



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Faculdade de Engenharia

Luciana Nascimento Rocha Mangelli

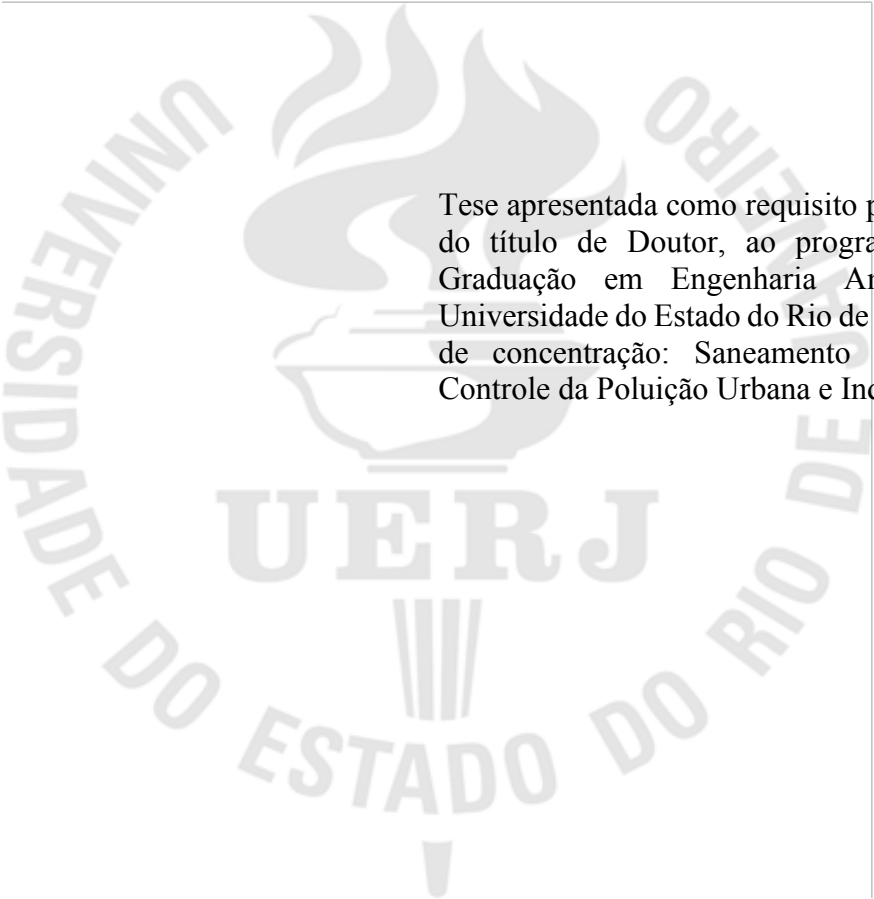
**Estudo de poluentes orgânicos por GC×GC/TOFMS em lodo gerado em
ETA por coagulação convencional e a utilização de um biopolímero à base
de tanino**

Rio de Janeiro

2023

Luciana Nascimento Rocha Mangelli

Estudo de poluentes orgânicos por GC×GC/TOFMS em lodo gerado em ETA por coagulação convencional e a utilização de um biopolímero à base de tanino



Tese apresentada como requisito para obtenção do título de Doutor, ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Saneamento Ambiental - Controle da Poluição Urbana e Industrial.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Carin von Mühlen

Coorientador: Dr. Tiago Schena

Rio de Janeiro

2023

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/B

M277 Mangelli, Luciana Nascimento Rocha.

Estudo de poluentes orgânicos por GCxGC/TOFMS em lodo gerado em ETA por coagulação convencional e a utilização de um biopolímero à base de tanino / Luciana Nascimento Rocha Mangelli. – 2023.
178 f.

Orientadora: Carin von Mühlen.

Coorientador: Tiago Schena.

Tese (Doutorado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Engenharia.

1. Engenharia ambiental - Teses. 2. Água - Estações de tratamento - Teses. 3. Lodo residual - Teses. 4. Poluentes - Teses. 5. Cromatografia a gás - Teses. I. von Mühlen, Carin. II. Schena, Tiago. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Engenharia. V. Título.

CDU 628.336

Bibliotecária: Júlia Vieira – CRB7/6022

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese, desde que citada a fonte.



Documento assinado digitalmente

LUCIANA NASCIMENTO ROCHA MANGELLI

Data: 19/06/2023 17:58:20-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Assinatura

Data

Luciana Nascimento Rocha Mangelli

Estudo de poluentes orgânicos por GC×GC/TOFMS em lodo gerado em ETA por coagulação convencional e a utilização de um biopolímero à base de tanino

Tese apresentada, como requisito para obtenção do título de Doutor, ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Saneamento Ambiental - Controle da Poluição Urbana e Industrial.

Aprovado em 18 de maio de 2023.

Banca examinadora:



Documento assinado digitalmente
CARIN VON MUHLEN
Data: 21/06/2023 19:34:06-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof.^a Dra. Carin von Mühlen (Orientadora)
Faculdade de Engenharia – UERJ

Dr. Tiago Schena (Coorientador)
LECO Instrumentos

Prof. Dr. Sérgio Machado Corrêa
Faculdade de Engenharia – UERJ



Documento assinado digitalmente
IZABEL CRISTINA RIEGEL VIDOTTI MIYATA
Data: 24/06/2023 15:25:28-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof.^a Dra. Izabel Cristina Riegel Vidotti
Universidade Federal do Paraná – UFPR



Documento assinado digitalmente
JANAINA HEBERLE BORTOLUZZI
Data: 26/06/2023 14:04:07-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof.^a Dra. Janáina Heberle Bortoluzzi
Universidade Federal de Alagoas – UFAL

Prof.^a Dra. Ana Carolina Callegario Pereira
Centro Universitário de Volta Redonda – UniFOA

Rio de Janeiro

2023

DEDICATÓRIA

Primeiramente a Deus, por todas as glórias até aqui alcançadas. Ao meu marido e a minha amada mãe, pessoas mais que especiais, que sempre estiveram para mim e por mim. A minha pequena Clara, que mesmo sem saber me tornou uma pessoa muito mais forte e paciente.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, a Deus, por me conceder a capacidade de evoluir. Pela saúde, força, perseverança e, por tudo que alcancei nessa jornada que se finaliza, como as várias pessoas que conheci, pessoas muito queridas que foram de suma importância para evolução deste trabalho. Por ter feitos amizades e oportunidades de crescer com todas elas.

A minha família, em especial a minha mãe, primeiramente por ser para mim um exemplo de superação, pela luta incansável, o apoio nos momentos de tristeza e desânimo, o incentivo e todo o esforço para eu estar aqui.

Ao meu marido Thiago Mangelli, com quem compartilho a vida desde 1996, pela paciência, incentivo, dedicação, parceria e amor, que a cada dia construimos e fortalecemos.

Aos meus orientadores e hoje amigos Carin von Mühlen e Tiago Schena. Meu muito obrigada pelo apoio a esta caminhada árdua, pela positividade transmitida, pelo carinho e conselhos dados. Pelas valiosas contribuições no desenvolvimento deste trabalho. Toda gratidão a vocês.

Aos amigos do laboratório e do doutorado que foram feitos ao longo dessa caminhada, pelas conversas, pela ajuda e apoio.

À Capes, pela bolsa concedida e apoio

E a todos que passaram em minha vida durante esta etapa, que me auxiliaram, elogiaram e me apoiaram e que aqui não citei, deixo aqui meu MUITO OBRIGADA.

O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo.
Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas
admiráveis.

José de Alencar

RESUMO

MANGELLI, Luciana Nascimento Rocha. *Estudo de poluentes orgânicos por GCXGC/TOFMS em lodo gerado em ETA por coagulação convencional e a utilização de um biopolímero à base de tanino*. 2023. 178 f. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) - Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

A demanda por água potável aumentou drasticamente com o crescimento da população do século passado. A poluição do curso de água também aumentou, exigindo melhorias no processo de purificação. Em larga escala, as Estações de Tratamento de Água (ETAs) estão processando maiores volumes de água com menor qualidade e aumentando o volume de geração de lodo no processo. Os contaminantes orgânicos contidos neste tipo de resíduo são de grande importância e de grande preocupação por não se conhecer exatamente sua composição. No presente estudo foram avaliados a eficiência dos coagulantes sulfato de alumínio e de um biopolímero biodegradável derivado de tanino na etapa de coagulação no tratamento convencional da água, onde foram analisados os parâmetros de pH, cor, turbidez, condutividade elétrica e temperatura da água bruta e tratada. O biopolímero utilizado mostrou ter mais eficácia na remoção de cor e turbidez frente ao coagulante químico, além de gerar um resíduo biodegradável sem alumínio adicionado. Também empregou-se um método analítico rápido para identificar os poluentes orgânicos por meio de uma análise *non-target* em lodo de uma ETA localizada na Bacia Hidrográfica do Médio Paraíba do Sul. Para tanto, os extratos dos lodos foram obtidos via QuEChERS e a posterior análise foi realizada por cromatografia gasosa bidimensional abrangente, utilizando um modulador térmico isento de líquido criogênico e acoplada ao espectrômetro de massa de tempo de voo (GC×GC/TOFMS). Por esse método, foi possível realizar a separação de 831 compostos em aproximadamente 19 minutos de análise. Em meio ao número de compostos tentativamente identificados nas amostras estudadas foram encontrados diversos contaminantes considerados emergentes, tais como fármacos, derivados de petróleo e resíduos industriais tóxicos.

Palavras-chave: Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente. Contaminantes emergentes. Estação de Tratamento de Água. Tanino. Meio Ambiente.

ABSTRACT

MANGELLI, Luciana Nascimento Rocha. *Study of organic pollutants by GCXGC/TOFMS in sludge generated in WTP by conventional coagulation and using tannin-based biopolymer*. 2023. 178 p. Qualification (Doctorate in Environmental Engineering) - Faculty of Engineering, State University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

The demand for drinking water has increased dramatically with the population growth of the last century. In summary, watercourse pollution has also increased, requiring improvements in the water purification process. On a large scale, water treatment plants (WTPs) are processing larger volumes of water with lower quality and increasing the volume of sludge generation in the process. The organic contaminants contained in this type of waste are of great importance and of great concern because their exact composition is not known. In the present study, the efficiency of aluminum sulfate coagulants and a biodegradable tannin-derived biopolymer in the coagulation stage of conventional water treatment were evaluated, where the parameters of pH, color, turbidity, electrical conductivity and temperature of the raw and treated water. The biopolymer used proved to be more effective in removing color and turbidity compared to the chemical coagulant, in addition it generates a biodegradable residue without added aluminum. Additionally, a rapid analytical method was used to identify organic pollutants through a non-target analysis of sludge from an ETA located in the Médio Paraíba do Sul Hydrographic Basin. For this purpose, sludge extracts were obtained via QuEChERS and subsequent analysis was performed by comprehensive two-dimensional gas chromatography, using a cryogenic free thermal modulator coupled to a time-of-flight mass spectrometer (GC×GC/TOFMS). Through this method, it was possible to perform the separation of 831 compounds in approximately 19 minutes of analysis. Among the number of compounds tentatively identified in the samples, several contaminants considered emerging were found, such as pharmaceuticals, petroleum derivatives and toxic industrial residues.

Keywords: Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography. Contaminants emerging. Water Treatment Plants. Tannin. Environment.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Esquema de estação de tratamento de água convencional	28
Figura 2 - Processo de coagulação seguido de floculação.....	29
Figura 3 - Estrutura básica dos taninos em solução aquosa e possíveis interações moleculares	36
Figura 4 - Reações de cationização do tanino da <i>Acacia mearnsii</i>	37
Figura 5 - Acácia Negra para produção de tanino.	43
Figura 6 - Aparato experimental utilizado nos ensaios de coagulação/floculação	45
Figura 7 - Destinação do Lodo de ETA.....	52
Figura 8 - Fluxograma representativo do método QuEChERS	59
Figura 9 - Esquema representativo GC×GC: (I)injetor; (¹ D) coluna da 1ª dimensão; (M) modulador; (² D) coluna da 2ª dimensão; (D) detector.....	63
Figura 10 - Processo geral de Modulação.....	64
Figura 11 - Configuração típica de GC×GC. (A) Parte interna do forno ¹ D de um sistema GC×GC equipado com modulador tipo criogênico. (B) Detalhe do modulador criogênico de duplo estágio quad-jet	65
Figura 12 - Localização do município de Barra Mansa e a ETA Nova.....	71
Figura 13 - Equipamento <i>Jar Test</i>	73
Figura 14 - Fluxograma de preparo de amostras pelo método QuEChERS	78
Figura 15 - Fluxograma da parte experimental desenvolvida nesta Tese de Doutorado	81
Figura 16 – Monitoramento de precipitação.....	83
Figura 17 - Valores de pH e CE da água tratada utilizando Al ₂ (SO ₄) ₃ e Acquapol	86
Figura 18 - Porcentagem de remoção de cor e turbidez da água tratada utilizando Al ₂ (SO ₄) ₃ e Acquapol.....	87
Figura 19 - Resultados obtidos para turbidez pós-decantação.....	88
Figura 20 - Resultados obtidos para cor pós-decantação.....	89
Figura 21 - Ensaio em <i>jar test</i> após a adição dos coagulantes: biopolímero e Al ₂ (SO ₄) ₃ utilizando 8 mg L ⁻¹	90
Figura 22 - Processo de sedimentação com uso de Al ₂ (SO ₄) ₃ (A) e com biopolímero (B).....	90
Figura 23 - Resultado do processo de extração QuEChERS.....	92

Figura 24 - Diagramas de cores obtidos a partir da análise de lodo de ETA do mês de setembro de 2021, usando (A) Método 1, (B) Método 2 e (C) Método 3 via GC×GC/TOFMS, conforme Tabela 12	94
Figura 25 – Visão ampliada do cromatograma de íons extraídos para naftalenos (m/z 159 191 161 12 149 95 151) (picos 12,13,14 da Tabela 14)	95
Figura 26 - Cromatograma da amostra de lodo de ETA referentes aos 3 meses de estudo	101
Figura 27 – Diagrama de cores coletado no modo de corrente total de íons (TIC) de um extrato de lodo da ETA nos meses de setembro (A), outubro (B), novembro (C) de 2021	102
Figura 28 - Visão expandida do cromatograma de íons extraídos do lodo da ETA com suas respectivas classes químicas	108
Figura 29 - Diagrama de cores de íon selecionado (m/z 215 281 272 265 208 271) para uma amostra de lodo de ETA nos meses de (A) setembro, (B) outubro e (C) novembro	110
Figura 30 - Diagrama de cores de íon selecionado m/z 256 para uma amostra de lodo de ETA nos meses de (A) Setembro, (B) Outubro, (C) Novembro e (D) Espectro de massa do composto enxofre octaactômico	112
Figura 31 - Gráfico de dispersão das classes químicas dos compostos tentativamente identificados para amostra de lodo de ETA para o mês de setembro/21.	114
Figura 32 - Gráfico de dispersão das classes químicas dos compostos tentativamente identificados para amostra de lodo de ETA para o mês de outubro/21.	114
Figura 33 - Gráfico de dispersão das classes químicas dos compostos tentativamente identificados para amostra de lodo de ETA para o mês de novembro/21.	115
Figura 34 - Gráfico semiquantitativo de área percentual das classes químicas encontradas na amostra de lodo de ETA nos meses de setembro, outubro e novembro respectivamente	117
Figura 35 - Números de compostos identificados para as classes química encontradas nos meses de setembro, outubro e novembro	117
Figura 36 - Sinal cromatográfico da análise do lodo o FAT usando <i>Fast</i> -GC×GC	121
Figura 37 - Resultado da análise de Lodo FAT utilizando <i>Fast</i> -GC×GC/TOFMS. (A) Diagrama de cores bidimensional e (B) Diagrama de cores tridimensional	122
Figura 38 - Distribuição das classes de compostos em termos de área percentual e número de compostos tentativamente identificados (NCTI) do lodo FAT segundo a análise por <i>Fast</i> -GC×GC/TOFMS	124
Figura 39 - Número de compostos tentativamente identificados (NCTI) do lodo ETA e FAT segundo a análise por GC×GC/TOFMS	125

LISTA DE QUADROS

Quadro 2 - Classe de coagulantes	32
Quadro 3 - Exemplos de compostos encontrados no Lodo de ETA por Fast-GC×GC	104
Quadro 4 - Compostos majoritários para cada classe química	119

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros físico-químicos para controle da qualidade da água.....	24
Tabela 2 - Exemplos de aplicação à base de tanino.....	39
Tabela 3 - Parâmetros no processo de coagulação utilizando coagulantes naturais (T _C - tempo de coagulação; M _R - mistura rápida; T _F - Tempo de floculação; T _D - tempo de decantação)	47
Tabela 4 - Características típicas de lodo de sulfato de alumínio.....	49
Tabela 5 - Principais destinos do lodo gerado pelas ETAs no Brasil	51
Tabela 6 - Classificação da velocidade cromatográfica.....	67
Tabela 7 - Valores estimados para a adição de sulfato de alumínio em águas superficiais em função de sua turbidez	74
Tabela 8 - Dados de caracterização da água bruta utilizada na ETA Nova.....	82
Tabela 9 - Parâmetros climáticos segundo a estação meteorológica de Resende (A609)	83
Tabela 10 - ANOVA dos parâmetros pH, condutividade elétrica, cor e turbidez.	84
Tabela 11 - Teor de alumínio da água tratada após o processo de floculação de acordo com cada tipo de floculante	92
Tabela 12 - Condições utilizadas nos métodos de GC×GC e o respectivo tempo de análise...	93
Tabela 13 - Cálculo de ATPT em diferentes taxas de aquecimentos e suas respectivas classificações de separação	96
Tabela 14 - Parâmetros cromatográficos selecionados para largura meia altura de pico (W _{0,5}) na ² D, relação S/N e o tempo de retenção na primeira dimensão (¹ t _r) para diferentes taxas de aquecimento	97
Tabela 15 - Correlação do número de picos detectados com o tempo de corrida para cada taxa de aquecimento	100
Tabela 16 - Número de picos tentativamente identificados de lodo de ETA por <i>Fast</i> -GC×GC	100
Tabela 17 - Dados semi quantitativos das classes químicas com os respectivos números de compostos tentativamente identificados (NCTI) e sua área (%)	116
Tabela 18 - Distribuição das classes químicas e a respectiva área percentual em termos de número de compostos tentativamente identificados (NCTI) na análise da amostra de lodo FAT.....	123

LISTA DE ABREVIACÕES E SIGLAS

ANOVA	Análise De Variância
1D	Monodimensional
¹ D	Primeira Dimensão
² D	Segunda Dimensão
AGEVAP	Associação Pró-Gestão Das Águas Da Bacia Hidrográfica Do Rio Paraíba Do Sul
ANA	Agência Nacional De Águas
ANVISA	Agência Nacional De Vigilância Sanitária
ASTM	<i>American Society For Testing And Materials</i>
ATPT	<i>Average Theoretical Peak Time</i>
BHC	Benzeno Hexacloro
C18	Octadecil Silano ”
CE	Condutividade Elétrica
CEIVAP	Comitê De Integração Da Bacia Hidrográfica Do Rio Paraíba Do Sul
DBO	Demanda Biológica de Oxigênio
DCM	Diclorometano
DDD	Diclorodifenildicloroetano,
DDE	Diclorodifenildicloroetileno
DLLME	Microextração Líquido-Líquido Dispersiva
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EDC	Desreguladores Endócrinos
ETA	Estação de Tratamento de Água
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
<i>Fast-GC</i>	Cromatografia Gasosa Rápida
GC	Cromatografia Gasosa
GC×GC	Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente
GC×GC/TOFMS	Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente Acoplada à Espectrometria De Massas Por Tempo De Voo
HCH	Hexaclorociclohexano
HF-LPME	Microextração em Fase Líquida Suportada por Membrana

IBGE	Instituto Brasileiro De Geografia E Estatística
LTPRI	Índice de retenção por programação linear de temperatura
m/z	Razão Massa Carga
MAE	Extração Assistida por Micro-ondas
ms	Milissegundos
MS	Espectrometria De Massa
MSPD	Dispersão em Fase Solida de Matriz
NCTI	Número de Compostos Tentativamente Identificados
NTU	<i>Nephelometric Turbidity Unit</i>
OCP	Pesticidas Organoclorados
PCBS	Bifenilas Policloradas
PCDDS	Polychlorinated Dibenzoxines, Dibenzo-P-Dioxinas Policloradas
PCDFS	Dibenzofuranos Policlorados
PLE	Extração Líquida Pressurizada
P _M	Período De Modulação
PNSB	Pesquisa Nacional De Saneamento Básico
PPCP	Produtos de Cuidados Pessoais Diários
PSA	Amina Primária e Secundária
Quechers	Extração Rápida, Fácil, Barata, Eficaz, Robusta E Segura
S	Similaridade
S/N	Razão Sinal Ruído
SAAE	Sistema Autonomo de Água e Esgoto
SDME	Microextração em Gota Única
SPME	Microextração em Fase Sólida
TIC	Corrente Total de Íons
TOFMS	Espectrometria De Massa Por Tempo De Voo
T _R	Tempo De Retenção
U. M. A	Unidades de Massa Atômica
UAE	Extração Assistida por Ultrassom
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	16
1. PROPOSTA DA TESE	21
1.1. <i>Objetivos gerais</i>	<i>22</i>
1.2. <i>Objetivos Específicos</i>	<i>22</i>
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1. <i>Qualidade da água.....</i>	<i>23</i>
2.2. <i>Processos de Tratamento de Água.....</i>	<i>27</i>
2.2.1. Coagulação	28
2.2.2. Principais tipos de coagulantes	31
2.2.2.1. Coagulantes Inorgânicos.....	32
2.2.2.2. Coagulantes Naturais	33
2.2.2.2.1. Taninos	35
2.2.2.2.1.1. Acquapol	42
2.2.3. Floculação.....	44
2.2.4. Decantação.....	44
2.2.5. Ensaio em <i>Jar Test</i>	45
2.3. <i>Lodo de ETA.....</i>	<i>48</i>
2.3.1. Destino do lodo de ETA no Brasil e no Mundo	50
2.4. <i>Contaminantes de Preocupação Emergente</i>	<i>53</i>
2.5. <i>Preparo de amostra para análise ambiental</i>	<i>58</i>
2.6. <i>Caracterização Química do Lodo de ETA por Cromatografia</i>	<i>60</i>
2.6.1. Fast-GC×GC	66
2.6.2. ATPT	67
2.6.3. LTPRI	68
3. EXPERIMENTAL.....	70
3.1. <i>Materiais e Reagentes</i>	<i>70</i>
3.2. <i>Área de Estudo - Estação de Tratamento de Água de Barra Mansa (ETA Nova – SAAE)</i>	<i>70</i>
3.3. <i>Amostras.....</i>	<i>71</i>
3.3.1. Amostragem de Água Bruta.....	71
3.3.2. Lodo de ETA	72

3.4. <i>Análise da água bruta – Parâmetros da qualidade da água</i>	72
3.4.1. Determinação da concentração de floculante	73
3.4.2. Lodo FAT	75
3.4.3. Análise de Dados	75
3.4.4. Determinação de pH, temperatura, condutividade, turbidez	76
3.4.5. Determinação da cor	76
3.4.6. Determinação do teor de alumínio.....	77
3.4.7. Método de extração QuEChERS	77
3.5. <i>Análise por Fast-GC×GC/TOFMS</i>	78
3.6. <i>Fluxograma da Parte Experimental</i>	80
4. RESULTADOS	82
4.1. <i>Caracterização da Água Bruta</i>	82
4.2. <i>Coagulação com sulfato de alumínio e biopolímero</i>	84
4.2.1. Teores de alumínio na água	91
4.3. <i>Análise cromatográfica do Lodo de ETA</i>	92
4.3.1. Otimização do método de separação cromatográfica por GC×GC/TOFMS	93
4.4. <i>Caracterização dos compostos orgânicos de Lodo de ETA por GC×GC</i>	100
4.4.1. Distribuição espacial dos compostos tentativamente identificados dos analitos de lodo de ETA.....	113
4.5. <i>Caracterização dos compostos orgânicos de Lodo FAT por Fast-GC×GC</i>	121
CONCLUSÕES	126
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	127
REFERÊNCIAS	129
APÊNDICE A - Identificação dos compostos presentes na amostra de lodo ETA referente ao mês de setembro de 2021, analisado por GC×GC/TOFMS	146
APÊNDICE B - Identificação dos compostos presentes na amostra de lodo ETA referente ao mês de outubro de 2021, analisado por analisado por GC×GC/TOFMS	156
APÊNDICE C - Identificação dos compostos presentes na amostra de lodo ETA referente ao mês de novembro de 2021, analisado por analisado por GC×GC/TOFMS	166
APÊNDICE D - Identificação dos compostos presentes na amostra de Lodo FAT por cromatografia gasosa bidimensional abrangente	171

INTRODUÇÃO

A água é um recurso natural essencial ao surgimento e à manutenção da vida. Devido ao rápido crescimento populacional, econômico e o aumento da industrialização, houveram também o surgimento de diversos impactos ambientais, sendo a água um dos recursos mais afetados em termos de perda de disponibilidade e deterioração da qualidade, levando à aparição de diversos poluentes orgânicos e inorgânicos no meio ambiente (NGENO et al., 2022). A grande maioria dos produtos utilizados provém do uso de produtos químicos, acarretando muitas vezes na geração de resíduos e em um destino incorreto dos mesmos, sobrecarregando os recursos hídricos. Presume-se que mais de 85 mil produtos químicos estão sendo produzidas e em uso em todo mundo com mais de 2.200 produzidos em quantidades superiores a 450 toneladas por ano (MCKNIGHT et al., 2015).

Estima-se que existam n Brasil mais de 7.500 ETAs, sendo que a grande maioria utiliza o sistema convencional de tratamento, o qual compreende os processos de coagulação, floculação, decantação e filtração, fluoretação, desinfecção (ACHON et al., 2013; DUARTE, 2018). Todas as ETAs produzem grandes volumes de resíduos conhecido como lodo de ETA durante o processamento de água potável. Estes resíduos têm origem nos decantadores, na lavagem dos filtros e na lavagem dos tanques de preparação de soluções e suspensões de produtos químicos (AHMAD; AHMAD; ALAM, 2016). Presume-se que uma estação típica de tratamento de água produza cerca de $100.000 \text{ t ano}^{-1}$ de lodo, cerca de 2 a 10 % do rendimento da planta (BOURGEOIS; WALSH; GAGNON, 2004). O lodo é um resíduo sólido gerado em grandes volumes (MARTINS et al., 2022), que na maioria das vezes é lançado nos corpos hídricos próximos com uma grande concentração de materiais sólidos, orgânicos e inorgânicos, e muitas vezes tóxicos (BOURGEOIS; WALSH; GAGNON, 2004).

Estima-se que uma ETA de ciclo completo com capacidade de tratamento de 2.400 L s^{-1} consegue gerar aproximadamente 12 t dia^{-1} de lodo (HOPPEN et al., 2005). A Lei 12.305 (BRASIL, 2010a) classifica este material como resíduo sólido proveniente do serviço público de saneamento. De acordo com a NBR 10.004 (BRASIL, 2004a), pode-se classificar o lodo de ETA como resíduo sólido urbano, o qual deve ser disposto em aterro sanitário. Todavia, adotada como prática comum em inúmeras estações, parte deste material é descartado em cursos d'água a jusante do ponto de uso e tem causado impactos negativos ao meio ambiente (KATAYAMA et al., 2015). Cerca de 68 % dos municípios brasileiros que possuem

saneamento básico descartam o lodo produzido em rios e mares (IBGE, 2011). Assim, esse tipo de atividade, tem colaborado para o assoreamento de rios, concentração elevada de alumínio e contaminação da comunidade aquática por agentes tóxicos (PORRAS, 2007).

Dentre as tecnologias existentes no tratamento da água, a principal unidade de tratamento em sistemas convencionais é a coagulação/floculação (NAYERI; MOUSAVI, 2022). É um método simples e efetivo para tratamento de águas que consiste na combinação de pequenas partículas em agregados maiores (flocos) e de adsorção de matéria orgânica dissolvida em agregados particulados, propiciando sua remoção nas etapas posteriores de sedimentação, flotação e filtração (JIANG, 2015; RENAULT et al., 2009).

Uma gama de produtos pode ser utilizada como coagulantes no tratamento de água, os mais comuns são os coagulantes inorgânicos à base de sais de ferro e alumínio (JIANG, 2015). Em razão do desempenho comprovado, o baixo custo e a relativa facilidade de transporte e manuseio e disponibilidade, o sulfato de alumínio vem sendo um dos coagulantes mais empregados nas ETAs (HUANG; CHEN; RUHSING PAN, 2000). As desvantagens associadas como a presença residual de alumínio na água tratada e deste estar ligado a doenças degenerativas motivaram a procura por coagulantes naturais. Desta maneira, estes emergiram como materiais alternativos promissores para substituir os coagulantes convencionais (ANG; MOHAMMAD, 2020). As principais vantagens dos coagulantes naturais envolvem a sua renovabilidade, biodegradabilidade, a não toxicidade e a relação custo-efetividade através da alta eficiência de coagulação. (SALEEM; BACHMANN, 2019; SINGH, 2000).

Uma questão que carece de estudos mais aprofundados, como reportado no relatório do Raio-X do saneamento produzido pelo Comitê da Bacia Hidrográfica do Médio Paraíba do Sul é a composição do lodo das ETAs e ETEs (CBH Médio Paraíba do Sul, 2022). Neste cenário, o lançamento deste material diretamente nos rios ou formular alternativas para seu destino como o uso para fabricação de tijolos, cimento, poderia estar alterando as propriedades físico-químicas importantes para corpo hídrico ou destes materiais.

A investigação de compostos orgânicos de preocupação emergente, como produtos farmacêuticos e produtos de cuidados pessoais diários (PPCPs), retardadores de chama, produtos químicos desreguladores endócrinos (EDCs) e agrotóxicos em matrizes ambientais é bastante complexa, carecendo de um adequado preparo de amostra. Existem diferentes processos utilizados para extração de compostos orgânicos (AZCUNE et al., 2022). Os métodos mais clássicos, tais como Extração Líquido-Líquido e extração por Soxhlet envolvem uma grande quantidade de tempo e solvente, requerendo etapas de concentrações demoradas (ZULOAGA et al., 2012). Com a necessidade de superar as principais limitações das técnicas

convencionais, com menores tempo de extração e menor consumo de solventes orgânicos, as técnicas clássicas vêm sendo substituídas por métodos mais novos e mais sensíveis (MURRELL; DORMAN, 2021). Entre as principais técnicas destacam-se a microextração em fase sólida (SPME, do inglês *solid phase microextraction*), a microextração em gota única (SDME, do inglês *single drop microextraction*), a microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME, do inglês *dispersive liquid-liquid microextraction*) e a microextração em fase líquida suportada por membrana oca (HF-LPME, do inglês *hollow fiber – liquid-phase microextraction*) (RUTKOWSKA et al., 2019). Outras técnicas também avançam no sentido de processamento rápido de amostras, da fácil automatização, bem como redução de volumes de solvente orgânico como: extração assistida por micro-ondas (MAE), extração assistida por ultrassom (UAE), extração líquida pressurizada (PLE), dispersão em fase sólida de matriz (MSPD) ou rápida, fácil e barata, extração eficaz, robusta e segura (QuEChERS) (ZULOAGA et al., 2012; PÉREZ-LEMUS et al., 2019; CELEIRO; LLOMPART; DAGNAC, 2022).

Uma técnica que vem sendo bastante discutida como uma alternativa a tradicional extração líquido – líquido e em fase sólida é a metodologia QuEChERS (acrônimo do inglês *Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe*), que vêm apresentando resultados bastante satisfatórios nos últimos anos (MARTÍN-POZO et al., 2019). Essa metodologia de tratamento de amostras foi originalmente desenvolvida para extração de resíduos de agrotóxicos em alimentos. Essa tecnologia rapidamente estendeu sua aplicação a outras amostras e analitos (CELEIRO; LLOMPART; DAGNAC, 2022).

Para detecção e quantificação de contaminantes emergentes a cromatografia é uma das técnicas analítica mais empregadas (MARTÍN-POZO et al., 2019). Apesar da capacidade dessas técnicas de identificar a presença de compostos específicos, a complexidade destas matrizes ambientais não permite uma separação suficiente empregando a cromatografia gasosa tradicional (MARTÍN-POZO et al., 2019; GÓRECKI et al., 2006). Para resolver os obstáculos enfrentados pela 1D-GC, em 1991 Liu e Phillips, desenvolveram a cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC×GC), técnica que se destaca por ser capaz de melhorar a separação de compostos de uma matriz complexa (GÓRECKI, 2006; SKOCZYŃSKA; KORYTÁR; DE BOER, 2008).

A GC×GC é uma técnica analítica que faz uso de duas colunas cromatográficas alinhadas ortogonalmente, acopladas em série, contendo dois diferentes mecanismos de separação, permitindo o aumento da capacidade de pico (PREBIHALO et al., 2015). Nessa técnica, para produzir bandas estreitas na coluna de segunda dimensão, um modulador criogênico é utilizado para capturar e reorientar as bandas de analito à medida que eluem da

coluna de primeira dimensão (FRYSINGER; GAINES; REDDY, 2002). Entre as vantagens da GC×GC estão: a melhora da capacidade de pico, o que produz uma separação mais aprimorada de quaisquer analitos de interesse, uma maior sensibilidade decorrente da compressão criogênica e seletividade, pois a identificação do componente é potencialmente mais confiável porque cada substância possui duas medidas de retenção de identificação ao invés de uma. Os cromatogramas aparecem com estruturas mais ordenadas facilitando a identificação e a classificação dos compostos desconhecidos (DALLÜGE et al., 2002; FRYSINGER; GAINES; REDDY, 2002; SKOCZYŃSKA; KORYTÁR; DE BOER, 2008)

Devido aos avanços na tecnologia de preparação de amostras está havendo um grande interesse na aprimoração de separações rápidas por cromatografia gasosa até mesmo para amostras mais complexas como lodo. Portanto, o desenvolvimento do método tipo *Fast-GC×GC* requer uma decisão sobre a combinação de algumas variáveis como, taxa de fluxo de gás de arraste; taxa de aquecimento do programa de temperatura e a redução de dimensões da coluna (KLEE et al., 2000; JUNGE et al., 2007). Sendo assim a otimização da análise tipo *Fast-GC×GC* possibilita separações mais rápidas, mantendo a qualidade dos picos gerados na análise (FITZ 2012; NOSHEEN et al., 2013). A finalidade deste tipo de análise é obter as informações necessárias de uma determinada amostra em um tempo menor (ALMEIDA et al., 2013; NOSHEE et al., 2013; JUNGE et al., 2007; KORYTÁR et al., 2002).

Na análise *Fast-GC×GC*, mais picos são produzidos por unidade de tempo, significando que o alargamento do pico causado pelo detector deve ser pequeno o suficiente para preservar a eficiência da coluna. Para isso há uma necessidade de aquisição de detectores com altas taxas de aquisição (MASTOVSKÁ, 2003; LEHOTAY, 2006; KORYTÁR et al., 2002; DYSON, 1999). Detectores de espectrometria de massa com analisadores por tempo de voo (TOFMS) podem ser empregados para este propósito pois possuem potencial para operar em taxas de aquisição altas, chegando até 500 Hz, por exemplo (ADAHCHOUR, 2005).

Foram encontrados diversos trabalhos nas principais plataformas de pesquisa que analisam o uso do lodo ETA visando alternativas de reciclagem para este tipo de resíduo, tais como fertilizante na agricultura, aplicação de revestimento rodoviário, fabricação de tijolos, cimento, concreto (RODRIGUES; HOLANDA, 2013; FANDANELLI; WEICHETECK, 2010). Entretanto, a composição química deste resíduo tem sido raramente estudada. Diversos questionamentos sobre as características, produção e impactos ambientais sobre estes resíduos gerados nas ETAs ainda são bastantes pertinentes e infelizmente não foram respondidos pela comunidade científica. Assim, este trabalho visa empregar uma metodologia analítica capaz de caracterizar os contaminantes de preocupação emergente presentes em lodo de ETA através da

cromatografia gasosa bidimensional abrangente com detecção por espectrometria de massas por tempo de voo (*Fast-GC×GC/TOFMS*).

Para uma análise do tipo *non-target* não existe um parâmetro adequado para definir qual seria a melhor técnica, sendo assim, esta parte do trabalho visa otimizar o método GC×GC/TOFMS de maneira a aliar os parâmetros cromatográficos à quantidade de picos gerados após o processamento dos dados. Para análises qualitativas não direcionadas, a informação mais valiosa é a identidade dos picos e não o número de picos detectados, sendo assim, a similaridade dos espectros de massa depende da pureza dos espectros de massa obtido após a deconvolução espectral em comparação com a biblioteca.

1. PROPOSTA DA TESE

Empregar uma metodologia analítica para caracterização de poluentes orgânicos presentes em lodo de ETA através da cromatografia gasosa bidimensional abrangente com detecção por espectrometria de massas por tempo de voo (GC×GC/TOFMS), utilizando um modulador térmico isento de líquido criogênico. Avaliar poluentes orgânicos em amostras de lodo gerados por um sistema convencional de tratamento de água e empregando um biopolímero comercial. Este trabalho propõe também a transferência de tecnologia para aplicação de uma metodologia alternativa do tratamento de água na Estação de Tratamento de Águas localizada na Bacia do Médio Paraíba do Sul, utilizando um biopolímero biodegradável na etapa de coagulação/floculação, visando produzir um lodo menos poluente ao sistema hídrico.

A melhoria do processo de tratamento foi realizada na FAT (Faculdade de Tecnologia-UERJ) em Resende, utilizando a água coletada na própria ETA. Para os ensaios de coagulação/floculação foi utilizado um equipamento *Jar Test*. O biopolímero utilizado nesse estudo foi um coagulante natural derivado de tanino.

Foram coletados dois tipos de amostras de lodo, primeiramente o lodo gerado na própria ETA, nos meses de setembro, outubro e novembro de 2021 e posteriormente, uma mistura de lodo gerado pelos processos de coagulação/floculação com sulfato de alumínio e um biopolímero à base de tanino. Para o estudo dos compostos orgânicos presentes no lodo foi utilizada a extração por QuEChERS. Os extratos obtidos foram analisados pelo método de GC×GC em um equipamento Pegasus 4D da Leco Instrumentos, com modulador térmico isento de líquido criogênico. O tratamento de dados foi realizado com o uso do Software ChromaTOF da Leco Instrumentos.

1.1. Objetivos gerais

- i. Empregar uma metodologia alternativa para o tratamento de água utilizando um biopolímero biodegradável na etapa de coagulação/floculação, visando produzir um lodo menos poluente ao sistema hídrico da bacia;
- ii. Aplicar uma metodologia analítica para caracterização de poluentes orgânicos encontrados no lodo de ETA, localizada na Bacia do Rio Paraíba do Sul, Brasil, através da cromatografia gasosa bidimensional abrangente com detecção por espectrometria de massas por tempo de voo (GC×GC/TOFMS), utilizando modulador térmico isento de líquido criogênico.

1.2. Objetivos Específicos

- a. Avaliar o processo de coagulação/floculação usando sulfato de alumínio, e o biopolímero a base de tanino;
- b. Realizar testes em *jar test* para avaliar a eficiência de remoção dos compostos dispersos na água com coagulante a base de tanino e sulfato de alumínio;
- c. Monitorar a qualidade da água bruta proveniente da captação da ETA com adição de ambos coagulantes acerca dos parâmetros físico-químicos: temperatura, pH, cor, turbidez, condutividade elétrica e teor de alumínio;
- d. Extrair os analitos de lodo gerado na ETA e o lodo produzido em laboratório por Extração QuEChERS;
- e. Melhorar e avaliar o método de *Fast-GC×GC* analisando o comportamento cromatográfico da amostra de lodo proveniente da ETA em diferentes taxas de aquecimento;
- f. Caracterizar qualitativamente a amostra de lodo gerado pela ETA – Barra Mansa;
- g. Caracterizar lodo gerado após o processo de coagulação com a mistura de coagulante inorgânico a base de sulfato de alumínio e coagulante a base de tanino (biopolímero – Acquapol).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Qualidade da água

A qualidade da água é verificada a partir do monitoramento de alguns parâmetros físico-químicos e biológicos, para identificar fontes inadequadas ou possíveis falhas nas estações de tratamento (ARCENTALES-RÍOS et al., 2022; SPERLING, 2005). Quantificar a concentração de parâmetros de qualidade da água é uma forma importante para o futuro monitoramento da qualidade da água e uma forma de investigar as possíveis fontes de poluição (CHEN et al., 2023). A água destinada à ingestão, preparação e produção de alimentos se caracteriza como água para consumo humano, assim como água utilizada para higiene pessoal, independente da sua origem (BRASIL, 2011). Para finalidade de potabilidade alguns requisitos mínimos são exigidos a partir de alguns parâmetros de saneamento, econômicos e estéticos. Para saneamento se faz necessário a remoção de impurezas como materiais orgânicos, minerais, bactérias, protozoários e entre outros microrganismos. Do ponto econômico, espera-se a atenuação das diferentes características estéticas, da dureza, corrosividade e de reagentes químicos utilizados no tratamento da água. No aspecto estético é posto a correção da cor, turbidez, odor e sabor. (PEREIRA, 2011).

A Norma vigente de potabilidade da água para consumo humano é a Portaria do Ministério da Saúde nº 888, 4 de maio de 2021, que alterou a Portaria MS nº 5/2017 e dispõe sobre o padrão de potabilidade e os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano. Nessa portaria é estabelecido um conjunto de parâmetros de referência que permite verificar a adequabilidade da água para consumo humano. Estabelece definições e procedimentos sobre o controle de qualidade da água de sistemas de abastecimento e institui mecanismos e instrumentos para divulgação de informação ao consumidor sobre a qualidade da água para consumo humano (Brasil, 2021).

Na Portaria nº 888 são estabelecidos os limites máximos permitidos para dezenas de parâmetros que precisam ser respeitados em toda água para consumo humano distribuída no território nacional. Segundo a Portaria nº 888 do Ministério da Saúde, a água potável deve estar em conformidade com o padrão de aceitação de consumo expresso na Tabela 1.

Tabela 1 - Parâmetros físico-químicos para controle da qualidade da água.

Parâmetro	Unidade	Valor Máximo Permitido Portaria nº 888/2021
Alumínio	mg L ⁻¹	0,2
Amônia (como N)	mg L ⁻¹	1,2
Cloreto	mg L ⁻¹	250
Cor Aparente	uH*	15
Dureza total	mg L ⁻¹	300
Etilbenzeno	µg L ⁻¹	300
Ferro	mg L ⁻¹	0,3
Manganês	mg L ⁻¹	0,1
Sódio	mg L ⁻¹	200
Sólidos dissolvidos totais	mg L ⁻¹	500
Sulfato	mg L ⁻¹	250
Sulfeto de hidrogênio	mg L ⁻¹	0,05
Turbidez	uT**	5
Zinco	mg L ⁻¹	5
Xileno	µg L ⁻¹	500

Fonte: Adaptado de Brasil (2023)

Legenda: * Unidade Hazen (mgPt-Co/L); **Unidade de turbidez

A cor da água é um importante indicador da sua qualidade, que define suas propriedades organolépticas juntamente com a turbidez e odor. A cor é geralmente caracterizada pela presença de substâncias orgânicas dissolvidas e é essencialmente relativa à existência de compostos orgânicos originados da decomposição de matéria orgânica vegetal e animal, sendo esses compostos denominados de substâncias fúlvicas e húmicas (ZOBKOV; ZOBKOVA, 2020). Pode ser acarretada também pela presença de ferro e manganês, além de despejos industriais. Dois termos podem ser utilizados para descrever a cor da água, a cor aparente e verdadeira. A cor aparente representa o resultado do efeito combinado da absorção de luz da matéria dissolvida mais a parcela em suspensão e a cor verdadeira, representada somente pela matéria dissolvida (BERNARDO, PAZ, 2010; LIBÂNIO, 2008; VIANNA, 1992).

A turbidez é um outro indicador vital da qualidade da água, sendo considerada o parâmetro mais importante entre todos os necessários para determinar o estado da água, pois pode ser considerado um parâmetro integrador e amplamente afetada pelos outros parâmetros.

Este parâmetro está relacionado como outros parâmetros da qualidade da água, como nitrogênio, fósforo, pH, oxigênio dissolvido e condutividade elétrica (SHEN et al., 2020; IGLESIAS et al., 2014).

A turbidez da água se baseia pela fração de matéria suspensa podendo ser representada por argila, areia, silte, plânctons, dentre outros (HUANG et al., 2021). Pode ser definida como sendo o grau de redução que a luz sofre ao atravessar uma certa quantidade de água, devido à presença das partículas e substâncias que esta contém. (CEYLAN KOYDEMIR et al., 2019). A turbidez da água pode sofrer um aumento acentuado em um período de curto prazo em caso de condições meteorológicas extremas, como ventos fortes ou chuvas intensas (KASPRZAK et al., 2017; VIANNA, 1992).

Do mesmo modo que a cor, a turbidez se consolidou não só como um parâmetro estético, mas também como um parâmetro sanitário e econômico. De acordo com Danelon (2021) e colaboradores, em seus estudos, foi avaliado os efeitos da qualidade da água nos custos do seu tratamento. Com base em seus estudos, foi demonstrado que o parâmetro turbidez tem efeitos significativos nos custos da qualidade da água, em média, 1 % de aumento na turbidez aumenta os custos em 0,11 % (DANELON; AUGUSTO; SPOLADOR, 2021). A turbidez é uma medida crucial nos processos de tratamento de água porque afeta significativamente a qualidade da água, pois é uma medida que representa as características físicas de um corpo de água. Este parâmetro depende principalmente de parâmetros como matéria total em suspensão (TSM), matéria orgânica dissolvida e concentração de algas (SHI; WANG, 2010; KUMAR; AFZAL; AHMAD, 2022). O aumento se deve principalmente a concentração de particulados em suspensão que incluem lodo, algas, argilas, matéria orgânica e outros poluentes. É importante levar em consideração que o aumento da turbidez é causado tanto pelas atividades humanas quanto pelo crescimento do fitoplâncton (DAYARATHNE et al., 2022; MUTHURAMAN; SASIKALA, 2014; VERITY et al., 1993).

Um outro parâmetro monitorado é a condutividade elétrica (CE). A CE é uma medida que aponta a capacidade de transportar a corrente elétrica em função da presença de sólidos dissolvidos totais que se dissociam em ânions e cátions, como sódio (Na^+), cloreto (Cl^-), magnésio (Mg^{2+}), sulfato (SO_4^{2-}) e cálcio (Ca^{2+}), e pode ser um indicador de poluentes nas águas superficiais (AHMADIANFAR; JAMEI; CHU, 2020). Quanto maior a concentração iônica da solução, maior é a ação eletrolítica e, portanto, maior a capacidade em conduzir corrente elétrica. A decomposição e mineralização dos materiais orgânicos presentes na água aumentam proporcionalmente aos níveis de condutividade e cátions. Nutrientes, minerais, metais e qualquer tipo de poluição podem afetar essa habilidade. Sendo assim, a condutividade

é um parâmetro fortemente ligado às atividades humanas. O aumento da composição iônica da água tem uma influência significativa no crescimento das plantas e pode reduzir a qualidade da água potável (JEYASHANTHI et al., 2022; DI BLASI et al., 2013). Muito embora não se possa esperar uma relação direta entre condutividade elétrica e concentração de sólidos totais dissolvidos, já que as águas naturais não são soluções simples, tal correlação é possível para águas de determinadas regiões onde exista a predominância bem definida de um determinado íon em solução. A medição de CE permite estimar de modo rápido a quantidade de sólidos totais dissolvidos (STD) presentes na água. Valores elevados de STD aumentam a solubilidade dos precipitados de alumínio e de ferro, o que influi na cinética da coagulação e afeta a formação e precipitação de carbonato de cálcio, favorecendo a corrosão, resultando em uma forte condutividade elétrica (JEYASHANTHI et al., 2022; OLIVEIRA, 2004).

A temperatura é uma outra medida que se pode acompanhar, ao longo dos processos e operações no tratamento da água, é importante conhecer as possíveis variações de temperatura, pois a esta tem influência no desempenho das unidades de mistura rápida, floculação, desinfecção e nas reações de hidrólise do coagulante e solubilidade de gases. Este parâmetro também contribui para o aparecimento de microrganismos e intensifica as características organolépticas (RICHTER, 2001).

Um outro parâmetro utilizado para monitoramento da qualidade da água é o pH. Este parâmetro diz respeito à concentração de íons H_3O^+ presentes na água, representando a intensidade das condições alcalinas ou ácidas do ambiente aquático. Em águas puras o valor de pH é neutro, ou seja, a concentração de íons H_3O^+ e OH^- na água é igual, sendo o valor de pH 7. Nas diversas fases de tratamento de água para consumo humano, os principais fatores que determinam o pH da água são o dióxido de carbono dissolvido e a alcalinidade (BERNARDO, PAZ, 2010). Este parâmetro talvez seja o de maior frequência de monitoramento na rotina operacional das estações de tratamento de água devido a interferência em diversos processos e operações unitárias pertinentes (LIBANIO, 2008).

O pH da água é aferido constantemente, é uma medida da intensidade de uma solução em relação à acidez ou alcalinidade e é decidido principalmente por componentes como dióxido de carbono, carbonato e bicarbonato. Ele quantifica os íons de hidrogênio presentes na água e não apresenta efeitos adversos à saúde, de modo a proporcionar o controle da corrosão, da quantidade de reagentes necessários no processo de coagulação, da proliferação de microrganismos, da eficiência na remoção de bactérias (JEYASHANTHI et al., 2022; VON SPERLING, 1996).

Uma outra medida que deve ser vistoriada é o teor de alumínio na água tratada, metal que é amplamente utilizado no tratamento de água como coagulante e que tem como função o controle da eficiência do tratamento reduzindo o número de partículas e melhorando a cor da água (FLATEN, 2001). O alumínio elevado na água potável tratada pode ser causado por altas concentrações na água bruta que não são reduzidas na estação de tratamento ou pela coagulação com alúmen ou cloreto de polialumínio realizada em condições de pH não ideais.

O alumínio é um produto neurotóxico, não biodegradável, e elevadas concentrações desse composto podem acarretar problemas à saúde, como náuseas, vômitos, diarreia, úlceras na boca e na pele, erupções cutâneas e dores artríticas (OMS, 2008). O alumínio, em concentrações acima do limite estabelecido ($0,2 \text{ mg L}^{-1}$), pode causar danos à saúde tanto em animais quanto em humanos (RONDEAU et al., 2008; FLATEN, 2001).

Porier et al. (2011) relatam em seus estudos que os possíveis efeitos neurológicos em humanos seriam deformidade do pé, diminuição da aderência dos membros e força (POIRIER et al., 2011). Existem diversas pesquisas que mostram relações entre o alumínio na água potável e a doença de Alzheimer (EDZWALD, 2020; GEORGE; PANDIT; GUPTA, 2010). Foi levantada a hipótese de que a exposição ao alumínio é um fator de risco aumentado para o desenvolvimento ou aceleração do início da doença de Alzheimer (TOMPERI, 2013; ALCADE, 2001 MCLACHLAN et al., 1996).

2.2. Processos de Tratamento de Água

A eficácia dos processos de tratamento de água (por exemplo, coagulação, floculação, sedimentação, flotação, filtração e desinfecção) usados em Estações de Tratamento de Água (ETAs) depende das características de qualidade da água bruta, demanda de água e suas variações temporais, disponibilidade de financiamento, capacidade técnica e desenvolvimento (CUNHA; SABOGAL-PAZ; DODDS, 2016). A qualidade da água, superficial e subterrânea, está vinculada com variáveis naturais como regime de chuvas, escoamento superficial, geologia e vegetação da área e por variáveis antrópicas, como lançamento de efluentes e manejo do solo (BRASIL, 2018). Tanto as ações vinculadas as variáveis naturais quanto antrópicas geralmente influenciam a qualidade da água superficial, fazendo-se necessário o uso de tratamentos para a obtenção de níveis exigidos de acordo com a utilização final da mesma (BICUDO; TUNDISI; SCHEUENSTUHL, 2010).

O fornecimento de água potável é um serviço vital que está comprometido em todo o mundo pelas atividades humanas. É na ETA que ocorrem os processos de captação, tratamento e distribuição da água pública. Estima-se que no Brasil, de acordo com IBGE (2017), do volume de água distribuído no país, aproximadamente 95 %, cerca de 50 % recebe tratamento convencional. No decorrer do processo convencional de tratamento de água em ETAs, colóides dissolvidos ou em suspensão são ligados com a ajuda de coagulantes, sendo esta etapa realizada de forma rápida, os quais podem ser a base de alumínio ou ferro. Logo após, é realizada a agitação lenta, favorecendo à formação de flocos. Posteriormente, por intermédio do processo de decantação, ocorre a separação da fase líquida e dos flocos. A água que não decantou passa por filtros para purificação, enquanto o lodo, material sedimentado, pode permanecer por vários dias dentro do tanque antes de ser lançado em aterros ou corpos d'água. O período de permanência depende do tipo de limpeza utilizada nos tanques (SOARES, ACHON, MEGDA, 2004). A Figura 1 exemplifica as etapas do processo de Estação de Tratamento de Água convencional.

Figura 1 - Esquema de estação de tratamento de água convencional



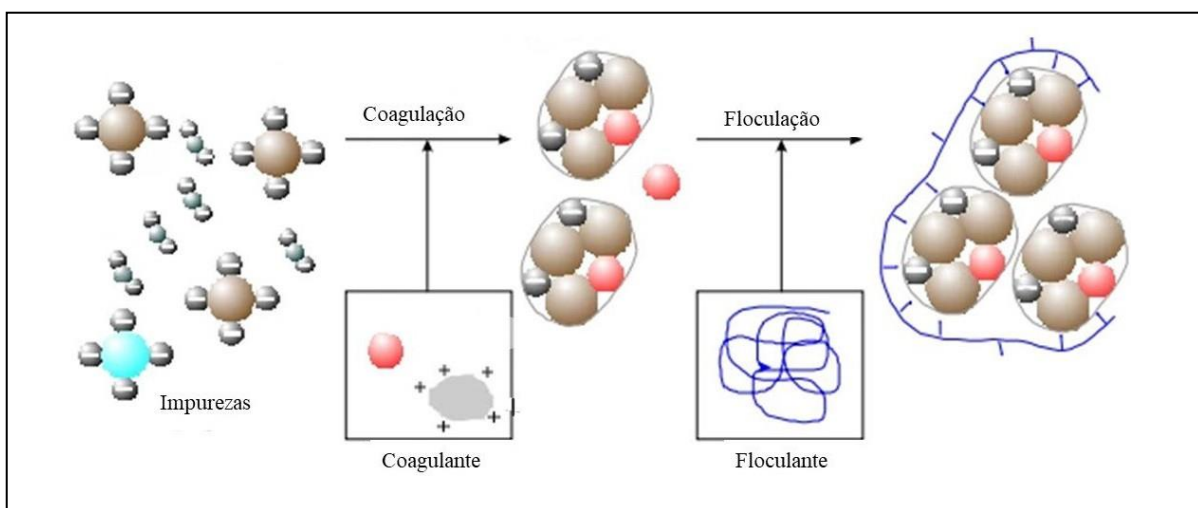
2.2.1. Coagulação

A coagulação é um dos processos mais importantes e amplamente empregados para obtenção de uma separação sólido-líquido eficiente no tratamento de água. Tem sido convencionalmente aplicada no tratamento de água para diminuir a turbidez e a cor e remover partículas suspensas e patógenos (VOLK et al., 2000; SILLANPAA et al., 2018). Este processo envolve a adição de compostos que agem desestabilizando suspensões que se aglomeram em compostos dissolvidos em flocos que então se decantam da flocculação em suspensão e

sedimentam (DAYARATHNE et al., 2022). Caso esta etapa não tenha êxito, todas as demais estarão prejudicadas, a ponto de, em determinadas situações, forçar o descarte de toda a água por estar fora dos padrões de potabilidade exigidos. Sendo assim, é de extrema importância estudos mais aprofundados sobre diversos tipos de coagulantes (PAVANELLI, 2001).

A coagulação visa a agregação de coloides e outras substâncias dispersas em água pela adição de coagulante. No processo de coagulação, pequenos coloides suspensos em água são desestabilizados após a diminuição de suas cargas superficiais pela adição de coagulantes com carga oposta; então, as partículas desestabilizadas se agregam e se acomodam (BRATBY, 2016; YANG et al., 2016). O processo de coagulação nem sempre é perfeito, pois pode resultar em pequenos flocos quando a coagulação ocorre a uma temperatura muito baixa ou em flocos frágeis que se quebram quando submetidos a forças físicas (AGUILAR et al., 2005). Não só é necessário ultrapassar estes problemas como também melhorar os processos de coagulação e floculação para obter um efluente de boa qualidade e uma rápida sedimentação dos flocos formados. Para tal fim, diversos produtos, denominados coagulantes, podem ser utilizados para reunir e aglutinar os flocos formados pelo coagulante a fim de aumentar a densidade dos flocos e, conseqüentemente, melhorar a sedimentação (ABOULHASSAN et al., 2006). O processo de coagulação pode ser observado na Figura 2.

Figura 2 - Processo de coagulação seguido de floculação.



Fonte: Adaptado de <https://kurita.com.br/>

Atualmente, existem muitas categorias de coagulantes, englobando inorgânicos e orgânicos (HUANG et al., 2014). Os coagulantes inorgânicos são frequentemente empregados devido ao seu baixo custo e facilidade de uso. No entanto sua aplicação é restrita com a baixa

eficiência de floculação e a possível presença de concentração de metal residual na água tratada. Os coagulantes orgânicos são amplamente utilizados devido a sua significativa capacidade de flocular eficientemente com baixa dosagem e principalmente em relação à sua biodegradabilidade e baixa toxicidade (LEE; ROBINSON; CHONG; 2014; YIN et al., 2010). Ademais, como são de ocorrência natural, parte do lodo gerado pode ser descartado após o tratamento simples ou ainda reutilizado como fertilizante na agricultura (CHONG, 2012).

A coagulação é basicamente realizada pela adição de sais de metais inorgânicos como sulfato de alumínio e o cloreto férrico. Estes produtos possuem cargas positivas, que neutralizam as cargas normalmente negativas das partículas em suspensão, proporcionando a formação de flocos (ZENG; PARK, 2009).

Existem diferentes fatores que influenciam o processo de coagulação, tais como tipo e dosagem de coagulante, a qualidade da água a ser tratada cor, turbidez, pH, tempo de mistura lenta e rápida, temperatura e agitação (ZHANG et al., 2013; LIBÂNIO, 2008). No processo de coagulação-floculação é muito importante controlar, por exemplo, o pH, pois a coagulação ocorre dentro de uma faixa específica para cada coagulante. O pH é um fator que influencia a coagulação, pois a adição de cátion metálico reduz automaticamente o pH, o que pode causar uma maior redução na remoção dos contaminantes. Quando o pH da reação for maior que a solubilidade mínima do coagulante, o processo produz polímeros de alta massa molecular, ou seja, formação de precipitados. Como por exemplo, aumentar o pH, acarreta a precipitação química do alumínio pela formação de precipitado gelatinoso de hidróxido de alumínio. (AGUILAR et al., 2005). Geralmente, o pH ótimo irá depender do coagulante a ser utilizado e o tipo de água a ser tratada (AMUDA; AMOO, 2007).

Em relação a dosagem de coagulantes, a determinação da quantidade correta é um pré-requisito para eficiência otimizada. A dose ótima de um coagulante é definida como o valor acima do qual não há aumento significativo na eficiência de remoção com adição adicional de coagulante (AGUILAR et al., 2005). Dessa maneira, a necessidade de empregar maior dose de coagulante pode representar risco à saúde devido a quantidades residuais de aditivos químicos em excesso (AMUDA; AMOO, 2007). Uma dosagem exagerada de coagulante resulta em um aumento substancial na quantidade de lodo gerada e uma diminuição de pH, ao passo que uma dose menor geralmente é causa da permanência de metais residuais remanescentes na água tratada (SILLANPÄÄ et al., 2018; IBRAHIM; AZIZ, 2014).

A investigação da velocidade de agitação e tempo de mistura se mostram importantes para atingir o crescimento ideal do floco para uma sedimentação eficaz (TEH et al., 2016). Quanto a velocidade de mistura, a velocidade rápida tem influência na homogeneização da água

após a adição de coagulante e a velocidade lenta possui como principal função a manutenção das partículas em suspensão para que as colisões ocorram e consequentemente a formação dos flocos. A intensidade deve ser estritamente controlada de forma a não quebrar os flocos formados, sendo assim, baixas velocidades de mistura requerem um tempo mais longo para se obter um tamanho de floco ideal. Em contrapartida, velocidades muito altas podem induzir que os flocos formados se quebrem devido ao aumento das colisões entre as partículas (TEH et al., 2016).

Desde o final dos anos 70, muitos coagulantes à base de vegetais têm sido estudados e explorados. No presente momento, já existem muitos relatos comprovando a eficiência destes compostos e que estes são substitutos viáveis dos produtos químicos atuais (SANTOS et al., 2009; GHEBREMICHAE et al., 2005; ÖZACAR et al., 2002).

2.2.2. Principais tipos de coagulantes

Nos processos de coagulação/floculação são adicionados uma gama de produtos químicos como agentes de tratamento, esta ação pode constitui um risco potencial para qualidade do ambiente e causar excesso na produção do lodo gerado durante o processo de coagulação. Uma outra característica a ser considerada na escolha do coagulante é a quantidade de lodo que pode ser produzida (AMUDA; AMOO, 2007). Dessa forma, é crucial aplicar um coagulante adequado para não ultrapassar as desvantagens potenciais e aumentar a potencialidade de um tratamento alternativo (ABUJAZAR et al., 2022; SYAFALNI et al., 2012).

