



University of Minho
School of Engineering



Reavaliação do diagnóstico/avaliação da qualidade da água e da quantidade de fósforo existente nos sedimentos das lagos das Sete Cidades, Furnas e Fogo



**GOVERNO
DOS AÇORES**

*Direção Regional do
Ordenamento do Território
e dos Recursos Hídricos*

Relatório Final

Outubro de 2023

Este relatório foi executado por:

Gilberto Martins (coord.)

Engenheiro Biológico, Investigador (Universidade do Minho)

António Guerreiro de Brito

Engenheiro do Ambiente, Prof. Catedrático (Instituto Superior de Agronomia, Universidade de Lisboa)

Luciana Peixoto

Bióloga, Investigadora (Universidade do Minho)

Índice

1. Introdução	4
2. Metodologia	5
2.1. Recolha de amostras de sedimentos nas lagoas das Sete-Cidades, Furnas e Fogo	5
2.2. Análise das diferentes formas de fósforo presente nos sedimentos	6
2.3. Formação especializada em técnicas de análise de fósforo	8
2.4. Ensaio de fluxo de fósforo na interface sedimentos-água	11
2.5. Modelação da diagénese do fósforo	12
2.6. Medidas de imobilização de fósforo nos sedimentos	14
3. Apresentação dos resultados	15
3.1. Quantificação das formas de fósforo nos sedimentos	15
3.2. Determinação do fluxo de fósforo entre o sedimento e a coluna de água	20
3.3. Previsão da diagénese do fósforo	22
3.4. Avaliação preliminar de materiais adsorventes como medida mitigadora do processo de eutrofização	24
4. Conclusões e recomendações	27
Agradecimentos	28
Referências	28

1. Introdução

O fósforo (P) é um elemento químico único e não renovável. Nos sistemas aquáticos, quantidades significativas de fósforo e outros nutrientes, nomeadamente o azoto, resultam na ocorrência de fenómenos de eutrofização, consequência do crescimento excessivo de algas e plantas aquáticas, juntamente com impactes indesejáveis na biodiversidade, qualidade da água, comunidades piscícolas e valor recreativo do meio ambiente. A eutrofização resulta, principalmente, de atividades antrópicas que ocorrem nas bacias hidrográficas – fertilização agrícola intensiva e descarga de águas residuais domésticas ou agroindustriais sem remoção de nutrientes, em especial de fósforo – e constitui um dos mais graves problemas de qualidade da água, com repercussões fortíssimas nas suas características químicas e biológicas (Martins et al., 2008). A eutrofização pode ser potenciada, não só por práticas normais de fertilização dos solos, mas também, por décadas de acumulação de fósforo nos sedimentos aquáticos, atualmente considerada uma das principais fontes de fósforo para a coluna de água (Martins et al., 2008). A eutrofização das massas de água superficiais é um dos problemas não resolvidos mais significativos ao nível da proteção dos recursos hídricos (Conley et al., 2009; EEA, 2010).

Nas lagoas dos Açores, apesar dos esforços em conter as cargas externas de fósforo drenadas na bacia hidrográfica endorreica, as concentrações de fósforo acumulado nos sedimentos lacustres podem retardar a resposta do ecossistema às reduções nas cargas externas. Neste quadro, várias avaliações de natureza técnico-científica determinantes para o controlo da eutrofização foram levados a cabo pela presente equipa técnica desde 2006. Assim, a partir desta data, foram realizados diversos estudos e ensaios que sustentaram o desenvolvimento de cenários prospetivos da qualidade da água com base em modelos matemáticos, que incluíram a caracterização da comunidade bacteriana presente nos sedimentos das lagoas açorianas, capaz de potenciar a libertação do fósforo dos sedimentos (Martins et al., 2010; Martins et al., 2011; Martins et al., 2012). Paralelamente, foram realizados estudos da mobilidade do fósforo nos sedimentos em microcosmos, através de microsensores e modelação matemática, o que permitiu a identificação dos fatores determinantes para a libertação do fósforo nos sedimentos e definir uma estratégia para a sua imobilização (Ribeiro et al., 2008; Ribeiro et al., 2014).

Doze anos passados e no seguimento do trabalho realizado anteriormente, a Direção Regional do Ordenamento do Território e dos Recursos Hídricos, DROTRH, entendeu efetuar uma reavaliação da quantidade de fósforo presente nos sedimentos das lagoas das Sete-Cidades, Furnas e Fogo e do seu potencial de dissolução para a coluna de água. Assim, o presente documento tem como objetivo apresentar os principais resultados obtidos no decorrer do projeto adjudicado ao consórcio Universidade do Minho e Universidade de Lisboa (Instituto Superior de Agronomia), incluindo uma nota sobre a formação laboratorial prestada, os resultados dos processos de modelação e simulação matemática de cenários de evolução e os resultados dos primeiros ensaios de adsorção de fósforo em diversos tipos de materiais.

2. Metodologia

2.1. Recolha de amostras de sedimentos nas lagoas das Sete-Cidades, Furnas e Fogo

A recolha de amostras de sedimentos nas lagoas das Sete-Cidades, Furnas e Fogo ocorreu entre 30 de janeiro e 1 de fevereiro de 2023. O processo de amostragem ocorreu com o suporte logístico e técnico da DROTRH (Figura 1).



Figura 1. Fotografias exemplificativas da campanha de amostragem de sedimentos.

As amostras de sedimento foram recolhidas nas zonas mais profundas das lagoas, utilizando um perfurador UWITEC (Figura 2), tipo gravitacional, que permite a recolha de sedimentos não perturbados, juntamente com a água intersticial e adjacente à interface sedimentos/água. Os sedimentos foram posteriormente seccionados em diferentes profundidades (0 a 5 cm, 5 a 15 cm e >15 cm) e armazenados a temperatura controlada (4 °C) até à sua análise. Em cada uma das lagoas estudadas foram recolhidas três amostras de sedimentos.

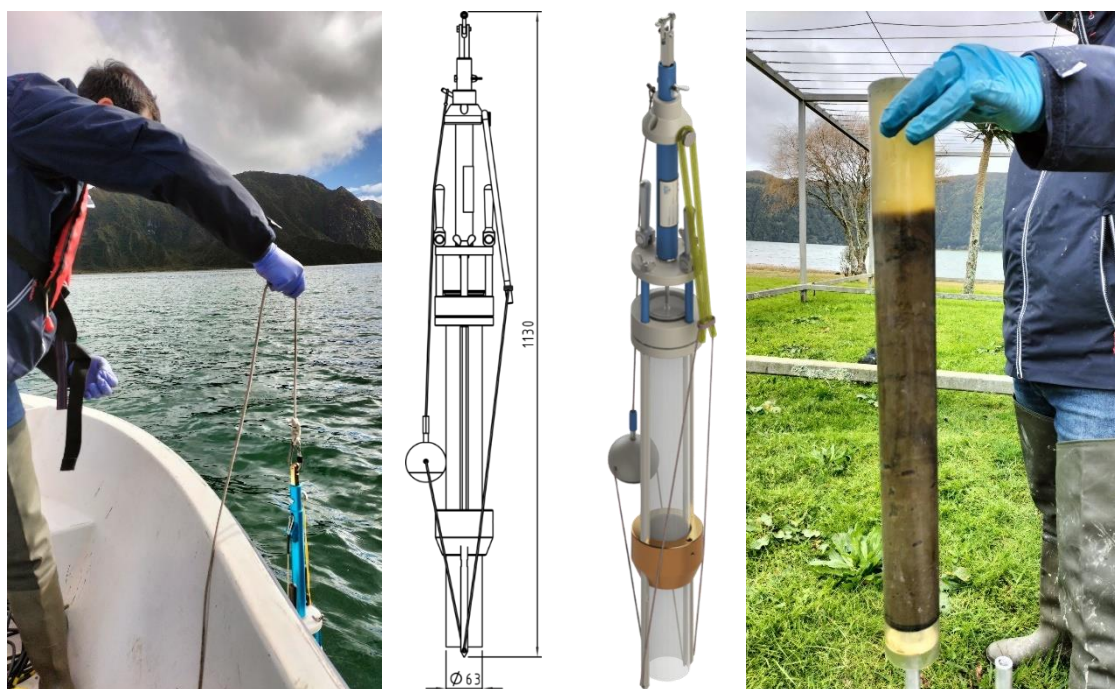


Figura 2. Esquema do perfurador UWITEC.

2.2. Análise das diferentes formas de fósforo presente nos sedimentos

O fósforo está presente nos sedimentos em várias estruturas moleculares e estados físicos (Ribeiro et al. 2008). No presente trabalho, o fósforo foi analisado sequencialmente, aplicando o método de fracionamento de formas químicas de fósforo, baseado no método de Psenner (Psenner e Pucsko, 1988) com as modificações sugeridas por Romero-González (Romero-Gonzalez, et al., 2001)¹. Este método permite uma separação parcial da fração de fósforo ligado ao ferro, ao alumínio e ao cálcio. O método referenciado permite obter três frações de fósforo em cada passo de extração, sendo estas frações designadas por Fósforo Total (TP), Fósforo Reativo Solúvel (SRP) e Fósforo Não Reativo (NRP). Os vários tipos de formas químicas de fósforo presentes nos sedimentos são apresentados na Tabela 1.

Para cada uma das lagoas (Furnas, Verde, Azul e Fogo) foram analisadas 3 replicas de sedimento entre 0 e 5 cm, 5 e 15 cm e maior que 15 cm. As soluções de extração são apresentadas na Figura 3.

¹ Este método foi escolhido para permitir a comparação direta dos novos valores com os resultados obtido anteriormente pela equipa técnica em 2006.

