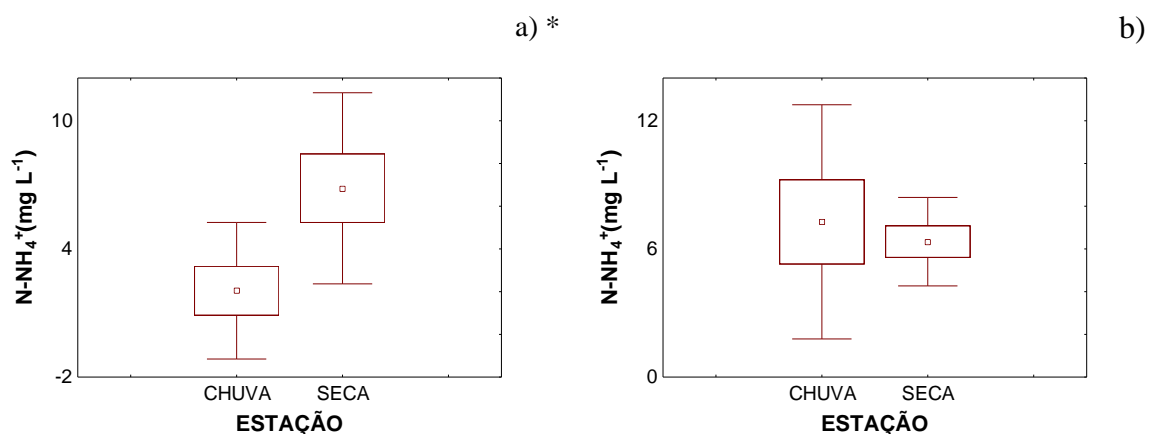


Figura 14 -Diagramas de *Boxplot* de nitrogênio na forma de amônio N-NH_4^+ nas Estações de Tratamento cujo Lago Paranoá é corpo receptor de efluentes tratados, nos períodos chuvoso e seco. Ponto central: média; quadrado: erro padrão; bigode (wiskers): intervalo de confiança (95%) e * diferenças significativas ($p < 0,05$).

5.2. Variação Espacial

5.2.1 Tributários

O teste não paramétrico de Kruskal-Wallis ($p < 0,05$) não apontou diferenças significativas entre os tributários situados ao norte e ao sul do reservatório (Figura 15), exceto pela variável N-NO_3^- (Fig. 15j), que apresentou as maiores concentrações médias nos tributários da porção sul do reservatório. Nesta região se encontra o tributário Riacho Fundo e a ETE Sul, entretanto como não foram disponibilizados os dados de N-NO_3^- a partir das ETES, e há forte correlação entre as concentrações médias de N-NO_3^- e Condutividade ($R=0,49927$, $p < 0,05$) e N-NO_3^- e Si ($R=0,357121$, $p < 0,05$), provavelmente os tributários,

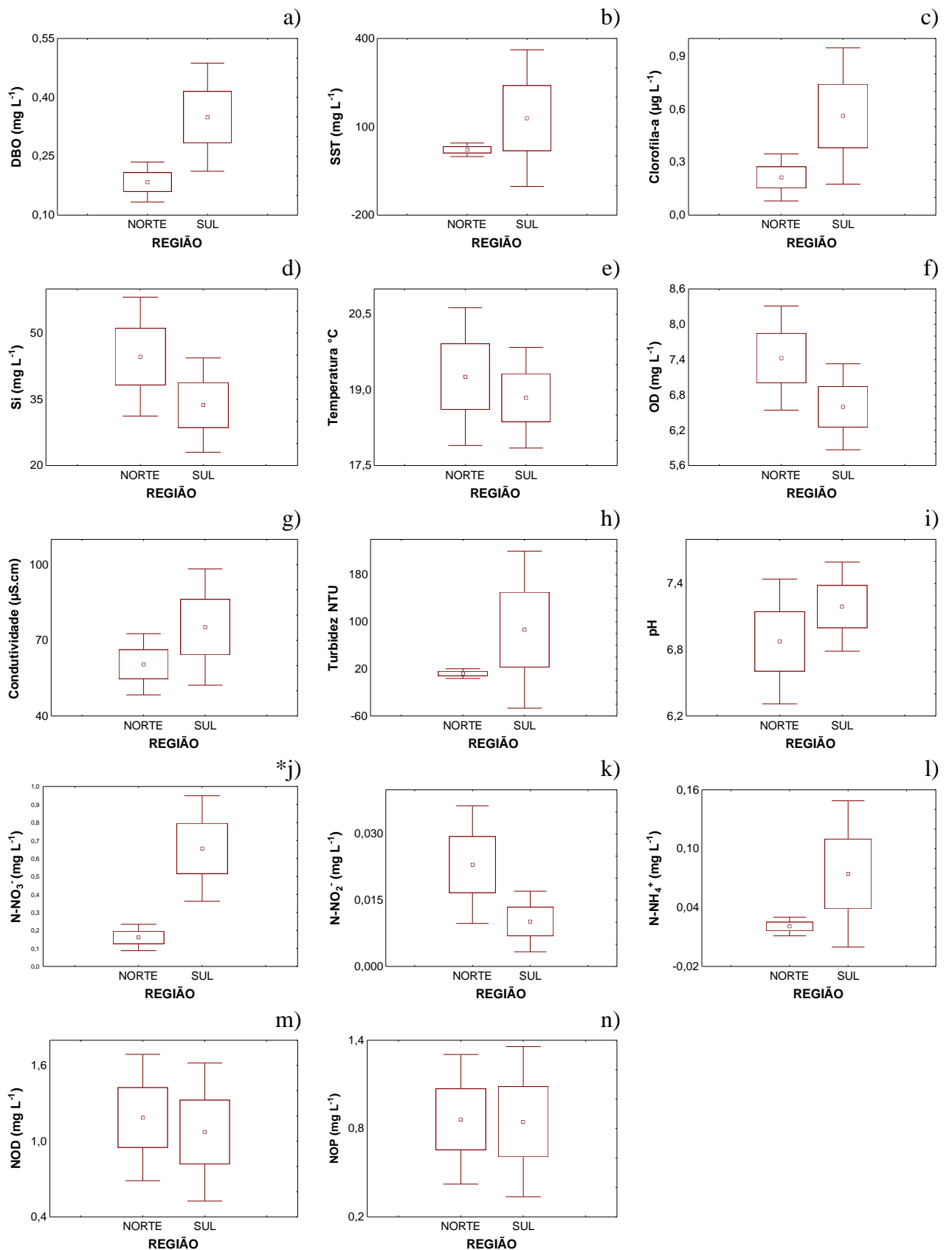


Figura 15- Diagramas de *Boxplot* das variáveis físico-químicas, clorofila-a e das espécies de nitrogênio nos tributários Lago Paranoá separados como tributários das regiões norte e sul do reservatório. Ponto central: média; quadrado: erro padrão; bigode (whiskers): intervalo de confiança (95%) e * diferenças significativas ($p < 0,05$).

em especial o tributário Riacho Fundo é umas das importantes fontes de entrada de N-NO_3^- no Lago Paranoá. Na discussão do balanço de massa das espécies de nitrogênio voltaremos a esta questão.

5.2.2 Distribuição vertical (superfície e fundo) das variáveis investigadas no Lago Paranoá

Não houve estratificação térmica no Lago Paranoá no período de realização desse estudo (Figura 16), pois há pouca variação nas médias de temperatura registradas em todo o período. A estratificação acarretaria a formação de uma termoclina, que faria a separação entre eplínmio e hipolínmio por diferenças de densidade. Entretanto, mesmo sem a formação de uma termoclina no Lago Paranoá, foram verificadas diferenças significativas ($p < 0,05$) entre os valores médios de muitas variáveis entre superfície e fundo, por este motivo a variação espacial será discutida também verticalmente considerando as duas profundidades.

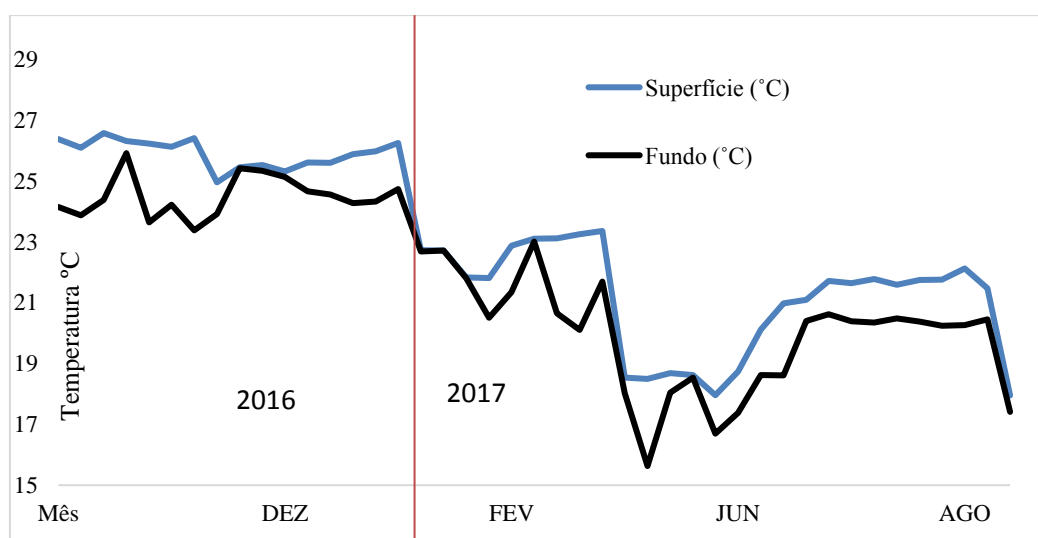


Figura 16- Variação da temperatura em função da profundidade de coleta ao longo de todo período de estudo no Lago Paranoá

A figura 17 apresenta os gráficos para comparação de valores médios das variáveis investigadas entre as amostras de águas superficiais e de fundo no Lago Paranoá.

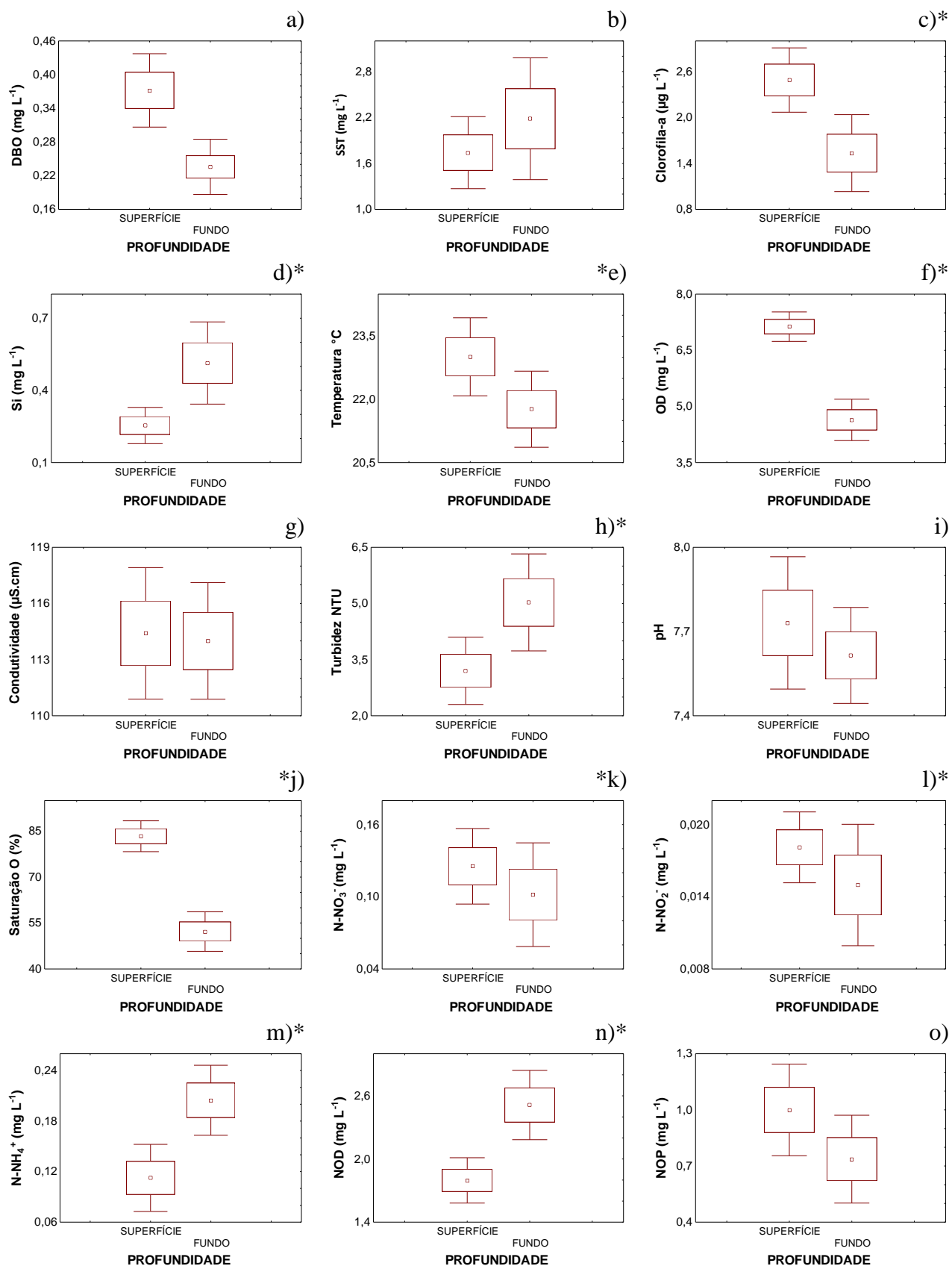


Figura 17- Diagramas de Boxplot das variáveis físico-químicas, clorofila-a e das espécies de nitrogênio no Lago Paranoá entre a superfície e o fundo do reservatório. Ponto central: média; quadrado: erro padrão; bigode (whiskers): intervalo de confiança (95%) e * diferenças significativas (p<0,05).

Houve diminuição significativa das concentrações médias da superfície para fundo de Cl-a (Fig. 17c), N-NO₂⁻ (Fig. 17l), N-NO₃⁻ (Fig. 17k), Saturação de oxigênio (%O) (Fig. 17j), OD (Fig. 17f) e Temperatura (Fig. 17e). De outro lado houve aumento significativo nas concentrações médias da superfície para fundo das variáveis Si (Fig.17d), NOD (Fig. 17n) N-NH₄⁺ (Fig. 17m) e Turbidez (Fig. 17h).