A Sociedade Americana de Testes e Materiais – ASTM (2019), por meio da norma D2035/19 padronizou o teste do jarro (*Jar Test*), ensaio para dosagem de coagulantes. Executando este ensaio, é possível dosar a quantidade de coagulante necessária para o tratamento do efluente, tornando-o mais eficiente.

Nos últimos anos, novos coagulantes, tanto inorgânicos como orgânicos, têm sido utilizados na tentativa de melhorar a eliminação de matéria orgânica e sólidos suspensos totais durante o tratamento de águas visando diminuir a contaminação (AGUILAR et al., 2005). No Quadro 1 destacam-se alguns coagulantes inorgânicos e naturais encontrados na literatura.

Quadro 1 - Classe de coagulantes.

Classes de Coagulantes	
Inorgânicos	Naturais
Óxido de cálcio Sulfato de alumínio Cloreto de alumínio Cloreto de sulfato de poli alumínio Aluminato de sódio Cloreto férrico Sulfato férrico Sulfato ferroso	Quitosana Derivados da Celulose Alginato de sódio Tanino Moringa oleífera Amido de milho Amido de batata Floculante microbiano

Fonte: adaptado de LEE et al., 2014; OKAIYETO et al., 2016; BRATBY, 2016.

2.2.2.1. Coagulantes Inorgânicos

Coagulantes inorgânicos como sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) e cloreto férrico (FeCl_3) são os compostos mais comuns e empregados no tratamento de água. Os compostos inorgânicos, quando adicionados na água, dependendo de suas estruturas químicas, são dissociados em seus respectivos íons trivalentes. Depois disso, eles são hidrolisados e formam vários complexos solúveis possuindo altas cargas positivas, adsorvendo-se na superfície dos colóides negativos (MATILAINEN; VEPSÄLÄINEN; SILLANPÄÄ, 2010).

O primeiro estudo científico relatado com o uso de sulfato de alumínio para coagulação foi realizado por Austin e Wilbur, da Rutgers University, 1885 (COSTA et al., 2004). Observaram que, com a adição de 2 grãos de sulfato de alumínio por galão ($\sim 34 \text{ mg L}^{-1}$), foi suficiente para a clarificação da água.

O amplo uso deste tipo de coagulante se dá primordialmente pelo fator econômico ligado aos benefícios do mesmo. A alta disponibilidade e a eficiência de remover cor e turbidez são uma das razões para aplicação de sais à base de alumínio, tanto em estações de água como de esgoto (BRATBY, 2016; SILLANPÄÄ et al., 2017). Existem alguns relatos em que o coagulante a base de alumínio pode deixar, especialmente, durante períodos mais frios ou com baixos níveis de pH, resíduos de alumínio relativamente altos no final do tratamento da água, o que pode causar possíveis riscos à saúde ou outros problemas no sistema de distribuição (MATILAINEN; VEPSÄLÄINEN; SILLANPÄÄ, 2010; FLATEN, 2001). Cerca de 11 % de todo o alumínio presente na água ou adicionado na forma de coagulante permanece como residual após o tratamento, sendo transportado pela rede de distribuição (DRISCOLL;

LETTERMAN, 1988; ABREU, 2018). O aglomerado dessas substâncias nos lençóis freáticos expõe um sério risco para a humanidade, pois além dos impactos ambientais há problemas relacionados às doenças de coordenação motora, demência, Alzheimer e mal de Parkinson (FIORENTINI, 2005), além da biodegradabilidade, toxicidade e índice de produção de lodos residuais

Existem normas da American Water Works Association (AWWA), para sulfato de alumínio, sulfato férrico e cloreto férrico líquido. Em todas, é definido que o coagulante não deve englobar substâncias em quantidades capazes de gerar efeitos deletérios à saúde de quem consoma a água a qual foi devidamente tratada. A Organização Mundial de Saúde (OMS) recomenda que planta de tratamento de água para consumo de grande porte tenha alumínio residual menor que $0,1 \text{ mg L}^{-1}$, enquanto para plantas de baixo porte uma concentração de $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ (WHO, 2011).

2.2.2.2. Coagulantes Naturais

Os coagulantes de origem natural incluem recursos de origem vegetal e animal. O uso de coagulantes naturais retrata um desenvolvimento vital em rumo à tecnologia ambiental sustentável, pois esses materiais são econômicos, não tóxicos, altamente biodegradáveis e com boa capacidade de coagulação. Este tipo de material vem sendo bastante estudado com a finalidade de substituir os coagulantes convencionais e assim, ganhar a devida importância ao longo dos anos (TEH; WU, 2014; YIN, 2010).

O mercado de coagulantes/floculantes vem crescendo gradativamente, a aplicação dos mesmos cresceu à taxa de crescimento anual de 5,9 % entre os anos de 2017 a 2022. Foram relatados numerosos estudos sobre uma gama de materiais de ocorrência natural que podem ser empregados como fonte de coagulantes naturais (MACHADO et al., 2020; CHOY et al., 2015; MUTHURAMAN; SASIKALA, 2014).

Dassanayake, Acharya e Abidi (2018) retrataram que os coagulantes naturais não são apenas agentes clarificantes de água, mas também possuem características antimicrobianas que podem auxiliar no controle de agentes patogênicos e remover espécies metálicas em alguns casos (DASSANAYAKE et al., 2018). Eles são considerados biomoléculas poliméricas, isto é, possuem cadeia longa, compostas por unidades monoméricas repetidas ligadas covalentemente. São compostos altamente significativos na transformação de água bruta em água potável

(CHOY et al., 2015; BODLUND et al., 2014; FATOMBI et al., 2013; ABIDIN et al., 2013; MAROBHE, DALHAMMAR, GUNARATNA, 2007; JAHN; DIRAH, 1979). Dentre os coagulantes vegetais, alguns tipos ganham destaque por serem comumente utilizados pelas indústrias de água e esgoto como: derivados de sementes de nirmali (*Strychnos batatarum*), *Moringa oleifera lam.*(BAPTISTA et al., 2015; YIN, 2010; NDABIGENGESERE; NARASIAH; TALBOT, 1995), tanino, cactos (MARTÍN et al., 2010; BELTRÁN-HEREDIA; SÁNCHEZ-MARTÍN, 2009), entre outros já citados no Quadro 1.

Choy e colaboradores (2015) descreveram diversas vantagens no uso de coagulantes naturais sobre os coagulantes inorgânicos, tais como a redução da dependência de outros produtos químicos, serem sustentáveis, geralmente não tóxicos e biodegradáveis, permitem a reutilização de lodo como fertilizante agrícola, reduz o volume de lodo produzido, não necessita de ajuste de pH da água tratada por não consumir a alcalinidade do meio (CHOY et al., 2015; TEH; WU, 2014).

Os coagulantes naturais, quando usados para tratamento de águas com turbidez baixa a média (50 - 500 NTU), são comparáveis aos seus equivalentes químicos em termos de eficiência de tratamento (YIN, 2010). Bazanella et al. (2012) citam em seu trabalho que os coagulantes naturais também podem ser aplicados para resolver o alto teor de flúor nas águas que podem causar algumas doenças como fluorose dentária ou esquelética após o consumo (SANTOS BAZANELLA DOS et al., 2012). Bongiovani et al. (2010), descrevem o uso do coagulante Tanfloc para tratamento de água superficial do rio Pirapó (RS), avaliando os benéficos da obtenção de água potável. Foram constadas elevadas remoções de cor e turbidez em uma grande faixa de pH entre 3 e 9, corroborando o uso de tais coagulantes em um grande intervalo de pH (BONGIOVANI et al., 2010).

O uso de coagulantes naturais no tratamento de efluente acarreta a formação de um lodo biodegradável cujo volume é menor quando comparado aos coagulantes químicos, podendo ser até cinco vezes menor em volume do que o lodo químico produzido pelos sais de alumínio. Outra vantagem descrita por diversos autores é sobre alteração no pH da água que é relativamente menor, independentemente da quantidade adicionada (CHONG, 2012; SANTOS BAZANELLA DOS et al., 2012; NDABIGENGESERE; NARASIAH; TALBOT, 1995), a formação de flocos mais resistentes devido a maior resistência às forças de cisalhamento em um fluxo turbulento em comparação com os coagulantes não poliméricos, nível reduzido de alumínio na água tratada e uma economia de custos no processos em torno de 25 % a 30 % (BOLTO; GREGORY, 2007).

Yin (2010), afirma que em uma faixa de 50-500 NTU, o uso de coagulantes naturais são comparáveis aos equivalentes químicos em termos de eficiência de tratamento, tal como os taninos vegetais. A aplicação desses coagulantes representa um avanço importante na tecnologia ambiental sustentável, pois seus recursos são renováveis e sua aplicação está diretamente relacionada na melhoria da qualidade de vida (YIN, 2010). Atualmente, no Brasil, a estação de tratamento de água da Comusa (Serviço de Água e Esgoto de Novo Hamburgo/RS) emprega um coagulante de origem vegetal como coagulante auxiliar na sua planta (Comusa, 2019).

2.2.2.2.1. Taninos

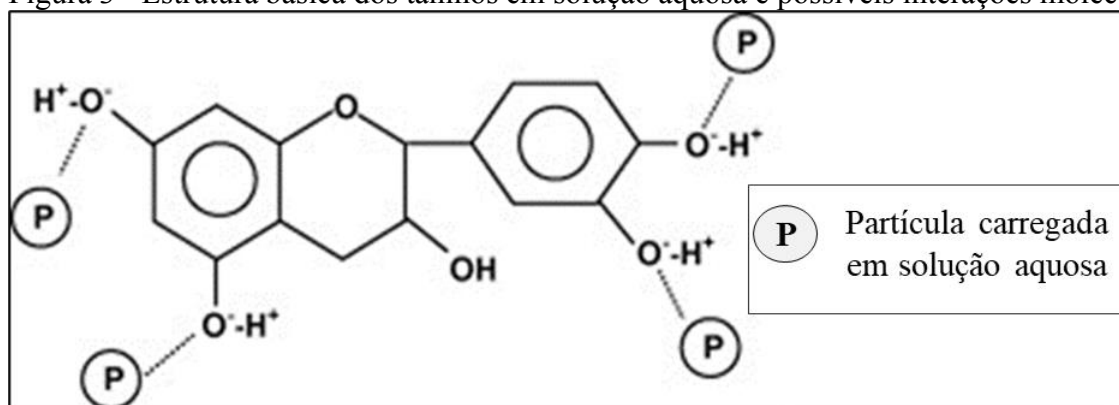
O termo tanino engloba muitas famílias de compostos químicos, podendo ser divididos em dois grupos: condensados, que são derivados do flavanóides, e os hidrolisáveis, que são ésteres de um açúcar, geralmente glicose (HAMEED, 2018). Tanino é um polifenol natural solúvel em água presente nas maiorias das células vegetais, obtidos de materiais naturais, como, o extrato orgânico de casca e madeira de árvores como *Acácia*, *Castanea* ou *Schinopsis* (YIN, 2010; IBRAHIM; YASER; LAMAMING, 2021).

Tanino é um polímero aniônico biodegradável, considerado um composto aromático de alta massa molar, variando de centenas a dezenas de milhares de Daltons, abundantes na natureza, podendo ser encontrado em madeira, casca de árvores, folhas, brotos, caules, frutas, sementes, raízes e galhos de folhas (ARBENZ, AVÉROUS, 2015; YIN, 2010; BELTRAN; SANCHEZ MARTIN, 2009; ÖZACAR; ŞENGİL, 2003; ŞENGİL, 2002; SCALBERT et al., 1989). Eles podem ser classificados em três tipos: taninos hidrolisáveis, condensados e complexos. O tanino também forma sais complexos com todos os metais, podendo ser caracterizado como um polímero coagulante. (THAKUR, CHOUBEY, 2014; BELTRAN, 2009). O uso de tanino como coagulante natural para tratamento de água é fortemente influenciado pela estrutura química e pelo grau de modificação (ŞENGİL, 2002).

O tanino exibe uma natureza anfotérica devido à presença de grupos amino (catiônicos) nas unidades monoméricas e aos grupos fenólicos (aniônicos) do tanino. A existência de grupos fenólicos no tanino aponta claramente sua natureza aniônica, pois é um bom doador de hidrogênio (VIJAYARAGHAVAN et al., 2011). A Figura 3 apresenta uma estrutura básica do tanino em solução aquosa e possíveis interações moleculares que induzem a coagulação em

solução aquosa. Sua estrutura polimérica é composta por grupos amino, que estão envolvidos no mecanismo de coagulação/floculação das partículas. As cadeias poliméricas que contêm grupos amino carregados positivamente irão neutralizar os colóides carregados negativamente. Depois que nenhuma força elétrica as afasta, as partículas se combinam e se misturam nas longas cadeias poliméricas, formando flocos densos o suficiente para formar precipitados (YASER; LAMAMING, 2021; BOLTO; GREGORY, 2007; IBRAHIM; YASER; LAMAMING, 2021). Quimicamente, o tanino não é uma classe única e, dada a sua complexidade, a sua extração é feita a partir de diferentes plantas, sendo assim, a determinação da sua estrutura química exata não é uma tarefa fácil. A propriedade de floculação dos taninos foi examinada inúmeras vezes em vários domínios, como remoção de corantes, pigmentos, tintas de águas residuais industriais, materiais coloidais suspensos, espécies metálicas, proliferação de algas e no processo de coagulação e/ou floculação no tratamento de águas residuais (EL-GAAYDA et al., 2021).

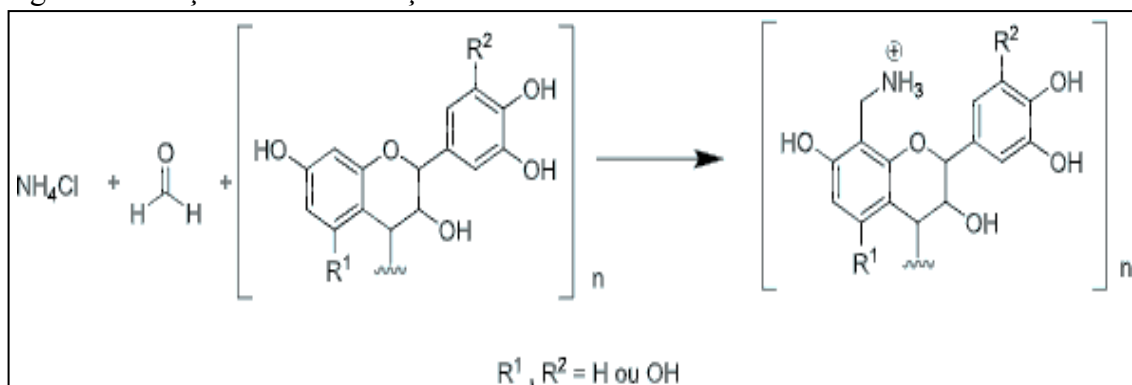
Figura 3 - Estrutura básica dos taninos em solução aquosa e possíveis interações moleculares



Fonte: Adaptado de YIN, 2010.

A Figura 4 mostra a estrutura polimérica hipotética do tanino cationizado. A reação que torna os taninos apropriados para uso no tratamento de água envolve três reagentes como os taninos, um aldeído e um composto amino. O desempenho de um coagulante natural, como tanino, é determinado por suas propriedades físico químicas, como sua massa molar e densidade da carga. É muito importante correlacionar a variação dessas propriedades com as condições aquosas. Estes sob condições ideais de pH e temperatura, produzem excelentes agentes coagulantes (HAMEED, 2016; GRAHAM et al., 2008).

Figura 4 - Reações de cationização do tanino da *Acacia mearnsii*



Fonte: Mangrich et al., 2014

Beltran-Heredia et al. (2010) apontaram a capacidade coagulante que o reagente, contendo ácido tânico ou seus derivados possui e que este poderia ser empregue para remoção de uma grande variedade de compostos (BELTRÁN-HEREDIA; SÁNCHEZ-MARTÍN; GÓMEZ-MUÑOZ, 2010). Com base nestes trabalhos, observou-se que com baixos níveis de coagulantes naturais se conseguiu uma elevada taxa de remoção de turbidez em praticamente todos estudos. Este fato pode ser explicado pela alta capacidade que estes coagulantes apresentam na desestabilização de coloides. Em contrapartida, diversos estudos mostram que o emprego de um coagulante, como sulfato de alumínio, pode ser um fator de risco por estar associado na doença de Alzheimer entre outras (FLATEN, 2001). Quanto ao valor de pH observa se uma semelhança em todos os casos, mostrando a linearidade de valores de pH, que pôde ser explicada pelo fato deste produto não alterar a condutividade elétrica e também não consumir alcalinidade do meio.

Atualmente já existem uma grande variedade de coagulantes derivados de taninos que estão sendo comercializados para tratamento de água e efluentes. Coagulantes à base de taninos comerciais bem estabelecidos, como Tanfloc, Silvafloc e Acquapol foram aplicados em muitos estudos de tratamento de águas residuais nas últimas décadas (IBRAHIM; YASER; LAMAMING, 2021). A empresa TANAC (Brasil) desenvolveu a linha Tanfloc (Tanfloc SG e Tanfloc SL), obtidos a partir da extração de *Acacia mearnsii* e modificados pela reação de Mannich, que envolve a polimerização do tanino pela adição de formaldeído, cloreto de amônio e ácido clorídrico comercial (BELTRÁN-HEREDIA; SÁNCHEZ-MARTÍN; SOLERA-HERNÁNDEZ, 2009). Outras empresas também estão produzindo compostos derivado de tanino, por exemplo, empresa Aquachimica SETA (Brasil), que desenvolveu Acquapol C1 e S5T (Empresa SETA, 2022), que são derivados da *Acacia mearnsii*, a Servyeco (Espanha), que vem comercializando o Ecotan (SERVYECO, 2020). A Silvateam (Itália) produz SilvaFLOC,

um coagulante derivado de tanino de *Schinopsis balansae* (Quebracho colorado), que possui na sua estrutura química a inserção de um nitrogênio quarentenário, o que lhe confere um caráter catiônico. A WaterChem Pte Ltd. (Singapura) apresentou o Organo-Floc™ (TOMASI et al., 2022; BELTRÁN-HEREDIA; SÁNCHEZ-MARTÍN; SOLERA-HERNÁNDEZ, 2009).

Derivados complexos de taninos têm sido largamente utilizados em aplicações de água potável, águas residuais e tratamento de efluentes industriais (BRATBY, 2006; ÖZACAR; ŞENGİL, 2003), pois este apresenta algumas vantagens, tais como a capacidade de adsorção de metais dissolvidos em água e eliminação ou diminuição da toxicidade do meio (MACÊDO, 2004). Os taninos são produtos comerciais muito importantes, todavia, sua química é muito complexa e diversificada. A estrutura química dos taninos não apresenta a mesma configuração para todas as espécies vegetais das quais são extraídos (BOLTO; GREGORY, 2007).

Alguns casos de sucesso no uso de taninos como coagulantes são os trabalhos de Özacar e Sengil (2002). Neste trabalho foram caracterizados os taninos obtidos de uma árvore da Turquia, e aplicados no processo de coagulação e floculação de águas residuais. Os autores revelaram que o tanino tem um efeito superior quando combinado com sulfato de alumínio. Com a finalidade de melhorar as etapas de remoção de lodo, eles evidenciaram que o lodo formado pode ser filtrado mais facilmente quando o tanino é utilizado como auxiliar, tornando o processo de filtração mais fácil e econômico (ÖZACAR; ŞENGİL, 2000).

Del Justina et al. (2018) avaliaram o desempenho do coagulante à base de tanino e cloreto de polialumínio (PAC) no processo de coagulação de efluentes da indústria de laticínios e verificaram que o tanino apresentou um melhor desempenho para remoção de cor e turbidez, dentro de uma faixa maior de pH e uma maior resistência à quebra dos flocos durante o tempo da mistura lenta (DELA JUSTINA et al., 2018).

Zhan e Zhao (2003) investigaram as características de adsorção de chumbo em um material adsorvente à base de tanino em águas residuais através do processo de geleificação do tanino (ZHAN; ZHAO, 2003). Em contra partida, Palma et al. (2003) utilizaram taninos extraídos da casca de *Pinus radiata* para gerar um polímero sólido que pudesse ser utilizado na remoção de espécies metálicas. A casca foi combinada com sólido de tanino em colunas de adsorção (PALMA; FREER; BAEZA, 2003). Já o trabalho de Beltran-Heredia et al (2009). mostrou que até 80 % da remoção do corante Alizarin Violet 3R e surfactante (dodecilbenzeno sulfonato de sódio) foi facilmente alcançada usando coagulante à base de tanino. Foi demonstrado neste trabalho que o Acquapol e Silvafloc funcionaram satisfatoriamente, conseguindo remover cerca de 75 % da concentração de surfactante (BELTRÁN-HEREDIA; SÁNCHEZ-MARTÍN; SOLERA-HERNÁNDEZ, 2009). A Tabela 2 apresenta outros

exemplos de aplicação à base de tanino para tratamento de águas superficiais indicando a porcentagem de remoção de turbidez.

Tabela 2 - Exemplos de aplicação à base de tanino

Amostra de água	Coagulante	pH	Dosagem de coagulante (mg L ⁻¹)	Remoção (%)	Referência
Água de superfície, Rio Guadiana, Espanha	Tanfloc	4-5	40	80	BELTRÁN HEREDIA E SÁNCHEZ MARTÍN, 2009
Água de superfície, Rio Guadiana, Espanha	Tanfloc	7-9	150	99	BELTRÁN HEREDIA E SÁNCHEZ MARTÍN, 2009
Água de superfície, Rio Guadiana, Espanha	Silvafloc	7	20	90	SÁNCHEZ-MARTÍN et al., 2010
Água de superfície, Lago Budha, Índia	A. casca de catechu (extrato de tanino cru)	7,8	3	91	THAKUR, CHOUBEY, 2014
Água turva sintética	Sementes de <i>Vicia faba L.</i> (extrato de tanino cru)	7	0,125	87	KUKIĆ et al., 2015)
Água de superfície, Rio Guadiana, Espanha	Acquapol C1	7	5	90	BARRADO-MORENO et al., 2016
Águas residuais municipais	Tanfloc	7,2	35	95	HAMEED et al., 2016
Água de superfície, Rio Salitre, Colômbia contaminada com corantes diazo	<i>A. mearnsi</i> (tanino modificado)	8	1250	99	ARISMENDI et al., 2018

Continua

Amostra de água	Coagulante	pH	Dosagem de coagulante (mg L ⁻¹)	Remoção (%)	Referência
Água de superfície, Rio Salitre, Colômbia contaminada com corantes diazo	<i>A. mearnsi</i> (tanino modificado)	-	10	90	ARISMENDI et al., 2018
Água bruta de uma indústria processadora de mandioca, Toledo-PR, Brasil	Acquapol S5T Tanfloc SL		320 320	88,6 90,5	SANTOS et al., 2018
Água de superfície, Rio Oulu, Finlândia, cravada com caulim	Casca de <i>Picea abies</i> (tanino modificado) Quebracho (anino modificado)	7,5	50 50	70 92	BELLO et al., 2020
Água bruta da Companhia Municipal de Água e Esgoto, Brasil	TSG (extrato de tanino cru)	7	15	90	SCHMITT et al., 2021
Água bruta de uma indústria de cosméticos, RS, Brasil	Ecofloc 50 MX	7,2	0,5	99,53	MARCHETTI, 2014

Fonte: Adaptado de TOMASI et al., 2022.

Conforme demonstrado na Tabela 2, os coagulantes comerciais de tanino, como Tanfloc, Silvafloc e Acquapol têm sido empregados com sucesso na clarificação de águas superficiais. Coral et al. (2009) estudaram os coagulantes Tanfloc e sulfato de alumínio para o tratamento de águas para consumo e também não verificaram variações de pH nas amostras tratadas com os coagulantes, ambos variando as concentrações de 10 a 70 mg L⁻¹. Martin e colaboradores (2010) caracterizaram a atividade coagulante a base de tanino, com nome comercial de Silvafloc, como agente de tratamento de águas superficiais. Este trabalho demonstrou que o estudo de várias combinações de agitação, tempo e velocidade conduziram para um tratamento ideal e comprovaram que o coagulante natural utilizado foi altamente eficaz

para clarificação da água, atingindo uma redução de 80 % com dosagens relativamente baixas, e que o processo não foi afetado pela temperatura e pH. Um outro estudo realizado por Sánchez-Martín et al. (2010) mostraram uma eficiência superior do Silvafloc, comparado com o sulfato de alumínio, devido à sua capacidade de desestabilizar o material coloidal e reagrupar os flocos formados na água bruta. Aboulhassan et al. (2016) indicaram que um coagulante à base de tanino foi mais eficaz do que os sais de FeCl_3 e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ para remoção de cor em águas residuais de fabricação de tintas. Nesse processo não foi necessário ajuste de pH e a coagulação com o coagulante à base de tanino obteve remoção de mais de 87 % de DQO e 99 % de cor e produziu menor volume de lodo decantado quando comparado ao coagulante de sais metálicos (ABOULHASSAN et al., 2016).

Dos Santos e colaboradores (2018) pesquisaram a eficiência de diversos coagulantes em termos de turbidez e remoção de cor de águas residuais da indústria de fécula de mandioca. Coagulantes comerciais à base de taninos, incluindo Tanfloc SL, Tanfloc SG, Acquapol WW e Acquapol S5T, bem como $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ foram aplicados em diferentes concentrações no efluente sem modificação do pH. Os coagulantes à base de taninos apresentaram melhor desempenho que o $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ em termos de remoção de cor e turbidez. A melhor concentração de coagulante natural (Acquapol S5T e Tanfloc SL) determinada pela análise foi de 320 mg L^{-1} , capaz de remover os parâmetros de cor ($\geq 77,5 \%$) e turbidez ($\geq 88,5 \%$) para tratamento do efluente estudado (DOS SANTOS et al., 2018).

De Lima Vaz et al. (2010) alcançaram remoção de cor e turbidez para efluente de galvanoplastia, os resultados mostraram remoção acima de 96 % usando os coagulantes Acquapol C1 e Tanfloc SG e usando tempo de sedimentação de 20 e 50 min, respectivamente (DE LIMA VAZ et al., 2010). Em um outro trabalho, foi avaliado a remoção de algas de uma amostra de água do rio, o sulfato de alumínio apresentou um desempenho bem inferior, na redução de clorofila, em comparação com Acquapol C1, Optifloc, Tanfloc e Silvafloc (BARRADO-MORENO et al., 2016). Estudos comparativos entre o sulfato de alumínio e o uso de um polímero de tanino para o tratamento de água potável apresentou maiores remoções de turbidez (CORAL et al., 2009; OLIVEIRA et al., 2013). Corroborando com estes estudos, Schimitt et al. (2021) estudaram a eficiência de dois coagulantes a base de tanino no tratamento de água bruta de uma estação de água potável no Brasil. Os resultados obtidos (Tabela 2) foram superiores aos registrados para sulfato de alumínio (15 mg L^{-1}), que produziu uma remoção de turbidez e cor de 74,3 e 68,7 %, respectivamente. Outro dado importante é que com o uso do coagulante à base de tanino, obteve-se flocos visivelmente maiores do que com o sulfato de alumínio. Vanacor (2005) investigou a operacionalidade da estação de tratamento de água com

coagulante à base de tanino e a qualidade da água tratada, o custo do tratamento e o impacto ambiental causado durante os processos de potabilização da água, fazendo uma comparação com o sulfato de alumínio. Por fim, esses autores mostraram muitas vantagens oriundas do tratamento com tanino em relação ao tratamento com sulfato de alumínio, sendo a alteração mais significativa a redução da cor e turbidez da água.

É importante ressaltar que o uso de polímeros à base de tanino é frequentemente relatado no tratamento de efluentes, porém esta utilização ainda é pouco investigada para o tratamento de água de abastecimento.

2.2.2.2.1.1. Acquapol

Acquapol é uma marca comercial que pertence à Acquachimica (Seta-Brasil). É um produto a base de tanino, que é modificado por um processo físico-químico e possui alto poder coagulante. É obtido da *Acacia mearnsii de Wildemann*, ou acácia negra, planta de origem australiana (Figura 5), constituído basicamente por tanato quartenário (IBRAHIM; YASER; LAMAMING, 2021). A acácia negra é cultivada no Brasil no estado do Rio Grande do Sul. O processo de produção do biofloculante passa por uma etapa de extração seguida por uma etapa de reação (Reação de Mannich). O processo industrial específico é referido pela patente dos EUA número 6.478.986 B1 (LAMB; DECUSATTI, 2002).

No Brasil, existem poucas empresas que produzem coagulantes orgânicos para o tratamento de água, sendo a Tanac e Seta as maiores representantes. Por outro lado, o Brasil é considerado um dos maiores exportadores tânicos do mundo, tendo um grande potencial de produção desse biofloculante em grande escala (BARRADO-MORENO; BELTRÁN-HEREDIA; MARTÍN-GALLARDO, 2016).

Figura 5 - Acácia Negra para produção de tanino.



Fonte: Adaptado pelo autor, 2023.

O Acquapol pode ser comercializado tanto como pó (Figura 5) quanto líquido. Ao usar este composto como coagulante, não há necessidade de correção de pH na água bruta, pois ele não altera o pH da água tratada. Os flocos gerados apresentam uma forma irregular, isto é, uma maior superfície de contato, permitindo assim uma maior clarificação da água. (BELTRAN HEREDIA, 2009).

Beltran-Heredia em 2009 constatou uma alta eficácia na remoção de corante através de um processo de coagulação com o uso de Acquapol. Foi investigado o uso deste floculante para remoção de espécies metálicas de águas superficiais poluídas. Em 2010, Beltran-Heredia e colaboradores testaram um floculante a base de tanino para tratamento de água em um nível de planta piloto. Foram testados quatro tipos de amostra de água: água superficial, municipal, indústria e têxtil como objetivo de caracterizar a atividade coagulante (SÁNCHEZ-MARTÍN; BELTRÁN-HEREDIA; SOLERA-HERNÁNDEZ, 2010; SÁNCHEZ-MARTÍN; GONZÁLEZ-VELASCO; BELTRÁN-HEREDIA, 2010).

A maioria dos trabalhos sobre coagulantes retratam sua eficiência relacionando-os a remoção de cor e turbidez. Fabre et al. (2017) avaliaram a eficiência do Acquapol na remoção de microrganismos, especificamente, em coliformes e adenovírus de esgoto doméstico bruto e tratado. Neste estudo os melhores resultados foram obtidos por coagulantes químicos, mas o Acquapol mostrou resultados semelhantes, mostrando que o uso deste tipo de coagulante também possui capacidade de eliminação viral (FABRES et al., 2017).

2.2.3. Floculação

A floculação é um processo físico realizado após uma mistura lenta para aumentar o tamanho da partícula do microfoco, para partículas suspensas visíveis (DAYARATHNE et al., 2021). Durante o processo de floculação os microfocos são colocados em contato uns com os outros por meio da movimentação que ocorre dentro dos tanques. As colisões das partículas de microfocos fazem com que elas se liguem umas às outras e produzam flocos maiores; os flocos continuam crescendo por meio de colisões extras produzindo flocos maiores, para que sejam separados por sedimentação (PAIVA; PARREIRA, 2012).

2.2.4. Decantação

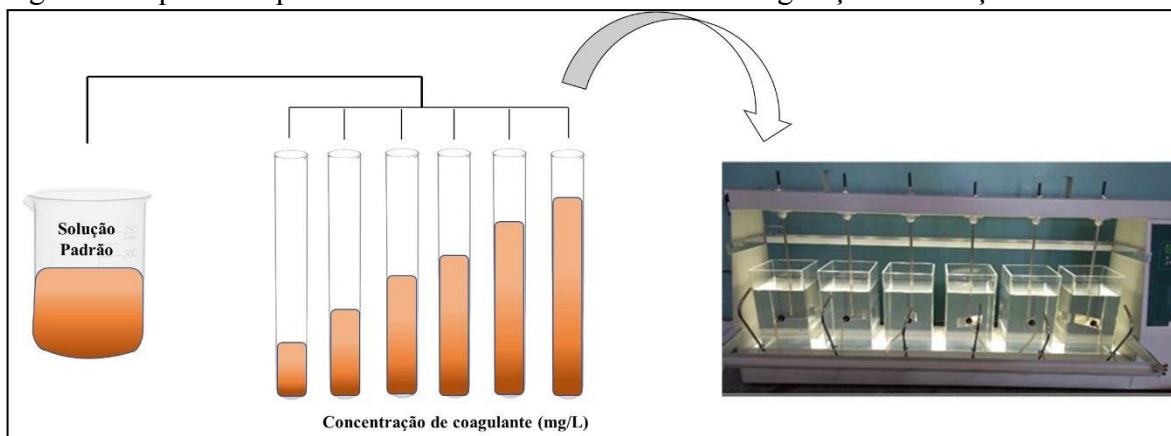
A sedimentação ocorre após o processo de floculação e, portanto, os tanques de sedimentação são projetados para separar os flocos da água. Contudo, algumas operações não utilizam tanques de sedimentação e as partículas ficam presas durante a filtragem. Os tanques de sedimentação são estruturas nas quais a água flui temporariamente para separar as partículas e flocos suspensos (DAYARATHNE et al., 2021). A sedimentação por gravidade é a mais comum, embora tanques de sedimentação centrífuga sejam ocasionalmente usados quando exigidos pela qualidade da água bruta ou requisitos de saída para o sistema geral (KAWAMURA, 2000; PAIVA; PARREIRA, 2012).

Durante o processo de decantação ocorre uma diminuição da velocidade da água para que os materiais em suspensão se depositem no fundo do tanque. Como resultado desta deposição é necessária a realização da limpeza dos decantadores, pois pode ocorrer a decomposição do sedimentado e consequentemente a liberação de gases, resultando na alteração do sabor e odor da água (FUNASA, 2014).

2.2.5. Ensaio em *Jar Test*

Jar test é um dos ensaios mais comumente utilizados na indústria para se obter os parâmetros para projeto e operação de ETAs que operam as etapas de coagulação, floculação, sedimentação e filtração. Eles são usados para determinar a dosagem ideal de coagulante necessária para realizar a coagulação. Com a ajuda de um aparelho simples, são determinadas variáveis importantes para obtenção de uma água de alta qualidade, além de resultar em uma diminuição da dosagem de coagulante aplicada à água bruta (NAM et al., 2013; BOUYER; ESCUDIE; LINÉ, 2005). Na Figura 6 pode-se observar, de forma ilustrativa, uma simulação dos ensaios de coagulação/floculação.

Figura 6 - Aparato experimental utilizado nos ensaios de coagulação/floculação



Fonte: A autora, 2023

Outra variável importante que vem sendo destacada por alguns autores é a velocidade e o tempo de mistura, uma vez que essas variáveis apresentam um impacto significativo no desempenho do coagulante. A caracterização da estrutura dos flocos é de extrema relevância, pois estes irão promover uma separação mais rápida entre as partículas sólidas e o efluente (FRANCESCHI et al., 1990). Em seu trabalho, HAMMED (2014) afirma que o tempo de mistura rápida não é suficiente para formar grandes flocos, como resultado se obtém uma turbidez residual alta em comparação com tempo de mistura lenta. Cardoso et al. (2008) comprovaram que o tempo para propiciar a mistura rápida, mistura lenta e sedimentação, influenciam no processo de coagulação/floculação e sedimentação. Algumas pesquisas revelaram que as dimensões dos flocos produzidos tendem a ser menores quando se trabalha com maiores valores de agitação do fluido. Quanto maior o tamanho do floco gerado, mais

facilmente será a sua quebra, em flocos menores, a sua remoção poderá ser mais dificultosa (ZHANG et al., 2013; BUBAKOVA; PIVOKONSKY, 2012; ZHAN et al., 2011). Kawamura (1973) verificou que com uma dosagem excessiva de coagulante químico são formados flocos mais frágeis e, portanto, com alto valores de velocidade levariam a quebra excessiva dos flocos. Devido a fragilidade dos flocos grandes, eles se quebram facilmente em turbulências mais elevadas. Assim, flocos menores e mais densos são geralmente mais resistentes. Desta forma, a velocidade aplicada aos ensaios de coagulação é um elemento que precisa ser monitorado (JARVIS; JEFFERSON; PARSONS, 2005; BOLLER; BLASER, 1998, KAWAMURA, 1973).

Segundo Di Bernardo e Dantas (2005) para que o processo de coagulação seja eficiente, este deve ser realizado por meio de agitação intensa (mistura rápida) para que ocorram interações entre o coagulante e a água (efluente) (DI BERNARDO; DANTAS, 2005). A Tabela 3 apresenta valores de tempo e gradiente recomendados por diversos autores para ensaios de coagulação, floculação e decantação realizados em *Jar Test*.

Em geral, o controle do processo de coagulação-floculação é um procedimento de tentativa e erro porque as informações obtidas de experimentos de *jar test* têm pouca relevância para a operação da planta e, como tal, as condições consideradas satisfatórias podem não ser as ideais (ARGAMAN YA, 1971).

Tabela 3 - Parâmetros no processo de coagulação utilizando coagulantes naturais (T_c - tempo de coagulação; Mr - mistura rápida; T_f - Tempo de floculação; T_d - tempo de decantação)

Autores	T_c (s)	Mr (rpm)	T_f (min)	T_d (min)	Matriz	Coagulante
ŞENGİL, 2002	60	200	15	15	Água bruta sintética	Extrato de tanino bruto
ABOULHASSAN et al., 2005	300	160	20	60	Efluente têxtil	Extrato de tanino (Polysep 3000)
GRAHAM et al., 2008	30	200	30	30	Água residual	Extrato de tanino (<i>Acacia mearnsii</i>)
SÁNCHEZ-MARTÍN; GONZÁLEZ-VELASCO; BELTRÁN-HEREDIA, 2009	120	100	20	60	Água de superfície	Tanfloc
SÁNCHEZ-MARTÍN; GONZÁLEZ-VELASCO; BELTRÁN-HEREDIA, 2010	120	100	20	60	Água de superfície	Silvafloc
BELTRÁN-HEREDIA; SÁNCHEZ-MARTÍN; DÁVILA-ACEDO, 2011	120	100	20	60	Água de superfície/esgoto	Extrato de tanino (<i>Acacia mearnsii</i>)
FERRARI-LIMA et al., 2013	60	100	30	120	Efluentes de postos de gasolina	Tanfloc
NNAJI et al., 2014	60	250	20	30	Efluente industrial	Extrato de tanino (<i>Anacardium occidentale</i>)
SANTOS et al., 2015	120	20	15	20	Efluente de feculária	Acquapol
HAMEED et al., 2016	60	200	5	10	Água residual	Tanfloc
BARRADO-MORENO; BELTRÁN-HEREDIA; MARTÍN-GALLARDO, 2016	30	30	15	15	Água de superfície	Acquapol
CERQUEIRA et al., 2018	60	200	20	15	Efluente de feculária	Quitina/ <i>Moringa Oleifera</i> Lan
FABRES et al., 2017	60	120	5	40	Esgoto doméstico	Acquapol
DELA JUSTINA et al., 2018	90	120	30	60	Efluente de laticínios	Tanfloc
HUANG et al., 2019	120	120	15	10	Efluente de lavanderia	Tanfloc
MACHADO et al., 2020	60	300	20	1440	Efluente sintético	Tanfloc
OKOLO et al., 2021	120	250	20	30	Efluente industrial (tintas)	Quitosana

2.3. Lodo de ETA

A principal unidade no tratamento de água é o processo de coagulação/floculação, processo este que consome grandes quantidades de coagulante e produz um grande volume de lodo. Eles podem ser oriundos principalmente de decantadores, que são os responsáveis pela maior fração mássica de resíduo produzido, mas também podem ser formados pela água proveniente da lavagem de filtros (ACHON, BARROSO, CORDEIRO, 2013). O resíduo gerado durante o processo de coagulação/floculação consiste em partículas de solo (menos de 0,2 mm), matéria orgânica e inorgânica. Os produtos químicos usados frequentemente criam uma parte considerável do lodo, sendo assim, é basicamente composto de impurezas removidas da água juntamente com os produtos químicos (NAYERI; MOUSAVI, 2022b; RICHTER, 2010).

A caracterização quanto a quantidade e qualidade de lodo gerado na estação de tratamento da água está relacionada com a qualidade da água bruta, e as diferentes etapas do processo de tratamento. Portanto, qualquer alteração na qualidade da água, como alteração na dosagem do coagulante e também as variações sazonais, podem alterar a quantidade e a qualidade do lodo produzido. O lodo *in natura* pode ser considerado líquido, tendo em vista que o teor de sólidos varia entre 0,1 a 4 % na água de descarte dos decantadores, enquanto que a água de lavagem dos filtros possui teores sólidos ainda menores, entre 0,004 a 1 % (AHMAD; AHMAD; ALAM, 2016; RICHTER, 2001). De acordo com Babatunde e Zhao (2007) uma ETA típica pode produzir aproximadamente 100.000 t ano⁻¹ de lodo enquanto que, em escala global, estima-se que atualmente a produção diária de lodo supera 10.000 toneladas (BABATUNDE; ZHAO, 2006).

O material sólido resultante do processo de remoção de impurezas é na maior parte das vezes descartado em fluxo de águas (PROSAB, 2001). A maioria das ETAs no Brasil, não foram idealizadas de forma a propiciar a disposição e/ou tratamento dos resíduos de forma apropriada (RECESA, 2008).

O lodo oriundo do sulfato de alumínio é gelatinoso e mais volumoso, apresentando em sua composição uma baixa taxa de biodegradabilidade e suas principais características são demonstradas no Quadro 2 (RITCHER, 2001). De acordo com Hidalgo et al. (2007), o baixo teor de matéria orgânica limitaria o uso do lodo na agricultura como fonte de energia, mas abriria outras alternativas de aplicação na recuperação do solo desde que respeite os limites de

poluentes químicos em sua composição, entre outras possibilidades, como carga e na fabricação de materiais de construção.

Tabela 4 - Características típicas de lodo de sulfato de alumínio.

Sólidos Totais	0,1 – 4 (%)
Al ₂ O ₃ .5H ₂ O	15 – 40 (%)
Inorgânicos	35 – 70 (%)
Matéria Orgânica	15 – 25 (%)
pH	6 – 8 (%)
DBO	30 – 300 (mg L ⁻¹)
DQO	30 – 5000 (mg L ⁻¹)

Fonte: DASSANAYAKE et al., 2015.

Antes de 1946, o lodo gerado era descarregado diretamente nos corpos de água. Argumentava-se que este resíduo possuía uma maior quantidade de compostos inorgânicos, sendo assim seu conteúdo orgânico seria muito baixo e, conseqüentemente, não geraria nenhuma demanda preocupante de oxigênio sobre os corpos d'água (DASSANAYAKE et al., 2015). Infelizmente, como o lodo *in natura* apresenta forma líquida, a sua disposição final ainda é comumente realizada a partir do seu lançamento em corpos d'água. Como consequência disso, tal procedimento prejudica a qualidade da água e propicia o assoreamento dos corpos hídricos (COELHO et al., 2015).

Como forma de reduzir a ocorrência desses lançamentos, a resolução CONAMA n° 357 (BRASIL, 2005) classifica esse material como poluente. Segundo essa resolução, é necessário realizar uma disposição ambientalmente adequada para esse resíduo. Para realizar a destinação e disposição final correta do lodo é necessário conhecer as suas características e principalmente as formas corretas de destinação em cumprimento às legislações vigentes. Segundo a NBR 10.004 (ABNT, 2004), o lodo proveniente dos sistemas de tratamento de água é considerado como resíduo sólido urbano, o qual deve ser disposto em aterro sanitário industrial.

A Resolução Conama 357/05, revoga a Resolução CONAMA 20/86. Esta resolução reporta sobre a classificação dos corpos de água e sobre as diretrizes ambientais no que se refere ao enquadramento destes corpos hídricos em classes, além de definir condições e padrões de lançamento de efluentes.

Uma complementação da Resolução CONAMA 357/2005, foi prevista na Resolução CONAMA 430/2011, esta dispõe sobre condições, parâmetros, diretrizes e padrões para o

lançamento de efluentes em corpos d'água, sendo que o órgão ambiental, poderá a qualquer momento, baseando-se em estudos técnicos, acrescentar outros padrões para o lançamento de efluentes, ou torná-los mais restritivos, levando em consideração a situação em que se encontra o corpo receptor ou exigir tecnologia mais avançada e viável economicamente do tratamento de efluentes e, nesta resolução, também define-se a capacidade de suporte do corpo receptor, como sendo o valor máximo de um poluente que um corpo hídrico pode receber, sem comprometer a qualidade da água presente neste e sem alterar a classe de enquadramento deste corpo nem modificar os usos destinados desta classe (CONAMA 430/11).

O lodo de ETA é considerado um problema global que requer uma atenção redobrada dos operadores da planta para ser gerenciado de forma sustentável com a aplicação de um método ecologicamente correto.

2.3.1. Destino do lodo de ETA no Brasil e no Mundo

Aparentemente todos os sistemas de processamento de água potável geram uma significativa quantidade de lodo residual e o destino adequado dessa grande quantidade de resíduos tornou-se uma preocupação mundial. Diversos esforços foram direcionados à se encerrar com a máxima eficiência o ciclo entre o tratamento da água e o gerenciamento sustentável do lodo (AHMAD; AHMAD; ALAM, 2016; BABATUNDE; ZHAO, 2006). A disposição do lodo é parte integrante dos sistemas de tratamento de efluentes e seu custo geralmente representa mais da metade do custo total da operação (WEI et al., 2018). O lodo gerado nas estações de tratamento de água é considerado um resíduo sólido, embora contenha mais de 95 % de água em volume. Portanto, por razões técnicas e ambientais, esses resíduos devem ser tratados adequadamente antes de serem descartados no meio ambiente. Atualmente, tanto os países em desenvolvimento quanto os desenvolvidos carecem de legislação específica sobre este resíduo com foco em diretrizes de reuso (AHMAD; AHMAD; ALAM, 2016).

Os resíduos recém produzidos se caracterizam na sua grande maioria em um estado líquido, tornando-se caros para transportar e difíceis de manipular, desse modo, processos de desidratação ou espessamento são utilizados. O processo mais habitual é o condicionamento, seguido de espessamento e desidratação. Essa massa seca produzida é então descartada, mais usualmente em aterros (DASSANAYAKE et al., 2015).

Em países mais desenvolvidos como, Reino Unido e Estados Unidos, a prática mais comumente empregada é transferir esse resíduo para estações de tratamento de esgoto, onde 9 % e 25 %, respectivamente, do total de resíduos do sistema hidráulico são descarregados nos esgotos. Nos Estados Unidos foi revelado que 25 % das ETAs aplicam o lodo no solo, 24 % lançam em sistemas públicos de esgoto, 20 % são destinados aos aterros sanitário, 13 % em aterro exclusivo e 7 % realizam outras formas de destino final e uma pequena parte deste todo, aproximadamente 11 % lançam nos corpos hídricos (KEELEY; JARVIS; JUDD, 2014).

No Brasil, de acordo com a Tabela 5, estas proporções já são um pouco diferentes, onde aproximadamente 56 % do lodo produzido nas ETAs do Brasil são descartados diretamente nos corpos hídricos. Na Tabela 5 são apresentados os principais destinos do lodo produzido pelas ETAs.

Tabela 5 - Principais destinos do lodo gerado pelas ETAs no Brasil

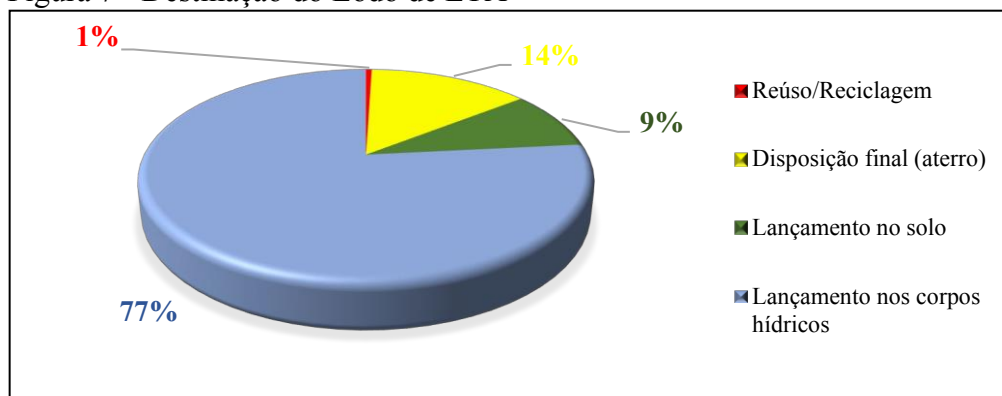
Destino do lodo gerado nas ETAs								
Total	Corpos d'água	Terreno baldio/ Lixão	Aterro Sanitário	ETE	Uso na construção civil	Incineração	Insumo para agricultura	Outros
1825	1030	238	414	84	9	0	34	161
(%)	56,4	13,0	22,7	4,6	0,5	0,05	1,9	8,8

Fonte: Adaptado de PNSB (2017)

Já especificamente no estado de São Paulo, conforme pode ser visto na Figura 7, 77 % do lodo produzido é descartado diretamente nos corpos hídricos. Achon e Cordeiro (2013) descrevem em seu trabalho a destinação do lodo após o tratamento em 22 ETAS em 15 municípios no estado de São Paulo (Figura 7) (ACHON; BARROSO; CORDEIRO, 2013).

Segundo PNSB (2017), a maioria das ETAs registradas lançam seus resíduos gerados diretamente nos corpos d'água, esses resíduos constituem-se de matéria orgânica e inorgânica, produtos químicos, microrganismos, partículas de solo e água e, portanto, necessitam de tratamento adequado antes de serem descartados *in natura*, uma vez que podem poluir e contaminar o meio ambiente. (ACHON; BARROSO; CORDEIRO, 2013; REIS et al., 2007; DI BERNARDO, 2005).

Figura 7 - Destinação do Lodo de ETA



Fonte: ACHON; CORDEIRO, 2013.

Alguns autores defendem o uso do lodo de ETA e que este produto oferece uma boa opção de reutilização partindo da ideia de que a água bruta utilizada no tratamento e abastecimento não é poluída, observando que este lodo resultante da ETA possui características inorgânicas, sendo pouco biodegradável (GODBOLD et al., 2003; RENSBURG; MORGENTHAL, 2003; REIS, 2006). Algumas opções de reutilização foram mencionadas e investigadas globalmente, como; recuperação e reutilização de coagulantes, como coagulante no tratamento de efluentes, como adsorvente de contaminantes e espécies metálicas, como substrato em zonas úmidas construídas, no co-condicionamento e desidratação de lodo de esgoto, na produção de cimento, na fabricação de tijolos e cerâmica, na fabricação de agregado leve, como material cimentício e substituto da areia na preparação de concreto e argamassa, na prática agrícola e em aplicações terrestres. No entanto, as propriedades do lodo de tratamento de água dependem em sua maioria das composições químicas que são importantes ao decidir seu potencial de reutilização. Também é importante observar que o lodo gerado nas diferentes etapas de processamento de uma estação de tratamento varia em características físico-químicas (HIDALGO et al., 2017; AHMAD; AHMAD; ALAM, 2016; FERREIRA FILHO et al., 2013; WALSH et al., 2008; KYNCL, 2008; BABATUNDE; ZHAO, 2007).

O descarte dos resíduos em cursos d'água próximos a ETA é o método mais simples de disposição final, embora seja econômico, não é a solução apropriada devido à possibilidade de contaminação dos corpos hídricos e do solo pelos produtos químicos utilizados no tratamento (AHMAD; AHMAD; ALAM, 2016). No Brasil, existem poucos relatos a respeito do descarte de lodo de ETA em recursos hídricos, e uma parcela insignificante, menos de 0,5 %, das ETAs possuem sistemas de remoção de água do lodo e/ou recuperação de água de lavagem de filtros (FIORE et al., 2022; BARROSO, 2009). São evidenciados que parte deste material é disposto

em aterros sanitários e o restante é descartado diretamente em cursos d'água próximos ao ponto de uso (KATAYAMA et al., 2015). Diante destes fatos, é de extrema importância considerar o potencial tóxico para o meio ambiente e, assim, deterioração da qualidade da água (SCALIZE, 2003). No Brasil, são produzidas enormes quantidades de lodo. Estima-se que este valor pode chegar em mais de 78 milhões de toneladas. De acordo com Turner et al. (2019) esses valores se assemelham a outros países como Holanda e Japão (TURNER et al., 2019).

A disposição final do lodo de uma ETA costuma ser uma tarefa desafiadora aos órgãos regulamentadores e aos gestores do serviço de água, abrangendo custos relacionados ao transporte e restrições do meio ambiente, por exemplo. Existem algumas opções possíveis de disposição a serem adotadas, dependendo da análise da viabilidade técnica e econômica, além das restrições ambientais para cada caso (TSUTIYA; HIRATA, 2001)

2.4. Contaminantes de Preocupação Emergente

Os contaminantes orgânicos emergentes ganharam bastante evidência nos últimos anos e vem sendo tratados em diferentes aspectos por diversos pesquisadores. Quando se trata de contaminante emergentes pode-se referir a um amplo grupo de famílias químicas (MYERS, 2020). Essencialmente esses contaminantes são substâncias naturais ou sintéticas que têm a capacidade de surgir no ambiente e provocar efeitos adversos, conhecidos ou não, sobre ecossistemas e/ou sobre a saúde humana, sendo a grande maioria deles não regulamentados (DE LA CRUZ et al., 2012). Estes compostos têm sido detectados em diferentes matrizes ambientais como: solo, água e ar, podendo ter origem antrópica, estar presentes em efluentes domésticos, industriais, hospitalares e aqueles provenientes das atividades agrícolas e pecuária, quanto de ocorrência natural (RICHARDSON; KIMURA, 2016). Este grupo é vasto e abrange produtos de cuidado pessoal, hormônios e esteroides, surfactantes, aditivos industriais, pesticidas, nanopartículas, microplásticos, drogas de abuso e compostos farmacêuticos, humanos e veterinários (LLORCA et al., 2017; DE LA CRUZ et al., 2012). Os contaminantes emergentes são classificados e categorizados de acordo com três grupos principais: os fármacos (analgésicos, anti-inflamatórios, antibióticos), os produtos de cuidados pessoais (fragrâncias, filtros solares, repelentes, cosméticos) e os desreguladores endócrinos (hormônios e esteroides) (GOGOI et al., 2018; TIJANI et al., 2015; LAPWORTH et al., 2012). Entre os compostos desreguladores endócrinos recentes que atraíram a atenção científica devido à sua produção e

padrão de consumo incluem ftalatos e os compostos fenólicos (bisfenol-A, nitrofenol, nonilfenol, alquilfenol e clorofenóis). No geral, mais produtos podem ser reconhecidos e adicionados (TIJANI et al., 2015). A maioria destes contaminantes de preocupação emergente, mesmo em níveis traços, apresentam efeitos cancerígenos e causam distúrbios hormonais (GOGOI et al., 2018; SIRÉS; BRILLAS, 2012). Esses poluentes estão sendo amplamente detectados em águas superficiais como estuários, lagos e rios, sedimentos, sendo também encontrados na água potável, em sistemas de tratamento de águas residuais, efluentes hospitalares, solos, entre outros (REICHERT et al., 2019). Diversos estudos apontam que as estações de tratamento de esgoto (ETE) são as principais fontes pontuais desses inúmeros poluentes no meio ambiente, afetando principalmente os ecossistemas aquáticos. Muitos desses poluentes não são completamente eliminados pelos processos atuais comumente empregados nas ETEs e ETAs (REICHERT et al., 2019; HAMAN et al., 2015).

Durante os últimos 20 anos, vários estudos em todo o mundo revelaram a presença de contaminantes perigosos em efluentes de águas residuais, incluindo pesticidas (HUANG, SEDLAK, 2001; OLLERS et al., 2001), hormônios naturais e sintéticos (KOLPIN et al., 2002; ALLEN et al., 1999), plastificantes (SOLIMAN et al., 2007), produtos de higiene pessoal e compostos farmacêuticos (DAUGHTON; TERNES, 1999; JONES et al., 2005). Um estudo abrangente foi desenvolvido por Stackelberg et al. (2007) que estudou a eficiência dos processos convencionais de tratamento de água potável na remoção de 113 compostos orgânicos. Foram identificados 34 compostos, dos 71 determinados no lodo, incluindo produtos farmacêuticos, detergentes degradados, retardadores de chama, plastificantes, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, fragrâncias, aromatizantes, pesticidas e esteróides vegetais e animais (STACKELBERG et al., 2007). Corroborando na identificação de contaminantes emergentes em lodo de ETA, Cerqueira e colaboradores (2014) investigaram diferentes classes de contaminantes orgânicos em lodo de ETA, detectando 21 fármacos, 6 produtos de higiene pessoal e 4 pesticidas considerados como contaminantes emergentes (CERQUEIRA; CALDAS; PRIMEL, 2014).

Os fármacos constituem um grupo pertencentes aos contaminantes emergentes mais estudados em todo mundo, visto que são lançados no ambiente em grandes quantidades, além de serem produzidos com intuito de apresentarem efeitos biológicos. Todas as drogas consumidas com ou sem prescrição médica, de uso humano ou veterinário, e suplementos alimentares são considerados fármacos. Um número extenso de substâncias diferentes é usado como ingredientes em produtos farmacêuticos, incluindo analgésicos, antibióticos, esteroides, antidiabéticos, betabloqueadores, contraceptivos, reguladores lipídicos, antidepressivos e

drogas ilícitas, impotência e citostáticas. A presença de fármacos em amostras ambientais tem sido reportada desde a década de 70 em concentrações de ng a $\mu\text{g L}^{-1}$ (REICHERT et al., 2019). As maiores preocupações são com os fármacos de origem hormonal, dado seu potencial de interferência endócrina; os fármacos psicoterápicos, que agem diretamente no sistema nervoso central e os antimicrobianos devido ao fato de promoverem um aumento na quantidade de bactérias resistentes (RICHARDSON; KIMURA, 2016).

Outra classe que vêm ganhando destaque são os produtos de higiene pessoal que incluem produtos químicos de consumo como galaxolide e tonalide. Esta classe, refere-se aos cosméticos, fragrâncias, compostos antimicrobianos, antioxidantes e cremes preservativos, inseticidas, repelentes e os protetores solares, cujo consumo mundial vem aumentando exponencialmente nos últimos anos (GOGOI et al., 2018). Diversos compostos usados nestes produtos são lipossolúveis e alguns deles, ainda, são classificados como poluentes orgânicos persistentes e, portanto, possuem alto potencial de bioacumulação e, além disso, alguns são parcialmente removidos pelos processos de tratamento convencionais de água e esgoto (MONTAGNER et al., 2019).

Alguns compostos de uso industrial também são considerados como contaminantes emergentes. Estes tem sido encontrado em amostras de esgoto, águas superficiais e de abastecimento público. Nesta classe destacam-se o bisfenol A, os alquilfenóis, as bifenilas policloradas, os ftalatos, os compostos perfluorados e os retardantes de chama bromados (TIJANI et al., 2015; LUO et al., 2014).

O bisfenol A é um dos compostos mais estudados em matrizes ambientais. São amplamente utilizados na produção de plásticos de policarbonato e resinas epóxi, podendo ser aplicado em embalagens de alimentos, produtos infantis, entre outros (GROSHART; OKKEMAN; PIJNENBURG, 2001). Alquilfenóis são utilizados nas indústrias de óleos lubrificantes, resinas, plásticos e borrachas, como aditivos ou plastificantes. Especialmente o nonilfenol pode ser disponibilizado no ambiente por ser produto de degradação de seu análogo etoxilado, utilizado em detergentes (VARGAS-BERRONES et al., 2020; FERREIRA, 2013). As bifenilas policloradas são usadas em fluidos hidráulicos e de transferência de calor, lubrificantes, em capacitores dielétricos e como plastificantes, mesmo tendo sua produção banida na década de devido as características físico químicas de persistência, resíduos dessas substâncias ainda são possíveis de serem detectados nos corpos d'água (RISSATO et al., 2006). O grande uso de ftalatos, um grupo de compostos desreguladores endócrinos, não esteroides, em produtos plásticos, cosméticos, produtos de higiene pessoal, pílulas farmacêuticas, tintas, os torna presentes na água de abastecimento, águas residuais, solo, alimentos, e até em

brinquedos (GANI; RAJPAL; KAZMI, 2016; GAO et al., 2014). Uma crescente preocupação social tem sido despertada para os efeitos adversos na saúde pública causados pelos ftalatos, que são suspeitos de serem substâncias químicas que exibem ação carcinogênica e teratogênicos (HERRERO; PLANELLÓ; MORCILLO, 2015). No geral, milhões de toneladas de ftalatos são produzidos anualmente em todo o mundo. Os efluentes carregados de ftalatos das ETEs são considerados como a principal fonte de ftalatos no ambiente aquático para o qual a ocorrência de ftalatos nas águas residuais foi avaliada em muitos países (ARENA et al., 2022; GAO et al., 2014).

Outra linha de compostos que também vem sendo discutida são os perfluorados. Esses compostos são aplicados em modificações de superfícies, como por exemplo, obtenção de superfícies antiaderentes, sendo aplicados em tintas, embalagens de alimentos, têxteis, adesivos, polidores, ceras, eletrônicos, entre outros (BAI et al., 2018).

Os retardadores de chama bromados constituem um grupo diversificado de poluentes que são adicionados a uma variedade de materiais com o objetivo de reduzir, retardar ou até mesmo evitar que peguem fogo. Os retardadores de chama são produtos aplicados externamente e não sofrem alterações metabólicas antes de serem liberados no ambiente aquático (PAL et al., 2014). Desse modo, devido ao seu grande uso diário, são amplamente observados em águas superficiais e apresentam potencial de bioacumulação em espécies aquáticas (BAI et al., 2018). Têm sido usados em diferentes produtos, tais como tecidos, eletrônicos, plásticos e espumas poliuretanas, no entanto, são compostos orgânicos persistentes no ambiente e que têm sido determinados em locais distantes das fontes de emissão (BAI et al., 2018; RICHARDSON, KIMURA, 2016).