Tabela 1. Tipos de fósforo obtidas na extração sequencial de acordo com Psenner e Pucsko, 1988

Solvente	Fração *	Formas de fósforo
NH ₄ Cl	TP	Fósforo na água em espaços intersticiais, fosfatos fracamente adsorvidos às superfícies dos sedimentos e fosfatos biodisponíveis (e.g.: fitoplâncton).
Bicarbonato + Ditionite – 40 °C	SRP	Fosfatos solúveis em condições redutoras e aos fosfatos ligados a hidróxidos de Fe e a compostos de Mn
	NRP	Fração orgânica
NaOH	SRP	Fosfatos ligados a óxidos metálicos (Fe, Al, ...), fosfatos solúveis em soluções alcalinas e de fosfatos capazes de interagir com os iões OH ⁻
	NRP	Fósforo nos microrganismos e detritos, fosfatos ligados a ácidos húmicos.
HCl	SRP	Fósforo presente na apatite e ligado a carbonatos.
	NRP	Fósforo orgânico libertado a pH ácido.
NaOH 85 °C	TP	Fósforo orgânico refratário

* SRP – “Soluble Reactive Phosphorus”; fósforo solúvel reativo, fosfatos inorgânicos. TP – “Total Phosphorus”; fósforo total. NRP – “Non-Reactive Phosphorus”; fósforo não reativo, fosfatos orgânicos. NRP = TP-SRP

Após cada extração (i.e. adição de solvente, centrifugação e filtração), o fósforo solúvel reativo (SRP) foi determinado pelo método colorimétrico do molibdato de amónio/cloreto estanhoso, SMEWW 4500-P D (APHA et al. 1995). A determinação do fósforo total (TP) foi realizada após digestão ácida das amostras, com 5 mL de ácido nítrico e 1 mL de ácido sulfúrico à temperatura de 250 °C (SMEWW 4500-P B4) sendo, as amostras posteriormente processadas como para a determinação de SRP. O fósforo não-reativo (NRP) representou a diferença entre o TP e SRP.

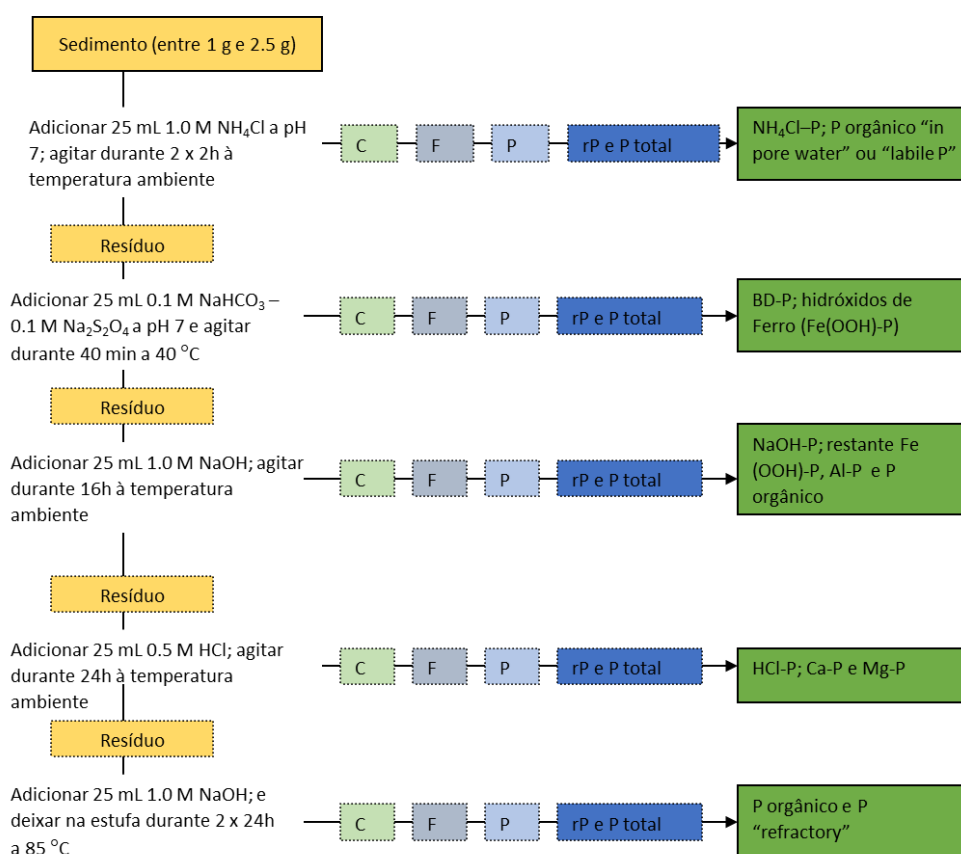


Figura 3. Esquema de extração das diferentes formas de fósforo.

2.3. Formação especializada em técnicas de análise de fósforo

No âmbito da caracterização das formas de fósforo presentes nos sedimentos, entre os dias 4 e 12 de maio, foi realizada nas instalações da DROTRH uma ação de formação especializada em técnicas de análise de fósforo. Esta formação incidiu numa componente teórica focada nos diferentes métodos de análise de fósforo existentes e numa componente prática laboratorial focada na análise sequencial de fósforo. A formação teve como principal objetivo capacitar os técnicos do laboratório da DROTRH na realização de amostragens de sedimentos e na sua caracterização, nomeadamente, análise às formas de fósforo presentes nos sedimentos. O programa da formação pode ser consultado na Tabela 2.

Tabela 2. Programa da formação especializada em técnicas de análise de fósforo

Data	Atividade	Membro da equipa técnica
04/05/2023	Apresentação da formação, breve introdução e explicação do método de extração sequencial de fósforo	Gilberto Martins e Luciana Peixoto
05/05/2023	Recolha de sedimentos na lagoa das Furnas	Luciana Peixoto e Gilberto Martins
08/05/2023 a 12/05/2023	Prática laboratorial – método de extração sequencial de fósforo	Luciana Peixoto e Gilberto Martins
12/05/2023	Seminário “O processo de eutrofização lagunar em São Miguel: avançar do diagnóstico para o restauro”	António G. Brito e Gilberto Martins

Na Figura 4 podem ser observados vários momentos da formação.





Figura 4. Fotografias das atividades realizadas no âmbito da formação especializada em técnicas de análise de fósforo.

2.4. Ensaio de fluxo de fósforo na interface sedimentos-água

Com o objetivo de determinar a taxa de libertação de fósforo para a coluna de água, foi desenvolvido um ensaio de microcosmos onde se pretendeu simular as condições observadas na interface sedimento-água, nas lagoas em estudo.

O ensaio de mobilidade de fósforo foi realizado em *batch* com amostras não perturbadas de sedimentos da lagoa das Furnas (Figura 5). O ensaio decorreu em triplicado, em copos de vidro de 500 mL. Foram adicionados 200 mL de sedimentos a cada uma das réplicas. Os copos foram depois colocados à temperatura ambiente (± 20 °C) durante 15 d. Após esse período, os copos foram transferidos para uma câmara anaeróbia. Os microcosmos permaneceram na ausência de oxigénio durante 16 d, tendo sido posteriormente colocados uma vez mais sob condições aeróbias por um período de 5 d.

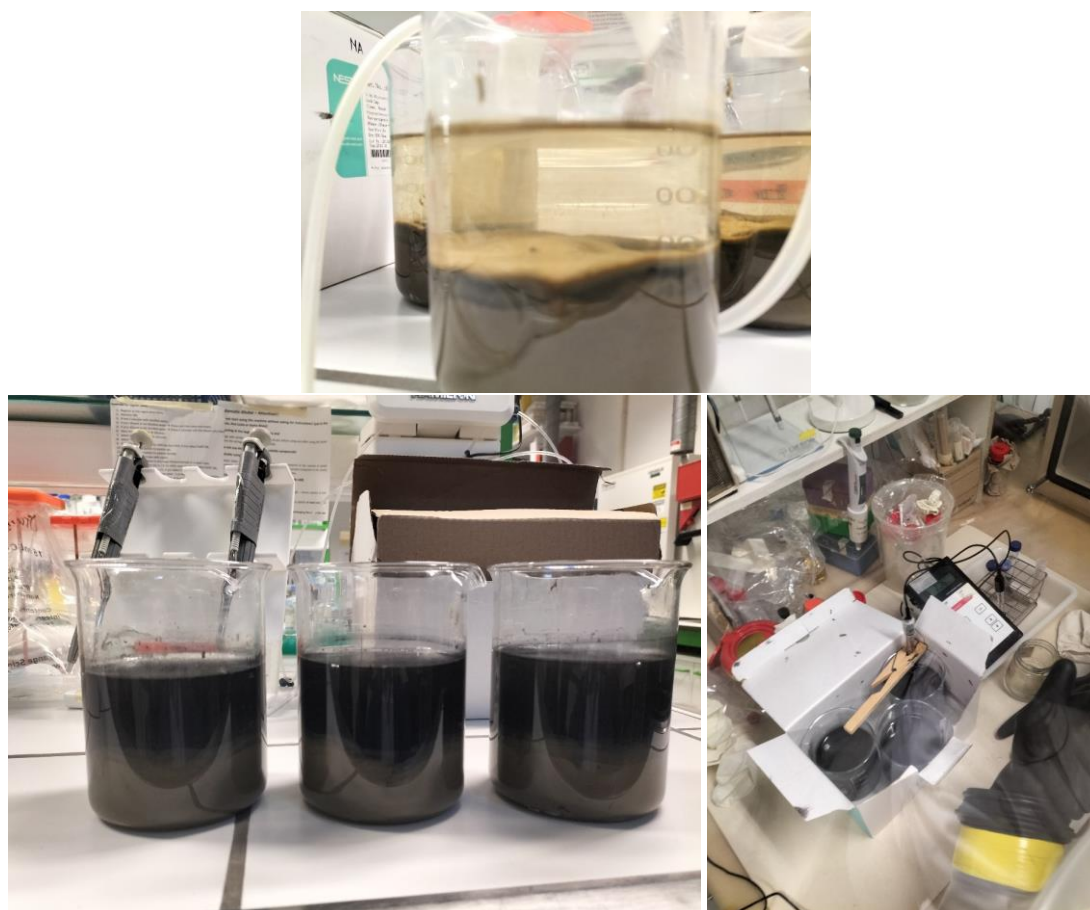


Figura 5. Instalação experimental dos ensaios de microcosmos.