O processo de mineralização da matéria orgânica ocorre à medida que a matéria orgânica particulada decanta desde a superfície até o fundo, sendo que nas águas de fundo, onde diminui ou não há fotossíntese, o processo de decomposição de matéria orgânica é mais evidente, desta forma é esperado que haja maiores concentrações médias de N-NH₄⁺ no fundo. Além disso, as correlações de Spearman encontradas entre: Cl-a e N-NH₄⁺ (R=-0,7298, p<0,05), N-NH₄⁺ e N-NO₃⁻ (R=-0,6515, p<0,05) corroboram a hipótese de processo de redução de amônio no fundo.

Em profundidade também ocorrem menores valores de %O e OD. Isto se deve a dois processos: a menor oxigenação das águas profundas que não estão em contato com a atmosfera e ao predomínio do processo de respiração, sobre o processo de fotossíntese que produziria oxigênio.

Fica evidente, portanto, um predomínio de atividade autotrófica na superfície e de atividade heterotrófica no fundo do Lago Paranoá, embora este possua baixa turbidez (Fig. 15h).

Uma das principais consequências das baixas concentrações de OD no fundo de reservatórios é o favorecimento de uma das vias no ciclo do nitrogênio. O N-NH₄⁺ atua como substrato para nitrificação, processo que ocorre com consumo de OD. A perda de OD evita a oxidação do N-NH₄⁺ em N-NO₃⁻ e o amônio começa a se acumular no fundo. Se as concentrações médias de N-NO₃⁻ forem suficientemente elevadas no fundo, ocorre a denitrificação (DOAM et al., 2015). Esse não é o caso do Lago Paranoá pois como foi exposto anteriormente a entrada de N-NO₃⁻ de origem alóctone no período chuvoso, sua correlação com a Cl-a, e as maiores concentrações médias dessa forma de nitrogênio registradas na superfície do reservatório indica que provavelmente o N-NO₃⁻ não foi associado a produção de N-NO₂⁻ ou ainda de N₂, como ocorre na denitrificação.

Cavalcante et al., 2007 realizaram estudo no reservatório Boa Esperança, localizado no Maranhão. A condutividade variou entre 20 e 45 µS cm⁻¹, com valores semelhantes da

superfície ao fundo. Os valores de pH variaram entre 7,4 e 8,8 com tendência a diminuir no fundo. Os valores de SST foram relativamente baixos, variando de 1,2 a 17,8 mg L⁻¹ e os maiores valores foram registrados no fundo. OD variou de 3,2 a 7,5 mg L⁻¹, e foram menores no fundo. Com relação as espécies de nitrogênio, as concentrações médias de N-NH₄⁺ variaram de 0,03 e 0,07 mg L⁻¹ sendo as maiores concentrações registradas no fundo. As concentrações de N-NO₂⁻ foram 0,002 e 0,006 mg L⁻¹ não apresentando mudanças significativas entre a superfície e as camadas inferiores da água. O nitrito era a forma menos comum de nutrientes nitrogenados inorgânicos no reservatório Boa Esperança. As concentrações médias de N-NO₃⁻ foram de 0,007 e 0,055 mg L⁻¹, respectivamente, com perfis de distribuição vertical exibindo concentrações muito mais altas no fundo do Reservatório.

O reservatório de Boa Esperança como o Lago Paranoá é um reservatório tropical profundo, entretanto foi construído para fins de geração de energia. Segundo os autores, a água no reservatório exibiu pequenos gradientes verticais de temperatura, sem estratificação térmica como também ocorreu com o Lago Paranoá no presente estudo. As variáveis físico-químicas (pH, OD, condutividade e SST) se comportaram de maneira semelhante em ambos os reservatórios, no entanto N-NO₃⁻ apresentou comportamento oposto. Gradientes de concentração de nitrato demonstraram valores mais altos no fundo do reservatório. Outro aspecto que diferencia o reservatório de Boa Esperança do Lago Paranoá é que os insumos de nutrientes oriundos dos afluentes são insignificantes, mesmo no período chuvoso, devido aos tipos de solo e de formações rochosas presentes na região.

Borduqui et al., 2008 avaliaram as variações vertical e sazonal da composição físico-química, biológica na superfície e no fundo do reservatório Garças, no estado de São Paulo. Na estação da chuva Cl-a variou de 380 µg L⁻¹ na superfície a 30 µg L⁻¹ no fundo. A condutividade variou de 180 µS cm⁻¹ na superfície a 500 µS cm⁻¹ no fundo. N-NO₃⁻ variou de 0,01 mg L⁻¹ na superfície a 0,02 mg L⁻¹ no fundo. N-NH₄⁺ variou de 1,0 mg L⁻¹ na superfície a 3,0 mg L⁻¹ no fundo. Na estação da seca Cl-a variou de 250 µg L⁻¹ na superfície a 100 µg L⁻¹ no fundo. A condutividade variou de 30 µS cm⁻¹ na superfície a 400 µS cm⁻¹ no fundo. N-NO₃⁻ variou de 0,38 mg L⁻¹ na superfície a 0,18 mg L⁻¹ no fundo. N-NH₄⁺ variou de 14 mg L⁻¹ na superfície a 22 mg L⁻¹ no fundo. A temperatura variou entre 22,2 °C na chuva e 16,0 °C na seca.

A maioria das variáveis neste estudo realizado no reservatório Garças apresentou comportamento vertical semelhante ao que foi observado no Lago Paranoá. Contudo convém

destacar que os valores das variáveis Cl-a e condutividade são consideravelmente maiores do que no lago Paranoá, compatíveis com o estado de hipertrofia do reservatório Garças no período.

5.2.3 Distribuição horizontal das variáveis investigadas nas águas do Lago Paranoá

Mapas de interpolação

Apesar de não haver diferença significativa no teste não paramétrico de Kruskal-Wallis ($p < 0,05$) entre as regiões Norte e Sul do Reservatório, mapas de distribuição espaço-temporal foram elaborados a partir de dados das concentrações médias obtidas na superfície, para ilustrar a distribuição das espécies inorgânicas de nitrogênio (Figura 18), das espécies orgânicas de nitrogênio (Figura 19) e das variáveis físico-químicas e biológica de maior representatividade neste estudo (Figura 20).

A distribuição espacial horizontal das espécies de nitrogênio no Lago Paranoá, também é influenciada pela sazonalidade. Com relação às espécies inorgânicas de nitrogênio as concentrações médias de $N-NH_4^+$ são maiores no período seco e na Região Sul do reservatório (Fig. 18a). Com relação a $N-NO_3^-$ (Fig. 18b) as maiores concentrações médias ocorrem no período chuvoso na região sul do reservatório próximo ao tributário Gama. A espécie $N-NO_2^-$ apresenta distribuição mais homogênea, sendo as maiores concentrações médias registradas no período chuvoso (Fig. 18c)

Na Figura 19a pode ser observado que a porção centro-sul do reservatório na seca registra as maiores concentrações de NOP. NOD apresenta as maiores concentrações médias na região norte e durante a estiagem (Fig. 19b) e o somatório das espécies orgânicas de nitrogênio (NOT) apresenta as maiores concentrações estimadas no período de seca e na região centro-sul do Lago Paranoá (Fig. 19Cc).

Esses resultados indicam a probabilidade de uma maior predominância de espécies de nitrogênio inorgânicas na estação da chuva na região sul e de espécies orgânicas na região centro-sul no período de seca.

Com relação ao silício (Si) e Sólidos Suspensos Totais (SST), cujas distribuições horizontais são mostradas na figura 20a e c, os dados indicam que os tributários da região norte contribuem mais com espécies dissolvidas, como o Si; enquanto, que os tributários da

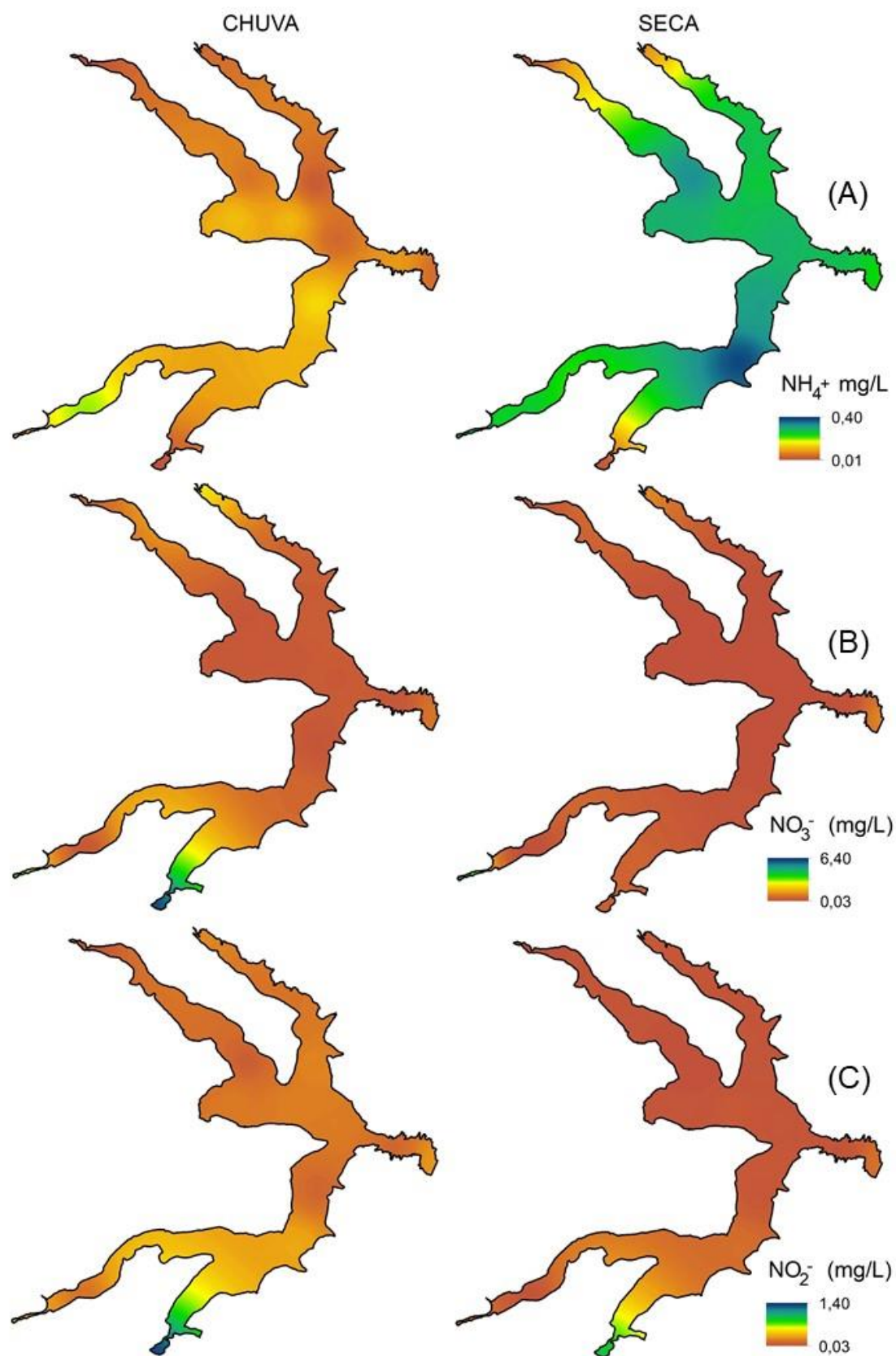


Figura 18 -Mapas de distribuição espacial das espécies inorgânicas de Nitrogênio no Lago Paranoá. A: Nitrogênio na forma de amônio (N-NH_4^+); B: Nitrogênio na forma de nitrato (N-NO_3^-) e Nitrogênio na forma de nitrito (N-NO_2^-).

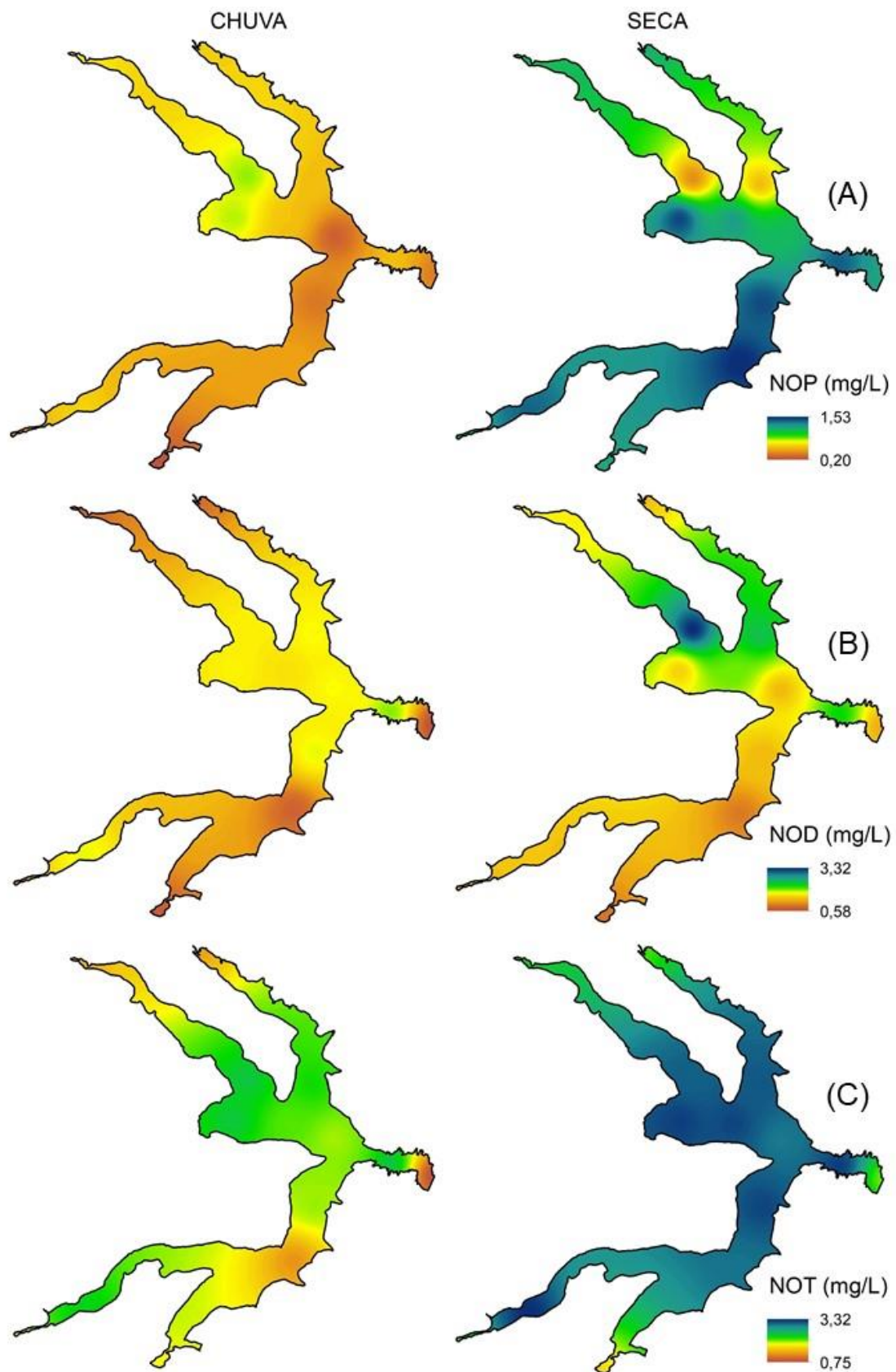


Figura 19- Mapas de distribuição espacial das espécies orgânicas de Nitrogênio no Lago Paranoá. A: Nitrogênio Orgânico Particulado (NOP); B: Nitrogênio Orgânico Dissolvido e C: Nitrogênio Orgânico Total.