Uma outra classe de contaminantes de preocupação emergente, sob o ponto de vista ambiental é a dos pesticidas. O aumento da população mundial e, conseqüentemente, o aumento pela demanda de alimentos, aliado as práticas modernas de cultivo, consolidaram os pesticidas como a principal ferramenta para assegurar a proteção contra perdas na produção ou destruição de culturas (ARMAN et al., 2021). O uso generalizado de pesticidas, por exemplo, na agricultura, paisagismo, horticultura e outros resultam no transporte destes contaminantes da superfície dos solos para as águas superficiais e subterrâneas via escoamento e percolação (PAL et al., 2014). A preservação da qualidade ambiental é um dos principais desafios deste cenário, tendo em vista a grande quantidade de pesticidas que são lançados no ambiente (IBAMA, 2022).

Dentre toda a variedade de compostos, ainda existem aqueles que são classificados de acordo com seus potenciais de modificarem as funções do sistema endócrino e, portanto, causar

efeitos adversos em um organismo saudável (ARMAN et al., 2021). Eles podem pertencer a diferentes classes. (LIU, KANJO, MIZUTANI, 2010).

Os HPAs (hidrocarbonetos poliaromáticos) são compostos oriundos tanto fontes naturais e como de atividade antropogênica. São contaminantes perigosos conhecidos por bioacumularem e por terem efeitos tóxicos tanto em animais como humanos (MUSCALU; GÓRECKI, 2018). Os HPAs podem entrar em uma estação de tratamento de água a partir de uma descarga industrial, efluente doméstico e / ou escoamento urbano no curso d'água (GAUR, NARASIMHULU, 2018). Os HPAs podem ser classificados como poluentes orgânicos persistentes devido à sua estabilidade química e resistência à biodegradação. (DELGADO et al., 2018).

Outra classe importante de contaminantes são os compostos orgânicos voláteis (COV). Muitos deles são considerados cancerígenos, mutagênicos ou teratogênicos. Os COVs incluem a maioria dos solventes e lubrificantes sendo emitidos comumente por indústrias químicas, podem ser exemplos dessa categoria os aditivos de pintura, destilados de petróleo, vernizes, solventes de tintas (YANG et al., 2019). De maneira geral, toda essa vasta quantidade de compostos citados é passível de serem encontrados em lodo de ETA, sendo que muitos deles já foram encontrados em outras de matrizes ambientais como água, solo, sedimento e lodo de ETE (SCHRIKS et al., 2010; PAL et al., 2014; RICHARDSON; TERNES; TERNES, 2017).

Um estudo de grande ocorrência em toda União Europeia foi relatado por Loos e colaboradores, onde foram relatados a presença de 156 contaminantes polares em 90 Estações de Tratamento de Esgoto. Os contaminantes emergentes encontrados incluíam produtos farmacêuticos e de higiene pessoais, medicamentos veterinários, retardadores de chama organofosforados, pesticidas, produtos industriais como benzotriazol (LOOS et al., 2013). Em um outro trabalho foi apresentado a presença de 411 contaminantes emergentes e outros 494 compostos regulamentados em águas subterrâneas na França. Entre os produtos não regulamentados foram encontrados compostos como acetaminofeno, carbamazepina, dioxinas, furanos, bisfenol A, produtos de transformação de triazina e cafeína (LOPEZ et al., 2015).

Foi publicado em 2015 um extenso estudo, onde foram encontrados 1300 micropoluentes em águas superficiais do norte da China. Este trabalho mostrou a presença de 227 substâncias químicas, com bis(2-etilhexil) ftalato, siduron, lidocaína, antipirina, cafeína, cotinina, fenantreno, metformina, dietilftalato, ácido quinoxalina-2-carboxílico, 2-(metiltio)-benzotiazol. Três locais altamente poluídos contribuíram significativamente para a carga química nessas águas, com insumos de efluentes industriais, descargas domésticas, produção de pneus e deposição atmosférica (KONG et al., 2016).

Foi realizado uma extensa revisão por Montagner e colaboradores, sobre os contaminantes emergentes em diferentes matrizes aquáticas brasileiras. Foi relatado uma lista de 56 trabalhos durante o período de 1997 a 2017, onde revelou-se a ocorrência de aproximadamente 200 compostos em águas residuais, superficiais e potáveis. A região Sudeste apresentou o maior número de estudos principalmente no estado de São Paulo, que possui padrões de consumo elevados, semelhantes aos países desenvolvidos (MONTAGNER et al., 2019).

Tal como nas ETEs, os processos convencionais de tratamento de água nas ETAs não são capazes de eliminar os inúmeros poluentes orgânicos encontrados na natureza. Segundo Gomes (2019), as maneiras mais empregadas para reaproveitamento deste tipo de resíduo são nas áreas industriais para fabricação de tijolo e cerâmicas, de agregado leve para construção civil e na produção de cimento e na área agricultura, atuando como fertilizante orgânico na compostagem e recuperação de áreas degradadas (FIORE et al., 2022).

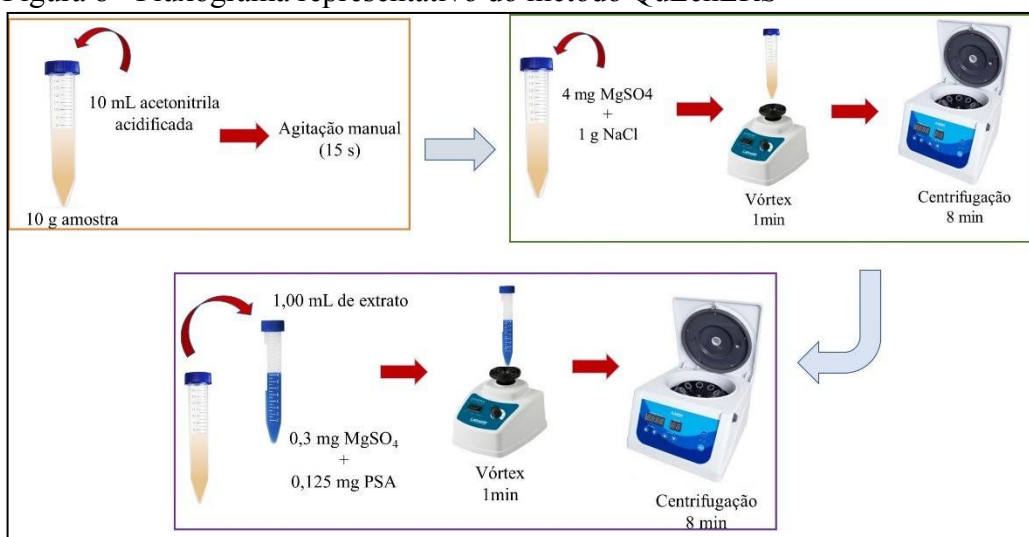
À vista disso, a caracterização desses milhares de poluentes orgânicos em matrizes ambientais como lodo de ETA, apresenta-se como um assunto de grande importância, fornecendo suporte para entendimento dos possíveis impactos ambientais, servindo como importante instrumento para correlacionar o destino final de maneira mais correta e assim reduzir os respectivos impactos ambientais e econômicos. Entender a ocorrência e a distribuição destes contaminantes orgânicos contribuem pela mitigação dos efeitos potenciais ao ambiente e saúde humana.

2.5. Preparo de amostra para análise ambiental

O preparo de amostra é a parte primordial de um método analítico. Ela compreende, numerosas etapas com a finalidade de tornar a amostra apropriada para análise. Estima-se que o tempo para a preparação da amostra seja de até 80 % do processo analítico total (CHEN et al., 2008). Desta forma, o método QuEChERS, proposto por Michelangelo Anastassiades, tem como principais vantagens a rapidez, facilidade, economia, efetividade e robustez. Essa metodologia surgiu com a finalidade de atender às necessidades de se executar uma maior demanda de amostras em um menor espaço de tempo, com menor custo e gasto de solventes (ANASTASSIADES et al., 2003).

O princípio desta metodologia consiste em duas etapas principais, onde a primeira ocorre uma extração líquido/sólido da matriz por meio de agitação, assistida pela adição de sais ou tampões para promover a separação de fase e transferência dos analitos para o solvente, e uma segunda fase onde ocorre a purificação dispersiva do extrato em uma fase sólida de adsorção (GUIRONNET; WIEST; VULLIET, 2022). A utilização da acetonitrila como solvente viabiliza a extração de uma menor quantidade de co-extrativos lipofílicos oriundos da amostra, como por exemplo, ceras, gorduras e pigmentos (PRESTES et al., 2011). Desde a sua primeira versão, o método vem passando por modificações sendo empregado com sucesso na extração de uma variedade de contaminantes de múltiplas matrizes.

Figura 8 - Fluxograma representativo do método QuEChERS



Embora o método QuEChERS seja uma referência para alimentos, ele também é aplicado em análises de contaminantes orgânicos multiclasse em amostras ambientais, (ou seja, pesticidas, produtos farmacêuticos, produtos de higiene pessoal, HPAs, retardadores de chama e substâncias perfluoroalquil, surfactantes) em muitas matrizes diferentes como, água, solo e sedimentos, mostrando ser uma promessa significativa para a triagem de amostras ambientais (GODFREY et al., 2022; GUIRONNET; WIEST; VULLIET, 2022; PEYSSON; VULLIET, 2013; SALVIA et al., 2012; SALVIA; CREN-OLIVÉ; VULLIET, 2013). As principais vantagens do QuEChERS são o baixo consumo de solvente, velocidade, alto rendimento de amostra e possibilidade de obter altas recuperações para um amplo espectro de compostos sem fazer uso de equipamentos caros (MASIÁ et al., 2015).

Um dos primeiros trabalhos para determinação de fármacos e hormônios em lodo de esgoto baseado na extração QuEChERS foi apresentado por Peysson e Vulliet (2013). Foram

determinados 136 fármacos e hormônios, pertencentes a categorias diferentes, entre esses, se destacam: hormônios, antibióticos, anti-inflamatórios, antidepressivos, antipsicóticos, antibacterianos, anti-histamínicos, anticoagulantes, reguladores lipídicos, agentes anticancerígenos, betabloqueadores, diuréticos, analgésicos e outras substâncias ou metabólitos que estão entre os mais consumidos (PEYSSON; VULLIET, 2013). Dando continuidade nessa linha de pesquisa, também foi empregada metodologia QuEChERS para triagem de contaminantes emergentes de uma amostra de lodo onde foram caracterizados alguns tipos de antibióticos (BENEDETTI et al., 2020). Em outro trabalho foi desenvolvido um método para identificação de compostos almiscarados sintéticos e filtros ultravioletas em lodo de ETE, compostos estes que são legislados em cosméticos, mas não no meio ambiente, muito menos quando se pensa em uma matriz tipo lodo (RAMOS; HOMEM; SANTOS, 2019).

Uma versão modificada do método QuEChERS foi avaliada para a determinação de 21 produtos farmacêuticos e 6 produtos de cuidados pessoais (PPCPs) em amostras de lodo de água potável (CERQUEIRA et al., 2014).

2.6. Caracterização Química do Lodo de ETA por Cromatografia

Para obter dados confiáveis sobre os poluentes orgânicos em matrizes ambientais mais complexas, como lodo, métodos analíticos robustos e sensíveis são necessários (ZULOAGA et al., 2012). A cromatografia gasosa (GC) é uma ferramenta versátil de separação de misturas por interação diferencial entre uma fase estacionária e uma fase gasosa, que é bastante utilizada, oferecendo um alto grau de sensibilidade para a determinação de compostos orgânicos voláteis em diferentes matrizes (FATTA-KASSINOS; MERIC; NIKOLAOU, ano). (SILVA, 2009).

A determinação dos analitos *target* e *non-target* é geralmente seguida por cromatografia gasosa e/ou líquida acoplada a técnicas de espectrometria de massa. Atualmente os métodos de cromatografia gasosa bem estabelecidos contribuem com resultados analíticos satisfatórios a amostras que podem ser definidas como simples ou medianamente complexas. No entanto, este método apresenta um difícil desafio analítico, uma vez que os componentes presentes em matrizes complexas, como lodo, podem apresentar em diferentes quantidades e em baixas concentrações. Todas essas características aumentam a probabilidade de coeluição entre os analitos. Com a crescente complexidade e diversidade de componentes analíticos, o GC/MS

tradicional encontrou um obstáculo, que é principalmente a incapacidade de separar misturas altamente complexas

Alguns autores analisaram em seus estudos, aproximadamente, 100 compostos presentes nos líquidos de pirólise de lodo de esgoto usando GC-MS. Porém, este tipo de amostra possui uma composição química complexa, superiores aos 100 citados (DOMÍNGUEZ et al., 2003; JINDAROM et al., 2007; SÁNCHEZ et al., 2009). Fan et al. (2016) determinaram a composição química de líquido de pirólise de uma amostra de lodo de esgoto por GC×GC/TOFMS, onde foram detectados aproximadamente 5100 compostos pela técnica. Neste trabalho é retratado que as técnicas analíticas convencionais utilizadas não determinam de forma eficiente os milhares de compostos que podem ser encontrados em uma amostra complexa como o lodo. Para resolver esses problemas, uma técnica analítica com maior resolução, como a fornecida por cromatografia de gás bidimensional abrangente (GC×GC) juntamente com espectrometria de massa de tempo de voo (TOFMS), é frequentemente preferida (MUSCALU; GÓRECKI, 2018; FAN; HE; WANG, 2016).

A cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC×GC) foi uma das inovações mais revolucionárias na área de cromatografia, idealizada em 1991 por Liu e Phillips, que apresenta uma poderosa ferramenta de separação, capaz de separar, identificar e quantificar de forma rápida um grande número de constituintes em misturas complexas (LIU, PHILLIPS, 1991) e tem se mostrado eficaz devido a sua alta resolução, alta sensibilidade e alta capacidade de concentração (YU et al., 2022; MUSCALU; GÓRECKI, 2018). A GC×GC é uma técnica de cromatografia multidimensional, onde emprega-se duas colunas de polaridades diferentes, descritas, respectivamente, como coluna 1D e 2D , onde estas são conectadas em série, contendo diferentes mecanismos de retenção, passando por um modulador. A coluna 1D geralmente produz uma separação cromatográfica de eluição lenta semelhante ao de uma análise GC convencional, enquanto a coluna 2D deve concluir a análise de cada fração transferida em um período de tempo proporcionalmente mais rápido (AMARAL; NOLVACHAI; MARRIOTT, 2020).

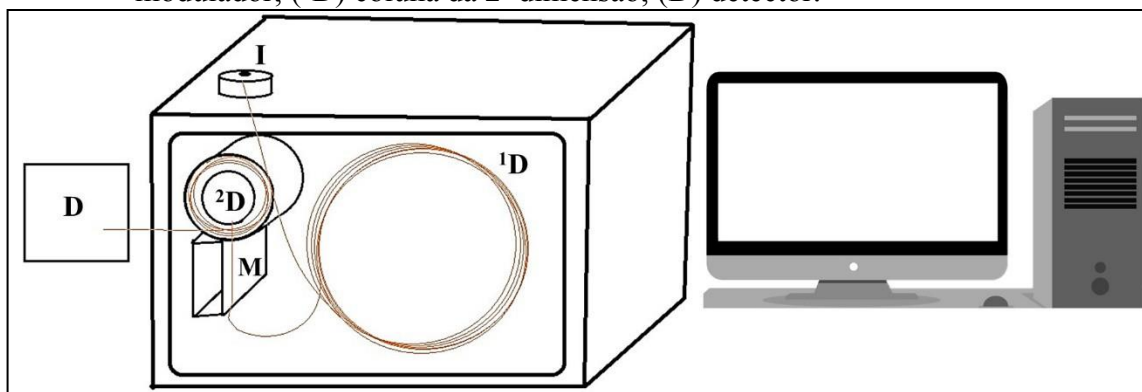
A segunda coluna é geralmente mais curta e estreita do que a primeira coluna, o que resulta em uma separação rápida, do tipo Fast-GC, como pode ser observado na Figura 9. Os dados são geralmente apresentados em um gráfico de contorno, onde os eixos representam os tempos de retenção na primeira e segunda dimensão, e o sombreado representa a intensidade do pico (PREBIHALO et al., 2018; WILLIAMSON et al., 2007; PHILLIPS; XU, 1995). Além do mais, o acoplamento com a espectrômetro de massa (TOFMS) propicia uma detecção mais seletiva e permite a deconvolução de picos sobrepostos, instituindo-se assim como uma

importante ferramenta de identificação e quantificação (MURTADA et al., 2022; AN et al., 2021; SULEJ-SUCHOMSKA et al., 2016).

A capacidade de pico de GC×GC é maior em comparação com a de 1D-GC, decorrendo em uma separação significativamente melhorada de analitos individuais. Milhares de picos adicionais podem ser detectados por GC×GC obtendo uma capacidade de pico aumentada de mais de uma ordem de grandeza. Ademais, a principal vantagem dos processos de captura e refocalização que ocorrem durante a modulação é um aumento de 3 a 10 vezes na relação sinal-ruído (S/N) em comparação com 1D-GC, o que resulta em maior detectabilidade na abordagem bidimensional. Para mais, a identificação de compostos, bem como sua quantificação, é mais confiável quando se usa GC×GC devido a dois tempos de retenção para cada analito e bandas bem ordenadas de grupos de compostos (SULEJ-SUCHOMSKA et al., 2016a; IEDA et al., 2011; SKOCZYŃSKA; KORYTÁR; DE BOER, 2008b; PURCARO et al., 2007; MARRIOTT; SHELLIE, 2002).

Para análise alvo, GC×GC pode reduzir a superestimativa resultante da coeluição em 1D GC e para uma avaliação *non-target*, fornece uma caracterização rápida e eficiente de amostras desconhecidas em uma análise (AN et al., 2021). Um outro aspecto a ser considerado é a formação de cromatogramas 2D estruturados, que pode ser visualizado como gráfico de cores, facilitando na identificação de incógnitas, quando por exemplo, não há disponibilidade de padrões ou na ausência de um espectro de MS correspondentes ou até mesmo quando estes são muito semelhantes tal como em séries homólogas de compostos (TRANCHIDA et al., 2014; MONDELLO et al., 2008). A distribuição de substâncias com volatilidade, polaridade, isomeria, entre outros, é facilmente observada e uma estruturação dentro do espaço cromatográfico ilustra as relações químicas entre os componentes da mistura com as colunas utilizadas (RYAN; MARRIOTT, 2003; PHILLIPS; XU, 1995). A atração de cromatogramas ordenados é que analitos desconhecidos podem ser facilmente atribuídos a uma classe de compostos específica com base em sua posição relativa no plano bidimensional e isso tem sido explorado para atribuição de classe/estrutura (RYAN; MARRIOTT, 2003). Os cromatogramas demonstram que as separações nas duas dimensões são independentes entre si. O tempo de retenção de uma substância ao longo da abscissa (tempo de retenção na primeira dimensão) não está relacionada à sua retenção ao longo do outro eixo da ordenada (tempo de retenção na segunda dimensão), isto é, tempo de retenção das colunas são independentes. Os dois eixos do tempo de retenção contêm informações complementares e ambos são necessários para identificar com mais confiabilidade (DALLÜGE et al., 2002).

Figura 9 - Esquema representativo GC×GC: (I) injetor; (¹D) coluna da 1ª dimensão; (M) modulador; (²D) coluna da 2ª dimensão; (D) detector.

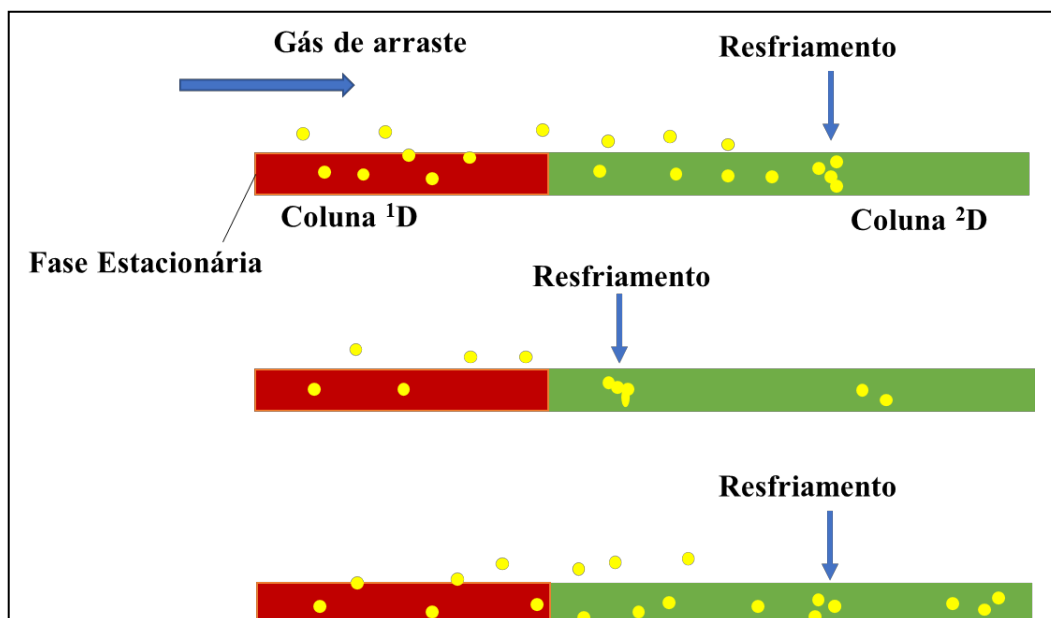


Esta técnica é vista como abrangente, considerando que todo o efluente da primeira dimensão, ou uma parte representativa do mesmo, seja introduzido na segunda dimensão (²D), sem perda das características da separação na ¹D (primeira dimensão). Desta maneira, todos os compostos são submetidos a dois mecanismos de separação diferentes, justificando-se a ortogonalidade da técnica. De maneira geral, deve-se considerar que toda separação GC×GC é fundamentada em dois parâmetros: na volatilidade do analito e na interação com a fase estacionária. No conjunto convencional, o processo de separação na ¹D é realizado por diferença nos pontos de ebulição dos analitos, enquanto na ²D, a separação se dá por diferença de polaridade, e ocorre de modo isotérmico, em função do pequeno comprimento da coluna o que sucede em uma separação rápida. (PEDROSO et al., 2009; MÜHLEN et al., 2006; BEENS et al., 1998).

O aumento acentuado do uso GC×GC ressalta que a técnica e cada vez mais bem sucedida. Enfim, a técnica demonstrou ser um sistema muito poderoso e atraente, que tem sido aplicado com sucesso para muitos tipos de poluentes ambientais (SKOCZYŃSKA; KORYTÁR; DE BOER, 2008).

O modulador é considerado o "coração" da técnica, pois é o único responsável por transferir o analito da coluna da ¹D para a coluna ²D, de forma contínua e sequencial ao longo da análise, facilitando a separação abrangente (BAHAGHIGHAT; FREYE; SYNOVEC, 2019; TRANCHIDA, 2018). O modulador possui características fundamentais que são capturar frações do eluente da primeira coluna enquanto procede normalmente a separação da primeira dimensão, focalizar as frações acumuladas por um determinado período de tempo e reinjetar as frações acumuladas na forma de pulsos estreitos para segunda dimensão (DALLÜGE et al., 2003; BAHAGHIGHAT; FREYE; SYNOVEC, 2019; EDWARDS; MOSTAFA; GÓRECKI, 2011), este processo de modulação pode ser visualizado na Figura 10.

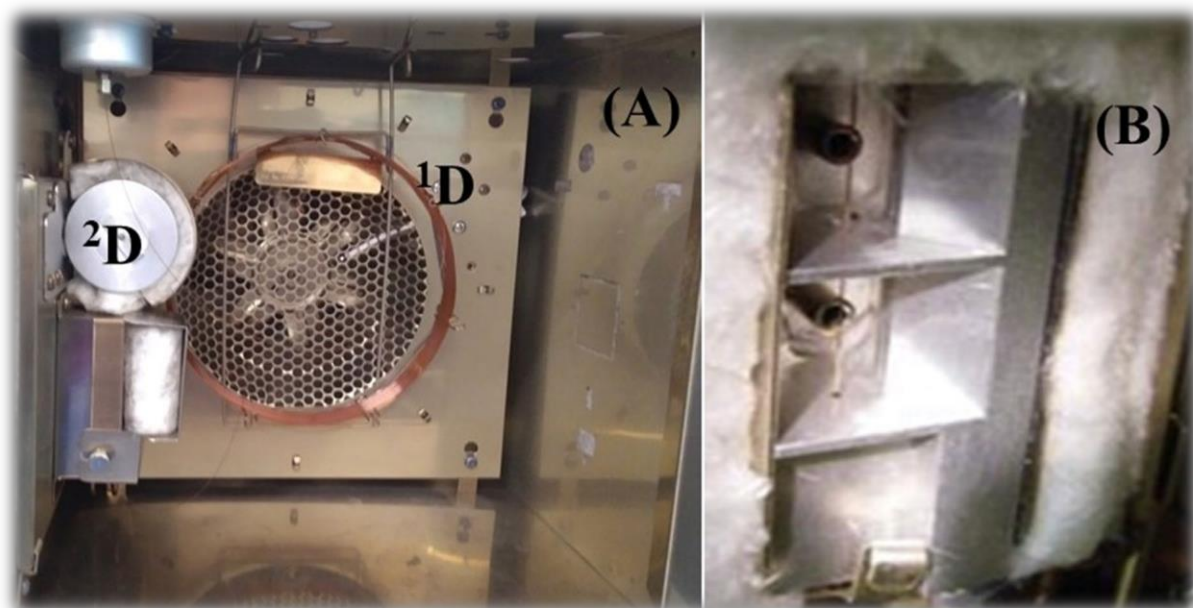
Figura 10 - Processo geral de Modulação



Fonte: Adaptado ADAHCHOUR et al., 2006.

Para acumular o analito em bandas estreitas no modulador, ele pode usar essencialmente meios térmicos, onde o uso da temperatura elevada acelera o soluto em uma banda estreita e em meios criogênicos retarda o analito e causa aprisionamento na coluna ou focalização de bandas (MARRIOTT; SHELLIE, 2002). Dependendo do modulador a compressão e a focagem do soluto podem surgir, normalmente através do aquecimento ou processos de resfriamento (HARYNUK, GÓRECKI, 2003). O modulador térmico isento de líquido criogênico é uma interface que possui uma grande vantagem econômica quando comparada aos demais moduladores, pois não requer nitrogênio líquido para os jatos frios. Este modulador utiliza ar comprimido refrigerado por um sistema Chiller para resfriar porções da coluna, tornando-o mais adequado para análises laboratoriais, evidenciando também que os custos operacionais se tornam significativamente mais baixos a longo prazo (TRANCHIDA, 2018; PANIĆ et al., 2011; LIU, PHILLIPS, 1991). Na Figura 11, pode ser visualizado um exemplo de modulador térmico.

Figura 11 - Configuração típica de GC×GC. (A) Parte interna do forno ¹D de um sistema GC×GC equipado com modulador tipo criogênico. (B) Detalhe do modulador criogênico de duplo estágio quad-jet



Os detectores utilizados na GC×GC monitoram o processo de eluição na saída da segunda dimensão e fornecem duas informações básicas: um tempo de retenção e uma área para cada pico modulado (TRANCHIDA; MONDELLO, 2020). Algumas características são determinantes para aplicabilidade em GC×GC. Primeiramente, em virtude da separação muito rápida, os detectores devem ser adequadamente rápidos para detectar com segurança os múltiplos picos que emergem rapidamente da ²D. Em segundo, os mecanismos da transdução químico-física para reação de detecção devem ser rápidos e confiáveis o suficiente para lidar com perfil de eluição rápida da coluna da segunda dimensão. As dimensões da segunda coluna são tais que os picos de eluição têm larguras de pico na ordem de 100 ms ou menos (RYAN; MARRIOTT, 2003; VON MÜHLEN et al., 2006). E por fim, a geometria, o detector não deve interferir a largura ou a forma do pico, possuindo assim, um pequeno volume interno (MÜHLEN; MARRIOTT, 2016; ENGEL et al., 2013; KRISTENSON et al., 2003; DALLÜGE et al., 2002).

O espectrômetro de massas por tempo de voo (TOFMS, do inglês “*time-of-flight mass spectroscopy*”) é reconhecido como um analisador que possui elevadas taxas de aquisição de dados, correspondendo idealmente à alta velocidade das separações cromatográficas bidimensionais (MIKALIUNAITE et al., 2023). Este emprega o espectro de massa completo para identificação e permite a quantificação em massas, o que resulta em melhor detectabilidade (DALLÜGE et al., 2002), permitindo uma medição de valores m/z com precisão suficientemente

alta para comparação com bibliotecas como NIST e Wiley para identificação (GENUIT; CHAABANI, 2017; STEFANUTO et al., 2015). Este detector pode adquirir de 50 a 500 espectros de massa por segundo, além do mais, ele permite a deconvolução espectral dos espectros de massa. Em síntese, o acoplamento GC×GC/TOFMS é um instrumento poderoso que combina resolução cromatográfica aprimorada da GC×GC e o poder de resolução analítica do TOFMS (DEKEIRSSCHIETER et al., 2012; ADAHCHOUR et al., 2006; RYAN; MARRIOTT, 2003).

2.6.1. Fast-GC×GC

Atualmente tem crescido o interesse no desenvolvimento e implementação de métodos cromatográficos rápidos. A aplicação desta metodologia tem se tornando uma estratégia importante por propiciar um aumento na produtividade, decorrente da redução do custo operacional e do tempo necessário para obter resultados (MATISOVÁ; DÖMÖTÖROVÁ, 2003). Nos métodos convencionais, com uso de colunas mais longas e taxas de aquecimentos mais baixas, a análise em amostras complexas pode exigir em torno de 1 a 2 horas. No uso da *Fast-GC×GC*, o tempo de análise pode reduzir drasticamente com uso de elevadas taxas de aquecimento do forno e com a combinação de colunas cromatográficas do tipo rápidas, que se baseiam no uso de uma coluna primária mais curta, com dimensões típicas variando, por exemplo, de 4 a 10 m de comprimento na ¹D, e aproximadamente 0,5 a 1 m na ²D. Nesses casos também são observados um aumento da detectabilidade, devido à melhoria da relação sinal-ruído (S/N) (VON MÜHLEN; MANGELLI; MARRIOTT, 2022; SCHENA et al., 2020; GIOCASTRO et al., 2018).

A otimização do método em GC×GC é principalmente dedicada a potencializar o poder de separação e a sensibilidade. Uma alta capacidade de pico é alcançada em um curto tempo de separação, selecionando condições experimentais apropriadas. Existem diversas opções de aumentar a velocidade e assim, adotar uma análise cromatográfica mais rápida. Para obter a melhor compensação de separação/velocidade, diferentes parâmetros de métodos devem ser otimizados (MATISOVÁ; DÖMÖTÖROVÁ, 2003). As principais condições que podem ser otimizadas são os parâmetros de modulação, dimensões da coluna fazendo uso de colunas mais curtas, fluxo do gás de arraste, programas de temperatura e configurações do detector (VON

MÜHLEN; MANGELLI; MARRIOTT, 2022; FITZ et al., 2012b; JUNGE et al., 2007b; ADAHCHOUR et al., 2003).

2.6.2. ATPT

ATPT (do inglês *Average theoretical peak time*) é uma métrica formulada há pouco tempo para definir a velocidade de separação de qualquer categoria, separações convencionais e multidimensionais. O ATPT foi definido como o tempo necessário para eluir um pico teórico em um sistema cromatográfico em milissegundos por pico (ms/pico). Essa métrica representa a velocidade média dos analito no sistema cromatográfico sob condições específicas, combinando capacidade de pico e tempo de análise. Isso significa que, um sistema de alto rendimento terá uma alta velocidade cromatográfica e não necessariamente uma separação rápida, devido à complexidade da amostra (VON MÜHLEN; MANGELLI; MARRIOTT, 2022).

O ATPT para uma separação monodimensional convencional é expresso como largura de pico média (ms/pico). Com essa métrica é possível realizar uma comparação da velocidade cromatográfica conforme pode observado na Tabela 6.

Tabela 6 - Classificação da velocidade cromatográfica

Classificação da velocidade cromatográfica	Faixa de separação (ms/pico)
Normal	>4000
Alta	600 a 4000
Muito Alta	200 a 600
Hiper	3,3 a 200
Ultra alta	<3,3

Para um sistema bidimensional, o ATPT, é baseado na largura média do pico em cada uma das dimensões e no período de modulação conforme descrito na Equação 1.

$$ATPT = [(1w_b \times 2w_b / P_M)]$$

Equação 1

Onde 1w_b , é definido como a largura do pico na base de um pico eluindo da coluna da primeira dimensão em segundos, 2w_b , é a largura do pico de base na segunda dimensão em milissegundos, P_M é o período de modulação em segundos.

2.6.3. LTPRI

O índice de retenção com programação linear de temperatura, LTPRI, foi desenvolvido por Van den Dool e Kratz, e é considerado uma importante ferramenta analítica que auxilia a análise qualitativa por cromatografia. Os tempos de retenção são funções das interações dos analitos com a fase estacionária, dimensões da coluna, temperatura e velocidade de fluxo linear do gás de arraste. Para poder comparar resultados cromatográficos, Van den Dool e Kratz (VAN DEN DOOL; DEC. KRATZ, 1963) introduziram o conceito de índice de retenção com programação linear de temperatura (LTPRI), que são valores adimensionais, obtidos comparando os tempos de retenção de um analito com os de um conjunto padrão de compostos, como n-alcenos durante a separação cromatográfica sob condições lineares de programação de temperatura. O LTPRI é descrito conforme Equação 2.

$$LTPRI = 100_n + 100 \frac{t_{R(i)} - t_{R(n)}}{t_{R(n+1)} - t_{R(n)}} \quad \text{Equação 2}$$

Onde, t_R é o tempo de retenção do analito, t_n é o tempo de retenção do n-alceno eluindo diretamente antes do analito, t_{n+1} é o tempo de retenção do n-alceno eluindo diretamente após o analito, e n é o número de átomos de carbono no n-alceno eluindo diretamente antes do analito.

Os valores de LTPRI foram determinados para vários compostos e são amplamente relatados na literatura (BABUSHOK et al., 2007). Estes valores podem ser comparados com bibliotecas, como a NIST (*National Institute of Standards and Technology*), que relacionam o valor de LTPRI com a descrição do composto químico, seu espectro de massas, especificações da coluna, descrição das condições de temperatura, dentre outras. Devido à presença de estruturas semelhantes, grau de saturação e homogeneidade heteroatômica, o uso do de LTPRI pode ser empregue como um recurso auxiliar para verificar a identificação de compostos

Von Mühlen e colaboradores fizeram uso do LTPRI para auxiliar a identificação de compostos de óleo essencial de *E. dunni* por GC×GC. Propuseram o uso de um banco de dados

de referência 1D combinado com índices de retenção experimentais de espectrometria de massa GC×GC/TOFMS, usando *n*-alcanos como padrões de referência (VON MÜHLEN; MARRIOTT, 2011). Esse tipo de ferramenta fornece informações auxiliares simples e eficiente para identificação de pico, que podem ser associadas a t_R para uma atribuição de pico correta, mesmo se um composto desconhecido não estiver listado em uma biblioteca de referência de espectro de massa, em particular, no caso de isômeros (VON MÜHLEN et al., 2008). Sendo assim, é possível usar diretamente os índices de retenção tradicionais em GC×GC.

3. EXPERIMENTAL

3.1. Materiais e Reagentes

Para os ensaios de cor foram utilizados Cloroplatinato de potássio K_2PtCl_6 (grau analítico), Cloreto cobaltoso $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (grau analítico) e ácido clorídrico concentrado HCl (grau analítico), fornecidos pela Sigma (SP, Brasil). Os solventes hexano, acetona, tolueno, metanol, ciclohexano, diclorometano, acetonitrila e o reagente diclorodimetilsilano foram fornecidos pela Sigma Aldrich (SP, Brasil).

Foram empregados como coagulantes uma solução de sulfato de alumínio (5 g L^{-1}) (Reagen, Paraná, Brasil) e Acquapol (5 g L^{-1}), onde este último foi fornecido gratuitamente na forma de pó pela empresa SETA S.A (RS, Brasil). Para a extração QuEChERS, foram adquiridos sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4), sulfato de magnésio anidro ($MgSO_4$), cloreto de sódio ($NaCl$), acetato de sódio (CH_3COONa), acetato de sódio tri-hidratado ($CH_3COONa \cdot 3H_2O$), amina primária-secundária (PSA) e ácido acético (99:1), todos Sigma Aldrich (SP, Brasil).

Para as análises por GC×GC/TOFMS, foi utilizado como gás de arraste o hélio, de pureza superior a 99,999 % (Linde, RJ, Brasil), adquirido pela empresa Alta Tec.

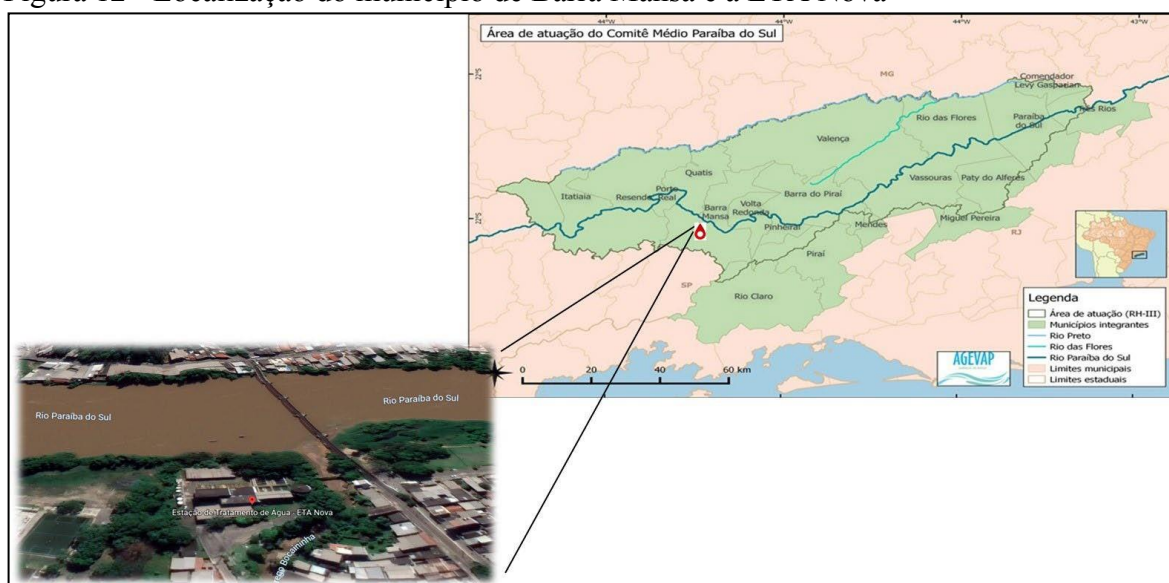
3.2. Área de Estudo - Estação de Tratamento de Água de Barra Mansa (ETA Nova – SAAE)

O SAAE (Serviço Autônomo de Água e Esgoto) de Barra Mansa- é o responsável pelos serviços de abastecimento de água e esgotamento sanitário no municípios de Barra Mansa. A tecnologia de tratamento desta ETA é a de ciclo completo com as seguintes etapas: coagulação, floculação, decantação e filtração, onde por último é realizado um ajuste final onde ocorre o processo de adição de flúor.

Segundo dados do SNIS (Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento), em 2016, o índice atendimento urbano de água no município de Barra Mansa alcançou 98,7 %. A ETA-Nova é a principal ETA do Município, com uma capacidade nominal de tratamento de

400 L s⁻¹ (1.440 m³ h⁻¹). A água bruta é coletada principalmente pelo Rio Paraíba do Sul, que sofre com alterações da qualidade e níveis da água durante a estiagem, entretanto possui quantidade suficiente para o abastecimento da população e demais usos na bacia hidrográfica. Através dos dados fornecidos pelo SAAE, a vazão média tratada no ano de 2017 foi de 322 L s⁻¹. A ETA Nova está localizada na cidade de Barra Mansa (RJ), cuja população estimada segundo IBGE (2019) é de 184.412 habitantes. Conforme pode ser visualizado na Figura 12, o município de Barra Mansa, localiza-se no sul do Estado do Rio de Janeiro, na microrregião do Vale do Paraíba, dentro da região do Sul Fluminense e está situado entre as coordenadas 22° 32' 39" S de latitude de sul e aos 44° 10' 17" W de longitude oeste de Greenwich.

Figura 12 - Localização do município de Barra Mansa e a ETA Nova



Fonte – GOOGLE MAPAS (Adaptado pela autora, 2022)

3.3. Amostras

3.3.1. Amostras de Água Bruta

As amostras de água bruta foram gentilmente cedidas pelo Serviço Autônomo de Água e Esgoto (SAAE) de Barra Mansa. Tais amostras foram coletadas no ponto de captação da ETA nos meses de setembro, outubro e novembro de 2021, totalizando 3 bateladas de 36 L cada. A

água foi armazenada em galão, previamente higienizada e em seguida encaminhada ao laboratório da FAT/UERJ para realização dos experimentos em triplicata

3.3.2. Lodo de ETA

Todo primeiro domingo de cada mês a ETA realiza paradas no seu processo para limpeza dos filtros e decantadores. Após essa parada, são separados os resíduos gerados no processo para então serem descartados. As amostras de lodo foram coletadas diretamente da ETA utilizando frascos âmbar de 250 mL previamente esterilizados e mantido sob refrigeração até o momento da extração e posterior caracterização.

Todo material utilizado foi previamente limpo com água e detergente. Em seguida enxaguados dez vezes com água comum, três vezes com água destilada e secos na estufa. Foram limpas com acetona e posteriormente com hexano e secos novamente. Finalmente, as vidrarias foram para a estufa a 280 °C por uma hora e cobertas com papel alumínio. Foi realizada uma etapa de silanização, que consiste em lavar a vidraria com acetonitrila para remoção de partículas de vidro presentes. Após secagem 200 °C por 2 horas, as peças foram inseridas em silanizante, 5 % dimetil dicloro silano (DMDCS) solubilizado em tolueno. Após 45 min, as vidrarias foram lavadas em tolueno e inseridas por 10 min em álcool metílico seguido de secagem a 200 °C por 30 min

Esse procedimento de silanização de superfícies de vidro com DMDCS solubilizado em tolueno foi realizada para evitar a interação dos analitos com as paredes aumentando a eficiência das recuperações. O método foi baseado em Cajka et al. (2005), análises em branco foram realizadas em amostras de água e lodo.

3.4. Análise da água bruta – Parâmetros da qualidade da água

A parte experimental do trabalho foi desenvolvida no Laboratório de Monitoramento Ambiental, no Departamento de Química da Faculdade de Tecnologia (Campus Resende), da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Para estudar o desempenho dos coagulantes no tratamento da água foram realizados ensaios de coagulação, floculação e sedimentação em

escala de bancada. Os coagulantes empregados foram o sulfato e alumínio e um biopolímero a base de tanino. As amostras de água bruta e tratada foram analisadas quanto à pH, cor, turbidez e temperatura, condutividade elétrica e teor de alumínio. Para tais parâmetros, as médias percentuais foram determinadas com base nos valores inicial (água bruta) e final (água tratada). Todos os estudos foram realizados em triplicata segundo método descrito pelo APHA (Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 2012).

3.4.1. Determinação da concentração de floculante

Investigou-se o efeito da variação da concentração dos reagentes sulfato de alumínio e do biopolímero a base e tanino através dos ensaios de coagulação/floculação realizados em laboratório. Para tal procedimento fez-se uso do *Jar Test*, Modelo 218/6, NOVA ÉTICA Comp. Ltda, Vargem Gde. Paulista, Brasil, que possui seis jarros de acrílico de prova de base quadrada com lado de 150 mm, munido de agitação através de seis agitadores mecânicos do tipo paletas de eixo vertical medindo 2,5 cm $\times$ 7,5 cm de acordo com a Figura 13. Foi adotado o volume de 1 L de efluente em cada ensaio, sendo possível a realização de 6 ensaios em cada batelada.

A ABNT 12216/1992, recomenda que as condições ideais de gradiente de velocidade e tempo de mistura rápida e lenta devem ser definidas em ensaios laboratoriais, e se for possível, sugere um tempo de mistura rápida, maior que 5 min e um tempo de mistura lenta entre 20 a 40 min.

Figura 13 - Equipamento *Jar Test*



Neste trabalho foram realizados estudos para otimizar a dosagem dos coagulantes utilizados no tratamento de água nas condições de mistura rápida e lenta no tratamento de água onde se examinou a estrutura do floco, tamanho e sua formação. A faixa de concentração escolhida foi aquela que permitiu a formação do melhor tipo de floco, a melhor clarificação e a que obteve menor turvação no final dos ensaios. Também cabe destacar que as condições adotadas para o uso dos coagulantes, foram escolhidas com base em estudos por diferentes autores e como uma primeira base seguindo a metodologia descrita por *Westphal Verani et al.* (1982), nas quais os autores estimam a concentração de coagulante a ser adicionado no efluente em função de sua turbidez (Tabela 7).

Tabela 7 - Valores estimados para a adição de sulfato de alumínio em águas superficiais em função de sua turbidez

Turbidez (NTU)	Coagulante (mg L ⁻¹)		
	Mínimo	Médio	Máximo
10	5	10	17
15	8	14	20
20	11	17	22
40	13	19	25
60	15	21	25
80	15	22	30
100	16	24	32
150	18	27	37
200	19	30	42
300	21	36	51
400	22	39	62
500	23	42	70

Adaptado de Westphal Verani; Dias; Hickel, 1982.

O primeiro grupo de ensaio foi utilizado sulfato de alumínio e no segundo grupo o Acquapol. As concentrações estudadas foram as mesmas para dois reagentes (0, 2, 4, 6, 8 e 10 mg L⁻¹). Experimentos sem adição de coagulante na amostra de efluente foram conduzidos simultaneamente como controle (branco). Todos os experimentos foram realizados em triplicata, sem correções de pH do efluente e em temperatura ambiente.

A escolha da agitação empregada nas etapas de coagulação e floculação foi baseada na literatura. Na maioria dos trabalhos consultados as faixas de agitação utilizadas na mistura rápida diferenciaram-se entre 100 rpm e 300 rpm e na mistura lenta entre 20 rpm e 80 rpm. A amostra de água foi transferida para os recipientes do equipamento, onde foi aplicada uma agitação rápida (150 rpm) por 15 s para homogeneização, seguida da adição dos reagentes com

agitação por 2 min. Em seguida, foi aplicada uma agitação lenta (25 rpm) por um período de 25 min para proporcionar o crescimento dos flocos e depois descansar por um período de 25 min para sedimentação e posterior coleta do sobrenadante (água tratada). Após sedimentação foram coletadas aproximadamente alíquotas de 60 mL de sobrenadante (água tratada) para posteriores análises da qualidade da água. Ao término de cada ensaio foi realizado uma filtração para recolhimento do resíduo gerado e armazenado sob refrigeração para posterior extração e caracterização.

3.4.2. Lodo FAT

Após o término dos ensaios de coagulação/floculação da água fornecida pelo SAAE de Barra Mansa, tanto no uso dos coagulantes do $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ quanto do Aquapol, seguiu-se o processo de sedimentação, onde foram recolhidos através de filtração os resíduos gerados. Para se obter quantidades suficientes para realização da extração destes analitos, se fez necessário a mistura desses dois tipos de resíduos (lodo). Estes lodos foram recolhidos e incorporados em um único frasco e armazenado sob refrigeração para futuras análises. A produção deste lodo que foi realizada no próprio laboratório da FAT foi intitulada de lodo FAT.

3.4.3. Análise de Dados

Os tratamentos estatísticos dos dados foram realizados utilizando os métodos de Análise de Variância (ANOVA) de 2 fatores em Excel. ANOVA foi utilizada para analisar a influência da concentração dos reagentes em todos os tratamentos.

A ANOVA apresenta uma covariância de erro como uma correlação induzida por medidas repetidas sobre o mesmo assunto, ou uma variância não homogênea em todas as condições, sendo uma das hipóteses em análise de variância a independência das observações. ANOVA foi utilizada para analisar a influência da concentração dos reagentes em todos os tratamentos. A eficiência dos coagulantes no tratamento da água no processo de coagulação/floculação fora quantificada em termo de porcentagem de remoção de cor e turbidez da água bruta em relação a água tratada, empregando a Equação 3.

$$Eficiência = \frac{(Valor \text{ água bruta} - Valor \text{ água tratada})}{Valor \text{ água bruta}} \times 100 \quad \text{Equação 3}$$

Foi utilizada a análise de variância (ANOVA) para comparar o tipo e quantidade de coagulante utilizado avaliando a qualidade da água tratada pelo monitoramento da remoção de cor, turbidez, e os valores finais de pH e condutividade elétrica nos meses de setembro, outubro e novembro, totalizando 108 ensaios.

3.4.4. Determinação de pH, temperatura, condutividade, turbidez

As leituras de pH, temperatura foram obtidos no laboratório, imediatamente após a colocação da amostra homogeneizada na cubeta, utilizando um medidor de pH e temperatura (PR, Brasil). Para condutividade elétrica foi empregado um medidor portátil de condutância (Lutron, modelo CD-4301) e a turbidez foi medida por um turbidímetro (Quimis, RJ, Brasil).

3.4.5. Determinação da cor

Para determinação da cor, foi utilizado o método B-(2120C) de acordo com a metodologia APHA (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22^o Ed. 2012), onde uma curva padrão espectrofotométrica foi construída através de uso de padrões de cloroplatinato de potássio e cloreto de cobalto II. A cor foi determinada espectrofotometricamente em uma faixa entre 450 a 465 nm. Foi utilizado o espectrômetro da empresa Nova, modelo 1600UV. Para leitura da cor foi empregue o comprimento de onda de 456 nm. Esse método é aplicado a água naturais, águas potáveis e águas residuárias.

3.4.6. Determinação do teor de alumínio

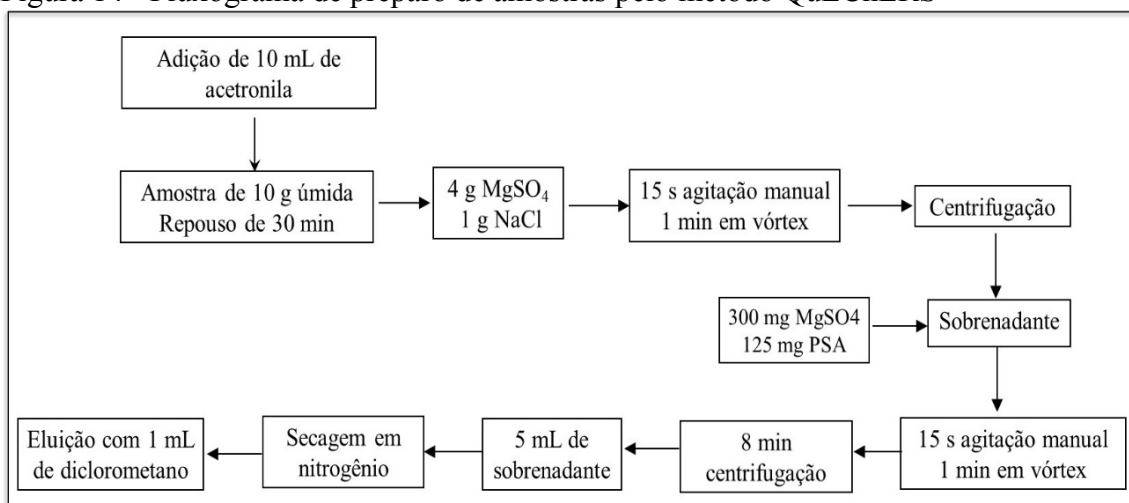
Para determinação da concentração de alumínio na água tratada, pós processo de floculação, foi utilizada um fotocolorímetro Alfakit, modelo AT100PII (SP, Brasil), segundo a metodologia Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22º Ed. 2012. 3500 B. 3-61. Método de Eriocromocianina, baseando-se na reação entre o íon alumínio e o corante Eriocromocianina R, que em pH próximo a 6,00 forma um complexo de cor rosa na exata proporção à concentração de Alumínio presente na amostra.

3.4.7. Método de extração QuEChERS

Os compostos orgânicos foram extraídos utilizando a metodologia QuEChERS segundo o método utilizado por Cerqueira e seus colaboradores em 2014. Para esta extração foram utilizados vidrarias e tubos falcon de 50 mL, 10 mL e vials de 10 mL previamente silanizados (CERQUEIRA; CALDAS; PRIMEL, 2014).

Para extração, 10 g da amostra de lodo foram misturadas com 10 mL de acetonitrila, possibilitando a extração de uma ampla gama de compostos, com diferentes polaridades, seguido por uma agitação manual e vórtex por um tempo de 15 s e 1 min, respectivamente. O extrato foi particionado pela adição de 4 g de sulfato de magnésio (MgSO_4) e 1g de cloreto de sódio (NaCl) e uma nova etapa de agitação manual (15 seg) e vórtex (1 min), seguida de uma etapa de centrifugação. Foi realizado uma etapa de limpeza, onde a 2 mL de extrato foram adicionados 300 mg de MgSO_4 e 125 mg de PSA (amina primária /secundária), de modo evitar que os componentes da matriz interfiram nos resultados, causando supressão ou aumento de sinal analítico em análises por espectrometria de massas. Em seguida, foi realizado mais uma agitação em vórtex por 1 min, centrifugado por 8 min e finalmente 5 mL de sobrenadante foi coletado, este foi seco sob fluxo de nitrogênio e o extrato final foi solubilizado com auxílio de 1 mL de diclorometano (CH_2Cl_2) para diluição. O procedimento foi realizado em duplicata tanto para branco como para amostra. As etapas do processo de extração são apresentadas na Figura 14.

Figura 14 - Fluxograma de preparo de amostras pelo método QuEChERS



3.5. Análise por Fast-GC×GC/TOFMS

Para caracterização por *Fast*-GC×GC, foram utilizados dois grupos de amostras. O primeiro grupo foi composto por amostras de lodo oriunda da ETA Nova coletadas nos meses de setembro, outubro e novembro de 2021. O segundo grupo foi referente ao lodo produzido após o processo de coagulação no Laboratório de Monitoramento Ambiental, FAT, UERJ.

As análises cromatográfica das amostras oriundas do processo de extração QuEChERS foram realizadas utilizando um sistema de GC×GC/TOFMS Pegasus 4D (LECO Corp., St. Joseph, MI, USA) constituído por cromatógrafo Agilent 7890B (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, EUA), equipado com um modulador térmico isento de líquido criogênico, e acoplado a um espectrômetro de massas de tempo de voo (LECO Corp., St. Joseph, MI, USA), com injetor automático Agilent 7693A (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, EUA). Estes jatos são constituídos por ar comprimido e seco oriundo de um sistema composto de um compressor de ar Shulz CSV 10 de 125 lbf e 100 L de capacidade e um purificador de ar Midas da Parker. Os jatos frios foram refrigerados por um chiller da SP Scientific.

O controle do instrumento, a aquisição e o processamento dos dados foram realizados no software ChromaTOF (versão 4.51.6.0 da Leco Corp). A biblioteca de espectros de massas utilizada foi a NIST (v. 2.0 do Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia, Gaithersburg, Maryland, EUA). A análise via *Fast*-GC×GC foi realizada com o auxílio de uma coluna RTX-5 da Restek com 5 % de difenil e 95 % de dimetil polissiloxano com dimensões 10 m × 0,20

mm de comprimento, 0,18 μm de espessura de filme para a coluna de primeira dimensão e para a coluna de segunda dimensão foi utilizado uma Rxi-17SII (fase de silareno de meia polaridade similar a 50 % fenil / 50 % dimetil polisiloxano) de 1,0 m $\times$ 0,15 mm $\times$ 0,15 μm de espessura de filme. Um capilar foi instalado após a segunda coluna de 0,5 m $\times$ 0,25 mm, para reduzir o tempo de manutenção e exposição do analisador de massas nas trocas de colunas.

As condições empregadas no sistema de *Fast-GC* $\times$ *GC* foram: injetor mantido a 250 $^{\circ}\text{C}$, após a injeção de 1 μL de amostra no modo *splitless* (sem divisão de fluxo), a temperatura do forno primário iniciou em 40 $^{\circ}\text{C}$, permanecendo por 0,5 min com posterior taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 300 $^{\circ}\text{C}$, permanecendo nesta temperatura por 2 min, totalizando um tempo final de corrida de 28,5 min. A temperatura do forno secundário foi programada para permanecer 15 $^{\circ}\text{C}$ acima do forno primário. O modulador foi ajustado para permanecer 20 $^{\circ}\text{C}$ acima do forno secundário, o período de modulação foi mantido em 3 s com 0,60 s de pulso quente e 0,9 s de pulso frio, com o chiller programado a -80 $^{\circ}\text{C}$. Para otimização do método foram aplicadas mais duas taxas de aquecimento, de 15 e 20 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, totalizando um tempo final de corrida de 19,83 min e 16 min, respectivamente. O método aplicado foi realizado com base em estudos anteriores, onde foi realizado uma análise em lodo de ETA (Mangelli e von Muhlen, 2019).

As condições utilizadas na espectrometria de massas foram: temperatura de interface e fonte de íons mantidas a 240 $^{\circ}\text{C}$, faixa de massas de 45 a 550 u.m.a, frequência de aquisição de dados de 200 Hz, *acquisition delay* de 4 min. A voltagem do detector foi de 1.665 V com o impacto de elétrons de 70 eV. O hélio foi usado como gás de arraste a vazão constante de 1 mL min^{-1} .

Todos os dados foram processados usando o software ChromaTOF (LECO Corp., St. Joseph, MI, EUA), versão 4.51.6.0. Para a identificação tentativa dos compostos presentes no lodo de ETA, recorreu-se a comparação direta dos espectros de massas com o banco de dados da biblioteca NIST, adotando um mínimo de 80 % de similaridade espectral. Para mais, foi calculado também o índice de retenção, LTPRI, segundo Van den Dool e Kratz (VAN DEN DOOL; DEC. KRATZ, 1963).

A identificação tentativa dos compostos orgânicos foi realizada pela combinação de informação espectral. Os espectros foram pesquisados contra a biblioteca NIST e investigados manualmente para garantir que os picos que foram atribuídos incorretamente pela biblioteca fossem corrigidos ou excluídos.

Analisando os extratos dos três meses distintos deste estudo, foram identificados milhares de compostos com similaridade superior a 80 % de acordo com a biblioteca NIST.

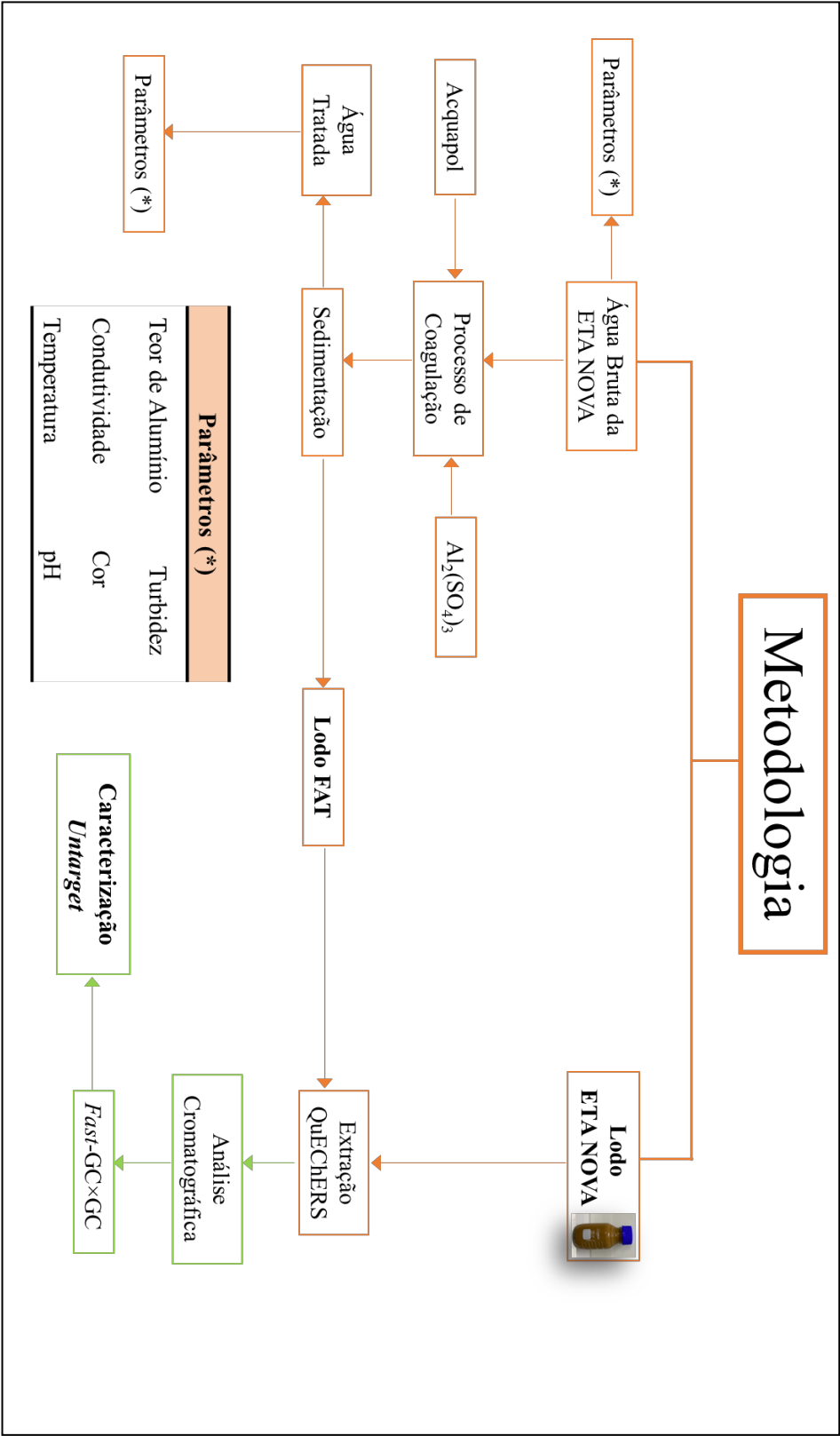
Para esta caracterização, os compostos não identificados não foram considerados para área total caracterizada. O grupo de compostos não identificados compreendem os picos identificados como desconhecidos após o processamento dos dados, picos de solvente, picos de sangria de coluna, picos de intensidade e áreas muito baixas (inferiores a 10) e compostos com similaridades abaixo daquela determinada na metodologia deste trabalho.