Durante o tempo do ensaio, o fósforo solúvel, pH, potencial redox (ORP) e oxigénio dissolvido, foram determinados diariamente, pelo método colorimétrico do cloreto estanhoso (SMEWW 4500-P D), pelo medidor de pH Consort C1020 (Consort, Bélgica), pelo medidor de ORP Consort C533 (Consort, Bélgica) e, pelo medidor de oxigénio dissolvido Adwa AD 630 (Adwa, Roménia), respetivamente.

A taxa de libertação de fosfato foi estimada a partir do declive da curva da concentração de fósforo.

2.5. Modelação da diagénese do fósforo

No âmbito desta tarefa foi desenvolvido um modelo matemático para prever a evolução da diagénese do fósforo presente nos sedimentos. A transformação do fósforo precipitado, adsorvido a metais e orgânico em fósforo solúvel foi modelada de acordo com os trabalhos desenvolvidos por Lewis et al. (2007), Penn et al. (1995) e Rippey et al. (2021). O modelo considerou um balanço de massa do fósforo presente nos sedimentos, através de dois fatores, incorporação de fósforo nos sedimentos e diagénese de fósforo lábil (Figura 3). Foi assumida uma estrutura unidimensional da camada de sedimentos, assumindo que as variações horizontais são desprezáveis.

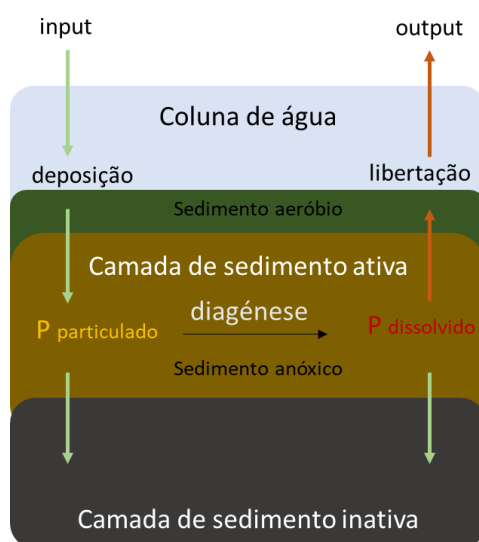


Figura 6. Esquema conceptual do modelo da diagénese de fósforo em sedimentos.

O cálculo da variação da concentração das diferentes formas de P foi realizado seguindo o método de Euler's para resolução das equações diferenciais ordinárias. O cálculo foi estimado ao longo de um período de tempo (e.g. 100 anos), assumindo que não haveria alterações ao estado atual dos sedimentos (i.e. assumindo que não existem mais entradas externas de fósforo e matéria orgânica). Assim, as taxas de variação da concentração de fósforo foram obtidas pelas seguintes equações:

$$\frac{\partial CP_{labil}}{\partial t} = K_{dep} - K_{rel} * CP_{labil(i-1)} - k_b * CP_{labil(i-1)} - K_{min} * CP_{labil(i-1)} + K_{deg} * CP_{organic(i-1)}$$

$$\frac{\partial CP_{metallic}}{\partial t} = K_{rel} * CP_{labile}(i - 1) - kb * CP_{metallic}(i - 1)$$

$$\frac{\partial CP_{carbonated}}{\partial t} = K_{min} * CP_{labile}(i-1) - kb * CP_{carbonated}(i - 1)$$

$$\frac{\partial CP_{organic}}{\partial t} = K_{deg} * COM(i - 1) - kb * CP_{organic}(i - 1) - K_{rel} * CP_{organic}(i - 1)$$

$$\frac{\partial CP_{refractory}}{\partial t} = kb * CP_{organic}(i - 1) + kb * CP_{carbonated}(i - 1)$$

$$\frac{\partial COM}{\partial t} = - K_{deg} * COM(i - 1)$$

Os valores utilizados para as concentrações iniciais, inputs e parâmetros encontram-se na Tabela 3. Foi ainda assumido que o fósforo reativo é igual a:

$$Reactive_P = CP_{labile} + CP_{metallic} + CP_{organic} + CP_{carbonated}$$

Tabela 3. Parâmetros e inputs do modelo da diagénese do fósforo

Variável	Descrição	Valor	Unidades	Referencia
Labile_P_0	Fósforo lábil médio nos primeiros 15 cm da coluna de sedimento	9.71	mg,P/kg,DW,sed	Presente estudo
Metal_P_0	Fósforo ligado a metais médio nos primeiros 15 cm da coluna de sedimento	407.04	mg,P/kg,DW,sed	
Organic_P_0	Fósforo orgânico médio nos primeiros 15 cm da coluna de sedimento	1041.32	mg,P/kg,DW,sed	
Ca_P_0	Fósforo ligado a carbonatos médio nos primeiros 15 cm da coluna de sedimento	124.05	mg,P/kg,DW,sed	
Refractory_P_0	Fósforo refratário médio nos primeiros 15 cm da coluna de sedimento	427.73	mg,P/kg,DW,sed	

Variável	Descrição	Valor	Unidades	Referencia
OM_0	Matéria orgânica média nos primeiros 15 cm da coluna de sedimento	13.4	% de LOI	
Zactive	Profundidade da camada de sedimento ativa	0.15	m	
Δt	Resolução temporal	0.1	yr	
K_dep	Rate constant for phosphorus deposition	0.0198	d ⁻¹	
K_rel	Rate constant for phosphorus release	0.046	d ⁻¹	
kb	Burial rate constant	0.0093/Zactive	yr ⁻¹	Penn et al 1995
K_min	Rate constant for phosphorus mineralization	0.1	yr ⁻¹	Van der Molen 1991
K_deg	Rate constant for organic matter degradation	0.05	yr ⁻¹	Martins et al 2008

2.6. Medidas de imobilização de fósforo nos sedimentos

Com o objetivo de efetuar uma primeira sugestão de medidas mitigadoras da eutrofização nas lagoas em estudo, foi desenvolvido um ensaio (*screening*) de adsorção de fósforo a materiais adsorventes. No ensaio de remoção de fósforo, foram utilizados diferentes zeólitos comerciais e modificados, e foram comparados com outros materiais adsorventes, incluindo argilas, cinzas de cortiça e pedra pomes, adequados para o tratamento de lagoas eutrofizadas. Para tal, primeiramente foram selecionados os zeólitos com alta capacidade de adsorção de nutrientes, especialmente o fósforo, e capacidade de troca iónica seletiva para remover esse poluente da água. Os diferentes materiais utilizados e as suas características estão apresentadas na Tabela 4.

Uma solução padrão contendo 1.67 mgP/L foi preparada, o seu pH foi ajustado. Em frascos de vidro de 70 mL, foram adicionados 25 mg de material adsorvente (Tabela 4) e 25 mL de solução padrão. Para cada material foram preparados duplicados. Após 24 h, foram retirados 2 mL de amostra de cada frasco e centrifugados a 15000 rpm. A concentração de fósforo solúvel foi posteriormente analisada seguindo o método de colorimetria do cloreto estanhoso (4500-P D).

Os materiais que apresentaram melhores resultados foram selecionados para ensaios com água real da lagoa das Furnas. O procedimento descrito anteriormente foi repetido, mas a solução padrão foi substituída por 25 mL de água da lagoa das Furnas. Para reduzir o erro na determinação do fósforo, a água da lagoa das Furnas foi suplementada com fósforo de modo a se obter uma concentração próxima da solução padrão (1.67 mgP/L).

Tabela 4. Materiais adsorventes e características

Material	Identificação	Características
Argilas	Ver	A vermiculite foi adquirida à Sigma-Aldrich, apresenta uma estrutura lamelar de partículas de 1 a 2 μ m.
	K10	A montmorilonite K10 em pó foi adquirida à Sigma-Aldrich
Pedra Pomes	PP	A pedra pomes proveniente da Ilha de S. Miguel dos Açores foi moída e peneirada para o tamanho de 1,4 e 2 mm
Cinzas de cortiça	CC	As cinzas de cortiça são provenientes da queima de resíduos de cortiça de empresas produtoras de rolhas de cortiça no Norte de Portugal
Zeólitos da Zeolyst Internacional	NaMOR	CBV 10A, Zeólito em pó, Si/Al = 10,0
	(NH ₄)MOR	CBV 21A, Zeólito em pó, Si/Al = 6,5
	(NH ₄)Y	CBV 300, Zeólito em pó, Si/Al = 2,6
	HY	CBV 400, Zeólito em pó, Si/Al = 2,5
	(NH ₄)USY	CBV 21A, Zeólito em pó, Si/Al = 6,5
	(NH ₄)ZSM5	CBV 3024E, Zeólito em pó, Si/Al = 15,0
Zeólitos da Sigma	NaY	Zeólito em pó, Si/Al = 2,40
	NaX	Zeólito em pó, Si/Al = 1,63
	4A	Zeólito A (LTA)
Zeólitos preparados por troca iónica	Fe-NaY	1 wt% de Ferro
	Co-NaY	5 wt% de Cobalto
	FeUSY	4,5 wt% de ferro
	CuZSM5	0,4 wt % de cobre
	ZnZSM5	0,6 wt% de zinco

3. Apresentação dos resultados

3.1. Quantificação das formas de fósforo nos sedimentos

Previamente à realização das análises às diferentes formas de fósforo presentes nos sedimentos das lagoas das Sete-Cidades, Fogo e Furnas, a percentagem de água e a percentagem de matéria orgânica (MO), foram determinadas por análise gravimétrica. Os resultados estão presentes na Figura 7.