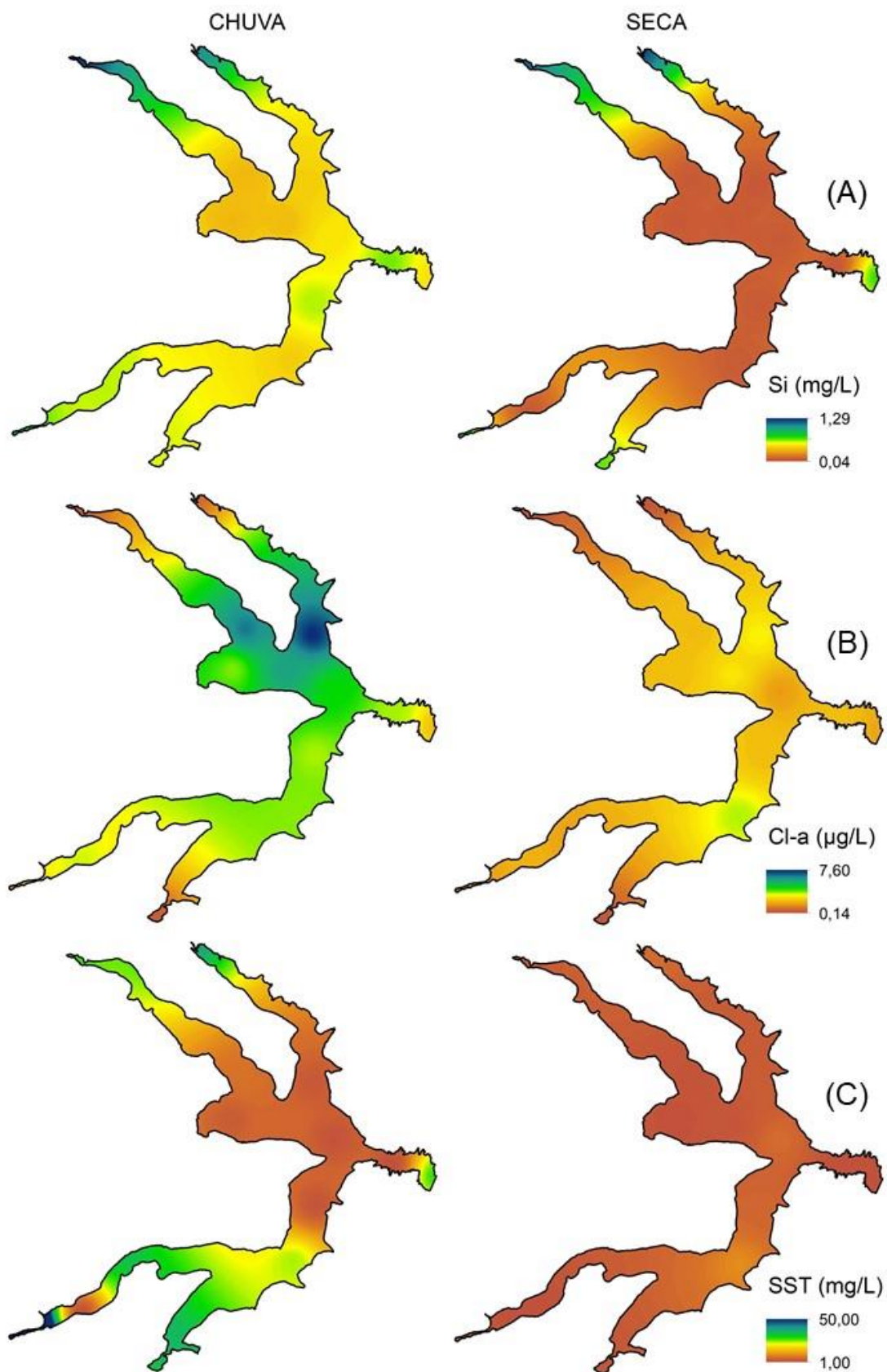


Figura 20- Mapas de distribuição espacial de: A: Silício; B: Clorofila-a e C: Sólidos Suspensos Totais (SST) no Lago Paranoá.

região sul contribuiriam mais com espécies particuladas, como indicado pelo SST e também pelo NOP (Fig. 19a). Observa-se que no período chuvoso as concentrações mais elevadas de SST estendem-se da porção sul até a porção centro-sul, tendo as porções central e norte valores menores de SST. Isto, poderia explicar, pelo menos em parte, a maior biomassa fitoplanctônica observada na porção norte do Lago no período de verão, período de chuva.

Os aportes dos tributários resultam em fluxos geralmente determinantes na dinâmica dos nutrientes no corpo lacustre. A distribuição espacial de N no lago Carlyle nos Estados Unidos corrobora com esta afirmativa, pois as mais altas concentrações de nitrogênio total (NT) e outras espécies foram observadas próximos de seus tributários onde a variação das concentrações médias foram: para $N-NH_4^+$ 0,1 a 0,5 mg L⁻¹; NT 3 a 12 mg L⁻¹; NOD 0,26 a 1,18 mg L⁻¹ e $N-NO_3^-$ 0,5 a 3 mg L⁻¹ (PEARCE et al., 2017).

Mapas de comparação da distribuição horizontal das variáveis a partir de sensoriamento remoto

A utilização das imagens do Landsat 08 e sua correlação com as concentrações médias das espécies de nitrogênio, possuem a vantagem de analisar espacialmente a qualidade da água. Neste estudo, foram realizadas coletas in situ em nove pontos da superfície do Lago Paranoá, que possui um espelho d'água de aproximadamente 38 km² (PINTO et al., 1998).

A figura 21 apresenta as imagens obtidas do satélite para confecção dos mapas. Houve dificuldade para ajuste dos dados, visto que a imagem referente a segunda coleta, apresentou muitas nuvens (Fig. 21b), impedindo a sobreposição dos pixels das imagens nas respectivas bandas com as coordenadas de localização dos pontos de coleta. Deste modo foram gerados cinco mapas de distribuição espacial de $N-NH_4^+$, que foi a espécie que apresentou maior correlação entre a resposta espectral da superfície da água, medida por meio de imagens do Landsat 08.

Os mapas obtidos a partir de sensoriamento remoto são apresentados na Figura 22. A distribuição espacial de $N-NH_4^+$ reforça o que já foi apresentado nos mapas confeccionados por ferramenta de interpolação, ou seja, as maiores concentrações médias foram observadas nos meses de secas, notadamente em junho de 2017 e na porção centro sul do Reservatório.



Figura 21- Imagens do satélite Landsat 08 do Lago Paranoá nos meses de realização das coletas: a) outubro de 2016; b) dezembro de 2016; c) fevereiro de 2017; d) abril de 2017; e) junho de 2017 e f) agosto de 2017. Fonte: UGS, 2017

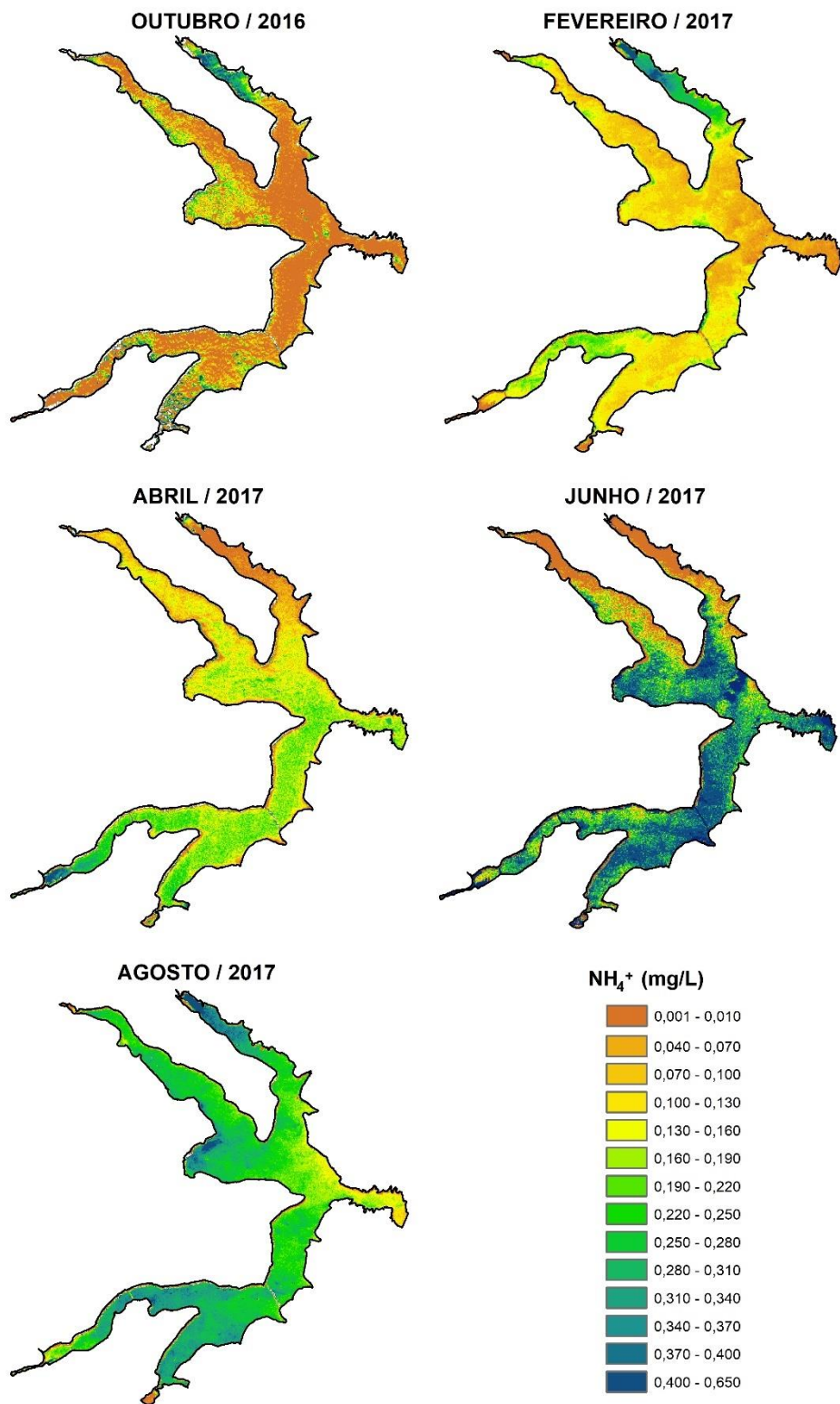


Figura 22- Mapas de distribuição espacial de N-NH_4^+ obtidas a partir de sensoriamento remoto

Para identificar as variáveis mais importantes na determinação da variabilidade dos dados obtidos para o Lago Paranoá foi feita uma Análise de Componentes Principais (ACP). Esta análise (Figura 23) foi feita separadamente para as duas estações: chuva (Fig. 23 a e b) e seca (Fig. 23c e d).

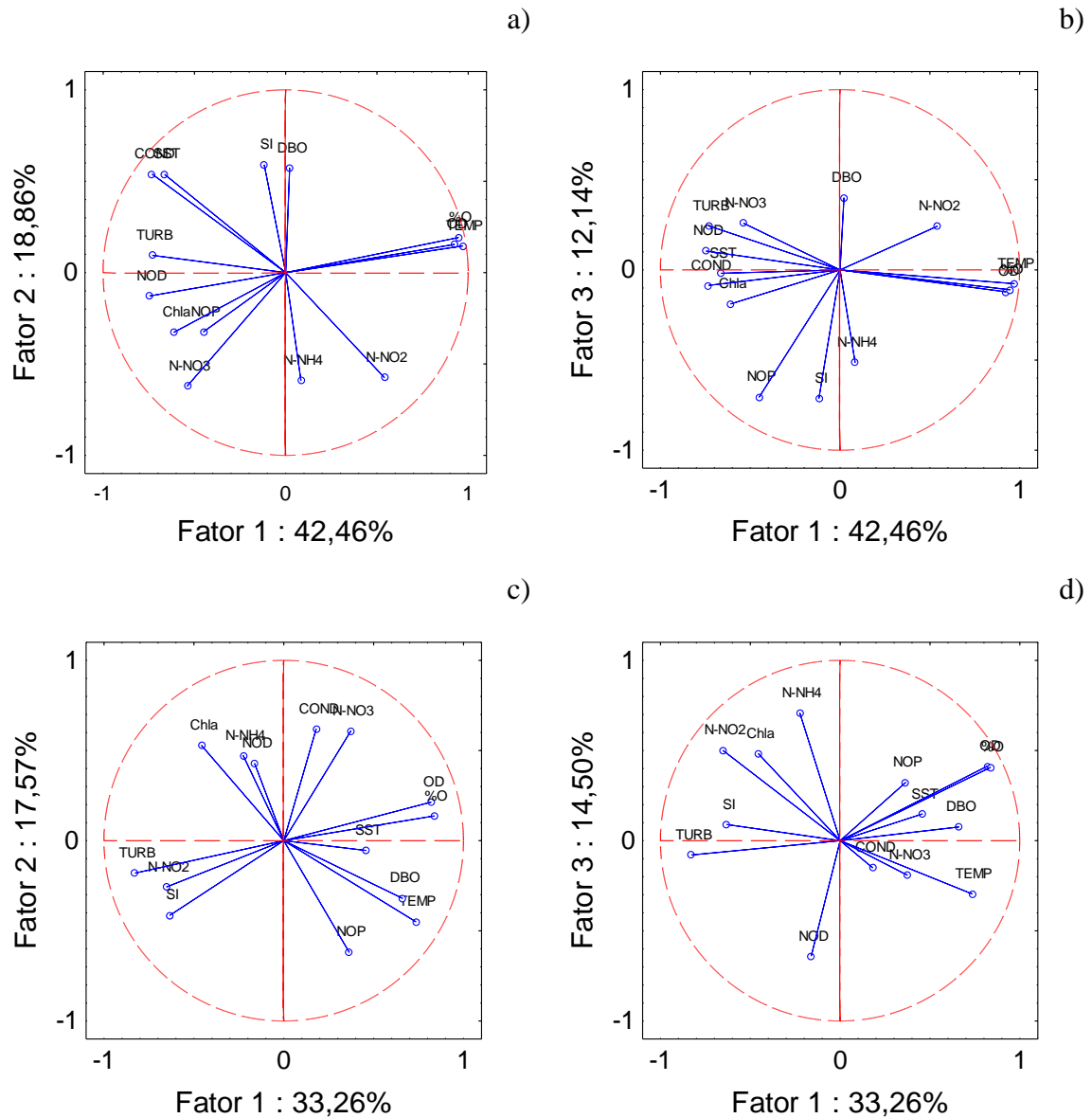


Figura 23- Gráficos de pesos obtidos por análise de Componentes Principais das espécies de nitrogênio e variáveis físico-químicas no Lago Paranoá entre outubro de 2016 e agosto de 2017. a) e b) correspondem a dados da estação de chuva e c) e d) correspondem aos dados referentes a estação seca.