3.6. Fluxograma da Parte Experimental

A Figura 15 apresenta um fluxograma do procedimento experimental empregado neste trabalho.

Resumo da Parte Experimental

Figura 15 - Fluxograma da parte experimental desenvolvida nesta Tese de Doutorado



4. RESULTADOS

4.1. Caracterização da Água Bruta

Neste trabalho buscou-se a otimização da dosagem dos coagulantes nas condições de mistura rápida e lenta para uma melhor coagulação no tratamento de água coletada na ETA-NOVA, verificando visualmente a estrutura do floco, tamanho, a sua formação e decantação. As variáveis utilizadas no processo para o controle da qualidade da água bruta e tratada incluíram pH, cor, turbidez condutividade elétrica e as concentrações de coagulante, denominadas de variáveis de entrada.

Os dados oriundos das análises da água bruta e tratada com sulfato de alumínio e Acquapol realizados em três meses distintos no Laboratório da FAT-UERJ podem ser visualizados na Tabela 8.

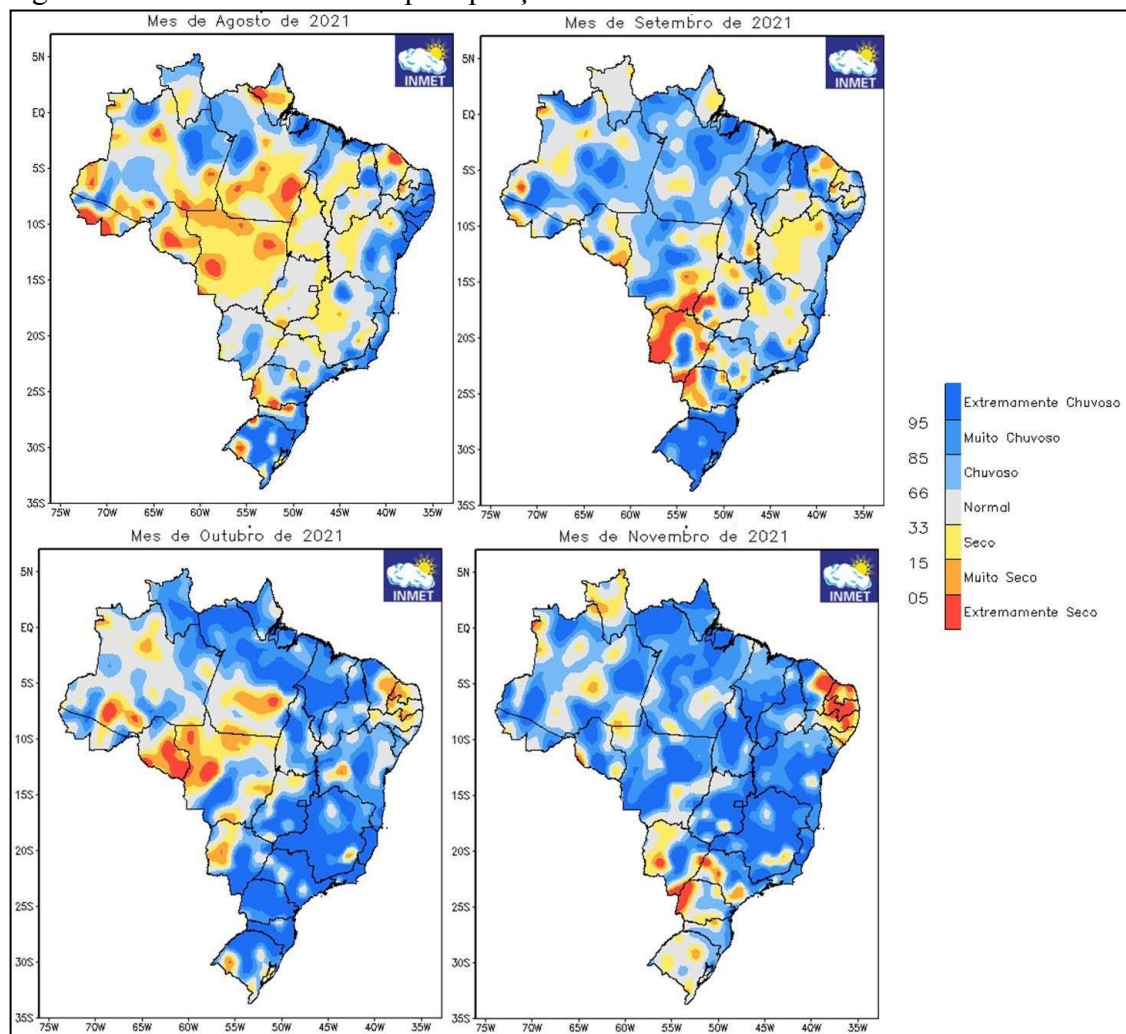
Tabela 8 - Dados de caracterização da água bruta utilizada na ETA Nova

Parâmetro de entrada	Setembro	Outubro	Novembro
	Valor médio		
pH	7,8	7,9	7,9
Condutividade	81,3	70,6	69,3
Turbidez	15,8	50,5	190
Cor	69,9	321,1	975,6

A partir dos resultados das análises de água bruta pode-se observar uma pequena variação do pH e condutividade elétrica, em contrapartida os valores de turbidez e cor da água bruta apresentaram diferenças ao longo dos meses monitorados. O intervalo dos resultados da turbidez e cor mostra uma variação maior de dados, resultado este apresenta-se dentro de certa normalidade, já que foram feitas análises em meses distintos sendo que no período monitorado registrou-se diferentes condições climáticas. Em períodos chuvosos, conforme descrito por diversos autores (GONÇALVES et al., 2012; KASPRZAK et al., 2017), há um escoamento superficial, tanto de poluentes quanto da própria água, o que aumenta a vazão do rio, e consequentemente, a entrada de sedimentos, aumentando assim a turbidez e por consequência a cor.

Na Figura 16 observa-se o monitoramento de precipitação no país, onde nota-se períodos chuvosos na região sudeste, especificamente na região do sul fluminense. Na Tabela 9, para corroborar quanto a situação climática destes períodos, foi destacado os valores médios das condições climáticas dos meses de agosto a novembro de 2021, no qual verifica um aumento de precipitação nos meses de outubro e novembro.

Figura 16 – Monitoramento de precipitação



Fonte: <https://clima.inmet.gov.br/prec>

Tabela 9 - Parâmetros climáticos segundo a estação meteorológica de Resende (A609).

Parâmetro climáticos	Setembro	Outubro	Novembro
Temp (mín)	21,8 °C	20,7 °C	21,3 °C
Temp (máx)	23,2 °C	21,7 °C	22,5 °C
Chuva (mm)	0,03	0,52	0,21

Fonte: <https://tempo.inmet.gov.br/TabelaEstacoes/A609>.

4.2. Coagulação com sulfato de alumínio e biopolímero

A qualidade da água influencia diretamente a quantidade de coagulante a ser utilizado. Segundo Fernandes et al. (2015), é inviável precisar um valor fixo da dosagem de coagulante, pois este parâmetro é dependente da natureza da concentração de contaminantes presentes na água bruta. Sendo assim, para dar início a este estudo, foram realizados ensaios no *jar test* em diferentes condições experimentais, de modo a se determinar qual seria a faixa ideal de solução coagulante a ser trabalhada.

Para demonstração da eficiência dos coagulantes utilizados, os parâmetros de maior relevância foram turbidez e cor. Para os parâmetros de turbidez e cor, as médias percentuais de remoções foram determinadas com base nos valores inicial (água bruta) e final (água tratada).

Foi realizado o teste ANOVA dos dados obtidos, possibilitando a avaliação entre os dois coagulantes utilizados bem como a concentração dos mesmos a ser utilizada na etapa de coagulação. Na Tabela 10 estão os dados da ANOVA obtidos dos parâmetros pH, condutividade elétrica, cor e turbidez de todos os testes realizados. A partir dos dados obtidos e somados a análise ANOVA concluiu-se que não houve interações significativas entre o tipo de floculante e a sua concentração para variáveis pH e condutividade elétrica. De maneira oposta, para cor e turbidez, foi observado uma diferença estatisticamente significativa das diferentes médias dos tratamentos, pois o *valor-P* foi inferior ao valor de 0,05 ou 5 %. As médias das concentrações utilizadas mostraram ser diferentes entre si, apresentando interações significativas entre o tipo de coagulante e a sua respectiva concentração.

Tabela 10 - ANOVA dos parâmetros pH, condutividade elétrica, cor e turbidez.
Anova: Fator duplo com repetição

RESUMO

<i>Parâmetro</i>	<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
pH	Acquapol	54	419,240	7,764	0,031
	Al ₂ (SO ₄) ₃	54	419,360	7,766	0,047
CE ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	Acquapol	54	4062,200	75,226	26,060
	Al ₂ (SO ₄) ₃	54	4190,300	77,598	34,166
Cor (uH)	Acquapol	54	39,602	0,733	0,081
	Al ₂ (SO ₄) ₃	54	14,019	0,260	0,047
Turbidez (NTU)	Acquapol	54	37,695	0,698	0,139
	Al ₂ (SO ₄) ₃	54	22,858	0,423	0,040

ANOVA

<i>Parâmetro</i>	<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
pH	Amostra	0,077	5	0,015	0,375	0,865	2,309
	Colunas	0,000	1	0,000	0,003	0,955	3,940
	Interações	0,110	5	0,022	0,533	0,751	2,309
	Total	4,144	107				
CE ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	Amostra	84,269	5	16,854	0,537	0,748	2,309
	Colunas	151,941	1	151,941	4,841	0,030	3,940
	Interações	94,502	5	18,900	0,602	0,698	2,309
	Total	3343,934	107				
Cor (uH)	Amostra	1,805	5	0,361	9,083	0	2,309
	Colunas	6,060	1	6,060	152,446	0	3,940
	Interações	1,189	5	0,238	5,983	0	2,309
	Total	12,871	107				
Turbidez (NTU)	Amostra	3,034	5	0,607	13,269	0,000	2,309
	Colunas	2,038	1	2,038	44,573	0,000	3,940
	Interações	2,072	5	0,414	9,060	0,000	2,309
	Total	11,534	107				

Legenda: CE – condutividade elétrica; SQ – soma dos quadrados; gl – graus de liberdade; MQ – soma média dos quadrados; F - valor da estatística F utilizada para realizar o teste de hipótese; valor-P - probabilidade de significância; F crítico - valor onde o ponto sobre a distribuição da estatística de teste sob a hipótese nula que define um conjunto de valores que chama para rejeitar a hipótese nula.

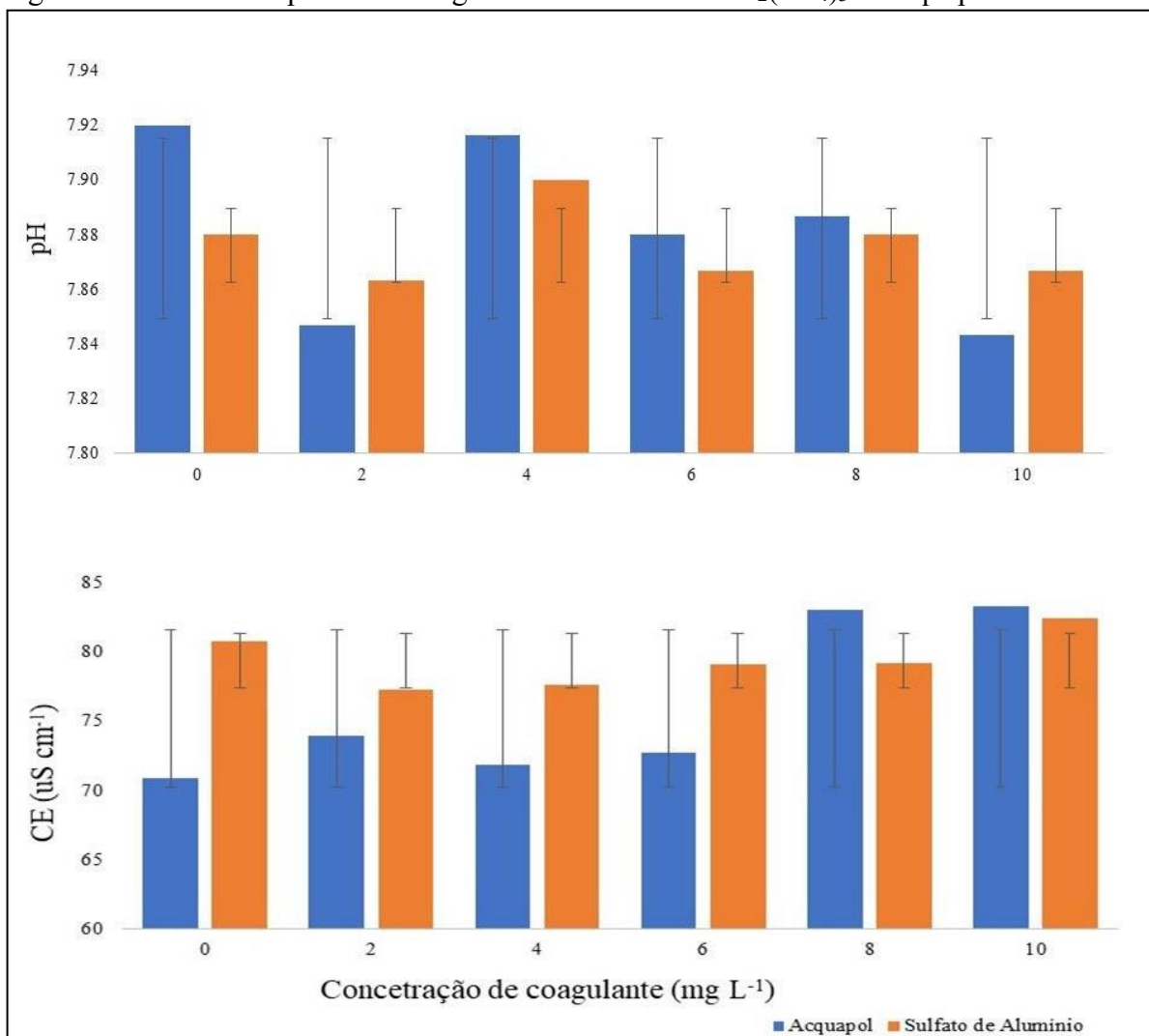
Fonte: Elaborado pela autora, 2022

A Figura 17 apresenta as médias dos valores de pH medidos nos meses de setembro a novembro de 2021. Segundo ANOVA foi constatado que, nesta faixa de dosagem de coagulantes, tanto para o coagulante químico como para orgânico, não houve uma variação significativa no valor pH inicial para pH final. Os valores de pH final variaram de 7,2 a 7,9. Alguns autores descrevem que a variação do pH é menor quando se emprega coagulante a base de tanino pela razão de que o mesmo consome menos alcalinidade. Diversos autores verificaram este tipo de comportamento, corroborando que a utilização de coagulantes orgânicos não causa uma grande variação no pH do efluente podendo se operar em uma ampla faixa de pH (SILVA, 1999; MICHELAN et al., 2021). Em diversas pesquisas é constatado, mesmo em dosagens altas, que não há motivos para se ajustar o pH, pois o uso de tanino tanto em água de abastecimento (SKORONSKI et al., 2014) quanto em tratamento de esgoto (TALIB, IDRIS, ASLINA, 2016) não acarreta mudanças significativas no pH.

Os valores de condutividade elétrica foram similares entre as amostras de água bruta e água tratada, mesmo após a adição dos dois coagulantes empregados. Utilizando o cálculo da

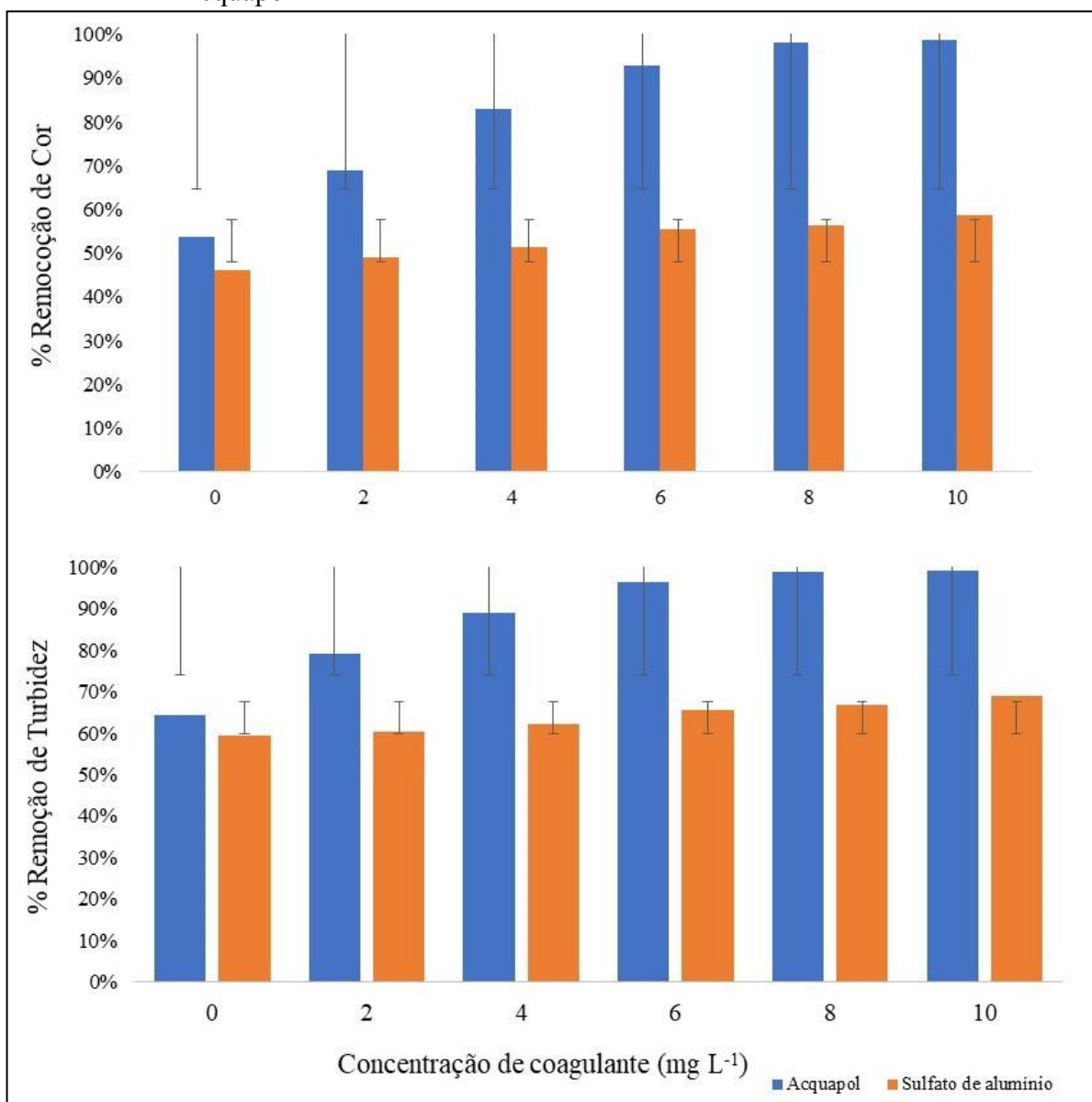
ANOVA (Tabela 10), constatou que não houve diferenças significativas nas concentrações de coagulantes utilizadas, apontando apenas, uma pequena variação quando comparadas os valores de CE (condutividade elétrica) entre os coagulantes empregados (Figura 17).

Figura 17 - Valores de pH e CE da água tratada utilizando $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e Acquapol



Considerando as concentrações de coagulante aplicadas, nas amostras dos diferentes meses estudados, o Acquapol apresentou uma maior remoção da cor e turbidez do que o sulfato de alumínio. Os resultados da ANOVA (Tabela 10) indicam que foi observada uma diferença significativa para esses parâmetros ao comparar-se os valores de água bruta com a tratada em todas as amostras (Figura 18).

Figura 18 - Porcentagem de remoção de cor e turbidez da água tratada utilizando $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e Aquapol



Nota-se que na Figura 19 e 20, para os ensaios de turbidez e cor realizados na mesma concentração de coagulante, apenas o biopolímero atingiu os valores inferiores aos preconizados pela Portaria nº888 de 5,0 uT e 15 uH, respectivamente. Com base nesses resultados o biopolímero mostrou ser superior ao sulfato de alumínio, obtendo um percentual de mais de 99 % de remoção de cor e turbidez. É importante enfatizar que a etapa de filtração presente na Estação de Tratamento de Água não foi realizada neste estudo, o que poderia contribuir para remoção da cor residual e turbidez a fim de atingir os padrões de potabilidade legislados.

Bonfati et al. (2018), empregando um coagulante a base de tanino, obtiveram valores de remoção de cor acima de 90 % e valores de cor final de 6 uC para água de abastecimento utilizando como manancial o Rio do Peixe, do município e Videira, SC, (BONFATI et al., 2018). Blanco, Minhoni e Costa (2016) testaram 4 diferentes concentrações de coagulante a base de tanino e de sulfato de alumínio, na água bruta de um córrego localizado em um município no Estado de São Paulo. Foi observado um efeito superior no uso do coagulante a base de tanino, com uma remoção de 80 % na remoção da turbidez (BLANCO, MINHONI, COSTA., 2016).

Foi avaliado o desempenho do biopolímero no tratamento de um efluente sanitário e foi verificado remoções de cor e turbidez acima de 90 % para dosagens em torno de 30 a 35 mg L⁻¹, e que em dosagens excessivas do coagulante não trouxeram remoções significativas, o que poderia ser explicado pela formação de flocos de baixa sedimentabilidade (KENGERSKI et al., 2020). Em um outro estudo realizado por Sanchez-Martins e colaboradores foi demonstrada a eficácia do coagulante a base de tanino, obtendo resultados satisfatórios com pequenas dosagens (de até 10 mg L⁻¹) do coagulante para água superficial do rio Guadiana em Badajoz, sudoeste da Espanha (SÁNCHEZ-MARTÍN; GONZÁLEZ-VELASCO; BELTRÁN-HEREDIA, 2009).

Figura 19 - Resultados obtidos para turbidez pós-decantação

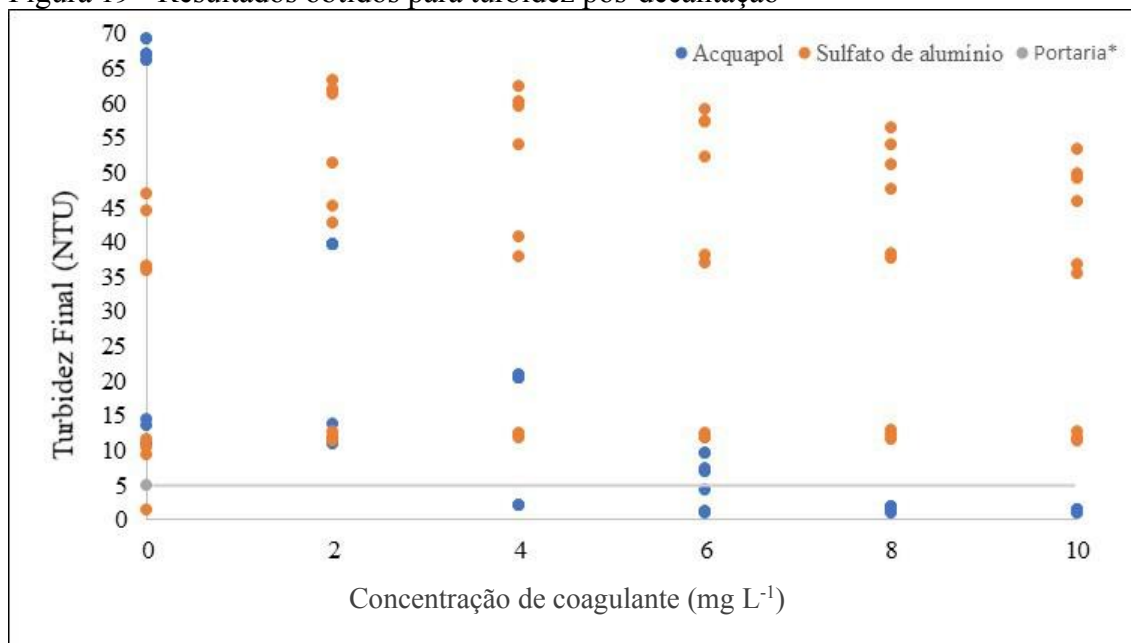
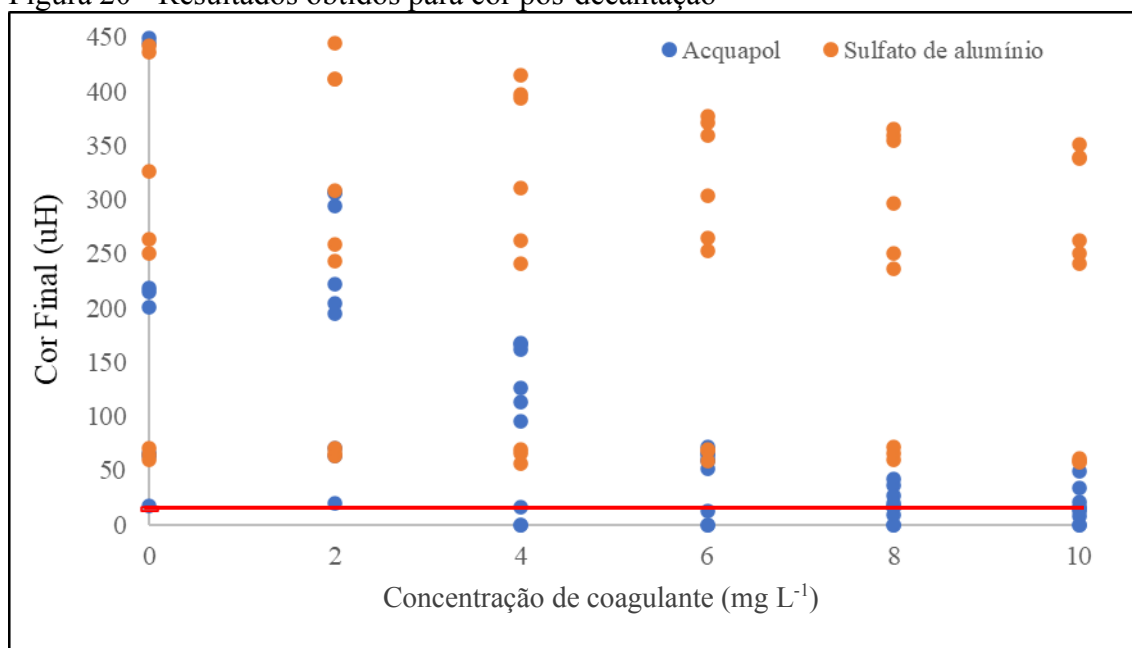
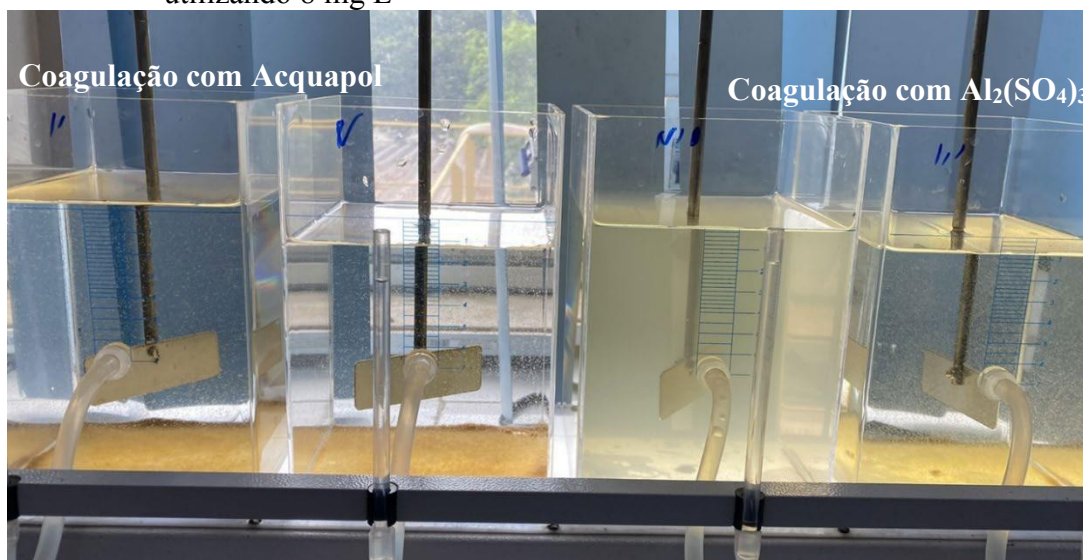


Figura 20 - Resultados obtidos para cor pós-decantação



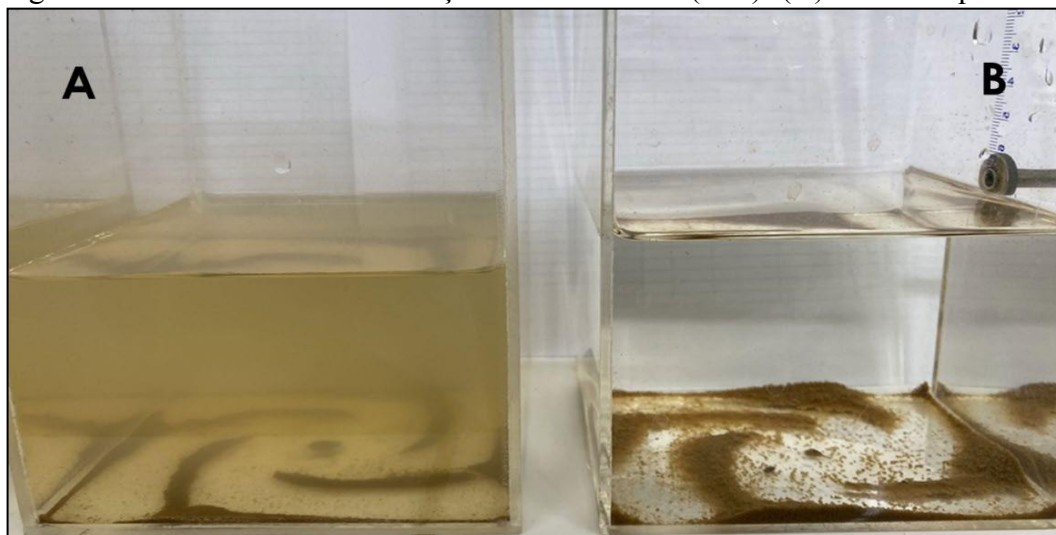
Ao utilizar-se biopolímero, em todas as condições de coagulação avaliadas, durante a realização dos ensaios foram observados que os flocos formados se apresentaram maiores do que os flocos obtidos com o sulfato de alumínio, o que representa um ponto positivo, pois flocos maiores facilitam a decantação (Figura 21 e 22). Isso pode ser explicado devido ao fato dos flocos gerados por biopolímero serem maiores e irregulares, com uma maior área superficial, tornando a etapa de floculação mais eficaz (KENGERSKI et al., 2020). Durante a realização dos ensaios foi percebido que a floculação com o biopolímero ocorreu de forma mais rápida e eficiente, já com o sulfato de alumínio foi percebido que os flocos ficaram em suspensão prejudicando assim a decantação. Na Figura 21 após adição dos respectivos coagulantes observa-se a formação dos flocos com coagulante biopolímero e, consequentemente uma maior clarificação da água.

Figura 21 - Ensaio em *jar test* após a adição dos coagulantes: biopolímero e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ utilizando 8 mg L^{-1}



É perceptível a diferença de remoção de cor e turbidez no processo coagulação/floculação com sulfato de alumínio Figura 22 (A) e com biopolímero (B), evidenciando a eficácia do uso do biopolímero frente ao sulfato de alumínio, mesmo empregando dosagens pequenas, de 8 mg L^{-1} , do coagulante.

Figura 22 - Processo de sedimentação com uso de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (A) e com biopolímero (B)



Segundo Sanchez-Martin et al., os coagulantes naturais apresentam melhores resultados que o sulfato de alumínio devido à capacidade de formação de rede, em que as moléculas longas desestabilizam os colóides e se reagrupam em agregados maiores em ação floculante validando

com os resultados encontrados neste estudo (SÁNCHEZ-MARTÍN; GONZÁLEZ-VELASCO; BELTRÁN-HEREDIA, 2009).

Para uma tomada de decisão quanto ao coagulante a ser empregado deve-se considerar os resultados do tratamento, como também a relação dos custos do uso destes. De acordo com Moraes et al. (2019) o custo da tonelada de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ é de aproximadamente R\$ 880,00 e a tonelada de tanino é de R\$ 1900,00. Vale ressaltar que os valores comerciais dependem da quantidade de produto, transporte e condições de pagamento. Assim, para uma escolha mais efetiva deve-se utilizar as melhores condições, isto é, as mínimas concentrações de coagulante que apresentem as melhores remoções para cada tratamento e o custo por m^3 de efluente. Os valores mais elevados do coagulante a base de tanino são atenuados pelas suas vantagens ambientais aliado a diminuição de produtos químicos utilizados na correção do pH da água e dos custos referente a destinação final dos lodos.

4.2.1. Teores de alumínio na água

Os dados apresentados na Tabela 11 são os resultados da análise realizada para determinação do teor de alumínio presente na água tratada, isto é, após o processo de coagulação e sedimentação. Como valor de referência, para leitura desse parâmetro, foram analisados apenas os ensaios onde se empregou a concentração de 8 mg L^{-1} de coagulante. A título comparativo o teor de alumínio encontrado na água bruta foi $0,85 \text{ mg L}^{-1}$.

Para os ensaios realizados com biopolímero, os valores encontram-se dentro do valor máximo permitido pela Lei nº 11.445/2007 que é de $0,2 \text{ mg L}^{-1}$. Já para os ensaios onde foi utilizado o coagulante sulfato de alumínio, obteve-se valores acima do que é permitido por lei, de acordo com padrão de potabilidade de água para consumo humano, segundo a Portaria nº 888 do Ministério da Saúde.

Tabela 11 - Teor de alumínio da água tratada após o processo de floculação de acordo com cada tipo de floculante

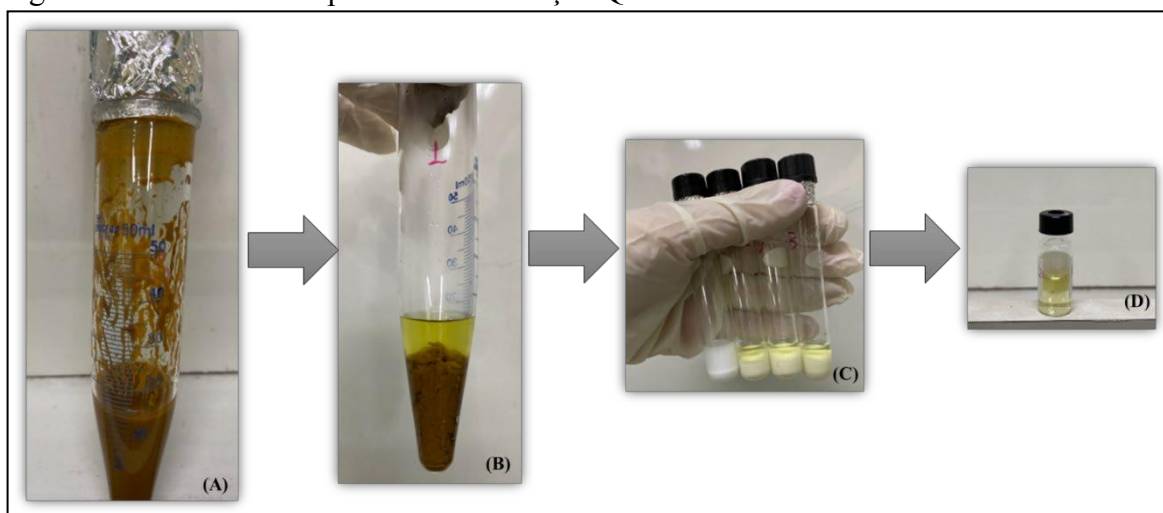
Tipo de floculantes	Teor de Alumínio (mg L ⁻¹ Al)	Meses da coleta
Acquapol	<LQ	Setembro
Acquapol	<LQ	Outubro
Acquapol	<LQ	Novembro
Al ₂ (SO ₄) ₃	0,69	Setembro
Al ₂ (SO ₄) ₃	0,22	Outubro
Al ₂ (SO ₄) ₃	0,23	Novembro

*LQ-Limite de quantificação (0,1 mg L⁻¹ Al).

4.3. Análise cromatográfica do Lodo de ETA

Para a caracterização do lodo de ETA por cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada à espectrometria de massas por tempo de voo, as amostras passaram por um processo de extração QuEChERS conforme foi descrito no item 3.4.7. Na Figura 23 segue de forma ilustrativa a extração QuEchERS, onde (A) agitação mecânica com acetonitrila, (B) separação do sobrenadante, (C) etapa de limpeza e (D) extrato final.

Figura 23 - Resultado do processo de extração QuEchERS



Fonte: A autora, 2023.

4.3.1. Otimização do método de separação cromatográfica por GC×GC/TOFMS

A programação de temperatura do forno primário é um dos fatores mais importantes na separação em *Fast*-GC×GC. A ocupação do espaço de separação bidimensional pode ser alterada pelo ajuste da rampa de temperatura dos fornos (TRANCHIDA et al., 2007). Rubiolo et al. (2008) avaliaram sob diferentes condições de *Fast*-GC, a capacidade de pico do sistema cromatográfico. Foi correlacionado as larguras de pico, capacidade de pico, tempo de análise, entre outros parâmetros, de três espécies de hortelã-pimenta em diferentes taxas aquecimento (RUBIOLO et al., 2008).

Para otimização do método escolhido para *Fast*-GC×GC, primeiramente, foram testados 3 diferentes métodos, onde se variou a taxa de aquecimento conforme Tabela 12, visto que este parâmetro poderia modificar a caracterização final. Foram selecionados 14 diferentes picos localizados no início, meio e fim do diagrama de cores (Figura 24) de forma a abranger significativamente todo espaço cromatográfico das análises para avaliação da separação cromatográfica obtida. Na Figura 25 está ilustrada uma visão ampliada do cromatograma de íons extraídos para naftalenos.

Tabela 12 - Condições utilizadas nos métodos de GC×GC e o respectivo tempo de análise

Método	Programação do forno	Tempo de análise
Método 1	40 °C - 0,5min - 10 °C min ⁻¹ até 300 °C (2 min)	28,50 min
Método 2	40 °C - 0,5min - 15 °C min ⁻¹ até 300 °C (2 min)	19,83 min
Método 3	40 °C - 0,5min - 20 °C min ⁻¹ até 300 °C (2 min)	16,00 min

Figura 24 - Diagramas de cores obtidos a partir da análise de lodo de ETA do mês de setembro de 2021, usando (A) Método 1, (B) Método 2 e (C) Método 3 via GC×GC/TOFMS, conforme Tabela 12

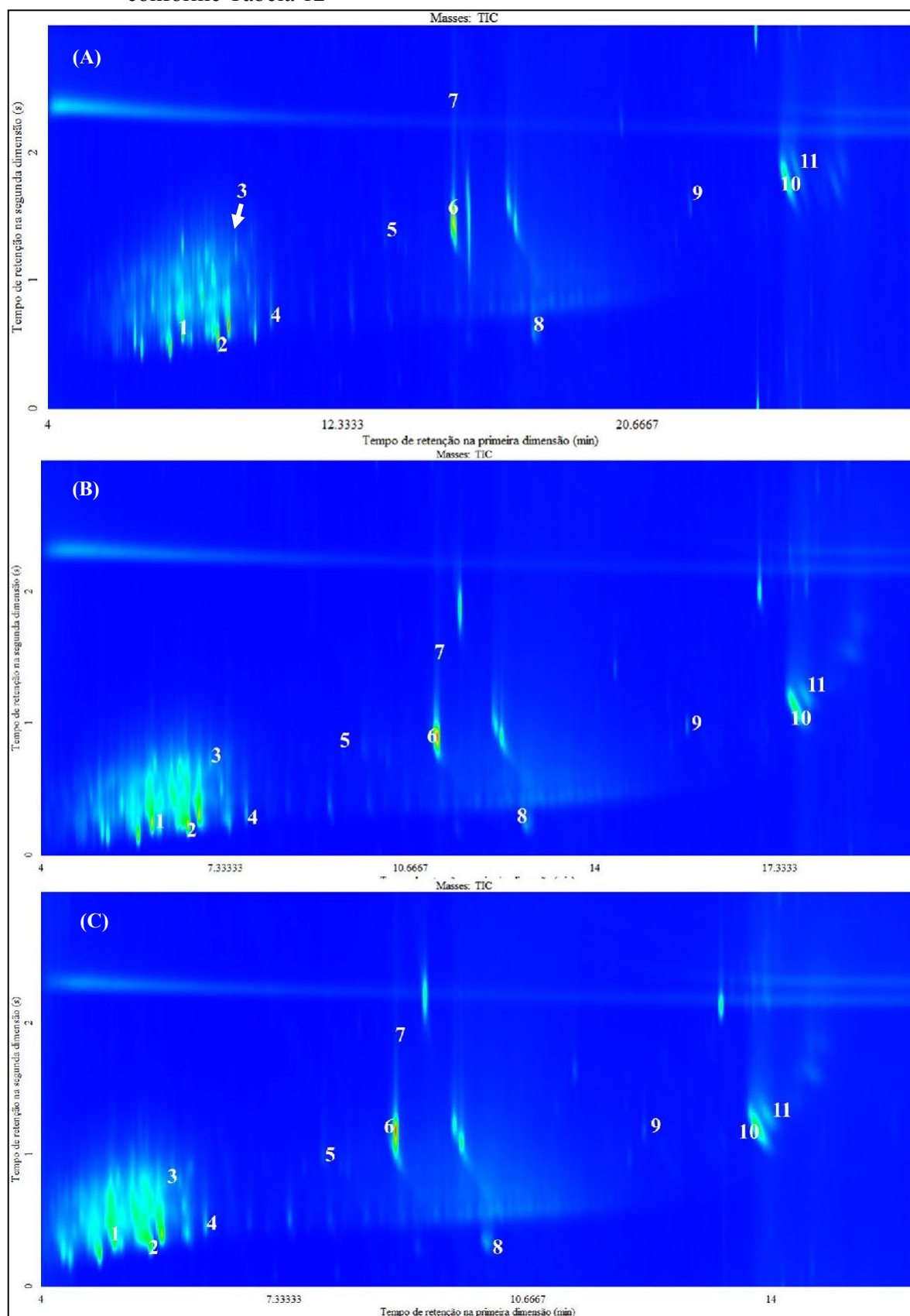
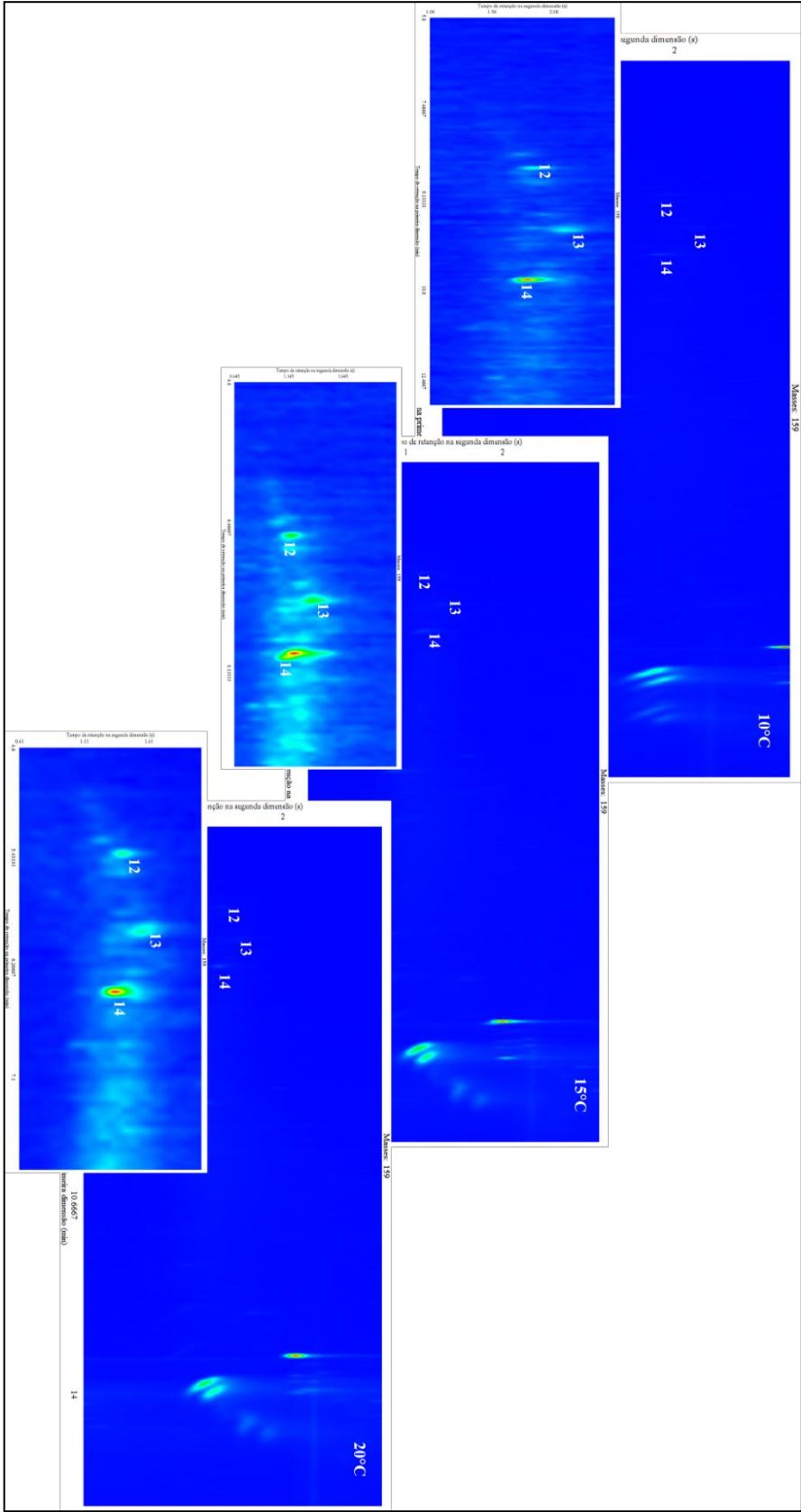


Figura 25 – Visão ampliada do cromatograma de íons extraídos para nftalenos (m/z 159 191 161 12 149 95 151) (picos 12,13,14 da Tabela 14)



A partir da escolha destes picos, foram calculados alguns parâmetros cromatográficos, tais como: largura meia altura ($W_{0,5}$) na 2D , relação S/N e similaridade (Tabela 12). Para indicar a velocidade de separação foi calculado o *ATPT* (VON MÜHLEN; MANGELLI; MARRIOTT, 2022) conforme descrito na Equação 3 e os dados estão apresentados na Tabela 13. Para manter os cálculos de *ATPT* o mais simples possível, a largura a meia altura ($w_{0,5}$) foi considerada como um pico de forma "Gaussiana" ideal, então $w_b = 1,7 \times w_{0,5}$ (BIDLINGMEYER; WARREN, 1984). Uma opção seria convertê-la ou transformar a Eq. (1) na Eq. (4):

$$ATPT = [(2,89 \times {}^1w_{0,5} \times {}^2w_{0,5})/P_M] \quad \text{Equação 4}$$

Tabela 13 - Cálculo de *ATPT* em diferentes taxas de aquecimentos e suas respectivas classificações de separação

Taxa de aquecimento	<i>ATPT</i> (ms)	Faixa de separação
10 °C min ⁻¹	177,29	Hiper rápida
15 °C min ⁻¹	139,20	Hiper rápida
20 °C min ⁻¹	102,10	Hiper rápida

A classificação de separação cromatográfica fundamentada na velocidade demonstra ser uma métrica robusta capaz de avaliar de maneira eficiente os resultados cromatográficos. Nesse caso, notou-se que os valores de *ATPT* são inversamente proporcionais à taxa de aquecimento, ou seja, o aumento da taxa de aquecimento diminui o valor de *ATPT*. Em concordância com a Equação 4, o valor de *ATPT* diminui devido ao decréscimo dos 1w_b e 2w_b .

De acordo com a classificação aplicada na Tabela 6, ambos métodos apresentaram uma velocidade considerada hiper rápida (Tabela 13). Também pode ser verificado por Mazza e colaboradores (2022) a aplicação desta metodologia para cálculo da velocidade separação com base no *ATPT*. Neste trabalho foram analisados pesticidas organoclorados em amostras de sedimentos e o valor de *ATPT* encontrado foi de 79 ms/pico, sendo assim considerada uma separação hiper rápida.

Tabela 14 - Parâmetros cromatográficos selecionados para largura meia altura de pico ($W_{0,5}$) na 2D , relação S/N e o tempo de retenção na primeira dimensão (t_r) para diferentes taxas de aquecimento

Picos seleccionados	Íon característico (m/z)	10° C min ⁻¹			15° C min ⁻¹			20° C min ⁻¹			
		t _{tr(min)}	S/N	W _{0,5}	t _{tr(min)}	S/N	W _{0,5}	t _{tr(min)}	S/N	W _{0,5}	
1	Tridecano	57	7,80	21313	0,144	6,00	23703	0,13	5,00	9261,60	0,15
2	Trimetildodecano	71	8,80	21130	0,128	6,65	22128	0,13	5,50	11832	0,12
3	Indeno, octahidro-hexametil	193	9,30	2465	0,171	7,05	2532,8	0,15	5,80	1618,90	0,17
4	Hexadecano	57	10,30	3668	0,184	7,70	5140,2	0,14	6,25	3828,10	0,14
5	Benzeno, (1-propilnonil)	91	13,05	449,6	0,176	9,55	701,9	0,13	7,80	354042	0,15
6	Ácido hexadecanóico	73	15,45	28189	0,196	11,15	33312	0,17	8,85	29409	0,22
7	Octadecahidro benzopireno-	258	15,50	411,6	0,194	11,30	461,68	0,15	9,00	296,80	0,22
8	Hexadecanol	68	17,7	729,9	0,124	12,75	855,98	0,12	10,10	783,41	0,14
9	Escaleno	69	22,15	1897	0,139	15,65	3235,6	0,12	12,25	1238,30	0,15
10	Colestan-3-ol	233	24,85	3592	0,144	17,60	5152,5	0,12	13,80	5857	0,13
11	Colesterol	213	25,15	470,3	0,151	17,80	722,4	0,13	13,95	739042	0,14
12	Naftaleno tetrahidro-1,1,6-trimetil-	159	8,55	48,64	0,228	6,55	65,11	0,16	5,40	56,99	0,18
13	Naftaleno tetrahidro-1,5,7-trimetil-	159	9,70	36,99	0,271	7,30	58,75	0,24	6,00	52,29	0,27
14	Naftaleno tetrahidro-1,6-dimetil-4-(1-metiletil)	159	1060	160,18	0,497	7,90	165,45	0,23	6,45	162,86	0,17

O desempenho da análise para cada condição foi avaliado de acordo com os parâmetros citados na Tabela 14 e para os respectivos cálculos foi utilizado o mesmo íon característico para as três taxas de aquecimento deste estudo. Em taxas de aquecimento mais elevadas, os compostos tendem a eluir mais rapidamente fazendo com que a interação do analito com a fases estacionárias diminua, ocasionando em um efeito de redução da difusão na largura dos picos cromatográficos tornando-os mais estreitos e intensos, e também reduzindo o tempo de análise (MOSTAFA; EDWARDS; GÓRECKI, 2012). Em contrapartida, baixas taxas de aquecimento produzem picos com maiores valores de $W_{0,5}$ e consequentemente menores valores de intensidade. Este fato se dá principalmente devido ao aumento da interação entre os analitos e fase estacionária (KLEE et al., 2015; WILSON et al., 2011). Apesar desse efeito ter sido observado quando a taxa de aquecimento subiu de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ para $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, não foi observado quando a taxa de aquecimento subiu para $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Considerando os princípios da equação de Golay, quando os efeitos da resistência à transferência de massa se sobrepõem aos efeitos da difusão longitudinal, no qual se obtém uma perda de eficiência na separação (GOLAY, 1958). Nesse caso, a eficiência máxima foi observada com a taxa de aquecimento de $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Na Tabela 14, ao considerar a médias do tempo de retenção observa-se em queda significativa no tempo de retenção na ^1D , resultando em uma melhoria de aproximadamente 28 % em relação a taxa de 10 para $15\text{ }^{\circ}\text{C/min}$. Esta redução promove um tempo de eluição mais rápida dos compostos presentes na amostra, resultando também em um tempo de análise menor.

Observou-se que para o parâmetro cromatográfico largura de pico média a meia altura apresentou uma redução de 13 % nas taxas de 15 para $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ($w_{0,5}(10\text{ }^{\circ}\text{C/min}) = 0,158\text{ s}$ e $w_{0,5}(15\text{ }^{\circ}\text{C/min}) = 0,138\text{ s}$), e um aumento de 15 para $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ($w_{0,5}(20\text{ }^{\circ}\text{C/min}) = 0,159\text{ s}$). Quando realiza uma comparação nas taxas de $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ para $20\text{ }^{\circ}\text{C/min}$, essa redução não é tão significativa, de forma geral, a largura de base para estas taxas ficaram similares. Dessa maneira, os picos mais estreitos foram encontrados na taxa de $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

De acordo com alguns trabalhos apresentados na literatura, a relação sinal-ruído (S/N) aumenta com o aumento da taxa de aquecimento. Um aumento da altura do sinal em relação ao ruído, resultado da compressão da banda cromatográfica de eluição acarreta em um aumento da relação sinal-ruído (S/N) (JUNGE et al., 2007; ŚLIWIŃSKA et al., 2016, INAGAKI; NUMATA, 2015; NOSHEEN et al., 2013). Deve-se notar que o aumento do sinal é devido à altura de resposta de pico. Neste estudo, esse incremento se deve principalmente à diminuição do ruído quando emprega a taxa de $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, em razão das intensidades dos picos

encontrados em altas taxas de aquecimento serem menores. A intensidades de ruído encontradas foram aproximadamente de 16765,4 para 10 °C min⁻¹, 8606,5 para 15 °C min⁻¹ e por fim 12581,7 para a de 20 °C min⁻¹.

Assim, ao analisar a relação (S/N), ressalta-se um importante aumento na taxa de 15 °C/min. Os valores dessa interação ((S/N)_{10 °C/min} = 6040,08; (S/N)_{15 °C/min} = 7016,81 e (S/N)_{20 °C/min} = 4677,93), representaram uma melhora de aproximadamente 14 % e 33 % quando comparado a taxa de 15 em relação a de 10 °C min⁻¹ e 20 °C min⁻¹, respectivamente. Esse incremento se deve principalmente à diminuição do ruído quando emprega a taxa de 15 °C min⁻¹, em razão das intensidades do ruído desses picos serem menores.

Segundo Harynuk et al. (2006) um aumento do sinal ruído (S/N) ocasiona um aumento no número de compostos tentativamente identificados. E contrapartida, à medida que a largura do pico e o ruído aumentam, a detecção dos picos ocorrem com menos precisão. Valores superiores do parâmetro (S/N) apresentam predominantemente análises de melhor qualidade em termos quantitativo e qualitativo (HARYNUK; MARRIOTT, 2006; JUNG et al., 2007).

O conceito de capacidade de pico pode ser aplicado de forma útil para avaliar o desempenho cromatográfico teórico em cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC×GC) (LEONARD, 1999). A procura pela alta capacidade de pico envolve a diminuição da W_{0,5}, visto que, quanto menor a largura do pico, mais compostos são encontrados em um determinado intervalo de tempo de separação (KLEE et al., 2015; WILSON et al., 2011). A largura dos picos observados na GC×GC é o produto das capacidades de pico de cada dimensão de separação (Equação 3) (LIU et al., 1994). Conforme pode ser visualizado na Eq. (5) é possível aumentar a capacidade de pico diminuindo-se a sua largura. Conforme pode ser visualizado na Tabela 15, foi correlacionado o número de picos reconstruídos na 1D com o tempo total de corrida para cada taxa de aquecimento testada e verificou-se um aumento da capacidade de pico entre 10 C min⁻¹ e 15 °C min⁻¹ e posterior redução para 20 °C min⁻¹.

$$n_{c,2D} = \frac{{}^1t_R - {}^1t_M}{{}^1w_b} \times \frac{{}^2t_R}{{}^2w_b}$$

Equação 5

Tabela 15 - Correlação do número de picos detectados com o tempo de corrida para cada taxa de aquecimento

	Taxa de Aquecimento		
	10 °C	15 °C	20 °C
Número de picos	2276	1743	1440
Tempo de corrida (s)	1710	1189,98	960
Picos/seg	1,33	1,46	1,50

A melhoria do método em GC×GC se deve principalmente pelo aumento do poder de separação do método 2 (15 °C min⁻¹), desta forma, tal método foi escolhido por ser para analisar as demais amostras de lodo através da *Fast*-GC×GC. Esta metodologia apresenta um menor valor de largura de pico aliado a uma maior quantidade de pico por segundos e um maior valor de (S/N). Enfim, este cenário reuniu as melhores condições, em um menor tempo de análise conservando um cromatograma de melhor qualidade.

4.4. Caracterização dos compostos orgânicos de Lodo de ETA por GC×GC

O diagrama de cores obtido no modo de corrente total de íons (TIC) apresentado na Figura 28 ilustra o espaço de separação nas condições de separação otimizadas na etapa anterior. Foi possível detectar, em média, 4.000 picos para cada amostra de lodo da ETA usando o método analítico com processamento de dados desenvolvido, onde foram apresentadas informações sobre o nome do composto, tempo de retenção na primeira e segunda dimensão (¹D e ²D), similaridade entre o espectro de massa (S), razão sinal-ruído (S/N), índice de retenção com programação linear de temperatura (LTPRI), entre outras informações (Apêndice A-D).

A Tabela 16 apresenta as quantidades de picos tentativamente identificados e as quantidades totais encontrados nas amostras de setembro a novembro. Como pode ser observado a maior quantidade de picos tentativamente identificados foram retratados nos meses de setembro e outubro.

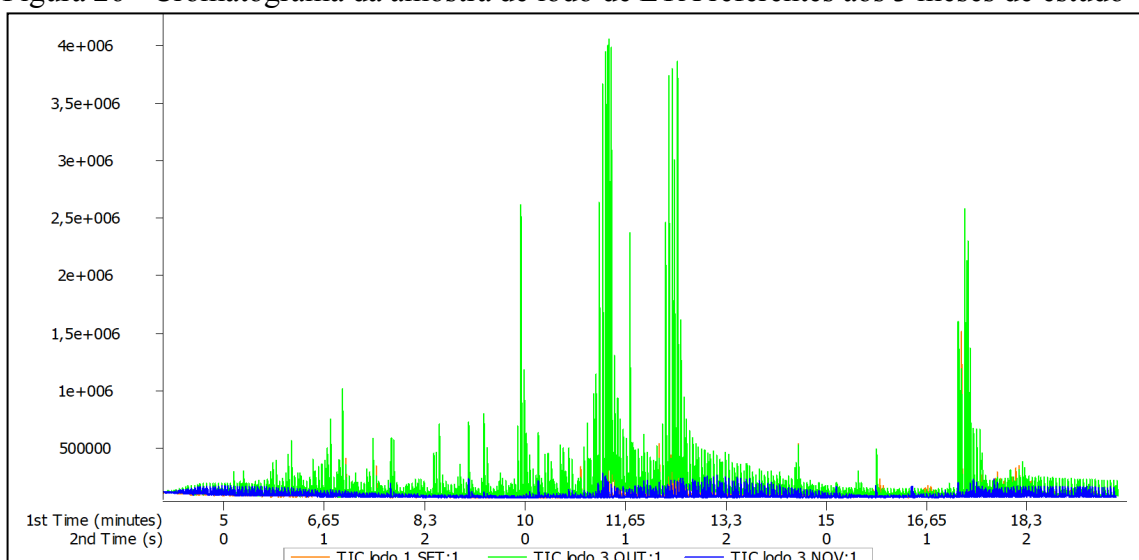
Tabela 16 - Número de picos tentativamente identificados de lodo de ETA por *Fast*-GC×GC

	Nº de picos tentativamente identificados	Nº de picos detectados
Setembro	337	3803
Outubro	333	4990
Novembro	161	2840

Os resultados cromatográficos para análise dos extratos obtidos do lodo de ETA utilizando o método 2 citado na Tabela 12, realizada nos meses de setembro, outubro e novembro de 2021 foram apresentados nas Figura 26 e 27.

Os diagramas representados na Figura 26 mostram majoritariamente a separação dos analitos por volatilidade na 1D no eixo das abscissas e polaridade na 2D , eixo das ordenadas, considerando que foi utilizada uma coluna com características mais apolares na primeira dimensão e uma coluna mais polar na segunda dimensão. Nessas figuras, os compostos são representados por picos (pontos pretos) no espaço de separação bidimensional, onde os eixos são relacionados aos tempos de retenção da primeira dimensão (eixo X) e a segunda dimensão (eixo Y). Cada ponto identifica um espectro associado, o qual está relacionado à identificação e classificação de um dado composto.

