



UnB

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Química e Biológica

**BALANÇO DE MASSA E ESPECIAÇÃO DE FÓSFORO NA BACIA
HIDROGRÁFICA DO LAGO PARANOÁ - DF**

Jackeline do Socorro Benassuly Barbosa

Orientadora: Prof^a Dra. Valéria Regina Bellotto

Brasília, DF

2019



UnB

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Química e Biológica

**BALANÇO DE MASSA E ESPECIAÇÃO DE FÓSFORO NA BACIA
HIDROGRÁFICA DO LAGO PARANOÁ - DF**

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 doutora.

Jackeline do Socorro Benassuly Barbosa

Orientador: Prof^a Dra. Valéria Regina Bellotto

Brasília, DF

2019

FOLHA DE APROVAÇÃO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Tese do (a) aluno (a) **Jackeline do Socorro Benassuly Barbosa**, matrícula nº **15/0102101**, intitulada ***“BALANÇO DE MASSA E ESPECIAÇÃO DE FÓSFORO NA BACIA HIDROGRÁFICA DO LAGO PARANOÁ- DF”***, apresentada no (a) Auditório do CDT da Universidade de Brasília (UnB) em 12 de julho de 2019.

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

Prof. Dr. Jader Galba Busato
Membro Titular

Prof.a Dra. Suzana de Souza
Guedes
Membro Externo

Prof. Dr. Alexandre Fonseca
Membro Titular IQ/UnB

Prof. Dr. Jurandir Rodrigues de Souza
Membro Suplente

Em 12 de julho de 2019.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por todas as oportunidades que tive ao longo da vida.

Aos meus pais Messias e Delza pelo amor incondicional, renúncias pessoais e incentivos à minha educação. À minha irmã Tatiane, que assumiu as rédeas de casa quando a minha mãe partiu e é para mim muito mais que uma irmã.

Ao meu esposo Lourival Júnior que sempre esteve ao meu lado, incentivando as minhas decisões e projetos de vida, desde o mestrado em 2008, quando ainda éramos namorados.

À professora Valéria pela oportunidade, consideração e respeito. Obrigada por ter acreditado em mim lá atrás, quando eu insegura cheguei no Instituto de Química. Obrigada por acompanhar e fazer parte de todas as etapas deste trabalho, desde as coletas de águas e sedimentos às análises em laboratório e discussão dos resultados. Sua dedicação e compromisso tornou a trajetória mais fácil.

Aos meus amigos e companheiros de campo e de laboratório Thiago Bezerra e Damiana, pela parceria e amizade ao longo desses anos. Por todos os momentos de aprendizado compartilhados, pelos lanches no campo e pelas trocas constantes no WhatsApp. Obrigada, eu não teria conseguido sem a ajuda de vocês.

À UnB, que foi um divisor de águas na minha vida. Agradeço também o auxílio financeiro à publicação do artigo em uma revista de acesso aberto.

Aos professores do laboratório de Automação, Quimiometria e Química Ambiental – AQQUA pelo aprendizado e apoio durante a execução deste trabalho.

Aos meus amigos e colegas do laboratório de Automação, Quimiometria e Química Ambiental Suzana, Hadassa, Victor, Thiago Rosa, Gabriel, Arthur e Guilherme pelos momentos de aprendizado, conversas e palavras de incentivo.

Às minhas amigas e colegas de trabalho Aline, Milena, Genilda, Martha, Regina, Ana Caroline, Gabriela, Walma, Patrícia e Renata que sempre torceram por mim e me ajudaram de diferentes formas, principalmente nesta fase final. Ao Petrônio que fez o desenho esquemático do amostrador de água intersticial.

Ao Gilliard Nunes pela disponibilização da base cartográfica da bacia do Lago Paranoá utilizada neste trabalho.

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

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

À CAESB pela disponibilização dos dados de vazão dos tributários e das Estações de Tratamento (ETE Norte e ETE Sul), bem como os dados de fósforo do efluente das mesmas.

Ao Batalhão de Policiamento Militar Turístico e Lacustre do Distrito Federal pelo apoio às coletas de água intersticial e de sedimento superficial.

Ao Instituto Brasília Ambiental (IBRAM), pelo empréstimo da sonda multiparâmetro, essencial às coletas.

RESUMO

Esta pesquisa investigou a origem e o destino de diferentes formas de fósforo (P) em um reservatório urbano tropical profundo, o Lago Paranoá, localizado na cidade de Brasília (Brasil). Para entender a dinâmica do Lago Paranoá, avaliou-se a variação sazonal e a distribuição das variáveis físico-químicas, fósforo e clorofila-a nos tributários, no ponto à jusante da barragem e nas estações de tratamento de esgoto. Testes não paramétricos e técnicas estatísticas multivariadas foram utilizados para avaliar conjuntos de dados medidos durante as estações (chuva e seca) e entre profundidades (superfície e fundo). Para determinar o balanço de fósforo, a carga externa (a partir de quatro tributários e duas estações de tratamento de esgoto), a carga interna (a partir do sedimento) e a carga à jusante da barragem foram estimadas empiricamente. O armazenamento de fósforo foi avaliado em dois compartimentos: coluna de água e sedimento. Estudos de fracionamento de fósforo nos sedimentos do Lago Paranoá também foram realizados, afim de avaliar a sua biodisponibilidade. Os tributários do Lago Paranoá apresentaram diferenças sazonais significativas (Kruskal-Wallis, $p < 0,05$) nos valores médios de temperatura e sólidos suspensos totais. Diferenças significativas também foram apresentadas para o fósforo orgânico total no efluente da ETE Sul entre as estações do ano. O Lago Paranoá apresentou diferenças sazonais significativas nas concentrações médias de oxigênio dissolvido (OD), temperatura (T), silício (Si), turbidez e clorofila-a (Cl-a). Não foram observadas diferenças espaciais significativas entre os pontos de coleta (distribuição horizontal), no entanto, existem diferenças espaciais significativas entre profundidades de coleta (distribuição vertical) para OD, T, turbidez, Si e Cl-a. Além disso, a análise de componentes principais distinguiu as amostras da estação de chuva das amostras da estação de seca. O aporte de nutrientes dos tributários variou sazonalmente, apresentando maiores cargas na estação de chuva. As estações de tratamento de esgoto respondem por 98,87% da carga externa de fósforo total (TP). O balanço de massa indicou que o Lago Paranoá retém ortofosfato ($P-PO_4^{3-}$) e fósforo orgânico total (POT), tanto em escala anual quanto sazonal e o sedimento é o principal compartimento de armazenamento de P. Estudos de fracionamento químico identificaram formas orgânicas e inorgânicas adsorvidas ou ligadas ao sedimento, destacando-se a forma adsorvida às espécies de ferro e alumínio como a predominante, tanto nos sedimentos superficiais, como nos testemunhos. Esses resultados mostram a necessidade de estudos de

fracionamento de fósforo nos sedimentos do Lago Paranoá, bem como ações urgentes para reduzir a sua carga, principalmente, nas estações de tratamento de esgoto.

Palavras chave: carga externa, carga interna, lago, tributários, fracionamento químico, fósforo.

ABSTRACT

This research investigated the source and fate of different chemical species of P on a deep tropical urban reservoir, the artificial Lake Paranoá, located in the city of Brasilia (Brazil). In order to understand the dynamics of Lake Paranoá, the seasonal variation and the distribution of physico-chemical, phosphorus and chlorophyll-*a* variables were evaluated in the tributaries, at the point downstream of the dam and at the wastewater treatment plants. Nonparametric tests and multivariate statistical techniques were used to evaluate data sets measured during seasons (wet and dry) and between depths (surface and bottom). To determine an P budget, nutrient input from the external load (four main tributaries and two wastewater treatment plants), internal load (from sediment) and nutrient output (from a downstream dam) were estimated empirically. Phosphorus storage was evaluated in two compartments: water column and sediment. Phosphorus fractionation studies in the Lake Paranoá sediments were also performed in order to evaluate its bioavailability. The Lake Paranoá tributaries were significant differences (Kruskal-Wallis, $p < 0,05$) in the average values for temperature and total suspended solid among seasons. Significant differences also were presented for total organic phosphorus in effluent from South WWTP. Lake Paranoá showed significant seasonal differences in the mean concentrations of dissolved oxygen (DO), temperature (T), silicon (Si), turbidity and chlorophyll-*a* (Chl-*a*). No significant spatial differences were observed between collection points (horizontal distribution), however, there are significant spatial differences between collection depths (vertical distribution) for DO, T, turbidity, Si and Chl-*a*. In addition, principal component analysis distinguished wet season samples from dry season samples. Nutrient input from the tributaries varied by season presenting higher loads in the wet season, especially N. Phosphorus budgets in our study indicated that Lake Paranoá retained orthophosphate ($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$) and total organic phosphorus (TOP) on a seasonal and annual scale and the sediment is the main storage compartment for P. Studies of chemical fractionation have identified organic and inorganic forms adsorbed and bound to the sediment, emphasizing the form attached to iron and aluminum species as the predominant one, both in surface sediments and deep sediments. These results show the need for studies of fractionation of phosphorus in the sediments of Lake Paranoá, as well as urgent actions to reduce its load, mainly in wastewater treatment plants.

Keywords: external load; internal load; lake; tributaries; chemical fractionation, phosphorus.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 LAGOS E RESERVATÓRIOS	4
3.1.1 Classificação	4
3.1.2 Principais compartimentos e suas comunidades	5
3.1.3 Mistura e estratificação vertical	7
3.1.3.1 Regiões temperadas	7
3.1.3.2 Regiões tropicais	9
3.1.4 Nutriente limitante e índice de estado trófico	9
3.2 O FÓSFORO EM LAGOS E RESERVATÓRIOS	12
3.2.1 Formas de fósforo presentes	13
3.2.2 Fontes de fósforo	14
3.2.3 Principais etapas do ciclo do fósforo	15
3.2.4 Poluição por fósforo	17
3.3 RETENÇÃO DE FÓSFORO EM LAGOS E RESERVATÓRIOS	18
3.4 BALANÇO DE MASSA DE FÓSFORO EM LAGOS E RESERVATÓRIOS	20
4. MATERIAIS E MÉTODOS	22
4.1 ÁREA DE ESTUDO	22
4.2 AMOSTRAGEM	24
4.2.1 Principais tributários e ponto à jusante da barragem	25
4.2.2 Lago	26
4.2.3 Estações de tratamento de esgoto	27
4.2.4 Água intersticial	27
4.2.5 Sedimento	29

4.3 PREPARO DE AMOSTRA E ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS E BIOLÓGICA	
30	
4.3.1 Coluna d'água.....	30
4.3.2 Água intersticial.....	32
4.3.3 Sedimento	32
4.4 ELABORAÇÃO DE MAPAS DE DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DE VARIÁVEIS FÍSICO-QUÍMICAS, FÓSFORO E CLOROFILA-A	34
4.5 AVALIAÇÃO DO ÍNDICE DE ESTADO TRÓFICO.....	34
4.6 CÁLCULO DAS CARGAS DE FÓSFORO	34
4.6.1 Entradas.....	34
4.6.1.1 Cargas externas	34
4.6.1.2 Carga interna	34
4.6.2 Saída.....	36
4.7 CÁLCULO DOS ESTOQUES DE FÓSFORO	36
4.7.1 Lago.....	36
4.7.2 Sedimento.....	36
4.8 BALANÇO DE MASSA DE FÓSFORO	37
4.9 ANÁLISE ESTATÍSTICA	38
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
5.1 CURVAS ANALÍTICAS E LIMITES DE DETECÇÃO.....	38
5.2 VARIAÇÃO SAZONAL DAS VARIÁVEIS FÍSICO-QUÍMICAS, FÓSFORO E CLOROFILA-A	39
5.2.1 Principais tributários e ponto à jusante da barragem	39
5.2.2 Estações de tratamento de esgoto.....	45
5.2.3 Lago.....	46
5.2.4 Técnicas de análise multivariada	49
5.3 DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS, FÓSFORO E CLOROFILA-A.....	52

5.3.1	Principais tributários.....	52
5.3.2	Estações de tratamento de esgoto.....	54
5.3.3	Lago.....	55
5.3.3.1	Distribuição vertical	55
5.3.3.2	Distribuição horizontal.....	58
5.4	AVALIAÇÃO DO ESTADO TRÓFICO DO LAGO PARANOÁ.....	62
5.5	FLUXOS DIFUSIVOS DE ORTOFOSFATO	64
5.6	CARGAS E ESTOQUES DE FÓSFORO	65
5.7	BALANÇO DE MASSA DE FÓSFORO	69
5.8	DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL E ESPECIAÇÃO QUÍMICA DE FÓSFORO NO SEDIMENTO.....	74
5.8.1	Propriedades do sedimento	74
5.8.2	Distribuição espacial das formas de fósforo	75
5.8.2.1	Horizontal.....	75
5.8.2.2	Vertical	79
6	CONCLUSÕES	81
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83
8	ANEXOS	92

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ADASA – Agência Reguladora de Água, Energia e Saneamento do Distrito Federal
ANA – Agência Nacional de Águas
BR - Brasil
CAESB – Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal
CE – Condutividade Elétrica
CEB – Companhia Energética de Brasília
CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
Cl-*a* – Clorofila-*a*
COT – Carbono Orgânico Total
DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio
DDS – Desaparecimento do Disco de Secchi
DP – Desvio Padrão
E – Entra
EC – Estação de Chuva
E_P – Carga de fósforo que entra no lago
ETH - Etiópia
ES – Estação de Seca
ETE – Estação de Tratamento de Esgoto
HCA – Hierarchical Cluster Analysis
IET_{ITS} – Índice de Estado Trófico para reservatórios tropicais/subtropicais
LD – Limite de Detecção
LP – Lago Paranoá
OD – Oxigênio Dissolvido
ORP – Potencial de oxirredução
P - Fósforo
PA – P Apatita
PC – Ponto Central
PCA – Principal Component Analysis
PI – P Inorgânico
PINA – P Inorgânico Não Apatita
PN – Ponto Norte

PO – P Orgânico
POD – Fósforo Orgânico Dissolvido
POP – Fósforo Orgânico Particulado
POT – Fósforo Orgânico Total
PP – Fósforo Particulado
PS – Ponto Sul
PT – Fósforo Total
 R_P – Coeficiente de retenção de fósforo
S – Sai
 S_P – Carga de fósforo que sai do lago
SST – Sólidos Suspensos Totais
T – Temperatura
TDH – Tempo de Detenção Hidráulica
TSI – Trophic State Index
TOC – Total Organic Carbon
Z – Profundidade
 Z_R – Profundidade Relativa
USA – Estados Unidos da América

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Zonas longitudinais de um reservatório (Adaptado de Ji, 2008; Straskraba e Tundisi, 2000).....	5
Figura 2 – Principais compartimentos de um lago/reservatório e suas comunidades (Adaptado de Esteves e Caliman, 2011).....	6
Figura 3 – Representação esquemática das principais fontes de fósforo em lagos/reservatórios.....	15
Figura 4 – Representação esquemática do ciclo do fósforo (adaptado de Esteves e Panosso, 2011).....	16
Figura 5 – Representação esquemática dos fluxos de P na interface água-sedimento (Adaptado de Søndergaard et al., 2001).	19
Figura 6 – Balanço de massa para um reservatório (adaptado de Chapra, 1997).....	21
Figura 7 – Bacia do Lago Paranoá (adaptado de Nunes, 2016).	23
Figura 8 – Precipitação e temperatura compensada média do ar.....	24
Figura 9 – Localização dos pontos de amostragem.....	25
Figura 10 – Coleta das águas intersticiais no Lago Paranoá: a) preparação do material para a retirada da água intersticial e b) retirada da água intersticial com seringa.	28
Figura 11 – Coleta de sedimento superficial: a) montagem da draga; b) lançamento da draga, e c) abertura da draga.....	29
Figura 12 – Preparo do testemunho: a) abertura do tubo de PVC, b) testemunho e c) amostra seccionada.....	32
Figura 13 – Procedimento de fracionamento de P (adaptado de Pellens et al., 1998)....	33
Figura 14 – Diagrama de Box Whisker da variação sazonal das variáveis físico-químicas, fósforo e clorofila-a nos principais tributários do Lago Paranoá. (a) pH, (b) OD, (c) T, (d) CE, (e) Turbidez, (f) SST, (g) DBO, (h) Si, (i) PO_4^{3-} -P, (j) POD, (k) POP, e (l) Cl a. * Indica diferenças significativas ($p < 0,05$).	42
Figura 15 – Diagrama de Box Whisker da variação sazonal das características físico-químicas, fósforo e clorofila-a no ponto à jusante da barragem do Lago Paranoá. (a) pH, (b) OD, (c) T, (d) CE, (e) Turbidez, (f) SST, (g) DBO, (h) Si, (i) P- PO_4^{3-} , (j) POD, (k) POP, e (l) Cl-a.....	44

Figura 16 – Diagrama de Box Whisker da variação sazonal de fósforo no efluente das estações de tratamento. (a) P-PO ₄ ³⁻ e (b) POT na ETE Norte; (c) P-PO ₄ ³⁻ e (d) POT na ETE sul.	45
Figura 17 – Diagrama de Box Whisker da variação sazonal das características físico-químicas, fósforo e clorofila-a no Lago Paranoá. (a) pH, (b) OD, (c) T, (d) CE, (e) Turbidez, (f) SST, (g) DBO, (h) Si, (i) P-PO ₄ ³⁻ , (j) POD, (k) POP, e (l) Cl-a. * Indica diferenças significativas (p < 0,05).....	48
Figura 18 – Análise de componentes principais (PCA) no Lago Paranoá, durante a estação de chuva.	50
Figura 19 – Análise de componentes principais (PCA) no Lago Paranoá, durante a estação de seca.....	50
Figura 20 – Análise hierárquica de agrupamentos. O código P1-1 representa o ponto de coleta (P1) e o número da coleta (1).....	51
Figura 21 – Diagrama de Box Whisker da distribuição espacial das características físico-químicas, fósforo e clorofila a nos principais tributários do Lago Paranoá. (a) pH, (b) OD, (c) T, (d) CE, (e) Turbidez, (f) SST, (g) DBO, (h) Si, (i) P-PO ₄ ³⁻ , (j) POD, (k) POP, e (l) Cl-a.....	53
Figura 22 – Diagrama de Box Whisker da variação espacial de fósforo no efluente das estações de tratamento. (a) P-PO ₄ ³⁻ , e (b) POT.....	54
Figura 23 – Diagrama de Box Whisker da distribuição vertical das características físico-químicas, fósforo e clorofila-a no Lago Paranoá. (a) pH, (b) OD, (c) T, (d) CE, (e) Turbidez, (f) SST, (g) DBO, (h) Si, (i) P-PO ₄ ³⁻ , (j) POD, (k) POP, e (l) Cl-a. * Indica diferenças significativas (p < 0,05).....	57
Figura 24 – Mapa de distribuição espacial de silício (Si) no Lago Paranoá, durante a estação de chuva e de seca.....	58
Figura 25 – Mapa de distribuição espacial de clorofila-a (Cl-a) no Lago Paranoá, durante a estação de chuva e de seca.	59
Figura 26 – Mapa de distribuição espacial de SST no Lago Paranoá, durante a estação de chuva e de seca.	60
Figura 27 – Mapa de distribuição espacial de DBO no Lago Paranoá, durante a estação de chuva e de seca.	60
Figura 28 – Mapa de distribuição espacial de P-PO ₄ ³⁻ no Lago Paranoá, durante a estação de chuva e de seca.....	61

Figura 29 – Mapa de distribuição espacial de POT no Lago Paranoá, durante a estação de chuva e de seca.	62
Figura 30 – Índice de estado trófico (IET _{rt}) para o Lago Paranoá durante o período de estudo: M – Mesotrófico, E – Eutrófico, O – Oligotrófico, UO – ultraoligotrófico.	63
Figura 31 – Perfil de P-PO ₄ ³⁻ na água intersticial do Lago Paranoá. PS (Ponto Sul), PC (Ponto Central), e PN (Ponto Norte).	64
Figura 32 – Estoque de P no Lago Paranoá.	67
Figura 33 – Balanço de massa anual de POT para o Lago Paranoá.	70
Figura 34 – Balanço de massa anual de P-PO ₄ ³⁻ para o Lago Paranoá.	70
Figura 35 – Distribuição absoluta (a) e relativa (b) das formas de fósforo nos sedimentos superficiais dos Lago Paranoá. Fósforo Inorgânico (PI), Fósforo Orgânico (PO), Fósforo Inorgânico Não Apatita (PINA) e Fósforo Apatita (PA).	77
Figura 36 – Distribuição absoluta (a) e relativa (b) das formas de fósforo nos testemunhos do Lago Paranoá. Fósforo Inorgânico (PI), Fósforo Orgânico (PO), Fósforo Inorgânico Não Apatita (PINA) e Fósforo Apatita (PA).	78
Figura 37 – Perfil vertical das formas de fósforo nos testemunhos do Lago Paranoá. (a) Ponto Norte, (b) Ponto Sul, e (c) Ponto Central. Fósforo Inorgânico (PI), Fósforo Orgânico (PO), Fósforo Inorgânico Não Apatita (PINA) e Fósforo Apatita (PA).	79
Figura 38 – Pontos de coleta nos principais tributários do Lago Paranoá: a) Torto, b) Bananal, c) Riacho Fundo, e d) Gama.	92
Figura 39 – Ponto de coleta à jusante da barragem do Lago Paranoá: a) Torto, b) Bananal, c) Riacho Fundo, e d) Gama.	93
Figura 40 – Amostrador de água intersticial, Vista Frontal.	94
Figura 41 – Amostrador de água intersticial, Vista Isométrica Explodida.	95
Figura 42 – Diagrama de Box Whisker da distribuição espacial das formas de fósforo nos sedimentos superficiais. Fósforo Inorgânico (PI), Fósforo Orgânico (PO), Fósforo Inorgânico Não Apatita (PINA) e Fósforo Apatita (PA).	96
Figura 43 – Diagrama de Box Whisker da distribuição espacial das formas de fósforo nos testemunhos. Fósforo Inorgânico (PI), Fósforo Orgânico (PO), Fósforo Inorgânico Não Apatita (PINA) e Fósforo Apatita (PA). * Indica diferenças significativas (p < 0,05).	97

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação do índice de estado trófico (adaptado de Cunha, Calijuri e Lamparelli, 2013 e ANA, 2012).....	12
Tabela 2 – Formas de fósforo e classificação (elaborado a partir de Verheyen et al., 2015; von Sperling, 2005 e Esteves e Panosso, 2011).	14
Tabela 3 – Dados relativos à localização dos pontos de amostragem e datas de coletas na coluna d’água (principais tributários e ponto à jusante da barragem).	25
Tabela 4 – Dados relativos à localização dos pontos de amostragem e datas de coletas na coluna d’água (Lago Paranoá).	26
Tabela 5 – Dados relativos à localização dos pontos de amostragem e datas de coleta de água intersticial (Lago Paranoá).	28
Tabela 6 – Limite de detecção (LD), faixa linear, sensibilidade e coeficiente de correlação (R^2), empregando-se o método espectrofotométrico.	39
Tabela 7 – Vazão, concentração média e desvio padrão das variáveis físico-químicas, fósforo e clorofila-a nos principais tributários, nos efluentes das estações de tratamento e no ponto à jusante da barragem do Lago Paranoá, durante as estações de chuva e de seca.	41
Tabela 8 - Vazão, concentração média e desvio padrão de $P-PO_4^{3-}$ e POT nos efluentes das estações de tratamento (ETEs) durante as estações de chuva e de seca.	45
Tabela 9 - Concentração média e desvio padrão das variáveis físico-químicas, fósforo e clorofila-a no Lago Paranoá, durante as estações de chuva e de seca.	46
Tabela 10 – Concentração média e desvio padrão das variáveis físico-químicas, fósforo e clorofila-a no Lago Paranoá, na superfície e no fundo da coluna d’água do Lago Paranoá.	55
Tabela 11 – Fluxos difusivos de ortofosfato no Lago Paranoá, durante as estações de chuva e de seca.	65
Tabela 12 – Cargas de entrada (tributários, ETEs e carga interna) e de saída (jusante barragem) de fósforo no Lago Paranoá durante as estações de chuva e de seca.	66
Tabela 13 – Estoques de fósforo em lagos e reservatórios do Brasil e do mundo.	68
Tabela 14 – Balanço de massa de fósforo no Lago Paranoá durante as estações de chuva e de seca.	69

Tabela 15 – Características gerais, entrada, saída e retenção de nutrientes neste estudo e em todo o mundo.	73
Tabela 16 – Percentuais mínimos, máximos, médios e desvios padrão das frações grosseira e fina e COT dos sedimentos superficiais e testemunhos do Lago Paranoá. ..	74

1. INTRODUÇÃO

Os problemas de disponibilidade e demanda de água são agravados pela falta de planejamento do uso e ocupação do solo em uma bacia hidrográfica. Por meio de cargas pontuais ou difusas (carga externa) à bacia hidrográfica, quantidades significativas de nutrientes podem atingir lagos e reservatórios, causando a sua eutrofização, sendo o fósforo (P) reconhecido como o nutriente limitante da produtividade primária (Wetzel e Likens, 1991; Zamparas e Zacharias, 2014) e fator chave na determinação do estado trófico de sistemas aquáticos continentais. No entanto, o aporte a partir do sedimento (carga interna) também tem sido relatado como uma importante fonte de fósforo (Nikolai e Dzialowski, 2014; Liu et al., 2013; Waters e Webster-Brown, 2016).

A eutrofização pode comprometer de forma significativa a qualidade da água dos lagos e reservatórios, com prejuízos aos usos múltiplos, como por exemplo, abastecimento humano, dessedentação de animais e preservação das comunidades aquáticas, dentre outros. Uma das principais preocupações em relação ao processo de eutrofização é a proliferação de cianobactérias, em detrimento de outras espécies aquáticas. De acordo com Codd et al. (2005), vários gêneros e espécies de cianobactérias podem produzir toxinas (cianotoxinas) com efeitos adversos às comunidades aquáticas e à saúde humana.

Para avaliar e controlar a carga externa e a possível retenção de nutrientes, particularmente, P, muitos estudos têm sido realizados a fim de restringir a eutrofização em lagos e reservatórios em todo o mundo (Havens et al., 2001; Kõiv et al., 2011; Moosmann et al., 2006; Ramírez-Zierold et al., 2010; Schernewski, 2003). A maior parte desses estudos foi realizada em lagos rasos (Coppens et al., 2016; Havens et al., 2001; Ul Solim e Wanganeo, 2008; Waters e Webster-Brown, 2016) e / ou em lagos localizados em zonas temperadas (Garnier et al., 1999; Morabito et al., 2018; Tomaszek e Koszelnik, 2003). Portanto, há poucos estudos (Nishri e Hamilton, 2010; Woldeab et al., 2018) e pouca informação sobre reservatórios profundos, especialmente em regiões tropicais.

Lagos tropicais diferem de lagos temperados em muitos aspectos. Um dos mais importantes é o nível de radiação, que é maior em regiões tropicais. Além disso, não há

grande variação sazonal da radiação, que, combinada com um menor efeito de Coriolis em baixas latitudes, cria lagos fracamente estratificados com temperaturas relativamente quentes e uniformes (Crowe et al., 2008). Duas características distinguem a dinâmica de nutrientes em lagos tropicais em relação à lagos temperados: a ausência da reviravolta convectiva induzida pela temperatura em lagos tropicais devido à falta de estratificação térmica; e os fluxos significativamente mais altos de óxidos de Fe e Mn (hidrato) alóctones dos solos tropicais intensamente intemperizados da área de captação (Crowe et al., 2008).

Neste contexto, destacam-se os estudos envolvendo o balanço de massa de nutrientes para as diferentes espécies químicas de P em reservatórios profundos de clima tropical do tipo savana, onde os mecanismos de retenção são pouco estudados e a carga interna geralmente é negligenciada. O fracionamento de fósforo nos sedimentos pode complementar esses estudos no sentido de avaliar as distribuições absoluta e relativa das diferentes formas de fósforo, sua biodisponibilidade e o consequente potencial de eutrofização dos corpos d'água.

Os resultados gerados neste tipo de estudo podem, portanto, tornar-se importantes ferramentas para a implementação de mecanismos de gerenciamento de recursos hídricos que objetivem a redução do aporte de nutrientes e, conseqüentemente, a eutrofização, uma vez que a avaliação do papel das fontes de fósforo (externas e internas), neste tipo de reservatório, ainda é incipiente.

Nesse sentido, é importante destacar que este trabalho foi desenvolvido no âmbito do Projeto de Pesquisa intitulado “Balanço de massa de nitrogênio e fósforo e avaliação de emissões de metano no sistema hidrológico do Lago Paranoá” (proc. 0193.000996/2015), financiado pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Distrito Federal, FAP-DF.

2. OBJETIVOS

O presente estudo teve como objetivo geral estimar o balanço de massa e realizar a especiação do fósforo sedimentar no Lago Paranoá afim de verificar se este reservatório está funcionando como um armazenador ou exportador de P e o seu consequente potencial de eutrofização. Assim, para o alcance desse objetivo, foram propostos como objetivos específicos:

- Avaliar a variação espaço-temporal das características físico-químicas, fósforo e clorofila *a* nos principais tributários do Lago Paranoá e no ponto à jusante da Barragem;
- Avaliar a variação espaço-temporal de fósforo no efluente das estações de tratamento de esgotos que desaguam no Lago Paranoá;
- Avaliar a variação espaço-temporal das características físico-químicas, fósforo e clorofila *a* no Lago Paranoá;
- Determinar o índice de estado trófico do Lago Paranoá;
- Calcular as cargas de entrada e saída do Lago Paranoá para as diferentes formas de fósforo;
- Estimar o balanço de massa sazonal e anual para as diferentes formas de fósforo;
- Determinar as diferentes formas de fósforo nos sedimentos superficiais e na coluna sedimentar do Lago Paranoá.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 LAGOS E RESERVATÓRIOS

Embora os termos “lagos” e “reservatórios” sejam muitas vezes usados de forma indistinta, esses ambientes podem apresentar uma série de particularidades. Um lago é um corpo d’água natural formado a partir de processos geológicos, enquanto que um reservatório é um corpo d’água formado artificialmente a partir do represamento de rios para atender finalidades específicas como: geração de energia elétrica, abastecimento de água, irrigação, dentre outros (Esteves, 2011). Semelhante aos lagos, os reservatórios apresentam características hidráulicas variáveis.

No Brasil, em função do desenvolvimento industrial e socioeconômico, inúmeros reservatórios foram construídos para atender, principalmente demandas de produção de energia elétrica. Embora o represamento altere o curso d’água natural dos rios, produzindo inúmeros impactos negativos (Esteves, 2011), segundo Vidal (2016), em regiões do semiárido, a construção de reservatórios é uma das principais alternativas para o aumento da disponibilidade hídrica, compensando assim os baixos índices pluviométricos e as elevadas taxas de evaporação.

3.1.1 Classificação

O grau de heterogeneidade horizontal e vertical de lagos e reservatórios pode ser influenciado de forma significativa pela sua morfometria, vazão e condição de estratificação, podendo-se identificar as seguintes zonas: de rio, de transição e lacustre (Straskraba e Tundisi, 2000), conforme apresentado na Figura 1. Embora possam ser classificados de diversas formas, do ponto de vista de modelagem, três características merecem destaque (Chapra, 1997):

1. Origem: lagos e reservatórios diferenciam-se pela forma em que foram formados. Diferentemente dos lagos, os reservatórios frequentemente têm controle de fluxo de saída.
2. Forma: considerando que os reservatórios são formados a partir do represamento de rios, os mesmos tendem a ter um formato alongado ou dendrítico, uma vez que consistem em vales de rios drenados. Os lagos, no entanto, tendem a ser menos alongados e mais circulares.

3. Tamanho: dois aspectos relacionados ao tamanho que tem forte influência sobre a qualidade da água são o tempo de detenção hidráulica (TDH, correspondente ao tempo de permanência da água no reservatório) e a profundidade (Z) do corpo d'água. Em geral, lagos e reservatórios podem ter baixos ($TDH < 1$ ano) ou elevados tempos de detenção hidráulica ($TDH > 1$ ano). Também podem ser classificados como rasos ($Z < 7$ m) ou profundos ($Z > 7$ m). Esta última classificação é extremamente importante uma vez que os lagos ou reservatórios profundos podem estar sujeitos à condições de estratificação térmica durante determinados períodos do ano. Além disso, segundo Straskraba e Tundisi (2000), nos lagos a profundidade máxima localiza-se na região central, enquanto que em reservatórios ela se situa próximo ao vertedouro.

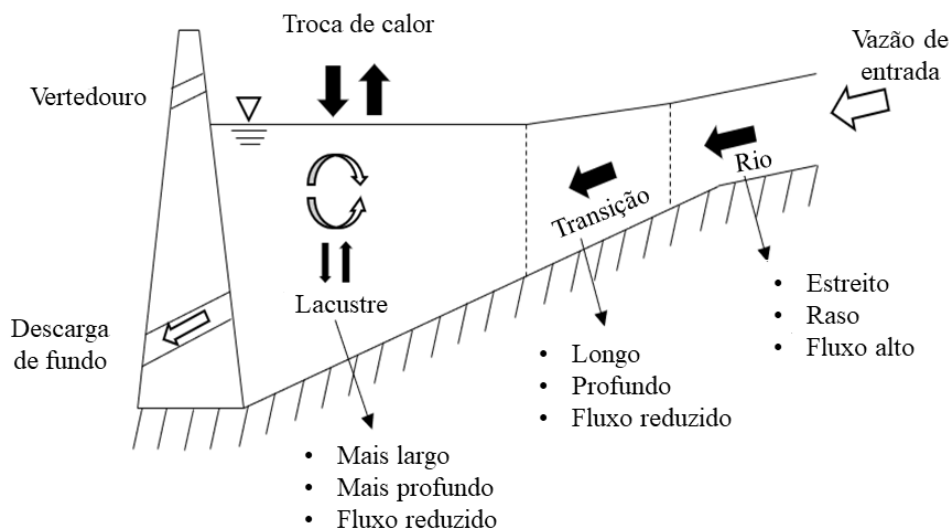


Figura 1 – Zonas longitudinais de um reservatório (Adaptado de Ji, 2008; Straskraba e Tundisi, 2000).