Analisando os dados da Figura 7, é possível observar que a lagoa Verde é aquela que apresenta os maiores valores, quer em percentagem de água, quer em percentagem de matéria orgânica, sendo a percentagem de água sempre superior a 90%, chegando mesma a uma humidade de 97% nos primeiros 15 cm. Por outro lado, a Lagoa do Fogo apresenta a menor percentagem de água (humidade) medida. Os valores rondam os 55% no sedimento mais profundo (> 15 cm de profundidade) e os 70% nos primeiros 5 cm de sedimento. A lagoa Azul e a lagoa das Furnas apresentam valores de humidade muito próximos, a rondar os 75-85%.

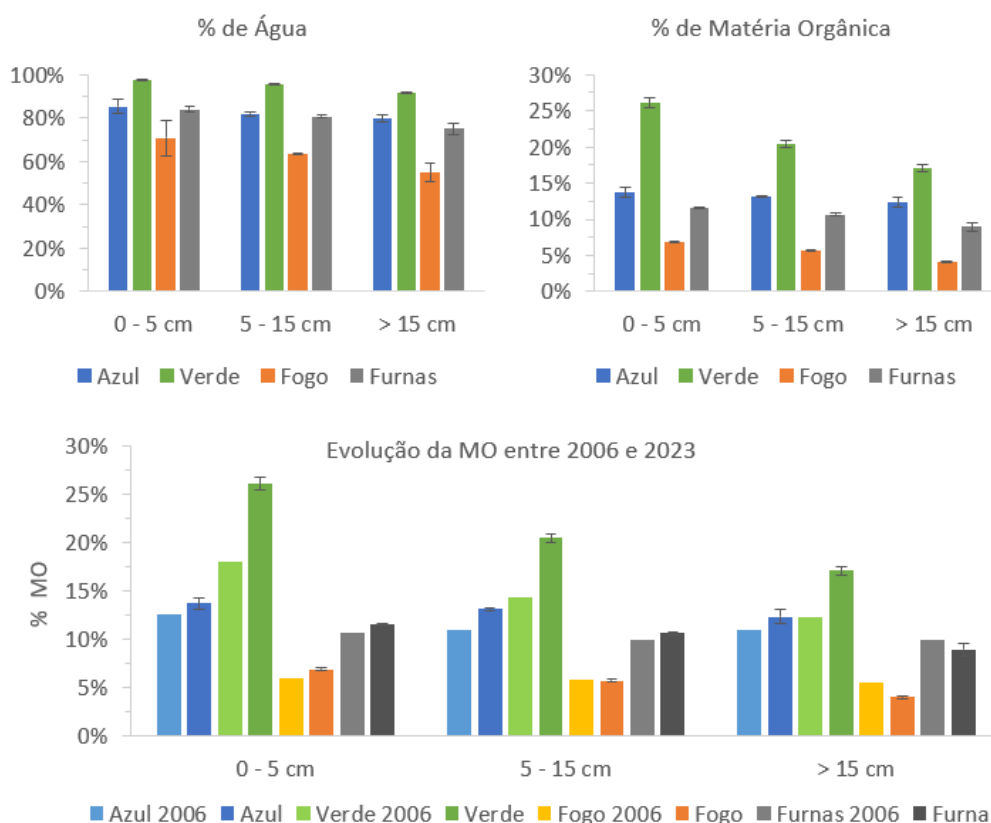


Figura 7. Valores da percentagem de água e matéria orgânica lagoa das Furnas, Fogo e Sete-Cidades.

Quanto à matéria orgânica, uma vez mais, a lagoa Verde apresenta os maiores valores determinados. A matéria orgânica varia entre os 17%, no sedimento mais profundo, > 15 cm, e os 26%, nos primeiros 5 cm de profundidade. A lagoa Azul apresenta um valor médio de 13.4%, sendo os valores muito homogêneos em profundidade. A lagoa das Furnas apresenta uma ligeira variação em profundidade. Nos primeiros 5 cm de sedimento, a percentagem de matéria orgânica determinada foi de 11.5%. Tal como esperado, dado o estado oligotrófico da lagoa do Fogo, esta apresentou as menores percentagens de matéria orgânica nos sedimentos. Os valores variaram entre 7% (0 a 5 cm) e 4% (> 15 cm).

Relativamente à comparação da quantidade de matéria orgânica entre 2006 e 2023, verifica-se que os valores tenderam a aumentar na profundidade compreendida entre os 0 e os 5 cm para todas as lagoas estudadas. Este aumento da percentagem de MO foi mais notório na lagoa Verde. Os valores de MO na lagoa verde aumentaram de 18% para 26 %. Este aumento pode dever-se à deposição de biomassa fitoplancónica ao longo dos anos. Não se pode, contudo, descuidar o facto do aumento da matéria orgânica no sedimento se dever também a entradas externas de material de escorrências da bacia hidrográfica. A profundidades maiores, a tendência de aumento da MO manteve-se. Este facto poderá ter implicação ao nível da atividade microbiológica, resultando em taxas de mineralização da matéria orgânica maiores. Nas restantes lagoas, o aumento da MO nos sedimentos é ligeiro, sendo que nas lagoas do Fogo e das Furnas, o valor da percentagem de matéria orgânica para a profundidade > 15 cm até diminuiu.

A extração sequencial das diferentes formas de fósforo presentes nas lagoas das Sete-Cidades, Furnas e Fogo, foi obtida através da aplicação do método de Psenner modificado (Ribeiro et al 2007). Os resultados obtidos para as quatro lagoas são apresentados na Tabela 5 e Figura 8.

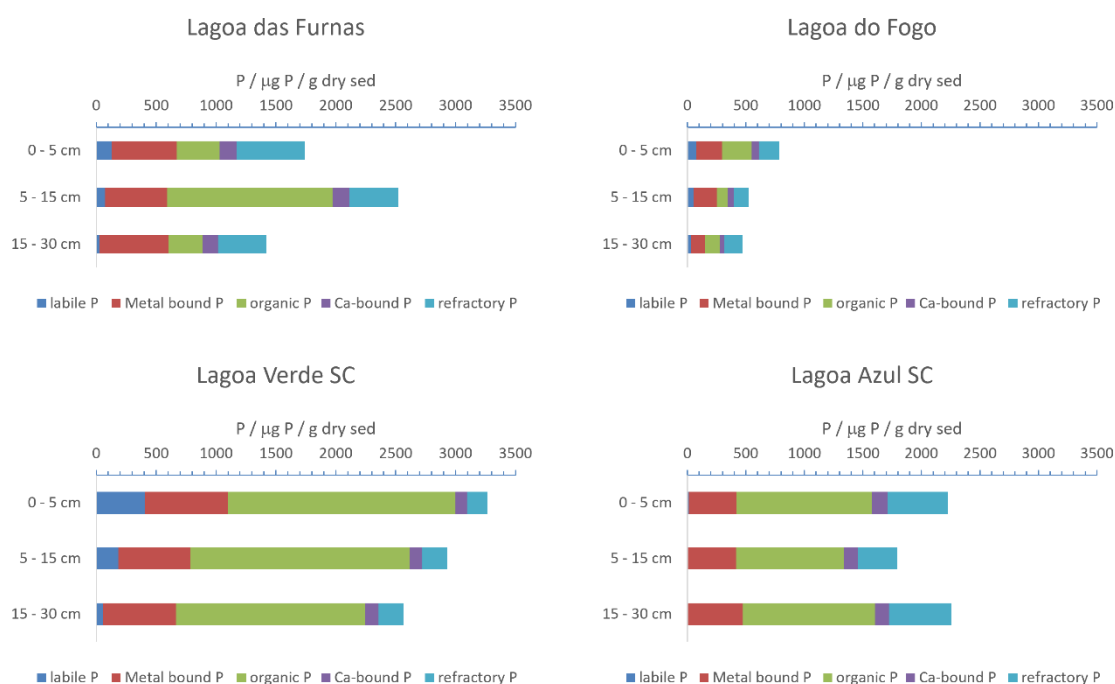


Figura 8. Concentração do fósforo lábil, ligado a metais, orgânico, ligado ao cálcio e outros minerais, e fósforo refratário a diferentes profundidades nas lagoas das Furnas, Fogo e Sete-Cidades em 2023.

Como se pode observar na Figura 8, e tal como esperado, a lagoa do Fogo foi aquela, que pelo seu estado de oligotrofia, apresentou a menor quantidade de fósforo nos sedimentos, $593.2 \pm 137.6 \mu\text{gP/g}$ de sedimento seco. Pelo contrário, a lagoa Verde das Sete-Cidades foi a que apresentou a maior quantidade de fósforo nos sedimentos ($2919.7 \pm 285.8 \mu\text{gP/g}$ de sedimento seco), de entre as quatro lagoas analisadas.

Na lagoa do Fogo, o fósforo ligado aos metais (30% do total) representa, em termos médios a maior fração de fósforo nos sedimentos desta lagoa. Com 26% do total, o P orgânico e o refratário representam as outras duas maiores frações.

Na Lagoa das Furnas, a maior fração de fósforo obtida foi a fração do fósforo orgânico (36 %), seguida da fração do fósforo ligado aos metais (29%), e a fração do fósforo refratário (24%). Analisando estas distribuições das formas de fósforo, verifica-se que se descontarmos a quantidade total de fósforo presente nesta lagoa, as percentagens de cada uma das frações são similares à lagoa do Fogo, o que poderá indicar uma melhoria da qualidade da água e respetivo estado ecológico da lagoa das Furnas.