Na ACP da estação de chuva 3 fatores explicam 73,7% da variância dos dados. Desta, o Fator 1 representa 42,46% da variância, enquanto o Fator 2 explica 18,9% (Fig. 23a) e o Fator 3 12,1% (Fig. 23b). Na estação chuvosa o Fator 1 está positivamente associado

à %O, OD e Temperatura e negativamente associado à condutividade, SST, NOD e Turbidez. Si e DBO₅ são as variáveis características positivamente associadas ao Fator 2, e N-NO₃⁻ negativamente a este. O NOP é o fator característico do fator 3, estando negativamente associado a ele.

Para a estação seca 4 fatores extraíram 65,0% da variância dos dados. OD, %O, temperatura e DBO₅ estão positivamente associados ao Fator 1 que explica 32,3% da variância dos dados (Fig. 23c); enquanto, turbidez está negativamente associado a este. O Fator 3 explica 14,5% da variância (Fig. 23d) e sua variável característica é o N-NH₄⁺ que está positivamente associado a ele.

Para avaliar qual fator é o determinante na variabilidade dos dados e verificar como os dados se agrupam foi realizada uma análise hierárquica de agrupamento (*HCA*) (Fig. 22), considerando-se todas as variáveis consideradas importantes pela ACP e empregando-se o método de Ward e as distâncias euclidianas. Os códigos no eixo horizontal correspondem ao ponto de coleta (P1 a P9) seguido do número da coleta, sendo a primeira realizada no mês de outubro, início do período de chuva.

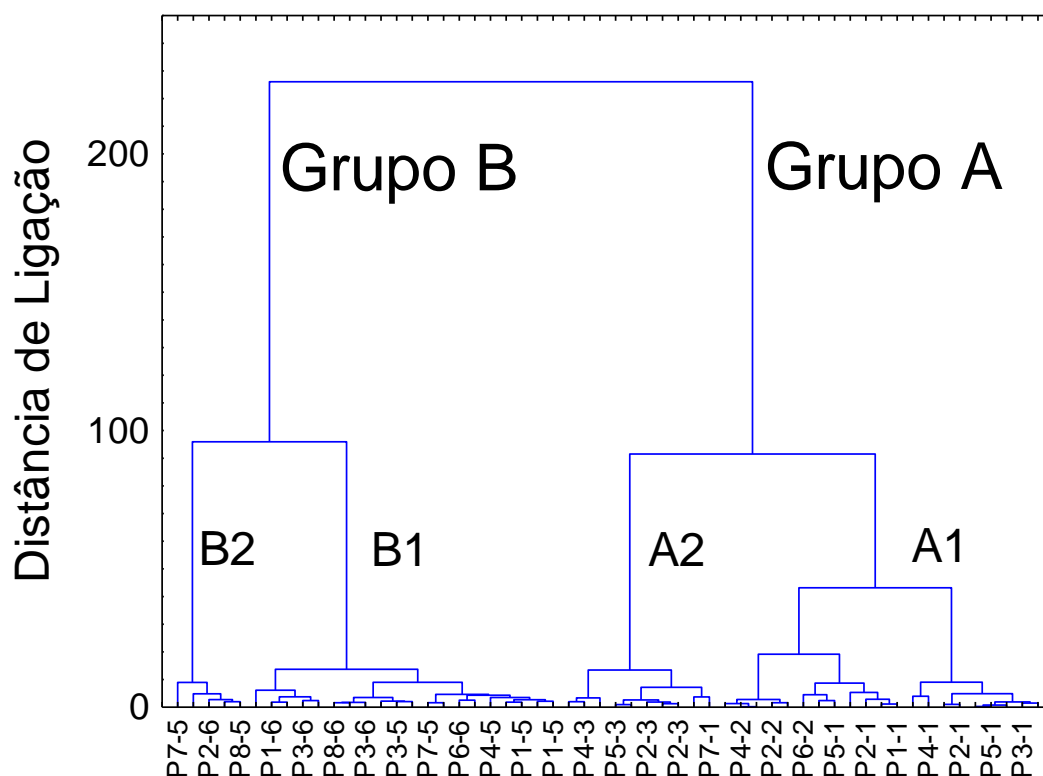


Figura 24- Análise Hierárquica das espécies de nitrogênio e variáveis físico-químicas no Lago Paranoá entre outubro de 2016 e agosto de 2017; onde: código P3-1 indica o ponto 3 da primeira coleta; código P7-5 indica o ponto 7 da quinta coleta

O resultado desta análise mostra claramente a que o agrupamento se dá em função da sazonalidade. O Grupo A reúne todas as coletas realizadas no período de chuva; enquanto, o Grupo B agrega as coletas do período de seca. Além disso, a análise foi capaz de evidenciar a formação de sub-grupos (A_1 , A_2 , B_1 e B_2), permitindo identificar a evolução das características das águas entre cada coleta.

Cabe ressaltar que a coleta de número 4 não aparece no diagrama devido à falta dos parâmetros físico-químicos nesta coleta.

5.3 Cálculo das Cargas de Entrada e Saída das Espécies de Nitrogênio no Reservatório e do estoque de NT na Coluna d'Água e nos Sedimentos

A contribuição mensal de entrada de nutrientes (E_N) para cada fonte (tributários, ETEs, carga interna - fluxos difusivos na interface sedimento-água) foi estimada pela multiplicação da concentração medida e a vazão média mensal de cada tributário ou ETE.

A Figura 25 mostra os perfis de concentração de $N-NH_4^+$ obtidos para as amostras de água intersticial. Cabe destacar que, a partir do mês de abril de 2017, não foi possível colocar a vela no ponto central (PC) do reservatório devido aumento do nível em função do fechamento da Barragem para início das obras de captação de água para abastecimento da população de Brasília.

Foi observado aumento das concentrações médias de $N-NH_4^+$ com o aumento da profundidade, entretanto em algumas camadas do sedimento não foi possível quantificar as concentrações médias de nitrogênio amoniacal em função de apresentarem na câmara correspondente da vela quantidade de amostra insuficiente.

A Figura 26 apresenta o perfil de Nitrogênio Total (%) nos testemunhos do sedimento utilizados no cálculo da carga interna de N no Lago Paranoá. Com aumento da profundidade observou-se aumento das concentrações médias de NT no sedimento nos pontos PN e OS, no entanto PC não apresentou esse comportamento. Zorzal-Almeida et al., 2018 obteve valores médios de TN entre 0,2 e 0,5% nos sedimentos superficiais dos 7

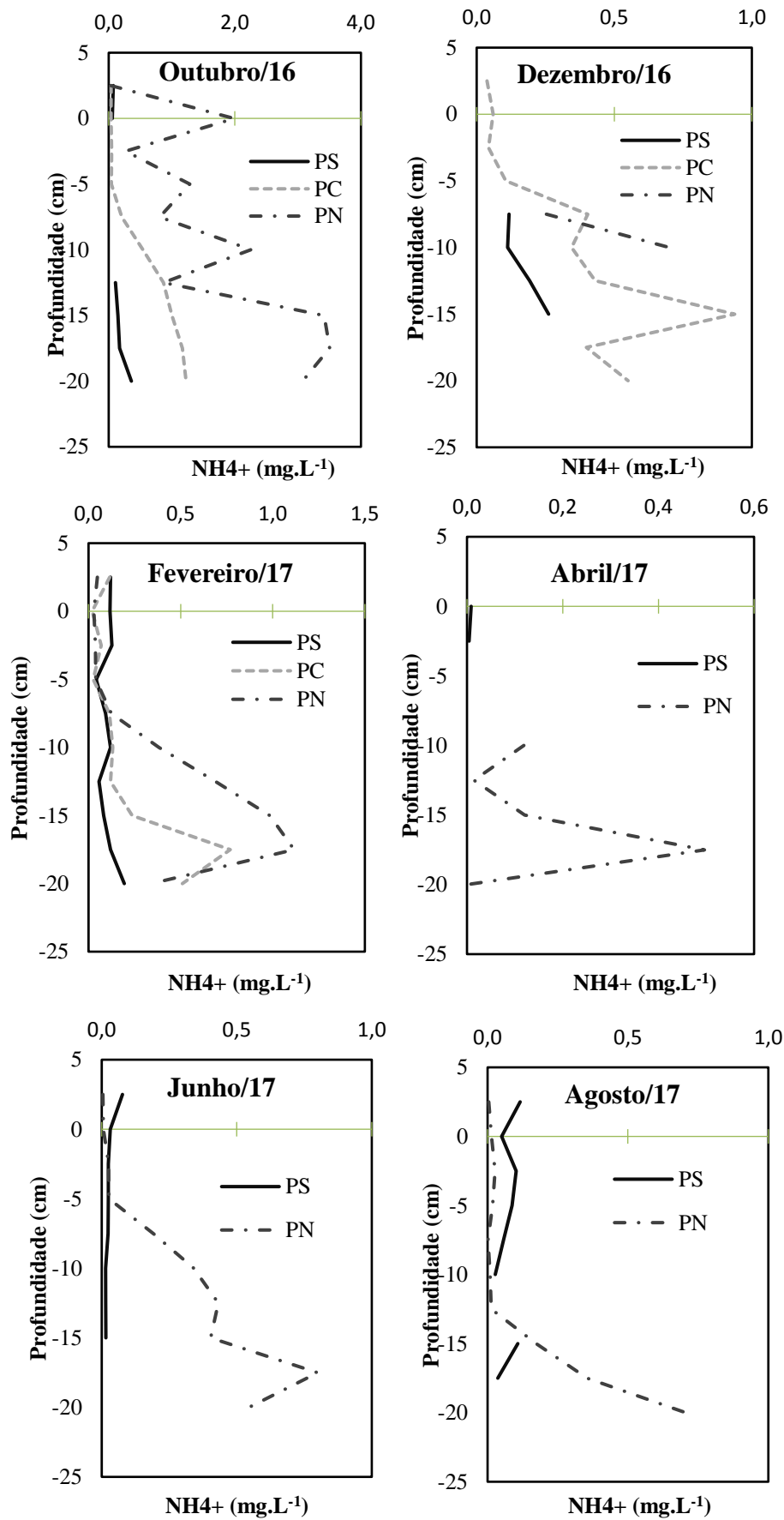


Figura 25- Concentrações médias de nitrogênio na forma de amônio N-NH₄⁺ na água intersticial neste estudo

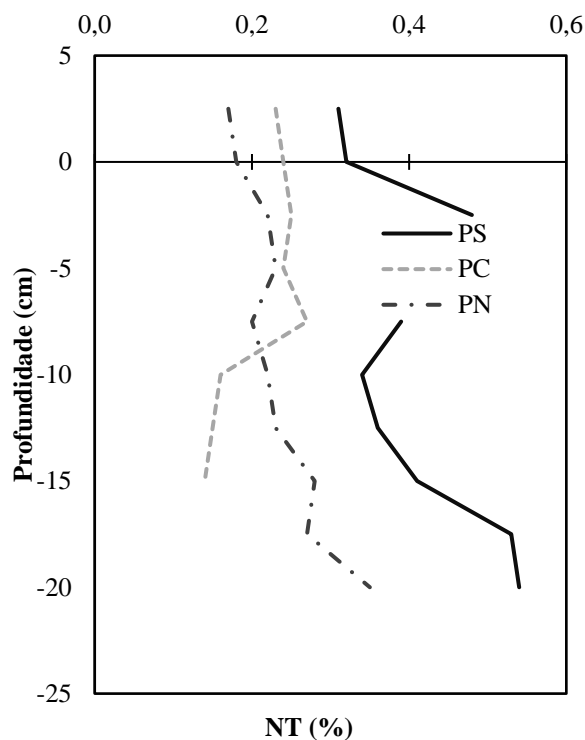


Figura 26- Perfil de Nitrogênio total nos pontos de coleta de testemunho do sedimento

reservatórios do sistema Cantareira em São Paul, os mesmos valores médios encontrados nesse estudo.

A vazão mensal de cada tributário e todos os dados das ETEs foram obtidos da CAESB. As vazões médias mensais foram obtidas, indiretamente, a partir dos dados diários do nível da água através de uma curva de classificação, estimada por Mentzafou e Dimitriou, 2019 e Waters e Webster-Brow, 2016.

Todos os dados de vazão fornecidos pela CAESB foram obtidos por meio de estações de medição hidrométricas. Estes dados estão resumidos na Tabela 09.

Os tributários Torto e Gama apresentaram as maiores variações entre as cargas das estações de chuva e de seca. A carga do tributário Torto durante a estação chuvosa foi 13 vezes superior à da estação seca para a soma das espécies de Nitrogênio Inorgânico Dissolvido (NID) e 12 vezes para o Nitrogênio Orgânico Dissolvido (NOT).