3.1.2 Principais compartimentos e suas comunidades

Com base na comunidade biológica de um lago ou reservatório pode-se distinguir os seguintes compartimentos (Esteves e Caliman, 2011): região litorânea ou ripária, região limnética ou pelágica, região bentônica e interface água-ar (Figura 2). Esses compartimentos, apesar de distintos, mantêm uma relação extremamente estreita e

dependente entre si. Portanto, seu conhecimento é de fundamental importância para a compreensão da dinâmica de ecossistemas lacustres (Schindler e Scheuerell, 2002).

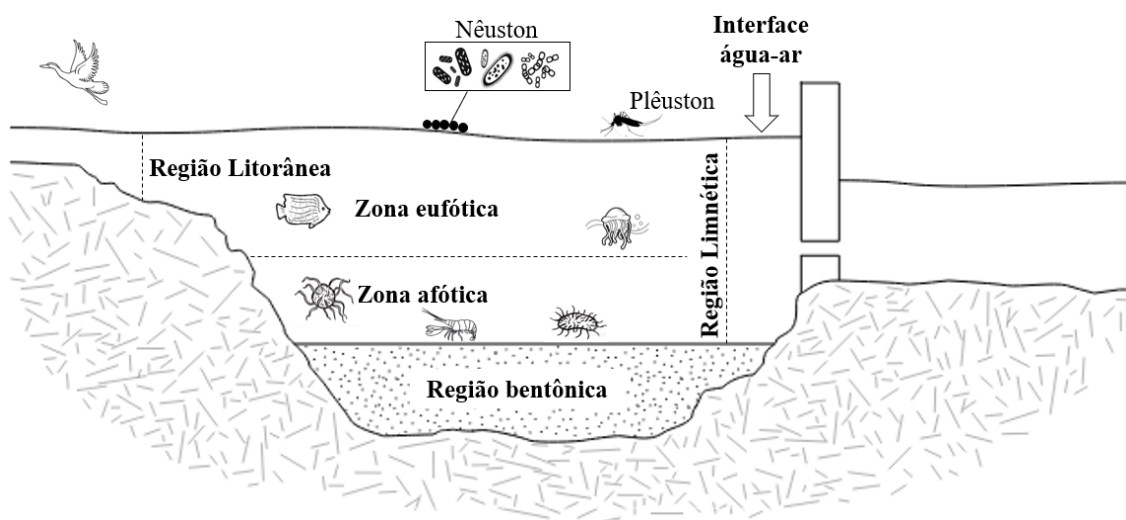


Figura 2 – Principais compartimentos de um lago/reservatório e suas comunidades (Adaptado de Esteves e Caliman, 2011)¹.

A região litorânea compreende o compartimento do lago que está em contato direto com o ecossistema terrestre e, portanto, pode ser considerada como uma transição entre o ecossistema lacustre e o terrestre. É uma das regiões mais complexas de um lago por possuir todos os níveis tróficos de um ecossistema, sendo constituída por uma densa vegetação aquática (macroalgas, briófitos, pteridófitos e plantas superiores). Além de ser uma fonte de alimento, essas plantas aquáticas fornecem habitat para peixes, invertebrados e outros organismos (Ji, 2008; Bowes et al., 2008).

A região limnética compreende o compartimento onde a luz, geralmente, não penetra até o fundo do corpo d'água. Ela pode ser dividida, verticalmente, em epilímnio e zona eufótica e hipolímnio e zona afótica. Epilímnio e hipolímnio são camadas formadas no corpo d'água em função da diferença de densidade na massa líquida, que pode ser causada, por diferenças na temperatura, sendo mais comum em corpos d'água profundos. Segundo Esteves e Caliman (2011), os limites entre o epilímnio e o hipolímnio e as zonas eufótica e afótica, não necessariamente coincidem.

¹ Nota de rodapé: informações de imagens que compõem a figura. Pernilongo. Disponível em: <https://www.canstockphoto.com.br/silhuetas-pernilongo-10089446.html>. Células de vírus e bactérias. Disponível em: <https://www.istockphoto.com/br/vetor/c%C3%A9lula-de-v%C3%ADrus-e-bact%C3%A9rias-gm533885611-56397036>.

A zona eufótica corresponde a zona luminosa do corpo d'água, com valores positivos de produtividade primária líquida. A zona afótica (ou sem luz), corresponde à zona onde o metabolismo dos microrganismos heterotróficos é predominante. Essas zonas podem ser determinadas pela profundidade do ambiente e pela transparência da água, de forma que corpos d'água rasos podem apresentar apenas a zona eufótica (Esteves e Caliman, 2011).

A região bentônica corresponde a fina camada de sedimento no fundo dos lagos ou reservatórios que tipicamente tem alguns centímetros de espessura, abrigando uma grande variedade de organismos bentônicos (algas perifíticas, macrófitas aquáticas, bactérias, protozoários), principalmente invertebrados. A abundância dessas espécies depende diretamente da concentração de oxigênio dissolvido na região bentônica (Ji, 2008).

A interface água-ar é habitada, devido a tensão superficial da água, por duas comunidades: a do nêuston e a do plêuston. A comunidade do nêuston é formada por organismos microscópicos como bactérias, fungos e algas e do plêuston por macrófitas aquáticas e animais (Esteves e Caliman, 2011).

3.1.3 Mistura e estratificação vertical

Os padrões de mistura e estratificação em lagos e reservatórios variam com as estações do ano e de acordo com a profundidade desses ecossistemas. Assim, um lago raso pode apresentar um padrão de temperatura relativamente uniforme, o que geralmente não ocorre em lagos profundos, onde pode-se desenvolver diferenças significativas de temperatura e de densidade, com a conseqüente formação de camadas distintas no corpo d'água. No entanto, segundo Crowe et al. (2008), os padrões de mistura e estratificação em ecossistemas aquáticos localizados em regiões de clima temperado diferem daqueles de regiões de clima tropical.

3.1.3.1 Regiões temperadas

Nos lagos de regiões de clima temperado, a camada de gelo formada durante o inverno derrete com o início da primavera. Como a temperatura da água abaixo dessa camada apresenta temperatura ao redor de 4 °C e a água do degelo logo atinge temperatura similar, é possível uma homotermia da coluna d'água e, conseqüentemente,

uma mistura total da massa de água, que é mais comum em lagos rasos (Esteves e Barbieri, 2011).

No verão a absorção da radiação solar geralmente ocorre nos dois primeiros metros de profundidade a partir da superfície da coluna d'água formando camadas verticalmente distintas. Essa absorção de calor na superfície, pode provocar, dependendo da velocidade e da profundidade do corpo d'água, em uma queda exponencial da temperatura (Ji, 2008), resultando em uma camada superior mais quente e menos densa (epilímnio) sobre uma camada mais fria e mais densa (hipolímnio), separadas entre si por uma camada de transição (metalímnio).

O epilímnio é a camada superior onde a temperatura é relativamente uniforme e quente (pode ser superior a 20 °C). Geralmente é uma camada bem misturada devido à ação dos ventos, pelo menos por uma parte do dia. O metalímnio é a camada intermediária que representa a transição entre a água quente da superfície e a água fria do fundo. O hipolímnio, por sua vez, representa a camada com menor mistura vertical e a maior taxa de decréscimo da temperatura (em torno de 4 °C) em função da profundidade (Esteves e Barbieri, 2011).

Dependendo da magnitude dessa estratificação, com as camadas não se misturando entre si, pode-se ter grande impacto sobre a composição química da água, prevalecendo condições redutoras no hipolímnio, com compostos e elementos no estado reduzido e consequentes prejuízos ao ambiente aquático e ao uso da água, como por exemplo, para o abastecimento humano (von Sperling, 2005).

No outono, há uma redução acentuada da radiação solar e, conseqüentemente, o lago perde energia para a atmosfera. Os ventos fortes da estação favorecem a circulação total da massa d'água, assim, inicia-se um processo no qual a densidade da água do epilímnio aumenta, chegando a valores próximos aos do metalímnio e posteriormente aos do hipolímnio. Portanto, a estratificação térmica do verão cede lugar a circulação de outono (Esteves e Barbieri, 2011).

No inverno, ocorre o congelamento da camada superior da massa d'água, enquanto as camadas inferiores permanecem com temperatura próxima a 4 °C. Portanto, são formadas duas camadas distintas, sendo que a circulação da massa d'água só ocorre na camada inferior. Este padrão de circulação é chamado estratificação de inverno

inversa, uma vez que a parte mais fria da massa d'água situa-se na superfície (Esteves e Barbieri, 2011).

3.1.3.2 Regiões tropicais

Nos lagos de regiões de clima tropical, a estratificação diária é mais comum que a sazonal, como ocorre nos lagos de clima temperado. No verão, que coincide, na maioria dos casos, com a estação de chuva, a estratificação térmica pode ser observada várias vezes e em muitos casos abrange todo o verão, como resultado da pequena variação diária da temperatura do ar (Esteves e Barbieri, 2011).

Em lagos rasos pode-se observar grandes diferenças no perfil vertical de temperatura, como resultado da presença de densas comunidades de macrófitas na região litorânea, que reduz o efeito da ação dos ventos e, portanto, tornam o meio propício à estratificação térmica, diferentemente da região limnética, que permanece desestratificada (Esteves e Barbieri, 2011).

Em lagos profundos e com reduzida ação dos ventos, no entanto, há um padrão de estratificação térmica diferenciado. Esses lagos permanecem estratificados a maior parte do ano (especialmente no verão) e desestratificados no inverno. Nesta estação, ocorre inicialmente o resfriamento do epilímnio, seguida do metalímnio e por fim toda a coluna d'água está desestratificada (Esteves e Barbieri, 2011).

3.1.4 Nutriente limitante e índice de estado trófico

A importância de um elemento em afetar a dinâmica ecológica está relacionada não só à sua predominância nas células, mas também à sua abundância relativa no meio ambiente. Ou seja, a limitação por um nutriente é uma questão de demanda (estabelecida pelos requisitos biológicos da biota em crescimento) e suprimento (estabelecimento pelo contexto geológico e físico-químico) (Elser, 2012).

A abundância do fósforo na crosta terrestre é relativamente baixa devido às baixas taxas de intemperismos da apatita (mineral que contém 95% do fósforo existente na crosta terrestre) e à predominância das rochas dominadas por Si, O, Al, Ca, Fe, dentre outros (Elser, 2012). Consequentemente, a produtividade primária nos

ecossistemas é frequentemente associada ao fósforo, embora o nitrogênio também possa ser considerado como o nutriente limitante (Esteves e Panosso, 2011).

O nível de produtividade de um lago ou reservatório tem sido estimado a partir do Índice de Estado Trófico (IET) ou *Trophic State Index (TSI)*, do inglês. Dentre os vários modelos utilizados para avaliar o IET (Vollenweider, 1975; Carlson, 1977; Salas e Martino, 1991; Lamparelli (2004), Cunha, Calijuri e Lamparelli, 2013), destaca-se no contexto brasileiro o proposto por Lamparelli (2004) e por Cunha, Calijuri e Lamparelli (2013). Segundo esses autores, os modelos clássicos como o de Vollenweider (1975) e de Carlson (1977) podem fornecer índices de estado trófico superestimados para reservatórios tropicais/subtropicais, uma vez que foram desenvolvidos para regiões temperadas, cujos processos de ciclagem podem ser distintos (Crowe et al., 2008).

Para superar esse impasse no uso do modelo clássico de Carlson (1977), Lamparelli (2004) desenvolveu uma versão calibrada do modelo para reservatórios tropicais/subtropicais, que foi posteriormente revisada e atualizada por Cunha, Calijuri e Lamparelli (2013). Por meio de análises de regressão linear com dados de fósforo total (PT), clorofila-*a* (C_{la}) e desaparecimento do disco de secchi (DDS) de 18 reservatórios tropicais/subtropicais à um nível de confiança de 99% ($p < 0,01$), esses autores obtiveram correlações expressas pelas Equações 1 e 2.

Essas equações foram substituídas na Equação 3, originalmente proposta por Carlson (1977) dando origem às Equações 4 e 5, que podem ser consideradas, segundo Cunha, Calijuri, e Lamparelli (2013), uma versão calibrada do modelo de Carlson (1977) mais apropriada para reservatórios tropicais/subtropicais.

$$\ln cl_a = \alpha \ln PT + \beta \quad (1)$$

$$\ln DDS = \gamma \ln C_{la} + \delta \quad (2)$$

$$IET(DDS) = 10 \left(6 - \frac{\ln DDS}{\ln 2} \right) \quad (3)$$

$$\text{IET}(\text{cl}a)_{\text{rts}} = 10 \left(6 - \left(\frac{\emptyset \ln \text{Cl}a + \gamma}{\ln 2} \right) \right) \quad (4)$$

$$\text{IET}(\text{TP})_{\text{rts}} = 10 \left(6 - \left(\frac{\emptyset(\alpha \ln \text{PT} + \beta) + \gamma}{\ln 2} \right) \right) \quad (5)$$

onde:

\emptyset, α – coeficientes angular

β, γ – coeficientes linear

$\text{IET}(\text{cl}a)_{\text{rts}}$ – índice de estado trófico para reservatórios tropicais/subtropicais considerando a concentração de clorofila a

$\text{IET}(\text{TP})_{\text{rts}}$ – índice de estado trófico para reservatórios tropicais/subtropicais considerando a concentração de fósforo total

Substituindo os coeficientes encontrados pelos autores por meio de análises de regressão, as Equações 4 e 5 podem ser reescritas (Equações 6 e 7). Finalmente, o índice de estado trófico para reservatórios tropical/subtropicais (IET_{rts}) pode ser obtido por meio da média aritmética entre $\text{IET}(\text{TP})_{\text{rts}}$ e $\text{IET}(\text{cl}a)_{\text{rts}}$ (Cunha, Calijuri, e Lamparelli, 2013) (Equação 8).

$$\text{IET}(\text{Cl}a)_{\text{rts}} = 10 \left(6 - \left(\frac{-0,2512 \ln \text{Cl}a + 0,842257}{\ln 2} \right) \right) \quad (6)$$

$$\text{IET}(\text{TP})_{\text{rts}} = 10 \left(6 - \left(\frac{-0,27637 \ln \text{PT} + 1,329766}{\ln 2} \right) \right) \quad (7)$$

$$\text{IET}_{\text{rts}} = \frac{\text{IET}(\text{Cl}a) + \text{IET}(\text{PT})}{2} \quad (8)$$

onde:

IET_{rts} – índice de estado trófico para reservatórios tropicais/subtropicais

Vale ressaltar que o modelo de Lamparelli (2004) é o mais utilizado no Brasil na avaliação de estado trófico de lagos e reservatórios. Também é utilizado pela Agência Reguladora de Águas, Energia e Saneamento Ambiental do Distrito Federal (ADASA) e pela Agência Nacional de Águas (ANA). A classificação do índice de estado trófico, de acordo com a revisão atualizada desse modelo é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 – Classificação do índice de estado trófico (adaptado de Cunha, Calijuri e Lamparelli, 2013 e ANA, 2012)

Categoria de estado trófico	IET_{rts}	Significado
Ultraoligotrófico (UO)	$\leq 51,1$	Corpos d'água de produtividade muito baixa e concentrações insignificantes de nutrientes. Não há prejuízo aos usos da água.
Oligotrófico (O)	51,2-53,1	Corpos d'água de baixa produtividade, onde não há efeitos indesejáveis aos usos múltiplos, decorrentes da presença de nutrientes.
Mesotrófico (M)	53,2-55,7	Corpos d'água de produtividade intermediária, com possíveis efeitos sobre a qualidade da água, mas em níveis aceitáveis, na maioria dos casos.
Eutrófico (E)	55,8-58,1	Corpos d'água com alta produtividade, em geral afetados por atividades antrópicas. Há prejuízo aos usos da água, decorrente do aumento da concentração de nutrientes.
Supereutrófico (SE)	58,2-59,0	Corpos d'água com alta produtividade, em geral afetados por atividades antrópicas. Frequentes alterações indesejáveis na qualidade da água, com a ocorrência de episódios de floração de algas, e interferências aos usos da água.
Hipereutrófico (HE)	$\geq 59,1$	Corpos d'água seriamente afetados pelas elevadas concentrações de matéria orgânica e nutrientes, com comprometimento elevado nos seus usos, associado a episódios de florações de algas ou mortandade de peixes.

3.2 O FÓSFORO EM LAGOS E RESERVATÓRIOS

O fósforo é um elemento essencial aos sistemas biológicos, participando de processos fundamentais aos seres vivos, tais como: armazenamento de energia, estruturação da membrana celular, transferência da informação genética e metabolismo celular (Esteves e Panosso, 2011). Entretanto, diferente de outros nutrientes e componentes principais dos seres vivos (carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio e enxofre), segundo Elser (2012) o fósforo geralmente encontra-se em baixas concentrações na forma biologicamente disponível (ou biodisponível), o que dificulta a sua assimilação pelos produtores primários.

Sabe-se, há muito tempo, que o nitrogênio e o fósforo são os elementos mais importantes nos ecossistemas aquáticos. No entanto, este último talvez seja o principal nutriente limitante da produtividade primária (Wetzel e Likens, 1991; Sterner, 2008; Smith e Schindler, 2009; Elser, 2012; Zamparas e Zacharias, 2014), principalmente em ambientes de água doce. Em ambientes marinhos, no entanto, o nitrogênio talvez seja o principal nutriente limitante da produtividade primária (Håkanson, Ostapenia, e Boulion, 2003; Smith e Schindler, 2009).

3.2.1 Formas de fósforo presentes

O fósforo pode estar presente em várias formas nos ecossistemas aquáticos, mas nem todas essas formas podem ser consideradas disponíveis para os produtores primários, principalmente para o fitoplâncton. O fósforo total é composto pela soma de todas as formas dissolvidas e particuladas. A forma dissolvida, por sua vez, é composta de várias outras formas, uma das quais é o fósforo inorgânico ou ortofosfato, que é a principal forma diretamente disponível para o fitoplâncton, embora segundo Worsfold, Mckelvie, e Monbet (2016) algumas formas orgânicas dissolvidas também possam ser utilizadas. O ortofosfato compreende as espécies H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , e PO_4^{3-} .

As formas de fósforo particulado inorgânico incluem minerais fosfatados, ortofosfato adsorvido (ex: em argilas, oxi-hidróxidos de ferro e alumínio) e fosfato complexado em sólidos (ex: precipitados de carbonato de cálcio) e as formas de fósforo particulado orgânico incluem organismos vivos (plantas, animais, algas e bactérias), bem como detritos orgânicos (von Sperling, 2005).

Assim, de forma simplificada, o fósforo pode ser classificado de acordo com: (a) o tamanho (particulado/dissolvido), (b) as características químicas (orgânico/inorgânico) e (c) a sua disponibilidade para os produtores primários (disponível/não disponível). As formas mais importantes estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Formas de fósforo e classificação (elaborado a partir de Verheyen et al., 2015; von Sperling, 2005 e Esteves e Panosso, 2011).

		Classificação
Tamanho	Particulado	Fração > 0,45 µm
	Dissolvido	Fração < 0,45 µm
Característica química	Orgânico	Particulado: P - adsorvido à agregados orgânicos; P - biota e detritos Dissolvido: Nucleotídeos, coloides orgânicos e ésteres de fosfato
	Inorgânico	Particulado: P - mineral (ex: apatita); P - adsorvido a agregados inorgânicos ex: Fe(OH) ₃ Dissolvido: P-orto, polifosfato
Disponibilidade	Disponível: Principalmente P-orto	
	Não disponível: Demais formas	

3.2.2 Fontes de fósforo

Embora o fósforo seja relativamente escasso, várias fontes naturais e antrópicas contribuem para o seu aporte nos ecossistemas aquáticos (Figura 3). As fontes naturais podem ser importantes em bacias hidrográficas preservadas, com pouca ou nenhuma influência humana. Podem incluir o intemperismo natural dos minerais primários (por ex. apatita) das rochas das bacias de drenagem, a deposição úmida e a deposição seca do material particulado originado a partir de finas partículas de solo e rochas, de organismos vivos e mortos (Esteves e Panosso, 2011).

Segundo Withers e Jarvie (2008), essas fontes fornecem quantidades muito pequenas de fósforo para os corpos d'água (< 0,1 kg P ha⁻¹ ano⁻¹) e geralmente estão na forma particulada, fornecendo importantes suplementos para a atividade biológica em ambientes oligotróficos.

As fontes antrópicas são mais importantes em bacias hidrográficas pouco preservadas, sendo comumente classificadas como pontuais (ex: Estações de Tratamento de Esgoto - ETEs) ou difusas (ex: sub-bacias, lençol freático, escoamento direto, deposição atmosférica, etc) (Figura 3). As fontes pontuais (principalmente esgotos domésticos e industriais) podem ser relativamente constantes ao longo do ano e geralmente independem do fluxo dos rios. As fontes difusas (oriundas de práticas agrícolas e pastagens, áreas urbanas, etc), por sua vez, dependem do fluxo dos rios, portanto, atingem os corpos d'água de forma intermitente, com aportes significativos no período chuvoso (Bowes et al., 2008).

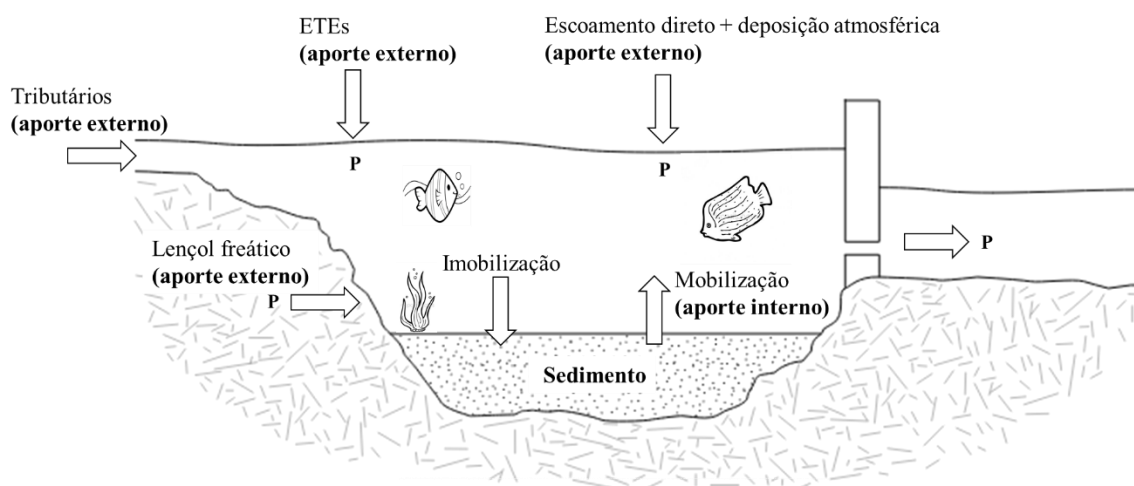


Figura 3 – Representação esquemática das principais fontes de fósforo em lagos/reservatórios.

Diversos autores, dentre eles, Nikolai e Dzialowski (2014), Waters e Webster-Brown (2016) e Liu et al. (2013) ressaltam que além do aporte a partir de fontes pontuais ou difusas (carga externa), o fósforo também pode ser introduzido na coluna d'água a partir do sedimento (carga interna) (Figura 3). De acordo com esses autores, em bacias hidrográficas em que as cargas externas já tenham sido controladas, essa pode ser a principal fonte de aporte de fósforo.

O aporte de fósforo a partir da água subterrânea pode ser insignificante, como verificado por Waters e Webster-Brown (2016) em um lago da Nova Zelândia ($\approx 0,1\%$ da carga total afluyente). Segundo Wetzel (2001), as concentrações de fósforo nessas águas são consideradas baixas.

3.2.3 Principais etapas do ciclo do fósforo

Diferentemente do nitrogênio, que pode se alternar entre várias formas e estados de oxidação, o fósforo é comumente encontrado em uma única forma inorgânica (PO_4^{3-}), o que, segundo Esteves e Panosso (2011), torna o seu ciclo mais simplificado em relação ao do primeiro nutriente. Assim como ocorre com muitos outros elementos na natureza, o ciclo do fósforo é mediado por processos químicos e biológicos entre os diversos compartimentos aquáticos representados na Figura 4.

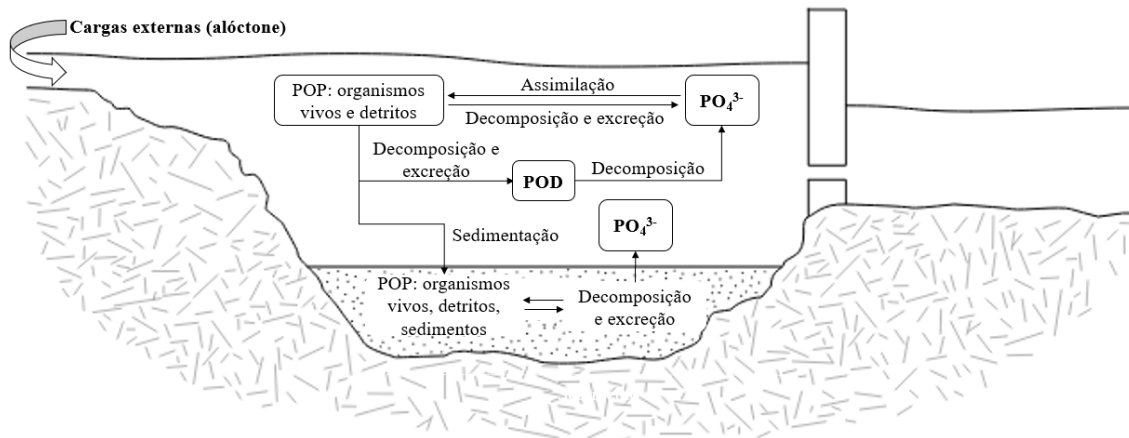


Figura 4 – Representação esquemática do ciclo do fósforo (adaptado de Esteves e Panosso, 2011).

O fósforo inorgânico dissolvido (PID), na forma de ortofosfato (PO_4^{3-}), é facilmente utilizado pelos produtores primários (Worsfold et al., 2016) e é, portanto, a forma preferencial para absorção por macrófitas aquáticas, microalgas e bactérias que utilizam esse elemento na biossíntese de matéria orgânica, incorporando-o na fração orgânica particulada (POP). Nos ecossistemas aquáticos, a maior porção de fósforo encontra-se nessa fração, constituindo células de organismos vivos e detritos na zona pelágica e no sedimento (Esteves e Panosso, 2011).

A partir da decomposição da matéria orgânica (que pode ocorrer pelo mecanismo de hidrólise enzimática) e da excreção de compostos orgânicos por organismos vivos, o fósforo passa a constituir a fração orgânica dissolvida (POD), que após mineralização, resulta na liberação de (PO_4^{3-}). Tanto o POD quanto o PO_4^{3-} podem ser adsorvidos a materiais coloidais e transportados por sedimentação para o hipolímnio ou para o sedimento (Esteves e Panosso, 2011).

A mobilização do fosfato a partir do sedimento, bem como a decomposição da matéria orgânica, disponibiliza o ortofosfato para produtores primários e bactérias associadas ao sedimento. Além disso, diversos fatores físico-químicos e biológicos interferem na precipitação e na mobilização do íon fosfato, dentre os quais destacam-se: pH, concentração dos íons de ferro, alumínio, sulfeto, compostos orgânicos e carbonatos e condições de oxirredução (Liu et al., 2013; Zhang et al., 2016; Wang et al., 2017).

3.2.4 Poluição por fósforo

A eutrofização dos corpos d'água é caracterizada pela produção excessiva de matéria orgânica dentro de um lago ou reservatório, como resultado da abundância de nutrientes (principalmente N e P) provenientes de fontes naturais ou antrópicas. Nesse sentido, de acordo com Esteves e Meirelles-Pereira (2011), a eutrofização pode ser natural, resultante do aporte de nutrientes transportados pelas chuvas e pelas águas superficiais que lavam e erodem a superfície do solo. Por se tratar de um processo lento e contínuo, esse fenômeno é também conhecido como o “envelhecimento natural” do lago.

Esse processo também pode ser antrópico, quando induzido pela ação humana. Por se tratar de um processo rápido e contínuo, esse fenômeno é conhecido como o “envelhecimento precoce” de ecossistemas lacustres. Esse aumento de produtividade pode resultar em florações sazonais ou permanentes das águas (Waters e Webster-Brown, 2016), com profundas modificações na diversidade biológica, nas condições físicas e químicas do meio e no nível de produção do ambiente, sendo considerado um dos principais problemas de poluição dos ecossistemas aquáticos lênticos, como em lagos e reservatórios. As principais consequências da eutrofização são apresentadas a seguir (Thoman e Mueller, 1987; von Sperling, 2005; Esteves e Meirelles-Pereira, 2011; Farias, 2011).

1. Problemas estéticos e recreacionais, com a consequente limitação das atividades de contato primário ou secundário devido ao crescimento excessivo de algas, presença de cor e de odores desagradáveis decorrentes da decomposição da matéria orgânica por via anaeróbia, dentre outros.
2. Eventuais mortandades de peixes em função das mudanças na concentração de oxigênio dissolvido. A mortandade também pode ocorrer em função da presença de amônia livre ($\text{pH} > 11$), que é tóxica aos peixes.
3. Liberação do fosfato a partir do sedimento (carga interna de P) como resultado das baixas concentrações de oxigênio do hipolímnio devido à decomposição de detritos orgânicos nessa camada. Sob essas condições, o ortofosfato pode ser liberado a partir do sedimento para a água intersticial e desta para a coluna d'água, contribuindo para o incremento da eutrofização cultural ou antrópica.
4. Maior dificuldade e elevação dos custos do tratamento de água para consumo humano devido à presença de diatomáceas e algas filamentosas. Esses organismos

causam o entupimento de filtros, o que requer lavagens mais frequentes dos mesmos. Problemas semelhantes também podem acontecer no abastecimento de água industrial.

5. Redução na navegação e na capacidade de transporte devido ao crescimento de algas, principalmente enraizadas.
6. Toxicidade das águas, uma vez que algumas espécies de cianobactérias podem produzir metabólitos tóxicos (cianotoxinas) e estes podem ser liberados para a água a partir do rompimento da parede celular das mesmas (pode ocorrer por senescência ou pela ação de algicidas).

3.3 RETENÇÃO DE FÓSFORO EM LAGOS E RESERVATÓRIOS

Estudos desenvolvidos em diferentes partes do mundo mostram que o fósforo tende a ser retido em lagos ou reservatórios (Waters e Webster-Brown, 2016; Ramírez-Zierold et al., 2010; Havens et al., 2001; Torres et al., 2007; Kõiv et al., 2011). Essa retenção ocorre como resultado de uma série de processos físicos, químicos e biológicos que podem permitir o armazenamento temporário e/ou permanente do fósforo no sedimento, com a possibilidade da liberação das formas biologicamente disponíveis para a coluna d'água (Li et al., 2016).

A liberação das formas biologicamente disponíveis de fósforo para a coluna d'água a partir do sedimento pode representar um grande risco à eutrofização de lagos ou reservatórios. Embora o foco de muitos estudos tenha sido a avaliação das cargas externas, atualmente, nota-se um interesse crescente também pela avaliação do papel das cargas internas na eutrofização desses ecossistemas ao redor do mundo (Søndergaard, Jensen, e Jeppesen, 2003; Liu et al., 2013; Wang et al., 2017; Nikolai e Dzialowski, 2014).

Vollenweider (1976) demonstrou, empiricamente, que a retenção de fósforo em lagos e reservatórios está diretamente relacionada à carga externa e ao tempo de detenção hidráulica. Segundo Søndergaard et al. (2003), no entanto, o modelo de Vollenweider não pode descrever adequadamente um ambiente fortemente influenciado pela carga interna, uma vez que a retenção de fósforo é a diferença de dois processos com taxas de fluxos opostas: (1) fluxo descendente causado principalmente pela

sedimentação de P particulado de origem orgânica ou inorgânica e (2) fluxo ascendente causado pela mobilização de P na forma de ortofosfato (Figura 5).

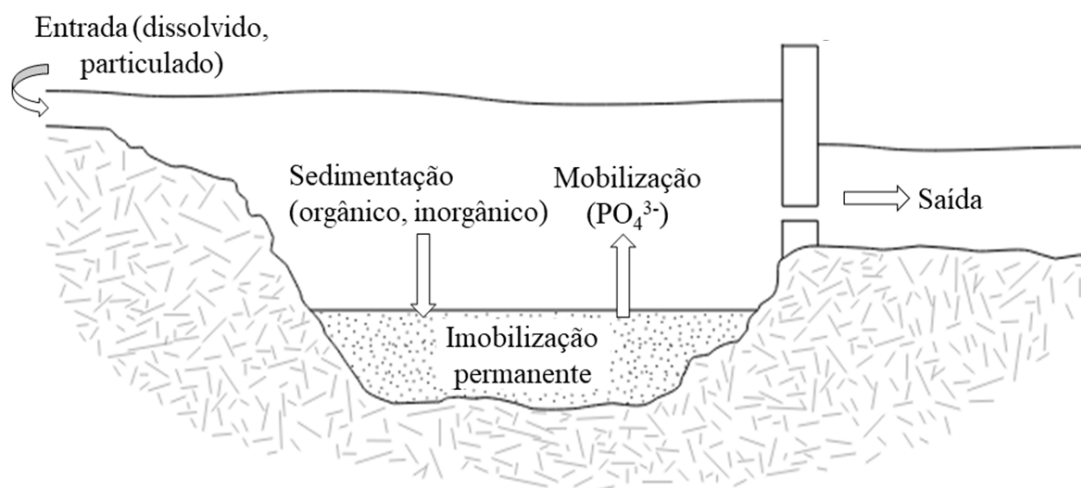


Figura 5 – Representação esquemática dos fluxos de P na interface água-sedimento (Adaptado de Søndergaard et al., 2001).

Portanto, é importante considerar a influência da carga interna nos aportes de fósforo à um lago/reservatório.

Segundo Cao et al. (2019) nem todas as formas de P podem ser liberadas do sedimento para a água sobrejacente, portanto, a estimativa da sua distribuição é mais importante do que a de fósforo total (PT). Para entender a mobilização do P e avaliar a sua biodisponibilidade é necessário realizar estudos de fracionamento (Soliman, El, e Okbah, 2017; León, Pedrozo, e Temporetti, 2017).

O fósforo (P) no sedimento têm sido obtido por diferentes métodos de fracionamento químico (Pardo, Rauret, e Ferm, 2004; Wang et al., 2013), destacando-se quatro formas principais: (1) P inorgânico (PI), (2) P orgânico (PO), (3) P inorgânico não apatita (PINA), frequentemente adsorvido à oxi-hidróxidos de ferro e alumínio e (4) P apatita (PA), frequentemente ligado ao cálcio.