Tabela 5. Valores médios (médias entre as profundidades 0-5 cm, 5-15 cm e >15 cm) de cada uma das frações de fósforo analisadas nas lagoas Verde, Azul, Furnas e Fogo

Lagoa	P lábil	P ligado a metais	P orgânico μgP/g dry sed (% do P total)	P ligado a carbonatos	P refratário
Verde	215.5±63.1 (7%)	634.9±33.6 (22%)	1769.2±268.4 (61%)	104.8±8.0 (4%)	195.4±34.9 (7%)
Azul	8.3±1.7 (0.4%)	427.8±43.5 (20%)	1070.7±157.8 (51%)	122.2±13.5 (6%)	463.0±158.2 (22%)
Furnas	76.8±24.9 (4%)	545.8±61.2 (29%)	367.5±119.5 (36%)	136.5±12.3 (7%)	462.3±79.2 (24%)
Fogo	52.1±17.1 (9%)	180.7±20.8 (30%)	156.7±41.9 (26%)	51.0±8.2 (9%)	152.8±27.7 (26%)

Nas lagoas Verde e Azul, a maior fração de P determinada foi a relativa ao P orgânico (61% e 51% em média, respetivamente). Esta maior concentração de P orgânico está diretamente relacionada com a quantidade de matéria orgânica no sedimento, especialmente na lagoa Verde (Figura 6). As lagoas Verde, e Azul apresentaram ainda uma quantidade significativa de P ligado a metais, indicando um grande potencial para a ocorrência de diagénese do P em resultado da variação das condições de oxigenação da lagoa. Ou seja, durante períodos em que a camada superior dos sedimentos está aeróbia, a libertação de P desta fração é potencialmente prevenida, e quando a interface sedimento-água está anóxica, os óxidos metálicos tenderão a reduzir, originando a libertação de P (Wu et al., 2019).

A lagoa Verde apresentou ainda a maior quantidade de fósforo lábil (Tabela 5), o que indica uma maior disponibilidade de P, na zona da interface sedimento-coluna de água, para o crescimento do fitoplâncton. Por outro lado, a lagoa Azul foi a que apresentou menor quantidade de P lábil. Contudo, e analisando as restantes concentrações relativas às outras frações, este resultado não era o esperado uma vez que esta obteve concentrações de fósforo próximas das restantes lagoas.

Em relação ao fósforo refratário, a lagoa Azul e a lagoa das Furnas apresentam quantidades similares por volta das 460 μgP/g de sedimento seco (22% e 24 % do total). Na lagoa Verde, este valor apenas representa, em termos médios, cerca de 195 μgP/g de sedimento seco, o equivalente a 7% do total.

Analisando a variação do fósforo total e das diferentes formas de fósforo em profundidade, verifica-se que na lagoa do Fogo e na lagoa Verde há uma tendência decrescente à medida que a profundidade do sedimento aumenta. Na lagoa das Furnas e na lagoa Azul, não se verifica esta diminuição da concentração em profundidade. Na lagoa Azul, encontramos a menor concentração de fósforo na profundidade entre os 5 cm e os 15 cm. Esta menor quantidade de fósforo poderá resultar de um período em que a lagoa apresentou melhorias de qualidade da água e dessa forma ter apresentado uma menor taxa de deposição de fósforo. Na lagoa das Furnas, o que se observa é que a maior concentração de fósforo é obtida na profundidade intermédia. Este facto pode dever-se a uma entrada de fósforo na lagoa limitada no tempo, provavelmente em resultado de um bloom algal, uma vez que a fração que origina este aumento do P é a fração orgânica. Este resultado poderá também estar relacionado com as medidas de contenção das cargas externas de fósforo, que podem estar a contribuir para a melhoria da qualidade da água da lagoa das Furnas.

De facto, as algas têm sido consideradas uma “bomba biológica” no ciclo do fósforo, uma vez que o fluxo de fósforo proveniente dos sedimentos alimenta a proliferação das algas, e estas por sua vez aumentam a libertação de fósforo, quer por contribuírem para o aparecimento de condições anóxicas, quer porque a sua decomposição irá levar à disponibilização de mais fósforo (Zou et al., 2020).

Quando comparamos a evolução da concentração de fósforo total nas quatro lagoas (Figura 9) verifica-se que em todas elas ocorreu um aumento do fósforo total. Na lagoa Verde, entre 2006 e 2023 a concentração de fósforo total aumentou cerca de 7.5 vezes, enquanto que na lagoa das Furnas este aumento foi de apenas 4.7 vezes. Na lagoa do Fogo o aumento verificado foi de 5.3 vezes. Relativamente à lagoa Azul, e uma vez que não existiam dados de 2006 para comparação, analisou-se apenas o aumento entre 2010 e 2023. Neste período, o aumento da concentração de fósforo total foi de 2.7 vezes. Assim, e com base nestes resultados, poderemos assumir que os sedimentos têm apresentado uma grande capacidade de incorporação de fósforo, uma vez que não se tem assistido ao degradar do estado trófico e ecológico das lagoas.

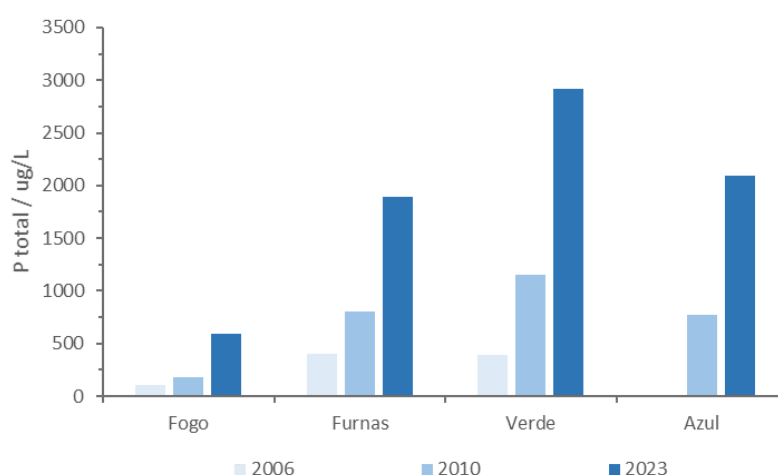


Figura 9. Variação do P total entre 2006 e 2023 nas lagoas das Furnas, Fogo e Sete-Cidades.

Comparando a presente determinação de fósforo com a análise das frações de fósforo realizada em 2006 (Tabela 6), verifica-se que todas as lagoas apresentam uma tendência de aumento da concentração de fósforo nos sedimentos. Contudo, na lagoa Verde apenas a percentagem de fósforo orgânico aumentou, observando-se uma redução significativa da percentagem de fósforo refratário.

Tabela 6. Percentagem média de cada uma das frações em relação ao fósforo P total nas lagoas das Furnas, Fogo e Verde e Azul em 2006 e 2023.

Forma de P	Verde		Azul 2023	Furnas		Fogo	
	2006	2023		2006	2023	2006	2023
P lábil	11%	7%	0.4%	1%	4%	2%	9%
P metais	36%	22%	20%	47%	29%	19%	30%
P orgânico	28%	61%	51%	20%	36%	15%	26%
P carbonatos	9%	4%	6%	11%	7%	16%	9%
P refratário	17%	7%	22%	21%	24%	48%	26%

Na lagoa da Furnas, verifica-se uma diminuição das frações do fósforo ligado aos metais e aos carbonatos, e um aumento das restantes frações. É de registar um aumento da fração de fósforo refratário, o que poderá indicar uma ligeira melhoria do seu estado trófico. Na lagoa do Fogo, verificou-se um decréscimo da percentagem do fósforo ligado aos carbonatos e do fósforo refratário, podendo indicar uma degradação da qualidade da água e consequente estado trófico. Para a Lagoa Azul não foi possível fazer esta comparação, uma vez que não existem dados comparativos relativos a 2006.

3.2. Determinação do fluxo de fósforo entre o sedimento e a coluna de água

Por forma a determinar as taxas de libertação e incorporação de fósforo nos sedimentos, foi desenvolvido um ensaio de microcosmos, onde sedimentos da lagoa das Furnas foram colocados de forma sequencial em condições aeróbias, anóxicas e aeróbias. Durante todo o período do ensaio, o fósforo solúvel reativo, o pH, potencial redox e oxigénio dissolvido foram determinados como descrito anteriormente. Na Figura 10 é apresentada a variação do potencial redox, pH e oxigénio dissolvido na interface sedimento água.

Da realização dos ensaios de microcosmos observou-se que durante o primeiro período aeróbio, o potencial redox manteve-se aproximadamente constante, por volta dos 180 mV. Nesse período, o pH também se manteve praticamente constante com os valores a rondar os 6.5. Contudo, a partir do dia 5, observou-se uma ligeira diminuição dos valores do pH da água intersticial. Uma vez que o ensaio de microcosmos não contou com arejamento forçado, observou-se uma diminuição da concentração de oxigénio dissolvido a partir do dia 2. O oxigénio dissolvido decresceu para valores a rondar os 2 mg/L.

Após o dia 15, os microcosmos foram colocados sob condições anóxicas. Assim, o potencial redox diminuiu para valores próximos dos -281 mV entre os dias 15 e 24. Após esse período subiu para -180 mV. Durante o período anóxico, o pH sofreu um ligeiro aumento, tendo-se registado valores na ordem de 7.7. Como esperado, o oxigénio dissolvido manteve-se a 0 mg/L durante todo o período anóxico.