Tabela 9-Cargas de nitrogênio de entrada e saída do Lago Paranoá

Entrada/Saída	Vazão (m ³ s ⁻¹)		NID (10 ⁶ g)		NOT (10 ⁶ g)	
	Chuva	Seca	Chuva	Seca	Chuva	Seca
Torto	0,66	0,12	3.3	0.25	12	1.0
Bananal	1,40	0,91	0.9	0.59	36	12
Riacho Fundo	5,37	2,40	86	40	70	11
Gama	2,07	0,89	5.7	0.69	55	9.2
ETE Norte	0,45	0,46	17	35	NM	NM
ETE SUL	1,4	1,2	161	62	NM	NM
Carga interna	-	-	<LD	0.051	NM	NM
Entrada total	-	-	274	138	174	34
Saída (Barragem)	14,1	4,43	48	14	296	51

NID: Nitrogênio inorgânico dissolvido ($\Sigma\text{N-NH}_4^+$, N-NO_3^- , N-NO_2^-); NOT: Nitrogênio Orgânico Total (ΣNOD , NOP); NM não medido, <LD valores menores do que o limite de detecção

Na porção sul do reservatório, o tributário Gama também apresentou grande variação nas cargas entre as estações chuvosa e seca. A carga deste córrego na estação chuvosa foi: 8 vezes maior do que na estação seca para NID e 6 vezes maior do que na estação seca para NOT.

Os tributários Riacho Fundo e Gama, que compõe os tributários da região sul do Lago, apresentaram as maiores contribuições de espécies nitrogenadas orgânicas e inorgânicas nos dois períodos. Os tributários Bananal e Torto localizados na porção norte contribuíram menos nos dois períodos. Com as maiores cargas, o córrego do Riacho Fundo foi de longe o que mais contribuiu para o lago.

A carga anual de NID (Tab. 9) mostra que as Estações de Tratamento de Esgoto (ETE) representam as maiores entradas para o Lago, em particular de N-NH_4^+ . As duas estações de tratamento, a ETE Norte e a ETE Sul, são responsáveis pelo maior aporte de NID (275 10⁶ g, 66,8%).

Os tributários da região sul (Riacho Fundo e Gama) forneceram a segunda maior contribuição anual de NID (132 10⁶ g, 32%), enquanto os tributários da região do Norte (Torto e Bananal) forneceram 1,2% (5,0 10⁶ g) e 0,01% (0,03 10⁶ g), da carga externa, respectivamente.

Com relação aos dados dos tributários, esses resultados podem estar relacionados ao uso e ocupação do solo na bacia hidrográfica, uma vez que os tributários da região sul passam por áreas mais urbanizadas, com maior nível de impermeabilização e menor cobertura do sistema de saneamento. Os tributários do norte, por outro lado, são menos afetados pela expansão urbana, pois estão localizados em uma área de preservação ambiental.

Uma carga de $62 \cdot 10^6$ g de NID foi descarregada através da barragem, o que equivale a 15% da carga de entrada.

Considerando apenas as contribuições dos tributários, como não há estimativa de nitrogênio orgânico das ETEs, os da região sul forneceram a maior contribuição de NOT ($146 \cdot 10^6$ g, 70%). Portanto, 30% do nitrogênio orgânico total ($62 \cdot 10^6$ g), foi fornecido pelos tributários da região norte (Torto e Bananal).

Uma carga total de $347 \cdot 10^6$ g de NOT foi exportada através da barragem, o que equivale a 67% da carga de entrada.

De forma geral, as cargas externas podem ser as principais fontes de espécies orgânicas e inorgânicas de nitrogênio, contribuindo para processo de eutrofização no Lago Paranoá. A cada ano, os aportes de nitrogênio no Lago Paranoá são controlados principalmente pelos tributários da região sul e as ETEs.

O estoque de N em compartimentos (coluna d'água e sedimento) do Lago Paranoá é mostrado na Figura 27. O sedimento superficial é o principal compartimento de armazenamento para as espécies de nitrogênio

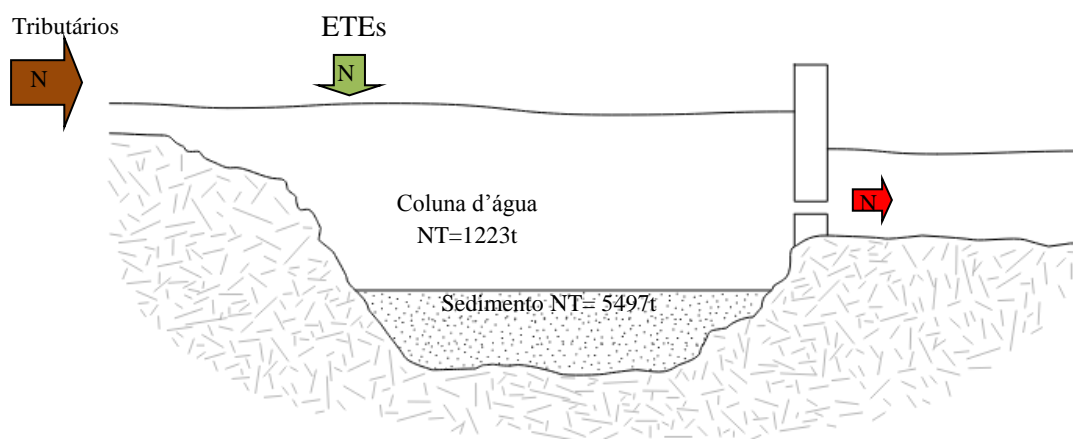


Figura 27 -Estoque de nitrogênio na coluna d'água e nos sedimentos do Lago Paranoá. NT: nitrogênio Total; t: toneladas ou 10^6 gramas (Mg)

5.4 Balanço de Massa

Os resultados do balanço de massa das espécies de nitrogênio no período de estudo demonstram que o Lago Paranoá atua como um sumidouro para algumas e como exportador para outras (Tabela 9).

Diferentes espécies de Nitrogênio inorgânico e orgânico apresentam comportamento diverso: espécies inorgânicas (N-NH_4^+ , N-NO_2^- e N-NO_3^-) são retidas no lago; enquanto, o nitrogênio orgânico (NOT) é exportado, tanto no período chuvoso quanto no seco. O balanço de massa anual resumido para as espécies inorgânicas é apresentado na Figura 28 e para as espécies orgânicas na Figura 29.

Tabela 10- Balanço de Massa para as espécies de Nitrogênio para os períodos de chuva e seca no Lago Paranoá.

Parâmetro	Chuva			Seca		
	Entrada (10^6 g)	Saída (10^6 g)	Retenção (10^6 g)	Entrada (10^6 g)	Saída 10^6 g)	Retenção (10^6 g)
N-NH_4^+	184	7.9	176 (96%)	103	6.0	97 (94%)
N-NO_2^-	3.3	1.8	1.5 (45%)	1.2	0.97	0.22 (19%)
N-NO_3^-	87	39	48 (56%)	34	7.2	27 (79%)
NOT	174	296	-122 (70%)	34	51	-17 (52%)

Stenback et al., 2014 monitoraram por 26 anos um reservatório construído no estado de Iowa, nos Estados Unidos verificou a dinâmica de nitrato na coluna d'água. O balanço de massa identificou uma exportação de 4,9% nos fluxos de nitrato no período de estudo (STENBACK, 2014).

Donald e colaboradores realizaram estudo em 28 lagos nos Estados Unidos pertencentes a sub-bacias que desaguam no Lago Winnipeg a jusante. O balanço de massa constatou que 68% do nitrogênio total ficou retido em 12 dos 28 reservatórios que compõe o sistema hidrográfico do lago Winnipeg.

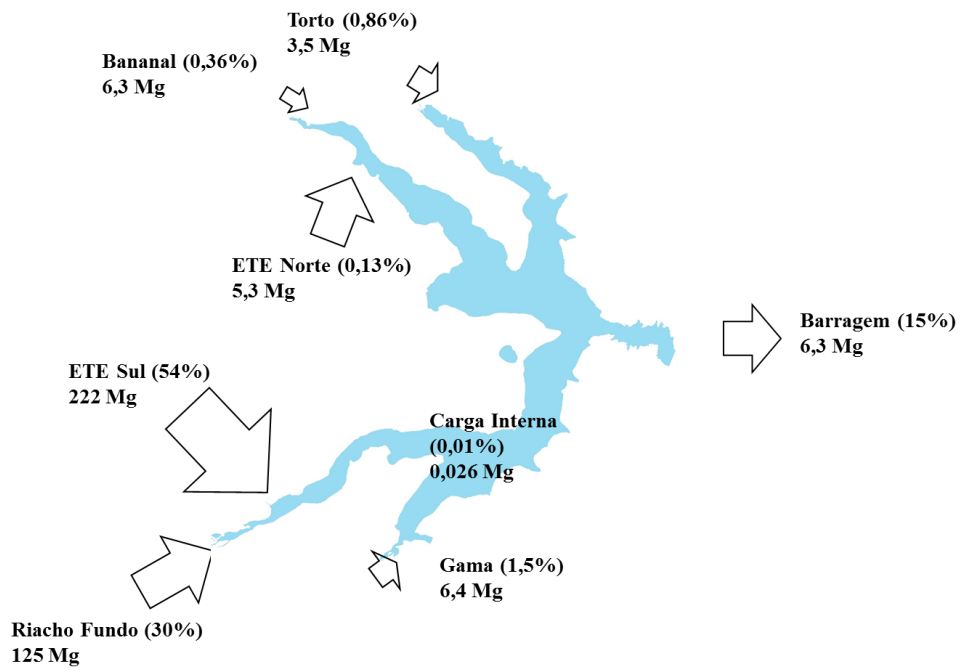


Figura 28- Balanço anual total de NID no Lago Paranoá. NID: nitrogênio dissolvido Total (NH_4^+ , NO_2^- e NO_3^-). Mg:megagrama ou 10^6 g; ETES- somente N-NH_4^+ .

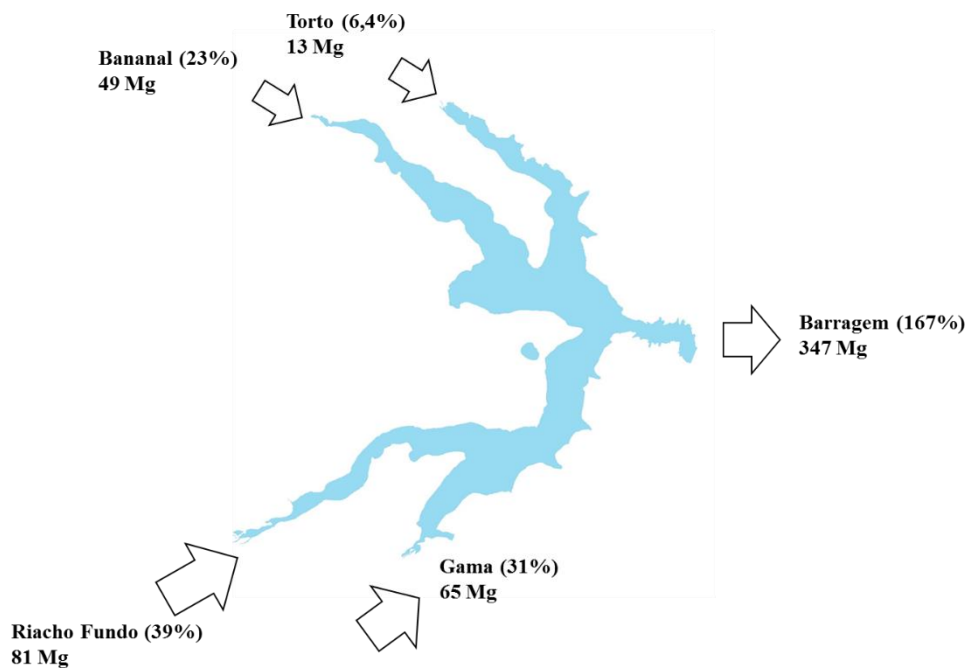


Figura 29- Balanço anual total de NOT no Lago Paranoá NOT: nitrogênio orgânico total; Mg: megagrama ou 10^6 g

Waters e Webster Brown (2016) encontraram para as sub-bacias Okuti e Okana do lago Forysth (Nova Zelândia), respectivamente, a contribuição anual de NID total de 91 kg km⁻². A contribuição anual encontrada por esses autores é extremamente elevada se comparada às estimativas realizadas neste trabalho. Ressalta-se que a bacia do Lago Forysth é relativamente pequena (102 km²) se comparada à bacia do Lago Paranoá (1034,07 km²), porém experimenta desde o ano de 1907 sucessivas florações de cianobactérias decorrentes do desmatamento e da intensificação da atividade agrícola, o que pode explicar o elevado aporte encontrado por esses autores.

6. CONCLUSÃO

Na estação da chuva as concentrações médias de N-NO_3^- foram significativamente maiores ($p < 0,05$), enquanto as concentrações médias de NH_4^+ , N-NO_2^- foram significativamente maiores na estação de seca. Estes dados corroborados por correlações de Spermann, evidenciam provável origem alóctone do N-NO_3^- .

A análise hierárquica identificou tendências sazonais neste estudo, identificando 2 grupos principais bem definidos, separando coletas por período de chuva e de seca e sub-grupos onde é possível notar separação por coleta.

Apesar de não haver diferenças significativas ($p < 0,05$), entre tributários da região Norte e da região Sul, verificou-se que o tributário Riacho Fundo é importante fonte de N-NO_3^- para o reservatório.

A distribuição espacial de nutrientes nitrogenados no Lago Paranoá foi avaliada de duas maneiras: horizontalmente (mapas de distribuição) e verticalmente (superfície e fundo). Os mapas de distribuição espacial gerados, tanto pela interpolação das concentrações médias das espécies nos nove pontos do reservatório, como por sensoriamento remoto, indicaram maior predominância de espécies de nitrogênio inorgânicas na estação da chuva na região sul e de espécies orgânicas na região centro-sul no período de seca.

As concentrações médias de N-NH_4^+ na ETE Norte entre as estações foi significativamente maior durante a estação de seca ($p < 0,05$). As ETES Norte e Sul contribuem com 66,8% (275t) das entradas de nitrogênio inorgânico no reservatório, notadamente N-NH_4^+ . Não foram apresentados neste estudo dados de contribuição das ETES no que tange as espécies orgânicas de nitrogênio.

Os tributários da região sul (Riacho Fundo e Gama) contribuíram com a segunda maior contribuição anual de nitrogênio inorgânico (132 t ou 32%), enquanto os tributários da região do Norte (Torto e Bananal) forneceram 1,2% (5,0 t) e 0,01% (0,03t), da carga externa, respectivamente. Sai pela Barragem 15% da carga que entra de nitrogênio inorgânico no Lago Paranoá.