O fósforo nos sedimentos pode ser considerado como não disponível, potencialmente disponível e imediatamente disponível, como é o caso das formas dissolvidas (PO₄³⁻ e POD). A biodisponibilidade do fósforo adsorvido à partículas (fósforo particulado - PP) no sedimento pode ser relativamente alta se o fósforo está

ligado à argila, à matéria orgânica facilmente biodegradável, ou se é fracamente adsorvido por partículas (Jin et al., 2006; Shujuan et al., 2009; Søndergaard, Jensen, e Jeppesen, 2003).

O fósforo (P) está potencialmente disponível quando adsorvido a óxidos amorfo de ferro e alumínio (P Inorgânico Não Apatita, PINA) e associado a matéria orgânica facilmente biodegradável (P Orgânico, PO). Também é considerado disponível quando adsorvido à argila (P Inorgânico, PI). Porém, é completamente indisponível quando co-precipitado com carbonato de cálcio (P Apatita, PA) ou ligado à formas mais resistentes de matéria orgânica, como os ácidos húmicos (Reynolds e Davies, 2001).

A biodisponibilidade do PINA depende da intensidade do potencial redox dos sedimentos (Cavalcante et al., 2018). O PO constitui uma fração frequentemente imobilizada no sedimento (Søndergaard, Jensen, e Jeppesen, 2003), embora possa tornar-se biodisponível a partir da remineralização microbiana. O PA é considerado não biodisponível uma vez que é derivado principalmente da apatita. Portanto, é considerado relativamente estável, contribuindo para a imobilização permanente do P no sedimento da maioria dos lagos (Tu et al., 2019).

3.4 BALANÇO DE MASSA DE FÓSFORO EM LAGOS E RESERVATÓRIOS

Um dos modelos mais simples para a modelagem de um corpo d'água é o que considera o sistema como um reator de mistura completa. Nos reatores de mistura completa as partículas que entram no reator são imediatamente distribuídas em toda a sua extensão (mistura total). Outro tipo de sistema pode ser representado pelo reator de fluxo em pistão, onde os materiais entram continuamente por uma extremidade, saindo pela outra sem misturas longitudinais (mistura nula).

Segundo von Sperling (2005) os reatores de mistura completa são modelos ideais, embora na prática a distribuição total e instantânea seja difícil de ocorrer. Assim, considerando a complexidade da modelagem de lagos e reservatórios, que geralmente está relacionada à regimes de fluxo disperso (grau de mistura intermediário entre o reator de mistura completa e o reator de fluxo em pistão, ou seja, mistura parcial) frequentemente utiliza-se modelos ideais como os de mistura completa no balanço de massa de um determinado elemento.

O balanço de massa é a representação quantitativa de todos os materiais que entram, saem e se acumulam em um determinado sistema com limites físicos definidos (Figura 6). É baseado na lei da conservação da massa, portanto, a quantidade de material armazenado neste sistema pode ser representada pela Equação 9 (Chapra, 1997).

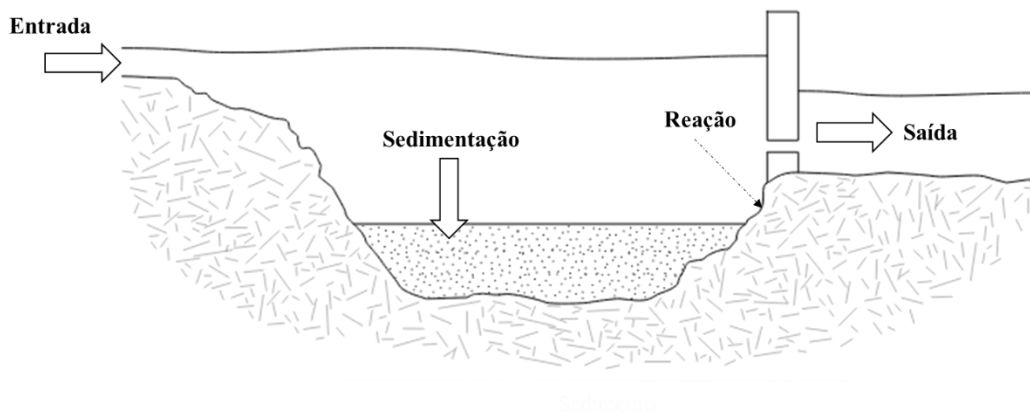


Figura 6 – Balanço de massa para um reservatório (adaptado de Chapra, 1997).

$$\text{Acumulação} = \text{entrada} - \text{saída} - \text{reação} - \text{sedimentação} \quad (9)$$

Os termos da Equação 9 podem ser agrupados como apresentado na Equação 10.

$$V \frac{dc}{dt} = Q_e C_e - Q_s C_s - kVc - vA_s c \quad (10)$$

onde:

c – concentração média

V – volume

t – tempo

Q_e – vazão de entrada no sistema

C_e – concentração média de entrada

Q_s – vazão de saída

C_s - concentração média de saída

K - constante da reação de ordem zero

v – velocidade de sedimentação aparente

A_s – área da superfície dos sedimentos

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 ÁREA DE ESTUDO

O Lago Paranoá (LP) é um reservatório urbano localizado na cidade de Brasília – DF. Está inserido na Bacia do Lago Paranoá, que é constituída por cinco sub-bacias: Torto, Bananal, Riacho Fundo, Gama e Lago Paranoá (Figura 7). As sub-bacias localizadas ao norte são as mais preservadas devido à influência do Parque Nacional de Brasília, áreas menos densamente povoada e com vegetação preservada. As sub-bacias ao sul, no entanto, são mais urbanizadas e densamente povoadas, portanto, mais impactadas, principalmente devido às práticas de desmatamento, exploração de cascalheiras, movimentação de solo, dentre outras (GDF).

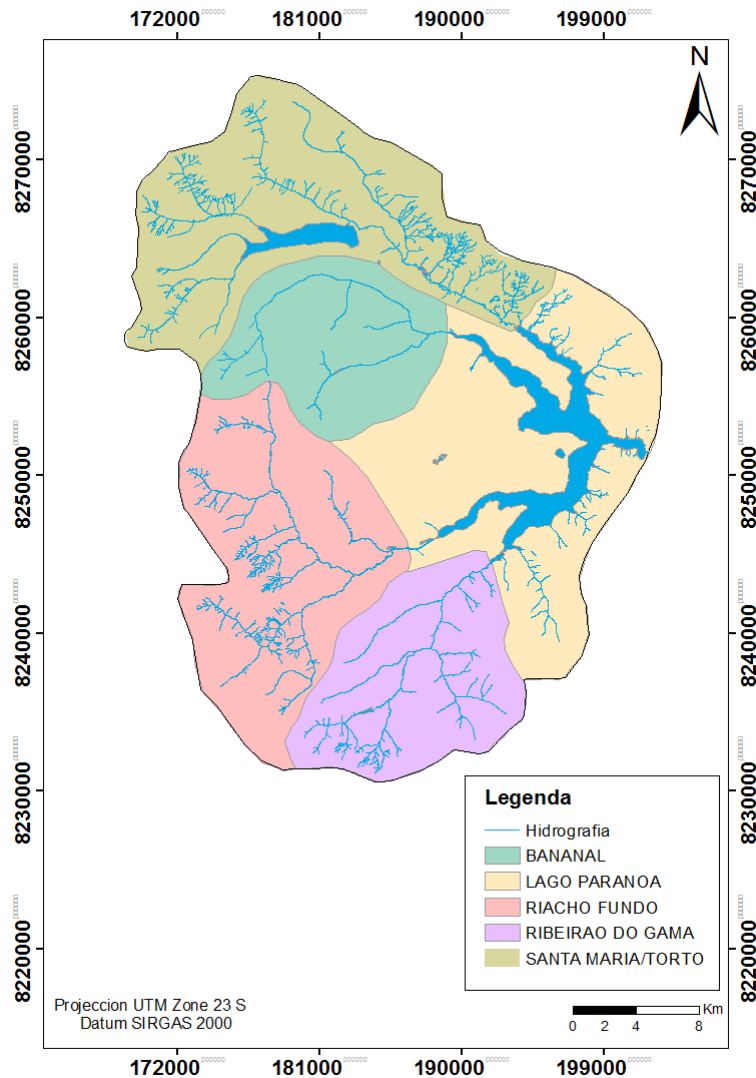


Figura 7 – Bacia do Lago Paranoá (adaptado de Nunes, 2016).

É considerado um lago artificial profundo, com profundidade média de 12,42 m (máx. 38 m, próximo da barragem) e uma área de 37,5 km². O reservatório tem uma capacidade máxima de armazenamento de 498 x 10⁶ m³. O tempo de detenção hidráulica costumava ser aproximadamente 0,82 anos (Ferrante et al. 2001), mas devido à redução da vazão através da barragem aumentou para mais de 2 anos durante o período de estudo. Essa redução de vazão foi necessária para permitir a captação da água do lago para abastecer a população durante a grave crise hídrica registrada no período de 2016 a 2017.

Além disso, o Lago Paranoá recebe efluentes de duas estações de tratamento de esgoto (ETE Norte e ETE Sul). Segundo Mar da Costa et al. (2016), as estações de tratamento operam utilizando processos semelhantes, Lodos Ativados com remoção

biológica de nutrientes (N e P), seguido de tratamento adicional de flotação para melhorar a remoção de P.

O clima regional, segundo a classificação de Köppen-Geiger (Kottek et al. 2006), é do tipo Aw (clima de savana tropical), com duas estações distintas: uma seca no inverno (historicamente: maio a setembro) e uma chuvosa no verão (historicamente: outubro a abril), com precipitação média anual de 1600 a 1700 mm (BRASIL, 2011).

A temperatura média anual do período estudado foi de 21,9 °C, com pouca variação ao longo do ano. A precipitação mensal ficou abaixo da média histórica na maior parte do período avaliado. A precipitação anual foi de 1214 mm, alternando entre a estação de seca com precipitação abaixo de 251 mm e a estação de chuva com precipitação acima de 963 mm (Figura 8), de acordo com dados da estação meteorológica A001 do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET), localizada cerca de 12 km da área central do Lago Paranoá.

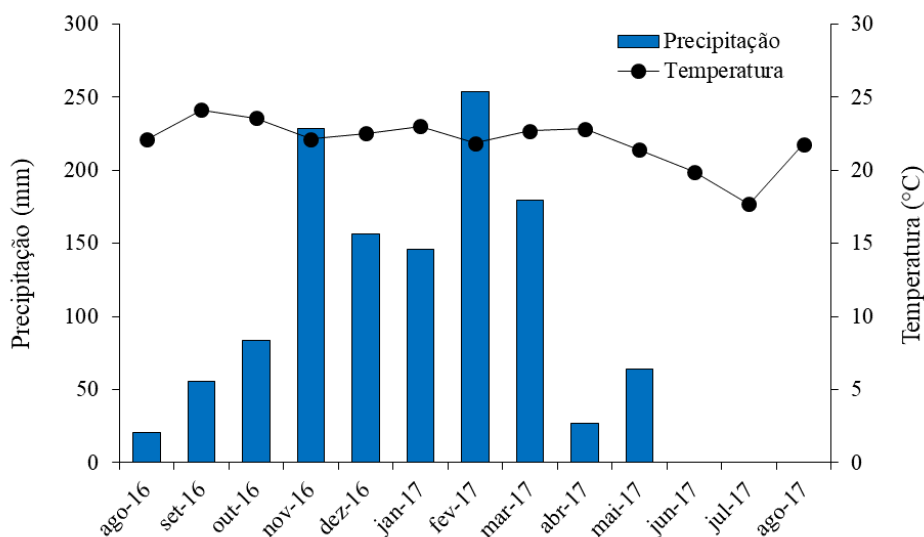


Figura 8 – Precipitação e temperatura compensada média do ar.

4.2 AMOSTRAGEM

A Figura 9 apresenta a localização dos pontos de amostragem na área de estudo.

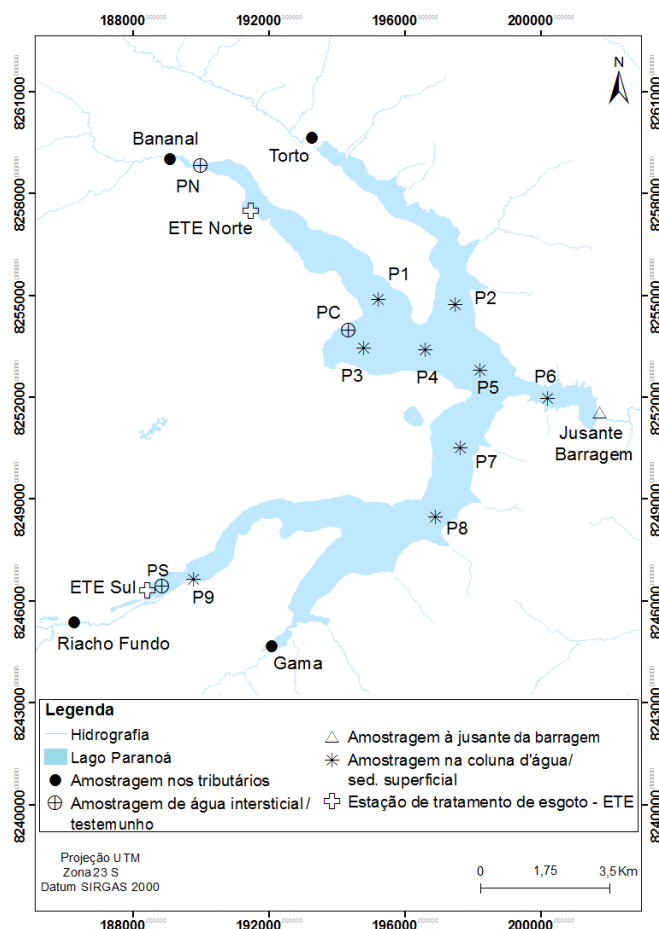


Figura 9 – Localização dos pontos de amostragem.

4.2.1 Principais tributários e ponto à jusante da barragem

Amostras de água subsuperficial foram coletadas mensalmente no período de nov/16 a ago/17 nos principais tributários do Lago Paranoá (Torto, Bananal, Riacho Fundo e Gama) e no ponto à jusante da barragem (Figura 9). Considerando-se a baixa profundidade média (<1 m) dos tributários (Anexos, Figura 38) e do ponto à jusante da barragem (Anexos, Figura 39) durante a maior parte do período de amostragem, todas as amostras foram coletadas em frascos de polipropileno de 5 L (previamente limpos com solução de ácido clorídrico, 10%) aproximadamente 30 cm abaixo da superfície da água e imediatamente transportada em caixas térmicas, sob refrigeração, para o laboratório (CETESB e ANA, 2011). A Tabela 3 apresenta a descrição detalhada da amostragem nesses pontos.

Tabela 3 – Dados relativos à localização dos pontos de amostragem e datas de coletas na coluna d'água (principais tributários e ponto à jusante da barragem).

Ponto de amostragem	Tipo de dado	Coordenada Geográfica		Datas das coletas
		Latitude	Longitude	
Torto		15°43'43.2''S	47°54'33.7''O	
Bananal	Entrada Lago (n=10)	15°50'05.6''S	47°49'02.4''O	24/11, 05/12 (2016),
Riacho Fundo		15°50'19.1''S	48°01'12.6''O	12/01, 01/02, 17/03,
Gama		15°51'56.7''S	47°57'23.5''O	11/04, 31/05, 01/06,
À jusante da barragem	Saída Lago (n=10)	15°50'5.6''S	47°49'2.4''O	15/07, 16/08 (2017)

n – número de coletas.

4.2.2 Lago

Seis viagens de campo (out/16, dez/16, fev/17, abr/17, jun/17, ago/17) foram realizadas para coleta de amostras de nove pontos distribuídos ao longo do Lago Paranoá (P1, P2, P3, P4, P5, P6, P7, P8 e P9, Figura 9), incluindo as estações de chuva e de seca. Amostras de água foram coletadas em duas profundidades: subsuperficial (1 m da superfície) e inferior (1 m acima do fundo), utilizando amostrador horizontal Van Dorn. As amostras de água foram então transferidas para frascos de polipropileno de 5 L previamente limpos e transportadas imediatamente para o laboratório em caixas térmicas, sob refrigeração (CETESB e ANA, 2011). A Tabela 4 apresenta a descrição detalhada da amostragem nesses pontos.

Tabela 4 – Dados relativos à localização dos pontos de amostragem e datas de coletas na coluna d'água (Lago Paranoá).

Ponto de amostragem	Tipo de dado	Coordenada Geográfica		Datas das coletas
		Latitude	Longitude	
P1		15°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	
P4	Lago (n=6)	15°46'22''S	47°49'46''O	26/10, 07/12 (2016), 08/02,
P5		15°47'13''S	47°49'15''O	27/04, 29/06, 10/08 (2017)
P6		15°47'29''S	47°48'9''O	
P7		15°48'15''S	47°49'16''O	
P8		15°50'23.12''S	47°53'45.83''O	
P9		15°49'27.13''S	47°59'46.04''O	

n – número de coletas.

4.2.3 Estações de tratamento de esgoto

Os dados médios das concentrações de P ($P-PO_4^{3-}$ e POT) e a vazão média dos efluentes das estações de tratamento de esgoto (ETE Norte e ETE Sul, Figura 9), para o período do estudo (nov/16 a ago/17), foram fornecidos pela Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal (CAESB). As concentrações de PO_4^{3-} e TP (após digestão com persulfato) foram medidas por espectrofotometria (Espectrofotômetro Perkin Elmer UV / Vis Lambda 25, Perkin Elmer, Shelton, CT, EUA). TOP foi calculado pela diferença entre TP e PO_4^{3-} . Todas as análises foram realizadas com base em métodos padronizados (APHA, WWA e WEF 2005).

4.2.4 Água intersticial

Amostras de água intersticial foram coletadas em três pontos do Lago Paranoá, localizados nas partes norte (PN), centro (PC) e sul (PS) do lago (Figura 9), usando três amostradores in situ construídos de acordo com Carmouze et al. (1997). Seis campanhas de coleta foram realizadas (fev/17, mar/17, abr/17, jun/17, jul/17, ago/17), incluindo as estações de chuva e de seca. A Tabela 5 apresenta a descrição detalhada da amostragem nesses pontos.

Os amostradores (Anexos, Figuras 40 e 41), compostos por uma série de cilindros de cerâmica porosa (com 2,5 cm de altura e 5,8 cm de diâmetro cada), separados entre si por discos de nylon, formando câmaras isoladas com capacidade média de 15 mL cada, foram inicialmente submetidos à um fluxo de nitrogênio molecular, para eliminar o ar existente no interior das câmaras, possibilitando a coleta das águas intersticiais.

Os amostradores foram fixados no sedimento, deixando-se duas câmaras para fora do mesmo para coletar a água sobrejacente, com a finalidade de verificar a existência de gradientes de concentração entre a água livre e a água intersticial. Os amostradores permaneceram instalados nos locais por cerca de 12 horas (tempo necessário para o preenchimento das câmaras com as águas intersticiais).

Tabela 5 – Dados relativos à localização dos pontos de amostragem e datas de coleta de água intersticial (Lago Paranoá).

Ponto de amostragem	Tipo de dado	Coordenada Geográfica		Datas das coletas
		Latitude	Longitude	
Ponto Sul (PS)	Lago	15°49'19.2'' S	047°54'06.7'' O	16/02, 26/03, 24/05, 28/06, 19/07, 02/08 (2017)
Ponto Norte (PN)	(n=6)	15°41'08.5'' S	047°53'41.7'' O	
PC (Ponto Central)		15°46'26.8'' S	047°51'09.4'' O	

n – número de coletas.

Após esse período de amostragem, os amostradores foram retirados dos sedimentos e as amostras de águas intersticiais coletadas em cada câmara com o auxílio de seringas seladas (Figura 10), que posteriormente foram acondicionadas em caixas térmicas, sob refrigeração e transportadas até o laboratório (CETESB e ANA, 2011), onde procedeu-se, no mesmo dia, as determinações de ortofosfato.

Para a determinação dos fluxos difusivos de ortofosfato na interface sedimento-água, amostras de sedimento superficiais também foram coletadas no mesmo ponto de amostragem para a determinação da porosidade do sedimento.

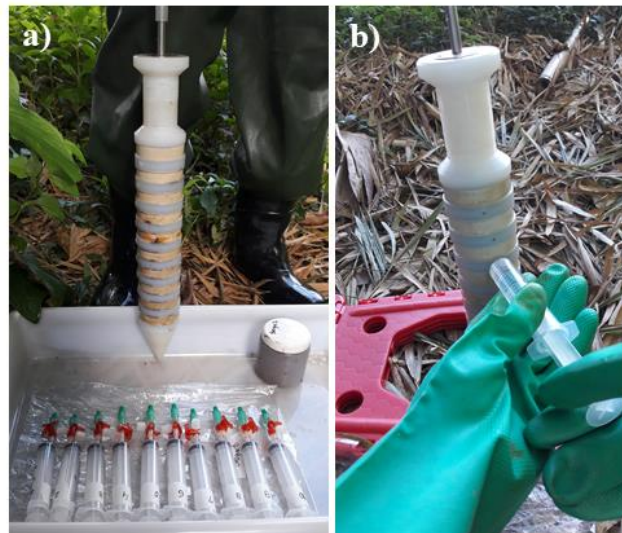


Figura 10 – Coleta das águas intersticiais no Lago Paranoá: a) preparação do material para a retirada da água intersticial e b) retirada da água intersticial com seringa.

4.2.5 Sedimento

Foram coletados três testemunhos de sedimento nos pontos PS, PC e PN (Figura 9), utilizando-se tubos de PVC (aproximadamente 30 cm de comprimento e 6 cm de diâmetro), com apoio da embarcação do Policiamento Militar Turístico e Lacustre do Distrito Federal (BPMTL/PM-DF). Após a coleta, os testemunhos foram vedados e acondicionados em caixas de isopor com gelo e posicionados na posição vertical, evitando-se a mistura e a compactação das camadas sedimentares.

Amostras de sedimentos superficiais também foram coletadas nos pontos P1, P2, P3, P4, P5, P6, P7, P8, P9 (Figura 9) com uma draga tipo van Veen. Após içamento, a draga foi aberta em uma bandeja de plástico para a remoção de material grosseiro como galhos, plásticos, vidros, etc. A Figura 11 apresenta o procedimento para a coleta de sedimento superficial utilizando a draga de van Veen.

Com a remoção das impurezas encontradas no sedimento, a amostra coletada foi transferida para tubos de polipropileno cônicos de 30 mL com tampa com o auxílio de uma espátula e acondicionadas em caixas de isopor com gelo até a chegada ao laboratório.

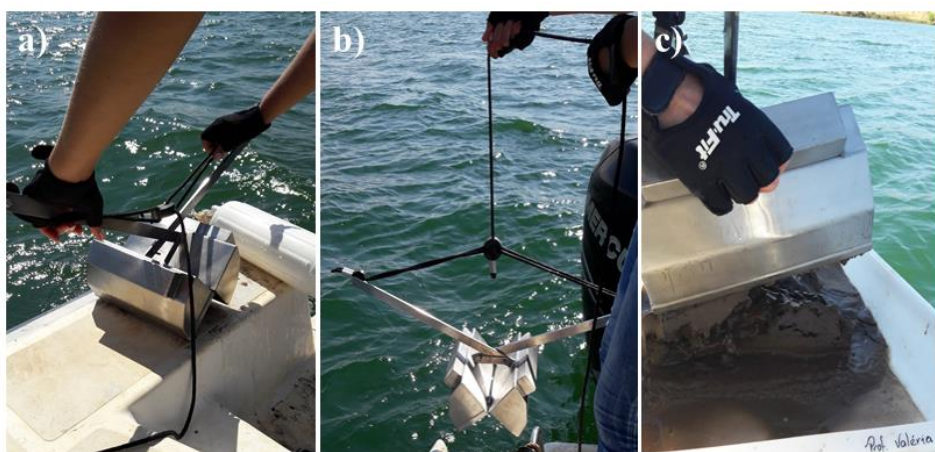


Figura 11 – Coleta de sedimento superficial: a) montagem da draga; b) lançamento da draga, e c) abertura da draga.

No laboratório, todas as amostras (testemunho e sedimento superficial) foram preservadas em freezer (temperatura < 4 °C), até o procedimento de liofilização e peneiramento (se necessário), descrito a seguir.

4.3 PREPARO DE AMOSTRA E ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS E BIOLÓGICA

4.3.1 Coluna d'água

As variáveis físico-químicas: pH, temperatura, oxigênio dissolvido, condutividade elétrica e turbidez foram determinadas *in situ* com uma sonda multiparâmetro YSI 650 MDS, previamente calibrada. A determinação das demais variáveis foi realizada com base nas metodologias descritas a seguir:

- Espécies de fósforo

As amostras destinadas às análises das frações orgânicas e inorgânicas dissolvidas: fósforo orgânico dissolvido (POD) e ortofosfato (PO_4^{3-}) foram filtradas em filtros de acetato de celulose (47 mm de diâmetro e 0,45 μm de porosidade). Para a obtenção da fração de fósforo orgânico total (POT) foram utilizadas amostras brutas. A concentração de fósforo orgânico particulado (POP) foi calculada pela subtração dos valores de POT e POD.

As amostras de água destinadas à determinação de fósforo orgânico total e fósforo orgânico dissolvido foram previamente digeridas em autoclave à 120 °C, por aproximadamente 50 min, com persulfato em meio ácido, com a consequente, liberação do fósforo na forma de ortofosfato.

Dessa forma, a concentração de fósforo (como ortofosfato) foi determinada por espectrofotometria em comprimento de onda de 885 nm (Espectrofotômetro Agilent Technologies Cary 8454), utilizando-se uma cubeta de 10 cm de trajeto ótico (APHA, WWA e WEF 2005).

Todos os reagentes utilizados nas análises de fósforo foram de pureza analítica ou superior. Antimônio tártaro de potássio (extra puro) foi adquirido da Merck (GER). Molibdato de amônio (81-83%) foi adquirido da Sigma – Aldrich (USA). Ácido ascórbico PA, ácido sulfúrico PA (95-99%) e fosfato diácido de potássio foram adquiridos da Vetec (BR).

- DBO

A Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) foi determinada por titulometria a partir do método de incubação (20°C, 5 dias) (APHA, WWA e WEF, 2005).

Todos os reagentes utilizados nas análises de DBO foram de pureza analítica ou superior. Sulfato manganoso foi adquirido da Sigma – Aldrich (USA). Amido solúvel PA foi adquirido da Cromoline (BR). Iodeto de potássio PA foi adquirido da Becto (BR). Tiosulfato de sódio PA (>98%) foi adquirido da Sigma – Aldrich (USA).

- Clorofila-*a*

A clorofila-*a* foi determinada por espectrofotometria (Espectrofotômetro Agilent Technologies Cary 8454) após extração do pigmento em acetona nos seguintes comprimentos de onda 750, 663, 645 e 630 nm (Strickland e Parsons, 1977). A leitura das absorbâncias foi realizada em uma cubeta de 10 cm de trajeto ótico.

O solvente utilizado (acetona) na extração da clorofila-*a* foi adquirido da Scharlau (ES).

- SST

A concentração de sólidos suspensos totais (SST) foi determinada por gravimetria a partir do método de secagem à 103-105°C APHA, WWA e WEF (2005). Na análise de SST foi utilizado filtro de acetato de celulose (47 mm de diâmetro e 0,45 µm de porosidade).

- Silício

As amostras destinadas às análises de silício foram filtradas em filtros de acetato de celulose (47 mm de diâmetro e 0,45 µm de porosidade). A concentração de silício foi determinada a partir do ácido orto-silícico (H₄SiO₄) por espectrofotometria em comprimento de onda de 810 nm (Espectrofotômetro Agilent Technologies Cary 8454), utilizando-se uma cubeta de 1 cm de trajeto ótico (APHA, WWA e WEF 2005).

Todos os reagentes utilizados nas análises de Silício (Si) foram de pureza analítica ou superior. Fluorsilicato de sódio anidro foi adquirido da Vetec (BR). Sulfito

de sódio e Metol foram adquiridos da Sigma – Aldrich (USA). Ácido clorídrico foi adquirido da Dinâmica (Br).

4.3.2 Água intersticial

A determinação da concentração de ortofosfato (PO_4^{3-}) nas amostras de água intersticial foi baseada no método descrito anteriormente (APHA, WWA e WEF, 2005).

4.3.3 Sedimento

Os testemunhos coletados (PN, PS, PC) foram abertos com uma microretífica e seccionados a cada 2,5 cm (desprezando-se aproximadamente 2 cm das laterais) (Figura 12). Após o seccionamento, as amostras foram acondicionadas em tubos de polipropileno cônicos com tampa e capacidade de 30 mL, sendo novamente congeladas até o procedimento de liofilização (Liofilizador L101 – LIOTOP).

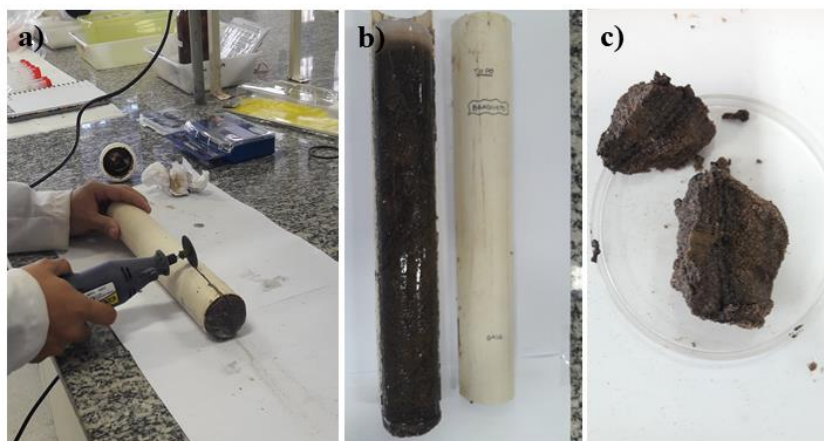
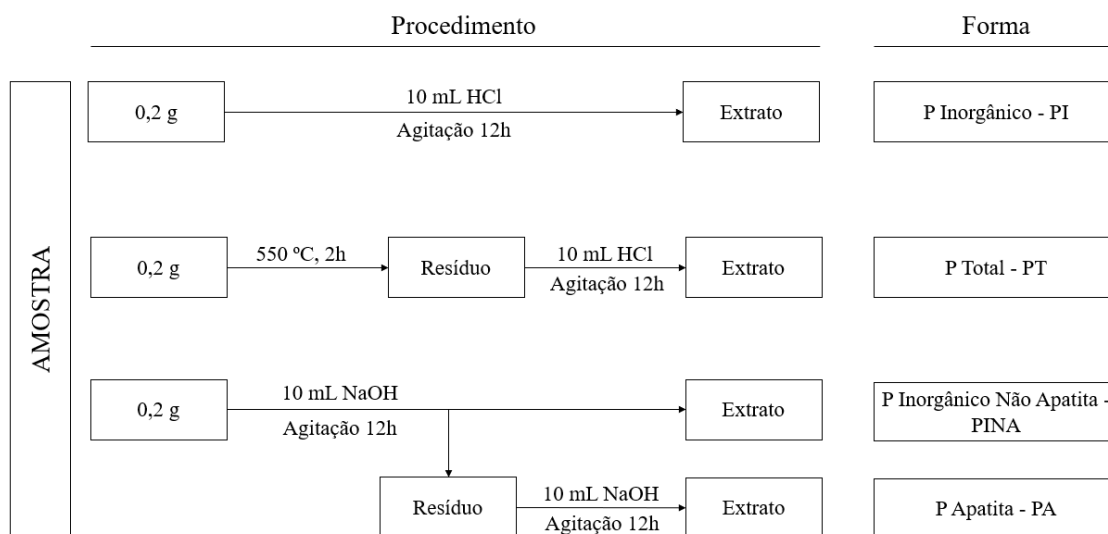


Figura 12 – Preparo do testemunho: a) abertura do tubo de PVC, b) testemunho e c) amostra seccionada.

As amostras (sedimento superficial e testemunho) foram peneiradas à úmido em peneira de 63 μm , para a obtenção das frações a serem utilizadas nas análises químicas. Neste estudo, a soma das frações silte e argila foi considerada como sedimento fino (partículas menores que 63 μm) e a soma das frações cascalho e areia como sedimento grosseiro (partículas maiores que 63 μm), conforme realizado por Pellens et al. (1998). A fração fina de cada amostra foi destinada à determinação de

carbono orgânico total (COT) e ao fracionamento de fósforo, conforme procedimento descrito na Figura 13.



Obs: HCl 3,5 M e NaOH 1 M.

Figura 13 – Procedimento de fracionamento de P (adaptado de Pellens et al., 1998).

Para o cálculo do estoque de fósforo no sedimento o fracionamento foi realizado a partir das amostras brutas, previamente liofilizadas.

Para o fracionamento de fósforo, as amostras foram colocadas (em triplicata) em tubos de polipropileno cônicos com capacidade de 15 mL. A cada tubo foram adicionados 10 mL de reagente (específico para cada fase de extração). Os tubos foram fechados e levados à mesa agitadora orbital (Ethiotechnology, modelo Ethik) por 12 horas à temperatura ambiente. Para a obtenção dos extratos as amostras foram centrifugadas (centrífuga Kindly modelo KC5) a 2500 rpm por 3 minutos.

A partir dos extratos foram obtidas as seguintes formas de fósforo: (1) P inorgânico (PI), (2) P orgânico (PO), obtido pela diferença entre a concentração de P total (PT) e a concentração de P inorgânico, (3) P inorgânico não apatita (PINA) e (4) P apatita (PA). Após a diluição necessária, a concentração de fósforo (como ortofosfato) foi determinada por espectrofotometria (Espectrofotômetro Agilent Technologies Cary 8454), em comprimento de onda de 885 nm, utilizando-se uma cubeta de 1 cm de trajeto ótico.

O teor de carbono orgânico total (COT), por sua vez, foi mensurado no analisador da marca Shimadzu, modelo TOC-L.

4.4 ELABORAÇÃO DE MAPAS DE DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DE VARIÁVEIS FÍSICO-QUÍMICAS, FÓSFORO E CLOROFILA-A

Mapas de distribuição espacial das variáveis analisadas na coluna d'água do Lago Paranoá foram elaborados para as estações de chuva e de seca, empregando-se o software ArcGis. O método de interpolação pela ponderação do inverso da distância (IDW) foi utilizado para gerar superfícies de estimativas para as concentrações de um dado parâmetro a partir de dados georreferenciados no Arc Map 10.3, conforme descrito por Pearce, Chambers e Hasenmueller (2017).