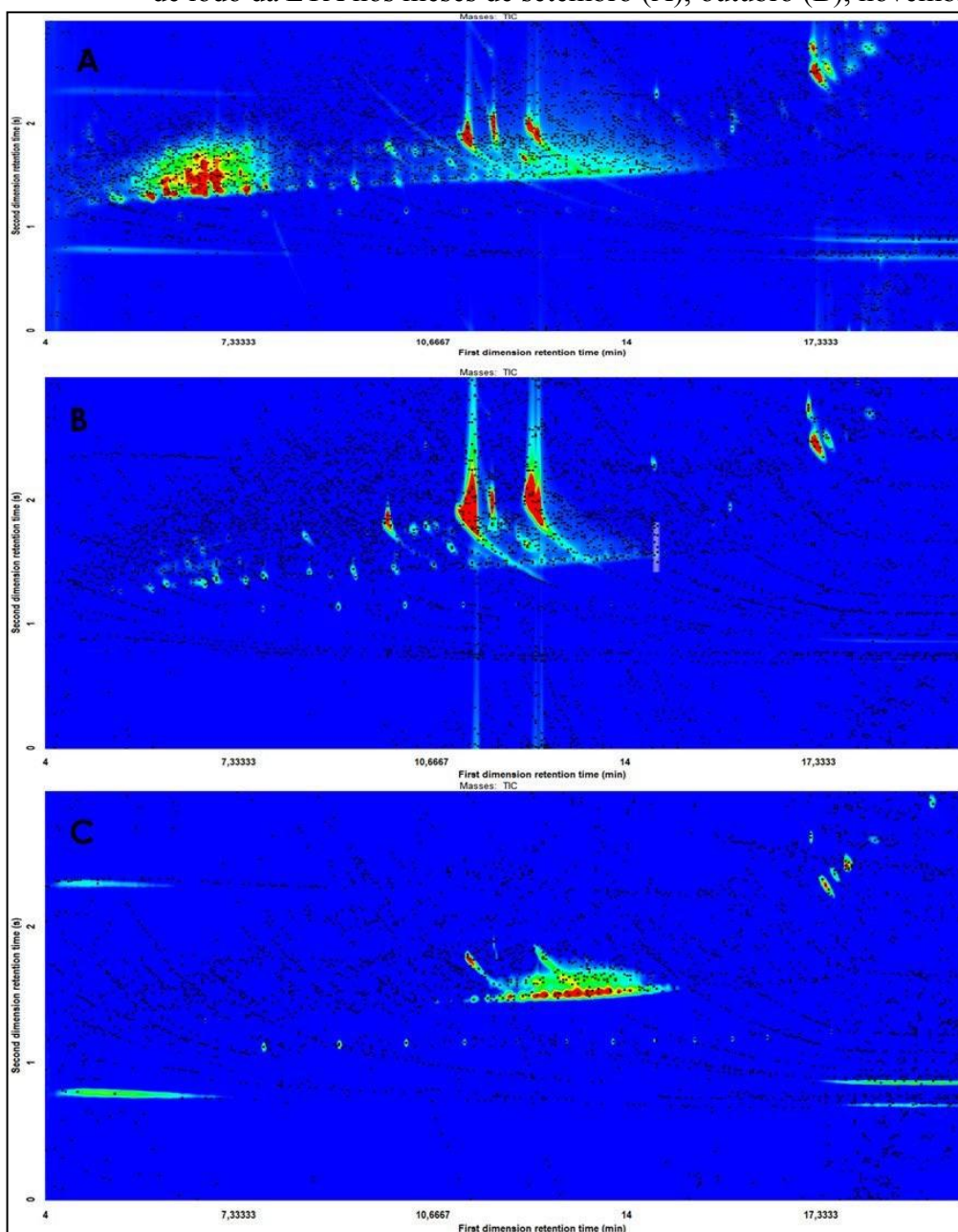
Figura 26 - Cromatograma da amostra de lodo de ETA referentes aos 3 meses de estudo



O intuito deste estudo foi realizar uma análise de varredura por desconhecidos totais (*non-target*), isto é, gerar informações mais abrangentes sobre os compostos orgânicos presentes nas amostras de lodo coletadas na ETA, ao longo dos meses de setembro, outubro e novembro. O número de compostos tentativamente identificados nos diferentes lodos estudados, bem como os tempos de retenção da primeira e segunda dimensões e a porcentagem de área dos compostos tentativamente identificados foram apresentadas na Tabelas 19-22. Foram encontrados diversos compostos com grande importância ambiental com base no caráter tóxico, na biodegradação e bioacumulação. Compostos estes, considerados como contaminantes de preocupação emergente, pois muitos destes foram introduzidos no ambiente recentemente, cujo monitoramento não está previsto na legislação vigente. Conforme descrito

por diferentes autores a exposição contínua a estes contaminantes pode se tornar uma grande ameaça à segurança do abastecimento de água potável e à saúde pública (FAWELL; ONG, 2012; HOUTMAN, 2010; LOPEZ-PACHECO et al., 2019).

Figura 27 – Diagrama de cores coletado no modo de corrente total de íons (TIC) de um extrato de lodo da ETA nos meses de setembro (A), outubro (B), novembro (C) de 2021.



Foi realizada uma revisão dos diferentes contaminantes encontrados em água de abastecimento público no Brasil e nestes trabalhos foram avaliados a presença de fármacos como: hormônios, antidepressivos, medicamentos para febre e dor, produtos de higiene pessoal, drogas ilícitas, subprodutos de processos de desinfecção, compostos de uso industrial e

pesticidas (MONTAGNER et al., 2019). No Quadro 2, destacam-se alguns desses compostos citados que foram tentativamente identificados neste trabalho e suas respectivas aplicabilidades.

Milhares de compostos são usados como intermediários na indústria química (plastificantes, corantes, resinas), antioxidantes, surfactantes e detergentes. Alguns destes são conhecidos por causarem sérios problemas à vida, sejam eles tóxicos ou desreguladores endócrinos (hidrocarbonetos poli aromáticos, nonilfenóis e ftalatos), podendo ser encontrados no meio ambiente devido aos lançamentos de efluentes industriais e/ou domésticos (LOOS et al., 2013; VARGAS-BERRONES et al., 2020). Muitos desses exemplos já foram classificados como poluentes prioritários, no entanto, os potenciais efeitos adversos de muitos outros são desconhecidos e, portanto, podem ser considerados como contaminantes emergentes. Dentre esses compostos destacam-se alguns produtos farmacêuticos que são poluentes emergentes que têm atraído muita atenção do público, como, propoxifeno, considerado um opióide, utilizado com analgésico narcótico. Alguns autores encontraram essa mesma substância nas estações de tratamento de água potável (ETA) e quando estes não são eliminados, podem até ser encontrados diretamente na água potável (ROSA BOLEDA et al., 2011).

Uma classe química que vem sendo bastante discutida são os ftalatos, compostos estes, que são considerados contaminantes emergentes e que também foram tentativamente identificados em todos os meses deste estudo. São utilizados como plastificantes para promover flexibilidade e durabilidade de plásticos como PVC, podendo ser encontrados em embalagens de alimentos, brinquedos, entre outros. Alguns estudos também apontam os ftalatos como desreguladores endócrinos (HEUDORF et al., 2007; JUREWICZ et al., 2011; TIJANI et al., 2015; VARGAS-BERRONES et al., 2020).

Quadro 2 - Exemplos de compostos encontrados no Lodo de ETA por Fast-GC×GC

Classe	Exemplos de Compostos	Aplicabilidade
Fármacos	Propoxifeno Paradrina Tocoferol Amitriptilina Amirona Norefedrina Amino resorcinol Sitosterol	Analgésico Controle de obesidade Vitamina E Trata condições que afetam SNC Pacientes com problemas cardíacos Vaso constritor nasal Nutracêutico/Fitoesteroide
Produtos de higiene pessoal	Homosalato Octocrileno Benzofenona Fitol 7-Acetil-6-etil-1,1,4,4-tetrametiltetralina (MUSK 36A) Ambreína	Protetores solares Protetor solar Protetor solar Cosmético Fragrância Fragrância
Hormônios	Hexestrol Coletan-3-ol Alopregnano-7α,11α-diol-3,20-diona	Terapia hormonal
Plastificante	Dibutilftalato Bis(2-etilhexil) ftalato	Plastificante
Pesticida	Pirazolina	Herbicida
Uso Industrial	p-cresol Tri (2-etilhexil) fosfato	Conservante Retardadores de chama organofosforados
HPA	Naftaleno Fluoreno Antraceno Naftaceno Criseno	Lubrificantes, resinas, solventes
Surfactante	Fitol	Surfactante

Outro composto que se destaca é o fitol, um composto não mutagênico, que apresenta uma estrutura simples e abundante na natureza, muito empregado na indústria cosmética, como agente surfactante, na fabricação de xampus, sabonetes, detergentes e hidratantes. Por ser um álcool primário de cadeia longa com alta hidrofobicidade, essa substância é utilizada como tensoativo (PRABHA; KARTHIK; CHANDRIKA, 2019). Este composto possui propriedades farmacêuticas, tais como antimicrobiana, antiviral, antiespasmódica, anticonvulsivante,

antialérgica, ansiolítica, antidepressiva, antinociceptiva, antialérgica e imuno adjuvante, podendo ser aplicado na síntese de tocoferol (vitamina E), filoquinol (vitamina K) e produção de ésteres fitânicos (GUTBROD; ROMER; DÖRMANN, 2019; ISLAM *et al.*, 2017).

A ambreína, um outro composto tentativamente identificado, considerado um terpenóide, o principal componente do âmbar cinza, uma substância muito utilizada na indústria cosmética principalmente na aplicação de aromas na produção de perfumes (FUJIWARA; KINOSHITA; AKITA, 2006). Diversos autores comentam sobre as propriedades anti-inflamatórias, antioxidantes, espasmolíticas, analgésicas e afrodisíacas (RAZA; ALORAINY; ALGHASHAM, 2007). Os óleos essenciais também foram alguns dos exemplos identificados na amostra, como por exemplo, tau-Muurolol e α -Cadinol. Estes são compostos empregados como conservantes de alimentos como ácido benzóico.

O coprostanol, 5β -coleston- 3β -ol, são considerados como marcadores na área ambiental podendo ser usados para avaliar e monitorar a poluição por efluentes domésticos em ambientes aquáticos (STANDLEY *et al.*, 2000). O coprostanol é o esterol abundante nas fezes humanas, que é produzido pela redução bacteriana do colesterol no intestino de animais. Tem sido amplamente utilizado como indicador de contaminação fecal em lagoas e estuários (MARTINS; FILLMANN; MONTONE, 2007; NAKAGAWA *et al.*, 2017). Concentrações superiores a $0,1 \mu\text{g g}^{-1}$ em sedimentos é o limite para caracterizar uma área poluída (GRIMALT *et al.*, 1990). Há relatos que o uso do coprostanol como indicador de contaminação por esgoto não pode ser uma indicação conclusiva de que há contaminação por esgoto doméstico e para um resultado mais satisfatório estudos microbiológicos devem ser associados a tal afirmação (GRIMALT *et al.*, 1990; GONZALES-OREJA; SAIZ-SALINAS, 1998). O primeiro trabalho reportado usando o coprostanol como bioindicador para avaliação da contaminação por esgoto na plataforma continental do nordeste brasileiro foi feito por Carreira *et al.* (2015). Foram observadas concentrações altas de coprostanol na área do rio Sergipe (CARREIRA *et al.*, 2015). Froehner *et al.* (2010) em seus estudos avaliaram a presença de coprostanol como um biomarcador fecal na bacia hidrográfica do rio Barigüi, região metropolitana de Curitiba, sul do Brasil, e foi determinado que as concentrações estavam acima do limite permitido, concluindo assim a contaminação dessa área (FROEHNER *et al.*, 2010). Araújo *et al.* (2021) equiparam a presença de baixos teores de coprostanol a uma contaminação fecal em manguezais brasileiros, levando a uma correlação importante entre as concentrações de coprostanol e saneamento inadequado (ARAÚJO *et al.*, 2021). De acordo com Martins (2001) o coprostanol é um dos esteróis mais citados em estudos de determinação do impacto dos esgotos, pois não são naturais dos sedimentos (MARTINS, 2001). Outros compostos derivados desse esteroide

possui a mesma finalidade de serem considerados biomarcadores. Compostos como o coprostanol, podem ser utilizados em conjunto com outros esteróis para indicar a abundância relativa de esgoto em sedimentos (PRATT et al., 2008). Tal exemplo poderia ser estigmasterol, sitostanol, entre outros, compostos estes que foram detectados nesse estudo, ratificando com a importância de uma avaliação *non-target* em amostras complexas como lodo de ETA.

Também foi identificado o glicerol, que pode ser utilizado em medicamentos e cosméticos devido às suas propriedades hidratantes (creme dental, xampu, sabonetes), em alimentos e bebidas. O glicerol é usado como umectante, solvente e adoçante, podendo ajudar a conservar os alimentos. Outro composto que foi identificado em todas as amostras de outubro e que está associado à interferência antropogênica foi a benzofenona, composto este, que vem trazendo preocupações de saúde pública devido aos seus efeitos endócrinos. Tal composto é comumente empregado como filtro ultravioleta (UV), sendo utilizado como um dos componentes de produtos de uso diário, tais como, protetores solares, cremes para a pele, spray de cabelos e cosméticos em geral (LI et al., 2022). As benzofenonas podem ser transferidas às águas residuais por meio da atividade humana, como banho e lavagem de roupas devido ao destino incorreto do esgoto doméstico, ser levada a estação de tratamento de águas residuais (SHEK et al., 2008; ZHANG et al., 2011).

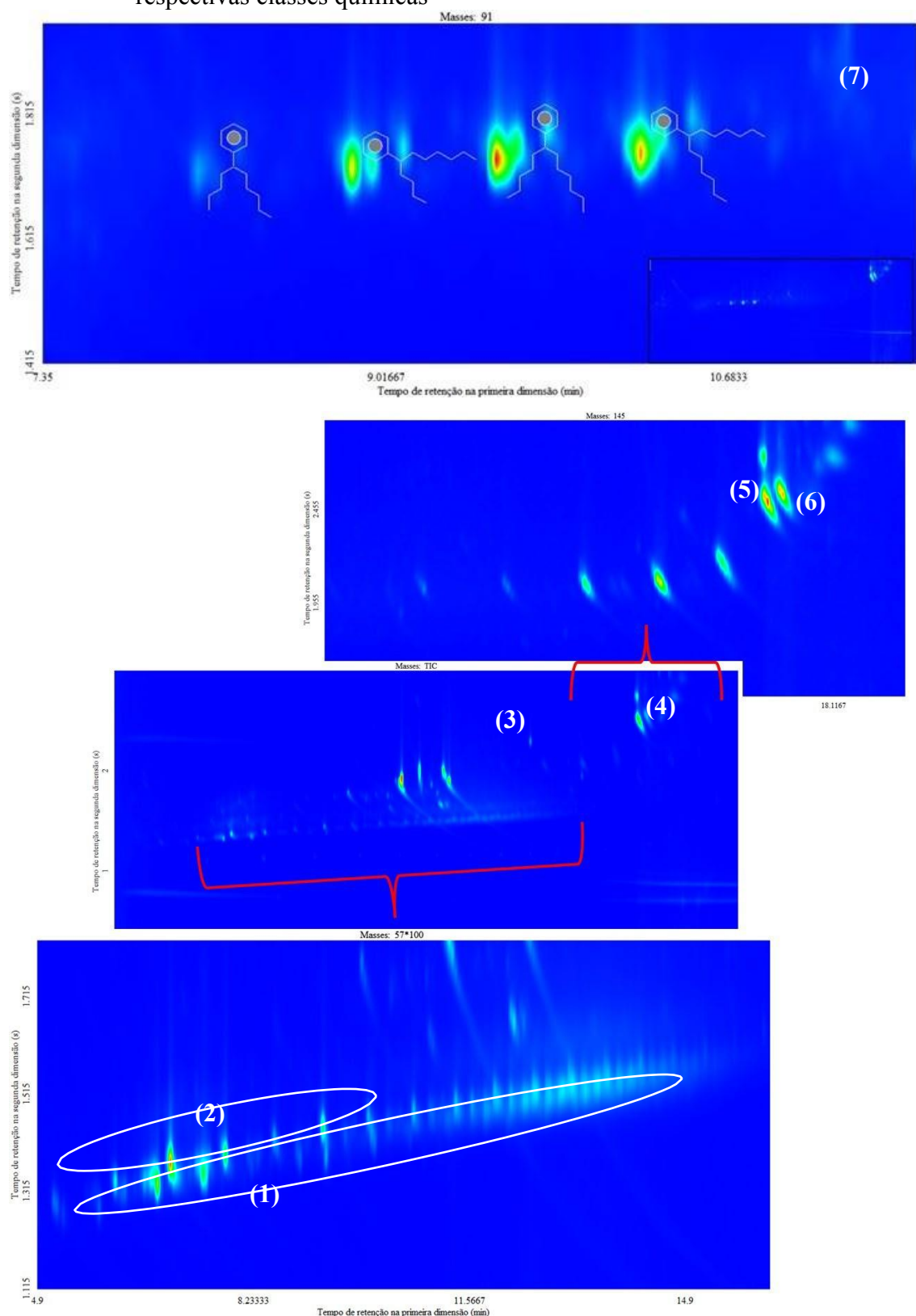
Outros grupos químicos também foram tentativamente identificados nas amostras de lodo, tais como: hidrocarbonetos alquil-aromáticos, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, ftalatos e compostos halogenados (Figura 28). Alguns desses compostos, como ésteres e ftalatos polibromados, introduzidos na década de 1960, aplicados em materiais de construção, usados como aditivos em vários polímeros, plásticos, têxteis e outros materiais como retardadores de chama. Desta forma, eles estão presentes em uma ampla variedade de produtos, como móveis, peças eletrônicas e automotivas e são considerados como bioacumulativos (KEMMLEIN; HAHN; JANN, 2003; XU et al., 2014). Destacam-se do mesmo modo os compostos aromáticos que incluem os benzenos, fenóis e seus derivados alquílicos e os hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA). Foi observado que aproximadamente 95 % dos HPAs podem ser eliminados através das águas residuais e então associados ao lodo de esgoto. Historicamente, os HPAs são os poluentes mais investigados (FIJALKOWSKI et al., 2017). Um dos primeiros trabalhos relatando o uso de GC×GC para análise de HPAs em amostras de água foi publicado por Tobiszewski et al. (2014) (TOBISZEWSKI; BIGUS; NAMIEŚNIK, 2014).

Otomo et al. (2010) avaliaram a qualidade da água quanto à presença de diferentes esteróides em amostras de água bruta e tratada das ETA na região do rio Paraíba do Sul utilizando a cromatografia gasosa acoplada a um detector por espectrometria de massas

(GC/MS) (OTOMO et al., 2010). Souza (2011) também avaliou a presença de seis diferentes poluentes orgânicos nessa mesma região e em especial, a autora destaca a existência de plastificantes e do nonilfenol que poderia ser atribuída à industrialização e à descarga de efluentes domésticos e industriais e a presença de benzo[a]pireno tanto em água bruta como na tratada (SOUZA, 2011).

Vários outros compostos também foram encontrados nas diferentes amostras de lodo, compostos estes contendo grupos de oxigênio, como cetonas, ácidos graxos, ácidos carboxílicos, aldeídos, compostos incluindo enxofre e nitrogênio, tais como as amidas alifáticas, nitrilas, compostos aromáticos e heterocíclicos.

Figura 28 - Visão expandida do cromatograma de íons extraídos do lodo da ETA com suas respectivas classes químicas



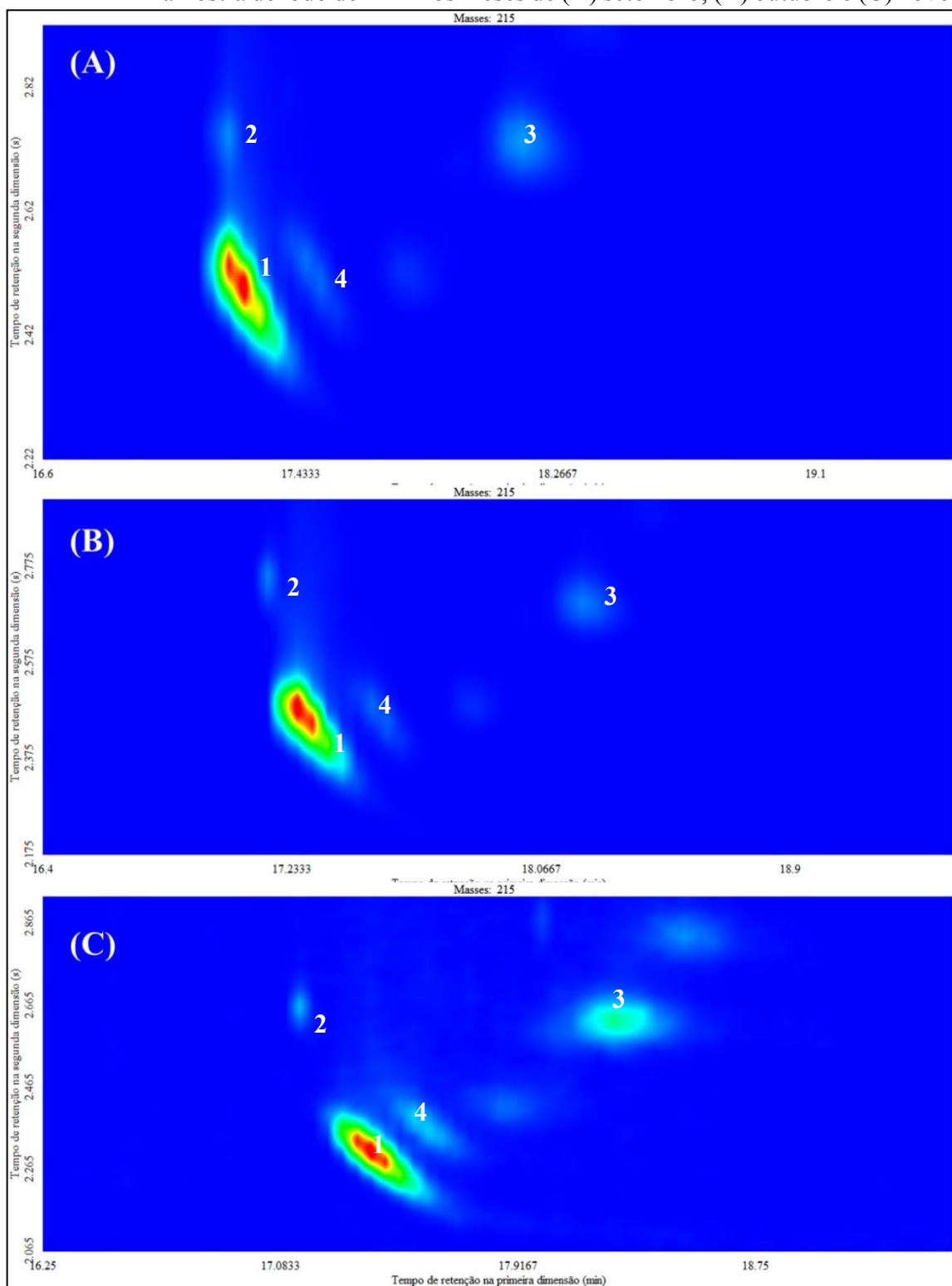
Legenda: (1) Hidrocarb.alifáticos (m/z 57 69 71 82 96 121, entre outros); (2) Hidrocarb.cíclicos (m/z 82 97 125 193); (3) Ftalato (m/z 149 167), (4) Hormônios (m/z 145 215 231 233), (5) Sitosterol (m/z 145 231), (6) Colestanol (m/z 233); (7) alquil benzeno (91 121 58 96 131 218)

Foram tentativamente identificadas nitrilas com números de carbono entre C₄-C₃₃, com m/z característicos (58, 59, 125, 207, 232) mais abundantes (Figura 28). Dentre estes se destacam as isoxazolinias (m/z 58, 91, 97, 147) que são heterociclos de cinco membros, compostos de C, N e O em que N e O estão diretamente ligados um ao outro, que são muito aplicadas em sínteses de outras substâncias, as quais podem se rearranjar termicamente para originar outras estruturas moleculares. Estes compostos podem ser aplicados em inseticidas, fungicidas, antibióticos e como potenciais substitutos para alguns princípios ativos de medicamentos (MENDES, 2011). Também foram encontrados compostos heterocíclicos importantes como azol, piridina, azina e seus derivados. Compostos aromáticos envolvendo átomos de nitrogênio, tais como indol (m/z 117, 131, 145, 159, 173, 187) e benzoquinolina (179, 193, 207, 221, 235 24,9 263) já foram descritos na literatura como sendo compostos com características tóxicas e potencialmente prejudiciais à saúde humana, à água e ao meio ambiente (AFZAL et al., 2015). Estas substâncias podem ser originárias de proteínas contendo triptofano (contém um anel indólico) e fenilalanina, respectivamente (PARNAUDEAU; DIGNAC, 2007).

Outro grupo de interesse são os compostos oxigenados, tais como cetonas alifáticas e aromáticas, compostos heterocíclicos contendo oxigênio. As cetonas são originárias de polissacarídeos, principalmente daqueles com estruturas baseadas em um monômero furano e ciclopentenona (PARNAUDEAU; DIGNAC, 2007). Diversos compostos tentativamente identificados nesse estudo também foram encontrados em uma análise *non-target* através da pirolise de lodo de esgoto por GC×GC/TOFMS (FAN; HE; WANG, 2016).

Também se destacam-se neste estudo a classe de fitosteróis, que são esteroides de origem vegetal que têm efeitos estrogênicos, observados na grande maioria das plantas superiores e algas. Eles são classificados como álcool esteroide compostos por um anel tetracíclico. Os fitoesteroides têm o potencial de interferir em múltiplos aspectos do sistema endócrino (DEAN; MURPHY; BURDETTE, 2017). Quase todos os fitosteróis ingeridos diariamente pelas pessoas foram relatados em urina ou nas fezes, o que pode ser considerado uma das principais fontes de sua ocorrência em águas residuais municipais. Estruturalmente, os fitosteróis são semelhantes aos esteróis de origem animal, por exemplo colesterol (LIU; KANJO; MIZUTANI, 2010). Os esteróis podem ser identificados através do íon m/z 215 e foram identificados nas amostras de lodo de ETA de acordo com a Figura 29.

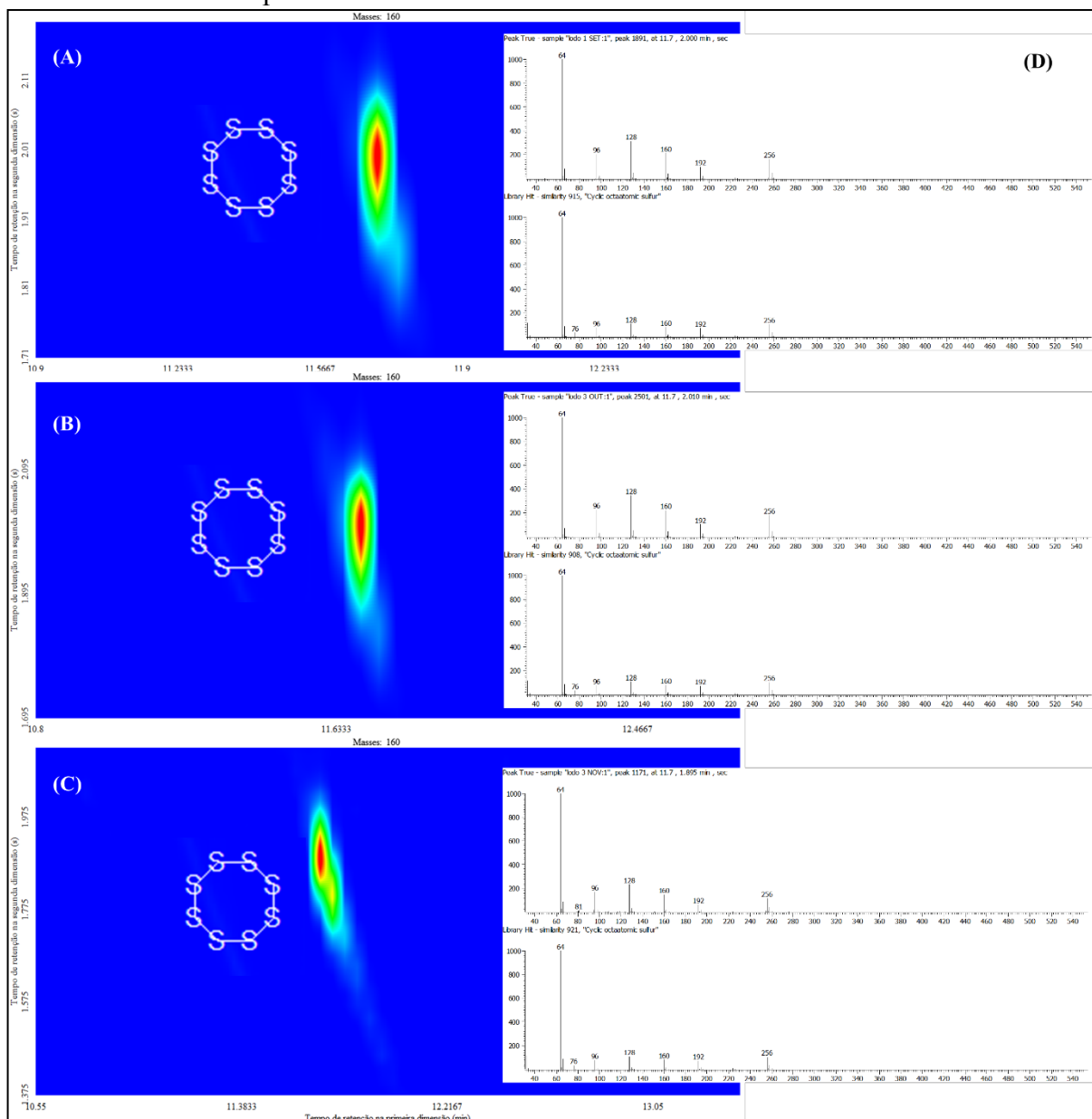
Figura 29 - Diagrama de cores de íon selecionado (m/z 215 281 272 265 208 271) para uma amostra de lodo de ETA nos meses de (A) setembro, (B) outubro e (C) novembro



Legenda: (1, 3) colestanol; (2) colestano; (4) colesterol

Badoil e Benanou investigaram frações voláteis e semivoláteis em amostras de lixiviados de aterro sanitário e neste estudo foram encontrados alguns compostos com a mesma estrutura química encontrados na caracterização do lodo de ETA deste trabalho. Entre os compostos identificados pelos autores, destacam-se a presença de nitrogenados, aminas, cetonas entre outros. Veenas e Haglund (2017) investigaram uma gama de poluentes presentes em lodo de esgoto através de um método analítico para triagem não alvo por GC×GC/HRTOFMS, onde foram caracterizados aproximadamente 1865 compostos, destes, 321 foram tentativamente identificados com similaridade maiores de 750, caindo para 174 de acordo com filtros utilizados pelo autor. Também foi tentativamente identificado neste trabalho a presença de um pico identificado como octatiocano, em arranjo provável octaatômico cíclico (S₈). A identificação deste composto pode ser avaliada através do íon característico m/z 256 de acordo com Figura 30. O enxofre octaatômico pode ser potencialmente usado como indicador de atividade microbiológica, que ocorre durante os processos de degradação da matéria orgânica. De fato, algumas bactérias usam sulfeto de hidrogênio (H₂S) em vez de água como doador de elétrons em um processo primitivo semelhante à fotossíntese (BADOIL; BENANOU, 2009). A Figura 30 apresenta o diagrama de cores do íon característico m/z 256, correspondente ao composto enxofre octaatômico e seu respectivo espectro de massa com similaridade de 91,5 %.

Figura 30 - Diagrama de cores de íon selecionado m/z 256 para uma amostra de lodo de ETA nos meses de (A) setembro, (B) outubro, (C) novembro e (D) espectro de massa do composto enxofre octaactômico.



Neste estudo, destacaram-se os compostos que eram principalmente de origem antropogênica (organofosfatos, PPCPs, antioxidantes sintéticos, telas UV e estabilizadores, pesticidas e outros compostos clorados e produtos químicos de processo), que podem ser de relevância ambiental, enquanto alguns eram de origem biogênica (por exemplo, extrativos e vitaminas) (VEENAAS; HAGLUND, 2017). Com uso das informações coletadas e geradas neste trabalho, pode-se observar a grande quantidade de compostos tóxicos presentes no lodo de ETA (com mais picos detectados do que amostras de lixiviado de aterro sanitário e similar ao lodo de ETE), uma matriz que até então é pouco estudada ou considerada quimicamente

inerte. Estes resíduos possuem um número de contaminantes bem superior ao que é relatado e monitorado pelos órgãos reguladores (BADOIL; BENANOU, 2009).

4.4.1. Distribuição espacial dos compostos tentativamente identificados dos analitos de lodo de ETA

Os diagramas de GC×GC possuem uma poderosa característica de apresentar uma estruturação cromatográfica, onde, os picos de substâncias relacionados estruturalmente aparecem em regiões definidas no diagrama de GC×GC, que auxiliam na análise qualitativa (PEDROSO et al., 2009).

À vista disso, os compostos foram analisados quanto a sua distribuição espacial por meio da plotagem de gráficos de dispersão. Este tipo de ferramenta é útil para descrever a composição global do lodo de ETA, além de facilitar na análise qualitativa. Estes gráficos foram produzidos a partir dos tempos de retenção da ¹D e ²D para compostos tentativamente identificados, avaliando a coerência na ordem de eluição e na distribuição das classes químicas, propiciando uma visualização mais clara da distribuição espacial dos diferentes compostos, distribuição ordenada de acordo com o peso molecular, número de substituintes e número de ramificações. Para determinar a distribuição dos compostos foi feito um estudo semiquantitativo por meio da porcentagem de área dos picos cromatográficos. Vale ressaltar que estes valores não representam a concentração real dos compostos. Nas Figuras 31 a 33, estão apresentadas as classes químicas encontradas e sua distribuição espacial ordenada ao longo do espaço cromatográfico dos extratos de lodo de ETA, nos meses de setembro, outubro e novembro, através dos gráficos de dispersão. Por meio da investigação dessas Figuras, pode-se observar as diferenças existentes nas frações obtidas neste trabalho, como também, a identificação de regiões as quais se concentram um certo grupo de compostos com características químicas semelhantes. De forma mais abrangente, observa-se que as classes dos fenóis, cetonas, aldeídos e compostos nitrogenados, fosforados e nitrogenados foram mais influenciados pela separação realizada pela segunda coluna separação por polaridade, entretanto para as classes dos ácidos carboxílicos e hidrocarbonetos a separação é essencialmente definida por volatilidade, portanto na ¹D.

Os compostos em análise foram classificados nas seguintes classes químicas: ácidos, álcoois, ésteres, ésteres aromáticos, lactonas, éteres, cetonas, halogenados, hidrocarbonetos

alifáticos, hidrocarbonetos cíclicos, hidrocarbonetos aromáticos, hormônios, nitrogenados, fenóis, fosforados, ftalatos, aldeídos e sulfurados.

Figura 31 - Gráfico de dispersão das classes químicas dos compostos tentativamente identificados para amostra de lodo de ETA para o mês de setembro/21.

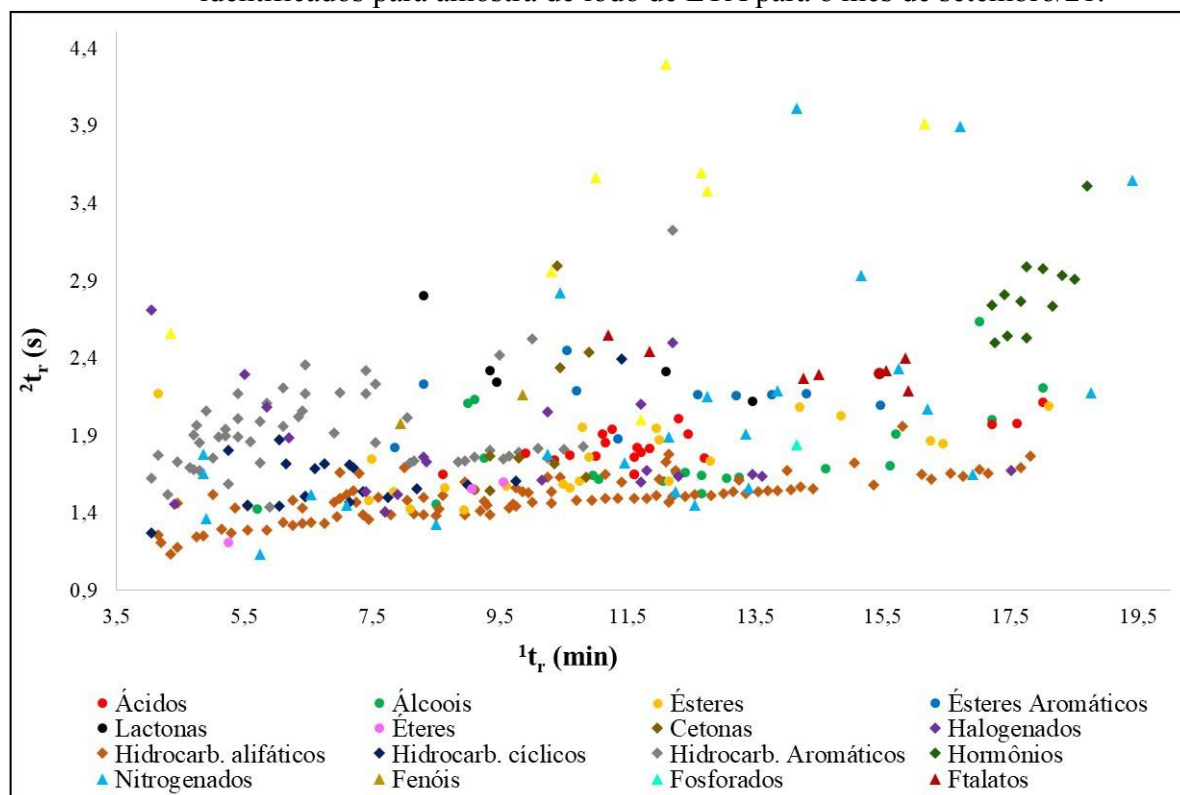


Figura 32 - Gráfico de dispersão das classes químicas dos compostos tentativamente identificados para amostra de lodo de ETA para o mês de outubro/21.

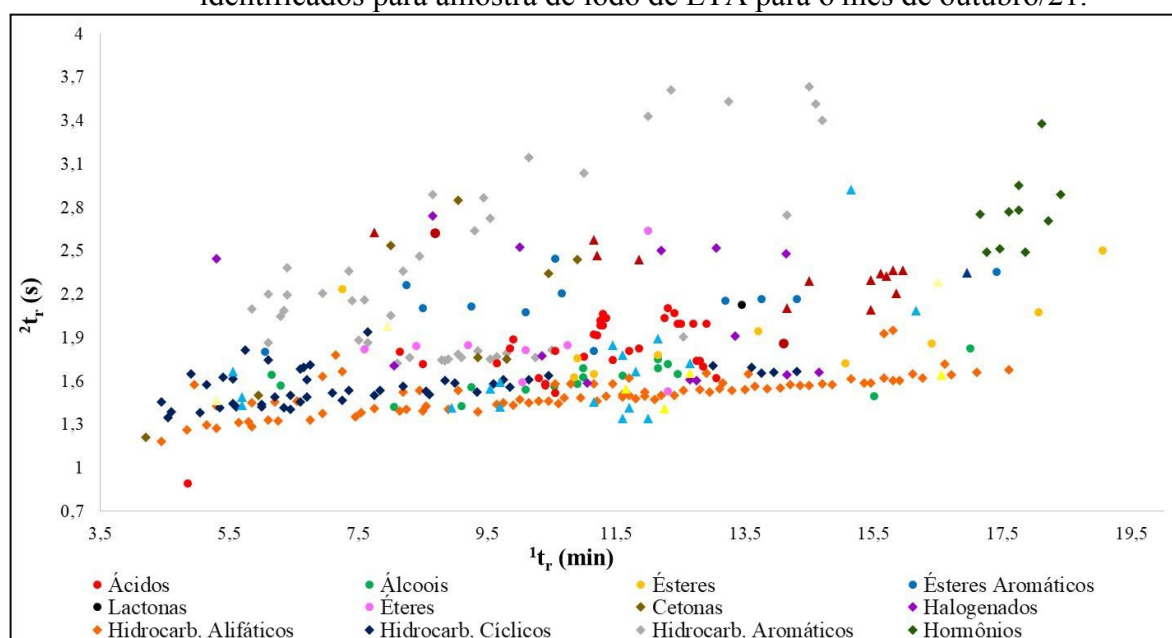
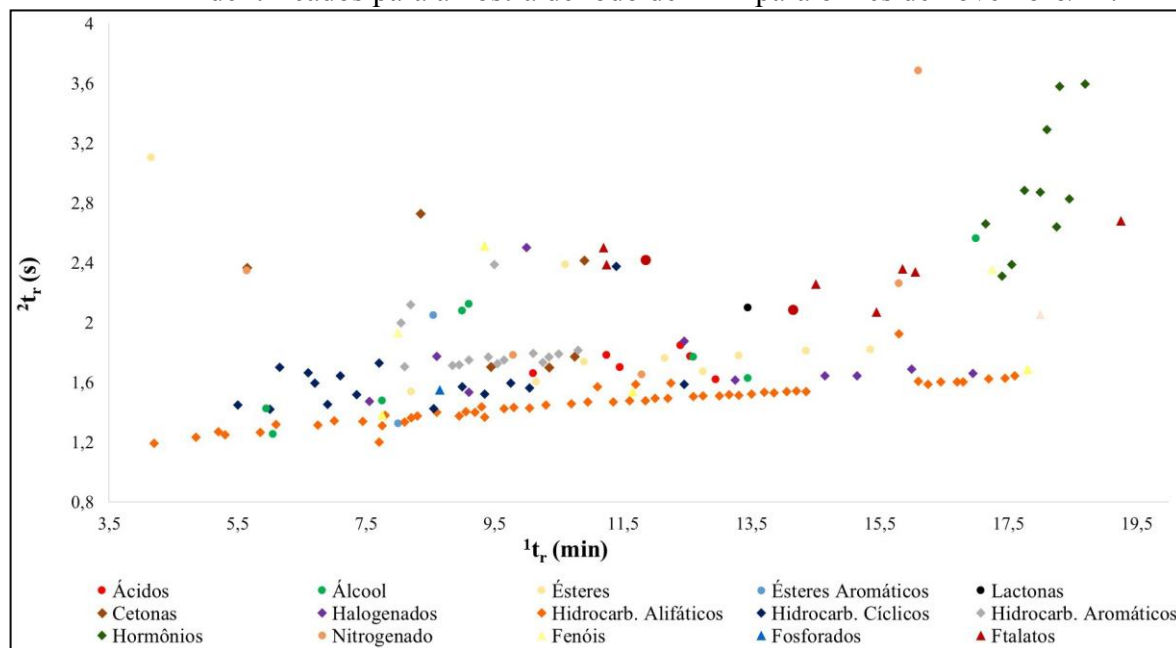


Figura 33 - Gráfico de dispersão das classes químicas dos compostos tentativamente identificados para amostra de lodo de ETA para o mês de novembro/21.



Como foco deste trabalho foi realizar uma análise *non-target*, a área relativa de cada pico foi coletada e, a partir do total de picos identificados a porcentagem de área de cada pico foi calculada (Tabela 17). Nas Figuras 34 e 35 seguem os dados percentuais das classes químicas encontradas no lodo de ETA nos meses de setembro, outubro e novembro, e o número de compostos identificados para cada categoria química de forma semi-quantitativa, respectivamente.

Conforme pode ser visto na Tabela 17, para o mês de setembro, os ácidos carboxílicos e hidrocarbonetos alifáticos foram as classes mais proeminentes, com 20 e 100 compostos identificados correspondendo uma área de 22,32 % e 49,27 %, respectivamente. Seguindo essa mesma tendência, para o mês de outubro também foram encontradas as mesmas classes químicas como majoritárias, com 33 e 88 compostos identificados, que apesar de possuírem uma maior diversidade de compostos, encontram-se com uma área de 56,22 % e 22,28 %, respectivamente. Similarmente ao mês de setembro, outros compostos apresentaram-se em mais pluralidade mesmo apresentando uma pequena área como, hidrocarbonetos cíclicos e aromáticos. E por fim, para mês de novembro, seguindo a mesma analogia, as classes dominantes foram os compostos halogenados e hidrocarbonetos alifáticos com um número de compostos identificados de 55 e 17, com uma área respectiva de 83,16 % e 1,12 %.

Tabela 17 - Dados semi quantitativos das classes químicas com os respectivos números de compostos tentativamente identificados (NCTI) e sua área (%).

Classe Química	Setembro		Outubro		Novembro	
	NCTI	Área(%)	NCTI	Área(%)	NCTI	Área(%)
Ácidos Carboxílicos	20	22,32	33	56,22	6	4,69
Álcoois	21	6,26	17	2,79	8	1,49
Ésteres	22	2,79	10	0,28	10	1,34
Ésteres Aromáticos	10	0,60	12	0,78	2	0,56
Lactonas	5	0,14	1	0,04	1	0,07
Éteres	3	0,16	8	0,35	6	0,21
Cetonas	8	0,44	8	0,17	10	3,27
Halogenados	20	1,94	14	0,92	55	83,16
Hidrocarbonetos Alifáticos	100	49,27	88	22,28	16	1,12
Hidrocarbonetos Cíclicos	19	1,84	47	4,76	15	0,89
Hidrocarbonetos Aromáticos	53	4,70	43	2,73	10	1,60
Hormônios	12	2,84	10	1,15	5	0,23
Nitrogenados	25	1,68	18	0,41	2	0,27
Fenóis	2	0,06	4	0,33	1	0,02
Fosforados	1	0,07	1	0,03	9	0,83
Ftalatos	8	2,21	15	1,71	0	NF
Sulfurados	8	2,68	4	5,08	4	0,24
Aldeídos	0	0	0	0	1	0,02

Figura 34 - Gráfico semiquantitativo de área percentual das classes químicas encontradas na amostra de lodo de ETA nos meses de setembro, outubro e novembro respectivamente

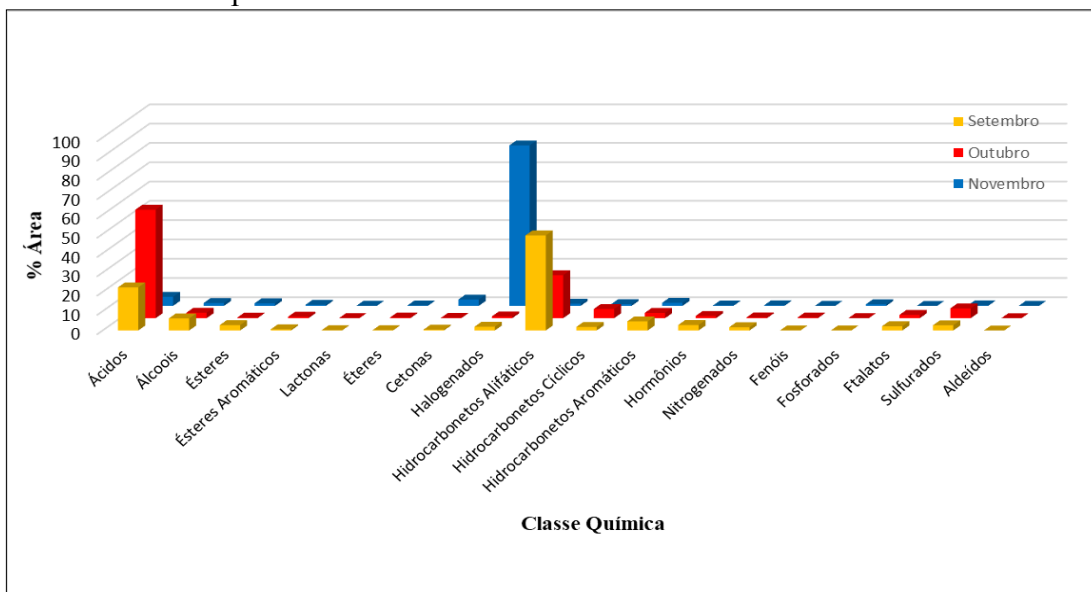
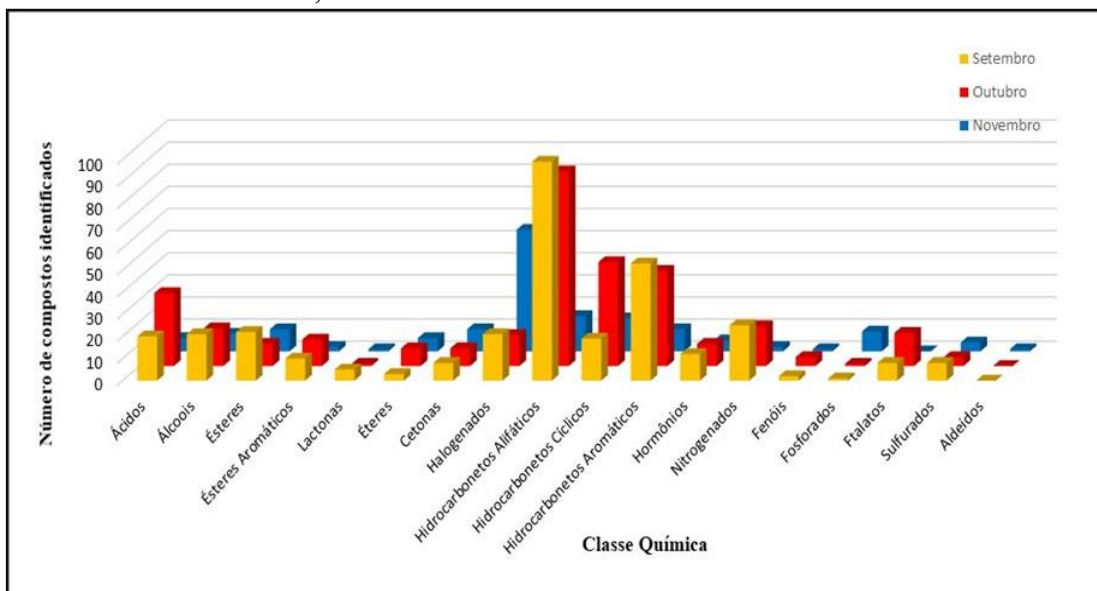


Figura 35 - Números de compostos identificados para as classes química encontradas nos meses de setembro, outubro e novembro



Observou-se uma diferença percentual nas classes químicas descritas conforme pode ser visualizada na Figura 34. A composição predominantemente se encontra na categoria de hidrocarbonetos alifáticos, onde se destacam majoritariamente o pentadecano e eicosano para o mês de setembro. No mês de outubro foram evidenciados os ácidos carboxílicos, tendo como destaque ácido hexadecanóico e por último, os halogenados, como, organo bromado (7-bromometil-pentadec-7-eno) apresentando uma área mais dominante.

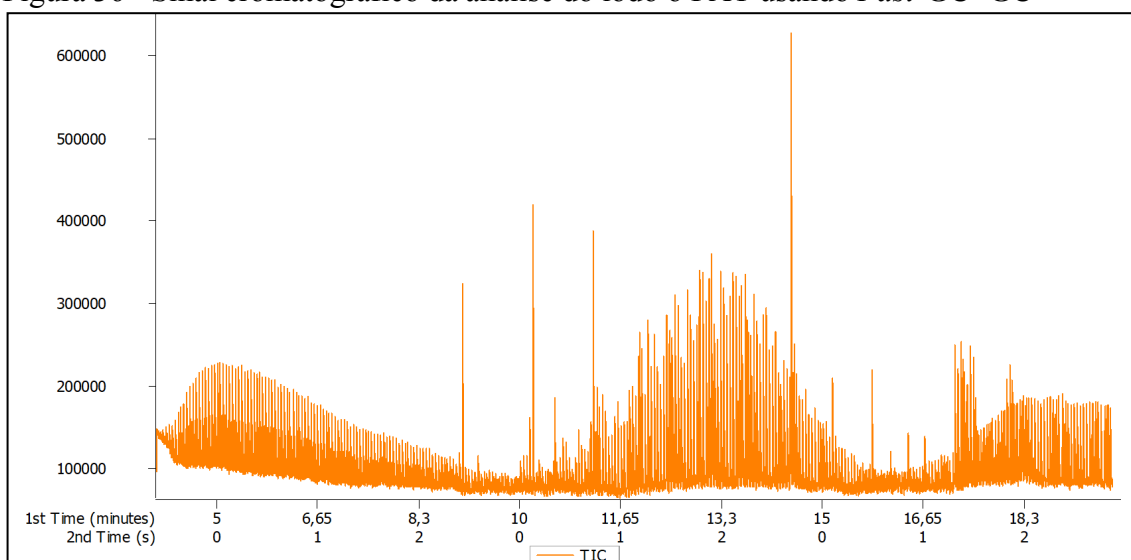
No Quadro 3, com o propósito comparativo, foi detalhada uma lista dos compostos majoritários, em termos da área percentual, para cada classe química em cada amostra analisada. De acordo com Quadro 3, consegue-se observar que os compostos majoritários se mantiveram praticamente os mesmos para cada mês referenciado. Muitos desses compostos encontrados, como apresentado anteriormente são de relevância ambiental devido a sua toxicidade e bioacumulação. Para estudos futuros, seria interessante realizar este tipo de estudo em outras ETAs da região e alinhar esses compostos majoritários realizando um mapeamento regional e assim tentar descobrir as possíveis origens.

Classe química	Setembro	Outubro		Novembro	
	Composto	Área	Composto	Área	Área
Fenóis	2,4-Di-terc-butilfenol Hexestrol	8,92E+04	Tocoferol	1,33E+05	8,59E+04
Fosforados	Ácido fosfórico, éster tris (2 - etilhexil)	1,23E+05	Ácido fosfórico, éster tris (2 - etilhexil)	1,23E+05	Ácido metilfosfônico, di (2-metil pentil) éster
Italatos	Bis (2-etil hexil) italato	3,24E+06	Bis (2-etil hexil) italato	4,70E+06	Bis (2-etil hexil) italato
Sulfurados	Octatiocano	4,26E+06	Hexatiano	2,31E+07	Ácido sulfuroso, éster isobutilico pentílico
Aldeídos	NF		NF		Heptadecanal
					9,45E+03

4.5. Caracterização dos compostos orgânicos de Lodo FAT por Fast-GC×GC

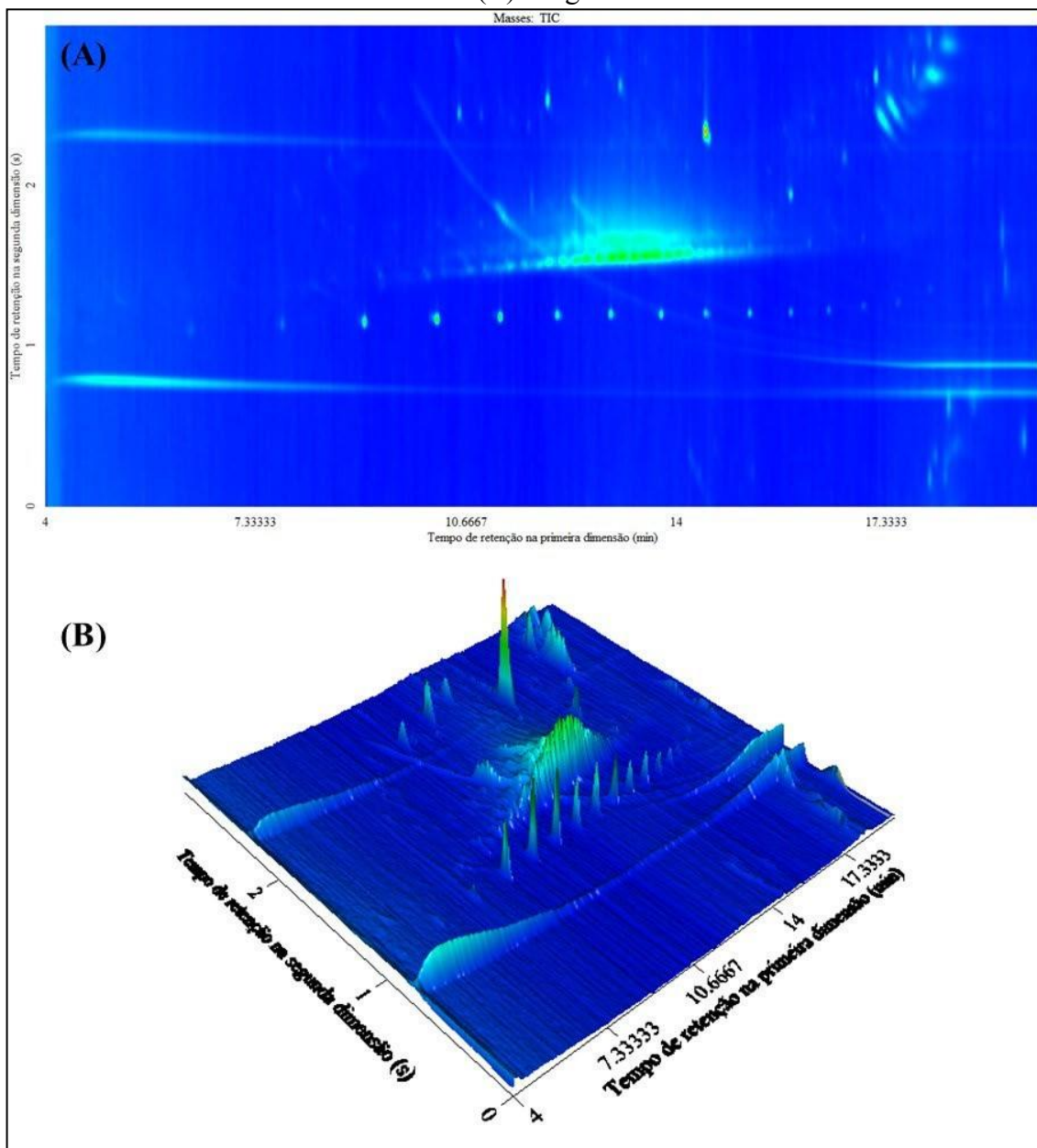
Análogo ao estudo realizado para lodo de ETA nos meses de setembro, outubro e novembro, foi produzido em laboratório um lodo, no qual intitulamos de Lodo Fat, derivado das amostras de água coletadas na Estação de Tratamento de Água. Pós processo de sedimentação, o lodo de cada amostra em estudo (meses de setembro a novembro) foi coletado e unido gerando uma única amostra de lodo, sendo esta extraída e analisada via *Fast-GC×GC*. A Figura 36 apresenta o sinal cromatográfico desta amostra de lodo FAT.

Figura 36 - Sinal cromatográfico da análise do lodo o FAT usando *Fast-GC×GC*



A Figura 37 apresenta o diagrama de cores e o diagrama tridimensional para análise do Lodo Fat, mostrando o perfil cromatográfico obtido pelo sistema GC×GC/TOFMS de acordo com método 2 da Tabela 12. De forma geral, o perfil cromatográfico do lodo Fat mostrou ser similar ao lodo ETA coletado no SAAE de Barra Mansa, as classes químicas encontradas no lodo de ETA também foram evidenciadas no lodo FAT. No diagrama de cores apresentado, pode-se verificar uma maior distribuição de compostos com médios e altos pesos moleculares, representando pelas classes de hidrocarbonetos e hormônios respectivamente.

Figura 37 - Resultado da análise de Lodo FAT utilizando Fast-GC×GC/TOFMS. (A) Diagrama de cores bidimensional e (B) Diagrama de cores tridimensional.

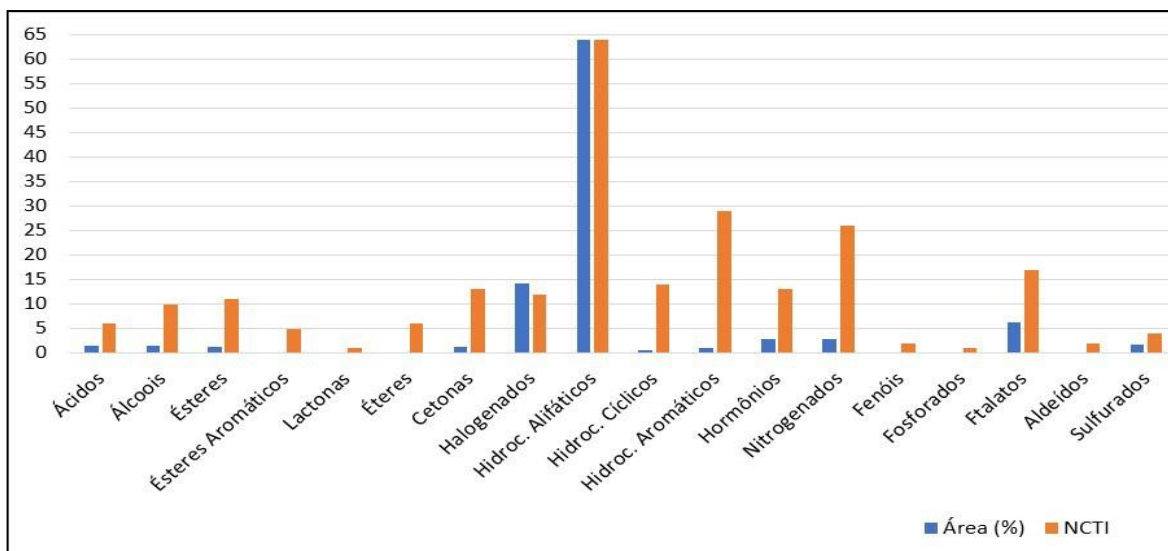


O resultado da análise semi-quantitativa das classes de compostos identificados nesta amostra está representado na Tabela 18, cuja análise também pode ser verificada na Figura 38. Através da identificação tentativa dos compostos foram encontrados 236 compostos de um total de 3154 compostos gerados pelo método de processamento de dados. As classes de compostos majoritários presentes na amostra são hidrocarbonetos alifáticos (64 compostos e 63,83 % da área), halogenados (12 compostos e 14,14 % da área) e ftalatos (17 compostos e 6,27 % da área).