Os tributários da região sul (Riacho Fundo e Gama) contribuíram com 70% (146t) da contribuição anual de nitrogênio orgânico, enquanto os tributários da região do Norte

(Torto e Bananal) forneceram 30% (62t). No entanto 65% das espécies de nitrogênio orgânico são exportadas pelo reservatório

Os De acordo com esses resultados:

- A sazonalidade característica do bioma cerrado influencia na dinâmica das espécies de nitrogênio no lago Paranoá
- as cargas externas podem ser as principais fontes de espécies orgânicas e inorgânicas de nitrogênio, contribuindo para processo de eutrofização no Lago Paranoá.
- Anualmente, os aportes de nitrogênio no Lago Paranoá são controlados principalmente pelos tributários da região sul e pelas ETEs.
- No balanço de massa as espécies inorgânicas (NID) estão retidas no reservatório, enquanto as espécies orgânicas (NOT) estão sendo exportadas.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aminot, A. 1977. Manuel des méthodes de prélèvements et d'analyses. Caractéristiques physico-chimiques et hydrologiques. Réseau National d'Observation de la qualité du Milieu Marin, 1-142.
- Ansari, A.A., Gill, S.S. 2014. Eutrophication: causes, consequences and control. Spring. New York. 264p.
- Barros, M.T.L. 2005. Gestão de Recursos Hídricos. Manole Barueri- SP. 526p.
- Barsi, J. A., Lee, K., Kvaran, G., Markham, B. L., & Pedelty, J. A. (2014). The spectral response of the Landsat-8 operational land imager. *Remote Sensing*, 6(10), 10232–10251. <https://doi.org/10.3390/rs61010232>
- Bellotto, V.R. 2018. Relatório Final de Projeto FAP-DF Balanço de massa de nitrogênio e fósforo e avaliação de emissões de metano no sistema hidrológico do Lago Paranoá. Brasília (proc. 0193.000996/2015).
- Berner, R.A. 1971. Principles of chemical sedimentology. MacCarthy-Hill, New York, International series in the Earth and Planetary Sciences, 240p.
- Berner, R.A. 1980. Early Diagenesis, a Theoretical Approach. Princeton, Princeton. Uni. Press, 241p.
- Borduqui, M., Ferragut, C., Bicudo, C.E.M. Chemical composition and taxonomic structure vertical and sazonal variation of peryphyton community in a shallow hypereutrophic reservoir (Garças Reservoir, São Paulo, Brazil) *Acta Limnologica Brasiliensis*, 20, 381-392, 2008.
- Braziliense, Correio (2017), http://www.correiobraziliense.com.br/app/noticia/cidades/2017/10/02/interna_cidades_df,630546/captacao-de-agua-do-lago-paranoa-e-inaugurada-com-protesto.shtml, acesso em 29/10/2017.
- Burnett, J.A., Mattos, S.P., Azzolin, N.M. 2001. Intervenções da Companhia de Saneamento in: Fonseca F.O. Olhares sobre o lago Paranoá. Brasília. 420p: 199-212.

- Cammack, R., Joannou, C.L., Cui, X.V., Martinez, C. 1999. Nitrite and nitrosyl compounds in food preservation. *Biochemical and biophysical Acta Bioenergy*. 1441:475-488.
- Carmouze, J.P. 1994. *O metabolismo de ecossistemas aquáticos*. Editora Edgard Bücher, São Paulo, 253p.
- Carpenter, S.R., Caração, N.F., Corel, D.L., Howarth, R.W., Sharpley, A.N., Smith V. H. 1998. Nonpoint pollution of surface Waters with phosphorous and nitrogen. *Ecological Application*, 8, 559-568.
- Cavalcante, P.R.S., Rodrigues, M.S., Barroso, M.F., Barbieri, R., Serra, C.L.M., Oliveira, R.C.A. 2007. Diel variation of limnological parameters in a reservoir in northeastern Brazil (Boa Esperança, Maanhão, Piauí): rainy period. *Lakes & Reservoir*. <https://doi-org.ez1.periodicos.capes.gov.br/10.1111/j.1440-1770.2007.00319.x>
- Chapra, S.C. 1997. *Surface water-quality*. Mc Graw-Hill. New York EUA. 844p.
- Chatterjee, D.S., Lee, M.W., Woo, S.H. 2009. Nitrate removal from aqueous solutions by cross-linked chitosan beads conditioned with sodium bisulfate. *Journal Harzard Mater*. 166.
- Chen, W., Wargesy, P.J. 1996. Rates of microbial degradation of dissolved organic carbono from phytoplankton cultures. *Journal Plankton Research*. 2, 215-225.
- Conley, D.J., Pearl, H.W., Howarth, R.W., Boesch, D.F., Seitzinger, S.P., Havens, K.E. 2009. Controlling eutrophication: nitrogen and phosphorous. *Science*. 323: 1014-1015.
- Dalgaard, T., Thandrup, B. 2002. Factors controlling anaerobic ammonium oxidation with nitrite in marine sediments. *Appl. Environmental Microbiology*. 68: 3802- 3808.
- Daobin, J., Wells, S.A., Yang, Z., Lui, D., Huang, Y., Ma, J., Berger, C.J. 2017. Impacts of water level rise on algal bloom prevention in the tributary of the Three Gorges reservoir China. *Ecological Engineering*. 98: 70-81.
- Descy, J.P., Lepieue, F., Pirlot, S., Leporc, B., Van Wichelen, J., Peretyako, A., Teissier, S., Gold, G.A., Triest, L., Vyverman, W., Wilmotte, A. 2016. Identifying the factors determining blooms of cyanobacteria in a set of shallow lakes. *Ecological Informatics*. 34: 129-138.
- Dodds, W.K., Whiles, M.R. 2010. *Freshwater Ecology*. Elsevier. New York. 812p.

- Donald, D.B., Parker, B.R., Davies, J.M., Leavitt, P.R. 2015. Nutrient sequestration in the Lake Winnipeg Watershed. *Journal of Great Lakes Research*. 41: 630-642.
- Dzoukpasu, M., Sholz, M., MsCarthy, V., Jordan, S. 2014. Nitrogen transformations and mass balance in an integrated constructed wetland treating domestic wastewater. *WaterSci. Technology*. 70: 1496-1502.
- Esteves, F.A. 2011. *Fundamentos de Limnologia*. Rio de Janeiro. Interciência. 602p.
- Fengqing, L., Lin, Y., Ruiqui, L., Ming, C., Qinghua, C. 2008. Dynamics of main nutrient input to Xiangxi Bay of the Three-Gorges Reservoir. *Acta Ecologica Sinica*. 28: 2073-2079.
- Ferrante, J.E.T., Rancan, I., Netto, P.B., 2001. Olhares sobre o Lago Paranoá. Fonseca F. O. coordenador. Secretaria do Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Brasília.
- GDF Governo do Distrito Federal. 2012. Revisão e Atualização do Plano de Gerenciamento Integrado de Recursos Hídricos do Distrito Federal. Vol II. Brasília DF. 1094p.
- Gerson, J.R., Driscoll, C.T., Roy, K.M. 2016. Pattern of nutrient dynamics in Adirondack lakes recovering from acid deposition. *Ecological Application*. 26: 1758-1770.
- Girard, J.E. 2013. *Princípios de Química Ambiental*, LTC.
- Gophen, M. 2000. Nutrient and plant dynamics in lake Agmon Wetlands (Hulla, Valley, Israel): a review with emphasis on *Typha domingensis* (1994-1999). *Hydrobiologia*. 441: 25-36.
- Grinham, A., Dunbabin, M., Albert, S. 2017. Importance of sediment organic matter to methane ebullition in a subtropical freshwater reservoir. *Science to the Total Environment*. 18: in press.
- Havens, K.E., Steimann, A.D., Huang, S.J. 2001. Phosphorous uptake by plankton and periphyton in relation to irradiance and phosphate availability in a subtropical lake (Lake Okeechobie, Florida USA). *Hydrobiology*. 151: 177-201.
- Helstir, E.V., Brando, V., Campbell, G., Dekker, A., Malthus, T. 2015. The relationship between dissolved organic matter absorption and dissolved organic carbon in reservoir along a temperate to tropical gradient. *Remote Sensing of Environment*. 156: 395-405.
- Horne, A.J., Goldman, C.R. *Limnology*. 2nd. New York: Mc-Gran-Hill. 1994.

- Hou, W., Sun, S., Wang, M., Li, X., Zhang, N., Xi, X., Sol, L., Li, W., Jia, R., 2016. Assessing water quality of five typical reservoir in lower reaches of Yellow River, China: Using a water quality index method. *Ecol. Indicators*. 61, 309-316.
- Huo, s., Ma, C., Xi, B., Zhang, Y., Wu, F., Liu, H. 2017. Development of methods for establishing nutrient criteria in lakes and reservoir: A review. *Journal Envirom. Sciences*. 25: in press.
- Huo, S., Ma, C., Xi, B., Zhang, Y., Wu, F., Liu, H., 2017. Development of methods for establishing nutrient in lakes an reservoir: A review. *Journal of Env. Scien*. In press.
- Jiang, T., Chen, X., Wang, D., Liang, J., Bai, W., Zhang, C., Wang, Q., Wei, S. 2018. Dynamics of dissolved organic matter (DOM) in a typical in land lake of the their implication for dissolved Mercury species. *Journal Enviromental Management*. 206: 418-429
- Jiang, T., Lu, S., Wang, Q.L., Bai, W.Y., Zhang, C., Wang, D.Y., Liang, J. 2016. Absorption spectral characteristics dynamics of dissolved organic matter (DOM) from a typical reservoir lake in in land three Gorges reservoir areas: implication for Hg species in Waters. *Environment Science*. 37: 2073-2081.
- Jorgensen, S.E., Löffler, H., Rast, W., Straskraba, M. 2005. *Lake and Reservoir Management*, 107
- Kõiv, T., Nõges, T., Laas, A. 2011. Phosphorous retention as a function of external loading, hydraulic turnover time, area and relative depth in 54 lakes and reservoir. *Hydrobiologia*. 660: 105-115.
- Kvarnäs, H. 2001. Morphometry and hydrobiology of the four large of Sweden. *Ambio*. 30: 467-474.
- Lamparelli, M.C. Tese, Universidade de São Paulo, 2004, 285.
- Li, Y., Zhang, Y., Shi, K., Zhu, G., Zhou, Y., Zhang, Y., Guo, Y. 2017. Monitoring spatiotemporal variation in nutrients in a large drinking water reservoir and their relationships with hydrological and meterological condition based on Landsat 8 imagery. *Science of Envir*. 599: 1705-1717.
- Liang, T., Tong, Y., Xiu, W., Wei, Y., Lin, W., Pang, Y., Liu, F., Liu, X. 2016. Atmosferic nitrogen deposition in the Loess are of China. *Atmospheric Poll. Research*. 7: 447-453.

- Lijklema, L. 1994. Nutrient dynamics in shallow lakes: effects of changes in loading and role sediment-water interaction. *Hydrobiologia*. 275: 335-348.
- Liu, B., Yan, H., Wang, C., Li, Q., Guédrón, S., Spangenberg, J.E., Feng, X., Dominik, J. 2012. Insights into low fish Mercury bioaccumulation in a Mercury-contaminated reservoir, Gizhou, China. *Environ. Pollution*. 160, 109-117.
- Liu, Y.M., Chen, W., Li, D.H., Huang, Y.M., Liu, Y.D. 2011. Cyanobacteria cyanotoxin-contaminations and eutrophication status before Wuxi Drinking Water Crisis in Lake Taihu, China. *Journal Environ. Science*. 23: 575-581.
- Manahan, S.E. *Química Ambiental*. 2013. Bookman.
- Mar da Costa, N.Y., Boaventura, G.R., Mulholland, D.S, Araújo, D.F., Moreira, R.C.A., Faial, K.F.C., Bonfim, E.O. 2016. Biochemical mechanisms controlling trophic state and micropollutant concentrations in a tropical artificial lake, *Environmental Earth Sciences*, 854
- Mariani, M. A., Padedda, B. M., Kaštovský, J., Buscarinu, P., Sechi, N., Viridis, T., & Lugliè, A. Effects of trophic status on microcystin production and the dominance of cyanobacteria in the phytoplankton assemblage of Mediterranean reservoirs. *Scientific reports* 2015, 5. [[PubMed](#)]
- Menezes, P.H.B.J., 2010. Avaliação do efeito das ações autárquicas no processo de escoamento superficial e assoreamento na bacia do Lago Paranoá. Diss. Mestrado. Universidade de Brasília.
- Mentzafou, A.; Dimitriou. 2019. E. Nitrogen loading and natural pressures on the water quality of a shallow Mediterranean lake. *Science of the Total Environment*, 646, 134–143.
- Moncayo-Estrada, R., Escallera, C.G., Arroyo, O.M., Campos, O.C., Silva, G.J.T. 2017. Nitrogen nutrients in a subtropical river. Temporal variation and analysis at different spatial scales. *Marine and Fresh Water Research*, 68, 1395-1949. <https://doi.org/10.1071 / MF16344>
- Moreira, R.C.A., Boaventura, G.R., 2013. Referência geoquímica regional para a interpretação das concentrações de elementos químicos nos sedimentos da bacia do lago Paranoá- DF. *Quím. Nova*. 26, 812-820.