4.5 AVALIAÇÃO DO ÍNDICE DE ESTADO TRÓFICO

O grau de trofia do Lago Paranoá, para o período de estudo, foi obtido a partir do modelo proposto por Cunha, Calijuri e Lamparelli (2013).

4.6 CÁLCULO DAS CARGAS DE FÓSFORO

4.6.1 Entradas

4.6.1.1 Cargas externas

A carga mensal de P foi determinada para cada fonte (tributários e ETEs) a partir do produto entre a concentração medida e a vazão média de cada ponto de amostragem. A vazão mensal de cada tributário e todos os dados das ETEs foram fornecidos pela CAESB. Todos os dados de vazão fornecidos foram obtidos em uma estação fluviométrica.

4.6.1.2 Carga interna

A carga de fósforo a partir da carga interna foi obtida pelo produto entre a área do lago e os fluxos difusivos médios de $P-PO_4^{3-}$ na interface sedimento-água.

O fluxo de ortofosfato ($P-PO_4^{3-}$), por difusão molecular, através da interface sedimento-água foi determinado a partir do gradiente de concentração desse constituinte

na água intersticial (Equação 11), de acordo com a primeira Lei de Fick, para sedimentos (Berner, 1980):

$$F_i = \phi D_i \left(\frac{dC_i}{dZ} \right) \quad (11)$$

onde:

F_i – fluxo do constituinte i em massa, por unidade de área, por unidade de tempo, através da interface

ϕ – porosidade do sedimento na interface

D_i – coeficiente de difusão molecular do constituinte i ($\times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)

$\frac{dC_i}{dZ}$ – gradiente do constituinte i na interface ($Z=0$)

A concentração da água sobrejacente em contato com o sedimento (coletada 1,5 cm acima deste) foi considerada como a concentração na interface ($Z=0$). O gradiente de concentração do constituinte i na interface sedimento-água foi calculado a partir da porção linear do perfil deste na água intersticial, por meio de regressão linear dos pontos contidos nesse segmento (Klump e Martens, 1981).

Os coeficientes de difusão molecular para o ortofosfato foram corrigidos para a temperatura, com base nos valores tabelados por Klump e Martens (1981). Foi considerado o coeficiente de difusão da espécie predominante no pH médio verificado para as águas intersticiais (aproximadamente 7,5), ou seja, HPO_4^{2-} .

Os fluxos observados do sedimento para a coluna d'água foram considerados como valores positivos e os fluxos inversos foram considerados como negativos.

A porosidade (ϕ), para cada ponto amostral, foi determinada a partir da secagem dos sedimentos superficiais em estufa à 60 °C até a obtenção do peso constante e cálculo segundo (Berner, 1971) (Equação 12).

$$\Phi = \frac{W \cdot ds}{W \cdot ds + dw(1 - W)} \quad (12)$$

onde:

ϕ – porosidade do sedimento

W – % de peso úmido

ds – densidade média das partículas sólidas (sedimento). Determinada a partir da massa de sedimento seco e desagregado contida num volume determinado

dw – densidade média da água intersticial

4.6.2 Saída

A carga mensal de P foi obtida a partir do produto entre a concentração medida e a vazão média do ponto à jusante da barragem. Os dados de vazão deste ponto foram fornecidos pela Companhia Energética de Brasília (CEB).

4.7 CÁLCULO DOS ESTOQUES DE FÓSFORO

4.7.1 Lago

O estoque de P foi obtido pelo produto entre o volume do lago e as concentrações médias de PT observadas no lago. O volume do lago, durante o período de estudo, foi calculado com base na curva cota-volume fornecida pela CAESB. As cotas do lago foram obtidas no sítio eletrônico do Sistema de Informações sobre Recursos Hídricos – DF da Agência Reguladora de Água, Energia e Saneamento do Distrito Federal (ADASA).

4.7.2 Sedimento

O estoque de P foi obtido pelo produto entre a área do lago, densidade do sedimento e concentração média de PT observada no sedimento superficial, considerando apenas os primeiros 10 cm do sedimento (Waters e Webster-Brown, 2016).

4.8 BALANÇO DE MASSA DE FÓSFORO

A equação geral do balanço de massa de P (Equação 13) foi baseada nos estudos de Torres et al. (2007), Ramírez-Zierold et al. (2010), Waters e Webster-Brown (2016), e Buck et al. (2019).

$$\frac{\Delta M_{(P)}}{\Delta t} = \sum E_{(P)} - S_{(P)} \quad (13)$$

Onde $\frac{\Delta M_{(P)}}{\Delta t}$, é a variação de massa de P retida no lago (ou exportada do lago, em caso de sinal negativo), E_P é a carga de fósforo que entra (E) no LP a partir de fontes externas (tributários e ETEs) e interna (sedimento), e S_P é a carga de fósforo que sai (S) do LP a partir do ponto à jusante da barragem.

A sazonalidade na área de estudo é bem definida como sendo uma estação chuvosa e uma estação seca. Essas duas estações foram estabelecidas a partir dos dados mensais de precipitação do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET): estação de chuva (EC, precipitação mensal ≥ 100 mm) e estação de seca (ES, precipitação mensal ≤ 100 mm), segundo Torres et al. (2007).

Para avaliar o balanço de massa sazonal, as cargas de entrada (tributários, ETEs e carga interna) e a carga de saída de fósforo (jusante barragem) foram obtidas a partir da soma dos meses correspondentes às estações de chuva (EC, nov/16 à mar/17) e de seca (ES, abr/17 à ago/17). A contribuição da carga interna foi obtida a partir do produto dos fluxos difusivos médios das espécies de $P-PO_4^{3-}$ e a área do lago, durante as estações de chuva e de seca.

As cargas anuais de fósforo, por sua vez, foram obtidas a partir da soma das cargas de entrada (E_P) ou carga de saída (S_P) ao longo de todo o período de estudo (nov/16 à ago/17).

A deposição atmosférica e o fluxo de nutrientes a partir da água subterrânea não foram monitorados nos pontos de amostragem e, portanto, não incluídos no balanço de massa de P. As perdas por evaporação foram consideradas insignificantes e não incluídas nas estimativas de cargas, conforme realizado por Ramírez-Zierold et al.

(2010). Além disso, é importante destacar que há, historicamente, pouca variação de nível na água do lago ao longo do ano (menor que 3%), segundo dados fornecidos pela Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal (CAESB).

4.9 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Uma vez que o teste de normalidade de *Kolmogorov-Smirnov* mostrou que os dados não apresentam uma distribuição normal, foi utilizado o teste não paramétrico de *Spearman* para avaliar a estrutura das correlações entre todas as características estudadas. As diferenças nas concentrações médias das características investigadas entre as estações de chuva e de seca, bem como entre superfície e fundo, foram examinadas empregando-se o teste de *Kruskal-Wallis*, ambos com um nível de significância de 95% ($p < 0,05$). Os gráficos do tipo *boxplot* foram utilizados para avaliar a variabilidade espaço-temporal das características baseadas na média, erro padrão e intervalo de confiança (95%).

Foram utilizadas também técnicas de análise multivariada, usando-se a Análise de Componentes Principais (PCA, do inglês *Principal Component Analysis*) e a Análise Hierárquica de Agrupamentos (HCA, do inglês *Hierarchical Cluster Analysis*) para avaliar os fatores determinantes da variabilidade dos dados, entre estações (chuva e seca), 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 CURVAS ANALÍTICAS E LIMITES DE DETECÇÃO

A Tabela 6 apresenta as figuras de mérito obtidas nas análises de ortofosfato ($P-PO_4^{3-}$), fósforo orgânico total (POT), fósforo orgânico dissolvido (POD) e silício.

Os valores dos coeficientes de correlação foram superiores a 0,99, indicando uma relação linear entre a resposta instrumental e a concentração das variáveis nas faixas de concentração empregadas.

Os valores dos limites de detecção variaram de 0,002 a 0,003 mg L⁻¹, para as espécies de fósforo (P-PO₄³⁻, POT e POD) e de 0,008 a 0,009, para o silício.

Tabela 6 – Limite de detecção (LD), faixa linear, sensibilidade e coeficiente de correlação (R²), empregando-se o método espectrofotométrico.

Variável	LD ^a	Faixa linear ^a	Sensibilidade ^b	R ²
P-PO ₄ ³⁻	0,002 a 0,003	0,02 a 0,06	0,4379	0,9995
POT	0,002 a 0,003	0,02 a 0,06	0,216	0,9968
POD	0,002 a 0,003	0,02 a 0,06	0,2189	0,9945
Silício	0,008 a 0,009	0,28 a 2,2	0,016	0,9994

^a mg L⁻¹; ^b coeficiente angular das curvas analíticas.

5.2 VARIAÇÃO SAZONAL DAS VARIÁVEIS FÍSICO-QUÍMICAS, FÓSFORO E CLOROFILA-A

5.2.1 Principais tributários e ponto à jusante da barragem

A Tabela 7 apresenta as concentrações médias e os desvios padrão das variáveis físico-químicas, fósforo e clorofila-*a* nos principais tributários e no ponto à jusante da barragem, bem como as vazões médias de cada ponto durante as estações de chuva e de seca.

O teste não paramétrico de *Kruskal-Wallis* mostrou que não há diferenças significativas ($p > 0,05$) nos valores médios das variáveis entre as estações de chuva e de seca nos tributários, exceto para a temperatura (T) e sólidos suspensos totais (SST) (Figura 14), que apresentaram valores médios significativamente maiores na estação de chuva (Figuras 14c e 14f).

A temperatura média da água nos tributários variou de 19,5 ($\pm 2,27$) °C a 20,8 ($\pm 2,61$) °C, na estação de chuva, e de 16,8 ($\pm 3,90$) a 19,6 ($\pm 2,32$) °C, na estação de seca, como resultado da maior temperatura do ar no verão (Figura 9). Diferenças sazonais significativas para a temperatura também foram encontradas nos tributários (Gibe, Nadaguda, Yedi, e Nedi) do Reservatório Gilgel Gibe (ETH) por Woldeab et al. (2019), com médias na faixa de 23-25 °C na estação de chuva e de 24 a 26 °C na estação seca. O reservatório Gilgel Gibe é um reservatório profundo localizado no Sudoeste da Etiópia, fortemente afetado por deslizamentos de terra (Broothaerts et al., 2012).

A concentração média de sólidos suspensos totais (SST) foi de 33,33 ($\pm 71,0$) mg L⁻¹ a 468 (± 984) mg L⁻¹ na estação de chuva e de 2,387 ($\pm 0,89$) mg L⁻¹ a 7,32 ($\pm 3,96$) mg L⁻¹ na estação de seca (Tabela 7). Os SST foram positivamente correlacionados com a turbidez ($R=0,547$, $p < 0,05$). Esses resultados são comparáveis ao comportamento sazonal dos tributários do reservatório da Pampulha (MG), que apresentaram uma variação de 0,41 a 183 mg L⁻¹ na estação de chuva e de 0,10 a 58,8 mg L⁻¹ na estação de seca, considerando sete tributários (Mergulhão, Tijuco, Ressaca, Sarandi, Água Funda, Associação Atlética Banco do Brasil e Olhos D'Água) (Torres et al., 2007).

O reservatório da Pampulha é um reservatório urbano raso fortemente afetado pela ocupação desordenada do solo em sua bacia de captação (Torres et al., 2007).

Tabela 7 – Vazão, concentração média e desvio padrão das variáveis físico-químicas, fósforo e clorofila-*a* nos principais tributários, nos efluentes das estações de tratamento e no ponto à jusante da barragem do Lago Paranoá, durante as estações de chuva e de seca.

Variável	Torto		Bananal		Riacho Fundo		Gama		Jusante barragem	
	Chuva	Seca	Chuva	Seca	Chuva	Seca	Chuva	Seca	Chuva	Seca
Vazão	0,66	0,12	1,40	0,91	5,37	2,40	2,07	0,89	14,1	4,43
pH	6,988±0,48	7,106±1,45	6,870±0,53	6,310±2,05	6,908±0,27	7,766±0,79	6,824±0,58	7,570±1,00	7,346±1,00	7,526±1,62
OD	7,916±2,81	6,962±1,59	7,756±1,77	6,868±0,85	6,538±0,73	6,470±2,44	6,706±1,20	7,020±2,08	6,762±1,36	7,562±0,43
T	20,8±2,61	19,6±2,32	19,9±1,84	16,8±3,90	19,5±2,27	17,9±2,08	19,7±1,82	18,2±2,02	22,3±3,72	21,5±0,65
Turbidez	33,56±26	4,88±3,4	2,44±1,21	7,334±0,96	300±555	13±8,6	16,048±13,1	17,12±4,39	5,14±8,55	5,12±1,35
CE	84±26,31	55,8±36	39,6±8,65	57,6±23,8	124±29,53	79,2±36,4	23,2±2,77	92,2±40,5	113±18,93	96,8±30,78
Cl- <i>a</i>	0,455±0,22	0,241±0,25	0,133±0,18	0,096±0,07	1,180±1,03	0,683±0,70	0,107±0,10	0,286±0,41	2,761±1,23	3,380±3,96
Si	1,206±0,67	1,112±0,79	1,456±1,02	1,238±0,95	1,154±0,48	1,283±0,83	0,634±0,05	0,711±0,59	0,492±0,22	0,767±0,61
DBO	0,231±0,16	0,529±0,53	0,171±0,10	0,134±0,06	0,351±0,23	0,606±0,42	0,305±0,19	0,176±0,13	0,303±0,21	0,113±0,09
SST	46,95±67,5	5,167±6,17	33,33±71,0	2,387±0,89	468±984	7,32±3,96	39,45±71,3	2,72±1,64	33,5±69,05	2,36±2,23
P-PO ₄ ³⁻	0,002±0,00	< LD	0,002±0,00	0,002±0,00	< LD	0,005±0,00	< LD	0,002±0,00	0,003±0,00	< LD
POT	0,006±0,01	0,012±0,02	0,007±0,01	0,003±0,00	0,026±0,02	0,010±0,01	0,008±0,01	0,004±0,00	0,006±0,01	0,003±0,00

Exceto para a vazão (m³ s⁻¹), condutividade elétrica (CE, μS cm⁻¹), temperatura (T, °C), pH, turbidez (uT) e clorofila *a* (Cl-*a*, μg L⁻¹), todas as demais variáveis são em mg L⁻¹.

Todos os dados de pH, OD, T, CE, Si, DBO e SST foram obtidos no âmbito do projeto de pesquisa ao qual a presente tese está vinculada (Bellotto, V. R. Relatório Final de Projeto – FAP/DF, 2018. “Balanço de massa de nitrogênio e fósforo e avaliação de emissões de metano no sistema hidrológico do Lago Paranoá” (proc. 0193.000996/2015)).

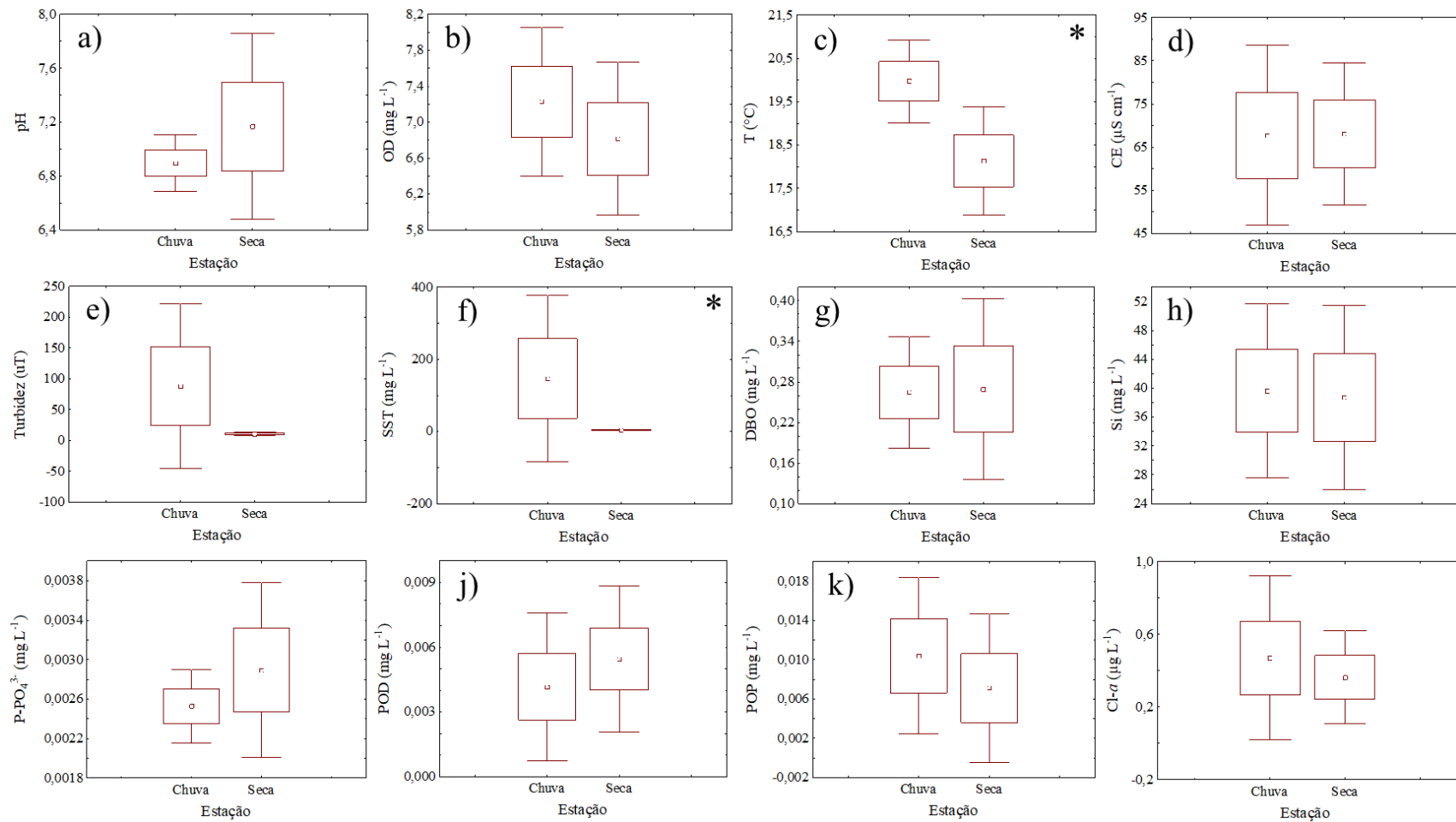


Figura 14 – Diagrama de Box Whisker da variação sazonal das variáveis físico-químicas, fósforo e clorofila-*a* nos principais tributários do Lago Paranoá. (a) pH, (b) OD, (c) T, (d) CE, (e) Turbidez, (f) SST, (g) DBO, (h) Si, (i) PO₄³⁻-P, (j) POD, (k) POP, e (l) Cl *a*. * Indica diferenças significativas (p < 0,05).

A variação de SST encontrada por Torres et al. (2007), embora um pouco abaixo da faixa encontrada neste trabalho, justifica-se, em parte, pela baixa vazão afluente total dos tributários durante as estações de chuva ($2,326 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$) e de seca ($0,798 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$), quando comparadas às dos tributários do Lago Paranoá (Tabela 7), considerando os mesmo períodos (chuva e seca).

Os resultados de SST para os tributários do Lago Paranoá também estão abaixo das concentrações encontradas por Woldeab et al. (2019), que encontraram nos tributários do reservatório uma faixa de 120 a 1020 mg L^{-1} durante a estação de chuva e de 100 a 130 mg L^{-1} na estação de seca. Essas elevadas concentrações podem estar relacionadas às características da região do reservatório, que se situa em áreas de deslizamento de terra.

As concentrações de oxigênio dissolvido (OD), matéria orgânica (como DBO), clorofila-*a* e fósforo total (soma das frações orgânica e inorgânica) (Tabela 7), nos tributários do Lago Paranoá, estão de acordo com as condições de qualidade previstas pela resolução nº 357/2005 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), para águas doces Classes 2, que estabelece: OD maior que 5 mg L^{-1} ; DBO menor ou igual a 5 mg L^{-1} , clorofila-*a* menor ou igual a $30 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e fósforo total menor ou igual a $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ (CONAMA, 2005).

As águas doces classe 2 podem ser destinadas ao abastecimento humano, após tratamento convencional, à proteção de comunidades aquáticas, à recreação de contato primário, à irrigação de hortaliças, plantas frutíferas e de parques, jardins, campos de esporte e lazer e aquicultura e pesca (CONAMA, 2005).

No ponto à jusante da barragem, no entanto, não foram encontradas diferenças significativas ($p > 0,05$) entre as concentrações médias das variáveis avaliadas durante as estações de chuva e de seca (Figura 15).

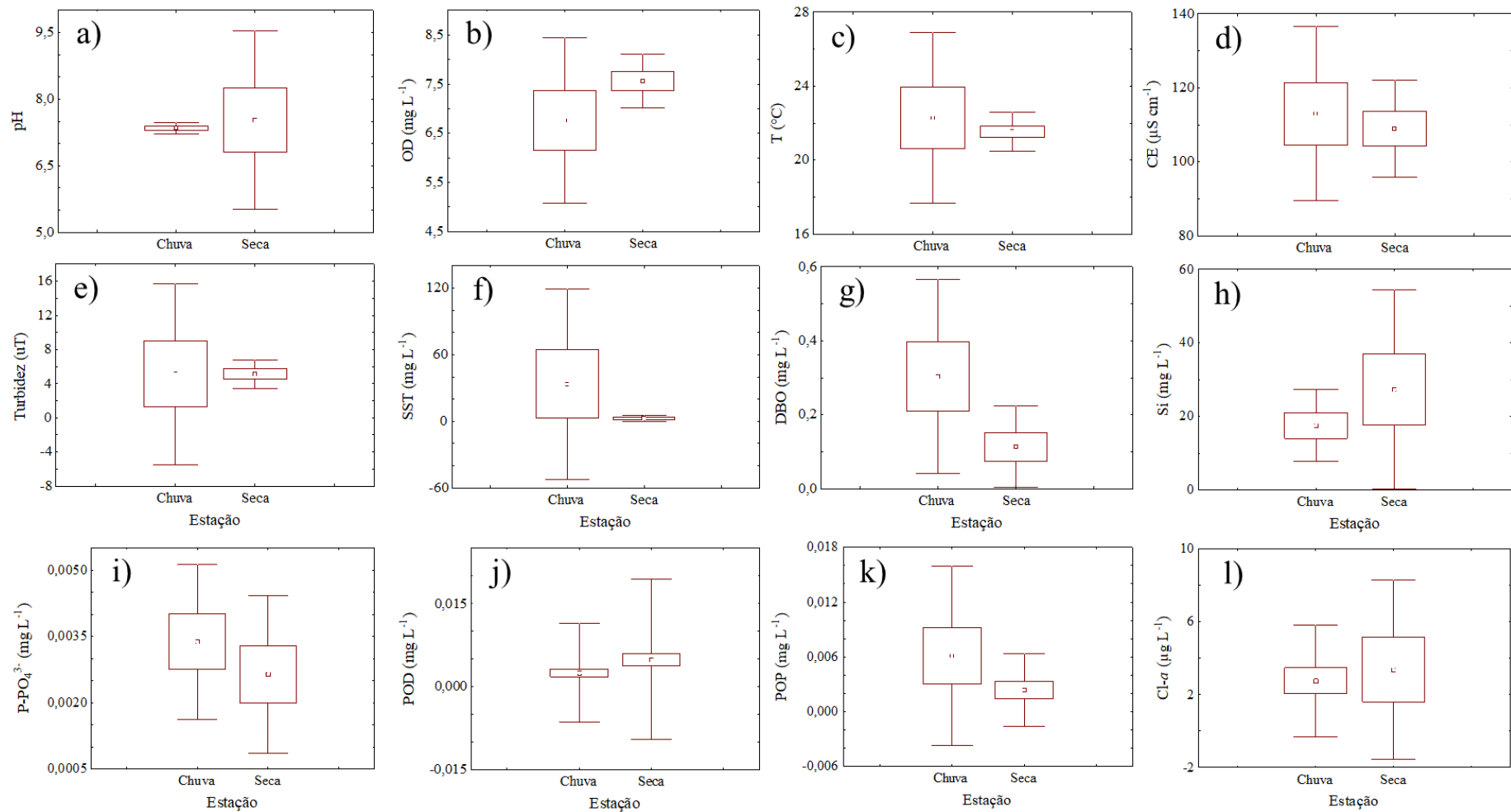


Figura 15 – Diagrama de Box Whisker da variação sazonal das características físico-químicas, fósforo e clorofila-*a* no ponto à jusante da barragem do Lago Paranoá. (a) pH, (b) OD, (c) T, (d) CE, (e) Turbidez, (f) SST, (g) DBO, (h) Si, (i) P-PO₄³⁻, (j) POD, (k) POP, e (l) Cl-*a*.

5.2.2 Estações de tratamento de esgoto

A Tabela 8 apresenta as concentrações médias e desvios padrão de fósforo nos efluentes das estações de tratamento de esgoto (ETEs), bem como as vazões efluentes durante as estações de chuva e de seca.

Considerando apenas dados de fósforo ($P-PO_4^{3-}$, POT), cedidos pela Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal (CAESB), o teste não paramétrico de *Kruskal-Wallis* mostrou que há diferença sazonal significativa ($p < 0,05$) para a concentração de POT na ETE Sul. A concentração média de POT foi significativamente maior durante a estação de chuva (Figura 16d), indicando uma menor remoção de fósforo nesta estação de tratamento de esgoto nesse período.

Tabela 8 - Vazão, concentração média e desvio padrão de $P-PO_4^{3-}$ e POT nos efluentes das estações de tratamento (ETEs) durante as estações de chuva e de seca.

Variável	ETE Norte		ETE Sul	
	Chuva	Seca	Chuva	Seca
Vazão ($m^3 s^{-1}$)	0,46	0,45	1,41	1,24
$P-PO_4^{3-}$ ($mg L^{-1}$)	2,122±2,56	4,603±3,45	7,365±4,40	5,220±3,27
POT ($mg L^{-1}$)	0,332±0,07	0,336±0,10	0,381±0,07	0,223±0,04

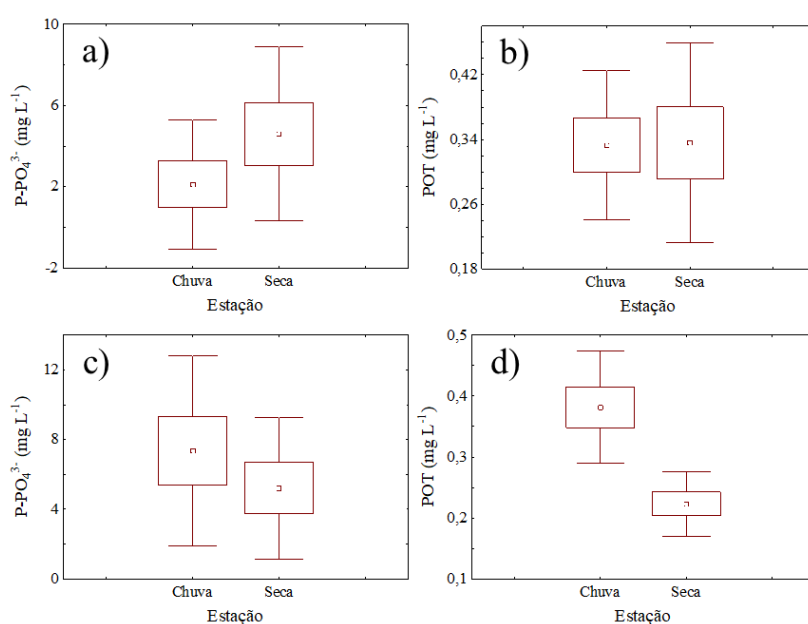


Figura 16 – Diagrama de Box Whisker da variação sazonal de fósforo no efluente das estações de tratamento. (a) $P-PO_4^{3-}$ e (b) POT na ETE Norte; (c) $P-PO_4^{3-}$ e (d) POT na ETE sul.

5.2.3 Lago

A Tabela 9 apresenta as concentrações médias e os desvios padrão das variáveis físico-químicas, fósforo e clorofila-*a* no Lago Paranoá durante as estações de chuva e de seca. O teste não paramétrico de *Kruskal-Wallis* mostrou diferenças sazonais significativas ($p < 0,05$) para as variáveis físico-químicas temperatura, condutividade elétrica, oxigênio dissolvido, turbidez, clorofila-*a* e silício (Figura 17).

Tabela 9 - Concentração média e desvio padrão das variáveis físico-químicas, fósforo e clorofila-*a* no Lago Paranoá, durante as estações de chuva e de seca.

Variável	Chuva	Seca
pH	7,75±0,63	7,56±0,85
OD (mg L ⁻¹)	5,31±2,08	6,62±11,8
T (°C)	24,1±1,74	19,7±1,68
Turbidez (uT)	10,8±2,08	6,62±5,03
CE (µS cm ⁻¹)	122±9,24	104±11,8
Cl- <i>a</i> (µg L ⁻¹)	2,77±1,72	1,26±1,22
Si (mg L ⁻¹)	0,70±0,41	0,05±0,02
DBO (mg L ⁻¹)	0,40±0,27	0,39±0,18
SST (mg L ⁻¹)	4,04±11,7	3,46±3,87
PO ₄ ³⁻ -P (mg L ⁻¹)	0,02±0,08	<LD
POT (mg L ⁻¹)	0,03±0,03	0,03±0,04

Todos os dados de pH, OD, T, CE, Si, DBO e SST foram obtidos no âmbito do projeto de pesquisa vinculado a este trabalho (Bellotto, 2018).

A temperatura média da água foi significativamente mais elevada na estação de chuva, com valor médio de 24,1 (±1,74) °C. Valores significativamente mais baixos foram obtidos na estação de seca, com médias de 19,7 (±1,68) °C (Tabela 9) (Figura 17c). A temperatura da água, durante a maior parte do período avaliado esteve de acordo com a faixa de 20 a 30 °C, que segundo Woldeab et al. (2018) é adequada para a manutenção da vida aquática.

A temperatura máxima observada na estação chuvosa é provavelmente associada ao aumento da temperatura da superfície da água como resultado do aumento da temperatura do ar. Esses resultados estão de acordo com os valores encontrados nos reservatórios tropicais Gilgel Gibe, por Woldeab et al. (2018) e Pampulha, por Friese et al. (2010), que encontraram a faixa de 22,2 a 25 °C, e 22 a 24,9 °C, respectivamente. No

entanto, inferior aos valores de temperatura do reservatório de Tucuruí (29,7 a 30,2 °C) encontrados por Brandão, Mannaerts e Saraiva (2017).

A condutividade elétrica (CE) variou de 122 ($\pm 9,24$) $\mu\text{S cm}^{-1}$ na estação de chuva a 104 ($\pm 11,8$) $\mu\text{S cm}^{-1}$ na estação de seca (Tabela 9). Os valores médios de condutividade elétrica são estatisticamente mais elevados na estação de chuva, como resultado da lixiviação de sólidos dissolvidos em corpos d'água adjacentes por meio do fluxo subsuperficial e superficial.

Os valores de CE estudados foram semelhantes ao trabalho de Woldeab et al. (2018) no reservatório Gilgel Gibe, que foi de 80,3 \pm 0,57 a 87,1 \pm 3,68 $\mu\text{S cm}^{-1}$ na estação de chuva e de 97,4 \pm 1,69 a 111 \pm 4,99 $\mu\text{S cm}^{-1}$ na estação de seca, porém inferior aos valores de condutividade do reservatório da Pampulha (290 a 367 $\mu\text{S cm}^{-1}$) (Frieze et al., 2010) e nos reservatórios do Sistema Cantareira, que apresentaram valores variando de 28 \pm 4 a 212 \pm 15 $\mu\text{S cm}^{-1}$ na estação de chuva e de 34 \pm 0 a 388 \pm 21 $\mu\text{S cm}^{-1}$ na estação de seca, sendo os maiores valores encontrados no Sistema Salto Grande (Zorzal-Almeida et al., 2018). Essas diferenças, provavelmente, refletem as características geológicas de cada bacia hidrográfica (Woldeab et al., 2018).

A concentração de OD variou de 5,31 \pm 2,08 mg L⁻¹ na estação de chuva e de 6,62 \pm 11,8 mg L⁻¹ na estação de seca (Tabela 9), com concentrações médias significativamente menores na estação de chuva (Figura 17b), como resultado da menor solubilização do oxigênio dissolvido em temperaturas elevadas. O aumento do escoamento superficial também pode ter favorecido o maior aporte de matéria orgânica, com o conseqüente consumo de oxigênio dissolvido no verão, onde os processos heterotróficos podem ser mais intensos, inclusive favorecidos pelo aumento da temperatura média da água.

A concentração de clorofila-*a* na água é geralmente mais alta na estação de chuva, pois no verão a atividade fotossintética é maior. Além disso, segundo Sallam e Elsayed (2018) o aumento do escoamento superficial no verão aumenta a produtividade de algas flutuantes, corroborando com os resultados encontrados para o Lago Paranoá, que apresentou concentrações médias de clorofila-*a* significativamente maiores na estação de chuva (Figura 17l), como resultado do aumento do escoamento superficial e lixiviação dos nutrientes acumulados nas sub-bacias do Lago Paranoá.