Tabela 18 - Distribuição das classes químicas e a respectiva área percentual em termos de número de compostos tentativamente identificados (NCTI) na análise da amostra de lodo FAT.

Classe	NCTI	Área (%)
Ácidos	6	1,56
Álcoois	10	1,58
Ésteres	11	1,30
Ésteres Aromáticos	5	0,07
Lactonas	1	0,04
Éteres	6	0,05
Cetonas	13	1,36
Halogenados	12	14,14
Hidrocarbonetos Alifáticos	64	63,83
Hidrocarbonetos Cíclicos	14	0,55
Hidrocarbonetos Aromáticos	29	1,16
Hormônios	13	2,96
Nitrogenados	26	2,91
Fenóis	2	0,14
Fosforados	1	0,06
Ftalatos	17	6,27
Aldeídos	2	0,19
Sulfurados	4	1,83
Total Identificados	236	100

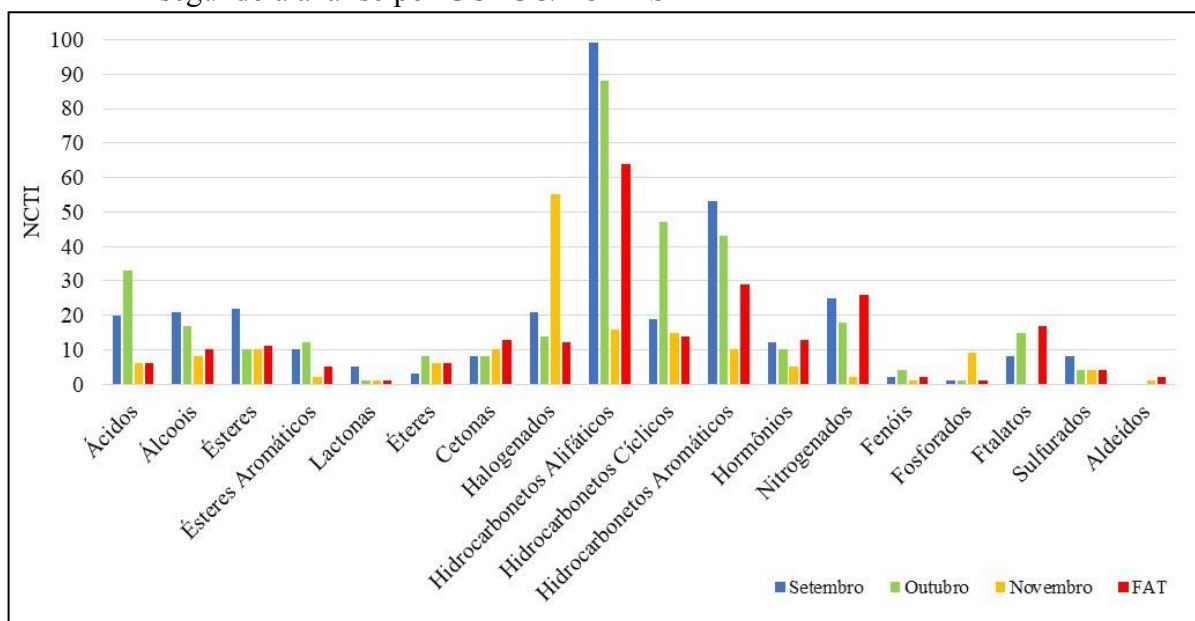
Figura 38 - Distribuição das classes de compostos em termos de área percentual e número de compostos tentativamente identificados (NCTI) do lodo FAT segundo a análise por *Fast-GC×GC/TOFMS*



Realizando um diagnóstico comparativo, foram observados os números de compostos tentativamente identificados nas amostras lodo FAT e lodo ETA (Figura 39). Foi percebido que a amostra de lodo FAT apresentou em sua composição uma similaridade com as demais amostras, apresentando em sua composição as mesmas classes químicas, exceto pelos aldeídos, que só foi detectado na amostra de novembro. A mesma abundância de compostos encontrados na classe dos hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos nas amostras de lodo ETA também foi notada no lodo FAT. Enfim, a pluralidade de compostos detectados na amostra de lodo ETA similarmente foi encontrada no lodo FAT.

Corroborando com estes dados, vale enfatizar que o lodo FAT foi um resíduo gerado sem nenhum tratamento prévio, como filtração ou desinfecção, sendo assim, os compostos encontrados foram resíduos provenientes da água bruta coletada na Estação de tratamento de água. Assim, esta caracterização reflete indiretamente a qualidade da água utilizada para abastecer a região do sul fluminense. A grande variabilidade qualitativa e semi-quantitativa dos compostos tentativamente identificados em cada coleta acende um alerta quanto a eficácia dos processos de tratamento simplificados adotados na região e a segurança hídrica.

Figura 39 - Número de compostos tentativamente identificados (NCTI) do lodo ETA e FAT segundo a análise por GC×GC/TOFMS



CONCLUSÕES

Os resultados obtidos para os ensaios de coagulação com a aplicação do biopolímero para tratamento de água da ETA de Barra Mansa apresentaram uma maior efetividade na remoção de cor e turbidez da água quando comparados ao emprego de sulfato de alumínio. Somado a isso, o sulfato de alumínio, produz um residual de alumínio na água tratada que mesmo em quantidades inferiores à quantidade máxima permitida vem sendo correlacionado a doenças neuro degenerativas. Em contrapartida, o biopolímero empregado é de origem natural renovável e biodegradável, o que reduz o impacto ambiental do lodo gerado, reduzindo a quantidade de metais remanescentes tanto na água tratada quanto no lodo gerado ao fim do processo de tratamento. Tais resultados indicam que esse biopolímero comercial pode ser utilizado nas ETAs da região do Médio Paraíba do Sul, pois alia a eficácia de tratamento com a redução de impacto ambiental. Este biopolímero vem sendo empregado em outras ETAs no sul do país, sendo assim, uma alternativa válida para abordar as preocupações ambientais e ecológicas levantadas sobre o uso de coagulantes químicos na clarificação da água. Considerando que a massa de biopolímero empregada para o tratamento de água é menor do que a de sulfato de alumínio, a economia financeira na utilização desse material como insumo de tratamento de água também é significativa.

O uso de *Fast GC*×*GC*/TOFMS com modulador térmico isento de líquido criogênico demonstrou ser adequado na investigação de poluentes orgânicos ambientais em amostras de lodo de uma ETA pois ele foi capaz de separar desde compostos mais voláteis a compostos com alto peso molecular, como derivados de hormônios. A associação entre uma separação cromatográfica rápida, com um sistema *GC*×*GC* com um modulador térmico e um detector TOFMS resultou em um poderoso método analítico para análise tipo *non-target* de lodo de ETA. A análise empregando *GC*×*GC* comprovou o seu elevado poder de separação, dado que, várias separações de analitos só foram obtidas na segunda dimensão. Complementando este estudo, o uso das ferramentas do software, tais como a deconvolução espectral e a distribuição espacial gerada a partir dos gráficos de dispersão favoreceu no tratamento de dados.

Os poluentes orgânicos detectados nas amostras de lodo de ETA coletado na região do Médio Paraíba do Sul, nos três meses consecutivos, apresentaram um total de 831 compostos em aproximadamente 19 min de corrida. Vários destes compostos tentativamente identificados no lodo de ETA e no lodo produzido em laboratório são considerados poluentes orgânicos de preocupação ambiental. Dentre estas substâncias presentes destacam-se como fármacos,

derivados de petróleo e resíduos industriais tóxicos. Salienta-se que a confirmação dessas substâncias com o método analítico empregado só é possível com a análise de padrões analíticos autênticos. Ainda há uma falta de conhecimento sobre os riscos de longo prazo que a presença de uma grande variedade de contaminantes emergentes pode representar para os organismos, bem como para a saúde humana. Entretanto, a identificação tentativa destes compostos químicos com elevada toxicidade já traz um alerta sobre o destino ambiental adequado para esse lodo e nos desperta sobre a insustentabilidade do sistema e a segurança hídrica.

Este trabalho propiciou o emprego de um método analítico rápido e satisfatório na caracterização de poluentes orgânicos emergentes encontrados na identificação de poluentes ambientais e a utilização de um biopolímero comercial nos processos de coagulação/floculação, servirá de suporte à estudos futuros de destino e minimização de impactos ambientais. Os resultados deste estudo permitiram a caracterização de uma matriz de grande importância na área ambiental e que infelizmente pouco se é discutido. A especificação deste resíduo trouxe grandes particularidades, já que, este apresentou características qualitativa e semi quantitativas muito variadas, o que traz um risco para abastecimento público, bem como o impacto em uma possível disposição no solo e na água. De certa forma, este trabalho foi o precursor no estudo de caracterização de lodo de ETA por cromatografia gasosa bidimensional abrangente, visto que não foram encontrados relatos na literatura que abordam este tema.

Atualmente a tecnologia empregada nas Estações de Tratamento de Água da região foi desenvolvida para melhorar, principalmente, os parâmetros cor, sabor e turbidez, além de desativar patógenos mais comuns pela etapa de cloração. Todavia, a remoção dessas novas substâncias químicas lançadas no mercado a cada ano e utilizadas em massa pela população, incluindo cosméticos, fármacos e pesticidas, não foram previstas nesses sistemas. Assim, a partir deste estudo, ratifica-se a necessidade de investimento em sistemas de esgotamento sanitário e tratamento avançado para potabilizar a água fornecida à população.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalhos futuros, podem ser realizados estudos mais aprofundados em escala piloto considerando os parâmetros previstos na Portaria nº 888 do Ministério da saúde e poluentes emergentes. Sugere-se avaliar o desempenho deste tipo de coagulante na remoção de metais de efluentes, uma vez que os taninos exibem propriedades quelantes.

Para a otimização do método *Fast GC*×*GC* podem incluir outras diferentes condições operacionais, tais como parâmetros de modulação, dimensões da coluna fazendo uso de colunas mais curtas, fluxo do gás de arraste, programas de temperatura e configurações do detector, avaliando o desempenho na quantificação de poluentes selecionados.

No tocante a caracterização dos poluentes orgânicos presentes no lodo de ETA recomenda-se fazer uso de padrões analíticos para garantir a precisão e a exatidão dos resultados cromatográficos.

Para utilização do biopolímero no processo, recomenda-se avaliar as modificações necessárias e realizar um estudo do impacto econômico da mudança do processo, aliado ao estudo de redução do impacto ambiental.

REFERÊNCIAS

- ABOULHASSAN, M. A. et al. Treatment of textile wastewater using a natural flocculant. *Environmental technology*, v. 26, n. 6, p. 705–712, 2005.
- ABOULHASSAN, M. A. et al. Improvement of paint effluents coagulation using natural and synthetic coagulant aids. *Journal of Hazardous Materials*, v. 138, n. 1, p. 40–45, 2 nov. 2006.
- ABOULHASSAN, M. A. et al. Coagulation efficacy of a tannin coagulant agent compared to metal salts for paint manufacturing wastewater treatment. *New pub: Balaban*, v. 57, n. 41, p. 19199–19205, 1 set. 2016.
- ABUJAZAR, M. S. S. et al. Recent advancement in the application of hybrid coagulants in coagulation-flocculation of wastewater: A review. *Journal of Cleaner Production*, v. 345, p. 131133, 15 abr. 2022.
- ACHON, C. L.; BARROSO, M. M.; CORDEIRO, J. S. Resíduos de estações de tratamento de água e a ISO 24512: desafio do saneamento brasileiro. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 18, n. 2, p. 115–122, jan. 2013.
- ADAHCHOUR, M. et al. Fast comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC × GC) using 50- μ m ID second-dimension columns. *Journal of Separation Science*, v. 26, n. 9–10, p. 753–760, jul. 2003.
- ADAHCHOUR, M. et al. Recent developments in comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC × GC): I. Introduction and instrumental set-up. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, v. 25, n. 5, p. 438–454, 1 maio 2006.
- AGUILAR, M. I. et al. Improvement of coagulation–flocculation process using anionic polyacrylamide as coagulant aid. *Chemosphere*, v. 58, n. 1, p. 47–56, 1 jan. 2005.
- AHMAD, T.; AHMAD, K.; ALAM, M. Characterization of Water Treatment Plant’s Sludge and its Safe Disposal Options. *Procedia Environmental Sciences*, v. 35, p. 950–955, 2016.
- AHMAD, T.; AHMAD, K.; ALAM, M. Sustainable management of water treatment sludge through 3‘R’ concept. *Journal of Cleaner Production*, v. 124, p. 1–13, 15 jun. 2016.
- AHMADIANFAR, I.; JAMEI, M.; CHU, X. A novel Hybrid Wavelet-Locally Weighted Linear Regression (W-LWLR) Model for Electrical Conductivity (EC) Prediction in Surface Water. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 232, 1 jun. 2020.
- AMARAL, M. S. S.; NOLVACHAI, Y.; MARRIOTT, P. J. Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography Advances in Technology and Applications: Biennial Update. *Analytical Chemistry*, v. 92, n. 1, p. 85–104, 7 jan. 2020.
- AMUDA, O. S.; AMOO, I. A. Coagulation/flocculation process and sludge conditioning in beverage industrial wastewater treatment. *Journal of Hazardous Materials*, v. 141, n. 3, p. 778–783, 22 mar. 2007.

AN, Z. et al. Frontier review on comprehensive two-dimensional gas chromatography for measuring organic aerosol. *Journal of Hazardous Materials Letters*, v. 2, 1 nov. 2021.

ANASTASSIADES, M. et al. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce. *Journal of AOAC International*, v. 86, n. 2, p. 412–431, 2003.

ANG, W. L.; MOHAMMAD, A. W. State of the art and sustainability of natural coagulants in water and wastewater treatment. *Journal of Cleaner Production*, v. 262, 20 jul. 2020.

ARAÚJO, M. P. et al. Fecal sterols as sewage contamination indicators in Brazilian mangroves. *Marine Pollution Bulletin*, v. 165, 1 abr. 2021.

ARCENTALES-RÍOS, R. et al. Assessment of metals, emerging contaminants, and physicochemical characteristics in the drinking water and wastewater of Cuenca, Ecuador. *Journal of Trace Elements and Minerals*, v. 2, p. 100030, 1 dez. 2022.

ARENA, A. et al. Direct analysis of phthalate esters in vegetable oils by means of comprehensive two-dimensional gas chromatography combined with triple quadrupole mass spectrometry. *Food Chemistry*, v. 396, 1 dez. 2022.

ARGAMAN YA. PILOT-PLANT STUDIES OF FLOCCULATION. *Journal - American Water Works Association*, v. 63, n. 12, p. 775–777, 1 dez. 1971.

ARMAN, N. Z. et al. A Review on Emerging Pollutants in the Water Environment: Existences, Health Effects and Treatment Processes. *Water*, v. 13, n. 22, p. 3258, 17 nov. 2021.

AZCUNE, G. et al. Trends in the monitoring of legacy and emerging organic pollutants in protected areas. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, v. 34, 1 jun. 2022.

BABATUNDE, A. O.; ZHAO, Y. Q. Constructive Approaches Toward Water Treatment Works Sludge Management: An International Review of Beneficial Reuses. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 37, n. 2, p. 129–164, 1 mar. 2006.

BABUSHOK, V. I. et al. Development of a database of gas chromatographic retention properties of organic compounds. *Journal of Chromatography A*, v. 1157, n. 1–2, p. 414–421, 20 jul. 2007.

BADOIL, L.; BENANOU, D. Characterization of volatile and semivolatile compounds in waste landfill leachates using stir bar sorptive extraction-GC/MS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 393, n. 3, p. 1043–1054, 5 fev. 2009.

BAHAGHIGHAT, H. D.; FREYE, C. E.; SYNOVEC, R. E. Recent advances in modulator technology for comprehensive two-dimensional gas chromatography. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, v. 113, p. 379–391, 1 abr. 2019.

BAI, X. et al. Occurrence, distribution, and seasonality of emerging contaminants in urban watersheds. *Chemosphere*, v. 200, p. 133–142, 1 jun. 2018.

- BARRADO-MORENO, M. M.; BELTRÁN-HEREDIA, J.; MARTÍN-GALLARDO, J. Removal of Oocystis algae from freshwater by means of tannin-based coagulant. *Journal of Applied Phycology*, v. 28, n. 3, p. 1589–1595, 1 jun. 2016.
- BELLO, A. et al. Aminomethylation of spruce tannins and their application as coagulants for water clarification. *Separation and Purification Technology*, v. 242, p. 116765, 1 jul. 2020.
- BELTRÁN-HEREDIA, J.; SÁNCHEZ-MARTÍN, J.; DÁVILA-ACEDO, M. A. Optimization of the synthesis of a new coagulant from a tannin extract. *Journal of Hazardous Materials*, v. 186, n. 2–3, p. 1704–1712, 28 fev. 2011.
- BELTRÁN-HEREDIA, J.; SÁNCHEZ-MARTÍN, J.; GÓMEZ-MUÑOZ, M. C. New coagulant agents from tannin extracts: Preliminary optimisation studies. *Chemical Engineering Journal*, v. 162, n. 3, p. 1019–1025, 1 set. 2010.
- BELTRÁN-HEREDIA, J.; SÁNCHEZ-MARTÍN, J.; SOLERA-HERNÁNDEZ, C. Anionic surfactants removal by natural coagulant/flocculant products. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 48, n. 10, p. 5085–5092, 20 maio 2009.
- BENEDETTI, B. et al. Determination of multi-class emerging contaminants in sludge and recovery materials from waste water treatment plants: Development of a modified QuEChERS method coupled to LC–MS/MS. *Microchemical Journal*, v. 155, 1 jun. 2020.
- BIDLINGMEYER, B. A.; WARREN, F. V. Column Efficiency Measurement. *Analytical Chemistry*, v. 56, n. 14, p. 1583–1596, 1984.
- BOLLER, M.; BLASER, S. Particles under stress. *Water Science and Technology*, v. 37, n. 10, p. 9–29, 1 jan. 1998.
- BOLTO, B.; GREGORY, J. Organic polyelectrolytes in water treatment. *Water Research*, v. 41, n. 11, p. 2301–2324, 1 jun. 2007.
- BONGIOVANI, M. C. et al. The benefits of using natural coagulants to obtain potable water. *Acta Scientiarum. Technology*, v. 32, n. 2, p. 167–170, 12 jul. 2010.
- BOURGEOIS, J. C.; WALSH, M. E.; GAGNON, G. A. Treatment of drinking water residuals: comparing sedimentation and dissolved air flotation performance with optimal cation ratios. *Water Research*, v. 38, n. 5, p. 1173–1182, 1 mar. 2004.
- BOUYER, D.; ESCUDIÉ, R.; LINÉ, A. Experimental Analysis of Hydrodynamics in a Jar-test. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 83, n. 1, p. 22–30, 1 jan. 2005.
- BUBAKOVA, P.; PIVOKONSKY, M. The influence of velocity gradient on properties and filterability of suspension formed during water treatment. *Separation and Purification Technology*, v. 92, p. 161–167, 18 maio 2012.
- CARREIRA, R. S. et al. Evidence of sewage input to inner shelf sediments in the NE coast of Brazil obtained by molecular markers distribution. *Marine Pollution Bulletin*, v. 90, n. 1–2, p. 312–316, 15 jan. 2015.

CELEIRO, M.; LLOMPART, M.; DAGNAC, T. Green analytical methodologies to determine personal care products in solid environmental matrices: Soils, sediments, sludge and biota - A review. *Advances in Sample Preparation*, v. 2, p. 100013, maio 2022.

CERQUEIRA, M. B. R. et al. Evaluation of the QuEChERS method for the extraction of pharmaceuticals and personal care products from drinking-water treatment sludge with determination by UPLC-ESI-MS/MS. *Chemosphere*, v. 107, p. 74–82, 1 jul. 2014.

CERQUEIRA, M. B. R.; CALDAS, S. S.; PRIMEL, E. G. New sorbent in the dispersive solid phase extraction step of quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe for the extraction of organic contaminants in drinking water treatment sludge. *Journal of Chromatography A*, v. 1336, p. 10–22, 4 abr. 2014.

CEYLAN KOYDEMIR, H. et al. Smartphone-based turbidity reader. *Scientific Reports*, v. 9, 2019.

CHEN, P. et al. Urban river water quality monitoring based on self-optimizing machine learning method using multi-source remote sensing data. *Ecological Indicators*, v. 146, p. 109750, 1 fev. 2023.

CHOY, S. Y. et al. A review on common vegetables and legumes as promising plant-based natural coagulants in water clarification. *International Journal of Environmental Science and Technology*, v. 12, n. 1, p. 367–390, 1 jan. 2015.

COMUSA. Site institucional. Acesso em 13 junho. 2019, disponível em www.comusa.com.br.

CUNHA, D. G. F.; SABOGAL-PAZ, L. P.; DODDS, W. K. Land use influence on raw surface water quality and treatment costs for drinking supply in São Paulo State (Brazil). *Ecological Engineering*, v. 94, p. 516–524, 1 set. 2016.

DALLÜGE, J. et al. Comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometric detection applied to the determination of pesticides in food extracts. *Journal of Chromatography A*, v. 965, n. 1–2, p. 207–217, 2 ago. 2002.

DALLÜGE, J. et al. Unravelling the composition of very complex samples by comprehensive gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry: Cigarette smoke. *Journal of Chromatography A*, v. 974, n. 1–2, p. 169–184, 18 out. 2002.

DANELON, A. F.; AUGUSTO, F. G.; SPOLADOR, H. F. S. Water resource quality effects on water treatment costs: An analysis for the Brazilian case. *Ecological Economics*, v. 188, p. 107134, 1 out. 2021.

DASSANAYAKE, K. B. et al. A review on alum sludge reuse with special reference to agricultural applications and future challenges. *Waste Management*, v. 38, n. 1, p. 321–335, 1 abr. 2015.

DAYARATHNE, H. N. P. et al. Removal of natural organic matter from source water: Review on coagulants, dual coagulation, alternative coagulants, and mechanisms. *Journal of Water Process Engineering*, v. 40, p. 101820, 1 abr. 2021.

DAYARATHNE, H. N. P. et al. Optimisation of dual coagulation process for the removal of turbidity in source water using streaming potential. *Groundwater for Sustainable Development*, v. 16, 1 fev. 2022.

DE LA CRUZ, N. et al. Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photo-fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge. *Water Research*, v. 46, n. 6, p. 1947–1957, 15 abr. 2012.

DE LIMA VAZ, L. G. et al. Avaliação da eficiência de diferentes agentes coagulantes na remoção de cor e turbidez em efluente de galvanoplastia. *Eclética Química*, v. 35, n. 4, p. 45–54, 2010.

DEAN, M.; MURPHY, B. T.; BURDETTE, J. E. Phytosteroids beyond estrogens: Regulators of reproductive and endocrine function in natural products. *Molecular and Cellular Endocrinology*, v. 442, p. 98–105, 15 fev. 2017.

DELA JUSTINA, M. et al. Using vegetable tannin and polyaluminium chloride as coagulants for dairy wastewater treatment: A comparative study. *Journal of Water Process Engineering*, v. 25, p. 173–181, 1 out. 2018.

DIMANDJA, J. M. D. Introduction and historical background: the “inside” story of comprehensive two-dimensional gas chromatography. *Separation Science and Technology (New York)*, v. 12, p. 1–40, 1 jan. 2020.

DOMÍNGUEZ, A. et al. Gas chromatographic–mass spectrometric study of the oil fractions produced by microwave-assisted pyrolysis of different sewage sludges. *Journal of Chromatography A*, v. 1012, n. 2, p. 193–206, 19 set. 2003.

DOS SANTOS, J. D. et al. Use of different coagulants for cassava processing wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 6, n. 2, p. 1821–1827, 1 abr. 2018.

EDITORS, G. et al. The Potential Use of Natural Coagulants and Flocculants in the Treatment of Urban Waters. *Chemical engineering transactions*, v. 39, 2014.

EDWARDS, M.; MOSTAFA, A.; GÓRECKI, T. Modulation in comprehensive two-dimensional gas chromatography: 20 years of innovation. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 401, n. 8, p. 2335–2349, nov. 2011.

EL-GAAYDA, J. et al. Natural flocculants for the treatment of wastewaters containing dyes or heavy metals: A state-of-the-art review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 9, n. 5, p. 106060, 1 out. 2021.

ENGEL, E. et al. Benchmarking of candidate detectors for multiresidue analysis of pesticides by comprehensive two-dimensional gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, v. 1311, p. 140–148, 11 out. 2013.

FABRES, R. B. et al. Evaluation of virus recovery methods and efficiency of tannin-derived coagulants in removing total coliforms, *E. coli* and enteric viruses in effluents of a domestic

sewage treatment plant. *Water science and technology: a journal of the International Association on Water Pollution Research*, v. 76, n. 7–8, p. 2195–2202, 1 out. 2017.

FAN, H.; HE, K.; WANG, J. Study of sewage sludge pyrolysis liquids using comprehensive two-dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry. *Fuel*, v. 185, p. 281–288, 1 dez. 2016.

FATTA-KASSINOS, D.; MERIC, S.; NIKOLAOU, A. Pharmaceutical residues in environmental waters and wastewater: current state of knowledge and future research Abstract Pollution from pharmaceuticals in the. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 399, p. 251–275, 2010.

FERRARI-LIMA, A. M. et al. Photodegradation of petrol station wastewater after coagulation/flocculation with tannin-based coagulant. *Catalysis Today*, v. 209, p. 79–83, 15 jun. 2013.

FIORE, F. A. et al. Water sludge reuse as a geotechnical component in road construction: Experimental study. *Cleaner Engineering and Technology*, v. 9, p. 100512, 1 ago. 2022.

FITZ, B. D. et al. Fast, high peak capacity separations in comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v. 1266, p. 116–123, 30 nov. 2012.

FLATEN, T. P. Aluminium as a risk factor in Alzheimer's disease, with emphasis on drinking water. *Brain Research Bulletin*, v. 55, n. 2, p. 187–196, 15 maio 2001.

FRANCESCHI, M. et al. Possibilities of the numerical treatment of images to assess quantitatively the morphological characters of flocs. *Waste Management*, v. 10, n. 2, p. 85–94, 1 jan. 1990.

FRYSINGER, G. S.; GAINES, R. B.; REDDY, C. M. GC × GC—A New Analytical Tool For Environmental Forensics. *Environmental Forensics*, v. 3, n. 1, p. 27–34, 1 mar. 2002.

FUJIWARA, N.; KINOSHITA, M.; AKITA, H. New total synthesis of (+)-ambrein. *Tetrahedron: Asymmetry*, v. 17, n. 21, p. 3037–3045, 17 nov. 2006.

GANI, K. M.; RAJPAL, A.; KAZMI, A. A. Contamination level of four priority phthalates in North Indian wastewater treatment plants and their fate in sequencing batch reactor systems. *Environ Sci Process Impacts*, v. 18, p. 406–416, 2016.

GAO, D. et al. Occurrence and fate of phthalate esters in full-scale domestic wastewater treatment plants and their impact on receiving waters along the Songhua River in China. *Chemosphere*, v. 95, p. 24–32, 1 jan. 2014.

GENUIT, W.; CHAABANI, H. Comprehensive two-dimensional gas chromatography-field ionization time-of-flight mass spectrometry (GCxGC-FI-TOFMS) for detailed hydrocarbon middle distillate analysis. *International Journal of Mass Spectrometry*, v. 413, p. 27–32, 1 fev. 2017.

GEORGE, S.; PANDIT, P.; GUPTA, A. B. Residual aluminium in water defluoridated using activated alumina adsorption – Modeling and simulation studies. *Water Research*, v. 44, n. 10, p. 3055–3064, 1 maio 2010.

GIOCASTRO, B. et al. Cryogenic modulation fast GC $\times$ GC–MS using a 10 m microbore column combination: Concept, method optimization, and application. *Journal of Separation Science*, v. 41, n. 5, p. 1112–1117, 1 mar. 2018.

GODFREY, A. R. et al. Use of QuEChERS as a manual and automated high-throughput protocol for investigating environmental matrices. *Chemosphere*, v. 308, 1 dez. 2022.

GOGOI, A. et al. Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: A review. *Groundwater for Sustainable Development*, v. 6, p. 169–180, 1 mar. 2018.

GRAHAM, N. et al. Characterisation and coagulation performance of a tannin-based cationic polymer: A preliminary assessment. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 327, n. 1–3, p. 9–16, 15 set. 2008.

GUIRONNET, A.; WIEST, L.; VULLIET, E. Improvement of the QuEChERS extraction step by matrix-dispersion effect and application on beta-lactams analysis in wastewater sludge by LC-MS/MS. *Talanta*, v. 237, p. 122923, 15 jan. 2022.

GUTBROD, K.; ROMER, J.; DÖRMANN, P. Phytol metabolism in plants. *Progress in Lipid Research*, v. 74, p. 1–17, 1 abr. 2019.

HAMAN, C. et al. Occurrence, fate and behavior of parabens in aquatic environments: A review. *Water Research*, v. 68, p. 1–11, 1 jan. 2015.

HAMEED, Y. T. et al. A tannin-based agent for coagulation and flocculation of municipal wastewater: Chemical composition, performance assessment compared to Polyaluminum chloride, and application in a pilot plant. *Journal of Environmental Management*, v. 184, p. 494–503, 15 dez. 2016.

HARYNUK, J.; MARRIOTT, P. J. Fast GC $\times$ GC with short primary columns. *Analytical Chemistry*, v. 78, n. 6, p. 2028–2034, 15 mar. 2006.

HERRERO, Ó.; PLANELLÓ, R.; MORCILLO, G. The plasticizer benzyl butyl phthalate (BBP) alters the ecdysone hormone pathway, the cellular response to stress, the energy metabolism, and several detoxication mechanisms in *Chironomus riparius* larvae. *Chemosphere*, v. 128, p. 266–277, 1 jun. 2015.

HOPPEN, C. et al. Co-disposição de lodo centrifugado de Estação de Tratamento de Água (ETA) em matriz de concreto: método alternativo de preservação ambiental). *Cerâmica*, v. 51, p. 85–95, 2005.

HUANG, A. K. et al. Sequential process of coagulation/flocculation/sedimentation- adsorption - Microfiltration for laundry effluent treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 7, n. 4, 1 ago. 2019.

HUANG, J. et al. A novel framework to predict water turbidity using Bayesian modeling. *Water Research*, v. 202, p. 117406, 1 set. 2021.

IBRAHIM, A.; YASER, A. Z.; LAMAMING, J. Synthesising tannin-based coagulants for water and wastewater application: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 9, n. 1, p. 105007, 1 fev. 2021.

IEDA, T. et al. Environmental analysis of chlorinated and brominated polycyclic aromatic hydrocarbons by comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to high-resolution time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v. 1218, n. 21, p. 3224–3232, 27 maio 2011.

IGLESIAS, C. et al. Turbidity Prediction in a River Basin by Using Artificial Neural Networks: A Case Study in Northern Spain. *Water Resources Management*, v. 28, n. 2, p. 319–331, 20 jan. 2014.

JARVIS, P.; JEFFERSON, B.; PARSONS, S. A. How the natural organic matter to coagulant ratio impacts on floc structural properties. *Environmental science & technology*, v. 39, n. 22, p. 8919–8924, 15 nov. 2005.

JEYASHANTHI, J. et al. Assessment of physical and chemical water quality parameters using naive bayes control algorithm. *Materials Today: Proceedings*, 5 dez. 2022.

JIANG, J. Q. The role of coagulation in water treatment. *Current Opinion in Chemical Engineering*, v. 8, p. 36–44, 1 maio 2015.

JINDAROM, C. et al. Thermochemical decomposition of sewage sludge in CO₂ and N₂ atmosphere. *Chemosphere*, v. 67, n. 8, p. 1477–1484, 1 abr. 2007.

JUNGE, M. et al. Fast Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography with Cryogenic Modulation. *Anal. Chem.*, v. 79, n. 12, p. 4448–4454, 2007.

KASPRZAK, P. et al. Extreme Weather Event Triggers Cascade Towards Extreme Turbidity in a Clear-water Lake. *Ecosystems*, v. 20, n. 8, p. 1407–1420, 1 dez. 2017.

KATAYAMA, V. T. et al. Quantificação da produção de lodo de estações de tratamento de água de ciclo completo: uma análise crítica. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 20, n. 4, p. 559–569, 1 out. 2015.

KAWAMURA, S. Coagulation Considerations. *Journal (American Water Works Association)*, v. 65, n. 6, p. 417-423, 1973.

KEELEY, J.; JARVIS, P.; JUDD, S. J. Coagulant recovery from water treatment residuals: A review of applicable technologies. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 44, n. 24, p. 2675–2719, 2014.

KEMMLEIN, S.; HAHN, O.; JANN, O. Emissions of organophosphate and brominated flame retardants from selected consumer products and building materials. *Atmospheric Environment*, v. 37, n. 39–40, p. 5485–5493, 2003.

KENGERSKI, A. L. et al. Flotação por ar dissolvido no pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios utilizando cloreto férrico e tanino vegetal. *Revista Brasileira de Gestão Ambiental e Sustentabilidade*, n. 7, p. 257–267, 2020.

KLEE, M. S. et al. Fast Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography with Cryogenic Modulation. *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol*, v. 878, n. 2, p. 4448, 2000.

KLEE, M. S. et al. Evaluation of conditions of comprehensive two-dimensional gas chromatography that yield a near-theoretical maximum in peak capacity gain. *Journal of Chromatography A*, v. 1383, p. 151–159, 27 fev. 2015.

KRISTENSON, E. M. et al. Evaluation of modulators and electron-capture detectors for comprehensive two-dimensional GC of halogenated organic compounds. *Journal of Chromatography A*, v. 1019, n. 1–2, p. 65–77, 26 nov. 2003.

KUMAR, L.; AFZAL, M. S.; AHMAD, A. Prediction of water turbidity in a marine environment using machine learning: A case study of Hong Kong. *Regional Studies in Marine Science*, v. 52, p. 102260, 1 maio 2022.

LAPWORTH, D. J. et al. Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence. *Environmental Pollution*, v. 163, p. 287–303, 1 abr. 2012.

LI, Y. et al. Concentration profiles of a typical ultraviolet filter benzophenone-3 and its derivatives in municipal sewage sludge in China: Risk assessment in sludge-amended soil. *Science of The Total Environment*, v. 811, p. 152329, 10 mar. 2022.

LIU, Z. HUA; KANJO, Y.; MIZUTANI, S. A review of phytoestrogens: Their occurrence and fate in the environment. *Water Research*, v. 44, n. 2, p. 567–577, 1 jan. 2010.

LLORCA, M. et al. Review of emerging contaminants in aquatic biota from Latin America: 2002–2016. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 36, n. 7, p. 1716–1727, 1 jul. 2017

LOOS, R. et al. EU-wide monitoring survey on emerging polar organic contaminants in wastewater treatment plant effluents. *Water Research*, v. 47, n. 17, p. 6475–6487, 1 nov. 2013.

MACHADO, G. et al. Chemical modification of tannins from *Acacia mearnsii* to produce formaldehyde free flocculant. *Science of The Total Environment*, v. 745, p. 140875, 25 nov. 2020.

MARRIOTT, P.; SHELLIE, R. Principles and applications of comprehensive two-dimensional gas chromatography. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, v. 21, n. 9–10, p. 573–583, 2002.

MARTÍN-POZO, L. et al. Analytical methods for the determination of emerging contaminants in sewage sludge samples. A review. *Talanta*, v. 192, p. 508–533, 15 jan. 2019.

MARTINS, C. D. C.; FILLMANN, G.; MONTONE, R. C. Natural and anthropogenic sterols inputs in surface sediments of Patos Lagoon, Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 18, n. 1, p. 106–115, 2007.

MARTINS, D. S. et al. Sludge from a water treatment plant as an adsorbent of endocrine disruptors. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 10, n. 4, p. 108090, 1 ago. 2022.

MATILAINEN, A.; VEPSÄLÄINEN, M.; SILLANPÄÄ, M. Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 159, n. 2, p. 189–197, 15 set. 2010.

MATISOVÁ, E.; DÖMÖTÖROVÁ, M. Fast gas chromatography and its use in trace analysis. *Journal of Chromatography A*, v. 1000, n. 1–2, p. 199–221, 6 jun. 2003.

MCKNIGHT, U. S. et al. Sources, occurrence and predicted aquatic impact of legacy and contemporary pesticides in streams. *Environmental Pollution*, v. 200, p. 64–76, 1 maio 2015.

MCLACHLAN, D. R. C. et al. Risk for neuropathologically confirmed Alzheimer's disease and residual aluminum in municipal drinking water employing weighted residential histories. *Neurology*, v. 46, n. 2, p. 401–405, 1 fev. 1996.

MIKALIUNAITE, L. et al. Valve-based comprehensive two-dimensional gas chromatography with quadrupole mass spectrometry detection using a porous layer open tubular column in the first dimension. *Journal of Chromatography Open*, v. 3, p. 100076, 1 nov. 2023.

MONTAGNER, C. C. et al. Ten Years-Snapshot of the Occurrence of Emerging Contaminants in Drinking, Surface and Ground Waters and Wastewaters from São Paulo State, Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 30, n. 3, p. 614–632, 2019.

MORAES, B. S. et al. Produção de coagulante a base de tanino de *acacia mearnsii* e potenciais usos no setor industrial e no tratamento de água para consumo humano: a experiência brasileira. *Revista AIDIS de Ingeniería y Ciencias Ambientales*, v. 12, n. 1, p. 169–180, 2019.

MOSTAFA, A.; EDWARDS, M.; GÓRECKI, T. Optimization aspects of comprehensive two-dimensional gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, v. 1255, p. 38–55, 14 set. 2012.

MÜHLEN, C. VON; MARRIOTT, P. J. Transferência de métodos cromatográficos monodimensionais para cromatografia gasosa bidimensional abrangente e boas práticas para controle de qualidade experimental. *Scientia Chromatographica*, v. 8, n. 1, p. 63–77, 2016.

MURRELL, K. A.; DORMAN, F. L. A comparison of liquid-liquid extraction and stir bar sorptive extraction for multiclass organic contaminants in wastewater by comprehensive two-dimensional gas chromatography time of flight mass spectrometry. *Talanta*, v. 221, p. 121481, 1 jan. 2021.

MURTADA, K. et al. Thin-film microextraction combined with comprehensive two-dimensional gas chromatography time-of-flight mass spectrometry screening for presence of multiclass organic pollutants in drinking water samples. *Talanta*, v. 242, p. 123301, 15 maio 2022.

MUSCALU, A. M.; GÓRECKI, T. Comprehensive two-dimensional gas chromatography in environmental analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, v. 106, p. 225–245, 1 set. 2018.

MYERS, D. *Surfactant Science and Technology* - Disponível em: <https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=dQXtDwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP15&ots=2tS6WQ9gem&sig=I2QvyXqDhZpZs8AFr5r3bib8Sxc&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false>. Acesso em: 25 dez. 2022.

NAKAGAWA, K. et al. On the use of coprostanol to identify source of nitrate pollution in groundwater. *Journal of Hydrology*, v. 550, p. 663–668, 1 jul. 2017.

NAYERI, D.; MOUSAVI, S. A. A comprehensive review on the coagulant recovery and reuse from drinking water treatment sludge. *Journal of Environmental Management*, v. 319, p. 115649, 1 out. 2022.

NDABIGENGESERE, A.; NARASIAH, K. S.; TALBOT, B. G. Active agents and mechanism of coagulation of turbid waters using *Moringa oleifera*. *Water Research*, v. 29, n. 2, p. 703–710, 1 fev. 1995.

NGENO, E. C. et al. Sustainable re-utilization of waste materials as adsorbents for water and wastewater treatment in Africa: Recent studies, research gaps, and way forward for emerging economies. *Environmental Advances*, v. 9, p. 100282, 1 out. 2022.

NNAJI, N. J. N. et al. Modelling the coag-flocculation kinetics of cashew nut testa tannins in an industrial effluent. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 20, n. 4, p. 1930–1935, 25 jul. 2014.

NOSHEEN, A. et al. Fast comprehensive two-dimensional gas chromatography method for fatty acid methyl ester separation and quantification using dual ionic liquid columns. *Journal of Chromatography A*, v. 1312, p. 118–123, 18 out. 2013.

OKOLO, B. I. et al. Coagulation kinetic study and optimization using response surface methodology for effective removal of turbidity from paint wastewater using natural coagulants. *Scientific African*, v. 14, p. e00959, 1 nov. 2021.

OTOMO, J. I. et al. Avaliação de estrógenos nas águas destinadas ao abastecimento público na região do rio Paraíba do Sul, SP. SP. In: *Congresso Internacional De Tecnologias Para O Meio Ambiente*, 2., 28-30 de abril, 2010, Bento Gonçalves, RS. Anais... 2010. Disponível em: <http://repositorio.ipen.br/handle/123456789/13209>. Acesso em: 15 jun. 2023.

ÖZACAR, M.; ŞENGİL, I. A. Effectiveness of tannins obtained from valonia as a coagulant aid for dewatering of sludge. *Water Research*, v. 34, n. 4, p. 1407–1412, 1 mar. 2000.

ÖZACAR, M.; ŞENGİL, I. A. Evaluation of tannin biopolymer as a coagulant aid for coagulation of colloidal particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 229, n. 1–3, p. 85–96, 24 nov. 2003.

PAL, A. et al. Emerging contaminants of public health significance as water quality indicator compounds in the urban water cycle. *Environment International*, v. 71, p. 46–62, 1 out. 2014.

PALMA, G.; FREER, J.; BAEZA, J. Removal of metal ions by modified *Pinus radiata* bark and tannins from water solutions. *Water Research*, v. 37, n. 20, p. 4974–4980, 1 dez. 2003.

PANIĆ TADEUSZ GÓRECKI, O. Comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC×GC) in environmental analysis and monitoring. *Anal Bioanal Chem*, v. 386, p. 1013–1023, 2006.

PARNAUDEAU, V.; DIGNAC, M. F. The organic matter composition of various wastewater sludges and their neutral detergent fractions as revealed by pyrolysis-GC/MS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 78, n. 1, p. 140–152, 1 jan. 2007.

PÉREZ-LEMUS, N. et al. Analytical methodologies for the determination of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in sewage sludge: A critical review. *Analytica Chimica Acta*, v. 1083, p. 19–40, 20 nov. 2019.

PEYSSON, W.; VULLIET, E. Determination of 136 pharmaceuticals and hormones in sewage sludge using quick, easy, cheap, effective, rugged and safe extraction followed by analysis with liquid chromatography–time-of-flight-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v. 1290, p. 46–61, 17 maio 2013.

PHILLIPS, J. B.; BEENS, J. Comprehensive two-dimensional gas chromatography: a hyphenated method with strong coupling between the two dimensions. *Journal of Chromatography A*, v. 856, n. 1–2, p. 331–347, 24 set. 1999.

PHILLIPS, J. B.; XU, J. Comprehensive multi-dimensional gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, v. 703, n. 1–2, p. 327–334, 26 jun. 1995.

POIRIER, J. et al. Double-blind, vehicle-controlled randomized twelve-month neurodevelopmental toxicity study of common aluminum salts in the rat. *Neuroscience*, v. 193, p. 338–362, 13 out. 2011.

PRABHA, S. P.; KARTHIK, C.; CHANDRIKA, S. H. Phytol – A biosurfactant from the aquatic weed *Hydrilla verticillata*. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, v. 17, p. 736–742, 1 jan. 2019.

PRATT, C. et al. Degradation and responses of coprostanol and selected sterol biomarkers in sediments to a simulated major sewage pollution event: A microcosm experiment under sub-tropical estuarine conditions. *Organic Geochemistry*, v. 39, n. 3, p. 353–369, 1 mar. 2008.

PREBIHALO, S. et al. Determination of emerging contaminants in wastewater utilizing comprehensive two-dimensional gas-chromatography coupled with time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v. 1419, p. 109–115, 15 maio 2015.

PURCARO, G. et al. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetable oils using solid-phase microextraction–comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled with time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v. 1161, n. 1–2, p. 284–291, 17 ago. 2007.

RAMOS, S.; HOMEM, V.; SANTOS, L. Development and optimization of a QuEChERS-GC–MS/MS methodology to analyse ultraviolet-filters and synthetic musks in sewage sludge. *Science of The Total Environment*, v. 651, p. 2606–2614, 15 fev. 2019.

RAZA, M.; ALORAINY, M. S.; ALGHASHAM, A. A. Evaluation of ambrein and epicoprostanol for their antioxidant properties: Protection against adriamycin-induced free radical toxicity. *Food and Chemical Toxicology*, v. 45, n. 9, p. 1614–1619, 1 set. 2007.

REICHERT, G. et al. Emerging contaminants and antibiotic resistance in the different environmental matrices of Latin America. *Environmental Pollution*, v. 255, p. 113140, 1 dez. 2019.

RENAULT, F. et al. Chitosan for coagulation/flocculation processes – An eco-friendly approach. *European Polymer Journal*, v. 45, n. 5, p. 1337–1348, 1 maio 2009.

RICHARDSON, S. D.; TERNES, T.; TERNES, T. A. Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. 2017.

ROSA BOLEDA, M. et al. Evaluation of the presence of drugs of abuse in tap waters. *Chemosphere*, v. 84, n. 11, p. 1601–1607, 2011.

RUTKOWSKA, M. et al. Liquid–phase microextraction: A review of reviews. *Microchemical Journal*, v. 149, p. 103989, 1 set. 2019.

RYAN, D.; MARRIOTT, P. Comprehensive two-dimensional gas chromatography. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 376, n. 3, p. 295–297, 1 jun. 2003.

SALEEM, M.; BACHMANN, R. T. A contemporary review on plant-based coagulants for applications in water treatment. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 72, p. 281–297, 25 abr. 2019.

SALVIA, M. V. et al. Development of a multi-residue method using acetonitrile-based extraction followed by liquid chromatography–tandem mass spectrometry for the analysis of steroids and veterinary and human drugs at trace levels in soil. *Journal of Chromatography A*, v. 1245, p. 122–133, 6 jul. 2012.

SALVIA, M. V.; CREN-OLIVÉ, C.; VULLIET, E. Statistical evaluation of the influence of soil properties on recoveries and matrix effects during the analysis of pharmaceutical compounds and steroids by quick, easy, cheap, effective, rugged and safe extraction followed by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v. 1315, p. 53–60, 8 nov. 2013.

SÁNCHEZ, M. E. et al. Effect of pyrolysis temperature on the composition of the oils obtained from sewage sludge. *Biomass and Bioenergy*, v. 33, n. 6–7, p. 933–940, 1 jun. 2009.

SÁNCHEZ-MARTÍN, J.; BELTRÁN-HEREDIA, J.; SOLERA-HERNÁNDEZ, C. Surface water and wastewater treatment using a new tannin-based coagulant. Pilot plant trials. *Journal of Environmental Management*, v. 91, n. 10, p. 2051–2058, 1 out. 2010.

SÁNCHEZ-MARTÍN, J.; GONZÁLEZ-VELASCO, M.; BELTRÁN-HEREDIA, J. Acacia mearnsii de Wild Tannin-Based Flocculant in Surface. *Water Treatment*, v. 29, n. 2, p. 119–135, 2009.

SÁNCHEZ-MARTÍN, J.; GONZÁLEZ-VELASCO, M.; BELTRÁN-HEREDIA, J. Surface water treatment with tannin-based coagulants from Quebracho (*Schinopsis balansae*). *Chemical Engineering Journal*, v. 165, n. 3, p. 851–858, 15 dez. 2010.

SANTOS BAZANELLA DOS, G. C. et al. Fluoride removal from water using combined moringa oleifera/ultrafiltration process. *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 223, n. 9, p. 6083–6093, 12 nov. 2012.

SCHENA, T. et al. Influence of acquisition rate on performance of fast comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled with time-of-flight mass spectrometry for coconut fiber bio-oil characterization. *Talanta*, v. 219, p. 121186, 1 nov. 2020.

SCHRIKS, M. et al. Toxicological relevance of emerging contaminants for drinking water quality. *Water Research*, v. 44, n. 2, p. 461–476, 1 jan. 2010.

ŞENGİL, M. Ö. A. İ. A. The Use of Tannins from Turkish Acorns (*Valonia*) in Water Treatment as a Coagulant and Coagulant Aid. *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*, v. 26, n. 3, p. 255–264, 1 mar. 2002.

SHARP, E. L. et al. Impact of fractional character on the coagulation of NOM. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 286, n. 1–3, p. 104–111, 1 set. 2006.

SHEK, W. M. et al. Synthetic polycyclic musks in Hong Kong sewage sludge. *Chemosphere*, v. 71, n. 7, p. 1241–1250, 1 abr. 2008.

SHEN, M. et al. Sentinel-3 OLCI observations of water clarity in large lakes in eastern China: Implications for SDG 6.3.2 evaluation. *Remote Sensing of Environment*, v. 247, p. 111950, 15 set. 2020.

SHI, W.; WANG, M. Characterization of global ocean turbidity from Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer ocean color observations. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, v. 115, n. C11, p. 11022, 1 nov. 2010.

SILLANPÄÄ, M. et al. Removal of natural organic matter in drinking water treatment by coagulation: A comprehensive review. *Chemosphere*, v. 190, p. 54–71, 1 jan. 2018.

SIRÉS, I.; BRILLAS, E. Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: A review. *Environment International*, v. 40, n. 1, p. 212–229, 1 abr. 2012.

SKOCZYŃSKA, E.; KORYTÁR, P.; DE BOER, J. Maximizing chromatographic information from environmental extracts by GCxGC-ToF-MS. *Environmental Science and Technology*, v. 42, n. 17, p. 6611–6618, 1 set. 2008.

ŚLIWIŃSKA, M. et al. Application of Electronic Nose Based on Fast GC for Authenticity Assessment of Polish Homemade Liqueurs Called Nalewka. *Food Analytical Methods*, v. 9, n. 9, p. 2670–2681, 1 set. 2016.

STACKELBERG, P. E. et al. Efficiency of conventional drinking-water-treatment processes in removal of pharmaceuticals and other organic compounds. *Science of The Total Environment*, v. 377, n. 2–3, p. 255–272, 15 maio 2007.

STEFANUTO, P. H. et al. GC × GC-TOFMS and supervised multivariate approaches to study human cadaveric decomposition olfactive signatures. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 407, n. 16, p. 4767–4778, 28 jun. 2015.

SULEJ-SUCHOMSKA, A. M. et al. Solid phase microextraction-comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry: a new tool for determining PAHs in airport runoff water samples †. 2016.

TEH, C. Y. et al. Recent Advancement of Coagulation-Flocculation and Its Application in Wastewater Treatment. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 55, n. 16, p. 4363–4389, 27 abr. 2016.

TIJANI, J. O. et al. Pharmaceuticals, endocrine disruptors, personal care products, nanomaterials and perfluorinated pollutants: a review. *Environmental Chemistry Letters 2015 14:1*, v. 14, n. 1, p. 27–49, 9 nov. 2015.

TOBISZEWSKI, M.; BIGUS, P.; NAMIEŚNIK, J. Determination of parent and methylated polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples by dispersive liquid–liquid microextraction–two dimensional gas chromatography–time-of-flight mass spectrometry. *Analytical Methods*, v. 6, n. 17, p. 6678–6687, 7 ago. 2014.

TOMASI, I. T. et al. Tannin-based coagulants: Current development and prospects on synthesis and uses. *Science of The Total Environment*, v. 822, p. 153454, 20 maio 2022.

TRANCHIDA, P. Q. Comprehensive two-dimensional gas chromatography: A perspective on processes of modulation. *Journal of Chromatography A*, v. 1536, p. 2–5, 9 fev. 2018.

TRANCHIDA, P. Q.; MONDELLO, L. Detectors and basic data analysis. *Separation Science and Technology (New York)*, v. 12, p. 205–227, 1 jan. 2020.

TURNER, T. et al. Potential Alternative Reuse Pathways for Water Treatment Residuals: Remaining Barriers and Questions—a Review. *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 230, n. 9, p. 1–30, 1 set. 2019.

VAN DEN DOOL, H.; DEC. KRATZ, P. A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas-liquid partition chromatography. *Journal of Chromatography A*, v. 11, n. C, p. 463–471, 1963.

VARGAS-BERRONES, K. et al. Emerging pollutants (EPs) in Latin América: A critical review of under-studied EPs, case of study -Nonylphenol-. *Science of The Total Environment*, v. 726, p. 138493, 15 jul. 2020.

VEENAAS, C.; HAGLUND, P. Methodology for non-target screening of sewage sludge using comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to high-resolution mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 409, n. 20, p. 4867–4883, 1 ago. 2017.

VIJAYARAGHAVAN, G.; SIVAKUMAR, T. Application of plant based coagulants for waste water treatment. *Int. J. Adv. Eng. Res. Stud*, v. 1, p. 88-92, 2011.

VOLK, C. et al. Impact of enhanced and optimized coagulation on removal of organic matter and its biodegradable fraction in drinking water. *Water Research*, v. 34, n. 12, p. 3247–3257, 15 ago. 2000.

VON MÜHLEN, C. et al. Detector technologies for comprehensive two-dimensional gas chromatography. *Journal of Separation Science*, v. 29, n. 12, p. 1909–1921, ago. 2006.

VON MÜHLEN, C. et al. Comparative study of Eucalyptus dunnii volatile oil composition using retention indices and comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight and quadrupole mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v. 1200, n. 1, p. 34–42, 18 jul. 2008.

VON MÜHLEN, C.; MANGELLI, L. N. R.; MARRIOTT, P. J. Average theoretical peak time as a metric to analytical speed in one dimensional and multidimensional gas chromatographic separations. *Journal of Chromatography A*, v. 1667, p. 462887, 29 mar. 2022a.

VON MÜHLEN, C.; MARRIOTT, P. J. Retention indices in comprehensive two-dimensional gas chromatography. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 401, n. 8, p. 2351–2360, 9 nov. 2011.

WEI, H. et al. Coagulation/flocculation in dewatering of sludge: A review. *Water Research*, v. 143, p. 608–631, 15 out. 2018.

WILLIAMSON, L. N. et al. Quantitative gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry: a review. *Biomedical Chromatography*, v. 21, n. 7, p. 664–669, 1 jul. 2007.

WILSON, R. B. et al. Achieving high peak capacity production for gas chromatography and comprehensive two-dimensional gas chromatography by minimizing off-column peak broadening. *Journal of Chromatography A*, v. 1218, n. 21, p. 3130–3139, 27 maio 2011.

XU, Y. et al. Phthalates and polybrominated diphenyl ethers in retail stores. *Atmospheric Environment*, v. 87, p. 53–64, 1 abr. 2014.

YIN, C. Y. Emerging usage of plant-based coagulants for water and wastewater treatment. *Process Biochemistry*, v. 45, n. 9, p. 1437–1444, set. 2010a.

YU, M. et al. Research progress in comprehensive two-dimensional gas chromatography-mass spectrometry and its combination with olfactometry systems in the flavor analysis field. *Journal of Food Composition and Analysis*, v. 114, 1 dez. 2022.

ZHAN, X. et al. Influence of velocity gradient on aluminum and iron floc property for NOM removal from low organic matter surfacewater by coagulation. *Chemical Engineering Journal*, v. 166, n. 1, p. 116–121, 1 jan. 2011.

ZHAN, X. M.; ZHAO, X. Mechanism of lead adsorption from aqueous solutions using an adsorbent synthesized from natural condensed tannin. *Water Research*, v. 37, n. 16, p. 3905–3912, 1 set. 2003.

ZHANG, Z. et al. Determination of benzotriazole and benzophenone UV filters in sediment and sewage sludge. *Environmental Science and Technology*, v. 45, n. 9, p. 3909–3916, 1 maio 2011.

ZHANG, Z. et al. Effects of Slow-Mixing on the Coagulation Performance of Polyaluminum Chloride (PACl). *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 21, n. 3, p. 318–323, 1 mar. 2013a.

ZOBKOV, M. B.; ZOBKOVA, M. V. New spectroscopic method for true color determination in natural water with high agreement with visual methods. *Water Research*, v. 177, p. 115773, 15 jun. 2020.

ZULOAGA, O. et al. Overview of extraction, clean-up and detection techniques for the determination of organic pollutants in sewage sludge: A review. *Analytica Chimica Acta*, v. 736, p. 7–29, 29 jul. 2012.

APÊNDICE A - Identificação dos compostos presentes na amostra de lodo ETA referente ao mês de setembro de 2021, analisado por GC×GC/TOFMS.