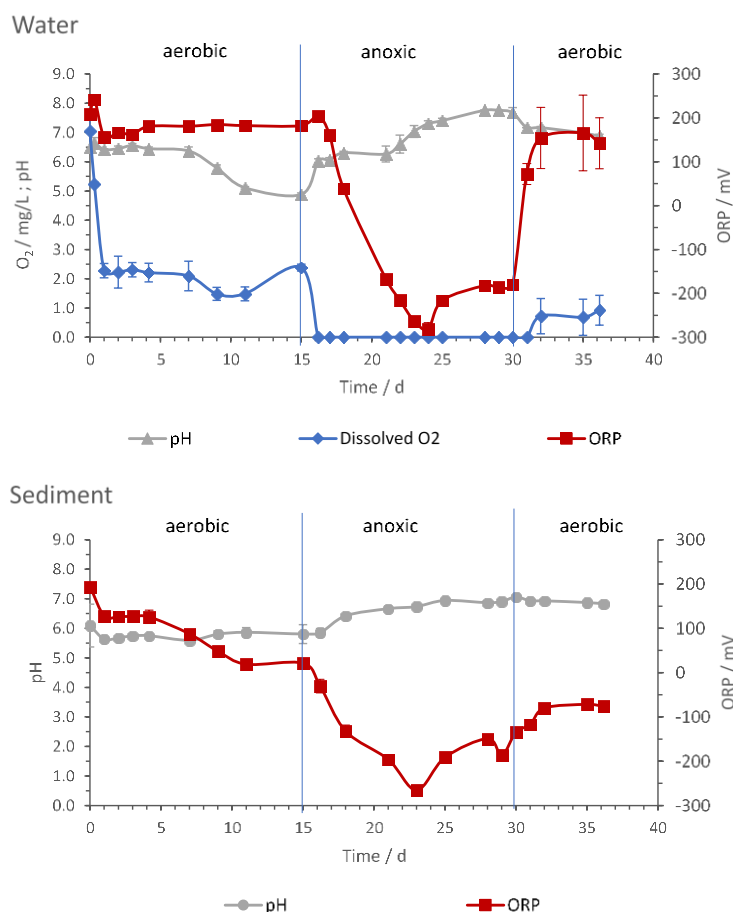


Figura 10. Variação do pH, potencial redox, e oxigénio dissolvido na coluna de água e no sedimento da lagoa das Furnas ao longo do ensaio de microcosmos.

Durante o último período aeróbio (após o dia 30) verificou-se uma ligeira recuperação da concentração de oxigénio dissolvido até 1 mg/L. O potencial redox aumentou até aos valores observados durante o primeiro período aeróbio, com valores na ordem dos 165 mV. Quanto ao pH, os valores diminuíram para valores na ordem dos 7.

No sedimento, o pH aumentou ligeiramente ao longo de todo o tempo do ensaio. Durante o primeiro período aeróbio, os valores rondaram os 5.8, tendo subido para 6.9 durante o período anóxico. No segundo período aeróbio, os valores de pH não sofreram grandes alterações, tendo-se mantido nos 6.9. O potencial redox decresceu durante o primeiro período aeróbio (194 mV no dia 1 e 21 mV no dia 15). No período anóxico os valores decresceram para valores negativos, tendo atingido os -265 mV no dia 23. No último período do ensaio, em condições aeróbias, os valores do potencial redox subiram ligeiramente para valores a rondar os -75 mV.

Analisando a variação da concentração de fósforo dissolvido na interface sedimentos-água (Figura 11), durante o primeiro período aeróbio, observou-se num primeiro momento um aumento da concentração de P devida à perturbação do equilíbrio durante a preparação do ensaio, e posteriormente assistiu-se a um ligeiro decréscimo da concentração de P para valores na ordem dos $16.17 \pm 7.83 \mu\text{gP/L}$. Após a transição

para condições anóxicas, observou-se um aumento progressivo da concentração de fósforo, com os valores de P a variarem entre $8.80 \pm 1.36 \mu\text{gP/L}$ e $714.88 \pm 92.35 \mu\text{gP/L}$. Durante o último período aeróbio, e tal como esperado observou-se um decréscimo na concentração de fósforo dissolvido. Este decréscimo foi provavelmente devido à precipitação do fósforo com os óxidos metálicos existentes na superfície do sedimento.

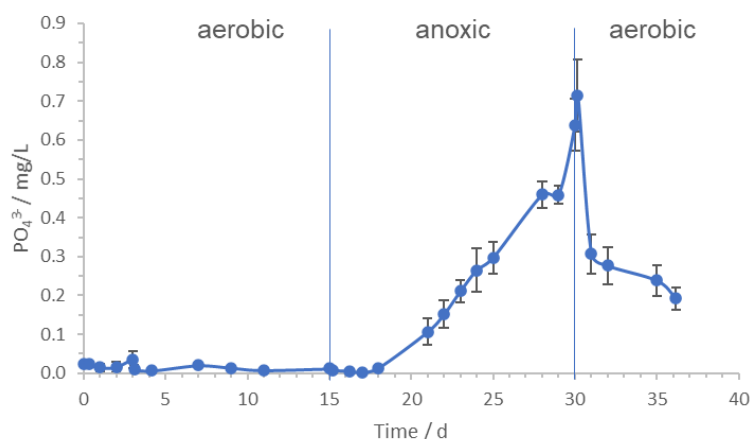


Figura 11. Variação da concentração de fósforo solúvel na interface sedimento-água ao longo do ensaio de microcosmos.

Pela análise da Figura 11 foi possível estimar a taxa de libertação de P em condições anóxicas e a taxa de deposição de P em condições aeróbias. Estas taxas foram estimadas com base no declive da curva entre os dias 17 e 30 (fase anóxica) e entre os dias 31 e 36 (fase aeróbia). Desta análise permitiu estimar que a taxa de libertação de fósforo em condições anóxicas foi cerca de $3.70 \pm 0.32 \text{ mg/m}^2\text{.d}$ e que a taxa de incorporação de fósforo em condições aeróbias foi aproximadamente $1.58 \pm 0.30 \text{ mg/m}^2\text{.d}$. Estes valores têm correspondência com valores disponíveis na literatura para outros lagos eutróficos (Anderson et al., 2021; Prairie et al., 2001).

3.3. Previsão da diagénese do fósforo

Com base no modelo desenvolvido para a diagénese das formas de fósforo, é possível observar, para as quatro lagoas em estudo, que o fósforo reativo tenderá a diminuir ao longo dos anos (Figura 12). Esta previsão assume, de forma optimista, que não se irá verificar mais nenhuma entrada externa de fósforo nas lagoas. Este exercício de simulação da diagénese permite estimar o tempo necessário para que todo o fósforo reativo que neste momento se encontra armazenado nas lagoas possa estar disponível para utilização pelo fitoplâncton. Na Tabela 7 é apresentada a estimativa do número de anos necessários até se verificar uma redução de 75% de cada uma das formas de fósforo presentes nos sedimentos. Esta redução de 75% é utilizada por outros autores para prever o tempo que leva para que a libertação de fósforo dos sedimentos se torne insignificante para o balanço de fósforo do lago (Ripsey et al., 2021).

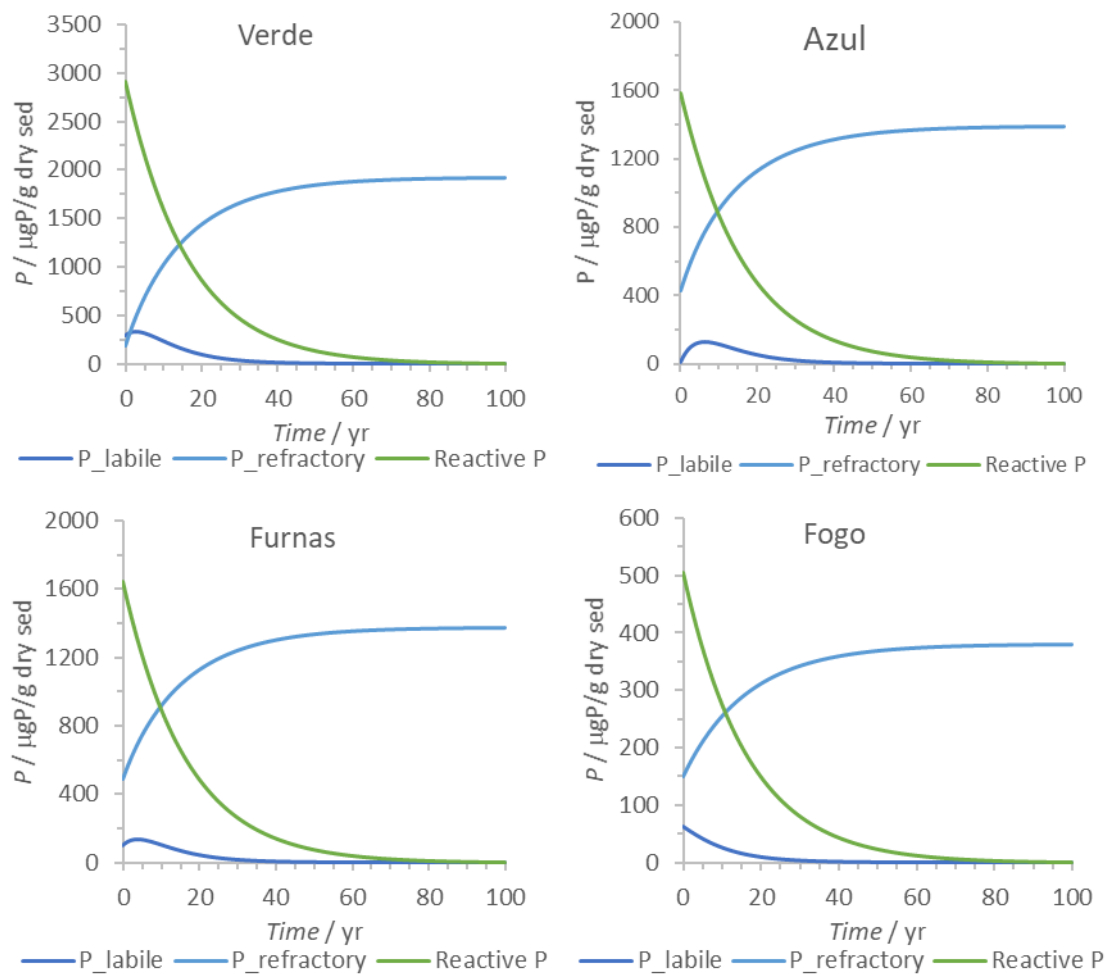


Figura 12. Previsão da diagénese do fósforo lábil, refratário e reativo nas lagoas das Furnas, Fogo, Verde e Azul.