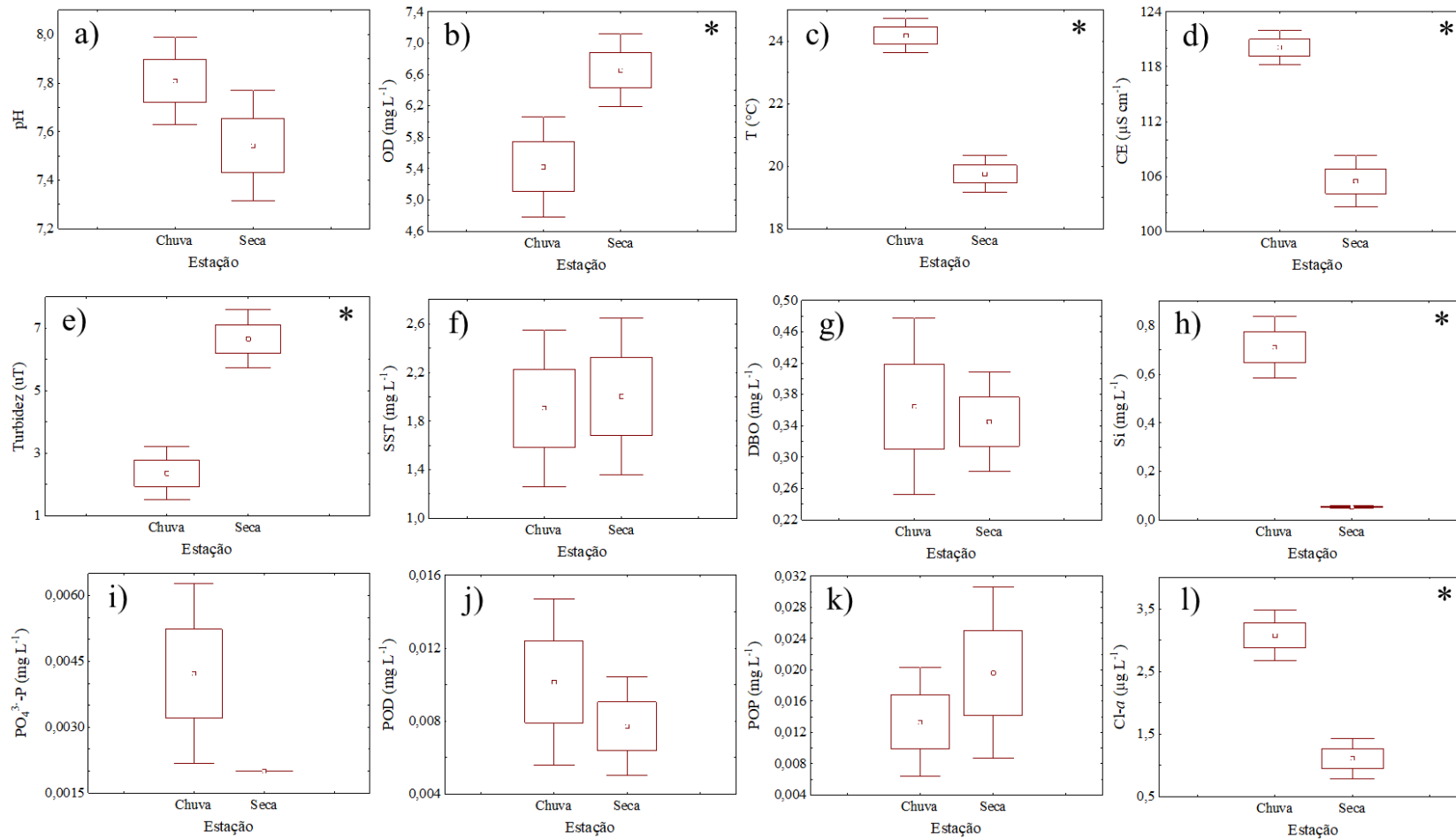


Figura 17 – Diagrama de Box Whisker da variação sazonal das características físico-químicas, fósforo e clorofila-*a* no Lago Paranoá. (a) pH, (b) OD, (c) T, (d) CE, (e) Turbidez, (f) SST, (g) DBO, (h) Si, (i) P-PO₄³⁻, (j) POD, (k) POP, e (l) Cl-*a*. * Indica diferenças significativas (p < 0,05).

A turbidez apresentou valores médios significativamente mais elevados na estação de seca (Figura 17e). Embora atípico, este comportamento pode ser, em parte, explicado pelas constantes obras próximas às margens do Lago Paranoá, reestruturação das vias de acesso ao Plano Piloto na região norte, próximo à Ponte do Braguelo, dentre outros, que podem ter provocado um maior arraste de material suspenso para o corpo d'água durante este período.

O silício apresentou concentrações médias significativamente mais altas na estação de chuva, o que indica, em parte, a lixiviação das sub-bacias do Lago Paranoá. A concentração média de silício na estação de chuva foi de $0,70 \pm 0,41 \text{ mg L}^{-1}$ e de $0,05 \pm 0,02 \text{ mg L}^{-1}$ na estação de seca, faixa bastante abaixo da relatada por Friese et al. (2010) no reservatório da Pampulha (4,8 a $7,4 \text{ mg L}^{-1}$).

As concentrações de fósforo (P- PO_4^{3-} , POP e POD) não apresentaram diferenças sazonais significativas e estiveram muito próximas do limite de detecção dos métodos analíticos, como relatado em outros estudos (Zorzal-almeida et al., 2018; Woldeab et al., 2018; Brandão, Mannaerts e Saraiva, 2017; Coppens et al., 2016). Segundo Pearce, Chambers e Hasenmueller (2017) o fósforo pode ser absorvido por algas e / ou armazenado nos sedimentos de lagos, o que em parte explica as baixas concentrações em que este elemento é encontrado nas águas naturais.

5.2.4 Técnicas de análise multivariada

A análise de componentes principais (PCA) foi feita separadamente para as duas estações: chuva e seca. Na PCA da estação de chuva 4 fatores extraem 75,1% da variância dos dados. Desta, o Fator 1 e o Fator 2 extraem, respectivamente, 31,22% e 21,55% da variância (Figura 18a), enquanto os Fatores 3 e 4 explicam, respectivamente 11,74% e 10,60% (Figura 18b). Na estação de chuva, o Fator 1 está negativamente associado à turbidez e SST e CE e positivamente associado à temperatura. O Fator 2 está positivamente associado ao OD e negativamente ao Si. O Fator 3 está associado negativamente ao pH, enquanto o Fator 4 está positivamente associado à Cl-a e negativamente ao POP.

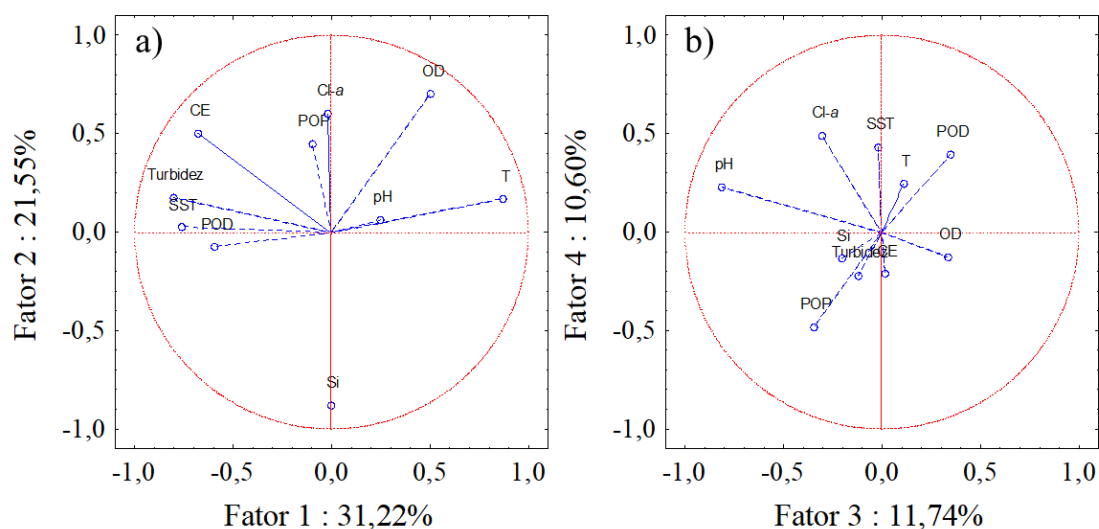


Figura 18 – Análise de componentes principais (PCA) no Lago Paranoá, durante a estação de chuva.

Na PCA da estação de seca, 4 fatores extraem 76,7% da variância dos dados. O Fator 1, que explica 32,58% da variância dos dados, está associado positivamente à temperatura, OD e pH e negativamente à *Cl-a* e turbidez. O Fator 2, explica 19,40% dos dados está negativamente associado ao POP (Figura 19a). O Fator 3 (14,18%) está associado negativamente ao pH e positivamente ao POP, enquanto o Fator 4 (10,53%) está positivamente associado à CE (Figura 19b).

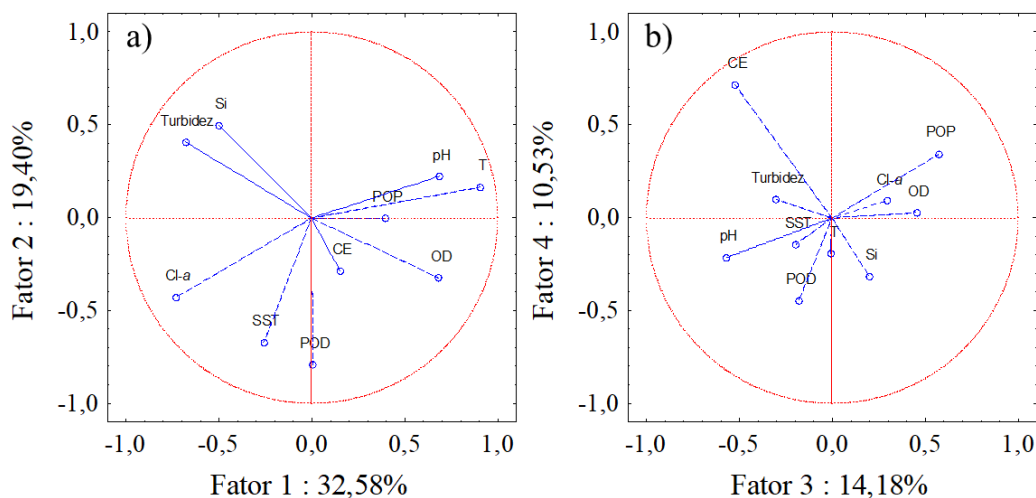


Figura 19 – Análise de componentes principais (PCA) no Lago Paranoá, durante a estação de seca.

Para avaliar possíveis agrupamentos entre pontos ou período de coleta, foi realizada também a análise hierárquica de agrupamentos (HCA), empregando-se o método de Ward para todas as características consideradas importantes na análise de componentes principais (PCA). Os códigos do eixo horizontal correspondem ao ponto de coleta (P1 A P8), seguido do número da coleta (1 a 3, estação de chuva; 5 a 6, estação de seca) (Figura 20).

O resultado desta análise mostra claramente que o agrupamento entre as características avaliadas neste estudo se dá, principalmente, em função da variação sazonal, com a formação de dois grupos (A e B) e quatro subgrupos (A1, A2, B1 e B2), onde o grupo A reúne as coletas realizadas na estação de chuva, enquanto que o grupo B reúne as coletas realizadas na estação de seca (Figura 20). É importante ressaltar, no entanto, que a coleta de número 4 (referente ao mês de abril) não aparece na HCA devido à ausência de dados de sonda, causada por problemas técnicos no medidor multiparâmetro durante a coleta.

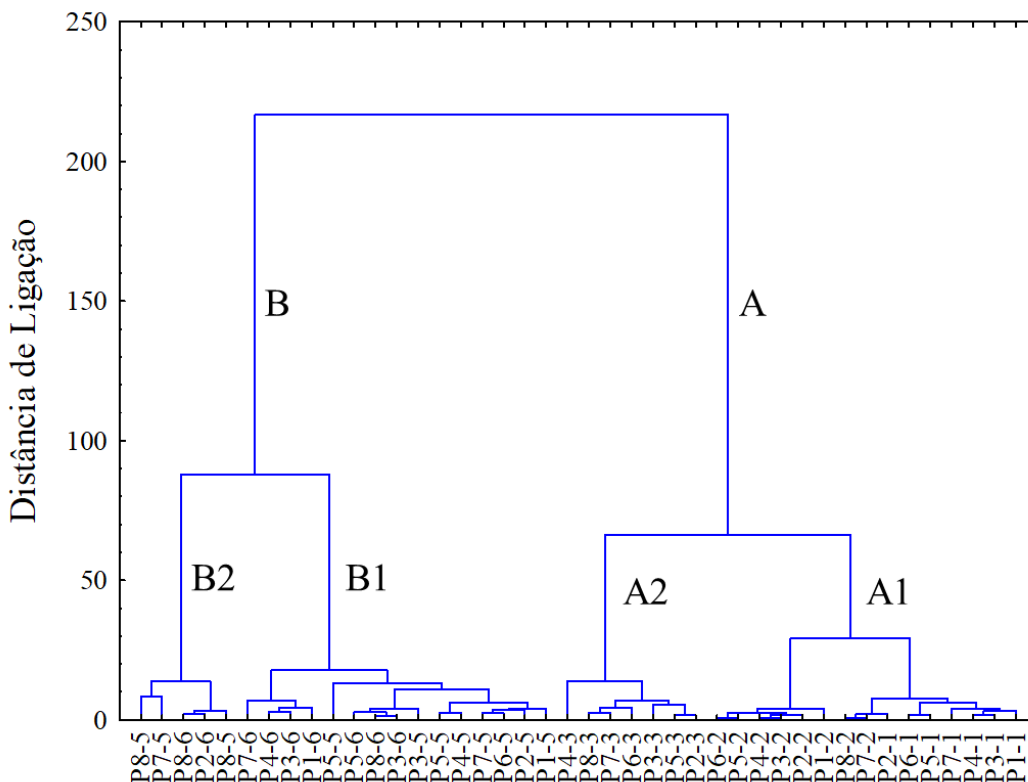


Figura 20 – Análise hierárquica de agrupamentos. O código P1-1 representa o ponto de coleta (P1) e o número da coleta (1).

O subgrupo A1 é formado, principalmente, pelas coletas de número 1 e 2 (out/16 e dez/16), que correspondem ao início da estação de chuva, enquanto que o subgrupo A2 é formado apenas pela coleta número 3 (fev/17), que corresponde ao ápice do período chuvoso. O subgrupo B1 é formado por todos os pontos nas coletas de número 5 e 6 (abril/17 e jun/17), e o subgrupo B2 é formado apenas pelos pontos 2, 7 e 8 (P2, P7 e P8), ambos correspondentes à estação de seca.

5.3 DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS, FÓSFORO E CLOROFILA-A

5.3.1 Principais tributários

O teste não paramétrico de *Kruskal-Wallis* mostrou que não há diferenças significativas ($p > 0,05$) entre os tributários da região Norte em relação aos tributários da região Sul para a maioria das variáveis investigadas, exceto para a turbidez.

Os valores médios de turbidez foram significativamente mais elevados nos tributários da região sul do Lago Paranoá (Riacho Fundo e Gama) (Figura 21e). Esses resultados podem estar relacionados ao uso e ocupação do solo mais intenso nessas áreas (Figura 8), aumento da impermeabilização do solo, exploração de cascalheiras, dentre outros, conforme relatado pelo Governo do Distrito Federal por meio de seu Relatório de Meio Físico e Biótico (GDF). A turbidez no Lago Paranoá variou de $10,8 \pm 2,08$ uT, na estação de chuva, a $6,62 \pm 5,03$ uT, na estação de seca, valores inferiores aos encontrados por Woldeab et al. (2018) que relataram uma variação de 47,07 a 95,3 uT, na estação de chuva, e de 48,57 a 77,6 uT, na estação de seca no reservatório Gilgel Gibe (ETH). Como já citado, esses dados refletem as características da região.

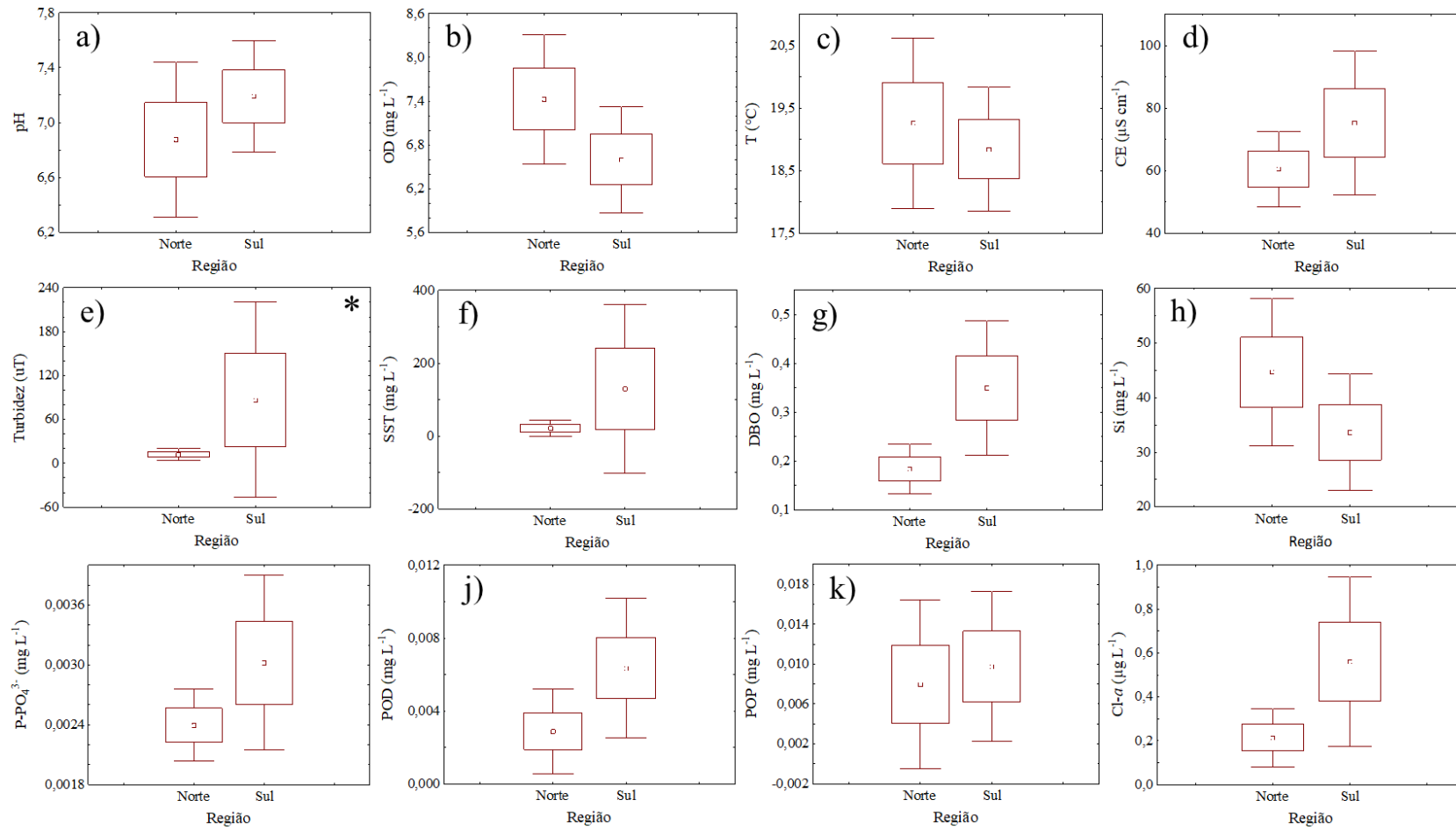


Figura 21 – Diagrama de Box Whisker da distribuição espacial das características físico-químicas, fósforo e clorofila *a* nos principais tributários do Lago Paranoá. (a) pH, (b) OD, (c) T, (d) CE, (e) Turbidez, (f) SST, (g) DBO, (h) Si, (i) P-PO₄³⁻, (j) POD, (k) POP, e (l) Cl-*a*.

5.3.2 Estações de tratamento de esgoto

Não foram encontradas diferenças significativas ($p < 0,05$) entre a ETE Norte e a ETE Sul, para as características avaliadas. Entretanto, a concentração média de $P-PO_4^{3-}$ tende a ser maior na ETE Sul e de POT na ETE Norte (Figura 22).

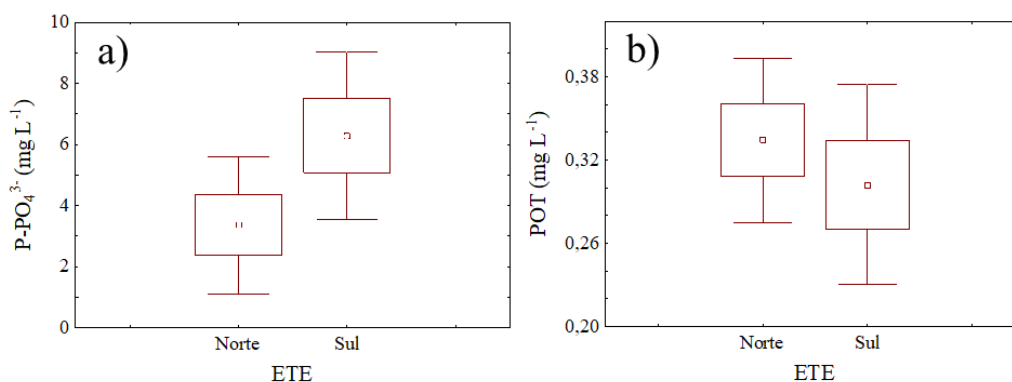


Figura 22 – Diagrama de Box Whisker da variação espacial de fósforo no efluente das estações de tratamento. (a) $P-PO_4^{3-}$, e (b) POT.

Ressalta-se que segundo dados disponíveis no sítio eletrônico da CAESB, uma das estações de tratamento (ETE Sul) encontra-se operando com vazão muito próxima à máxima de projeto, o que pode estar comprometendo o processo de remoção de fósforo. Além disso, a principal preocupação quanto ao lançamento de fósforo nos corpos d'água está relacionada aos prejuízos que estes podem causar aos usos múltiplos, uma vez que o excesso deste nutriente está relacionado a florações de algas (eutrofização), com efeitos adversos às comunidades aquáticas e à saúde humana (Codd et al., 2005).

Além disso, não há definição de limites máximos para este nutriente na resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente, que estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes (CONAMA, 2011), ficando a critério do órgão ambiental competente estabelecer padrões específicos para o fósforo em corpos receptores com registro histórico de floração de cianobactérias, em trechos onde ocorra a captação de água para abastecimento público.

5.3.3 Lago

5.3.3.1 Distribuição vertical

O teste não paramétrico de *Kruskal-Wallis* mostrou que há diferenças verticais significativas ($p < 0,05$) no Lago Paranoá para as variáveis temperatura, oxigênio dissolvido, turbidez, Silício e clorofila-*a* (Figura 23).

A temperatura média da água foi significativamente mais elevada na superfície, com valor médio de $22,9 \pm 2,75$ °C. Valores significativamente mais baixos foram obtidos no fundo, com médias de $21,6 \pm 2,72$ °C (Tabela 10) (Figura 23c).

Tabela 10 – Concentração média e desvio padrão das variáveis físico-químicas, fósforo e clorofila-*a* no Lago Paranoá, na superfície e no fundo da coluna d'água do Lago Paranoá.

Variável	Profundidade	Média±DP
pH	Superfície	7,73±0,82
	Fundo	7,6±0,68
OD (mg L ⁻¹)	Superfície	7,0±1,23
	Fundo	4,72±1,69
T (°C)	Superfície	22,9±2,75
	Fundo	21,6±2,72
Turbidez (uT)	Superfície	10,8±11,3
	Fundo	12,8±34,18
CE (μS cm ⁻¹)	Superfície	114±14,1
	Fundo	114±13,3
Cl- <i>a</i> (μg L ⁻¹)	Superfície	2,54±1,6
	Fundo	1,46±1,56
Si (mg L ⁻¹)	Superfície	0,25±0,25
	Fundo	0,48±0,53
DBO (mg L ⁻¹)	Superfície	0,40±0,27
	Fundo	0,18±0,05
SST (mg L ⁻¹)	Superfície	2,42±2,69
	Fundo	5,05±11,6
P-PO ₄ ³⁻ (mg L ⁻¹)	Superfície	0,05±0,11
	Fundo	0,01±0,01
POT (mg L ⁻¹)	Superfície	0,04±0,02
	Fundo	0,02±0,02

Todos os dados de pH, OD, T, CE, Si, DBO e SST foram obtidos no âmbito do projeto de pesquisa vinculado a este trabalho (Bellotto, 2018). DP – Desvio Padrão.

Embora haja diferenças significativas para a variável OD entre superfície e fundo ($p < 0,05$), não há estratificação térmica no Lago Paranoá, em virtude da baixa variação nas temperaturas médias registradas para o período de estudo (Tabela 10). A estratificação térmica acarretaria uma diferença de densidade, que levaria à formação de duas camadas distintas (epilímnio e hipolímnio) no corpo d'água, separadas por uma camada de transição (metalímnio). Segundo Kirillin e Shatwell (2016), a estratificação limita o transporte de nutrientes e oxigênio entre as águas de superfície e de fundo.

A estratificação térmica em lagos tropicais difere da observada em lagos temperados. Em lagos tropicais, a estratificação térmica geralmente é diária e ocorre no verão, que coincide, na maioria das vezes, com o período de maior precipitação. Esse comportamento foi encontrado por Bezerra-Neto et al. (2019) em 10 lagos pequenos da Bacia do Médio Rio Doce, região sudeste de Minas Gerais. Cinco desses lagos situam-se em áreas protegidas, e seus arredores são formados pela Mata Atlântica remanescente do estado. Os demais lagos localizam-se nas proximidades do Parque Estadual do Rio Doce.

Bezerra-Neto et al. (2019) avaliaram o perfil vertical de temperatura dos lagos Agupé, Benerrico, Carioca, Dom Helvécio, Gambazinho, Jacaré, Patos, Santa Helena, Silvana e Verde durante o verão de 2012 (precipitação média mensal de 140 mm) e 2013 (precipitação média mensal de 55 mm) e concluíram que todos os lagos foram estratificados durante esse período. No entanto, para a maioria dos lagos, as espessuras do epilímnio foram mais profundas em 2013, devido à menor entrada de matéria orgânica dissolvida nos reservatórios, como consequência da redução da precipitação.

A concentração média de OD foi significativamente mais baixa no fundo, com valor médio de $4,72 \pm 1,69$ mg L⁻¹. Valores significativamente mais elevados foram obtidos na superfície, com médias de $7,0 \pm 1,23$ mg L⁻¹ (Tabela 10) (Figura 23b). Esses resultados estão bem acima dos encontrados por Friese et al. (2010) na Lagoa da Pampulha, que obtiveram concentrações de OD abaixo de 2 mg L⁻¹ a partir de 2 m de profundidade, o que indica, que este reservatório está bastante impactado.

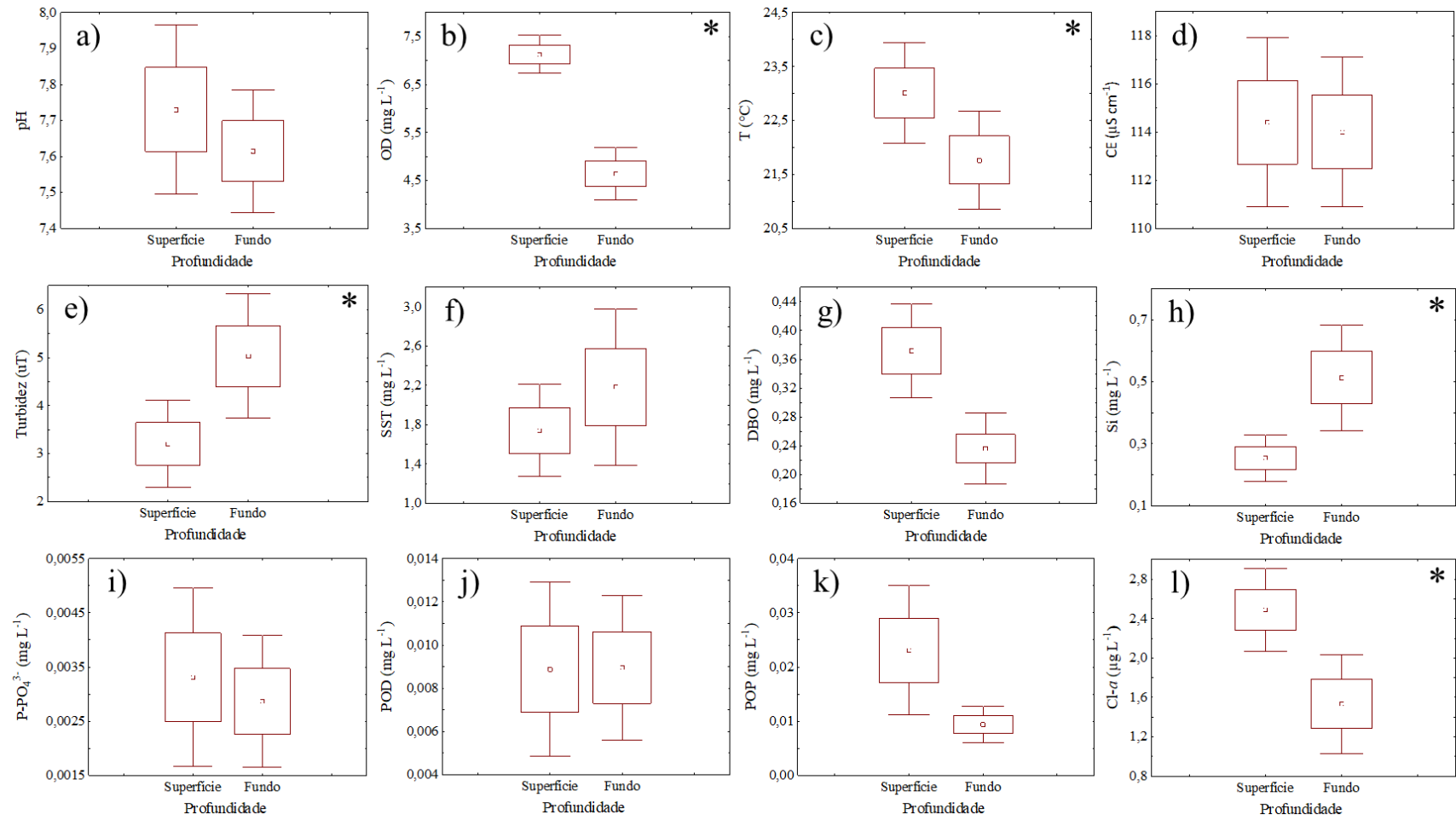


Figura 23 – Diagrama de Box Whisker da distribuição vertical das características físico-químicas, fósforo e clorofila-*a* no Lago Paranoá. (a) pH, (b) OD, (c) T, (d) CE, (e) Turbidez, (f) SST, (g) DBO, (h) Si, (i) P-PO₄³⁻, (j) POD, (k) POP, e (l) Cl-*a*. * Indica diferenças significativas ($p < 0,05$).

Concentrações médias de clorofila-*a* significativamente mais baixas foram encontradas no fundo, com valor médio de $1,46 \pm 1,56 \mu\text{g L}^{-1}$. Valores significativamente mais elevados foram obtidos na superfície $2,54 \pm 1 \mu\text{g L}^{-1}$. Esses resultados evidenciam que na superfície predominam processos de produção.

5.3.3.2 Distribuição horizontal

O teste não paramétrico de *Kruskal-Wallis* mostrou que não há diferenças espaciais significativas ($p > 0,05$) no Lago Paranoá (LP) entre pontos de coleta para as variáveis físico químicas, fósforo e clorofila-*a*. No entanto, a variação espacial dessas variáveis pode ser melhor interpretada por meio de mapas de distribuição de concentração, de forma a se identificar as áreas mais críticas do lago. Ressalta-se, no entanto, que os mapas apresentados neste trabalho refletem apenas as concentrações médias das variáveis na superfície da coluna d'água do LP (à 1 m da superfície).

A distribuição espacial de silício é bastante homogênea, tanto na estação de chuva quanto na estação de seca (Figura 24). Em ambas as estações, no entanto, é possível observar que as maiores concentrações médias de silício se concentram na região Norte do Lago Paranoá, próximo aos tributários Torto e Bananal. Esses resultados sugerem o aporte alóctone (externo) de silício a partir das sub-bacias do LP, especialmente as sub-bacias do Torto e do Bananal (Figura 24).

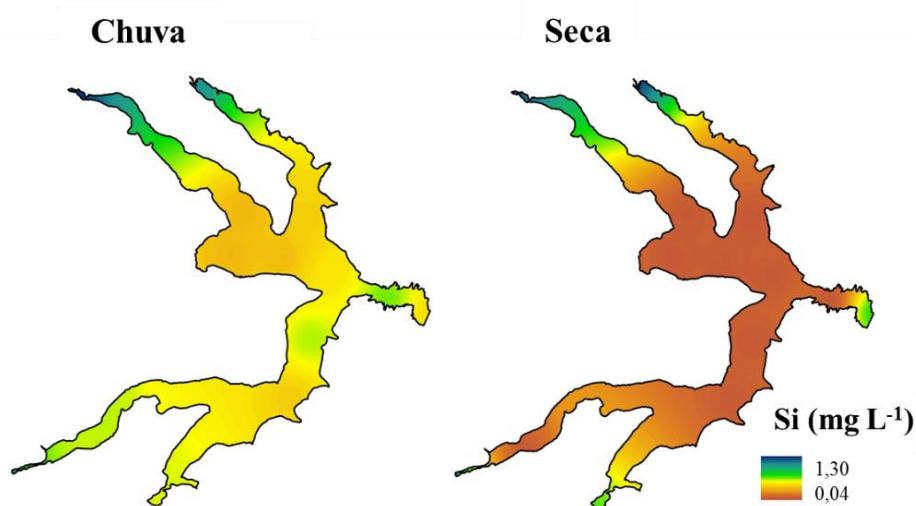


Figura 24 – Mapa de distribuição espacial de silício (Si) no Lago Paranoá, durante a estação de chuva e de seca.

As maiores concentrações médias de clorofila-*a* observadas localizam-se na região central do Lago Paranoá, na estação de chuva. Na estação de seca, as concentrações de clorofila-*a* são bastante uniformes (Figura 25). Esses resultados podem estar relacionados a fontes alóctones no Lago Paranoá.

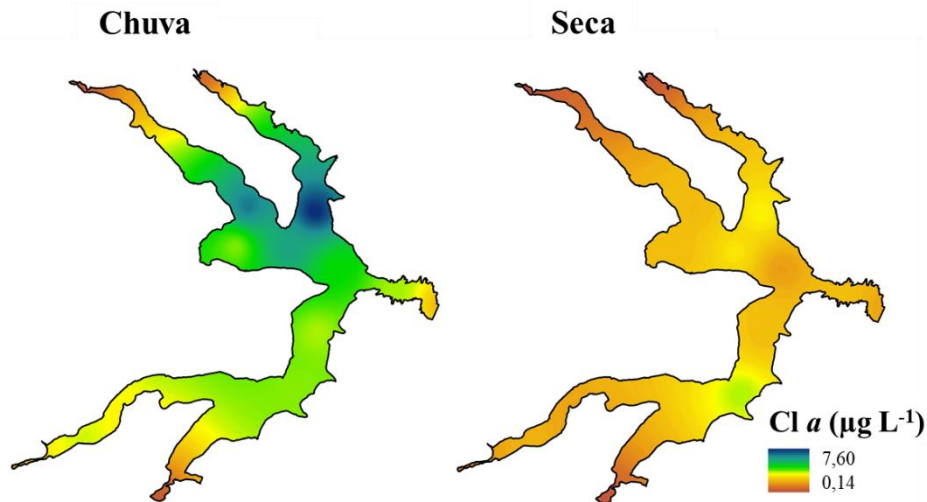


Figura 25 – Mapa de distribuição espacial de clorofila-*a* (Cl-*a*) no Lago Paranoá, durante a estação de chuva e de seca.