Composto	¹ D (min)	² D (s)	S	R	S/N	Fórmula	Área (%)	LTPRI
Ácido dodecanóico	8,6	1,65	873	873	458.78	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	0,173	1603,7
Ácido tetradecanóico	9,9	1,785	898	898	4451.9	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	0,694	1782,8
Ácido pentadecanóico	10,35	1,74	913	913	491.73	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	0,089	1849,1
Ácido pentadecanóico	10,6	1,77	896	896	955.94	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	0,108	1886,5
Ácido hexadecanóico	11	1,765	852	852	247.80	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	0,023	1949,1
Z-11- Ácido hexadecanóico	11,1	1,905	940	940	586.37	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	0,159	1965,4
Ácido hexadecanóico	11,15	1,855	759	759	1586.8	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	0,162	1973,2
Ácido hexadecanóico	11,25	1,94	903	903	30249	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	6,731	1989,3
Ácido Gama-Linolênico	11,6	1,76	839	839	261.80	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	0,032	2045,1
Ácido hexadecanóico	11,6	1,65	805	805	924.11	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	0,047	2044,8
Ácido hexadecanóico	11,6	1,645	848	848	416.36	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	0,146	2044,7
Ácido eicosapentaenóico	11,65	1,82	772	772	77.853	C ₂₀ H ₃₀ O ₂	0,009	2053,3
Ácido heptadecanóico	11,7	1,79	775	775	229.74	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	0,456	2061,3
Ácido trans-13-octadecenóico	12,3	2,01	939	939	3710.6	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	0,663	2162,7
Ácido octadecanóico	12,45	1,905	871	871	15679	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	2,648	2188,2
Ácido trans-13-octadecenóico	17,2	1,97	866	875	130.86	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	0,023	3158,8
Ácido oleico	18	2,115	852	852	116.64	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	0,013	3345,4
Ácido heptadecanóico	11,85	1,815	832	832	523.63	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	0,110	2085,5
Ácido (E)-octadec-13-enóico	12,7	1,755	848	848	124.16	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	0,019	2231,4
Ácido cis-10-Nonadecenóico	17,6	1,975	839	839	47.607	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	0,004	3251.8
n-Tridecanol	5,7	1,425	701	701	55.234	C ₁₃ H ₂₈ O	0,036	1257.8
2-Tridecenol, (E)-	9,25	1,75	796	804	55.565	C ₁₃ H ₂₆ O	0,021	1690.6
Hexadecenol, trans-9-	10,95	1,64	961	961	496.88	C ₁₆ H ₃₂ O	0,164	1940,8
1-Decanol	11,05	1,615	792	792	19.638	C ₁₀ H ₂₂ O	0,002	1956,7
1-Eicosanol	12,05	1,605	690	697	79.539	C ₂₀ H ₄₂ O	0,020	2118,4
Hexadecenol, trans-9-	12,25	1,665	964	964	2502.8	C ₁₆ H ₃₂ O	0,867	2153,1
Fitol	12,4	1,66	805	805	3465.0	C ₂₀ H ₄₀ O	0,668	2178,9
1-Decanol, 2-etil-	12,65	1,525	825	825	47.082	C ₁₂ H ₂₆ O	0,001	2222,0
1-Eicosanol	13,05	1,625	802	806	822.77	C ₂₀ H ₄₂ O	0,747	2292,5
Octacosanol	13,25	1,63	872	872	600.22	C ₂₈ H ₅₈ O	0,334	2328,6
Hexadecenol, trans-9-	14,6	1,685	900	900	15.169	C ₁₆ H ₃₂ O	0,006	2585,6
1-Eicosanol	15,6	1,705	883	883	185.13	C ₂₀ H ₄₂ O	0,109	2795,2
2-Metil-Z,Z-3,13-octadecadienol	17,2	2	857	869	25.113	C ₁₉ H ₃₆ O	0,002	3158,9
(R)-(-)-14-Metil-8-hexadeol	18	2,205	767	812	16.635	C ₁₇ H ₃₂ O	0,001	3345,8
1-Dodecanol	8,5	1,455	802	802	132.68	C ₁₂ H ₂₆ O	0,141	1590,2
E-2-Octadecadecenol	9,1	1,55	866	896	56.988	C ₁₈ H ₃₆ O	0,014	1670,1

Composto	¹ D (min)	² D (s)	S	R	S/N	Fórmula	Área (%)	LTPRI
1-Eicosanol	12,65	1,64	867	867	713.83	C ₂₀ H ₄₂ O	0,257	2222,3
Ambreína	17	2,635	821	821	86.653	C ₃₀ H ₅₂ O	0,006	3114,9
Farnesol isomer a	15,7	1,905	834	853	106.62	C ₁₅ H ₂₆ O	0,042	2817,4
α-Cadinol	9,1	2,13	851	869	74.047	C ₁₅ H ₂₆ O	0,006	1671,4
.tau.-Muurolol	9	2,105	842	843	127.68	C ₁₅ H ₂₆ O	0,012	1658,0
2-metil-1,2,3,4-tetrahidronaftaleno	5,4	2,01	887	887	156.59	C ₁₁ H ₁₄	0,013	1227,0
5,7-dimetil-1,2,3,4-tetrahidronaftaleno	7	2,175	846	852	66.387	C ₁₂ H ₁₆	0,004	1404,4
1-etil-2,4-dimetil benzeno	4,05	1,62	952	952	422.77	C ₁₀ H ₁₄	0,088	1087,4
1-etenil-4-etilbenzeno	4,15	1,77	888	888	150.47	C ₁₀ H ₁₂	0,042	1097,9
Benzeno, (1,1-dimetil propil)-	4,3	1,52	791	791	64.780	C ₁₁ H ₁₆	0,019	1112,8
1-etil-2,4-dimetil benzeno	4,45	1,73	948	963	693.19	C ₁₀ H ₁₄	0,162	1128,5
3,4-Dimetil cumeno	4,65	1,69	809	809	64.990	C ₁₁ H ₁₆	0,003	1148,8
4-metil-2,3-di-hidro-1H-indeno	4,7	1,9	932	932	143.82	C ₁₀ H ₁₂	0,010	1154,3
1,3-dietil-5-metilbenzeno	4,7	1,68	858	858	340.85	C ₁₁ H ₁₆	0,046	1153,9
(E)-1-Fenil-1-butenos	4,75	1,965	929	929	122.20	C ₁₀ H ₁₂	0,014	1159,5
1-etil-2,4-dimetilbenzeno	4,8	1,855	932	945	1150.2	C ₁₀ H ₁₄	0,117	1164,4
1-metil-4-(2-metilpropil) benzeno	4,8	1,67	872	872	142.07	C ₁₁ H ₁₆	0,005	1164,1
1,2,3,4-tetrahidronaftaleno	4,9	2,055	946	949	377.17	C ₁₀ H ₁₂	0,043	1174,9
1-butan-2-il-4-metilbenzeno	5	1,75	853	853	236.04	C ₁₁ H ₁₆	0,047	1184,6
1,2-dimetil-2,3-di-hidro-1H-indeno	5,1	1,89	941	941	383.11	C ₁₁ H ₁₄	0,046	1195,1
1,2-dimetil-2,3-di-hidro-1H-indeno	5,2	1,94	906	906	331.97	C ₁₁ H ₁₄	0,032	1205,6
Trans-1-fenil-1-penteno	5,2	1,895	801	825	70.650	C ₁₁ H ₁₄	0,010	1205,5
2,6-dimetil-decahidronaftaleno	5,25	1,585	795	795	42.032	C ₁₂ H ₂₂	0,019	1210,3
1-etil-4-propan-2-il benzeno	5,4	1,89	904	904	115.89	C ₁₁ H ₁₆	0,009	1226,8
1,5,7-trimetil-2,3-di-hidro-1H-indeno	5,6	1,855	853	871	95.410	C ₁₂ H ₁₆	0,009	1248,0
4,6-dimetil-2,3-di-hidro-1H-indeno	5,75	1,985	837	837	68.046	C ₁₁ H ₁₄	0,006	1264,2
Benzeno, 1-metil-3-hexil-	5,75	1,725	737	737	25.878	C ₁₃ H ₂₀	0,001	1263,7
5-metil-1,2,3,4-tetrahidronaftaleno	5,85	2,105	847	860	142.57	C ₁₁ H ₁₄	0,012	1275,0
2-metilbutilciclohexano	5,9	1,435	799	799	87.170	C ₁₁ H ₂₂	0,084	1279,1
1,8-dimetil-1,2,3,4-tetrahidronaftaleno	6,1	1,96	801	801	92.575	C ₁₂ H ₁₆	0,005	1301,4
6-metil-1,2,3,4-tetrahidronaftaleno	6,1	2,205	826	828	99.382	C ₁₁ H ₁₄	0,008	1301,9

Composto	¹ D (min)	² D (s)	S	R	S/N	Fórmula	Área (%)	LTPRI
2,6-dimetil-1,2,3,4-tetrahidronaftaleno	6,35	2,02	819	823	108.63	C ₁₂ H ₁₆	0,005	1330,0
1H-Indeno, 2,3-Di-Hidro-1,1,3-Trimetil-	6,4	2,06	772	810	91.574	C ₁₂ H ₁₆	0,005	1335,7
Benzo ciclo heptatrieno	6,45	2,17	883	883	188.61	C ₁₁ H ₁₀	0,041	1341,6
Benzo ciclo heptatrieno	6,45	2,355	906	914	159.36	C ₁₁ H ₁₀	0,028	1342,0
1H-Indeno, 1-etilideno-	6,9	1,915	806	856	64.148	C ₁₁ H ₁₀	0,006	1392,3
1,8-Dimetil naftaleno	7,4	2,32	869	879	65.764	C ₁₂ H ₁₂	0,003	1452,9
2,6-Dimetil naftaleno	7,4	2,17	827	874	52.253	C ₁₂ H ₁₂	0,007	1452,6
1-(2,2-dimetil propil) - 2,4,5-trimetil benzeno	7,55	1,855	728	757	34.149	C ₁₄ H ₂₂	0,003	1470,0
2,3-Dimetil naftaleno	7,55	2,23	811	825	43.313	C ₁₂ H ₁₂	0,001	1470,7
trans-Calamenono	8,05	2,015	885	899	150.92	C ₁₅ H ₂₂	0,008	1532,9
Benzeno, (1-butil hexil)-	8,1	1,725	896	896	269.39	C ₁₆ H ₂₆	0,055	1538,8
Benzeno, (1-propil heptil)-	8,15	1,735	790	790	164.84	C ₁₆ H ₂₆	0,045	1545,3
Benzeno, (1-butil heptil)-	8,85	1,73	860	860	1366.7	C ₁₇ H ₂₈	0,171	1637,2
Benzeno, (1-propil octil)-	8,95	1,735	891	891	597.76	C ₁₇ H ₂₈	0,095	1650,5
Benzeno, (1-etil nonil)-	9,1	1,76	829	829	417.65	C ₁₇ H ₂₈	0,072	1670,6
Benzeno, (1-metil nonil)-	9,35	1,805	864	892	435.84	C ₁₆ H ₂₆	0,050	1704,3
Benzeno, 1,1'-(3,3-dimetil-1-butenilideno) bis-	9,5	2,415	772	772	187.81	C ₁₈ H ₂₀	0,005	1727,2
Benzeno, (1-pentil heptil)-	9,55	1,745	867	867	1682.4	C ₁₈ H ₃₀	0,289	1732,7
Benzeno, (1-propilnonil)-	9,65	1,765	923	923	757.09	C ₁₈ H ₃₀	0,100	1747,1
Benzeno, (1-etildecil)-	9,8	1,79	854	854	451.21	C ₁₈ H ₃₀	0,082	1768,5
1-[2,3-dimetil-3-(4-metilfenil) butan-2-il]-4-metilbenzeno	10	2,525	903	903	142.21	C ₁₈ H ₂₂	0,007	1798,9
Benzeno, (1-metilundecil)-	10,1	1,815	893	893	533.74	C ₁₈ H ₃₀	0,079	1812,0
Benzeno, (1-hexilheptil)-	10,25	1,75	870	870	1498.4	C ₁₉ H ₃₂	0,344	1834,2
Benzeno, (1-etilundecil)-	10,5	1,81	866	866	321.09	C ₁₉ H ₃₂	0,065	1871,7
Benzeno, (1-metildodecil)-	10,8	1,825	931	931	446.15	C ₁₉ H ₃₂	0,058	1917,5
Fluoranteno	12,2	3,22	889	898	91.848	C ₁₆ H ₁₀	0,007	2140,3
Naftaleno	5,4	2,17	950	950	297.75	C ₁₀ H ₈	0,116	1227,3
3-butilciclohexan-1-ona	9,35	1,54	710	710	235.53	C ₁₀ H ₁₈ O	0,054	1703,7
2-Pentadecanona	9,8	1,75	779	779	77.152	C ₁₅ H ₃₀ O	0,006	1768,5
2-Pentadecanona, 6,10,14-trimetil-	10,35	1,715	900	900	1329.1	C ₁₈ H ₃₆ O	0,094	1849,0
6-hidroxi-4,4,7a-trimetil-6,7-di-hidro-5H-1-benzofuran-2-ona	10,4	2,995	858	858	48.027	C ₁₁ H ₁₆ O ₃	0,009	1859,7
1-(1-metilciclohexil) etanona	10,85	1,63	830	852	313.61	C ₉ H ₁₆ O	0,055	1924,9

Composto	¹ D (min)	² D (s)	S	R	S/N	Fórmula	Área (%)	LTPRI
7,9-diterc-butil-1-oxaspiro [4.5] deca-6,9-dieno-2,8-diona	10,9	2,435	874	874	148.94	C ₁₇ H ₂₄ O ₃	0,005	1935,0
1-(3-etil-5,5,8,8-tetrametil-6,7-dihidronaftalen-2-il) etanona (Almiscar)	10,45	2,335	870	870	307.24	C ₁₈ H ₂₆ O	0,008	1865,5
2-Tridecanona	9,35	1,765	743	825	160.45	C ₁₃ H ₂₆ O	0,014	1704,2
Ciclohexano, 1-etil-2-metil-, cis-	4,05	1,27	824	835	45.399	C ₉ H ₁₈	0,007	1086,9
1,5,6,7-tetrametil biciclo[3.2.0]hepta-2,6-dieno	5,25	1,8	803	807	137.90	C ₁₁ H ₁₆	0,014	1210,6
Ciclohexano, hexil-	5,55	1,45	896	896	157.65	C ₁₂ H ₂₄	0,017	1241,9
Biciclo[3.1.1]heptano, 6,6-dimetil-3-metilen-	6,05	1,87	841	863	100.61	C ₁₀ H ₁₆	0,012	1295,9
Ciclohexano, 1-isopropil-1-metil-	6,05	1,445	764	799	44.960	C ₁₀ H ₂₀	0,015	1295,1
1,1'-Biciclohexil	6,15	1,715	857	857	128.97	C ₁₂ H ₂₂	0,016	1306,7
Heptilciclohexano	6,45	1,505	893	893	735.63	C ₁₃ H ₂₆	0,166	1340,4
Heptilciclohexano	6,45	1,505	893	893	735.63	C ₁₃ H ₂₆	0,166	1340,4
1,1'-Biciclohexil, 2-metil-, cis-	6,6	1,685	879	879	121.75	C ₁₃ H ₂₄	0,007	1357,7
Ciclohexano, 1,1'-metilenobis-	6,75	1,715	870	870	63.975	C ₁₃ H ₂₄	0,002	1374,8
1H-Indeno, octahidro-2,2,4,4,7,7-hexametil-, trans-	7,15	1,71	820	825	598.65	C ₁₅ H ₂₈	0,020	1421,5
Ciclopentano, 1-hidroximetil-1,3-dimetil-	7,15	1,47	696	696	35.175	C ₈ H ₁₆ O	0,014	1421,0
1H-Indeno, octahidro-2,2,4,4,7,7-hexametil-, trans-	7,2	1,69	794	794	305.63	C ₁₅ H ₂₈	0,046	1427,5
Ciclohexano, octil-	7,35	1,535	924	924	1589.9	C ₁₄ H ₂₈	0,216	1445,3
1-Nonylcicloheptane	7,75	1,5	872	886	578.20	C ₁₆ H ₃₂	0,177	1493,4
Ciclohexano, 2-propenil-	8,2	1,555	834	834	450.71	C ₉ H ₁₆	0,055	1551,4
Ciclohexano, decil-	9	1,58	874	874	214.88	C ₁₆ H ₃₂	0,030	1656,8
Ciclohexano, undecil-	9,75	1,605	870	870	229.64	C ₁₇ H ₃₄	0,023	1761,0
Octadecahidro-benzo[cd]pireno	11,4	2,39	909	911	280.40	C ₁₉ H ₃₀	0,014	2014,5
Ácido Pentanóico, Éster 10- Undecenílico	10,6	1,56	831	864	213.80	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	0,130	1886,0
Ácido Undec-10-Inóico, Éster Dodecil	12,8	1,73	815	815	338.81	C ₂₃ H ₄₂ O ₂	0,497	2248,9
Acetato de tetradecan-5-il	12,15	1,6	767	767	278.59	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	0,045	2135,6
1,3-dioxol-2-ona	4,15	2,165	737	737	14186	C ₃ H ₂ O ₃	0,001	1098,6
Ácido pentanóico, éster 10-undecenil	7,45	1,475	800	816	75.747	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	0,016	1457,2
Ácido Malônico, Éster Di (3-Metilpentil)	8,95	1,415	746	766	49.793	C ₁₅ H ₂₈ O ₄	0,008	1649,8
metil 2-hidroxitetradecanoato	9,6	1,57	792	792	89.170	C ₁₅ H ₃₀ O ₃	0,050	1739,5

Composto	¹ D (min)	² D (s)	S	R	S/N	Fórmula	Área (%)	LTPRI
Ácido Oxálico, Éster Ciclo- Hexilmetil Nonil	10,75	1,6	804	804	366.31	C ₁₈ H ₃₂ O ₄	0,097	1909,0
Dimetacrilato de 1,5- pentanodiol	10,8	1,95	723	754	91.715	C ₁₃ H ₂₀ O ₄	0,024	1917,9
Ácido Hexadecanóico, 15-Metil-, Éster Metílico	10,9	1,755	916	916	5855.1	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	0,313	1933,2
Metil (9E,12E)-octadeca- 9,12-dienoato	11,95	1,945	856	856	209.15	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	0,014	2102,1
Oleato de metila	12	1,87	956	956	1814.1	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	0,124	2110,5
Bis (2-etilhexil) ciclohexano-1,2- dicarboxilato	14,2	2,08	899	899	1132.9	C ₂₄ H ₄₄ O ₄	0,058	2506,9
Diacrilato de tetraetilenoglicol	14,85	2,025	823	894	172.03	C ₁₄ H ₂₂ O ₇	0,010	2636,8
Ácido Oxálico, Éster Decil Neopentílico	16,25	1,86	723	750	45.110	C ₁₇ H ₃₂ O ₄	0,006	2937,4
Heptadecil heptadecanoato	18,1	2,085	807	865	261.95	C ₃₄ H ₆₈ O ₂	0,008	3368,5
Acetato de dec-1-en-4-il	7,85	1,53	784	810	486.91	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	0,051	1505,9
Acetato de dec-1-en-4-il	8,65	1,555	815	845	189.81	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	0,044	1610,1
[(Z)-8-metiltetradec-9- enil] acetato	7,5	1,745	818	818	328.66	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	0,024	1463,7
[(E)-oct-3-en-2-il] (E)- oct-3-enoato	10,5	1,585	817	829	44.124	C ₁₆ H ₂₈ O ₂	0,010	1871,1
Dodecil dodecanoato	16,45	1,84	782	790	123.86	C ₂₄ H ₄₈ O ₂	0,004	2983,9
Etil ciclo propano carboxilato	8,1	1,42	801	851	31.082	C ₆ H ₁₀ O ₂	0,005	1538,1
Benzoato de pentila	12,6	2,16	871	871	112.69	C ₁₂ H ₁₆ O ₂	0,004	2215,1
Bis (2-etilhexil) benzeno-1,3- dicarboxilato	15,45	2,095	817	817	772.88	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	0,030	2763,3
[(E)-undec-2-enil] 4- etilbenzoato	11,35	1,875	858	926	111.97	C ₂₀ H ₃₀ O ₂	0,009	2005,0
Carbonato de octil fenil	7,85	1,82	825	881	123.70	C ₁₅ H ₂₂ O ₃	0,009	1506,5
Etil 4-etoxibenzoato	8,3	2,23	912	912	321.29	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	0,080	1565,9
Ftalato de diisobutil	10,55	2,45	929	929	3041.6	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	0,179	1880,7
Homosalato	10,7	2,185	819	844	72.846	C ₁₆ H ₂₂ O ₃	0,003	1902,6
Ácido benzóico, tetradecil éster	13,75	2,165	824	824	151.83	C ₂₁ H ₃₄ O ₂	0,008	2421,9
Ácido benzóico, heptil éster	13,2	2,155	903	911	191.09	C ₁₄ H ₂₀ O ₂	0,006	2321,1
Ácido benzóico, pentadecil éster	14,3	2,17	863	863	151.83	C ₂₂ H ₃₆ O ₂	0,008	2527,2
Octano, 1,1'-oxybis-	9,05	1,555	803	803	49.493	C ₁₆ H ₃₄ O	0,023	1663,5
Oxirane, dodecyl-	9,55	1,6	803	803	95.361	C ₁₄ H ₂₈ O	0,066	1732,4
2-Vinilfurano	5,25	1,205	787	787	25.320	C ₆ H ₆ O	0,001	1209,6
2,4-Di-terc-butilfenol	7,95	1,975	911	911	415.99	C ₁₄ H ₂₂ O	0,028	1519,9
Hexestrol	9,85	2,16	844	896	113.66	C ₁₈ H ₂₂ O ₂	0,005	1776,6
Ácido Fosfórico, Éster Tris (2-Etilhexil	14,15	1,835	876	876	470.26	C ₂₄ H ₅₁ O ₄ P	0,038	2496,3
Dibutil ftalato	11,2	2,545	957	957	606.18	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	0,043	1982,9

Composto	¹ D (min)	² D (s)	S	R	S/N	Fórmula	Área (%)	LTPRI
Ácido Ftálico, Éster Decil Octílico	11,85	2,44	830	830	548.24	C ₂₆ H ₄₂ O ₄	0,024	2087,2
Ácido Ftálico, Éster Ciclo- Hexil 2- Pentílico	14,25	2,265	820	820	123.32	C ₁₉ H ₂₆ O ₄	0,004	2517,6
Bis (2-Etilhexil) Ftalato	14,5	2,295	934	934	21339	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	1,013	2567,6
Ácido Ftálico, Éster 8- Bromoctil Isobutil	15,45	2,295	833	865	214.69	C ₂₀ H ₂₉ BrO ₄	0,028	2764,1
Bis (7-metiloctil) benzeno-1,2- dicarboxilato	15,55	2,32	906	906	242.17	C ₂₆ H ₄₂ O ₄	0,038	2786,4
Bis (7-metiloctil) benzeno-1,2- dicarboxilato	15,85	2,395	921	921	418.68	C ₂₆ H ₄₂ O ₄	0,059	2851,0
Ácido 1,2- Benzenodicarboxílico,	15,9	2,19	854	910	178.22	C ₂₈ H ₄₆ O ₄	0,008	2861,0
10-bromodec-1-eno	7,9	1,52	779	779	155.92	C ₁₀ H ₁₉ Br	0,045	1512,4
(E)-1-bromo-3,4- dimetilpent-2-eno	10,15	1,61	787	787	236.44	C ₇ H ₁₃ Br	0,077	1818,9
(Z) -7-(bromometil) pentadec-7-eno	11,7	1,6	818	818	429.14	C ₁₆ H ₃₁ Br	0,260	2060,8
6- bromohexeno	11,8	1,67	770	770	246.75	C ₆ H ₁₁ Br	0,044	2077,1
2,4,6-tribromofenil hexanoato	10,25	2,05	709	825	49.880	C ₁₂ H ₁₃ Br ₃ O ₂	0,002	1835,0
Benzeno, (4-bromobutil) -	8,3	1,76	795	853	128.63	C ₁₀ H ₁₃ Br	0,022	1564,8
1-Bromo-1-fenilpropano	8,35	1,73	797	797	60.900	C ₉ H ₁₁ Br	0,019	1571,3
(Z) -7-(bromometil) pentadec-7-eno	13,45	1,645	834	834	677.02	C ₁₆ H ₃₁ Br	0,244	2365,0
(Z) -7-(bromometil) pentadec-7-eno	13,6	1,635	806	806	590.48	C ₁₆ H ₃₁ Br	0,165	2392,2
1-Bromo-8-Tetra- Hidropiraniloxioctano	12,2	2,5	809	809	198.47	C ₁₃ H ₂₅ BrO ₂	0,030	2146,8
2-fluoroetanol	11,7	2,1	934	999	28.236	C ₂ H ₅ FO	0,001	2062,1
docosil 2,2,3,3,3- pentafluoropropanoato	12,3	1,635	849	849	56.511	C ₂₅ H ₄₅ F ₅ O ₂	0,003	2161,6
(Z)-difluorodiazeno	4,4	1,455	824	999	29.096	F ₂ N ₂	0,001	1122,9
2-Fluoroformil-3,3,4,4- Tetrafluoro-1,2- Oxazetidina	4,05	2,705	999	999	18.861	C ₃ F ₅ NO ₂	0,002	1089,3
Clorfenapir	7,4	1,535	746	999	32.994	C ₁₅ H ₁₁ BrClF ₃ N ₂ O	0,002	1451,3
Dodecano, 2,6,11- trimetil-	7,7	1,405	668	771	37.205	C ₁₅ H ₃₂	0,001	1487,2
Tetradecano, 1-iodo-	17,5	1,67	849	849	24.287	C ₁₄ H ₂₉ I	0,013	3227,4
Dodecano, 1-iodo-	7,7	1,405	736	845	37.205	C ₁₂ H ₂₅ I	0,001	1487,2
Benzeno, (iodometil)-	5,5	2,295	950	950	129.68	C ₇ H ₇ I	0,079	1238,1
Benzeno, (iodometil)-	5,85	2,08	932	940	82.559	C ₇ H ₇ I	0,050	1275,0
Benzeno, (iodometil)-	6,2	1,885	868	945	39.957	C ₇ H ₇ I	0,018	1312,7
α-Sitosterol	18	2,975	759	773	479.59	C ₂₉ H ₅₀ O	0,024	3348,7
α-Sitosterol	18,3	2,93	922	922	371.97	C ₂₉ H ₅₀ O	0,063	3418,3
Colestan-3-ona, (5α)-	17,2	2,74	861	861	3135.8	C ₂₇ H ₄₆ O	0,149	3161,8
Colestan-3-ol, (3α,5α)-	17,25	2,5	879	879	6744.0	C ₂₇ H ₄₈ O	0,582	3172,5

Composto	¹ D (min)	² D (s)	S	R	S/N	Fórmula	Área (%)	LTPRI
Colestan-3-ona, (5α)-	17,4	2,81	808	808	689.96	C ₂₇ H ₄₆ O	0,025	3208,6
Colésterol	17,45	2,54	860	860	1438.3	C ₂₇ H ₄₆ O	0,413	3219,1
Allopregnane-7à,11à-diol-3,20-dione	17,65	2,765	794	818	168.38	C ₂₁ H ₃₂ O ₄	0,006	3266,5
Colest-4-en-3-ona	17,75	2,985	899	899	1786.0	C ₂₇ H ₄₄ O	0,104	3290,6
Isolitocolato de Metila	17,75	2,525	819	851	334.47	C ₂₅ H ₄₂ O ₃	0,041	3288,9
Colestan-3-ol	18,15	2,735	800	835	1101.0	C ₂₇ H ₄₈ O	0,138	3382,7
Pseudoarsasapogenin-5,20-dieno	18,5	2,905	793	793	64.321	C ₂₇ H ₄₂ O ₃	0,015	3464,7
Olean-12-en-3-ol, acetato, (3α)-	18,7	3,51	819	819	129.10	C ₃₂ H ₅₂ O ₂	0,009	3502,0
2(4H)-Benzofuranona, 5,6,7,7a-tetrahidro-4,4,7a-trimetil-, (R)-	8,3	2,8	923	923	58.539	C ₁₁ H ₁₆ O ₂	0,009	1567,1
Dodecalactona	9,35	2,315	864	906	85.285	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	0,009	1705,5
Dodecalactona	9,45	2,245	752	812	45.862	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	0,007	1719,6
Dodecalactona	12,1	2,31	822	861	109.80	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	0,016	2129,1
4,8,12,16-Tetrametil heptadecan-4-olida	13,45	2,12	918	918	434.76	C ₂₁ H ₄₀ O ₂	0,038	2366,4
7-Hexadeceno, (Z)-	9,25	1,475	866	866	224.88	C ₁₆ H ₃₂	0,181	1689,9
1-Dodecine	4,45	1,46	796	857	121.77	C ₁₂ H ₂₂	0,039	1128,0
5-Trideceno, (Z)-	5,35	1,43	782	798	51.303	C ₁₃ H ₂₆	0,038	1220,6
6-Trideceno, 7-metil-	5,55	1,44	790	790	89.668	C ₁₄ H ₂₈	0,032	1241,9
4-Noneno, 2,3,3-trimetil-, (Z)-	6,25	1,48	804	884	138.05	C ₁₂ H ₂₄	0,011	1317,6
2-Penteno, 1-bromo-3,4-dimetil-	6,9	1,47	758	758	1322.5	C ₇ H ₁₃ Br	0,264	1391,4
2,4-Pentadienol, 3-propil-, (2Z)-	7	1,495	778	778	262.59	C ₈ H ₁₄ O	0,049	1403,0
E-2-Octadecadecenol	7,1	1,52	821	838	210.32	C ₁₈ H ₃₆ O	0,050	1415,1
(E)-4-metildec-4-eno	8,05	1,48	803	820	101.37	C ₁₁ H ₂₂	0,044	1531,8
4-Deceno 3-metil-, (E)-	8,3	1,5	778	778	55.579	C ₁₁ H ₂₂	0,021	1564,3
7-Tetradeceno	8,6	1,51	770	770	155.65	C ₁₄ H ₂₈	0,033	1603,4
3,7-Decadieno, 2,9-dimetil-	8,95	1,595	829	842	48.452	C ₁₂ H ₂₂	0,008	1650,2
17-Pentatriaconteno	14	1,67	776	796	231.01	C ₃₅ H ₇₀	0,559	2467,5
Hexadecano	8,15	1,395	929	929	680.45	C ₁₆ H ₃₄	0,247	1544,6
Eicosano	11,35	1,495	965	965	1604.6	C ₂₀ H ₄₂	0,735	2004,0
Eicosano	11,6	1,49	962	962	356.74	C ₂₀ H ₄₂	0,052	2044,3
Octadecano	12,15	1,47	812	946	365.20	C ₁₈ H ₃₈	0,072	2135,3
Henoicosano	12,4	1,505	886	886	181.53	C ₂₁ H ₄₄	0,018	2178,5
Tetracosano	14,05	1,55	902	902	1411.7	C ₂₄ H ₅₀	0,510	2476,6
Heptadecano, 2,6,10,15-tetrametil-	8,3	1,39	951	951	553.15	C ₂₁ H ₄₄	0,165	1564,0
Hexadecano	8,55	1,425	948	948	1749.5	C ₁₆ H ₃₄	0,514	1596,6
Heptadecano, 2-metil-	9,75	1,44	906	946	408.32	C ₁₈ H ₃₈	0,083	1760,6
10-Henoicoseno (c,t)	11,4	1,595	856	856	271.35	C ₂₁ H ₄₂	0,148	2012,4

Composto	¹ D (min)	² D (s)	S	R	S/N	Fórmula	Área (%)	LTPRI
1,3,6,10-Dodecatetraeno, 3,7,11-trimetil-, (Z,E)-	7,3	1,655	918	938	426.43	C ₁₅ H ₂₄	0,022	1439,5
4-Deceno, 6-metil-, (E)-	4,15	1,255	704	721	26800	C ₁₁ H ₂₂	0,012	1097,0
Undecano	4,2	1,21	906	906	74.385	C ₁₁ H ₂₄	0,015	1102,1
Decano, 2,5,6-trimetil-	4,35	1,135	803	803	173.35	C ₁₃ H ₂₈	0,069	1117,2
Undecano, 4,6-dimetil-	4,75	1,245	860	860	268.09	C ₁₃ H ₂₈	0,079	1158,2
4-Undeceno, 3-metil-, (E)-	10,25	1,63	751	762	67.118	C ₁₂ H ₂₄	0,009	1833,9
Undecano, 2-metil-	4,85	1,25	870	879	195.07	C ₁₂ H ₂₆	0,055	1168,5
6-Dodeceno	5	1,52	785	852	117.26	C ₁₂ H ₂₂	0,036	1184,2
Dodecano	5,15	1,295	942	942	970.69	C ₁₂ H ₂₆	0,229	1199,1
Undecano, 4,6-dimetil-	5,3	1,27	899	899	473.28	C ₁₃ H ₂₈	0,071	1215,0
Undecano, 5-etil-	5,55	1,29	821	839	10.672	C ₁₃ H ₂₈	0,000	1241,6
Dodecano, 4,6-dimetil-	5,85	1,285	889	889	825.67	C ₁₄ H ₃₀	0,277	1273,6
Tridecano	6,1	1,335	932	932	2587.0	C ₁₃ H ₂₈	0,416	1300,3
Undecano, 5-etil-	6,25	1,32	942	942	1024.4	C ₁₃ H ₂₈	0,317	1317,3
6-Trideceno, 7-metil-	6,4	1,43	748	767	188.45	C ₁₄ H ₂₈	0,043	1334,5
Dodecano, 2-metil-	6,4	1,33	900	900	347.88	C ₁₃ H ₂₈	0,035	1334,3
Tetradecano	6,55	1,34	917	917	1808.5	C ₁₄ H ₃₀	0,400	1351,4
Dodecano, 2,6,10- trimetil-	6,75	1,33	953	953	6362.8	C ₁₅ H ₃₂	1,089	1374,1
Tetradecano	6,95	1,375	972	972	9332.7	C ₁₄ H ₃₀	2,827	1396,9
1,12-Tridecadieno	7	1,66	781	781	90.361	C ₁₃ H ₂₄	0,007	1403,3
Nonilcicloheptano	7,2	1,545	813	858	195.98	C ₁₆ H ₃₂	0,023	1427,2
Nonilcicloheptano	7,25	1,465	828	876	176.39	C ₁₆ H ₃₂	0,050	1433,1
Undecano, 2,7-dimetil-	7,35	1,39	821	821	27.312	C ₁₃ H ₂₈	0,001	1445,0
2,6,10-Trimetiltridecano	7,45	1,355	927	927	4510.9	C ₁₆ H ₃₄	1,186	1456,9
cis-2-Metil-7-octadeceno	7,6	1,5	888	888	257.29	C ₁₉ H ₃₈	0,050	1475,3
Pentadecano	7,8	1,39	965	965	4844.5	C ₁₅ H ₃₂	1,385	1499,2
2-Penteno, 2,4,4-trimetil-	13,25	1,61	813	813	10.345	C ₈ H ₁₆	0,000	2328,5
1,9-Tetradecadieno	9,1	1,55	876	876	56.988	C ₁₄ H ₂₆	0,014	1670,1
8-Hexadeceno	8	1,69	802	802	104.67	C ₁₆ H ₃₀	0,094	1525,7
Decano, 2,5-dimetil-	8,5	1,38	844	910	28.327	C ₁₂ H ₂₆	0,001	1590,0
Heptadecano, 2,6,10,14- tetrametil-	8,95	1,385	884	884	914.84	C ₂₁ H ₄₄	0,413	1649,7
Heptadecano	9,3	1,45	964	964	4195.3	C ₁₇ H ₃₆	1,131	1696,6
Heptadecano, 2,6- dimetil-	9,35	1,385	807	830	576.26	C ₁₉ H ₄₀	0,022	1703,3
Heptadecano, 2-metil-	9,65	1,43	873	873	768.17	C ₁₈ H ₃₈	0,365	1746,3
Heptadecano, 4-metil-	9,7	1,455	819	819	29.758	C ₁₈ H ₃₈	0,001	1753,5
1-Docoseno	9,75	1,56	813	813	161.32	C ₂₂ H ₄₄	0,054	1760,9
1-Docoseno	9,85	1,535	866	866	142.86	C ₂₂ H ₄₄	0,042	1775,1
9-Octadeceno, (E)-	9,95	1,53	782	782	143.83	C ₁₈ H ₃₆	0,053	1789,4
Octadecano	10	1,47	946	946	1728.9	C ₁₈ H ₃₈	0,819	1796,4

Composto	¹ D (min)	² D (s)	S	R	S/N	Fórmula	Área (%)	LTPRI
7,11,15-trimetil-3-metilideno hexadec-1-eno	10,3	1,535	833	833	192.97	C ₂₀ H ₃₈	0,017	1841,1
Octadecano, 2-metil-	10,3	1,46	982	982	367.63	C ₁₉ H ₄₀	0,088	1840,9
Dodecil ciclo hexano	10,45	1,63	878	878	204.35	C ₁₈ H ₃₆	0,030	1863,8
Octadecano, 2-metil-	10,7	1,48	836	836	1885.1	C ₁₉ H ₄₀	1,068	1900,7
Nonadecano, 2-metil-	10,95	1,48	924	924	450.04	C ₂₀ H ₄₂	0,152	1940,4
Ciclo hexano, decil-	11,15	1,65	802	814	217.74	C ₁₆ H ₃₂	0,026	1972,6
Eicosano, 3-metil-	11,8	1,49	966	966	403.17	C ₂₁ H ₄₄	0,044	2076,6
Eicosano, 2-metil-	11,95	1,51	947	947	1655.5	C ₂₁ H ₄₄	0,744	2100,9
10-Henoicoseno (c,t)	12	1,615	782	790	65.178	C ₂₁ H ₄₂	0,007	2109,8
5-Eicosino	12,1	1,73	802	802	245.06	C ₂₀ H ₃₈	0,312	2127,4
Ácido octadecanóico, metil éster	12,15	1,78	945	945	5258.5	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	0,280	2136,1
Henoicosano	12,2	1,505	893	893	670.82	C ₂₁ H ₄₄	0,113	2144,0
9-Octadecino	12,25	1,675	839	857	190.33	C ₁₈ H ₃₄	0,022	2153,1
Docosano	12,55	1,52	922	922	1910.6	C ₂₂ H ₄₆	0,839	2204,4
Docosano	12,8	1,51	979	979	574.20	C ₂₂ H ₄₆	0,082	2248,3
Tricosano	13	1,525	856	856	1202.0	C ₂₃ H ₄₈	0,402	2283,4
Tricosano	13,15	1,535	817	817	1857.3	C ₂₃ H ₄₈	1,131	2310,1
Eicosano, 2-metil-	13,35	1,525	924	924	1781.1	C ₂₁ H ₄₄	0,858	2346,4
Octadecano, 2-metil-	13,55	1,535	936	936	1740.2	C ₁₉ H ₄₀	0,667	2382,8
Octadecano, 2-metil-	13,7	1,545	940	940	1650.6	C ₁₉ H ₄₀	0,827	2410,5
Nonadecano, 2-metil-	13,85	1,545	953	953	1444.9	C ₂₀ H ₄₂	0,548	2438,8
Nonadecano	14,2	1,565	939	939	1228.2	C ₁₉ H ₄₀	0,634	2505,2
Tetracosano	14,4	1,555	959	959	977.03	C ₂₄ H ₅₀	1,935	2545,2
1,7-Hexadecadieno	15,05	1,725	809	816	124.31	C ₁₆ H ₃₀	0,072	2675,8
Tetracosano	15,35	1,58	941	941	251.00	C ₂₄ H ₅₀	0,316	2739,2
Esqualeno	15,8	1,955	935	935	575.22	C ₃₀ H ₅₀	0,031	2838,8
Eicosan, 2-metil-	16,1	1,645	964	964	256.10	C ₂₁ H ₄₄	0,068	2901,7
Nonadecano, 2-metil-	16,25	1,615	887	887	74.893	C ₂₀ H ₄₂	0,052	2936,5
Nonadecano, 2-metil-	16,75	1,635	948	948	56.165	C ₂₀ H ₄₂	0,042	3052,8
Triacotano	17,65	1,69	778	778	32.221	C ₃₀ H ₆₂	0,015	3262,4
Undecano, 4,7-dimetil-	4,45	1,175	904	935	116.45	C ₁₃ H ₂₈	0,056	1127,5
Pentano, 2,2,3-trimetil-	11,15	1,495	847	920	53.764	C ₈ H ₁₈	0,001	1972,2
Hexadecano	9,2	1,41	940	940	95.000	C ₁₆ H ₃₄	0,011	1683,1
Henoicosano	16,55	1,655	854	854	58.401	C ₂₁ H ₄₄	0,030	3006,4
Octacosano	17	1,68	897	897	96.220	C ₂₈ H ₅₈	0,039	3111,2
Tetracosano, 11-decil-	17,15	1,655	892	892	51.054	C ₃₄ H ₇₀	0,009	3145,9
Octacosano	17,8	1,765	862	862	61.239	C ₂₈ H ₅₈	0,016	3297,5
α-Hidroxi-3,4-Metileno dioximetanfetamina	16,7	3,89	877	989	73.598	C ₁₁ H ₁₅ NO ₃	0,002	3038,3
2,4-dimetil benzo[h]quinolina	19,4	3,545	861	861	29.021	C ₁₅ H ₁₃ N	0,001	3664,9

Composto	¹ D (min)	² D (s)	S	R	S/N	Fórmula	Área (%)	LTPRI
Prop-2-enil piridina-3-carboxilato	4,85	1,655	744	816	87.147	C ₉ H ₉ NO ₂	0,004	1169,1
Metenamina	4,85	1,78	917	999	22.504	C ₆ H ₁₂ N ₄	0,001	1169,4
Dinocap	4,9	1,365	919	999	52.409	C ₁₀ H ₉ NO ₄	0,014	1173,8
5-fenoxipentanonitrila	5,75	1,13	606	606	20.773	C ₁₁ H ₁₃ NO	0,001	1262,6
3-(octilamino) propanonitrila	7,1	1,45	769	839	34.483	C ₁₁ H ₂₂ N ₂	0,002	1415,0
N',N'-dimetiletano-1,2-diamina	8,5	1,325	873	999	791.29	C ₄ H ₁₂ N ₂	0,323	1589,9
3-terc-butil-1-metil-3H-indol-2-ona	10,25	1,775	801	823	179.56	C ₁₃ H ₁₇ NO	0,007	1834,3
4-Hidroxi-5-metil-3-fenil-ē (2)-1,2,4-oxadiazolina	10,45	2,82	845	898	28.717	C ₉ H ₁₀ N ₂ O ₂	0,001	1866,7
-6-nitroundec-5-eno	11,45	1,72	801	809	89.011	C ₁₁ H ₂₁ NO ₂	0,031	2020,8
3-[benzil (metil) amino] propano-1,2-diol	12,15	1,89	902	932	257.62	C ₁₁ H ₁₇ NO ₂	0,017	2136,5
Tramadol	12,25	1,535	919	999	1173.9	C ₁₆ H ₂₅ NO ₂	0,258	2152,7
N,N-dimetilundecan-1-amina	12,55	1,45	936	999	201.62	C ₁₃ H ₂₉ N	0,016	2204,2
Nonanamida	12,75	2,15	929	929	168.05	C ₉ H ₁₉ NO	0,022	2241,4
N-benzil-1-(2,3-di-hidro-1,4-benzodioxin-3-il) etanamina	13,35	1,91	810	844	177.37	C ₁₇ H ₁₉ NO ₂	0,007	2347,6
N,N-dimetilundec-10-en-1-amina	13,4	1,56	646	646	287.06	C ₁₃ H ₂₇ N	0,024	2355,6
Dodecanamide	13,85	2,185	796	823	197.97	C ₁₂ H ₂₅ NO	0,032	2440,8
Propoxifeno	14,15	4,01	999	999	73.227	C ₂₂ H ₂₉ NO ₂	0,020	2493,7
Octocrileno	15,15	2,93	869	869	109.86	C ₂₄ H ₂₇ NO ₂	0,004	2699,8
(Z)-octadec-9-enamida	15,75	2,33	867	867	236.46	C ₁₈ H ₃₅ NO	0,031	2829,5
1-(2-Dimetilaminoetil)-3,3-Dimetildiaziridina	16,2	2,07	789	861	114.69	C ₇ H ₁₇ N ₃	0,018	2926,6
N-(2-metilprop-2 enil)ciclo butano carboxamida	16,9	1,645	818	859	61.498	C ₉ H ₁₅ NO	0,011	3087,8
N-hexadecanoil-N-metilhexadecanamida	18,75	2,175	823	823	728.72	C ₃₃ H ₆₅ NO ₂	0,089	3520,1
Hexanamide	6,55	1,515	802	802	29.080	C ₆ H ₁₃ NO	0,001	1351,7
5,6-difenil- 2H-1,2,4-triazina-3-tiona	10,3	2,955	833	833	67.423	C ₁₅ H ₁₁ N ₃ S	0,009	1844,7
Octatiocano	11,7	2	915	915	20197	S ₈	1,333	2061,8
O-propil aminosulfanilmetanotioato	4,35	2,56	651	651	21.180	C ₄ H ₉ NOS ₂	0,002	1119,7
1,2-Etanodiamina, N,N-dimetil-N'-(2-(2-tienil)-4-quinolinil)-	16,15	3,91	941	999	81.446	C ₁₇ H ₁₉ N ₃ S	0,008	2910,5
Octatiocano	11	3,565	885	885	83.589	S ₈	0,052	1945,9
Octatiocano	12,1	4,295	903	903	90.029	S ₈	0,072	2126,1
Octatiocano	12,65	3,595	840	840	25.044	S ₈	0,006	2219,3
Octatiocano	12,75	3,475	809	853	20.296	S ₈	0,002	2236,5

APÊNDICE B - Identificação dos compostos presentes na amostra de lodo ETA referente ao mês de outubro de 2021, analisado por cromatografia gasosa bidimensional abrangente.

Composto	¹ D (min)	² D (s)	S	R	S/N	Fórmula	Área (%)	LTPRI
Ácido 3-metil butanóico	4,85	0,89	924	957	32.549	C ₅ H ₁₀ O ₂	0,005	1167,8
Ácido 2-amino-2-fenilpropanóico	8,15	1,8	881	929	264.72	C ₉ H ₁₁ NO ₂	0,006	1545,5
Ácido dodecanóico	8,5	1,715	893	893	2840.0	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	0,424	1590,7
Ácido tetradecanóico	9,65	1,72	876	876	334.44	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	0,013	1747,0
Ácido tetradecanóico	9,85	1,82	876	876	4194.5	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	0,192	1775,8
Ácido tetradecanóico	9,9	1,885	898	898	20160	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	2,030	1783,1
Ácido oleico	10,4	1,58	842	842	107.43	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	0,029	1856,2
Ácido tetradecanóico	10,55	1,515	764	764	331.94	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	0,026	1878,4
Ácido hexadecanóico	11	1,765	874	874	754.00	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	0,062	1949,1
Ácido hexadecanóico	11,2	1,915	898	898	15670	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	1,513	1981,3
Ácido hexadecanóico	11,35	2,03	949	949	27646	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	15,195	2005,5
Ácido hexadecanóico	11,45	1,745	927	927	7256.1	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	3,200	2020,8
Ácido 9-Eicosenoico, (9Z)	11,85	1,82	776	781	1898.5	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	1,138	2085,5
Ácido linoeláidico	12,25	2,035	863	863	828.72	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	0,053	2154,1
trans-13-Ácido Octadecenoico	12,4	2,065	941	941	6491.4	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	3,410	2180,1
Ácido linoeláidico	12,45	1,99	874	874	47.546	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	0,005	2188,5
Ácido (9Z,12Z)-octadeca-9,12- dienóico	12,7	1,995	835	835	116.73	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	0,031	2232,1
Ácido (E)-octadec-13-enóico	12,75	1,735	877	877	149.48	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	0,007	2240,2
Ácido (9Z,12Z)-octadeca-9,12- dienóico	12,8	1,735	809	809	152.67	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	0,029	2248,9
Ácido (E)-octadec-13-enóico	12,85	1,695	841	841	77.675	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	0,001	2257,6
Ácido octadec-17-inóico	12,9	1,995	845	863	102.08	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	0,022	2267,2
Ácido Cis-Vacénico	13,05	1,615	854	854	575.95	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	0,391	2292,4
Ácido tetradecanóico	10,3	1,62	860	860	17.293	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	0,000	1841,3
Ácido pentadecanóico	10,55	1,805	909	909	2804.4	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	0,297	1879,1
Z-11-Ácido hexadecanóico	11,15	1,92	919	919	1499.6	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	0,225	1973,3
Z-11-Ácido hexadecanóico	11,25	2,015	826	826	239.29	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	0,004	1989,5
Ácido hexadecanóico	11,25	1,98	924	924	24339	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	3,361	1989,4
Ácido pentadecanóico	11,3	2,06	708	708	43.182	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	0,001	1997,5
Ácido pentadecanóico	11,3	1,98	837	837	174.76	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	0,018	1997,3
Ácido heptadecanóico	11,7	1,805	775	775	142.66	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	0,002	2061,3
Ácido octadecanóico	12,5	1,995	890	890	7021.8	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	0,211	2197,1
Ácido linoeláidico	12,3	2,1	796	796	7241.9	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	3,475	2162,9
Ácido tetradecanóico	10,4	1,565	672	672	310.42	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	0,042	1856,1
7-Tetradecanol	6,3	1,42	747	747	477.30	C ₁₄ H ₃₀ O	0,036	1323,1
1-Decanol	8,05	1,54	827	827	159.46	C ₁₀ H ₂₂ O	0,045	1531,9
1-Dodecanol	10,1	1,56	859	859	260.89	C ₁₂ H ₂₆ O	0,072	1811,3

Composto	¹ D (min)	² D (s)	S	R	S/N	Fórmula	Área (%)	LTPRI
3,7,11,15-Tetrametil-2-hexadecen-1-ol	10,55	1,575	844	844	303.52	C ₂₀ H ₄₀ O	0,012	1878,5
9-Hexadecen-1-ol, (Z)-	10,9	1,68	924	924	289.98	C ₁₆ H ₃₂ O	0,040	1933,0
Hexadecen-1-ol, trans-9-	11	1,62	967	967	1448.5	C ₁₆ H ₃₂ O	0,177	1948,7
2,4-Pentanodiol	11	1,635	827	995	590.48	C ₅ H ₁₂ O ₂	0,036	1948,8
1,22-Docosanodiol	11,6	1,685	755	776	236.30	C ₂₂ H ₄₆ O ₂	0,032	2044,9
(Z)6, (Z)9-Pentadecadien-1-ol	12,15	1,75	808	821	234.96	C ₁₅ H ₂₈ O	0,043	2136,1
9-Octadecen-1-ol, (E)-	12,15	1,715	917	917	1392.4	C ₁₈ H ₃₆ O	0,116	2136,0
1-Eicosanol	12,3	1,645	935	935	2947.5	C ₂₀ H ₄₂ O	0,533	2161,6
Isofítol	12,45	1,64	812	812	2028.2	C ₂₀ H ₄₀ O	0,176	2187,5
4-Alil-1,6-heptadieno-4-ol	6,15	1,425	921	921	52.391	C ₁₀ H ₁₆ O	0,001	1306,1
E-2-Octadecadecen-1-ol	9,1	1,555	874	912	83.777	C ₁₈ H ₃₆ O	0,004	1670,1
n-Tridecan-1-ol	9,25	1,495	837	837	328.40	C ₁₃ H ₂₈ O	0,216	1690,0
6,11-Dimetil-2,6,10-dodecatrien-1-ol	15,5	1,825	805	805	1638.4	C ₁₄ H ₂₄ O	0,212	2773,4
Ambreína	17	2,61	840	840	490.46	C ₃₀ H ₅₂ O	0,009	3114,8
Pireno	12	0,425	954	954	994.07	C ₁₆ H ₁₀	0,048	2106,4
Criseno	14,6	0,51	878	878	64.746	C ₁₈ H ₁₂	0,001	2581,7
Naftaleno, 1,2,3,4-tetrahidro-5-metil-	5,85	2,095	814	825	37.008	C ₁₁ H ₁₄	0,001	1275,0
Benzeno, 1,3,5-trimetil-2-propil-	6,1	1,86	852	852	10.209	C ₁₂ H ₁₈	0,000	1301,3
Naftaleno, 1,2,3,4-tetrahidro-5-metil-	6,1	2,195	828	856	28.327	C ₁₁ H ₁₄	0,001	1301,9
Naftaleno, 1,2,3,4-tetrahidro-1,4-dimetil-	6,3	2,045	866	866	227.12	C ₁₂ H ₁₆	0,008	1324,3
1H-Indeno, 2,3-dihidro-1,1,3-trimetil-	6,35	2,085	818	851	161.22	C ₁₂ H ₁₆	0,007	1330,1
Naftaleno, 2-metil-	6,4	2,19	778	847	24.340	C ₁₁ H ₁₀	0,001	1336,0
Naftaleno, 2-metil-	6,4	2,38	883	893	23.796	C ₁₁ H ₁₀	0,000	1336,3
Naftaleno, 1,2,3,4-tetrahidro-6,7-dimetil-	6,95	2,205	878	878	270.45	C ₁₂ H ₁₆	0,013	1398,5
Naftaleno, 2,6-dimetil-	7,35	2,355	842	853	85.001	C ₁₂ H ₁₂	0,003	1446,9
Naftaleno, 1,2,3,4-tetrahidro-1,6,8-trimetil-	7,4	2,15	813	813	64.821	C ₁₃ H ₁₈	0,003	1452,5
1-(3-Metil butil) -2,4,6-trimetilbenzeno	7,5	1,88	789	844	157.06	C ₁₄ H ₂₂	0,003	1464,0
Naftaleno, 1,2,3,4-tetrahidro-2,5,8-trimetil-	7,6	2,16	830	830	104.33	C ₁₃ H ₁₈	0,002	1476,6
1-(3-Metil butil) -2,4,6-trimetilbenzeno	7,65	1,86	731	775	156.89	C ₁₄ H ₂₂	0,007	1482,0
cis-Calameno	8	2,05	868	868	563.95	C ₁₅ H ₂₂	0,026	1526,5
Benzeno, (1-butil hexil)-	8,1	1,72	935	935	627.53	C ₁₆ H ₂₆	0,119	1538,8
Naftaleno, 2,3,6-trimetil-	8,2	2,355	914	914	180.78	C ₁₃ H ₁₄	0,007	1553,1
Benzeno, (1-etil octil)-	8,3	1,76	846	867	385.94	C ₁₆ H ₂₆	0,054	1564,8
Naftaleno, 2,3,6-trimetil-	8,45	2,46	863	893	76.654	C ₁₃ H ₁₄	0,001	1585,8
1,1'-Bifenil, 2-metil-	8,65	2,885	822	841	27.429	C ₁₃ H ₁₂	0,000	1613,1
Benzeno, (1-pentilhexil)-	8,8	1,74	907	907	1085.3	C ₁₇ H ₂₈	0,096	1630,5

Composto	¹ D (min)	² D (s)	S	R	S/N	Fórmula	Área (%)	LTPRI
Benzeno, (1-butilheptil)-	8,85	1,735	854	854	2198.8	C ₁₇ H ₂₈	0,203	1637,2
Benzeno, (1-propilooctil)-	8,9	1,75	859	859	1110.3	C ₁₇ H ₂₈	0,115	1643,9
Benzeno, (1-etilnonil)-	9,05	1,78	845	845	696.92	C ₁₇ H ₂₈	0,086	1664,0
Benzeno, (1-propilnonil)-	9,1	1,76	625	625	459.42	C ₁₈ H ₃₀	0,044	1670,6
Antraceno, 1,2,3,4,5,6,7,8-octahidro-	9,3	2,635	823	839	51.846	C ₁₄ H ₁₈	0,001	1699,2
Benzeno, (1-metildecil)-	9,35	1,805	898	922	1242.7	C ₁₇ H ₂₈	0,088	1704,3
2,2'-Dimetilbifenil	9,45	2,865	798	798	57.329	C ₁₄ H ₁₄	0,002	1721,1
1,1'-Bifenil, 2-etil-	9,55	2,72	786	786	35.544	C ₁₄ H ₁₄	0,002	1735,0
Benzeno, (1-pentilheptil)-	9,55	1,75	855	855	2677.5	C ₁₈ H ₃₀	0,289	1732,7
Benzeno, (1-propilnonil)-	9,65	1,765	932	932	1226.5	C ₁₈ H ₃₀	0,086	1747,1
Benzeno, (1-etildecil)-	9,8	1,79	876	876	818.86	C ₁₈ H ₃₀	0,061	1768,5
Fenantreno	10,15	0,14	980	980	555.92	C ₁₄ H ₁₀	0,039	1815,3
Benzeno, (1-butilnonil)-	10,25	1,76	893	907	1414.7	C ₁₉ H ₃₂	0,211	1834,2
Benzeno, (1-etilundecil)-	10,5	1,81	724	765	559.00	C ₁₉ H ₃₂	0,037	1871,7
Antraceno, 2-metil-	11	0,035	816	854	75.537	C ₁₅ H ₁₂	0,006	1944,5
Pireno	12,35	0,61	927	927	861.74	C ₁₆ H ₁₀	0,042	2167,3
Benzeno, tetradecil-	12,55	1,9	374	374	154.66	C ₂₀ H ₃₄	0,006	2205,6
11H-Benzo[b]fluoreno	13,25	0,53	821	886	51.618	C ₁₇ H ₁₂	0,002	2325,2
(2,3-dimetil-3-fenilbutan-2-il)benzeno	14,15	2,745	906	952	71.832	C ₁₈ H ₂₂	0,003	2499,2
Criseno	14,5	0,63	889	930	88.589	C ₁₈ H ₁₂	0,004	2562,1
Naftaceno	14,7	0,4	804	828	36.587	C ₁₈ H ₁₂	0,001	2601,3
2,7-Etanonaft[2,3-b]oxireno, 1a,2,7,7a-tetrahidro-(1aà,2á,7á,7aà)-	8	2,535	665	665	41.038	C ₁₂ H ₁₂ O	0,001	1527,6
3,4-Hexanodiona, 2,2,5-trimetil-	4,2	1,205	769	874	24.570	C ₉ H ₁₆ O ₂	0,003	1102,0
1-Propanona, 1-(5-metil-2-furanil)-	5,95	1,5	802	802	74.381	C ₈ H ₁₀ O ₂	0,003	1284,6
Benzofenona	9,05	2,845	849	883	20.161	C ₁₃ H ₁₀ O	0,001	1666,3
2-Pentadecanona	9,8	1,75	799	825	453.64	C ₁₅ H ₃₀ O	0,035	1768,5
1-(3-etil-5,5,8-tetrametil-6,7-di-hidronaftalen-2-il)etanona (Almiscar)	10,45	2,34	913	913	1907.0	C ₁₈ H ₂₆ O	0,028	1865,5
7,9-diterc-butil-1-oxaspiro [4.5] deca-6,9-dieno-2,8-diona	10,9	2,435	880	880	235.47	C ₁₇ H ₂₄ O ₃	0,003	1935,0
2-Dodecanona	9,35	1,76	945	945	769.04	C ₁₂ H ₂₄ O	0,034	1704,2
Naftaleno, decahidro-1,5-dimetil-	5,15	1,57	818	818	170.19	C ₁₂ H ₂₂	0,006	1199,6
Naftaleno, decahidro-1,6-dimetil-	5,4	1,625	850	850	101.07	C ₁₂ H ₂₂	0,005	1226,3
Ciclohexano, octil-	7,35	1,53	917	917	1241.8	C ₁₄ H ₂₈	0,088	1445,2
Ciclodecano, 1-metil-	4,45	1,45	837	841	112.82	C ₁₁ H ₂₀	0,012	1128,0
Ciclohexano, 2-propenil-	4,55	1,345	753	776	127.19	C ₉ H ₁₆	0,012	1138,0
4,9-dimetilespiro[4,5]decano	4,6	1,385	798	849	70.885	C ₁₂ H ₂₂	0,013	1143,2

Composto	¹ D (min)	² D (s)	S	R	S/N	Fórmula	Área (%)	LTPRI
cis-sin-1-Metil-decalina	4,9	1,645	765	783	60.945	C ₁₁ H ₂₀	0,002	1174,2
Ciclohexano, 1-metil-2-pentil-	5,05	1,38	807	807	381.09	C ₁₂ H ₂₄	0,045	1189,1
Ciclohexano, 2-butil-1,1,3-trimetil-	5,35	1,415	816	816	171.26	C ₁₃ H ₂₆	0,086	1220,6
Ciclododeceno	5,55	1,61	796	796	102.70	C ₁₂ H ₂₂	0,021	1242,2
Coclohexano, (1-metiletil)-	5,55	1,44	808	808	502.39	C ₉ H ₁₈	0,083	1241,9
Ciclopentano, 1-pentil-2-propil-	5,6	1,42	732	737	447.63	C ₁₃ H ₂₆	0,127	1247,2
1-Etil-1(1-ciclo butilidenotil) ciclobutano	5,75	1,81	844	844	143.51	C ₁₂ H ₂₀	0,004	1263,8
Ciclohexano, 1-etil-1-metil-	6	1,435	809	809	1108.9	C ₉ H ₁₈	0,198	1289,8
Ciclopentano, 1-hexil-3-metil-	6	1,42	832	845	327.87	C ₁₂ H ₂₄	0,117	1289,8
1,1'-Biciclohexil	6,1	1,74	903	903	1061.4	C ₁₂ H ₂₂	0,143	1301,0
Ciclopentano, 1-metil-3-(2-metilpropil)-	6,2	1,485	804	855	443.89	C ₁₀ H ₂₀	0,027	1311,9
Ciclopentano, 1-metil-3-(2-metilpropil)-	6,35	1,41	859	859	221.35	C ₁₀ H ₂₀	0,103	1328,8
Ciclopropano, 1,2-dibutil-	6,45	1,4	756	756	31.057	C ₁₁ H ₂₂	0,000	1340,2
Heptilciclohexano	6,45	1,5	813	813	1745.0	C ₁₃ H ₂₆	0,215	1340,3
1,1'-Biciclohexil, 2-metil-, cis-	6,6	1,68	892	892	365.33	C ₁₃ H ₂₄	0,014	1357,7
Biciclo[10.1.0]trideceno	6,65	1,69	765	775	64.707	C ₁₃ H ₂₂	0,008	1363,4
1-Nonilcicloheptano	6,7	1,485	811	856	88.503	C ₁₆ H ₃₂	0,001	1368,7
Decahidro-1,1,4a,5,6-pentametilnaftaleno	6,7	1,605	822	848	1061.8	C ₁₅ H ₂₈	0,031	1368,9
Ciclohexano, 1,1'-metilenobis-	6,75	1,71	869	869	148.61	C ₁₃ H ₂₄	0,004	1374,8
1,7-Dimetil-4-(1-metiletil) ciclodecano	7,1	1,515	811	811	245.32	C ₁₅ H ₃₀	0,027	1415,1
1,7-Dimetil-4-(1-metiletil) ciclodecano	7,25	1,465	788	788	195.39	C ₁₅ H ₃₀	0,037	1433,1
trans-anti-trans-Tetra-decahidroantraceno	7,65	1,935	824	849	120.46	C ₁₄ H ₂₄	0,002	1482,2
Ciclopentadecano	7,75	1,495	754	754	71.494	C ₁₅ H ₃₀	0,004	1493,4
Ciclohexano, 1-metil-2-propil-	7,85	1,53	867	867	640.68	C ₁₀ H ₂₀	0,086	1505,9
n-Nonilciclohexano	8,2	1,555	857	857	749.39	C ₁₅ H ₃₀	0,065	1551,4
Ciclopentano, 1-hexil-3-metil-	8,55	1,525	826	852	56.386	C ₁₂ H ₂₄	0,001	1596,8
Ciclopentano, 1-hexil-3-metil-	8,6	1,505	825	848	63.135	C ₁₂ H ₂₄	0,006	1603,3
Trans-1-metil-2-nonil-ciclohexano	8,85	1,595	783	783	107.62	C ₁₆ H ₃₂	0,012	1636,9
Ciclohexano, decil-	9	1,58	910	910	550.36	C ₁₆ H ₃₂	0,056	1656,8
Ciclopentadecano	9,35	1,52	794	794	162.26	C ₁₅ H ₃₀	0,025	1703,6
Ciclotetradecano	9,6	1,58	952	952	446.03	C ₁₄ H ₂₈	0,263	1739,5
Ciclohexano, undecil-	9,75	1,605	870	870	556.10	C ₁₇ H ₃₄	0,050	1761,0
1,7-Dimetil-4-(1-metiletil) ciclodecano	9,85	1,555	802	802	254.42	C ₁₅ H ₃₀	0,026	1775,1