Assim, e com base nos resultados obtidos (Figura 12), em todas as lagoas o fósforo lábil e o fósforo reativo irão diminuir ao longo do tempo. Durante este período, é esperado ainda que a quantidade de fósforo refratário aumente, em resultado da deposição e adsorção de fósforo a compostos refratários. Relativamente ao fósforo lábil, estima-se um ligeiro aumento durante os primeiros 5 anos em todas as lagoas, com exceção da lagoa do Fogo. Após esse período espera-se que diminua para valores muito próximos de 0 mgP/g sedimento seco. Contudo, a redução de 75% do valor inicial apenas se vai observar após 23, 51, 26 e 15 anos nas lagoas Verde, Azul, Furnas e Fogo respetivamente. A lagoa Azul apresenta um valor muito diferente das restantes, uma vez que o valor inicial de fósforo lábil é bastante menor em comparação com as restantes lagoas.

Tabela 7. Número de anos necessários até se observar uma redução de 75% do fósforo inicial

Lagoa	P lábil	P metais	P orgânico	P carbonatado	P reativo
Verde	22.8	31.8	12.9	67.4	23.0
Azul	50.7	29.6	12.9	52.7	23.0
Furnas	25.7	27.8	12.9	49.3	22.9
Fogo	15.2	26.0	13.1	43.1	22.9
média	28.6±13.3	28.8±2.1	13.0±0.1	53.1±8.9	23.0±0.1

Em termos médios, estima-se que serão necessários cerca de 23 anos para que o fósforo reativo interno deixe de representar um contributo importante para o processo de eutrofização das lagoas. Este valor temporal enquadra-se nos valores estimados para outras lagoas eutrofizadas. Por exemplo, em lagos eutróficos, Rippey et al. 2021 obteve resultados semelhantes (e.g.: 33 anos no lago Ramor, EUA) aos obtidos no presente estudo. Por outro lado, (Wilson et al., 2010) estimou que para um lago oligotrófico, tal como a lagoa do Fogo, um intervalo entre 24 a 99 anos seja necessário. Vários autores estimam que sejam necessários cerca de 10 a 20 anos para se atingir uma nova concentração de estado estacionário após a aplicação de medidas de redução da carga externa de fósforo (Jeppesen et al., 2005; Rippey et al., 2021). Estas estimativas foram confirmadas com dados de 35 lagos de toda a Europa, onde se verificou que a libertação de fósforo dos sedimentos atrasou a recuperação de lagos eutróficos (especialmente lagos rasos) em 15 anos (Jeppesen et al., 2005).

Deste modo, e tendo em conta os resultados obtidos, é estimado que **o processo de eutrofização das lagoas das Sete Cidades e Furnas irá continuar durante as próximas duas décadas, caso nenhuma medida para controlo do fósforo interno seja implementada.**

3.4. Avaliação preliminar de materiais adsorventes como medida mitigadora do processo de eutrofização

Numa primeira etapa foram realizados ensaios de adsorção a fim de selecionar os melhores adsorventes. O objetivo era identificar os materiais com maior potencial de remoção de fósforo para prosseguir com os estudos subsequentes. Os resultados desses ensaios de adsorção são apresentados na Tabela 8, destacando a percentagem de remoção de fósforo obtida para cada material testado.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 8, os melhores adsorventes foram as cinzas não lavadas, seguidas pelo zeólito modificado FeUSY, e pelos zeólitos (NH₄)Y e HY. Os restantes dos adsorventes que tiveram uma performance inferior a 50 % de remoção e foram descartados dos estudos subsequentes. O zeólito (NH₄)Y por questões de disponibilidade de amostra, também não foi considerado nos ensaios de cinética e equilíbrio.

Tabela 8. Ensaios para a seleção dos materiais adsorventes para a remoção de fósforo (concentração inicial de P em solução igual a 1,6 mg/L e na presença de 1 g/L de material)

Materiais	Concentração final de P / mg/L	Quantidade de P removido / mg/g	% de remoção de P
Cinzas de cortiça lavada	0.098	0.828	45.5
Cinzas de cortiça não lavada	0.042	1.718	97.6
NaX	0.749	0.177	9.7
NaY	0.802	0.124	6.8
(NH ₄)Y	0.822	1.130	57.9
USY	1.568	0.191	10.9
NaMOR	1.431	0.520	26.7
(NH ₄)MOR	1.907	0.044	2.2
ZSM5	1.770	0.000	0.0
FeNaY 1%	1.660	0.092	5.2
FeZSM5	1.814	-0.062	0.0
ZnZSM5	1.897	-0.146	0.0
CuZSM5	2.991	-1.240	0.0
CoY	1.523	0.229	13.1
CoNi-Y	0.905	0.847	48.3
FeNaY 7,5%	0.753	0.173	9.5
FeUSY	0.133	1.685	92.7
Pedra pomes	1.622	0.329	16.8
Vermiculite	1.658	0.160	8.8
K10	1.373	0.445	24.5
CaNaX	1.610	0.208	11.4
4A	1.766	0.052	2.9
HY	0.857	0.961	52.9
FeY	1.512	0.306	16.8

Tal como se pode observar na Figura 13, as cinzas de cortiça foram o material que apresentou uma capacidade de adsorção de fósforo superior. Em cerca de 2 h atinge o seu máximo de adsorção em torno dos 7.8 mgP/g cinza. Quanto aos zeólitos estudados, estes necessitam de mais de 24 h de contacto com a solução para atingirem a sua capacidade máxima de adsorção de cerca de 1.6 mgP/g zeólito e 2.7 mgP/g zeólito para o HY e FeUSY respetivamente.

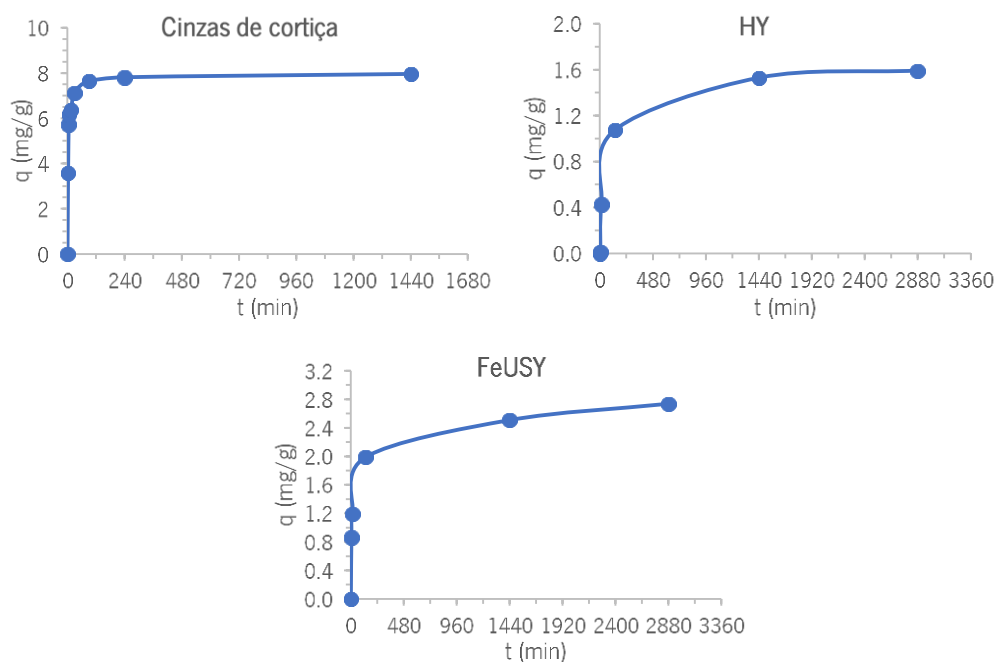


Figura 13. Cinética de adsorção de fósforo com cinzas de cortiça não lavada, HY, e o FeUSY.

Relativamente ao ensaio com água da lagoa das Furnas, os resultados obtidos foram bastante promissores, demonstrando a eficiência dos materiais testados na remoção de fósforo em lagoas eutrofizadas (Tabela 9). Os zeólitos estudados apresentaram altas taxas de remoção de fósforo, superando as expectativas. As cinzas de cortiça atingiram uma remoção de 100% de fósforo, o HY de 87%, e o FeUSY alcançou uma remoção de 99%. Esses resultados evidenciam a eficácia dos zeólitos na remoção de fósforo, ressaltando o seu potencial como adsorventes neste estudo. No entanto, os preços relativamente elevados dos mesmos exigem o desenvolvimento de versões mais competitivas, assim como ensaios adicionais com outros materiais que possam estar disponíveis localmente ou, ainda, a possibilidade de enriquecimento da capacidade de adsorção com materiais locais (resíduos). Esta matéria, deve ser reconhecido, exige estudos científicos, técnicos e económicos mais intensos.