O mapa de distribuição espacial de SST na estação de chuva mostra claramente o aporte alóctone de material suspenso a partir dos tributários do Lago Paranoá, sobretudo do Riacho Fundo (Figura 26), que possui a sub-bacia mais urbanizada e densamente povoada. Portanto, com solo mais suscetível à erosão. Concentrações bastante homogêneas foram observadas no período de seca (Figura 26), como já era esperado.

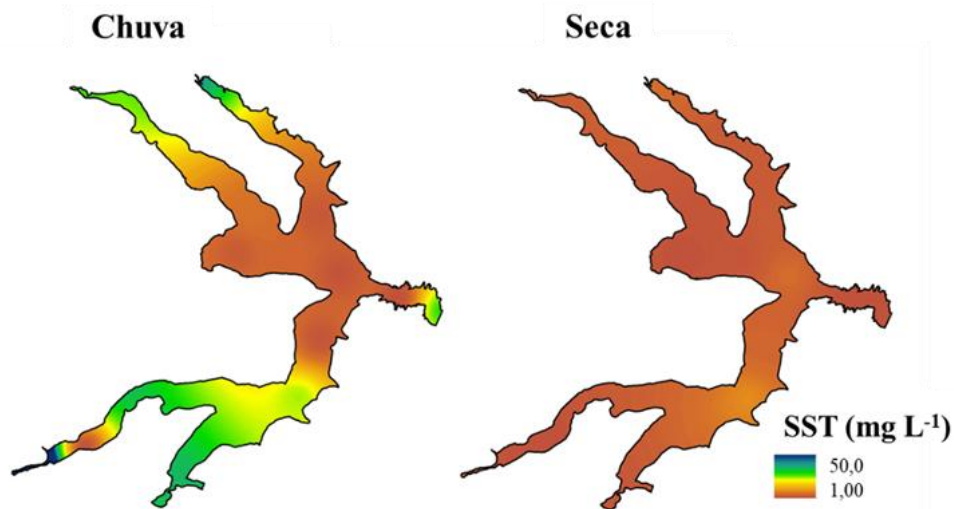


Figura 26 – Mapa de distribuição espacial de SST no Lago Paranoá, durante a estação de chuva e de seca.

A distribuição espacial de matéria orgânica (como DBO) na estação de chuva é maior na região Sul do lago. Na estação de seca, observa-se duas regiões características, sendo uma mais ao Norte do lago e outra mais ao sul (Figura 27). Esses resultados podem estar relacionados a fontes alóctones (externas) de matéria orgânica. No entanto, as concentrações médias de matéria orgânica estão muito abaixo das condições de qualidade previstas para águas doces classe 2 ($DBO \leq 5 \text{ mg L}^{-1}$), segundo a resolução do CONAMA nº 357/05 (CONAMA, 2005).

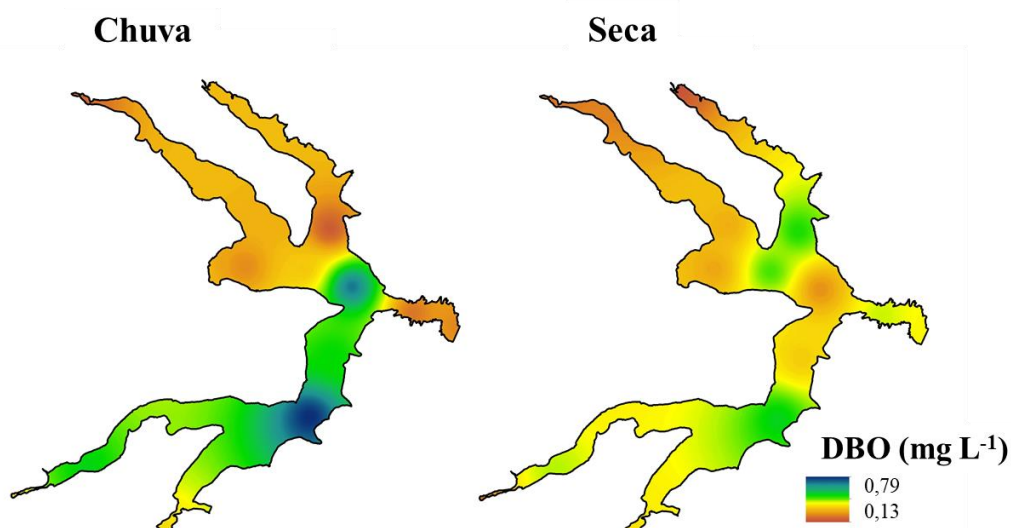


Figura 27 – Mapa de distribuição espacial de DBO no Lago Paranoá, durante a estação de chuva e de seca.

A distribuição das diferentes formas de fósforo apresentou comportamento distinto em relação às regiões críticas do lago. As maiores concentrações de P-PO_4^{3-} na estação de chuva, por exemplo, situam-se ao Norte e ao Sul (ou seja, nas entradas do lago) e próximo à barragem (saída do lago). Na estação de seca, no entanto, as maiores concentrações são observadas apenas no ponto próximo à barragem (Figura 28). Esses resultados indicam que há uma fonte alóctone de fósforo nessas regiões.

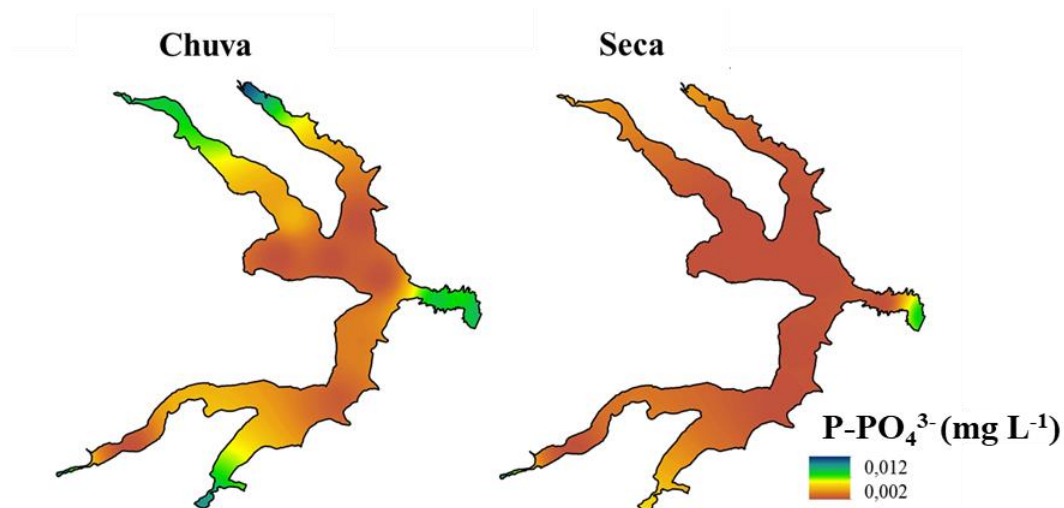


Figura 28 – Mapa de distribuição espacial de P-PO_4^{3-} no Lago Paranoá, durante a estação de chuva e de seca.

As maiores concentrações de fósforo orgânico total (POT), no entanto, são observadas na região Sul do Lago Paranoá (Figura 29). Esses resultados indicam que os tributários, especialmente o Riacho Fundo e a ETE Sul podem ser as principais fontes alóctones de fósforo. No entanto, as concentrações médias de fósforo total (PT) no Lago Paranoá estão na faixa máxima da condição de qualidade prevista pela resolução CONAMA n° 357/05 (chuva: $0,05 \text{ mg L}^{-1}$; seca: $0,03 \text{ mg L}^{-1}$, Tabela 9), que estabelece a concentração de $0,03 \text{ mg L}^{-1}$ para lagos e reservatórios.

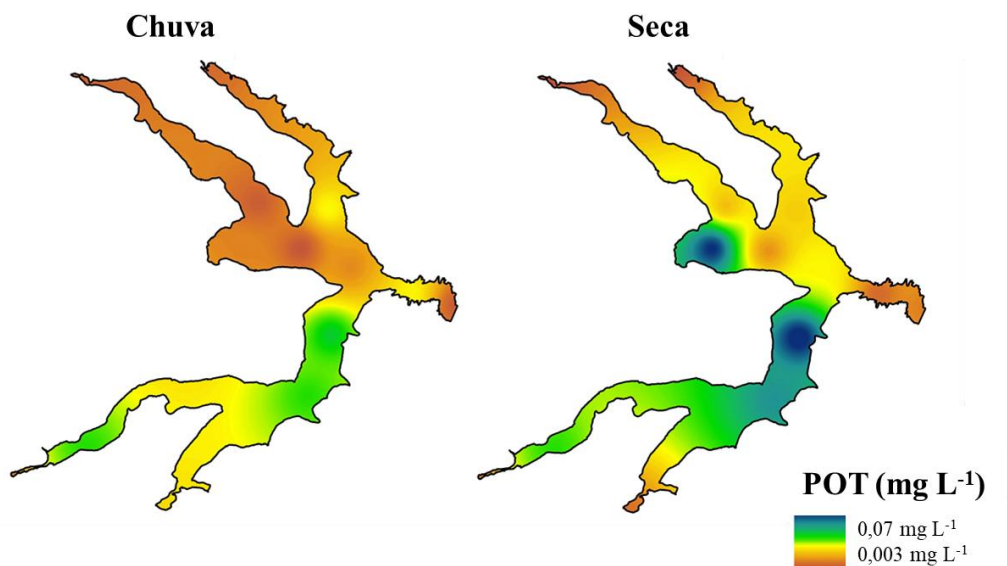


Figura 29 – Mapa de distribuição espacial de POT no Lago Paranoá, durante a estação de chuva e de seca.

A poluição por nutrientes, especialmente fósforo, é um dos principais problemas em lagos e reservatórios do mundo inteiro. Embora a resolução CONAMA n° 430/11 (CONAMA, 2011), não estabeleça condições e padrões de lançamento de efluentes para as diferentes formas de fósforo, os resultados apresentados neste trabalho mostram que este nutriente é fator chave na determinação do estado trófico de lagos e reservatórios.

5.4 AVALIAÇÃO DO ESTADO TRÓFICO DO LAGO PARANOÁ

A Figura 30 apresenta o índice de estado trófico para o Lago Paranoá durante o período de estudo (out/16 à ago/17), calculado com base no modelo de Cunha, Calijuri e Lamparelli (2013) a partir da média geométrica mensal das variáveis que integram o índice, considerando nove pontos de coleta (Figura 9).

A partir da determinação do IET_{rs}, observou-se um aumento do grau de trofia no Lago Paranoá durante o período chuvoso (out/16 à fev/17), que evoluiu da condição mesotrófica (M) para eutrófica (E) (Figura 30). A condição média de trofia no Lago Paranoá durante o período chuvoso foi mesotrófica (M), portanto, o reservatório apresentava uma produtividade primária intermediária.

Esse aumento no nível de trofia pode estar relacionado a fontes alóctones (pontuais ou difusas) à bacia hidrográfica do Lago Paranoá.

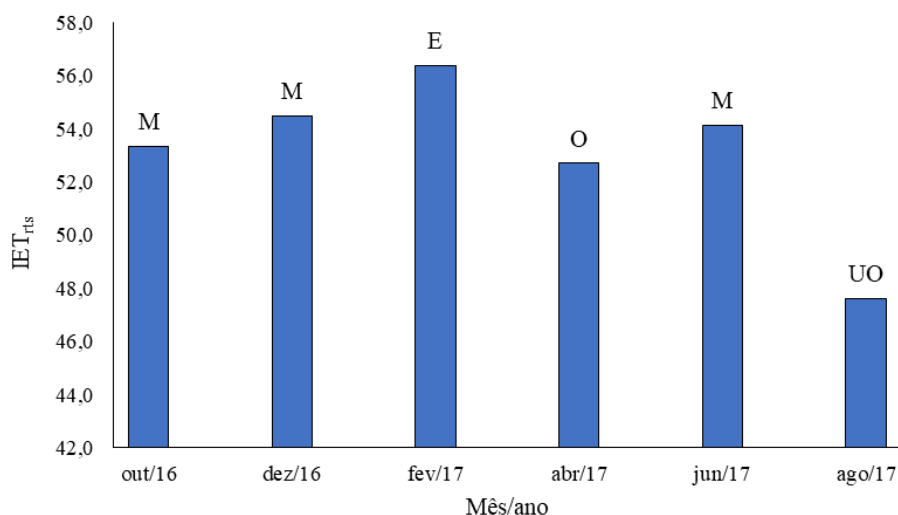


Figura 30 – Índice de estado trófico (IET_{rts}) para o Lago Paranoá durante o período de estudo: M – Mesotrófico, E – Eutrófico, O – Oligotrófico, UO – ultraoligotrófico.

O grau de trofia no Lago Paranoá apresentou uma melhora significativa com o início do período seco em abril de 2017, passando para a condição oligotrófica (O). Em junho de 2017 apresentou um aumento relativamente discreto evoluindo novamente para a condição mesotrófica e posteriormente para a condição ultraoligotrófica (UO). A condição média de trofia no Lago Paranoá durante o período seco foi oligotrófica, portanto, o reservatório apresentou baixas concentrações de fósforo e, conseqüentemente, baixo desenvolvimento planctônico.

O estudo e monitoramento do grau de trofia em reservatórios é extremamente importante em termos ambientais e de saúde pública, uma vez que dentre os múltiplos usos à que são destinados, esses corpos d'água também servem como mananciais de captação de água para abastecimento humano, exigindo um controle rigoroso de sua qualidade. Por essa razão, a Agência Reguladora de Águas, Saneamento e Energia do Distrito Federal (ADASA) mantém um programa de monitoramento do índice de estado trófico dos reservatórios do DF desde 2017, tendo o Lago Paranoá, ao longo do mesmo ano, se mantido entre ultraoligotrófico e oligotrófico para a maioria dos trechos

avaliados (ADASA, 2017), o que, de certa forma, corrobora com os resultados encontrados neste trabalho.

Além disso, sabe-se que o Lago Paranoá tem registro histórico de floração de cianobactérias (ADASA, 2017). Portanto, o monitoramento do nível de trofia é fundamental para a tomada de decisão por parte dos órgãos ambientais. Além disso, é importante avaliar se a floração é motivada por cargas externas (alóctones) ou internas (autóctones) ao lago, para que medidas de controle sejam preliminarmente estudadas.

Para tanto, é necessário o estudo da concentração de fósforo total no sedimento do Lago Paranoá, como já é realizado nos reservatórios do Estado de São Paulo pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) (CETESB, 2017) e, principalmente, a avaliação da sua distribuição química e biodisponibilidade.

5.5 FLUXOS DIFUSIVOS DE ORTOFOSFATO

Os fluxos médios de $P-PO_4^{3-}$, obtidos a partir dos perfis verticais apresentados na Figura 31, para as estações de chuva e de seca são apresentados na Tabela 11.

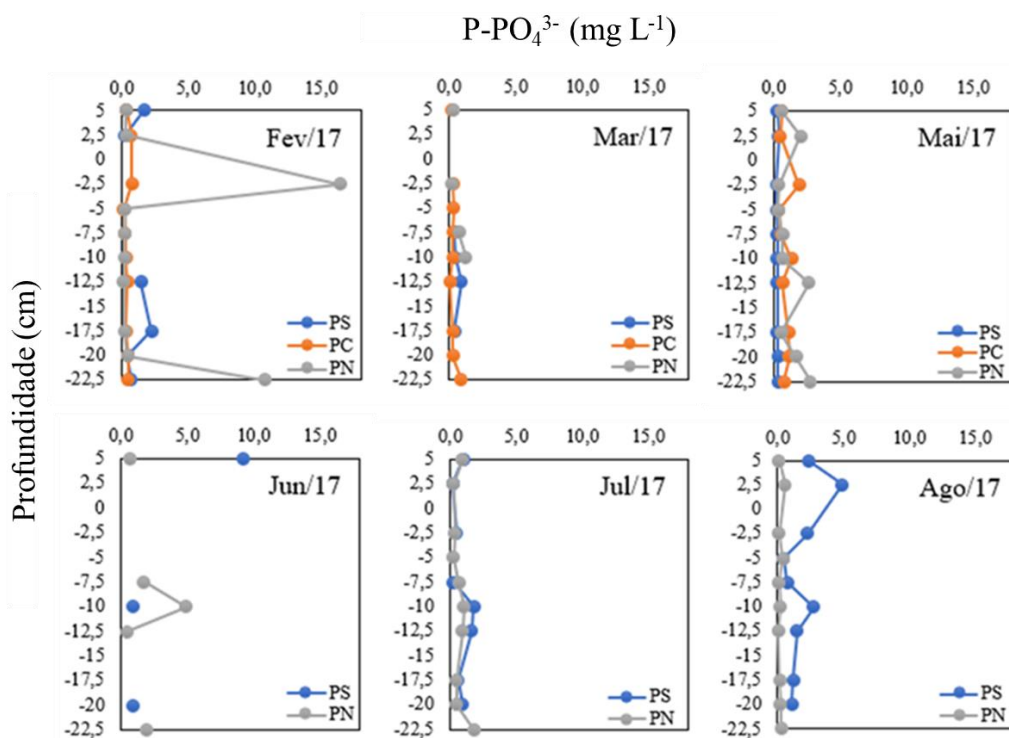


Figura 31 – Perfil de $P-PO_4^{3-}$ na água intersticial do Lago Paranoá. PS (Ponto Sul), PC (Ponto Central), e PN (Ponto Norte).

Os fluxos de ortofosfato no Lago Paranoá são apresentados na Tabela 11. O sedimento agiu como fonte P durante a estação de chuva, liberando P-PO₄³⁻ para a água sobrejacente (fluxo positivo), e como sumidouro durante a estação de seca, onde o P-PO₄³⁻ foi transferido da água sobrejacente para o sedimento (fluxo negativo) (Tabela 11).

Tabela 11 – Fluxos difusivos de ortofosfato no Lago Paranoá, durante as estações de chuva e de seca.

Ponto	Fluxo Difusivo (mg m ⁻² d ⁻¹)	
	Chuva	Seca
Ponto Norte (PN)	0,00439	-0,02743
Ponto Sul (PS)	0,00219	0,02014
Ponto Central (PC)	0,34485	-0,03510
Média	0,11714	-0,01413

5.6 CARGAS E ESTOQUES DE FÓSFORO

A Tabela 12 apresenta as cargas de entrada a partir de fontes externas (tributários e ETEs) e interna, bem como a carga de saída de fósforo no Lago Paranoá durante as estações de chuva e de seca.

Em termos percentuais, as estações de tratamento de esgoto foram responsáveis pela entrada de 99,8% (258 t) da carga de P-PO₄³⁻ e de 84,7% (14,5 t) da carga de POT no LP, com a ETE Sul transportando sozinha, respectivamente, 84,5% (218 t) e 61,7% (10,5t) da carga externa total anual. Os tributários (Torto, Bananal, Riacho Fundo e Gama) foram responsáveis por 0,16% (0,4 t) e 15,3% (2,6 t) da carga externa total anual de P-PO₄³⁻ e POT, respectivamente. A carga interna foi muito menos significativa, contribuindo com cerca de 0,05% (0,12 t) da carga total anual de P-PO₄³⁻ (Tabela 12).

Os tributários apresentaram diferentes faixas de variação entre os períodos chuvoso e seco. As maiores variações de carga de fósforo durante as estações foram apresentadas pelos tributários Riacho Fundo e Gama, especialmente para a forma orgânica (POT). A carga de POT transportada para o LP a partir destes tributários durante a estação chuvosa foi aproximadamente 10 vezes maior em relação à estação seca (Tabela 12).

Tabela 12 – Cargas de entrada (tributários, ETEs e carga interna) e de saída (jusante barragem) de fósforo no Lago Paranoá durante as estações de chuva e de seca.

Entrada/Saída	P-PO ₄ ³⁻ (t)			POT (t)		
	Chuva	Seca	Anual	Chuva	Seca	Anual
Torto	0,02	ND	0,02 (0,01%)	0,05	0,02	0,07 (0,4%)
Bananal	0,03	0,02	0,05 (0,02%)	0,12	0,03	0,16 (0,9%)
Riacho Fundo	0,12	0,15	0,27 (0,11%)	1,80	0,32	2,12 (12,4%)
Gama	0,05	0,02	0,07 (0,03%)	0,22	0,04	0,26 (1,54%)
ETE Norte	12,7	26,9	39,6 (15,3%)	1,98	1,95	3,93 (23%)
ETE Sul	133	84,9	218 (84,5%)	6,94	3,6	10,5 (61,7%)
Carga interna	0,12	NA	0,12 (0,05%)	NA	NA	NA
Entrada total	146	112	258 (100%)	11,1	6,0	17,0 (100%)
Jusante barragem	0,47	0,06	0,53 (0,2%)	1,05	0,20	1,25 (7,3%)

NA: não avaliado. ND: não detectado.

Riacho Fundo e Gama, que desaguam na porção sul do lago, também apresentaram as maiores contribuições de fósforo, independente do período. Os tributários que desaguam na porção norte do lago, no entanto, apresentaram contribuições menores nos dois períodos. Dentre os tributários, o Riacho Fundo foi o que mais contribuiu com as cargas de fósforo para o LP (Tabela 12).

O ponto à jusante da barragem foi responsável por uma carga anual de saída de 0,53 t de P-PO₄³⁻ e de 1,25 t de POT do Lago Paranoá, o que equivale à 0,2% e 7,3%, respectivamente, da carga total de entrada.

Em geral, esses resultados demonstram que as cargas externas podem ser a principal fonte de fósforo, contribuindo para a eutrofização do Lago Paranoá. As estações de tratamento fornecem, de longe, as maiores cargas externas de fósforo, destacando-se a ETE Sul. Portanto, a carga interna fornece um papel secundário na eutrofização do LP.

Embora seja muito difícil estabelecer uma análise comparativa com outros lagos ou reservatórios em função das suas especificidades morfológicas e hidrológicas que associadas também ao uso e ocupação do solo podem torná-los singular, vale

destacar que este trabalho, diferentemente da maioria dos estudos envolvendo balanços de massa de P, é afetado diretamente por estações de tratamento de esgoto. Portanto, todas essas variáveis podem definir a quantidade de P que será armazenada (estoque) nos lagos e reservatórios.

O estoque de P em cada compartimento (coluna d'água e sedimento) do Lago Paranoá é apresentado na Figura 32. O sedimento é o compartimento de maior armazenamento de fósforo. Como esperado, o fósforo é normalmente transportado na forma particulada ligada ao sedimento (Morales-Marín, Wheeler, e Lindenschmidt, 2017; Waters e Webster-Brown, 2016).

O estoque de fósforo total (PT) na coluna d'água do Lago Paranoá (LP) foi aproximadamente 2 vezes menor que o estoque relatado por Ramírez-Zierold et al. (2010) no Valle de Bravo (VB), um reservatório urbano profundo do México. O estoque de PT no VB foi de 27,4 t (Tabela 13). LP e VB tiveram resultados comparáveis, provavelmente devido ao elevado tempo de detenção hidráulica (> 2 anos) e as altas carga de fósforo registradas em ambos os reservatórios.

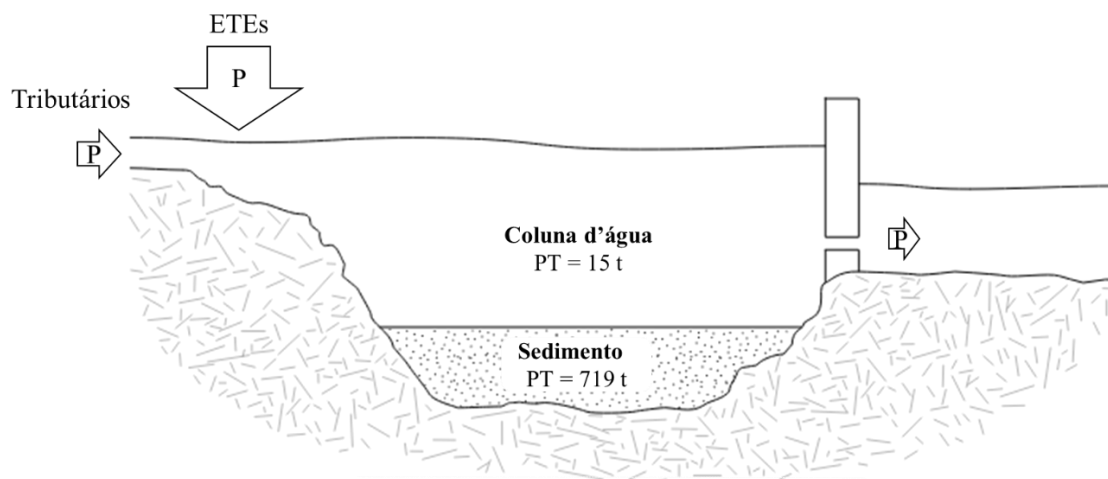


Figura 32 – Estoque de P no Lago Paranoá.

O estoque de PT no Lago Paranoá está abaixo da faixa encontrada por Havens et al. (2001) em três lagos grandes, rasos e eutróficos localizados no Japão, China e EUA (Tabela 13). No entanto, acima da faixa encontrada por Waters e Webster-Brown (2016) e Ul Solim e Wanganeo (2008) em lagos eutróficos rasos da Nova Zelândia e da Índia, respectivamente (Tabela 13). O estoque de PT no sedimento do LP (Tabela 13) é

aproximadamente 4 e 9 vezes maior, respectivamente, aos apresentados por Waters e Webster-Brown (2016), para o Lago Forsyth, na Nova Zelândia e por Ul Solim e Wanganeo (2008), para o Lago Dal, na Índia, ambos lagos rasos localizados em zonas temperadas. O estoque de PT no Lago Forsyth é de 182 t e do Lago Dal, 79 t (Tabela 13).

Tabela 13 – Estoques de fósforo em lagos e reservatórios do Brasil e do mundo.

Lago/reservatório	Localização	Coluna d'água (t)	Sedimento (t)
Lago Paranoá	Este estudo	15	719
Lago Kasumigaura ^a	Japão	49	NA
Lago Donghu ^a	China	24	NA
Lago Okeechobee ^a	EUA	464	NA
Lago Dal ^b	Índia	4,4	79
Lago Forsyth ^c	Nova Zelândia	3	182
Reservatório Valle de Bravo ^d	México	27,4	NA

^a Havens et al., 2001; ^b Ul Solim e Wanganeo, 2008; ^c Waters e Webster-Brown, 2016; ^d Ramírez-Zierold et al. (2010). NA – não avaliado.

Dados comparáveis publicados, especialmente para cálculos de retenção de fósforo em sedimentos, foram difíceis de encontrar. Até hoje, a maioria dos estudos sobre balanço de massa de P foram conduzidos em lagos rasos de zonas de clima temperado (Havens et al., 2001; Waters e Webster-Brown, 2016), que não podem ser facilmente aplicados a lagos profundos tropicais. Além disso, muitos estudos têm se concentrado em um único compartimento de um lago (por exemplo, coluna d'água) ou em um único nutriente (por exemplo, fósforo).

Esses resultados podem estar relacionados às altas cargas externas de P e ao elevado tempo de detenção hidráulica do LP. Cargas externas e tempo de detenção hidráulica são fatores que influenciam a retenção de P (Cavalcante et al., 2018; Kõiv et al., 2011). Além disso, a maioria (> 98%) da carga total de P afluente é proveniente de duas estações de tratamento de esgoto localizadas nas margens no lago (ETE Norte e ETE Sul), diferentemente dos estudos disponíveis na literatura, que sequer são afetados diretamente por ETES.

5.7 BALANÇO DE MASSA DE FÓSFORO

O balanço de massa para o período hidrológico de 2016 a 2017 indica que o Lago Paranoá retém fósforo, independente do período avaliado. A forma orgânica (POT) e a forma inorgânica foram retidas durante todo o período de estudo (Tabela 14).

Tabela 14 – Balanço de massa de fósforo no Lago Paranoá durante as estações de chuva e de seca.

	Chuva		Seca		Anual	
	P-PO ₄ ³⁻ (t)	POT (t)	P-PO ₄ ³⁻ (t)	POT (t)	P-PO ₄ ³⁻ (t)	POT (t)
Entrada	146	11,1	112	6,0	258	17,1
Saída	0,47	1,05	0,06	0,20	0,53	1,25
Retenção	146 (99,7%)	10,1 (90,5%)	112 (99,9%)	5,8 (96,7%)	258 (99,8%)	15,9 (92,7%)

Balanços de massa de fósforo foram estimados para uma série de lagos e reservatórios em todo o mundo (Tabela 14). No entanto, na maioria dos estudos o balanço de massa foi realizado apenas para o fósforo total (Ul Solim and Wanganeo, 2008; Waters e Webster-Brown, 2016; Cook et al., 2010; Morales-Marín et al., 2017; Torres et al., 2007; Havens et al., 2001), dificultando a análise do balanço de P quanto às formas orgânicas e inorgânica.

A retenção de PT no Lago Paranoá (Figuras 33 e 34) enquadra-se nos demais valores encontrados na literatura (Tabela 15). A retenção de P no LP é similar à relatada para o Valle de Bravo (Ramírez-Zierold et al. 2010), mas maior em comparação à retenção observada para os lagos suíços (Moosmann et al. 2006), todos lagos profundos (Tabela 15). Apesar do elevado tempo de detenção hidráulica dos lagos suíços, a baixa retenção de fósforo pode estar associada às baixas cargas externas.

Embora seja difícil comparar diferentes lagos, lagos rasos brasileiros com menor tempo de detenção hidráulica (< 1 ano) apresentaram retenção de fósforo variando de 15 a 67%. A maior carga externa, no Lago Broa (3260 t), resultou no menor percentual de retenção de P (Tabela 15).

Dentre os fatores que podem afetar a retenção de nutrientes (especialmente fósforo), destaca-se o tempo de detenção hidráulica (Kõiv et al. 2011; Søndergaard et al. 2003).

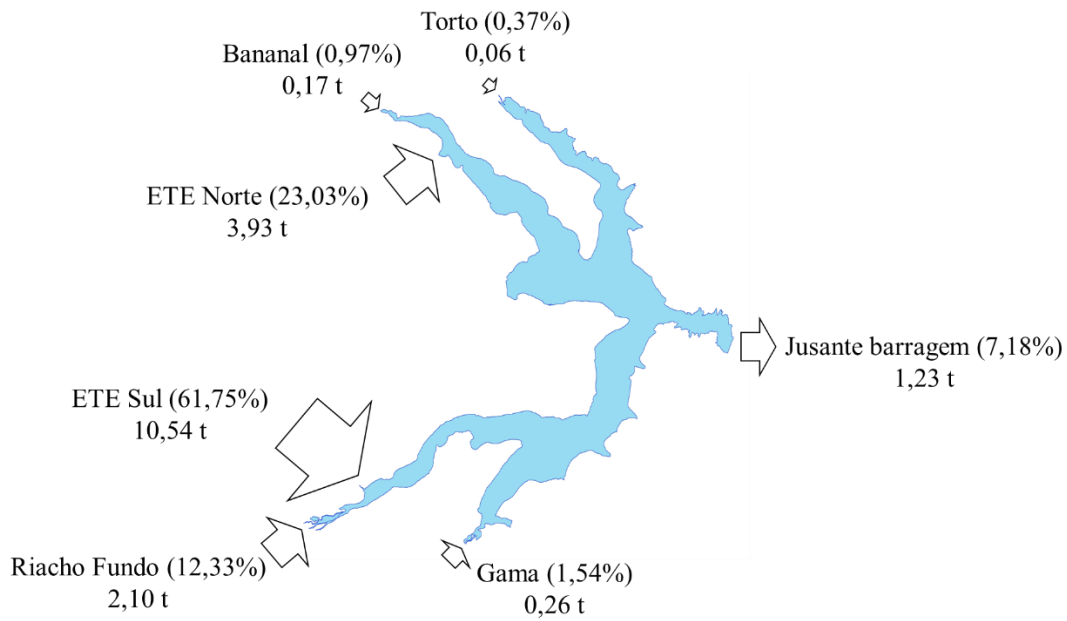


Figura 33 – Balanço de massa anual de POT para o Lago Paranoá.

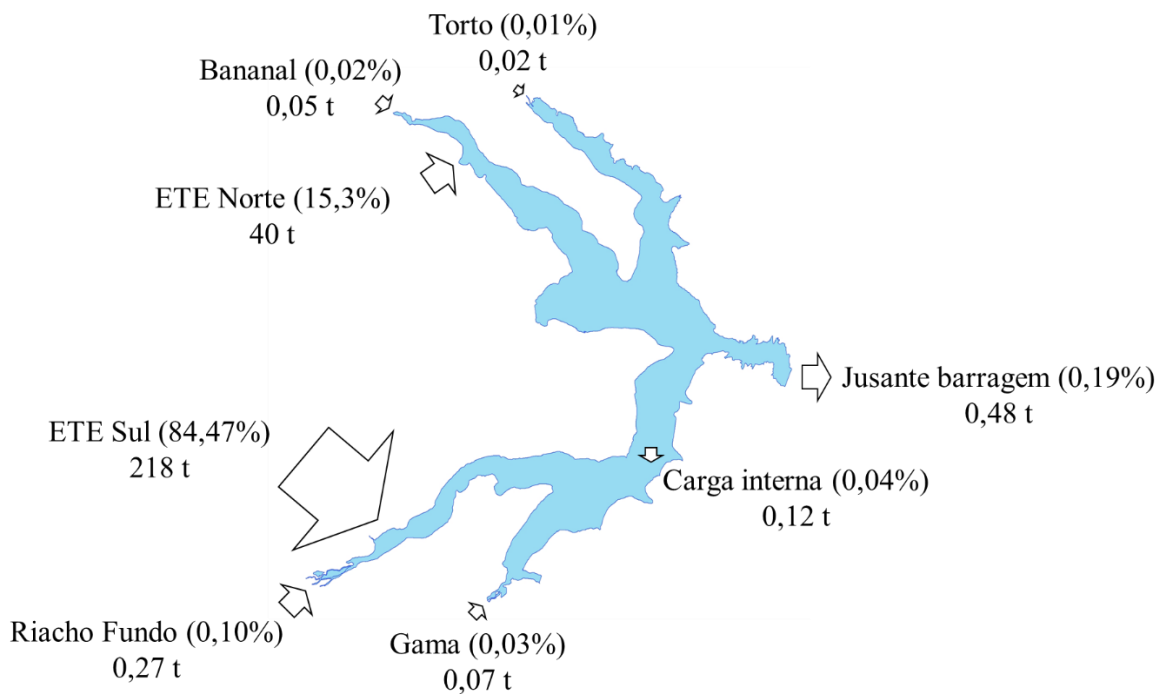


Figura 34 – Balanço de massa anual de P-PO₄³⁻ para o Lago Paranoá.