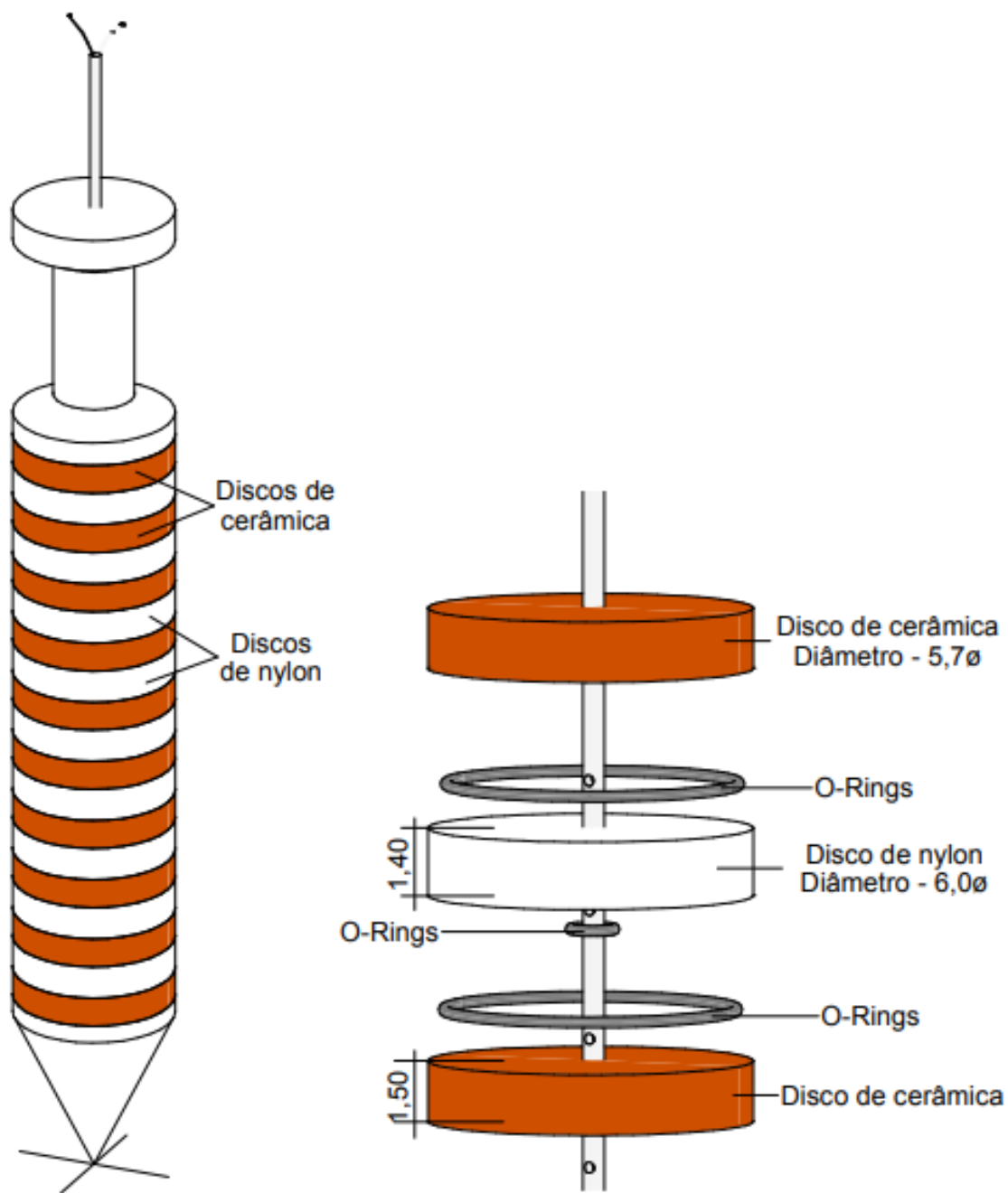
- Nagesh, N.S., Chandraseak, N., Krishnakuman, S. 2017. Geospatial analisys of dissolved dataset in the surface water of Karayar reservoir, Southern India. *Journal Dat in Brief*. 13: 575-581. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2017.06.037>
- Nikolai, S.J., Dzalowski, A.R. 2014. Effects of internal phosphorous loading on nutrient limitation in a eutrophic reservoir. *Limnologica*. 49: 33-41.
- Noori, R., Berndtsson, R., Adamowski, J.F., Abayaneh, M.R. 2018. Temporal and deph variation of water quality due to thermal stratification in Karkheh Reservoir, Iran. *Journal of hydrology: regional studies*, 19, 279-286.
- Nunes, G. 2016. Aplicação do Modelo Swat no Estudo Hidrológico e de Qualidade de Água da Bacia do Lago Paranoá- DF. Dissertação de Mestrado. Universidade de Brasília. 148p.
- OECD, Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico (1982) *Eutrophication of Waters monitoring Assessment and Control*, 1982, Paris, 154.
- Oliveira, E.F., Goulart, E., 2000. Distribuição espacial de peixes em ambientes lênticos: interação de fatores. *Act. Science*. 22, 445-453.
- Omar, H. A., Hocking, G.C., 2017. Dense underflow into a lake or reservoir – subcritical flow. *Applied Math. Modelation*. 46, 465-475.
- Pearce, A.R., Chambres, L.G., Hasenmuller, E.A. 2017. Charactering nutrient distributions and fluxes in a eutrophic reservoir Midwestern United States. *Science of the Environment*, 581: 589-600.
- Pearl, M.W., Gardner, W.S., McCarty, M.J., Peierls, B.L., Wilhelm, S.W. 2014. Algal blooms: noteworthy nitrogen. *Science*. 346: 175.
- Pires, V.A. de C. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, 2004.
- Polis, G. A., W. B. Anderson, and R. D. Holt. Toward an integration of landscape and food web ecology: the dynamics of spatially subsidized food webs. *Annual Review of Ecology and Systematics* 1997, 28,289[[Link](#)]
- Rabalais, N.N., Turner, R.E., Diaz, R.J., Justic. D. 2009. Global chance and eutrophication of coast waters. *JCES Journal of Marine Science*. 66:1528-1537.
- Readfield, A.C. 1934. On the proportion of organic derivatives in sea water and their relation to the composition of plankton. R. Daniel, James Jhonstone Memorial Volume, University Press of Liverpool. 179-192.

- Reartes, S.B.R., Estrada, V., Bazan, R., Larrosa, N., Cossavelha, A., Lopez, A., Buso, F., Diaz, M.S. 2016. Evaluation of ecological effects of anthropogenic nutrient loading scenarios in Los Molinos reservoir through a mathematical model. *Ecological modelling*. 320: 393-406.
- Santos, M.A. 2008. Brasília, o Lago Paranoá e o Tombamento. Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo. USP. 259p.
- Sheng, H., Liu, H., Wang, C., Guo, H., Liu, Y., Yang, Y. 2012. Analysis of cyanobacteria bloom in the waihai part of Dianchi Lake, China. *Ecological Informatics*. 10: 37-48.
- Sohail, M., Adelous, S. 2016. Nitrate biosensors and biological methods for nitrate determination. *Talanta*. 153: 53-98.
- Stenback, G.A., Crumpton, W.G., Schilling, K.E. 2014. Nitrate loss in Saylorville Lake reservoir in Iowa. *Journal of Hydrology*. 513: 1-6.
- Stendera, S. e Johnson, R.K. Multiscale Drivers of water chemistry of Boreal Lakes. *Environmental Management*, 38,760-770, 2006. <https://doi.org/10.1007/s00267-005-0180-8>.
- Straskraba, M. Tundisi, J.G. 2000. Gerenciamento da qualidade de água de represas. São Carlos: ILEC/III. 258p. (Diretrizes para Gerenciamento de lagos vol.9).
- Strickland, J.D.H.; Parsons, T.R. 1972. A practical handbook of seawater analysis. Research Board of Canada.
- Stüeken, E.E., Kipp, M.A., Koehler, M.C., Buick, R. 2016. The evolution of earth's biogeochemical nitrogen cycle. *Earth-Science reviews*. 160: 220-239.
- Thomann, R. 1998. The future "Golden Age" of predictive Models for surface water quality and ecosystem management. *Journal of Env. Engineering*. 94-103.
- Toledo, L.G., Freitas, F.S. Ferreira, C.J. 1988. Variações diurnas de parâmetros limnológicos no Lago Paranoá. *Acta Limnol. Brasil*. 2: 219-238.
- Torres, F.C., Resck, R.P., Pinto-Coelho, R.M. 2007. Mass Balance estimation of nitrogen, carbon, phosphorous and total suspended solids, in the urban eutrophic Pampulha reservoir, Brasil. *Acta Limnol*. 19: 79-91.
- Tundisi, J.G., Tundisi, T.M. 2008. *Limnologia. Oficina de Textos*. São Paulo-SP. 631p.

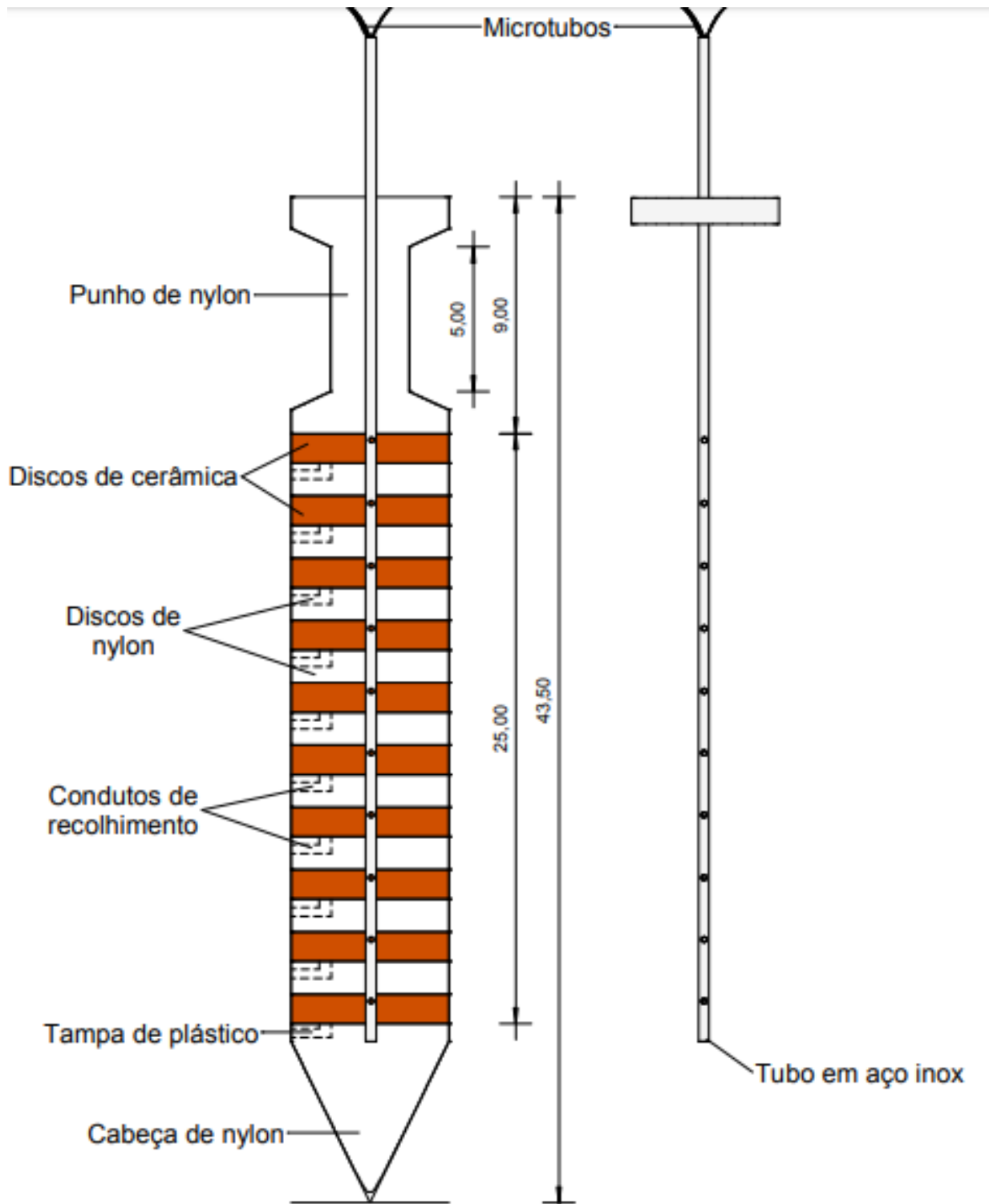
- Tundisi, J.G., Vannucci, D. 2001. Planejamento e gerenciamento de Lagos e represas: uma abordagem integrada ao problema de eutrofização. São Carlos. Instituto Internacional de Ecologia. 385p.
- USGS. (2017). Landsat 8. Fact Sheet. <https://doi.org/10.1002/0471743984.vse9497>
- Valderrama, J.C. 1981. The simultaneous analysis of total nitrogen and total phosphorous in natural waters. *Marine Chemistry*. 10: 109-122.
- Van Cappellen, P., Maavara, T., 2016. Rivers in Antopocene: Global scale modification of riverine nutrient fluxes by damming. *Ecohydrology&Hydrobiology*. 16, 106-111.
- Vidal, T.F., Campelo Neto, J. 2014. Dinâmica de Nitrogênio e fósforo em reservatório na região semiárida utilizando balanço de massa. *Revist. Bras. Eng. Agrícola e Ambiental*. 18: 402-407.
- Von Sperling, M. 1996. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. DESA. UFMG.
- Waters, S.; Webster-Brown, J. G. 2016. “The use of a mass balance phosphorus budget for informing nutrient management in shallow coastal lakes”. *Journal of Hydro-environment Research* (10): 32-49.
- Waters, S.; Webster-Brown, J.G. The use of a mass balance phosphorus budget for informing nutrient management in shallow coastal lakes. *Journal Hydro-Enviromental Resource*, 10, 32–49, 2016.
- Wetzel, R.G. 1993. *Limnologia*. Lisboa. Fundação CalusteGulbenkian.
- Wetzel, R.G. 2001. *Limnology: lake and river ecosystems*. Academic Press.
- Wiegand, M.C., Piedra, J.I., Araujo, J.C., 2016. Vulnerabilidade à eutrofização de dois lagos tropicais de clima úmido (Cuba) e semiárido (Brasil). *Eng. Sanit. Ambiental*. 21, 415-424.
- Woldeab, B., Beyene, A., Ambelu, A., Briffmann, I., Mereta, S.T. 2018. Seasonal and spatial variation of reservoir water quality in the southwest of Etiopia. *Environmental Monitoring and Assessment*, 190, 163.
- Wu, B., Wang, G., Jiang, H., Wang, J., Liu, C. Impact of revised thermal stability on pollutant transport time in a deep reservoir. *Journal of Hydrology*, 2016, 535, 671 [\[Link\]](#)

- Wüst, A., Lorke, A. 2003. Small scale hydrodynamics in lakes. *Annu. Ver. Fluid Mech.* 35: 373-412.
- Yao, X., Zhang, Y., Zhang, Y., L., Zhou, Y. 2017. A bibliometric review of nitrogen reserch in eutrophic lakes and reservoir. *Journal of Environmental Sciences*. In press.
- Zeng, Q., Liu, Y., Zhao, H., Sun, M., Li, X. 2017. Comparasion of models for predicting the changes in phytoplankton community composition in the receiving water system of a interbasin water transfer project. *Environmental Pollution*. 223: 676-684.
- Zhou, W., Chen, N., Yan, Z., Duan, S. 2016. Warming increases nutrient immobilization nitrogen removal from sediments across cascade reservoir. *Environmental Pollution*. 219: 490-500.
- Zorzal- Almeida, S., Salin, A., Andrade, M.R.M., Nascimento, M.N., Bini, L.M., Bicudo, D.C. Effects of land use and spatial processes in water surface sediment of tropical reservoir at local and regional scales. *Science of the Total Environment*. 644, 237-246, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.361>.