Tabela 9. Percentagem de remoção com os adsorventes seleccionados com a água da lagoa de Furnas

Material	Concentração de P / mg/L	Quantidade de P removido / mg/g	% de remoção de P
Cinzas de cortiça	0.0065	1.52	100
FeUSY	0.0079	1.52	99
HY	0.1949	1.33	87

4. Conclusões e recomendações

A realização deste trabalho permitiu concluir o seguinte:

- Os esforços efetuados pelo Governo Regional para o controlo das fontes externas de fósforo às lagoas em estudo têm promovido uma estabilização do estado trófico e ecológico das lagoas.
- Apesar desse efeito positivo, os dados indicam que o fósforo presente na massa de água foi suficiente para induzir sucessivas ocorrências de ciclos de blooms algais que, após morte e decomposição, potenciaram o aumento do fósforo orgânico nos sedimentos no período de 17 anos (2006 – 2023). O aumento do fósforo nos sedimentos foi mais significativo na lagoa Verde, onde o fósforo orgânico passou de 28% relativamente ao fósforo total, em 2006, para 61% em 2023.
- Em condições anóxicas, os sedimentos lagunares poderão apresentar uma taxa de libertação de fósforo solúvel máxima na ordem das 47 $\mu\text{gP/L.d}$, assumindo que é o fósforo que está ligado aos metais (maioritariamente Fe) que é libertado, e que não é o pH que determina a libertação do fósforo.
- No caso de não se verificarem adicionais entradas externas
- de fósforo nas lagoas, ou seja, um cenário otimista, estima-se que sejam necessários cerca de 23, 51, 26 e 15 anos para que o fósforo lábil presente nas lagoas Verde, Azul (como o fósforo lábil determinado na lagoa Azul no presente estudo foi muito baixo em comparação com as restantes lagoas, a taxa de redução do fósforo lábil para esta lagoa assumiu valores muito reduzidos), Furnas e Fogo, respetivamente, seja extinguido.
- Nesse mesmo cenário otimista, será ainda necessário esperar, em média, cerca de 23 anos para que 75% do fósforo reativo (somatório do fósforo lábil, ligado a metais, carbonatos e orgânico) seja eliminado das lagoas ou convertido em fósforo refratário.
- Os resultados de um primeiro exercício de *screening* mostram que existem materiais adsorventes que poderão ser utilizados como sorvedouros de fósforo nas lagoas. Nesta fase, os zeólitos FeUSY, HY e as cinzas de cortiça demonstraram boa capacidade de adsorção de fósforo (remoções superiores a 87%) em amostras reais da água da lagoa das Furnas.

Assim, de modo a contribuir para o melhor conhecimento da dinâmica de libertação de fósforo dos sedimentos e desenvolver medidas capazes de mitigar os efeitos da eutrofização nas lagoas, **recomenda-se o seguinte:**

- **Continuação das amostragens aos sedimentos, com uma periodicidade anual, para monitorizar as diferentes formas de fósforo, assim se consolidando metodologias e melhorando as estimativas da taxa de diagénese em diferentes condições;**
Estes estudos de monitorização são essenciais para continuar a calibrar o processo de evolução de ecossistemas aquáticos frágeis - como são as lagoas das Furnas e as Lagoas das Sete Cidades (Verde e Azul) - e modelar a sua evolução futura, contribuindo para as políticas públicas em matéria de ambiente e recursos hídricos e, com consistência, envolver a comunidade local no processo de tomada de decisão;

- **Continuação dos ensaios de adsorção de fósforo com o objetivo de se produzir um material com uma relação mais favorável *capacidade de adsorção/preço*, considerando-se a possibilidade de regeneração dos materiais adsorventes com fósforo para possível uso na atividade agrícola.**

O desenvolvimento de materiais adsorventes é a única via para, com realismo técnico e científico, estancar cenários mais pessimistas de entradas de fósforo, ou seja, de se conseguir suportar o cenário extremo, otimista, de não descarga na massa lagunar de fósforo drenado na bacia hidrográfica e uma retirada, mais acelerada, de fósforo da massa hídrica, assim se mitigando os custos ambientais e paisagísticos da eutrofização nas lagoas das Sete Cidades (Verde e Azul), Furnas e Fogo.

Agradecimentos

A Equipa técnica agradece à Direção Regional do Ordenamento do Território e dos Recursos Hídricos, nas pessoas do seu diretor, Dr. Emanuel Barcelos, chefe de divisão, Dr^a Raquel Cymbron, assim como à Dr^a Andrea Malcata, a oportunidade de desenvolver o presente estudo.

Referências

- A.P.H.A., A.W.W.A., W.P.C.F., 1998. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed. American Public Health Association, Washington, DC, USA.
- Anderson HS, Johengen TH, Miller R, Godwin CM. Accelerated sediment phosphorus release in Lake Erie's central basin during seasonal anoxia. *Limnol Oceanogr* 2021;66:3582–95. <https://doi.org/10.1002/lno.11900>.
- Jeppesen E, Søndergaard M, Jensen Jp, Havens Ke, Anneville O, Carvalho L, et al. Lake responses to reduced nutrient loading – an analysis of contemporary long-term data from 35 case studies. *Freshw Biol* 2005;50:1747–71. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1365-2427.2005.01415.x>.
- Lewis, Gilbert N., Martin T. Auer, Xinyu Xiang, and Michael R. Penn. 2007. "Modeling Phosphorus Flux in the Sediments of Onondaga Lake: Insights on the Timing of Lake Response and Recovery." *Ecological Modelling* 209 (2–4): 121–35.
- Martins, G, Henriques I., Ribeiro D.C., Correia A., Bodelier P.L.E., Cruz J.V., Brito A.G., Nogueira R. 2012. "Bacterial Diversity and Geochemical Profiles in Sediments from Eutrophic Azorean Lakes." *Geomicrobiology Journal* 29 (8): 704–15.
- Martins, G., 2011. Eutrophication threatened aquatic ecosystems: sediment biogeochemical processes towards nutrients control. Doutoramento em Engenharia Química e Biológica, Universidade do Minho.
- Martins, G., Peixoto L., Ribeiro D.C., Parpot P., Brito A.G., Nogueira R. 2010. "Towards Implementation of a Benthic Microbial Fuel Cell in Lake Furnas (Azores): Phylogenetic Affiliation and Electrochemical Activity of Sediment Bacteria." *Bioelectrochemistry* 78 (1): 67–71.

- Martins, G., Ribeiro D.C., Pacheco D., Cruz J.V., Cunha R., Gonçalves V., Nogueira R., Brito A.G. 2008. "Prospective Scenarios for Water Quality and Ecological Status in Lake Sete Cidades (Portugal): The Integration of Mathematical Modelling in Decision Processes." *Applied Geochemistry* 23 (8): 2171–81.
- Martins, G., Terada A., Ribeiro D.C., Corral A.M., Brito A.G., Smets B.F., Nogueira R. 2011. "Structure and Activity of Lacustrine Sediment Bacteria Involved in Nutrient and Iron Cycles." *FEMS Microbiology Ecology* 77 (3): 666–79.
- Penn, M.R., Auer, M.T., VanOrman, E.L., Korienek, J.J., 1995. Phosphorus diagenesis in lake sediments: investigations using fractionation techniques. *Mar. Freshwater Res.* 46, 89–99.
- Prairie YT, de Montigny C, Del Giorgio PA. Anaerobic phosphorus release from sediments: a paradigm revisited. *SIL Proceedings*, 1922-2010 2001;27:4013–20. <https://doi.org/10.1080/03680770.1998.11901750>.
- Psenner, R., Pucsko, R., 1988. Phosphorus fractionation: advantages and limits of the method for the study of sediment P origins and interactions. *Arch. Hydrobiol. Beih* 30, 43–59.
- Ribeiro, D.C., 2012, Phosphorus dynamics in lake sediments: when the sediments act as a lake sediments? Doutoramento em Engenharia Química e Biológica, Universidade do Minho.
- Ribeiro, D.C., G. Martins, R. Nogueira, A.G. Brito. 2014. "Mineral Cycling and PH Gradient Related with Biological Activity under Transient Anoxic-Oxic Conditions: Effect on P Mobility in Volcanic Lake Sediments." *Environmental Science and Technology* 48 (16): 9205–10.
- Ribeiro, D.C., G. Martins, R. Nogueira, J.V. Cruz, A.G. Brito. 2008. "Phosphorus Fractionation in Volcanic Lake Sediments (Azores – Portugal)." *Chemosphere* 70: 1256–63.
- Rippey B, Campbell J, McElarney Y, Thompson J, Gallagher M. Timescale of reduction of long-term phosphorus release from sediment in lakes. *Water Res* 2021;200:117283. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117283>.
- Romero-Gonzalez, M.E., Zambrano, E., Mesa, J., Medina, H.L., 2001. Fractional phosphate composition in sediments from a tropical river (Catatumbo River, Venezuela). *Hydrobiologia* 450, 47–55.
- Wilson TA, Amirbahman A, Norton SA, Voytek MA. A record of phosphorus dynamics in oligotrophic lake sediment. *J Paleolimnol* 2010;44:279–94. <https://doi.org/10.1007/s10933-009-9403-y>.
- Wu Z, Wang S, Ji N. Phosphorus (P) release risk in lake sediment evaluated by DIFS model and sediment properties: A new sediment P release risk index (SPRRI). *Environ Pollut* 2019;255:113279. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113279>.
- Zou R, Wu Z, Zhao L, Elser JJ, Yu Y, Chen Y, et al. Seasonal algal blooms support sediment release of phosphorus via positive feedback in a eutrophic lake: Insights from a nutrient flux tracking modeling. *Ecol Modell* 2020;416:108881. <https://doi.org/10.1016/j.ecolmodel.2019.108881>.