Portanto, é importante ressaltar que o tempo de detenção hidráulica do LP, para

o período de estudo ($TDH > 2$ anos), esteve acima da média histórica e pode ser justificado pela menor taxa de descarga através da barragem. Essa medida foi necessária para fornecer a vazão de captação emergencial no LP de 700 L s^{-1} , conforme regulamentado pela CAESB em outubro de 2017, para atender a demanda de água para consumo humano durante o período de crise hídrica em Brasília.

Nesse período (2016/2017), os principais reservatórios de abastecimento (Descoberto e Santa Maria) atingiram os níveis mais baixos da história. Como este local foi escolhido para coleta permanente de água pela CAESB e integra desde o período de crise o terceiro manancial de abastecimento humano do Distrito Federal, este maior TDH provavelmente será mantido.

Com elevado tempo de detenção hidráulica, a taxa de descarga do Lago Paranoá foi menor e a retenção de PT foi muito alta (99% das vazões). Este coeficiente de retenção (R_P) de 0,99 está acima dos valores observados por (Kõiv, Nõges, e Laas 2011), que apresentaram valores de R_P entre 0 e 0,93 com uma média de 0,5 para 54 lagos e reservatórios em todo o mundo. Segundo esses autores, a retenção média de P em lagos corresponde à $47 \pm 28\%$ e em reservatórios à $42 \pm 22\%$ da carga externa de PT, portanto, não há diferenças significativas entre esses ambientes. Deve-se ressaltar, no entanto, que a maioria dos dados são de zonas temperadas da Europa e da América do Norte.

Outro fator importante na retenção de fósforo é a profundidade relativa (Z_R). Segundo Nõges et al. (2007) e Kõiv et al. (2011), a retenção de fósforo em lagos e reservatórios é diretamente proporcional à profundidade relativa, para lagos grandes ($> 25 \text{ km}^2$) e com menor tempo de detenção hidráulica ($TDH < 0,3$ anos). Considerando a profundidade relativa do Lago Paranoá ($Z_R = 0,55$), os resultados confirmam a hipótese anterior de que a capacidade de retenção de fósforo é maior em lagos profundos com maior Z_R do que em lagos rasos com menor Z_R . Por outro lado, os resultados encontrados para o LP também validam esta hipótese para reservatórios com maior tempo de detenção hidráulica.

Embora o trabalho apresente considerações importantes sobre o processo de retenção de P em lagos e reservatórios, a maioria dos dados é oriunda de regiões climáticas muito diferentes da região do LP, que é um reservatório tropical do tipo savana. Além disso, é importante destacar que, embora a ciclagem de fósforo seja um processo comum a todos os ecossistemas, a quantidade armazenada na coluna d'água e

no sedimento, bem como os fluxos difusivos que ocorrem entre esses compartimentos, são específicos a cada ambiente.

Este estudo, então, introduz uma contribuição importante para o conhecimento do comportamento desse nutriente em reservatórios urbanos profundos em um clima tropical de savana, onde os mecanismos de retenção ainda não são bem conhecidos e compreendidos.

Tabela 15 – Características gerais, entrada, saída e retenção de nutrientes neste estudo e em todo o mundo.

Lago/reservatório	Localização	Região climática	Prof. média (m)	TDH (ano)	PT (ton ano ⁻¹)		
					Entrada	Saída	Retenção
Este estudo	Brasil	Aw	14	2,71	275	1,6	273 (99%)
Água Preta ^a	Brasil	Af	NA	0,64	7,9	5,1	2,8 (35%)
Baldeggersee ^b	Suíça	Dfb	NA	4,0	11,2	6,8	4,4 (39%)
Greifensee ^b	Suíça	Dfb	NA	1,2	42,7	38,8	3,9 (9,1%)
Hallwilersee ^b	Suíça	Dfb	NA	3,9	14,6	10,8	3,8 (26%)
Pfaffikersee ^b	Suíça	Dfb	NA	2,1	6,8	4,9	1,9 (28%)
Sempachersee ^b	Suíça	Dfb	NA	15,3	8,9	4,2	4,7 (53%)
Belau ^c	Alemanha	Cfb	NA	0,73	1,25	1,11	0,14 (11,2%)
Biritiba ^d	Brasil	Cwb	NA	0,95	1,5	0,5	1,0 (67%)
Paraitinga ^d	Brasil	Cwb	NA	0,48	1,4	0,9	0,5 (36%)
Broa ^e	Brasil	Cwa	3,0	0,08	3260	2765	495 (15%)
Cruzeta ^f	Brasil	Bsh	3,8	0,33	10,18	4,05	6,13 (60%)
Gargalheiras ^f	Brasil	Bsh	5,5	1,27	6,13	0,26	5,87 (96%)
Dal ^g	Índia	Dsb	0,9	NA	88,1	59	29,1 (33%)
Donghu ^h	China	Cfa	2,2	0,43	95	10	85 (89%)
Kasumigaura ^h	Japão	Cfa	4,0	0,57	220	78	142 (64%)
Okeechobee ^h	USA	Cfa	2,7	3,8	426	148	278 (65%)
Dourado ⁱ	Brasil	Bsw	3,0	0,83	2,0	0,95	1,05 (52%)
Gavião ^j	Brasil	Aw	NA	NA	63,21	35,15	28,1 (44%)
Forsyth ^k	Nova Zelândia	Cfb	NA	0,15	9,14	2,78	6,36 (70%)
Garças ^l	Brasil	Cwa	2,1	0,19	6,52	2,56	3,96 (61%)
Locholoosa ^m	USA	Cfa	2,1	0,74	3,22	1,47	1,75 (54%)
Lough Neagh ⁿ	Irlanda	Cfb	8,9	1,27	509	323	186 (36%)
Pampulha ^o	Brasil	Cwa	4,1	NA	9,14	1,74	7,4 (81%)
Valle de Bravo ^p	México	Cwb	21,1	NA	120,8	26,2	94,6 (78%)

^aSaraiva, 2012; ^bMoosmann et al., 2006; ^cSchernewski, 2003; ^dCope et al., 2011; ^eMiranda e Matvienko, 2003; ^fBezerra et al., 2014; ^gUl Solim e Wanganeo, 2008; ^hHavens et al., 2001; ⁱOliveira, 2012; ^jVidal e Capelo, 2014; ^kWaters e Webster-Brown, 2016; ^lHenry et al., 2004; ^mKenney et al., 2014; ⁿGibson et al., 2000; ^oTorres et al., 2007; ^pRamírez-Zierold et al., 2010. NA – Não avaliado.

5.8 DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL E ESPECIAÇÃO QUÍMICA DE FÓSFORO NO SEDIMENTO

5.8.1 Propriedades do sedimento

A Tabela 16 apresenta a distribuição granulométrica e o percentual de carbono orgânico total (COT) dos sedimentos superficiais e testemunhos do Lago Paranoá.

Tabela 16 – Percentuais mínimos, máximos, médios e desvios padrão das frações grosseira e fina e COT dos sedimentos superficiais e testemunhos do Lago Paranoá.

Amostra	Ponto	Mínimo, máximo, média e DP	Fração grosseira (%)	Fração Fina (%)	COT (%)
Sedimento superficial	P1-P9	Mínimo	54,9	3,4	2,07
		Máximo	96,6	45,1	4,92
		Média	78,8	21,2	3,24
		DP	14,4	14,4	1,09
	PN	Mínimo	20,2	60,1	1,55
		Máximo	39,9	79,8	6,45
		Média	30,3	69,7	3,96
		DP	5,9	5,9	1,92
Testemunho	PC	Mínimo	24,0	55,0	0,001
		Máximo	45,0	76,0	2,50
		Média	35,6	64,4	1,12
		DP	8,9	8,9	1,01
	PS	Mínimo	74,7	9,2	0,003
		Máximo	90,8	25,3	8,55
		Média	86,4	13,6	3,13
		DP	5,1	5,1	4,30

PN – ponto norte, PC – ponto central, PS – ponto sul. Carbono orgânico total - COT.

O sedimento superficial do Lago Paranoá apresenta considerável contribuição de sedimentos grosseiros, variando de 54,9 a 96,6% (média 78,8%). Os testemunhos, no entanto, apresentam consideráveis contribuições de sedimentos finos no ponto norte (PN) e no ponto central (PC), variando de 60,1 a 79,8% (média 69,7%) e de 55 a 76% (média 64,4%), respectivamente (Tabela 16). Apenas o ponto sul (PS) apresentou considerável contribuição de sedimentos grosseiros, variando de 74,7 a 90,8% (média 86,4%).

O maior percentual de sedimentos grosseiros no Lago Paranoá, especialmente no ponto sul (PS) pode estar associado ao maior transporte de sedimentos a partir da bacia do Riacho Fundo, que é a sub-bacia mais urbanizada do Lago Paranoá. Isso pode ser confirmado pela expansão visível do assoreamento no “braço” próximo ao Riacho Fundo.

Segundo Esteves e Camargo (2011), o sedimento é o compartimento que apresenta maior concentração de nutrientes, funcionando, assim, como reservatório de nutrientes para a coluna d'água. No entanto, a capacidade de adsorção de fósforo, por exemplo, é maior em sedimentos finos (Cotovicz Jr. et al., 2014).

A distribuição espacial de fósforo pode ser determinada pelo tamanho da partícula no sedimento. O tamanho da partícula, por sua vez, é influenciado pela hidrodinâmica local. Sedimentos de áreas com elevada hidrodinâmica apresentam grãos mais grossos e, portanto, menores concentrações de fósforo. Sedimentos de áreas com menor atividade hidrodinâmica tendem a adsorver mais fósforo, uma vez que grãos mais finos têm maior superfície específica (área por unidade de peso) (Cotovicz Jr. et al., 2014).

O carbono orgânico total (COT) variou de 2,07 a 4,92% (média 3,24%) nos sedimentos superficiais. Nos testemunhos, o COT variou de 1,55 a 6,45% (média 3,96%) no ponto norte (PN), de 0,001 a 2,5% (média 1,12%) no ponto central (PC) e de 0,003 a 8,55% (média 3,13%) no ponto sul (PS) (Tabela 16).

Esses percentuais estão próximos dos encontrados por Wang et al. (2016) em sedimentos superficiais (0-5 cm) do reservatório Hongfeng (China) (4,92 a 10,6%). A faixa de COT encontrada por Liu et al. (2013) nos testemunhos (25-30 cm) do Lago Taihu (China) (0,4 a 1,69%) também estão de acordo com os valores encontrados neste trabalho. Vale ressaltar que ambos (Hongfeng e Taihu) são reservatórios eutróficos rasos. Esses percentuais também estão de acordo com a faixa encontrada nos reservatórios brasileiros Gargalheiras (5,5 a 5,8%) e Cruzeta (3,6 a 5%) por Cavalcante et al. (2018).

5.8.2 Distribuição espacial das formas de fósforo

5.8.2.1 Horizontal

A distribuição espacial de fósforo orgânico (PO), fósforo inorgânico (PI), fósforo inorgânico não apatita (PINA) e fósforo apatita (PA), nos sedimentos superficiais do Lago Paranoá é apresentada na Figura 35.

O teste não paramétrico de *Kruskal-Wallis* mostrou que não há diferenças espaciais significativas ($p > 0,05$; Anexos, Figura 42), com concentrações absolutas variando de 28,4 a 160 mg kg⁻¹ (média 74,6 mg kg⁻¹) para o PI, 10,1 a 82,0 mg kg⁻¹ (42,7 mg kg⁻¹) para o PO, 34,1 a 279 mg kg⁻¹ para o PINA (94,4 mg kg⁻¹) e de 1,2 a 35,1 mg kg⁻¹ (8,8 mg kg⁻¹) para o PA. As maiores concentrações absolutas foram encontradas nos pontos 4 (P4) e 9 (P9), sendo este último possivelmente em função da proximidade da ETE Sul. Concentrações mais baixas foram encontradas no ponto 7 (P7) (Figura 35).

Analisando a contribuição relativa, considerando todos os pontos de coleta, temos as seguintes médias e desvios padrão: 74,6%±6,98% de PI, 42,7%±29,5% de PO, 94,4%±93,7% de PINA e 8,8%±11,1% de PA. Portanto, as formas biodisponíveis nos sedimentos superficiais do Lago Paranoá representam 96% das formas determinadas, destacando-se a forma PINA como a forma predominante, com 47,9% (Figura 35).

As concentrações médias de fósforo inorgânico não apatita (PINA) encontradas no sedimentos superficiais foram inferiores às encontradas por Cavalcante et al. (2018) nos reservatórios Gargalheiras e Cruzeta, porém próximas às encontradas por Liu et al. (2013) no Lago Taihu; Pu et al. (2017) no Lago Baiyangdian, e Gao (2012) no Lago Rongcheng Swan. Diferentemente do LP, todos os demais são lagos rasos eutróficos. Exceto os dois primeiros que são brasileiros, os demais localizam-se na China. As concentrações médias de PINA encontradas nos sedimentos superficiais para os lagos/reservatórios Gargalheiras, Cruzeta, Taihu, Baiyangdian e Rongcheng Swan foram, respectivamente 913 mg kg⁻¹, 902 mg kg⁻¹, 135 mg kg⁻¹, 40 mg kg⁻¹, 65 mg kg⁻¹.

As concentrações médias de fósforo apatita (PA), no entanto, foram bem inferiores às encontradas no LP. As concentrações médias nos lagos/reservatórios Gargalheiras, Cruzeta, Taihu, Baiyangdian e Rongcheng Swan foram, respectivamente 607 mg kg⁻¹, 889 mg kg⁻¹, 209 mg kg⁻¹, 280 mg kg⁻¹ e 179 mg kg⁻¹. Esses resultados revelam que a forma não biodisponível (PA) encontra-se em grande proporção nesses ambientes, diferentemente do Lago Paranoá. As concentrações médias de fósforo orgânico (PO) encontradas no Lago Taihu (181 mg kg⁻¹) e Baiyangdian (161 mg kg⁻¹) também estiveram bem acima das encontradas no LP (Liu et al., 2013; Pu et al., 2017).

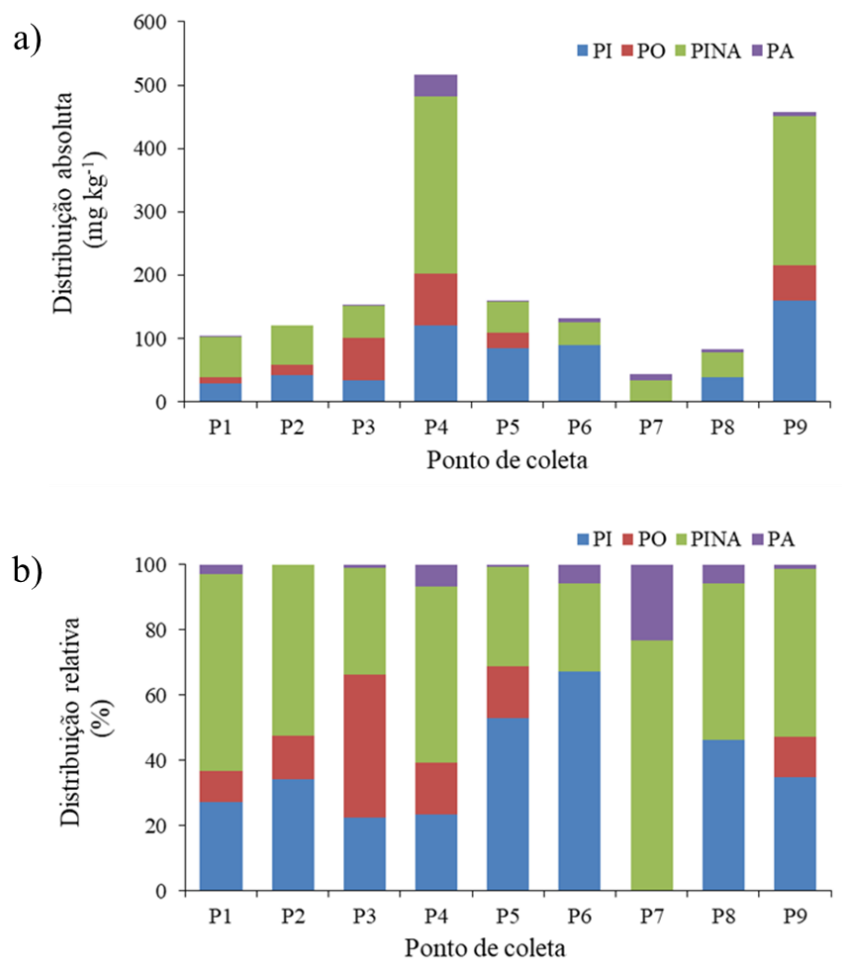


Figura 35 – Distribuição absoluta (a) e relativa (b) das formas de fósforo nos sedimentos superficiais dos Lago Paranoá. Fósforo Inorgânico (PI), Fósforo Orgânico (PO), Fósforo Inorgânico Não Apatita (PINA) e Fósforo Apatita (PA).

Nos testemunhos, no entanto, a distribuição espacial é significativa ($p < 0,05$), exceto para o fósforo apatita (PA) (Anexos, Figura 43), com concentrações absolutas variando de 10,4 a 569 mg kg⁻¹ (média 299 mg kg⁻¹) para o PI, 88,4 a 441 mg kg⁻¹ (276 mg kg⁻¹) para o PO, 157 a 861 mg kg⁻¹ para o PINA (607 mg kg⁻¹) e de 39,7 a 82 mg kg⁻¹ (64,7 mg kg⁻¹) para o PA.

As maiores concentrações absolutas, considerando todas as formas de fósforo, foram encontradas no ponto sul (PS) e no ponto norte (PN), pontos próximos aos tributários de maior e às estações de tratamento de esgoto. Concentrações relativamente menores foram encontradas no ponto central (PC) (Figura 38). As formas biodisponíveis nos testemunhos do Lago Paranoá representam 94,8% das formas determinadas, destacando-se também a forma PINA como a forma predominante, com 48,7% (Figura 36).

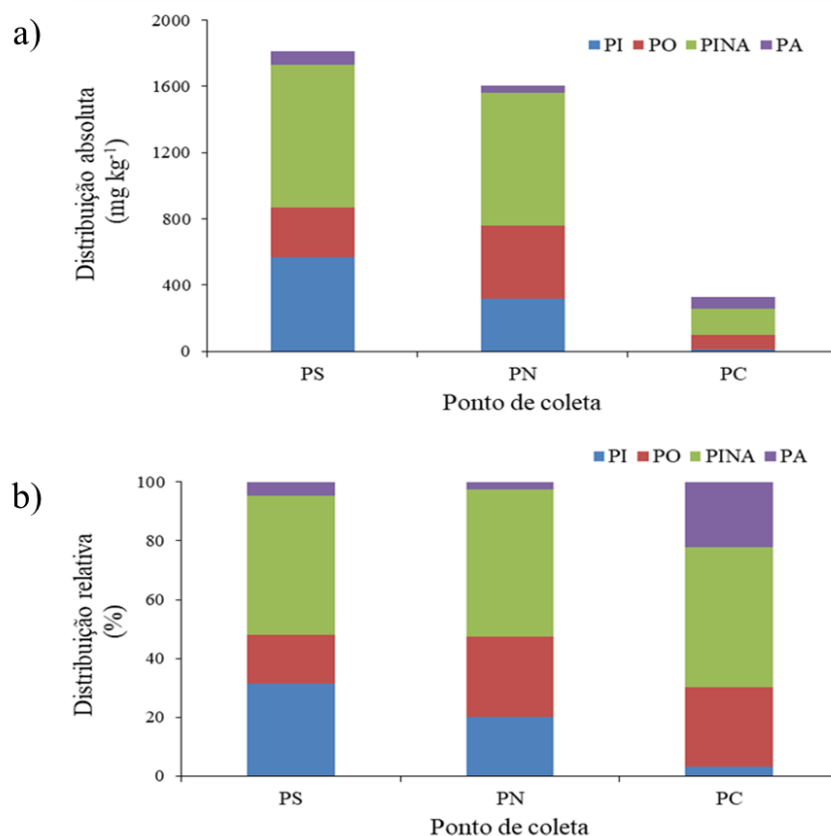


Figura 36 – Distribuição absoluta (a) e relativa (b) das formas de fósforo nos testemunhos do Lago Paranoá. Fósforo Inorgânico (PI), Fósforo Orgânico (PO), Fósforo Inorgânico Não Apatita (PINA) e Fósforo Apatita (PA).

As concentrações médias de fósforo inorgânico não apatita (PINA), fósforo apatita (PA) e fósforo orgânico (PO) encontradas nos testemunhos do Lago Paranoá foram inferiores às encontradas por Liu et al. (2013) no Lago Taihu, que encontraram, respectivamente, 145 mg kg⁻¹, 217 mg kg⁻¹ e 101 mg kg⁻¹. Esses valores podem estar relacionados ao grau de trofia do lago, que experimenta desde a década de 80 florações de cianobactérias no verão, como resultado da pressão urbana e industrial na sua bacia. Além disso, segundo Liu et al. (2013), a carga interna pode ser particularmente importante em lagos rasos devido às frequentes perturbações no sedimento, desempenhando um papel fundamental nos níveis de fósforo na água sobreposta.

A distribuição de fósforo no sedimento pode explicar o elevado coeficiente de retenção (R_P) observado no Lago Paranoá para este nutriente (item 5.7), com grandes concentrações e diferentes formas de fósforo sendo armazenadas neste compartimento, especialmente as biodisponíveis, que uma vez mobilizadas para a coluna d'água podem favorecer florações sazonais ou permanentes das águas, com efeitos adversos aos seus usos múltiplos. Como o

Lago Paranoá já tem um histórico de florações de cianobactérias e é um dos reservatórios que abastece parte da população de Brasília torna-se fundamental estudos de fracionamento de fósforo.

5.8.2.2 Vertical

A distribuição vertical das diferentes formas de fósforo apresenta comportamento distinto para cada testemunho analisado (Ponto Norte, Ponto Sul e Ponto Central) (Figura 37).

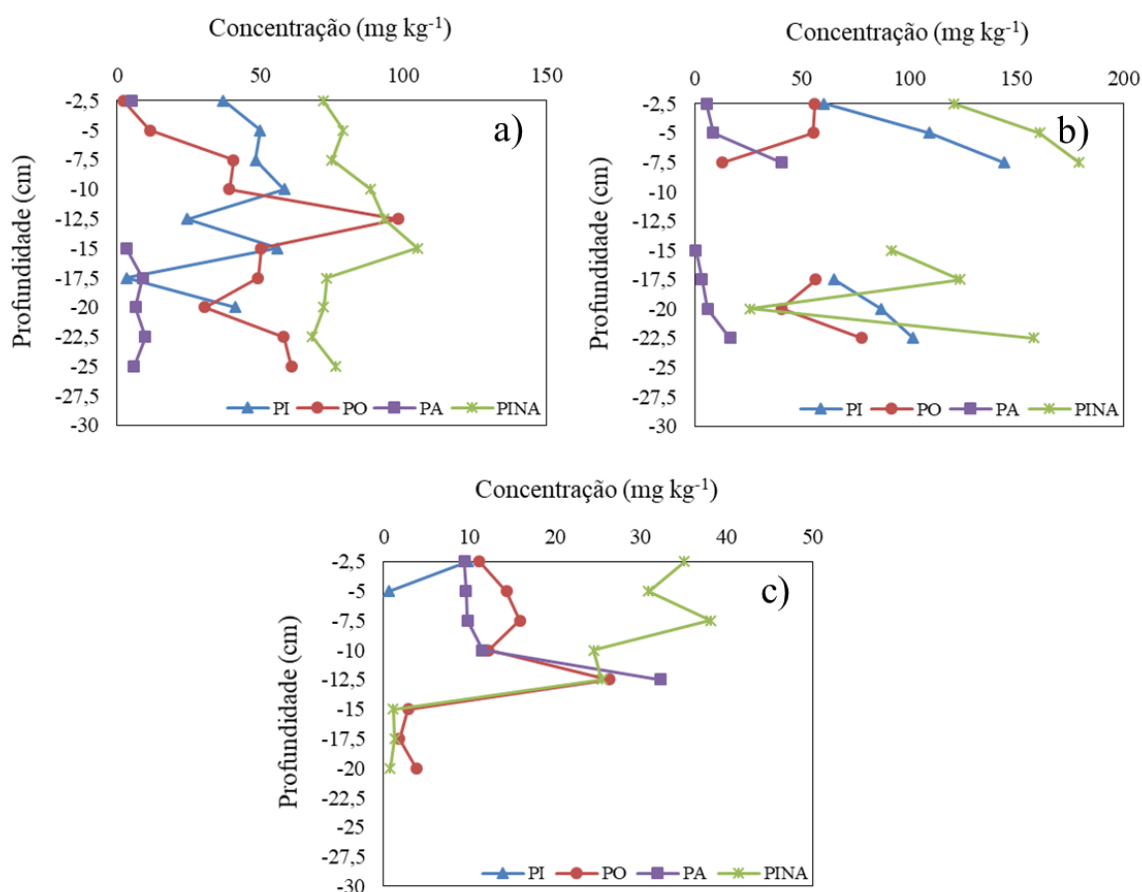


Figura 37 – Perfil vertical das formas de fósforo nos testemunhos do Lago Paranoá. (a) Ponto Norte, (b) Ponto Sul, e (c) Ponto Central. Fósforo Inorgânico (PI), Fósforo Orgânico (PO), Fósforo Inorgânico Não Apatita (PINA) e Fósforo Apatita (PA).

As concentrações de fósforo inorgânico (PI), fósforo orgânico (PO), fósforo inorgânico não apatita (PINA) e fósforo apatita (PA) no ponto norte variaram de 3,27 a 50 mg kg⁻¹, 2,1 a 98,1 mg kg⁻¹, 68,3 a 105 mg kg⁻¹ e 3,25 a 9,89 mg kg⁻¹, respectivamente (Figura 37a), com poucas tendências verticais. PO e PINA diminuíram verticalmente com o aumento

da profundidade entre 12,5 e 20 cm e 15 e 17,5, respectivamente. PINA apresentou concentrações mais homogêneas a partir de 17,5 cm. Concentrações verticais mais homogêneas são observadas para PA (Figura 37a).

Poucas tendências verticais também foram observadas para o ponto sul, com concentrações de PI, PO, PINA e PA variando de 60,5 a 144 mg kg⁻¹, 12,7 a 78,1 mg kg⁻¹, 25,8 a 179 mg kg⁻¹ e 0,62 a 40,7 mg kg⁻¹, respectivamente. As concentrações de PO, diferentemente das demais (PI, PINA e PA), apresenta diminuição vertical até a profundidade de 7,5 cm. PO e PINA tende a diminuir entre 17,5 e 20 cm e todas as demais formas tende a aumentar entre 20 e 22,5 cm. Concentrações verticais mais homogêneas também são observadas para PA neste ponto (Figura 37b).

As concentrações de PI, PO, PINA e PA no ponto central variaram de 0,58 a 9,8 mg kg⁻¹, 1,86 a 26,3 mg kg⁻¹, 0,79 a 35,1 mg kg⁻¹ e 9,4 a 32,3 mg kg⁻¹, respectivamente (Figura 39c). Apesar do aumento de concentração em 7,5 cm e 12,5 cm de profundidade, a tendência geral para as concentrações de PINA e PO é diminuir verticalmente até uma distribuição mais homogênea a partir de 15 cm de profundidade (Figura 37c). Com exceção da concentração à 12,5 cm de profundidade, a distribuição de PA é mais homogênea. Dados de PI foram escassos em função da disponibilidade de amostras.

Esses resultados podem estar relacionados às características da bacia hidrográfica como tipo de solo, composição química dos sedimentos, taxa de sedimentação, dentre outros (Cavalcante et al., 2018). O tipo de uso e ocupação do solo também é importante, definindo as cargas externas que podem atingir os corpos d'água.

6 CONCLUSÕES

Os resultados tornaram evidente a variação sazonal de diversos parâmetros físicos, químicos e biológicos das águas do Lago Paranoá, com valores predominantemente mais altos na estação chuvosa para temperatura, condutividade elétrica, silício e clorofila-*a*. A distribuição espacial das variáveis analisadas, no entanto, demonstrou que o Lago Paranoá, em geral, é bastante homogêneo.

DBO, OD, clorofila-*a* e fósforo total apresentaram valores de acordo com as condições de qualidade previstas para águas doce classe 2, o que demonstra que as águas do Lago Paranoá, até o momento, são de boa qualidade. Embora não haja padrões de lançamento de efluentes para fósforo, as estações de tratamento ainda não afetam sobremaneira as características da água do reservatório. Esses dados podem ser corroborados com o índice de estado trófico do reservatório, que variou da condição mesotrófica na estação de chuva, para a oligotrófica na estação de seca.

O balanço de massa permitiu a identificação de padrões espaciais nas cargas externas (fonte alóctones) de fósforo para o lago, enfatizando os tributários da região sul, mais especificamente o Riacho Fundo e as estações de tratamento de esgoto, como as mais importantes fontes de fósforo. Portanto, medidas específicas para controlar o aporte de P devem ser destinadas à essas fontes.

O estudo também identificou os níveis de retenção de fósforo e os principais compartimento de armazenamento, com grande parte deste nutriente sendo retido na coluna sedimentar. Dentre os fatores que podem influenciar a retenção de fósforo no Lago Paranoá destacam-se: carga de fósforo afluyente (fontes alóctones) e tempo de detenção hidráulica (TDH).

O fracionamento químico de fósforo nos sedimentos identificou uma grande quantidade de formas biodisponíveis, destacando-se a forma adsorvida às espécies de ferro e alumínio como a predominante (PINA), o que pode representar um risco à eutrofização do Lago Paranoá. No entanto, não foi possível avaliar as condições físico-químicas envolvidas na possível mobilização do fósforo para a coluna d'água. Fluxos difusivos de ortofosfato mostraram que a mobilização de fósforo a partir do sedimento ainda é incipiente, principalmente se comparada às cargas externas (alóctones).