Anexo A- Amostrador de água intestinal: isometria geral e detalhe isométrico



Anexo A1- Amostrador de água intersticial: corte esquemático



Anexo B- Modelos usados na elaboração de mapas de distribuição espacial das espécies de nitrogênio a partir de imagens LANDSAT 08

Bandas do LANDSAT 08, comprimentos de onda e suas características

Bandas	Comprimento de onda (µm)	Características
B1	0,43-0,45	Penetração máxima na água, análise de vegetação e solo
B2	0,45-0,51	Pico de reflectância da vegetação
B3	0,53-0,59	Absorção de clorofila
B4	0,64-0,67	Biomassa de vegetação e delineamento de corpos d'água
B5	0,85-0,88	Medidas de umidade da vegetação e solo; diferenças entre nuvens e neve
B6	1,57-1,65	Temperatura e classificação de vegetação
B7	2,11-2,79	Recursos minerais, mapeamento hidrotermal

N-NH₄⁺

Data	Equação	R ²	R ² _{aj}	Erro padrão
Out/16	$C_{NH_4} = -0,8215 - 0,0065.b_1 + 0,0089.b_2 + 0,0009.b_3 - 0,0024.b_4 - 0,0019.b_5 + 0,0085.b_6 - 0,0079.b_7$	0,97	0,89	51,64
Dez/16	Não existe imagens disponíveis para a data em função da grande cobertura de nuvens			
Fev/17	$C_{NH_4} = -0,4913 - 0,001.b_1 + 0,0008.b_2 + 0,0018.b_3 - 0,00058.b_4 - 0,00023.b_5 + 0,0013.b_6 - 0,0021.b_7$	0,67	0,30	64,04
Abr/17	$C_{NH_4} = 0,4409913998 - 0,0023477910.b_1 + 0,0065667532.b_2 - 0,0047405216.b_3 + 0,0023366967.b_4 + 0,0004362680.b_5 - 0,0000001317.b_6 - 0,0024181173.b_7$	0,92	0,85	28,53
Jun/17	$C_{NH_4} = -0,3722811872 + 0,0135569563.b_1 - 0,0004598258.b_2 - 0,0052022723.b_3 - 0,0015631580.b_4 + 0,0039343398.b_5 - 0,0154416464.b_6 + 0,0195307902.b_7$	0,93	0,85	24,46
Ago/17	$C_{NH_4} = -0,2588784277 - 0,0018956341.b_1 + 0,0042123686.b_2 + 0,0000621963.b_3 - 0,0000903531.b_4 + 0,0000569345.b_5 + 0,0007270137.b_6 - 0,0022076021.b_7$	0,91	0,89	21,66

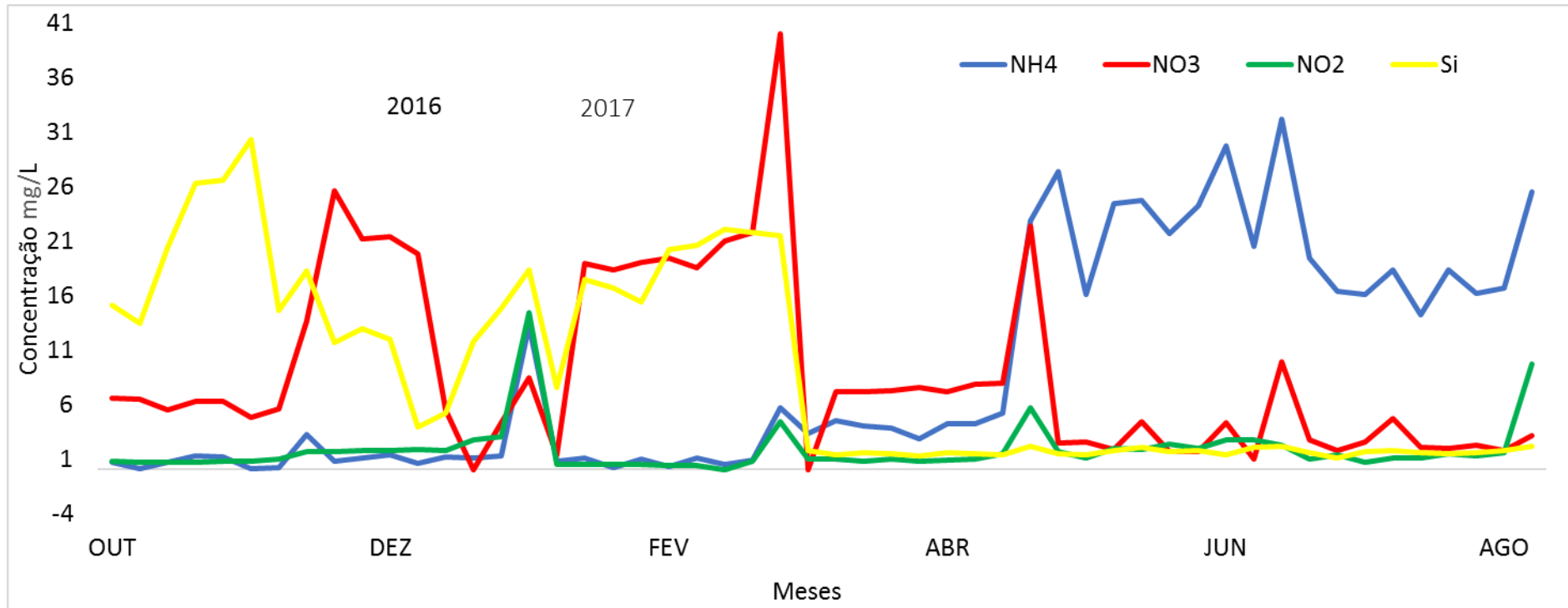
N-NO₃⁻

Data	Equação	R ²	R ² _{aj}	Erro padrão
Out/16	$C_{NO_3} = -0,8540708683 - 0,0006106114.b1 + 0,0035390573.b2 + 0,0030820690.b3 - 0,0105688422.b4 + 0,0002645801.b5 - 0,0038121862.b6 + 0,0108227007.b7$	0,97	0,93	38,92
Dez/16				
Fev/17	$C_{NO_3} = -0,5350655347 + 0,0055387836.b1 - 0,0091780672.b2 + 0,0057767124.b3 - 0,0012448430.b4 + 0,0005422406.b5 - 0,0015751035.b6 + 0,0002825275.b7$	0,67	0,31	64,38
Abr/17	$C_{NO_3} = 0,0173617037 + 0,0040668733.b1 - 0,0017807945.b2 + 0,0003137724.b3 - 0,0013210887.b4 + 0,0007651031.b5 - 0,0009357629.b6 - 0,0015990505.b7$	0,89	0,78	57,54
Jun/17	$C_{NO_3} = -0,4364717592 + 0,0063681803.b1 + 0,0017520693.b2 - 0,0025489484.b3 - 0,0014766643.b4 + 0,0017230893.b5 - 0,0040145410.b6 + 0,0027351323.b7$	0,88	0,74	54,69
Ago/17	$C_{NO_3} = 0,0252836797 + 0,0302570463.b1 - 0,0361676080.b2 + 0,0127242887.b3 - 0,0066278991.b4 + 0,0002491387.b5 - 0,0025696688.b6 + 0,0044633252.b7$	0,94	0,86	52,96

N-NO₂⁻

Data	Equação	R ²	R ² _{aj}	Erro padrão
Out/16	$-0,0048390571 - 0,0002414659.b1 + 0,0002526286.b2 - 0,0000241785.b3 + 0,0001002629.b4 - 0,0001857976.b5 + 0,0007915065.b6 - 0,0008035774.b7$	0,99	0,99	18,24
Dez/16				
Fev/17	$-0,0427035984 + 0,0008915986.b1 - 0,0014386020.b2 + 0,0005782234.b3 - 0,0000186802.b4 - 0,0001150160.b5 + 0,0002164218.b6 - 0,0000057869.b7$	0,63	0,31	78,52
Abr/17	$-0,0465965790 - 0,0008058053.b1 + 0,0005458201.b2 + 0,0001929975.b3 + 0,0000049229.b4 - 0,0000037915.b5 - 0,0000703507.b6 + 0,0002049978.b7$	0,60	0,18	52,97
Jun/17	$0,0601114710 + 0,0003829138.b1 + 0,0000903876.b2 - 0,0007612204.b3 + 0,0005900768.b4 + 0,0001255727.b5 - 0,0004353606.b6 + 0,0004037427.b7$	0,86	0,69	36,69
Ago/17	$-0,0968691420 - 0,0015731590.b1 + 0,0009162080.b2 + 0,0005978896.b3 - 0,0001749271.b4 - 0,0000101306.b5 - 0,0007909198.b6 + 0,0018609876.b7$	0,29	-0,53	65,15

Anexo C- Variação Sazonal das Espécies inorgânicas de nitrogênio no Lago Paranoá



Anexo D- Preparo de soluções e reagentes

N-NH₄⁺ (630nm)

Soluções necessárias:

- Solução estoque de amônio **5000 µM**;
- Solução trabalho de amônio **50 µM**;
- Solução fenólica - **R₁**;
- Solução de citrato de sódio - **R₂**;
- Solução de trione - **R₃**;
- Solução citrato/trione: R₂ (1 parte) + R₃ (1 parte) – **R₄**;
- Solução de nitroprussiato de sódio - **R₅**.

Preparo das soluções:

- Solução estoque de amônio **5000 µM**: Num balão volumétrico de 0,5 L, introduzir **0,2675 g** de cloreto de amônio, NH₄Cl, previamente seco por 2 horas a 100 °C. Completar até 0,5 L com água. Conserva-se na geladeira.
- Solução de trabalho de amônio **50 µM**: Num balão de 100 ml introduzir **1 mL** da solução estoque de amônio 5000 µM. Completar até 100 ml com água.
- Solução fenólica - **R₁**: Introduzir 8 g de fenol em um balão volumétrico de 100 ml. Completar com etanol.
- Solução de citrato de sódio - **R₂**: Num béquer de 100 ml, colocar 40 g de citrato de sódio, 3,2 g de hidróxido de sódio e aproximadamente 50 ml de água. Ferver moderadamente para eliminar traços de amônio. Após esfriamento, transferir a solução para um balão volumétrico de 100 ml e completar com água.
- Solução de trione - **R₃**: Num balão volumétrico de 25 ml, colocar 0,1 g de trione (ácido dicloroisocianurico sob forma de sal de sódio dihidratado, C₃Cl₂N₃NaO₃.2H₂O).
- Solução citrato/trione - **R₄**: Na hora, misturar 1 parte de R₂ e 1 parte de R₃.
- Solução de nitroprussiato de potássio - **R₅**: Num balão de 50 ml, introduzir 0,25 g de nitroprussiato de sódio. Dissolver e completar com água.

N-NO₂⁻ e N-NO₃⁻ (540nm)

Soluções necessárias:

- Solução estoque de nitrito 5000 µM;
- Solução trabalho de nitrito 50 µM;
- Solução mista de sulfanilamida e de n-(1-naphylyl)-ethylenediamina dihidroclorato – R₁;

Preparo das soluções:

- Solução estoque de nitrito **5000 µM**: Num balão volumétrico de 0,5 L, introduzir **0,345 g** de nitrito de sódio anidro, NaNO₂, previamente seco por 1-2 horas a 100 °C. Completar até 0,5 L com água. Conserva-se na geladeira.
- Solução de trabalho de nitrito **50 µM**: Num balão de 100 ml introduzir **1 mL** da solução estoque de amônio 5000 µM. Completar até 100 ml com água.
- Solução mista de sulfanilamida e de n-(1-naphylyl)-ethylenediamina dihidroclorato - **R₁**: Num bequer de 100 ml, dissolver **1,0 g** de sulfanilamida e **0,1 g** de n-(1-naphylyl)-ethylenediamina dihidroclorato em **10 mL** de H₃PO₄ concentrado e aproximadamente 60 ml de água. Completar com água e guardar em frasco escuro na geladeira. Estável aproximadamente 1 mês.

Si (810nm)

Soluções necessárias:

- Solução estoque de silício **5000 µM**;
- Solução trabalho de silício **50 µM**;
- Reativo de molibdato - **R₁**;
- Solução de metol-sulfito - **R₂**;
- Solução saturada de ácido oxálico - **R₃**;
- Solução de ácido sulfúrico 50% - **R₄**;
- Mistura redutora - **R₅**.

Preparo das soluções:

- Solução estoque de silício **5000 µM**: Num balão volumétrico de 0,5 L, introduzir **0,48 g** de hexafluor-silicato de sódio anidro, Na₂SiF₆, previamente seco por 1-2 horas a 100 °C. Completar até 0,5 L com água. Conserva-se na geladeira.

- Solução de trabalho de silício **50 μM** : Num balão de 100 ml introduzir **1 mL** da solução estoque de silício 5000 μM . Completar até 100 ml com água.
- Reativo de molibdato - **R₁**: Dissolver 0,4 g de heptamolibdato de amônio, em 30 ml de água destilada. Adicionar 1,2 ml de HCl concentrado, misturar e aferir a 50 ml. Conservar em frasco de polietileno e ao abrigo de luz.
- Solução de metol-sulfito - **R₂**: Dissolver **0,6 g** de sulfito de sódio anidro em água destilada e adicionar **1 g** de metol (dissolução lenta), aferir a 50 ml. Filtrar a solução em papel Whatman n° 1 e conservar em frasco de polietileno. Renovar a cada 2 ou 3 semanas, se esta solução adquirir cor escura.
- Solução saturada de ácido oxálico - **R₃**: Agitar 5 g de ácido oxálico com 50 ml de água destilada. Deixar decantar e retirar o sobrenadante. Solução estável, indefinidamente. .
- Solução de ácido sulfúrico 50% - **R₄** : Adicionar **250 mL** de H₂SO₄ em 250 ml de água destilada.
- Mistura redutora - **R₅** : 25m L de R₂ + 15 mL de R₃ + 15 mL de R₄ + 20 mL de água destilada.

NOP, NOD e NOT

Soluções necessárias:

- Solução persulfato alcalino R1;
- Solução trabalho de nitrito 50 μM ;
- Solução mista de sulfanilamida e de n-(1-naphetyl)-ethylenediamina dihidroclorato – R₂;
- Solução tampão concentrado amônio

Preparo das soluções:

- Solução digestora de persulfato alcalino R1: Pesar 5,0 g de persulfato, 2,4g de NaOH , aferir para 500mL.
- Solução mista de sulfanilamida e de n-(1-naphetyl)-ethylenediamina dihidroclorato – **R₂**: Num bequer de 100 ml, dissolver **1,0 g** de sulfanilamida e **0,1 g** de n-(1-naphetyl)-ethylenediamina dihidroclorato em **10 mL** de H₃PO₄ concentrado e aproximadamente 60 ml de água. Completar com água e guardar em frasco escuro na geladeira. Estável aproximadamente 1 mês.
- Cada 50 mL de amostra a ser passada na coluna redutora de cadmio após digestão deve ser acrescido 1,0mL do tampão concentrado de NH₄Cl. Pesar 125 g de NH₄Cl +31,25 mL de NH₄OH aferir para 500mL.

Anexo E- Fluxograma do preparo de amostras de água livre