Portanto, a abordagem utilizada neste estudo, baseada em um balanço de massa de P, incluindo espécies orgânicas e inorgânica nos diferentes compartimentos do Lago Paranoá,

mostra-se uma ferramenta apropriada e importante para a compreensão da dinâmica de fósforo em reservatórios tropicais profundos, possibilitando a implementação de mecanismos de gestão de recursos hídricos que enfoquem na redução do aporte de fósforo, e o consequente desenvolvimento de processos de eutrofização.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADASA (2017) Relatório Anual de Atividades 2017. Brasília.
- ANA (2012) Panorama da qualidade das águas superficiais do Brasil, 1 ed. Brasília
- APHA, WWA, WEF (2005) Standard methods for the examination of water and wastewater, 21st edn.
- Bellotto VR (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.
- Berner RA (1980) Early Diagenesis: A theoretical Approach, 1st edn. Princeton University Press, Princeton.
- Berner RA (1971) Principles of chemical sedimentology, MacGraw-Hi. New York
- Bezerra-Neto JF, Gagliardi LM, Pena L, Brandão M, Brighenti LS, Antônio F, Barbosa R (2019) Effects of precipitation on summer epilimnion thickness in tropical lakes. *Limnologica* 74:42–50 . doi: 10.1016/j.limno.2018.10.004.
- Bezerra AF de M, Becker V, Mattos A (2014) Balanço de Massa de Fósforo Total e o Estado Trófico em Reservatórios do Semiárido Brasileiro. *Rev Bras Recur Hídricos* 19:67–76.
- Bowes MJ, Smith JT, Jarvie HP, Neal C (2008) Modelling of phosphorus inputs to rivers from diffuse and point sources. *Sci Total Environ* 395:125–138 . doi: 10.1016/j.scitotenv.2008.01.054.
- Brandão IL de S, Mannaerts C, Saraiva ACF (2017) Seasonal variation of phytoplankton indicates small impacts of anthropic activities in a Brazilian Amazonian reserve. *Ecohydrol Hydrobiol* 17:217–226 . doi: 10.1016/j.ecohyd.2017.04.001.
- BRASIL (2011) Levantamento da Geodiversidade - Projeto Atlas Pluviométrico do Brasil - Isoetas Anuais Médias Período 1977 a 2006.
- Broothaerts N, Kissi E, Poesen J, Rompaey A Van, Getahun K, Ranst E Van, Diels J (2012) Catena Spatial patterns , causes and consequences of landslides in the Gilgel Gibe catchment , SW Ethiopia. Elsevier B.V.
- Buck DG, Esselman PC, Jiang S, Wainwright JD, Brenner M, Cohen MJ (2019) Seasonal Fluxes of Dissolved Nutrients in Streams of Catchments Dominated by Swidden Agriculture in the Maya Forest of Belize , Central America. doi: 10.3390/w11040664.
- Cao X, Zhu J, Lu M, Ge C, Zhou L, Yang G (2019) Ecotoxicology and Environmental Safety Phosphorus sorption behavior on sediments in Sanggou Bay related with their compositions by sequential fractionation. *Ecotoxicol Environ Saf* 169:144–149 . doi:

- 10.1016/j.ecoenv.2018.11.007.
- Carlson RE (1977) A trophic state index for lakes. *Limnol Oceanogr* 22: 22-30.
- Carmouze J-P, Bellotto V, Maddock J, Romanazzi A (1997) A versatile in situ sediment pore water sampler. *Mangroves Salt Marshes* 1:73–78 . doi: 10.1023/A:1009988000065.
- Cavalcante H, Araújo F, Noyma NP, Becker V (2018) Science of the Total Environment Phosphorus fractionation in sediments of tropical semiarid reservoirs. *Sci Total Environ* 620:1022–1029.
- CETESB (2017) Qualidade das águas interiores no Estado de São Paulo. São Paulo.
- CETESB, ANA (2011) Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos.
- Chapra SC (1997) Surface Water Quality Modeling, McGraw-Hill. New York.
- Codd GA, Morrison LF, Metcalf JS (2005) Cyanobacterial toxins: Risk management for health protection. *Toxicol Appl Pharmacol* 203:264–272 . doi: 10.1016/j.taap.2004.02.016.
- CONAMA (2005) Resolução conama nº 357, de 17 de março de 2005.
- CONAMA (2011) Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011.
- Cook PLM, Aldridge KT, Lamontagne S, Brookes JD (2010) Retention of nitrogen , phosphorus and silicon in a large semi-arid riverine lake system. *Hydrobiologia* 649:49–63 . doi: 10.1007/s10533-009-9389-6.
- Cope V, Mercante CTJ, Carmo CF do, Sendacz S, Monteiro Junior AJ (2011) Mass balance of nutrients during the filling phase of two reservoirs of Sistema Produtor Alto Tietê (SPAT). *Acta Sci Biol Sci* 33:49–57 . doi: 10.4025/actascibiolsci.v33i1.7313.
- Coppens J, Özen A, Tavşanoğlu TN, Erdoğan Ş, Levi EE, Yozgatligil C, Jeppesen E, Beklioğlu M (2016) Impact of alternating wet and dry periods on long-term seasonal phosphorus and nitrogen budgets of two shallow Mediterranean lakes. *Sci Total Environ* 563–564:456–467 . doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.04.028.
- Cotovicz Jr. LC, Machado E da C, Brandini N, Zem RC, Knoppers BA (2014) Distributions of total , inorganic and organic phosphorus in surface and recent sediments of the sub-tropical and semi-pristine Guaratuba Bay estuary , SE Distributions of total , inorganic and organic phosphorus in surface and recent sediments of the sub. doi: 10.1007/s12665-013-2958-y.
- Crowe SA, O’Neill AH, Katsev S, Hehanussa P, Haffner GD, Sundby B, Mucci A, Fowle DA (2008) The biogeochemistry of tropical lakes: A case study from Lake Matano, Indonesia. *Limnol Oceanogr* 53:319–331 . doi: 10.4319/lo.2008.53.1.0319.
- Cunha D, Calijuri M do C, Lamparelli M (2013) A trophic state index for tropical /

- subtropical reservoirs (TSI tsr). *Ecol Eng* 60:126–134 . doi: 10.1016/j.ecoleng.2013.07.058.
- Elser JJ (2012) Phosphorus: A limiting nutrient for humanity? *Curr Opin Biotechnol* 23:833–838 . doi: 10.1016/j.copbio.2012.03.001.
- Em D, Geotêxtil M, Abe CH, Abe LY I-117 - avaliação da secagem da torta de lodo de etas após drenagem em manta geotêxtil. 1–6.
- Esteves FDA (2011) Fundamentos de Limnologia. In: Interface. p 826.
- Esteves FDA, Barbieri R (2011) Fundamentos de Limnologia. Rio de Janeiro.
- Esteves FDA, Caliman A (2011) Águas Continentais: características do Meio, compartimentos e suas comunidades. In: Editora Interciência Ltda (ed) Fundamentos de Limnologia, 3. ed. Rio de Janeiro, pp 113–118.
- Esteves FDA, Camargo AFM (2011) Sedimentos Límnicos. In: Interciência (ed) Fundamen. Rio de Janeiro, pp 339–354.
- Esteves FDA, Meirelles-Pereira F (2011) Eutrofização artificial. In: Editora Interciência Ltda. (ed) Fundamentos de Limnologia, 3 ed. Rio de Janeiro, pp 625–655.
- Esteves FDA, Panosso R (2011) Fósforo. In: Editora Interciência Ltda (ed) Fundamentos de Limnologia, 3 ed. Rio de Janeiro, pp 259–281.
- Farias NJ V. (2011) Desempenho de filtros lentos, com diferentes períodos de amadurecimento, precedidos de pré-filtração em pedregulho no tratamento de água contendo células tóxicas de *Microcystis aeruginosa*. Universidade de Brasília.
- Ferrante JET, Rancan L, Braga Netto P (2001) III - Meio Físico. In: Secretaria de Meio Ambiente e Recursos Hídricos - SEMARH (ed) Olhares sobre o Lago Paranoá, 1st edn. Brasília, p 425.
- Friese K, Schmidt G, Carvalho J, Lena D, Arias H, Jr N, Zachmann DW (2010) Limnologica Anthropogenic influence on the degradation of an urban lake – The Pampulha reservoir in Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil. *Limnologica* 40:114–125. doi: 10.1016/j.limno.2009.12.001.
- Gao L (2012) Phosphorus Release from the Sediments in Rongcheng Swan Lake under Different pH Conditions. *Procedia Environ Sci* 13:2077–2084 . doi: 10.1016/j.proenv.2012.01.197.
- Garnier J, Leporcq B, Sanchez N, Philippon (1999) Biogeochemical mass-balances (C, N, P, Si) in three large reservoirs of the Seine Basin (France). *Biogeochemistry* 47:119–146 . doi: 10.1023/A:1006101318417.
- GDF 3.1 – Relatório do Meio Físico e Biótico. ZEE - Zo. Ecológico-Econômico do 1–172.

- Gibson CE, Wang G, Foy RH, David Lennox S (2000) The importance of catchment and lake processes in the phosphorus budget of a large lake. *Chemosphere* 42:215–220 . doi: 10.1016/S0045-6535(00)00128-4.
- Håkanson L, Ostapenia AP, Boulion V V. (2003) A mass-balance model for phosphorus in lakes accounting for biouptake and retention in biota. *Freshw Biol* 48:928–950 . doi: 10.1046/j.1365-2427.2003.01057.x.
- Havens KE, Fukushima T, Xie P, Iwakuma T, James RT, Takamura N, Hanazato T, Yamamoto T (2001) Nutrient dynamics and the eutrophication of shallow lakes Kasumigaura (Japan), Donghu (PR China), and Okeechobee (USA). *Environ Pollut* 111:263–272 . doi: 10.1016/S0269-7491(00)00074-9.
- Henry R, Carmo CF Do, Bicudo DDC (2004) Trophic status of a Brazilian urban reservoir and prognosis about the recovery of water quality'. *Acta Limnol Bras* 16:251–262.
- Holdren GCJ, Armstrong DE (1980) Factors affecting phosphorus release from intact lake sediment cores[J]. *Environ Sci Technol* 14:79–87 . doi: 10.1021/es60161a014.
- Ji Z-G (2008) Lakes and reservoirs. In: *Hydrodynamics and Water Quality: Modeling Rivers, Lakes, and Estuaries*.
- Jin X, Wang S, Pang Y, Chang F (2006) Phosphorus fractions and the effect of pH on the phosphorus release of the sediments from different trophic areas. 139:288–295 . doi: 10.1016/j.envpol.2005.05.010.
- Kenney WF, Whitmore TJ, Buck DG, Brenner M, Curtis JH, Di JJ, Kenney PL, Schelske CL (2014) Whole-basin, mass-balance approach for identifying critical phosphorus-loading thresholds in shallow lakes. *J Paleolimnol* 51:515–528 . doi: 10.1007/s10933-014-9771-9.
- Kirillin G, Shatwell T (2016) *Earth-Science Reviews* Generalized scaling of seasonal thermal stratification in lakes. 161:179–190.
- Klump JV, Martens CS (1981) Biogeochemical cycling in an organic rich coastal marine basin-II. Nutrient sediment-water exchange processes. *Geochim Cosmochim Acta* 45: . doi: 10.1016/0016-7037(81)90267-2.
- Kõiv T, Nõges T, Laas A (2011) Phosphorus retention as a function of external loading, hydraulic turnover time, area and relative depth in 54 lakes and reservoirs. *Hydrobiologia* 660:105–115 . doi: 10.1007/s10750-010-0411-8.
- Kottek M, Grieser J, Beck C, Rudolf B, Rubel F (2006) World map of the Köppen-Geiger climate classification updated. *Meteorol Zeitschrift* 15:259–263 . doi: 10.1127/0941-2948/2006/0130.

- Lamparelli MC (2004) Graus de trofia em corpos d' água do Estado de São Paulo :
- León JG, Pedrozo FL, Temporetti PF (2017) Phosphorus fractions and sorption dynamics in the sediments of two Ca-SO₄ water reservoirs in the central Argentine Andes. *Int J Sediment Res* 32:442–451 . doi: 10.1016/j.ijsrc.2017.03.002.
- Li Z, Tang H, Xiao Y, Zhao H, Li Q, Ji F (2016) Factors influencing phosphorus adsorption onto sediment in a dynamic environment. 10:1–11.
- Liu E, Shen J, Yuan H, Zhang E, Du C (2013) The spatio-temporal variations of sedimentary phosphorus in Taihu Lake and the implications for internal loading change and recent eutrophication. *Hydrobiologia* 711:87–98 . doi: 10.1007/s10750-013-1465-1.
- Mar da Costa NY, Boaventura GR, Mulholland DS, Araújo DF, Moreira RCA, Faial KCF, Bomfim E de O (2016) Biogeochemical mechanisms controlling trophic state and micropollutant concentrations in a tropical artificial lake. *Environ Earth Sci* 75: . doi: 10.1007/s12665-016-5629-y.
- Miranda SA, Matvienko B (2003) Rain and groundwater as phosphorus sources of a small reservoir. *Lakes Reserv Res Manag* 8:27–30 . doi: 10.1046/j.1440-1770.2003.00206.x.
- Moosmann L, Gächter R, Müller B, Wüest A (2006) Is phosphorus retention in autochthonous lake sediments controlled by oxygen or phosphorus? *Limnol Oceanogr* 51:763–771 . doi: 10.4319/lo.2006.51.1_part_2.0763.
- Morabito G, Rogora M, Austoni M, Ciampittello M (2018) Could the extreme meteorological events in Lake Maggiore watershed determine a climate-driven eutrophication process? *Hydrobiologia* 824:1–13 . doi: 10.1007/s10750-018-3549-4.
- Morales-Marín LA, Wheeler HS, Lindenschmidt KE (2017) Assessment of nutrient loadings of a large multipurpose prairie reservoir. *J Hydrol* 550:166–185 . doi: 10.1016/j.jhydrol.2017.04.043.
- Nikolai SJ, Dzialowski AR (2014) Effects of internal phosphorus loading on nutrient limitation in a eutrophic reservoir. *Limnologica* 49:33–41 . doi: 10.1016/j.limno.2014.08.005.
- Nishri A, Hamilton DP (2010) A mass balance evaluation of the ecological significance of historical nitrogen fluxes in Lake Kinneret. *Hydrobiologia* 655:109–119 . doi: 10.1007/s10750-010-0408-3.
- Nõges T, Järvet A, Kisand A, Laugaste R, Loigu E, Skakalski B, Nõges P (2007) Reaction of large and shallow lakes Peipsi and Võrtsjärv to the changes of nutrient loading. *Hydrobiologia* 584:253–264 . doi: 10.1007/s10750-007-0603-z.
- Nunes G (2016) Aplicação do modelo SWAT no estudo hidrológico e de qualidade da água da

bacia do Lago Paranoá-DF.

- Oliveira JNP (2012) A influência da poluição difusa e do regime hidrológico peculiar do semiárido na qualidade da água de um reservatório tropical. 100.
- Pardo P, Rauret G, Ferm J (2004) Shortened screening method for phosphorus fractionation in sediments A complementary approach to the standards, measurements and testing harmonised protocol. 508:201–206 . doi: 10.1016/j.aca.2003.11.005.
- Pearce AR, Chambers LG, Hasenmueller EA (2017) Characterizing nutrient distributions and fluxes in a eutrophic reservoir, Midwestern United States. *Sci Total Environ* 581–582:589–600 . doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.12.168.
- Pellens IC, Bellotto VR, Kuroshima KN, Abreu JGN (1998) Fósforo E Suas Formas Nos Sedimentos Da Plataforma Continental Do Estado De Santa. 51–60.
- Pu X, Cheng H, Tysklind M, Xie J, Lu L, Yang S (2017) Occurrence of water phosphorus at the water-sediment interface of a freshwater shallow lake : Indications of lake chemistry. 81:443–452 . doi: 10.1016/j.ecolind.2017.06.006.
- Ramírez-Zierold JA, Merino-Ibarra M, Monroy-Ríos E, Olson M, Castillo FS, Gallegos ME, Vilaclara G (2010) Changing water, phosphorus and nitrogen budgets for Valle de Bravo reservoir, water supply for Mexico City Metropolitan Area. *Lake Reserv Manag* 26:23–34 . doi: 10.1080/07438140903539790.
- Reynolds CS, Davies PS (2001) Sources and bioavailability of phosphorus fractions in freshwaters : a British perspective.
- Salas HJ, Martino P (1991) A simplified phosphorus trophic state model for warm-water tropical lakes. 25:341–350.
- Sallam GAH, Elsayed EA (2018) Estimating relations between temperature , relative humidity as independent variables and selected water quality parameters in Lake Manzala , Egypt. *Ain Shams Eng J* 9:1–14 . doi: 10.1016/j.asej.2015.10.002.
- Saraiva AL de L (2012) Análise dos impactos da dinâmica de sólidos e de nutrientes na qualidade da água de ambiente lântico utilizado no abastecimento de comunidades amazônicas. Universidade Federal do Pará.
- Schernewski G (2003) Nutrient budgets, dynamics and storm effects in a eutrophic, stratified baltic lake. *Acta Hydrochim Hydrobiol* 31:152–161 . doi: 10.1002/aheh.200300479
- Schindler DE, Scheuerell MD (2002) Habitat coupling in lake ecosystems. *Oikos* 98:177–189 . doi: 10.1034/j.1600-0706.2002.980201.x.
- Shujuan SUN, Suiliang H, Xueming SUN, Wei WEN (2009) Phosphorus fractions and its release in the sediments of Haihe River , China. *J Environ Sci* 21:291–295 . doi:

- 10.1016/S1001-0742(08)62266-4.
- Smith VH, Schindler DW (2009) Eutrophication science: where do we go from here? *Trends Ecol Evol* 24:201–207 . doi: 10.1016/j.tree.2008.11.009.
- Soliman NF, El GM, Okbah MA (2017) Evaluation of phosphorus bioavailability in El Mex Bay and Lake Mariut sediments. *Int J Sediment Res* 32:432–441. doi: 10.1016/j.ijsrc.2017.05.006.
- Søndergaard M, Jensen JP, Jeppesen E (2003) Role of sediment and internal loading of phosphorus in shallow lakes. *Hydrobiologia* 506–509:135–145 . doi: 10.1023/B:HYDR.0000008611.12704.dd.
- Søndergaard M, Jensen JP, Jeppesen E (2001) Retention and Internal Loading of Phosphorus in Shallow , Eutrophic Lakes. 427–442 . doi: 10.1100/tsw.2001.72.
- Sterner RW (2008) On the phosphorus limitation paradigm for lakes. *Int Rev Hydrobiol* 93:433–445 . doi: 10.1002/iroh.200811068.
- Straskraba M, Tundisi JG (2000) Introdução. In: Straskraba M, Tundisi JG (eds) *Diretrizes para o gerenciamento de lagos*, 1st edn. São Carlos, p 280.
- Strickland JDH, Parsons TR (1977) *A practical handbook of seawater analysis*. Ottawa.
- Thoman R V., Mueller JA (1987) *Principle os surface water quality modelling and control*, Harper & R. USA.
- Tomaszek JA, Koszelnik P (2003) A simple model of nitrogen retention in reservoirs. *Hydrobiologia* 504:51–58 . doi: 10.1023/B:HYDR.0000008507.66924.23.
- Torres IC, Resck RP., R PC (2007) Mass balance estimation of nitrogen, carbon, phosphorus and total suspended solids in the urban eutrophic, Pampulha reservoir, Brazil. *Biologia (Bratisl)*. 19:79–91.
- Tu L, Jarosch KA, Schneider T, Grosjean M (2019) Science of the Total Environment Phosphorus fractions in sediments and their relevance for historical lake eutrophication in the Ponte Tresa basin (Lake Lugano , Switzerland) since 1959. *Sci Total Environ* 685:806–817 . doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.06.243.
- Ul Solim S, Wanganeo A (2008) Excessive phosphorus loading to Dal Lake, India: Implications for managing shallow eutrophic lakes in urbanized watersheds. *Int Rev Hydrobiol* 93:148–166 . doi: 10.1002/iroh.200710934.
- Verheyen D, Van Gaelen N, Ronchi B, Batelaan O, Struyf E, Govers G, Merckx R, Diels J (2015) Dissolved phosphorus transport from soil to surface water in catchments with different land use. *Ambio* 44:228–240 . doi: 10.1007/s13280-014-0617-5.
- Vidal TF (2016) *Modelagem Fuzzy para sistema DBO/OD em reservatório*. Universidade

Federal do Ceará.

- Vidal TF, Capelo JN (2014) Dinâmica de nitrogênio e fósforo em reservatório na região semiárida utilizando balanço de massa. 402–407.
- Vollenweider RA (1975) Input-output models with special reference to the reference to the phosphorus loading concept in limnology. *Schweizerische Zeitschrift fur Hydrol* 37:53–84 . doi: <https://doi.org/10.1007/BF02505178>.
- Vollenweider RA (1976) Advances in defining critical loading levels for phosphorus in lake eutrophication. *Mem Ist Ital Idrobiol* 33:53–83.
- von Sperling M (2005) Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. Minas Gerais.
- Wang C, Zhang Y, Li H, Morrison RJ (2013) Sequential extraction procedures for the determination of phosphorus forms in sediment. 147–157 . doi: 10.1007/s10201-012-0397-1.
- Wang J, Chen J, Ding S, Guo J, Christopher D (2016) Effects of seasonal hypoxia on the release of phosphorus from sediments in deep-water ecosystem: A case study in Hongfeng. *Environ Pollut*. doi: 10.1016/j.envpol.2016.08.013.
- Wang Z, Lu S, Wu D, Chen F (2017) Control of internal phosphorus loading in eutrophic lakes using lanthanum-modified zeolite. *Chem Eng J* 327:505–513 . doi: 10.1016/j.cej.2017.06.111.
- Waters S, Webster-Brown JG (2016) The use of a mass balance phosphorus budget for informing nutrient management in shallow coastal lakes. *J Hydro-Environment Res* 10:32–49 . doi: 10.1016/j.jher.2015.11.002.
- Wetzel RG (2001) *Limnology: lake and rivers ecosystems*, 3th edn. Academic Press, San Diego
- Wetzel RG, Likens GE (1991) *Limnological Analysis*, 2nd edn. Springer Verlag, New York
- Withers PJA, Jarvie HP (2008) Delivery and cycling of phosphorus in rivers: A review. *Sci Total Environ* 400:379–395 . doi: 10.1016/j.scitotenv.2008.08.002.
- Woldeab B, Ambelu A, Mereta ST, Beyene A (2019) Effect of watershed land use on tributaries ' water quality in the east African Highland.
- Woldeab B, Beyene A, Ambelu A (2018) Seasonal and spatial variation of reservoir water quality in the southwest of Ethiopia. *Env Monit Assess* 190: . doi: <https://doi.org/10.1007/s10661-018-6527-4>.
- Worsfold P, Mckelvie I, Monbet P (2016) *Analytica Chimica Acta* Determination of phosphorus in natural waters: A historical review. *Anal Chim Acta* 918:8–20 . doi:

10.1016/j.aca.2016.02.047.

Zamparas M, Zacharias I (2014) Restoration of eutrophic freshwater by managing internal nutrient loads. A review. *Sci Total Environ* 496:551–562 . doi: 10.1016/j.scitotenv.2014.07.076.

Zhang L, Wang S, Wu Z (2014) Coupling effect of pH and dissolved oxygen in water column on nitrogen release at water-sediment interface of Erhai Lake, China. *Estuar Coast Shelf Sci* 149:178–186 . doi: 10.1016/j.ecss.2014.08.009.

Zhang Y, He F, Liu Z, Liu B, Zhou Q, Wu Z (2016) Release characteristics of sediment phosphorus in all fractions of West Lake, Hang Zhou, China. *Ecol Eng* 95:645–651 . doi: 10.1016/j.ecoleng.2016.06.014.

Zorzal-almeida S, Salim A, Roberto M, Andrade M, Novaes M De, Mauricio L, Campos D (2018) Science of the Total Environment Effects of land use and spatial processes in water and surface sediment of tropical reservoirs at local and regional scales. *Sci Total Environ* 644:237–246 . doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.06.361.

8 ANEXOS



Figura 38 – Pontos de coleta nos principais tributários do Lago Paranoá: a) Torto, b) Bananal, c) Riacho Fundo, e d) Gama.



Figura 39 – Ponto de coleta à jusante da barragem do Lago Paranoá: a) Torto, b) Bananal, c) Riacho Fundo, e d) Gama.

Amostrador de Água Intersticial - Vista Frontal

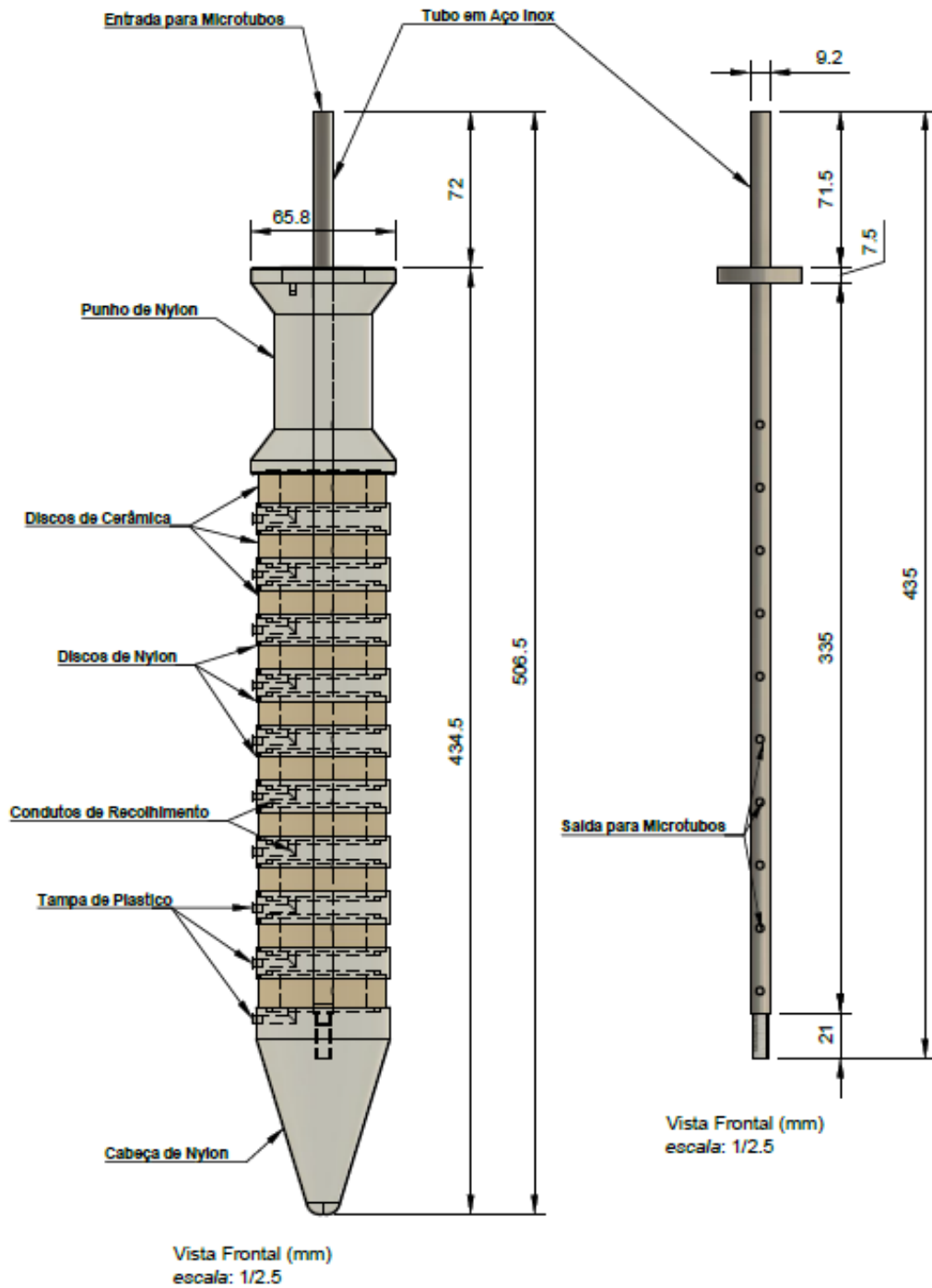
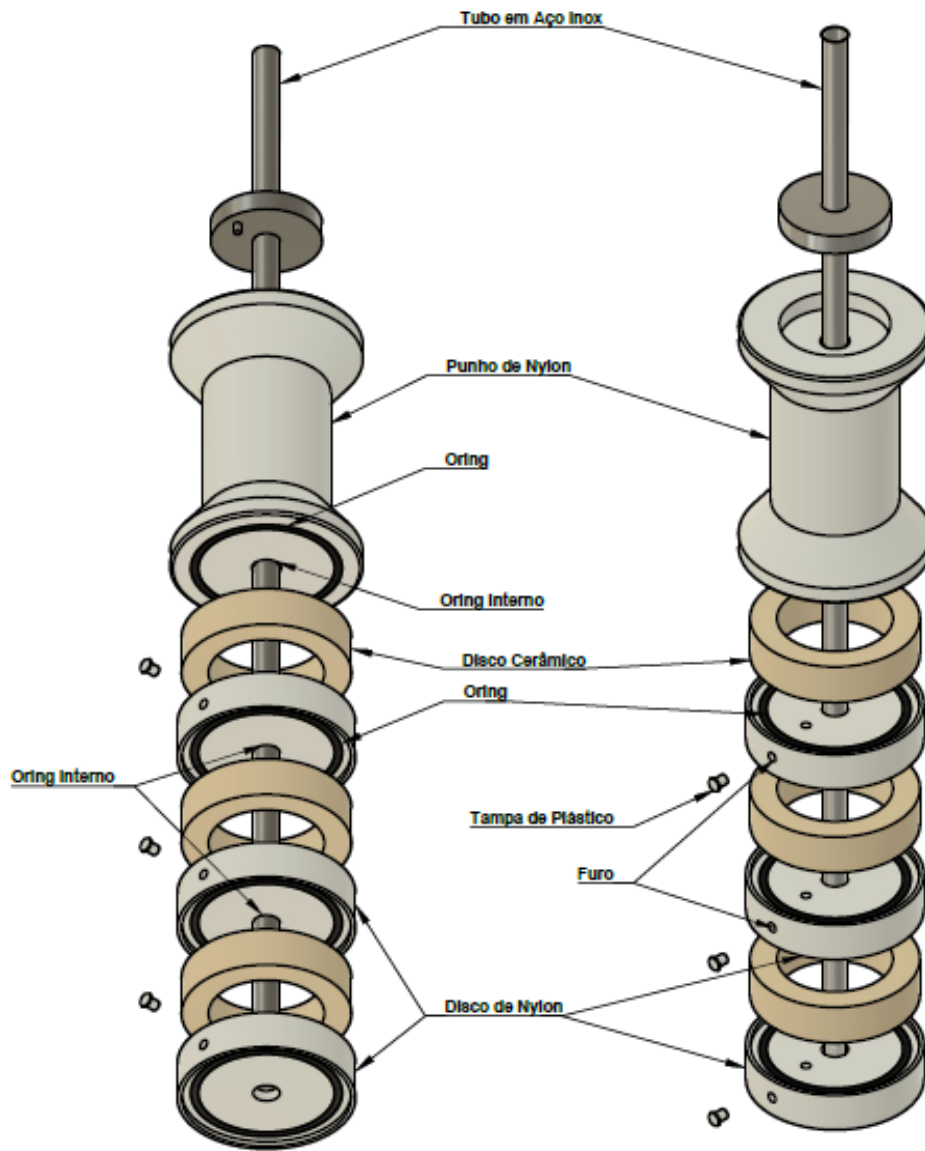


Figura 40 – Amostrador de água intersticial, Vista Frontal.

Amostrador de Água Intersticial - Vista Explodida



Vista Isométrica Explodida

Escala: 1/2

Figura 41 – Amostrador de água intersticial, Vista Isométrica Explodida.

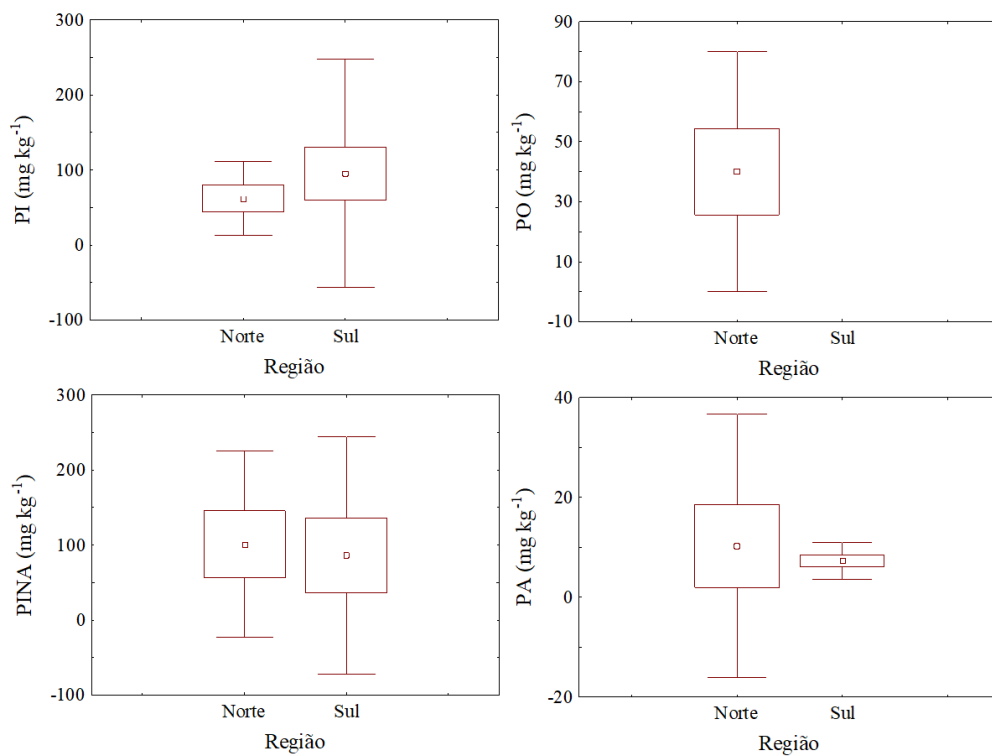


Figura 42 – Diagrama de Box Whisker da distribuição espacial das formas de fósforo nos sedimentos superficiais. Fósforo Inorgânico (PI), Fósforo Orgânico (PO), Fósforo Inorgânico Não Apatita (PINA) e Fósforo Apatita (PA).

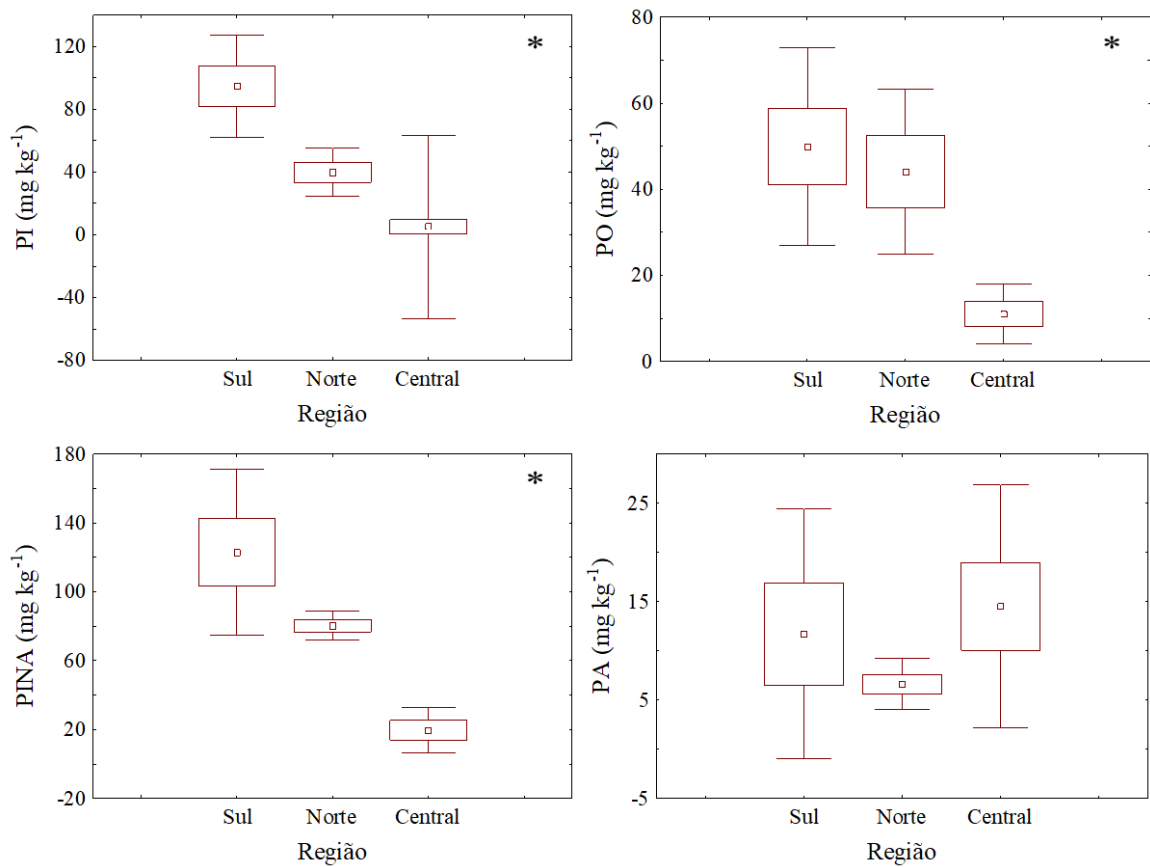


Figura 43 – Diagrama de Box Whisker da distribuição espacial das formas de fósforo nos testemunhos. Fósforo Inorgânico (PI), Fósforo Orgânico (PO), Fósforo Inorgânico Não Apatita (PINA) e Fósforo Apatita (PA). * Indica diferenças significativas ($p < 0,05$).