Composto	¹ D (min)	² D (s)	S	R	S/N	Fórmula	Área (%)	LTPRI
Ciclohexano, 1-metil-2-pentil-	10,15	1,605	848	858	550.12	C ₁₂ H ₂₄	0,035	1818,9
Dodecilciclohexano	10,45	1,635	867	867	484.78	C ₁₈ H ₃₆	0,036	1863,8
Trans-1-metil-2-nonil-ciclohexano	13,6	1,69	740	772	205.22	C ₁₆ H ₃₂	0,339	2392,4
Dodecano, 1-ciclopentil-4-(3-ciclopentipropil)-	13,75	1,65	811	811	531.27	C ₂₅ H ₄₈	0,234	2420,3
Ciclodocosano, etil-	13,95	1,655	801	801	521.57	C ₂₄ H ₄₈	0,168	2458,0
1-Ciclopentileicosano	14,3	1,665	812	812	346.56	C ₂₅ H ₅₀	0,161	2525,5
Ciclotetradecano	6,6	1,45	785	785	101.72	C ₁₄ H ₂₈	0,003	1357,3
Ciclopentano, 1-metil-2-(2-propenil)-, trans-	13	1,7	801	816	15.290	C ₉ H ₁₆	0,000	2283,9
Ácido oxálico ciclohexilmetil propil éster	10,85	1,625	868	868	465.79	C ₁₂ H ₂₀ O ₄	0,043	1924,9
Ácido hexadecanóico, metil éster	10,9	1,755	766	786	735.13	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	0,019	1933,2
(E)-Hex - 3 - enil (E)-2 - metilbut - 2 - enoato	11,15	1,645	845	845	361.01	C ₁₁ H ₁₈ O ₂	0,022	1972,6
Ácido hexadecanóico, metil éster	12,15	1,775	802	826	622.61	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	0,021	2136,1
Ácido Hexanodióico, mono (2-etilhexil) éster	13,7	1,94	922	922	1240.3	C ₁₄ H ₂₆ O ₄	0,039	2411,8
cis-7-Tetradecen-1-il acetato	15,05	1,72	857	857	180.94	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	0,019	2675,7
Dodecil dodecanoato	16,4	1,855	799	799	112.26	C ₂₄ H ₄₈ O ₂	0,001	2972,3
Heptadecil heptadecanoato	18,05	2,07	833	895	218.24	C ₃₄ H ₆₈ O ₂	0,003	3356,9
8-triciclo[5.2.1.02,6]dec-3-acetato de enila	7,25	2,23	827	840	158.66	C ₁₂ H ₁₆ O ₂	0,006	1434,6
Ácido hexadecanóico, octadecil éster	19,05	2,5	800	800	261.89	C ₃₄ H ₆₈ O ₂	0,005	3591,1
Ácido benzóico, tetradecil éster	13,75	2,165	859	870	292.92	C ₂₁ H ₃₄ O ₂	0,006	2421,9
4-terc-Butil ciclohexil acetato	6,05	1,8	810	810	432.01	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	0,047	1295,7
Etil 4-etoxibenzoato	8,25	2,26	897	897	114.48	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	0,008	1559,4
Ácido benzóico, 2-hidroxi-, éster pentílico	8,5	2,1	826	833	259.98	C ₁₂ H ₁₆ O ₃	0,011	1591,6
Ácido salicílico, éster terc.-butílico	10,1	2,075	818	906	94.340	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	0,002	1812,6
1,2 - ácido benzeno dicarboxílico, éster bis (2 - metilpropil)	10,55	2,445	935	935	14213	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	0,363	1880,7
Homosalato	10,65	2,205	865	875	280.87	C ₁₆ H ₂₂ O ₃	0,005	1895,0
Naftalen-2-il 4-etilbenzoato	11,15	1,805	700	712	286.94	C ₁₉ H ₁₆ O ₂	0,008	1973,0
Acetato de Tocoferol	17,4	2,35	828	852	560.46	C ₃₁ H ₅₂ O ₃	0,022	3206,8
Ácido salicílico, éster 1-metilpropílico	9,25	2,11	886	911	233.59	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	0,007	1691,4
Benzoato de heptilo	13,2	2,15	884	884	320.54	C ₁₄ H ₂₀ O ₂	0,005	2321,1
Benzoato de tetradecil	14,3	2,165	860	860	253.44	C ₂₁ H ₃₄ O ₂	0,005	2527,2
(3-Metilfenil) metanol, 2-metilpropil éter	8,4	1,84	829	878	270.38	C ₁₂ H ₁₈ O	0,010	1578,0

Composto	¹ D (min)	² D (s)	S	R	S/N	Fórmula	Área (%)	LTPRI
(3-Metilfenil) metanol, 1-metilpropil éter	9,2	1,845	890	890	232.87	C ₁₂ H ₁₈ O	0,016	1684,1
Eteno, 1,1'-[oxibis(2,1-etanodiolo)]bis-	10,05	1,59	538	538	166.43	C ₈ H ₁₄ O ₃	0,009	1804,0
(4-Metilfenil) metanol, 1-metilpropil éter	10,75	1,845	911	911	887.98	C ₁₂ H ₁₈ O	0,071	1909,6
Pentano, 1-(2-propenilo)-	12,3	1,525	835	835	71.641	C ₈ H ₁₆ O	0,001	2161,3
1,3-Dioxolane, 2-pentadecil-	12	2,635	857	899	48.824	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	0,002	2112,7
(4-Metilfenil) metanol, 2-metilpropil éter	7,6	1,815	881	912	290.23	C ₁₂ H ₁₈ O	0,025	1475,9
(4-Metilfenil) metanol, 1-metilpropil éter	10,1	1,81	921	921	737.19	C ₁₂ H ₁₈ O	0,084	1812,0
p-Cresol	5,3	1,465	819	849	342.25	C ₇ H ₈ O	0,167	1215,4
2,4-Di-terc-butilfenol	7,95	1,975	874	874	506.36	C ₁₄ H ₂₂ O	0,013	1519,9
ẽ-Tocoferol	16,5	2,285	829	835	183.02	C ₂₇ H ₄₆ O ₂	0,008	2997,2
ç-Tocoferol	16,95	2,345	833	833	335.43	C ₂₈ H ₄₈ O ₂	0,018	3102,1
tris(2-etilhexil) fosfato	14,1	1,855	822	822	562.75	C ₂₄ H ₅₁ O ₄ P	0,017	2487,0
Dimetil ftalato	7,75	2,625	895	895	151.11	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	0,012	1495,6
Dibutil ftalato	8,7	2,615	856	877	71.069	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	0,003	1619,1
Ácido Ftálico, Êster Hex-2-In-4-Il Isobutil	11,15	2,575	919	919	761.50	C ₁₈ H ₂₂ O ₄	0,017	1975,1
Ácido Ftálico, Êster Pentílico Oct-3-Il	11,2	2,465	780	780	57.759	C ₂₁ H ₃₂ O ₄	0,001	1982,7
Ácido ftálico, éster 3-metilbutil octil	11,85	2,435	852	852	1833.1	C ₂₁ H ₃₂ O ₄	0,043	2087,2
Bis (2-etilhexil) ciclo hexano-1,2-dicarboxilato	14,15	2,1	872	872	2527.4	C ₂₄ H ₄₄ O ₄	0,067	2497,2
Bis(2-etilhexil) ftalato	14,5	2,29	942	942	16587	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	0,641	2567,6
1,3 - ácido benzeno dicarboxílico, éster bis (2-etilhexil)	15,45	2,09	858	858	590.63	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	0,007	2763,3
Ácido ftálico, di(hept-3-il) éster	15,45	2,295	797	899	434.99	C ₂₂ H ₃₄ O ₄	0,050	2764,1
Ácido ftálico, bis(7-metiloctil) éster	15,6	2,34	862	862	672.92	C ₂₆ H ₄₂ O ₄	0,068	2797,6
Ácido ftálico, bis(7-metiloctil) éster	15,7	2,325	891	891	745.72	C ₂₆ H ₄₂ O ₄	0,045	2818,9
Ácido ftálico, decil 7-metiloct-3-in-5-il éster	15,8	2,36	893	920	850.71	C ₂₇ H ₄₀ O ₄	0,072	2840,3
Didecano - 2 - il ftalato	15,85	2,205	847	852	294.67	C ₂₈ H ₄₆ O ₄	0,006	2850,4
Ácido ftálico, decil 7-metiloct-3-in-5-il éster	15,95	2,365	922	947	649.56	C ₂₇ H ₄₀ O ₄	0,031	2872,2
Ácido ftálico, ciclobutil heptil éster	16,05	2,38	969	995	503.07	C ₁₉ H ₂₆ O ₄	0,014	2893,5
Ácido Bromododecanóico	10,35	1,77	633	633	1519.7	C ₁₂ H ₂₃ BrO ₂	0,231	1849,2
Ácido 9-octadecenóico, éster 2,2,2-trifluoroetilico	14,65	1,655	782	782	295.48	C ₂₀ H ₃₅ F ₃ O ₂	0,080	2595,5
Benzeno, (iodometil)-	5,3	2,44	950	950	252.62	C ₇ H ₇ I	0,084	1217,1
Ciclodeceno, 3-bromo-	8,05	1,7	808	824	196.05	C ₁₀ H ₁₇ Br	0,011	1532,3

Composto	¹ D (min)	² D (s)	S	R	S/N	Fórmula	Área (%)	LTPRI
1-(clorometil)-2-[4-(trifluorometil)fenil]benzeno	8,65	2,74	826	859	33.457	C ₁₄ H ₁₀ ClF ₃	0,002	1612,8
3-Heptene, 2,2,6-trimetil-5-cloro-6-fenil-	10	2,52	844	844	157.91	C ₁₆ H ₂₁ Cl	0,004	1798,9
Pentadecan-2-il 2,2-dicloroacetato	11,05	1,585	843	849	32.428	C ₁₇ H ₃₂ Cl ₂ O ₂	0,001	1956,6
1-cloro-1,1-difluoropentano-2,4-diona	12,2	2,5	843	881	172.42	C ₅ H ₅ ClF ₂ O ₂	0,014	2146,8
Pentadec-7-eno, 7-bromometil-	12,65	1,605	826	826	177.59	C ₁₆ H ₃₁ Br	0,025	2222,2
Pentadec-7-eno, 7-bromometil-	12,75	1,6	807	807	70.802	C ₁₆ H ₃₁ Br	0,002	2239,8
2H-Piran, 2-(bromometil)tetrahydro-	13,05	2,515	853	909	90.252	C ₆ H ₁₁ BrO	0,005	2295,1
1H-Indole-2,3-diona, 4-bromo-5-metil-1-[[metil(fenilmetil)amino]metil]-	13,35	1,905	790	804	191.06	C ₁₈ H ₁₇ BrN ₂ O ₂	0,008	2347,6
Pentadec-7-eno, 7-bromometil-	14,15	1,64	812	823	390.89	C ₁₆ H ₃₁ Br	0,111	2495,7
1,2,3,4-tetrahydro-4-ácido fenantreno acético, 2,2,2-trifluoroetil éster	14,15	2,475	721	748	111.98	C ₁₈ H ₁₇ F ₃ O ₂	0,002	2498,3
α-Amirona	18,1	3,375	832	834	192.02	C ₃₀ H ₄₈ O	0,004	3361,9
Estigmasterol	17,75	2,78	805	825	106.74	C ₂₉ H ₄₈ O	0,002	3289,8
Colestan-3-ol	17,85	2,485	819	837	399.61	C ₂₇ H ₄₈ O	0,021	3312,0
Colestan-3-ona, (5α)-	17,15	2,75	871	871	6056.7	C ₂₇ H ₄₆ O	0,107	3150,2
Colestan-3-ol, (3α,5α)-	17,25	2,485	880	880	9970.0	C ₂₇ H ₄₈ O	0,396	3172,4
Colésterol	17,45	2,51	875	875	1363.3	C ₂₇ H ₄₆ O	0,102	3219,0
Ácido 3-Oxo -5α-Colan-24-Oico	17,6	2,765	840	840	145.52	C ₂₄ H ₃₈ O ₃	0,004	3254,9
Colest-4-en-3-ona	17,75	2,95	878	878	722.30	C ₂₇ H ₄₄ O	0,034	3290,5
Colestan-3-ol	18,2	2,705	796	838	994.63	C ₂₇ H ₄₈ O	0,048	3394,2
α-Sitosterol	18,4	2,885	873	873	151.49	C ₂₉ H ₅₀ O	0,009	3441,4
4,8,12-Trimetiltridecan-4-olida	13,45	2,12	846	862	930.91	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	0,027	2366,4
Decano, 3,7-dimetil-	4,45	1,175	932	932	121.16	C ₁₂ H ₂₆	0,024	1127,5
Undecano, 4,7-dimetil-	4,85	1,255	894	915	351.41	C ₁₃ H ₂₈	0,208	1168,5
3,4-Octadieno, 7-metil-	4,95	1,57	835	856	73.717	C ₉ H ₁₆	0,012	1179,2
Dodecano	5,15	1,295	909	909	1943.2	C ₁₂ H ₂₆	0,144	1199,1
Undecano, 2,6-dimetil-	5,3	1,27	880	880	2415.7	C ₁₃ H ₂₈	0,386	1215,0
Z-1,9-Hexadecadieno	5,3	1,425	821	838	39.775	C ₁₆ H ₃₀	0,002	1215,3
Tridecano	5,65	1,31	901	901	455.73	C ₁₃ H ₂₈	0,037	1252,3
Dodecano, 3-metil-	5,8	1,315	805	805	667.68	C ₁₃ H ₂₈	0,057	1268,3
2-Trideceno, (Z)-	5,85	1,445	805	805	245.25	C ₁₃ H ₂₆	0,022	1273,8
2-Undeceno, 5-metil-	5,85	1,28	831	858	2978.6	C ₁₂ H ₂₄	0,370	1273,5
Tridecano	6,1	1,33	972	972	4785.7	C ₁₃ H ₂₈	0,631	1300,2
4-Trideceno, (Z)-	6,2	1,455	780	780	710.04	C ₁₃ H ₂₆	0,295	1311,8
Undecano, 5-ethyl-	6,25	1,32	942	942	667.06	C ₁₃ H ₂₈	0,078	1317,3

Composto	¹ D (min)	² D (s)	S	R	S/N	Fórmula	Área (%)	LTPRI
4-Tetradeceno, (Z)-	6,55	1,46	772	772	185.99	C ₁₄ H ₂₈	0,043	1351,6
Dodecano, 2,6,10-trimetil-	6,75	1,325	957	957	6134.8	C ₁₅ H ₃₂	0,849	1374,1
7-Pentadecene	6,95	1,63	800	807	383.44	C ₁₅ H ₂₈	0,184	1397,4
Tetradecano	6,95	1,37	971	971	7272.2	C ₁₄ H ₃₀	0,639	1396,9
5,9-Tetradecadine	7,15	1,775	815	842	294.49	C ₁₄ H ₂₂	0,081	1421,6
5-Hexadecene	7,25	1,665	799	799	344.44	C ₁₆ H ₃₀	0,139	1433,5
2,6,10-Trimetiltridecano	7,45	1,35	926	926	4281.9	C ₁₆ H ₃₄	0,478	1456,9
Tridecano, 2-metil-	7,55	1,38	915	915	350.49	C ₁₄ H ₃₀	0,013	1469,0
Pentadecano	7,75	1,405	959	959	4573.8	C ₁₅ H ₃₂	0,913	1493,2
Hexadecano	8,15	1,39	930	930	331.71	C ₁₆ H ₃₄	0,020	1544,6
7-Hexadeceno, (Z)-	8,2	1,52	803	803	231.35	C ₁₆ H ₃₂	0,063	1551,3
Dodecano, 2,6,10-trimetil-	8,25	1,4	889	889	1059.0	C ₁₅ H ₃₂	0,198	1557,6
1-Docoseno	8,45	1,53	822	822	185.57	C ₂₂ H ₄₄	0,020	1583,8
Decano, 2,5-dimetil-	8,5	1,39	814	892	53.874	C ₁₂ H ₂₆	0,001	1590,0
Hexadecano	8,55	1,425	956	956	4794.6	C ₁₆ H ₃₄	0,363	1596,6
Pentadecano, 2,6,10-trimetil-	8,9	1,4	956	956	1944.0	C ₁₈ H ₃₈	0,290	1643,1
3-Eicoseno, (E)-	9,05	1,53	876	876	295.48	C ₂₀ H ₄₀	0,075	1663,4
Heptadecano, 2,6-dimetil-	9,35	1,385	936	952	1572.0	C ₁₉ H ₄₀	0,063	1703,3
Heptadecano, 2-metil-	9,65	1,435	845	845	333.53	C ₁₈ H ₃₈	0,025	1746,3
Hexadecano, 3-metil-	9,75	1,445	912	912	667.95	C ₁₇ H ₃₆	0,082	1760,6
Heptadecano, 2-metil-	9,9	1,43	845	863	224.65	C ₁₈ H ₃₈	0,011	1782,0
Octadecano	10	1,47	946	946	4409.6	C ₁₈ H ₃₈	0,588	1796,4
Decano, 2,3,5,8-tetrametil-	10,15	1,445	922	922	142.08	C ₁₄ H ₃₀	0,007	1818,5
Heptadecano, 2,6-dimetil-	10,3	1,46	910	910	922.98	C ₁₉ H ₄₀	0,113	1840,9
Octadecano, 2-metil-	10,45	1,46	957	957	215.63	C ₁₉ H ₄₀	0,016	1863,3
9-Nonadeceno	10,55	1,58	821	821	197.15	C ₁₉ H ₃₈	0,028	1878,6
Octadecano, 2-metil-	10,6	1,44	891	891	225.88	C ₁₉ H ₄₀	0,005	1885,7
Nonadecano, 2-metil-	10,7	1,48	942	942	2777.2	C ₂₀ H ₄₂	0,309	1900,7
cis-2-Metil-7-octadeceno	10,8	1,575	869	869	273.99	C ₁₉ H ₃₈	0,088	1916,9
Nonadecano, 2-metil-	10,95	1,48	909	909	560.54	C ₂₀ H ₄₂	0,101	1940,4
2-Metil-7-nonadeceno	11,15	1,58	819	819	305.62	C ₂₀ H ₄₀	0,058	1972,4
Eicosano	11,2	1,46	947	947	444.50	C ₂₀ H ₄₂	0,067	1980,1
Eicosano	11,35	1,495	956	956	1480.8	C ₂₀ H ₄₂	0,190	2004,0
10-Henoicoseno (c,t)	11,45	1,58	835	863	93.980	C ₂₁ H ₄₂	0,008	2020,4
Octadecano, 6-metil-	11,6	1,505	742	764	22.550	C ₁₉ H ₄₀	0,000	2044,4
Eicosano, 2-metil-	11,6	1,485	938	938	736.48	C ₂₁ H ₄₄	0,084	2044,3
10-Henoicoseno (c,t)	11,7	1,615	769	793	86.712	C ₂₁ H ₄₂	0,005	2060,8
Eicosano, 2-metil-	11,7	1,5	873	873	90.685	C ₂₁ H ₄₄	0,003	2060,5
Eicosano, 2-metil-	11,8	1,475	908	908	142.07	C ₂₁ H ₄₄	0,007	2076,5
Eicosano, 3-metil-	11,95	1,495	742	745	24.621	C ₂₁ H ₄₄	0,000	2100,8
Henoicosano	11,95	1,52	959	959	1231.1	C ₂₁ H ₄₄	0,060	2100,9

Composto	¹ D (min)	² D (s)	S	R	S/N	Fórmula	Área (%)	LTPRI
5-Etil-5-metilnonadecano	12,1	1,47	833	833	19.103	C ₂₂ H ₄₆	0,001	2126,6
Henoicosano	12,2	1,5	971	971	881.39	C ₂₁ H ₄₄	0,257	2144,0
Henoicosano	12,4	1,5	971	971	176.67	C ₂₁ H ₄₄	0,010	2178,4
Docosano	12,55	1,53	935	935	1480.7	C ₂₂ H ₄₆	0,231	2204,5
Dodecano, 6-metil-	12,8	1,535	803	803	27.215	C ₁₃ H ₂₈	0,000	2248,3
Z-12-Pentacoseno	12,9	1,65	690	690	647.67	C ₂₅ H ₅₀	0,169	2266,2
Tricosano	12,95	1,52	838	838	207.90	C ₂₃ H ₄₈	0,012	2274,6
Tricosano	13,1	1,545	755	755	1879.7	C ₂₃ H ₄₈	0,657	2301,0
1-Docoseno	13,15	1,585	787	787	481.82	C ₂₂ H ₄₄	0,275	2310,3
Octadecano, 2-metil-	13,3	1,53	853	915	1492.5	C ₁₉ H ₄₀	0,328	2337,4
Heptadecano, 2-metil-	13,5	1,54	909	934	1428.8	C ₁₈ H ₃₈	0,325	2373,8
1-Docoseno	13,55	1,645	849	857	548.33	C ₂₂ H ₄₄	0,281	2383,2
Octadecano	13,65	1,56	956	956	1501.2	C ₁₈ H ₃₈	0,407	2401,1
Nonadecano, 2-metil-	13,85	1,545	937	937	1281.8	C ₂₀ H ₄₂	0,323	2438,8
Tetracosano	14,05	1,55	938	938	1110.7	C ₂₄ H ₅₀	0,247	2476,6
Octadecano	14,2	1,57	951	951	1061.3	C ₁₈ H ₃₈	0,297	2505,2
Nonadecano, 2-metil-	14,35	1,565	942	942	834.98	C ₂₀ H ₄₂	0,183	2535,2
Octadecano, 2-metil-	14,5	1,565	938	938	385.84	C ₁₉ H ₄₀	0,027	2565,2
Octadecano	14,7	1,58	955	955	706.39	C ₁₈ H ₃₈	0,253	2605,3
Eicosano, 2-metil-	14,85	1,57	956	956	567.65	C ₂₁ H ₄₄	0,230	2635,2
Pentadecano, 2-metil-	15,15	1,61	905	905	435.37	C ₁₆ H ₃₄	0,102	2695,4
Eicosano, 2-metil-	15,35	1,585	928	928	350.93	C ₂₁ H ₄₄	0,142	2739,2
Eicosano, 2-metil-	15,45	1,585	944	944	250.85	C ₂₁ H ₄₄	0,075	2761,4
Squaleno	15,65	1,925	858	858	282.43	C ₃₀ H ₅₀	0,058	2806,8
Tridecano, 2-metil-	15,65	1,615	881	881	254.03	C ₁₄ H ₃₀	0,041	2805,7
Octadecano, 2-metil-	15,8	1,6	900	918	100.88	C ₁₉ H ₄₀	0,010	2837,6
Esqualeno	15,8	1,95	924	924	3576.4	C ₃₀ H ₅₀	0,300	2838,8
Tetradecano	15,9	1,6	945	945	133.92	C ₁₄ H ₃₀	0,048	2858,9
Eicosano, 2-metil-	16,1	1,645	940	940	374.96	C ₂₁ H ₄₄	0,074	2901,7
Nonadecano, 2-metil-	16,25	1,62	912	929	122.12	C ₂₀ H ₄₂	0,050	2936,5
Nonacos-1-eno	16,6	1,715	830	846	72.475	C ₂₉ H ₅₈	0,026	3018,3
Octadecano, 2-metil-	16,7	1,64	950	950	64.135	C ₁₉ H ₄₀	0,037	3041,2
Dodecano, 2,7,10-trimetil-	17,1	1,655	876	876	21.966	C ₁₅ H ₃₂	0,001	3134,3
Octadecano, 2-metil-	17,6	1,675	801	807	26.875	C ₁₉ H ₄₀	0,008	3250,7
4-benzoxazolol, 2-metil-, acetato (éster)	5,55	1,665	835	864	67.093	C ₁₀ H ₉ NO ₃	0,002	1242,3
2H-1-Benzopiran-3-carboxamida, N-[3-(dimetilamino)propil]-8-metoxi-2-oxo-	16,15	2,085	862	919	158.80	C ₁₆ H ₂₀ N ₂ O ₄	0,019	2915,1
4-Aminoresorcinol	5,7	1,485	801	801	379.74	C ₆ H ₇ NO ₂	0,010	1258,0
5-Amino-3-metilpirazol	5,7	1,43	843	843	454.20	C ₄ H ₇ N ₃	0,027	1257,9
3-Butenamida	8,95	1,415	918	958	66.150	C ₄ H ₇ NO	0,001	1649,8

Composto	¹ D (min)	² D (s)	S	R	S/N	Fórmula	Área (%)	LTPRI
2-Propanamina, N,N'-metanotetrais- bis-	9,55	1,545	820	995	205.96	C ₇ H ₁₄ N ₂	0,009	1732,3
N-metilprop-2-in-1-amina	9,7	1,59	821	866	158.02	C ₄ H ₇ N	0,018	1753,8
d-Xilitol, 1,3,5-trideoxi-3-nitro-, 4-(2,2-dimetilpropanoato)	9,7	1,42	740	849	45.027	C ₁₀ H ₁₉ NO ₅	0,001	1753,4
1-(2-Dimetilamino-etil)-3,6-dimetil-1H-pirimidina-2,4-diona	11,15	1,455	894	946	1680.5	C ₁₀ H ₁₇ N ₃ O ₂	0,091	1972,1
4-Metil-3-(O-metilbenzil) pentanonitrila	11,45	1,845	855	878	261.25	C ₁₄ H ₁₉ N	0,018	2021,1
Hidrazida de hexadecano	11,6	1,775	716	719	227.98	C ₁₆ H ₃₄ N ₂ O	0,009	2045,1
1-[α-Piperidina acetil]-3-carbetoxi-4[h]-quinolizin-4-ona	11,7	1,415	869	956	118.54	C ₁₉ H ₂₂ N ₂ O ₄	0,003	2060,3
2-Propin-1-amina, N,N-dimetil-	11,8	1,665	824	915	375.08	C ₅ H ₉ N	0,029	2077,1
Propan-2-ol, 1-[1-(2,3-dihidrobenzo[1,4]dioxin-2-yl)etoxi]-3-(piperidin-1-il)-	12	1,34	751	805	21.162	C ₁₈ H ₂₇ NO ₄	0,000	2109,0
Fenotilamina, N-benzil-à-metil-	12,15	1,89	966	966	536.47	C ₁₆ H ₁₉ N	0,015	2136,5
6-Nitroundec-5-eno	12,65	1,72	804	804	18.978	C ₁₁ H ₂₁ NO ₂	0,000	2222,6
Octocrileno	15,15	2,92	916	916	315.91	C ₂₄ H ₂₇ NO ₂	0,005	2699,7
N-[2-(Dimetilamino)etilamino]-2-(2-tienilo)-4-quinolinamina	11,6	1,34	879	999	89.492	C ₁₇ H ₁₉ N ₃ S	0,003	2043,9
Hexatiano	11,65	1,545	928	928	3877.0	S ₆	3,152	2052,5
Hexatiano	12,25	1,405	804	804	40.127	S ₆	0,002	2152,3
Ácido sulfuroso, éster de ciclohexilmetiloctadecilo	12,65	1,65	752	768	216.61	C ₂₅ H ₅₀ O ₃ S	0,024	2222,4
Ácido sulfuroso, éster decil 2 - etilhexil	16,55	1,64	869	891	91.875	C ₁₈ H ₃₈ O ₃ S	0,022	3006,4

APÊNDICE C - Identificação dos compostos presentes na amostra de lodo ETA referente ao mês de novembro de 2021, analisado por cromatografia gasosa bidimensional abrangente.

Composto	¹ D (min)	² D (min)	S	R	S/N	Formula	Área (%)	LTPRI
Ácido tetradecanóico	10,1	1,66	846	846	216.67	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	0,049	1811,6
Ácido hexadecanóico	11,25	1,785	903	903	2303.2	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	0,520	1988,8
Z-11- Ácido hexadecanóico	11,45	1,7	745	745	188.01	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	0,067	2020,7
Ácido (E)-octadec-13-enóico	12,4	1,85	801	801	111.43	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	0,021	2179,5
Ácido octadecanóico	12,55	1,775	831	831	511.43	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	0,183	2205,2
Ácido octadecanóico	12,95	1,62	746	749	218.19	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	0,018	2274,9
Álcool Benzílico	6,05	1,255	804	804	15.722	C ₇ H ₈ O	0,000	1294,8
1,22-Docosanodiol	12,6	1,77	720	733	59.474	C ₂₂ H ₄₆ O ₂	0,025	2213,9
Octacosanol	13,45	1,63	822	822	585.76	C ₂₈ H ₅₈ O	0,218	2364,9
Ambreína	17	2,565	838	838	70.701	C ₃₀ H ₅₂ O	0,002	3114,6
n-Tridecan-1-ol	5,95	1,425	796	821	44.217	C ₁₃ H ₂₈ O	0,011	1284,4
4-metil-3-propan-2-ilpent-1-in-3-ol	7,75	1,48	811	811	51.906	C ₉ H ₁₆ O	0,004	1493,3
tau.-Cadinol	9	2,08	819	822	95.000	C ₁₅ H ₂₆ O	0,008	1658
α Cadinol	9,1	2,125	871	871	61.769	C ₁₅ H ₂₆ O	0,005	1671,4
Heptadecanal	18	2,055	845	868	36.469	C ₁₇ H ₃₄ O	0,003	3345,2
cis-Calameneno	8,05	1,995	938	938	351.72	C ₁₅ H ₂₂	0,012	1532,9
Benzeno, (1-butilhexil)-	8,1	1,705	807	807	41.255	C ₁₆ H ₂₆	0,003	1538,8
4-Isopropil-6-metil-1-metilene-1,2,3,4-tetrahidronaftaleno	8,2	2,12	800	800	17.839	C ₁₅ H ₂₀	0,000	1552,6
Benzeno, (1-butilheptil)-	8,85	1,715	824	824	229.63	C ₁₇ H ₂₈	0,021	1637,1
Benzeno, (1-propilnonyl)-	8,95	1,72	883	883	115.24	C ₁₇ H ₂₈	0,006	1650,5
Benzeno, (1-etilnonyl)-	9,1	1,75	789	789	79.697	C ₁₇ H ₂₈	0,007	1670,6
Benzeno, (1-metilundecil)-	9,4	1,77	912	942	53.503	C ₁₈ H ₃₀	0,005	1711,4
Benzeno, 1,1'-(3,3-dimetil-1-butenilideno) bis-	9,5	2,39	786	786	134.67	C ₁₈ H ₂₀	0,004	1727,1
Benzeno, (1-pentil heptil)-	9,55	1,725	838	838	276.26	C ₁₈ H ₃₀	0,029	1732,7
Benzeno, (1-propilnonyl)-	9,65	1,75	835	835	119.50	C ₁₈ H ₃₀	0,012	1747
Benzeno, (1-metil undecil)-	10,1	1,795	842	863	82.134	C ₁₈ H ₃₀	0,008	1811,9
Benzeno, (1-pentil octil)-	10,25	1,735	770	782	217.27	C ₁₉ H ₃₂	0,034	1834,2
Benzeno, (1-propil decil)-	10,35	1,77	878	878	101.43	C ₁₉ H ₃₂	0,011	1849,2
Benzeno, (1-etil nonil)-	10,5	1,79	840	840	59.581	C ₁₇ H ₂₈	0,005	1871,6
Benzeno, (1-metil dodecil)-	10,8	1,815	813	838	96.063	C ₁₉ H ₃₂	0,009	1917,5
3-hidroxibutan-2-ona	5,65	2,365	936	999	26.674	C ₄ H ₈ O ₂	0,005	1254,2

Composto	¹ D (min)	² D (min)	S	R	S/N	Formula	Área (%)	LTPRI
2-Tetradecanona	9,45	1,705	819	819	26.786	C ₁₄ H ₂₈ O	0,002	1718,3
2-Pentadecanona, 6,10,14-trimetil-	10,35	1,7	855	855	279.10	C ₁₈ H ₃₆ O	0,018	1849
2-Heptadecanona	10,75	1,775	747	747	94.246	C ₁₇ H ₃₄ O	0,005	1909,5
7,9-Di-terc-butil-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-diene-2,8-diona	10,9	2,415	838	838	173.69	C ₁₇ H ₂₄ O ₃	0,006	1935
2(4H)-Benzofuranona, 5,6,7,7a-tetrahidro-4,4,7a-trimetil-, (R)-	8,35	2,73	831	831	40.386	C ₁₁ H ₁₆ O ₂	0,004	1573,4
Ciclohexano, hexil-	5,5	1,45	744	858	40.650	C ₁₂ H ₂₄	0,003	1236,6
Ciclohexano, 1-metil-2-pentil-	6	1,42	819	819	108.02	C ₁₂ H ₂₄	0,020	1289,8
1,1'-Biciclohexil	6,15	1,7	866	866	68.772	C ₁₂ H ₂₂	0,007	1306,6
1,1'-Biciclohexil, 2-metil-, cis-	6,6	1,665	837	837	66.429	C ₁₃ H ₂₄	0,010	1357,7
Decahidro-1,1,4a,5,6-pentametilnaftalene	6,7	1,595	764	783	127.65	C ₁₅ H ₂₈	0,047	1368,9
Ciclohexano, 1-metil-4-(1-metiletil)-, cis-	6,9	1,455	832	832	170.02	C ₁₀ H ₂₀	0,040	1391,4
1-NonilCicloheptane	7,1	1,645	794	836	30.391	C ₁₆ H ₃₂	0,008	1415,4
Ciclohexano, octyl-	7,35	1,52	808	820	125.74	C ₁₄ H ₂₈	0,010	1445,2
Naftaleno, decahidro-1,4a-dimetil-7-(1-metiletil)	7,7	1,73	826	826	108.10	C ₁₅ H ₂₈	0,008	1487,8
Ciclopentano, 1-hexil-3-metil-	8,55	1,425	832	846	44.086	C ₁₂ H ₂₄	0,006	1596,6
Ciclohexano, decil-	9	1,57	774	794	41.011	C ₁₆ H ₃₂	0,002	1656,8
1,1'-Biciclohexil, 2-metil-	9,35	1,525	757	757	57.193	C ₁₃ H ₂₄	0,004	1703,6
Ciclohexano, 1,1'-(1,5-pentanodil)bis-	9,75	1,595	813	813	52.548	C ₁₇ H ₃₂	0,004	1760,9
Ciclopentano, 1-hidroximetil-1,3-dimetil-	10,05	1,565	828	828	120.75	C ₈ H ₁₆ O	0,007	1803,9
Octadecahidro-benzo[cd]pireno	11,4	2,375	891	891	190.50	C ₁₉ H ₃₀	0,007	2014,4
Ciclodecano, octil-	12,45	1,59	786	786	87.046	C ₁₈ H ₃₆	0,027	2187,3
L-Leucine, metil éster	4,15	3,105	873	901	14.042	C ₇ H ₁₅ NO ₂	0,001	1095,1
(Z)-(Z)-Hex-3-en-1-yl 2-metilbut-2-enoate	8,2	1,54	824	865	49.123	C ₁₁ H ₁₈ O ₂	0,003	1551,4
Ácido Oxálico, Ciclohexilmetil etil éster	10,15	1,605	788	817	29.617	C ₁₁ H ₁₈ O ₄	0,004	1818,9
1,2-Ácido Benzenodicarboxílico, bis(2-metilpropil) éster	10,6	2,39	938	938	1716.1	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	0,120	1888
Ácido Hexadecanóico, metil éster	10,9	1,74	896	896	572.12	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	0,028	1933,2
Estearato de metila	12,15	1,765	879	879	595.09	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	0,028	2136,1
Oxalic acid, butil ciclo hexil metil éster	12,75	1,675	846	846	208.54	C ₁₃ H ₂₂ O ₄	0,025	2240

Composto	¹ D (min)	² D (min)	S	R	S/N	Formula	Área (%)	LTPRI
Ácido eicosanóico, metil éster	13,3	1,78	742	742	219.55	C ₂₁ H ₄₂ O ₂	0,008	2338,1
Ácido docosanóico, metil éster	14,35	1,81	801	801	365.05	C ₂₃ H ₄₆ O ₂	0,015	2536
Ácido heneicosanóico, metil éster	15,35	1,82	938	938	416.35	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	0,017	2740,1
Ácido benzóico, 4-etoxi-, etil éster	8,55	2,05	877	877	168.14	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	0,058	1597,9
Etanol, 2-fenoxi-	8	1,325	893	893	116.64	C ₈ H ₁₀ O ₂	0,045	1524,9
2,4-Di-terc-butilfenol	8	1,935	919	919	385.40	C ₁₄ H ₂₂ O	0,020	1526,3
dl-à-Tocoferol	17,25	2,355	868	868	171.55	C ₂₉ H ₅₀ O ₂	0,029	3171,9
Ácido metilfosfônico, di(2-metilpentil) éster	8,65	1,55	841	936	39.771	C ₁₃ H ₂₉ O ₃ P	0,003	1610,1
Ácido ftálico, hex-2-in-4-il isobutil éster	11,2	2,505	916	916	189.27	C ₁₈ H ₂₂ O ₄	0,009	1982,8
Dibutil ftalato	11,25	2,39	847	897	21.756	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	0,001	1990,4
Diamil ftalato	11,85	2,42	839	839	449.84	C ₁₈ H ₂₆ O ₄	0,019	2087,2
1,2-ácido ciclo hexanodicarboxílico, bis(2-etilhexil) éster	14,15	2,085	830	830	241.69	C ₂₄ H ₄₄ O ₄	0,009	2497,1
Bis(2-etilhexil) ftalato	14,5	2,26	940	940	2002.0	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	0,097	2567,5
1,3-Benzenodicarboxílico acid, bis(2-etilhexil) éster	15,45	2,07	844	844	122.89	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	0,004	2763,2
Ácido ftálico, bis(7-metil octil) éster	15,85	2,36	897	897	109.16	C ₂₆ H ₄₂ O ₄	0,015	2850,9
Ácido ftálico, 2-Ciclohexiletil nonil éster	16,05	2,34	905	905	69.368	C ₂₅ H ₃₈ O ₄	0,003	2893,4
Ácido 1,2,4-benzenotricarboxílico, 1,2-dimetil éster	19,25	2,68	813	948	28.237	C ₁₁ H ₁₀ O ₆	0,001	3638,3
Ácido dicloroacético, 2-tetrahidrofurano metil éster	8,6	1,775	897	939	354.55	C ₇ H ₁₀ Cl ₂ O ₃	0,025	1603,9
2,6-Dimetil-6-Trifluoroacetoxioctano	7,55	1,475	790	833	56.314	C ₁₂ H ₂₁ F ₃ O ₂	0,027	1469,2
4- Hepta fluorobutiril oxihexa decano	9,1	1,535	851	851	65.966	C ₂₀ H ₃₃ F ₇ O ₂	0,021	1670,1
3-Heptine, 2,2,6-trimetil-5-cloro-6-fenil-	10	2,505	893	905	89.019	C ₁₆ H ₂₁ Cl	0,007	1798,8
Cloreto de (9Z,12Z)-octadeca-9,12-dienoil	12,45	1,875	830	840	57.748	C ₁₈ H ₃₁ ClO	0,013	2188,1
Pentadec-7-eno, 7-bromometil-	13,25	1,615	854	854	580.51	C ₁₆ H ₃₁ Br	0,167	2328,5
Pentadec-7-eno, 7-bromometil-	14,65	1,645	818	818	279.72	C ₁₆ H ₃₁ Br	0,246	2595,5
Pentadec-7-eno, 7-bromometil-	15,15	1,645	730	730	160.29	C ₁₆ H ₃₁ Br	0,042	2695,5
Pentadec-7-eno, 7-bromometil-	16	1,69	743	743	41.438	C ₁₆ H ₃₁ Br	0,032	2880,5
Octadecano, 1-iodo-	16,95	1,66	897	897	90.905	C ₁₈ H ₃₇ I	0,017	3099,5
Lupeol	18,3	3,58	789	789	180.89	C ₃₀ H ₅₀ O	0,007	3409,2

Composto	¹ D (min)	² D (min)	S	R	S/N	Formula	Área (%)	LTPRI
ç-Sitostenona	18,7	3,595	773	780	299.15	C ₂₉ H ₄₈ O	0,018	3502,3
24-Noroleana-3,12-dieno	18,1	3,29	811	811	167.79	C ₂₉ H ₄₆	0,006	3361,6
Colestan-3-ona, (5α)-	17,15	2,66	850	850	515.53	C ₂₇ H ₄₆ O	0,015	3149,8
Colestan-3-ol, (3α,5α)-	17,4	2,31	872	872	727.76	C ₂₇ H ₄₈ O	0,077	3206,6
Colésterol	17,55	2,39	822	822	318.36	C ₂₇ H ₄₆ O	0,042	3241,8
Colest-4-en-3-ona	17,75	2,885	844	844	218.11	C ₂₇ H ₄₄ O	0,012	3290,3
α-Sitosterol	18	2,875	750	759	178.40	C ₂₉ H ₅₀ O	0,008	3348,4
Colestan-3-ol	18,25	2,64	801	806	246.51	C ₂₇ H ₄₈ O	0,079	3405,6
á-Sitosterol	18,45	2,83	823	823	132.53	C ₂₉ H ₅₀ O	0,028	3452,8
4,8,12,16-Tetrametilheptadecan-4-olida	13,45	2,1	889	889	261.27	C ₂₁ H ₄₀ O ₂	0,013	2366,4
Eicosano, 2-metil-	14,35	1,54	945	945	1188.1	C ₂₁ H ₄₄	1,417	2535,1
Decano, 2,5,9-trimetil-	4,2	1,195	859	905	21.692	C ₁₃ H ₂₈	0,003	1102
Decano, 2,9-dimetil-	4,85	1,235	808	856	60.289	C ₁₂ H ₂₆	0,021	1168,4
Dodecano	5,2	1,27	893	893	422.02	C ₁₂ H ₂₆	0,064	1204,4
Undecano, 4,6-dimetil-	5,3	1,25	902	902	415.64	C ₁₃ H ₂₈	0,054	1215
Decano, 2,6,7-trimetil-	5,85	1,265	879	888	480.15	C ₁₃ H ₂₈	0,068	1273,5
Tridecano	6,1	1,32	941	941	551.38	C ₁₃ H ₂₈	0,140	1300,2
Dodecano, 2,6,10-trimetil-	6,75	1,315	925	925	1141.1	C ₁₅ H ₃₂	0,265	1374,1
Tetradecano	7	1,345	964	964	1143.2	C ₁₄ H ₃₀	0,228	1402,7
2,6,10-Trimetiltridecano	7,45	1,34	931	931	508.87	C ₁₆ H ₃₄	0,171	1456,9
Heptadecano, 2-metil-	7,7	1,2	836	907	13.094	C ₁₈ H ₃₈	0,000	1486,7
Tetradecano, 4-etil-	7,75	1,31	876	876	96.997	C ₁₆ H ₃₄	0,004	1493
Pentadecano	7,8	1,38	940	940	645.41	C ₁₅ H ₃₂	0,119	1499,2
Decano, 2,3,5,8-tetrametil-	8,1	1,335	872	872	119.96	C ₁₄ H ₃₀	0,007	1538
Pentadecano	8,2	1,365	939	939	155.04	C ₁₅ H ₃₂	0,035	1551
Pentadecano, 2-metil-	8,3	1,375	895	895	141.11	C ₁₆ H ₃₄	0,047	1564
Hexadecano	8,6	1,4	917	917	401.57	C ₁₆ H ₃₄	0,076	1603,1
Pentadecano, 2,6,10-trimetil-	8,95	1,375	935	935	245.58	C ₁₈ H ₃₈	0,051	1649,7
Hexadecano, 3-metil-	9,05	1,405	853	853	88.939	C ₁₇ H ₃₆	0,012	1663,1
3,5-Dimetildodecano	9,2	1,4	900	932	61.240	C ₁₄ H ₃₀	0,003	1683,1
Heptadecano	9,3	1,435	905	905	863.71	C ₁₇ H ₃₆	0,185	1696,5
Pentadecano, 2,6,10,14-tetrametil-	9,35	1,37	810	810	130.06	C ₁₉ H ₄₀	0,004	1703,3
Heptadecano, 2-metil-	9,65	1,425	867	888	402.87	C ₁₈ H ₃₈	0,091	1746,3
Heptadecano, 2-metil-	9,8	1,435	898	898	204.30	C ₁₈ H ₃₈	0,047	1767,7
Heptadecano, 2-metil-	10,05	1,43	944	966	894.33	C ₁₈ H ₃₈	0,274	1803,6
Heptadecano, 2,6-dimetil-	10,3	1,45	911	911	583.19	C ₁₉ H ₄₀	0,072	1840,9
Octadecano, 2-metil-	10,7	1,46	922	922	1088.8	C ₁₉ H ₄₀	0,551	1900,7
Nonadecano, 2-metil-	10,95	1,47	855	855	1013.3	C ₂₀ H ₄₂	0,218	1940,4

Composto	¹ D (min)	² D (min)	S	R	S/N	Formula	Área (%)	LTPRI
1-Docosene	11,1	1,57	916	916	316.12	C ₂₂ H ₄₄	0,108	1964,5
Eicosano	11,35	1,47	954	954	1399.4	C ₂₀ H ₄₂	0,441	2004
Eicosano, 2-metil-	11,6	1,48	947	947	312.56	C ₂₁ H ₄₄	0,026	2044,3
10-Heneicoseno (c,t)	11,7	1,59	843	843	444.09	C ₂₁ H ₄₂	0,482	2060,7
Eicosano, 10-metil-	11,85	1,48	839	839	1739.0	C ₂₁ H ₄₄	0,708	2084,6
Heneicosano	12	1,495	960	960	2328.1	C ₂₁ H ₄₄	0,744	2109,5
Heneicosano	12,2	1,495	912	912	2191.2	C ₂₁ H ₄₄	0,795	2144
1-Docoseno	12,25	1,595	767	781	592.36	C ₂₂ H ₄₄	0,210	2152,9
Heneicosano	12,6	1,505	975	975	2331.6	C ₂₁ H ₄₄	0,706	2213,2
Docosano	12,75	1,51	929	929	2462.7	C ₂₂ H ₄₆	1,234	2239,5
Tricosano	13	1,51	844	844	2991.6	C ₂₃ H ₄₈	0,877	2283,4
Tricosano	13,15	1,52	848	848	2946.6	C ₂₃ H ₄₈	1,099	2310,1
Eicosano, 2-metil-	13,3	1,515	951	951	2257.1	C ₂₁ H ₄₄	0,338	2337,3
Octadecano, 2-metil-	13,5	1,525	944	944	2661.1	C ₁₉ H ₄₀	1,289	2373,7
Heptadecano, 2-metil-	13,7	1,535	916	961	2106.5	C ₁₈ H ₃₈	0,558	2410,5
Nonadecano, 2-metil-	13,85	1,53	956	956	1898.0	C ₂₀ H ₄₂	0,370	2438,8
Tetracosano	14,05	1,54	955	955	1660.8	C ₂₄ H ₅₀	0,355	2476,5
Nonadecano, 2-metil-	14,2	1,545	957	957	1436.6	C ₂₀ H ₄₂	0,391	2505,1
Esqualeno	15,8	1,925	937	937	1186.5	C ₃₀ H ₅₀	0,094	2838,7
Eicosano, 7-hexil-	16,1	1,61	900	900	191.17	C ₂₆ H ₅₄	0,045	2901,6
Nonadecano	16,25	1,59	915	915	88.838	C ₁₉ H ₄₀	0,014	2936,4
Octacosano	16,45	1,605	851	895	56.808	C ₂₈ H ₅₈	0,034	2983,0
Octadecano, 2-metil-	16,7	1,605	875	875	62.175	C ₁₉ H ₄₀	0,024	3041,1
Eicosano, 2-metil-	16,8	1,605	795	795	49.053	C ₂₁ H ₄₄	0,012	3064,4
Heptadecano, 2-metil-	17,2	1,625	877	877	53.542	C ₁₈ H ₃₈	0,017	3157,5
Octadecano, 2-metil-	17,45	1,63	850	889	39.032	C ₁₉ H ₄₀	0,014	3215,6
Eicosano	17,6	1,645	808	868	36.855	C ₂₀ H ₄₂	0,009	3250,6
Urea	5,65	2,345	999	999	26.783	CH ₄ N ₂ O	0,002	1254,2
N-Benzil-N-metil-5,7-dinitro-2,1,3-benzoxadiazol-4-amina	9,8	1,78	807	944	77.396	C ₁₄ H ₁₁ N ₅ O ₅	0,010	1768,5
2-Propin-1-amina, N,N-dimetil-	11,8	1,65	875	933	127.81	C ₅ H ₉ N	0,019	2077
9-Octadecenamida, (Z)-	15,8	2,26	801	829	99.424	C ₁₈ H ₃₅ NO	0,009	2839,9
Benzo[h]quinolina, 2,4-dimetil-	16,1	3,685	851	909	76.485	C ₁₅ H ₁₃ N	0,005	2898,2
Ácido sulfuroso, isobutil pentil éster	7,75	1,385	829	880	113.49	C ₉ H ₂₀ O ₃ S	0,017	1493,1
Octatiocano	9,35	2,515	679	745	33.714	S ₈	0,003	1706
Hexatiano	11,65	1,54	874	893	205.76	S ₆	0,014	2052,5
Ácido sulfuroso, butil tridecil éster	17,8	1,69	815	850	38.524	C ₁₇ H ₃₆ O ₃ S	0,010	3297,2

APÊNDICE D - Identificação dos compostos presentes na amostra de Lodo FAT por cromatografia gasosa bidimensional abrangente.

Composto	¹ D (min)	² D (min)	S	R	S/N	Formula	Área (%)	LTPRI
Ácido Tetradecanóico	10,05	1,69	787	787	102.25	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	0,013	1804,2
Ácido Pentadecanóico	10,4	1,715	891	891	188.02	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	0,035	1856,5
Ácido Hexadecenóico, Z-11-	11,15	1,87	948	948	206.21	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	0,230	1973,2
Ácido Hexadecanóico	11,25	1,8	875	875	1267.9	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	0,261	1988,9
Ácido oleico	12,4	1,895	814	814	139.60	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	0,015	2179,6
Ácido docosa-hexaenóico	16,65	2,18	882	882	717.83	C ₂₂ H ₃₂ O ₂	0,080	3031,7
1-Eicosanol	11,2	1,6	807	807	284.06	C ₂₀ H ₄₂ O	0,166	1980,4
1-Eicosanol	11,65	1,61	811	819	512.22	C ₂₀ H ₄₂ O	0,159	2052,7
Fitol	12,35	1,7	804	804	245.88	C ₂₀ H ₄₀ O	0,084	2170,4
Farnesol isomer a	15,65	1,925	808	808	128.62	C ₁₅ H ₂₆ O	0,029	2806,8
1-Heneicosanol	16,5	1,74	833	833	161.20	C ₂₁ H ₄₄ O	0,130	2995,1
Octacosanol	18,25	2,01	785	785	41.621	C ₂₈ H ₅₈ O	0,008	3403,1
1,6,10-Dodecatrien-3-ol, 3,7,11-trimetil-, (E)-	8,4	1,785	927	935	146.99	C ₁₅ H ₂₆ O	0,019	1577,9
1-Naftalenol, 1,2,3,4, 4a,7, 8,8a-octahidro-1,6-dimetil-4- (1-metiletil)-, [1R- (1a,4a,4aa,8aa)]-	9	2,11	847	848	97.984	C ₁₅ H ₂₆ O	0,017	1658
dl-à-Tocoferol	17,2	2,4	833	833	474.52	C ₂₉ H ₅₀ O ₂	0,022	3160,5
dl-à-Tocoferol	17,4	2,295	822	822	170.99	C ₂₉ H ₅₀ O ₂	0,008	3206,6
Vinil 2-etilhexanoato	17,7	1,895	778	778	134.04	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	0,024	3274,8
11-Hexadecinal	19,15	1,695	831	831	290.38	C ₁₆ H ₂₈ O	0,054	3611,2
Nafthalene, 1,2,3,4- tetrahidro-	4,9	2,04	899	904	92.641	C ₁₀ H ₁₂	0,012	1174,9
Benzeno, 1-metil-2-(1-metil- 2-propenil)-	5,2	1,92	824	824	56.579	C ₁₁ H ₁₄	0,006	1205,5
o-Cimene	4,05	1,605	924	950	221.52	C ₁₀ H ₁₄	0,032	1087,4
Benzeno, 1-etenil-3-etil-	4,1	1,75	811	823	48.476	C ₁₀ H ₁₂	0,011	1092,8
o-Cimeno	4,2	1,625	857	878	42.535	C ₁₀ H ₁₄	0,004	1102,8
o-Cimeno	4,45	1,72	924	938	133.22	C ₁₀ H ₁₄	0,030	1128,4
Benzeno, 1-metil-3-(1-metil- 2-propenil)-	4,65	1,775	737	737	33.469	C ₁₁ H ₁₄	0,002	1148,9
Benzeno, 1-metil-3-(1- metiletil)-	4,65	1,665	843	843	66.539	C ₁₀ H ₁₄	0,005	1148,8
Benzeno, 1,3-dietil-5-metil-	4,7	1,665	818	818	72.014	C ₁₁ H ₁₆	0,010	1153,9
(E)-1-Fenil-1-butene	4,7	1,885	810	829	89.837	C ₁₀ H ₁₂	0,008	1154,2
1H-Indene, 2,3-dihidro-4- metil-	4,75	1,96	873	873	138.94	C ₁₀ H ₁₂	0,020	1159,5
Benzeno, 1,2,4,5-tetrametil-	4,8	1,85	900	900	228.54	C ₁₀ H ₁₄	0,034	1164,4
cis-Calameneno	8,05	2,015	921	921	70.024	C ₁₅ H ₂₂	0,006	1532,9
à-Calacoreno	8,2	2,135	829	843	48.246	C ₁₅ H ₂₀	0,002	1552,7
Benzeno, (1-butiloctil)-	8,85	1,73	891	891	221.88	C ₁₈ H ₃₀	0,031	1637,2
Benzeno, (1-propilnonil)-	8,95	1,725	883	883	38.606	C ₁₈ H ₃₀	0,003	1650,5

Composto	¹ D (min)	² D (min)	S	R	S/N	Formula	Área (%)	LTPRI
Naftaleno, 1,6-dimetil-4-(1-metiletil)-	9,25	2,365	891	891	68.626	C ₁₅ H ₁₈	0,004	1691,9
1H-Indene, 2,3-dihidro-1,1,3-trimetil-3-fenil-	9,5	2,405	843	843	113.96	C ₁₈ H ₂₀	0,007	1727,2
Benzeno, (1-pentilheptil)-	9,55	1,745	852	869	365.26	C ₁₈ H ₃₀	0,054	1732,7
Benzeno, (1-propilnonil)-	9,65	1,76	870	870	117.87	C ₁₈ H ₃₀	0,010	1747
Benzeno, (1-hexilheptil)-	10,2	1,765	892	892	345.66	C ₁₉ H ₃₂	0,036	1826,8
Benzeno, (1-butilnonil)-	10,25	1,77	806	806	246.70	C ₁₉ H ₃₂	0,032	1834,3
Benzeno, (1-propildecil)-	10,35	1,78	947	947	131.23	C ₁₉ H ₃₂	0,015	1849,2
Benzeno, (1-etilnonil)-	10,5	1,81	805	805	96.472	C ₁₇ H ₂₈	0,011	1871,7
Benzeno, (1-metildodecil)-	10,75	1,85	883	883	313.42	C ₁₉ H ₃₂	0,057	1909,7
Fluoranteno	12,15	3,28	965	965	125.94	C ₁₆ H ₁₀	0,019	2131,8
Fluoranteno	12,45	3,505	909	916	124.05	C ₁₆ H ₁₀	0,018	2184,2
Fenantreno	10,25	2,985	901	901	75.973	C ₁₄ H ₁₀	0,009	1837,3
Azuleno	6,25	1,725	879	918	30.769	C ₁₀ H ₈	0,002	1318
3,4-Hexanediona, 2,2,5-trimetil-	7	1,36	816	944	46.943	C ₉ H ₁₆ O ₂	0,010	1402,7
2(4H)-Benzofuranona, 5,6,7,7a-tetrahidro-4,4,7a-trimetil-, (R)-	8,3	2,78	911	911	69.099	C ₁₁ H ₁₆ O ₂	0,009	1567,1
2,3-Hexanediona	8,6	1,785	999	999	178.58	C ₆ H ₁₀ O ₂	0,022	1604
2-Octanona	9,4	1,74	826	922	72.852	C ₈ H ₁₆ O	0,009	1711,3
2-Nonadecanona	10,35	1,715	790	825	335.23	C ₁₉ H ₃₈ O	0,021	1849
7-Acetyl-6-etil-1,1,4,4-tetrametiltetralina	10,45	2,335	848	848	173.59	C ₁₈ H ₂₆ O	0,008	1865,5
7,9-Di-terc-butil-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-diene-2,8-diona	10,9	2,445	875	876	334.89	C ₁₇ H ₂₄ O ₃	0,012	1935
Ciclohexanona, 3-butyl-	12,9	1,665	801	801	895.52	C ₁₀ H ₁₈ O	0,357	2266,3
2-Pentacosanona	16,2	1,89	782	796	96.978	C ₂₅ H ₅₀ O	0,004	2925,9
5,9,13-Pentadecatrien-2-ona, 6,10,14-trimetil-, (E,E)-	16,6	2,21	804	822	99.774	C ₁₈ H ₃₀ O	0,047	3020,2
2-Undecanona, 6,10-dimetil-	17,9	2,03	656	656	124.79	C ₁₃ H ₂₆ O	0,006	3321,8
1,1'-Bis(ciclooct-2-en-4-ona)	18,7	3,665	816	817	153.75	C ₁₆ H ₂₂ O ₂	0,050	3502,6
(1R,4aR,4bS,7R,10aR)-1,4a,7-Trimetil-7-vinil-1,2,3,4,4a,4b,5,6,7,9,10,10a-dodecahidrofenantreno-1-carbaldeído	12,55	2,65	856	856	82.812	C ₂₀ H ₃₀ O	0,005	2207,7
Ciclopentano, 1-hexil-3-metil-	5,05	1,37	770	770	62.940	C ₁₂ H ₂₄	0,030	1189,1
Ciclohexano, hexil-	5,55	1,445	788	788	37.081	C ₁₂ H ₂₄	0,016	1241,9
Azuleno	5,8	1,93	867	867	58.891	C ₁₀ H ₈	0,023	1269,4
Ciclohexano, 2-propenil-	6,45	1,5	809	828	10.945	C ₉ H ₁₆	0,001	1340,3
α-copaeno	6,9	1,685	876	876	40.462	C ₁₅ H ₂₄	0,001	1391,8
1-Isopropil-4,7-dimetil-1,2,3,5,6,8a-hexahidronaftaleno	8	1,88	821	827	57.239	C ₁₅ H ₂₄	0,006	1526,1
Ciclotetradecano	8,5	1,465	762	762	37.422	C ₁₄ H ₂₈	0,016	1590,2

Composto	¹ D (min)	² D (min)	S	R	S/N	Formula	Área (%)	LTPRI
Cyclohexano, (1-metiletil)-	9,75	1,61	712	741	30.082	C ₉ H ₁₈	0,005	1761
Octadecahidro- benzo[cd]pireno	11,4	2,4	886	887	241.72	C ₁₉ H ₃₀	0,009	2014,5
Kaur-16-eno	11,65	2,375	874	876	151.60	C ₂₀ H ₃₂	0,014	2054,8
Ciclopentano, 1,1'-[3-(2- ciclopentiletil)-1,5- pentanedil]bis-	16,2	1,68	751	751	91.241	C ₂₂ H ₄₀	0,073	2925,1
17α.,21β-28,30- Bisnorhopano	16,85	2,62	803	803	174.92	C ₂₈ H ₄₈	0,013	3079,9
Ciclohexano, pentil-	4,55	1,335	777	777	84.585	C ₁₁ H ₂₂	0,018	1138
Ciclopentano, 1-pentil-2- propil-	9,4	1,525	780	780	45.632	C ₁₃ H ₂₆	0,003	1710,8
Ácido Hidratrópico, éster 3- metilbut-2-en-1-il	14,55	2,39	749	823	24.763	C ₁₄ H ₁₈ O ₂	0,002	2578
Ácido 2,2-dimetilpropiónico, éster decilo	14,9	1,595	726	726	31.061	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	0,002	2645,3
Ácido Heptadecanóico, heptadecil éster	18,05	2,04	802	827	83.092	C ₃₄ H ₆₈ O ₂	0,028	3356,7
14 -metilpentadecanoato de metilo	10,9	1,765	782	782	709.19	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	0,047	1933,2
11, ácido 14-eicosadienoico, éster metílico	17,3	1,845	803	825	30.821	C ₂₁ H ₃₈ O ₂	0,012	3181,6
Ácido Ciclo butano carboxílico, Éster 2- Propenílico	4,5	1,345	802	827	40.441	C ₈ H ₁₂ O ₂	0,013	1132,9
Ácido Benzóico, 4-Etoxi éster etílico	8,5	2,095	844	844	200.27	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	0,069	1591,5
Ácido Oxálico, Éster Di (Ciclo-Hexilmetil)	12,05	1,645	791	791	953.22	C ₁₆ H ₂₆ O ₄	0,135	2118,5
Ácido Hexadecanóico, éster metílico	12,15	1,8	814	814	307.66	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	0,021	2136,2
Ácido Oxálico, Éster Di (Ciclo-Hexilmetil)	12,65	1,67	802	802	1229.2	C ₁₆ H ₂₆ O ₄	0,193	2222,4
Citrato de acetil tributil	12,95	2,265	926	926	413.01	C ₂₀ H ₃₄ O ₈	0,013	2276,8
Ácido Benzóico, 4-Etoxi éster etílico	9,05	1,8	899	906	50.858	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	0,020	1664,0
Ciclobutil 4-metoxibenzoato	9,65	2,08	854	956	35.879	C ₁₂ H ₁₄ O ₃	0,002	1747,8
[5,7-difluoro-6-(2,2,2- trifluoroetoxi)naftalen-2-il] 4-prop-2-enoxibenzoato	14,95	2,185	890	953	78.869	C ₂₂ H ₁₅ F ₅ O ₄	0,004	2657,3
Octocrileno	15,15	2,925	876	876	112.38	C ₂₄ H ₂₇ NO ₂	0,005	2699,8
4-(3-cloro-5-metoxi-4- propoxifenil)-7-hidroxi-3,4- di-hidrocromen-2-ona	16,85	3,93	793	945	127.92	C ₁₉ H ₁₉ ClO ₅	0,004	3073,4
4,8,12,16- Tetrametilheptadecan-4-olida	13,45	2,145	899	899	472.23	C ₂₁ H ₄₀ O ₂	0,018	2366,5
1-Ciclohexiletanol, metil éter	18,85	2,475	772	795	54.022	C ₉ H ₁₈ O	0,003	3544,5
1-(propoximetoxi)propano	8,2	1,61	795	999	62.429	C ₇ H ₁₆ O ₂	0,005	1551,5
2-Butanol, 3-(2,2- dimetilpropoxi)-	16,7	2,78	749	798	47.981	C ₉ H ₂₀ O ₂	0,004	3045,7
(1R,3E,7E,11R)-1,5,5,8- Tetrametil-12- oxabicyclo[9.1.0]dodeca-3,7- dieno	8,7	2,225	883	883	109.99	C ₁₅ H ₂₄ O	0,010	1618,3

Composto	¹ D (min)	² D (min)	S	R	S/N	Formula	Área (%)	LTPRI
1-[2-(3,4-Dimetoxifenil)-2-metoxi-1-metiletil]-2,3-dimetoxi-5-[prop-1-en-1-il]Benzeno	14,75	2,73	807	860	58.792	C ₂₃ H ₃₀ O ₅	0,002	2619,1
(4-Metilfenil) metanol, 1-metilpropil éter	9,35	1,8	752	859	27.858	C ₁₂ H ₁₈ O	0,005	1704,3
2,4-Di-terc-butilfenol	7,95	1,98	933	933	580.77	C ₁₄ H ₂₂ O	0,042	1519,9
Fenol, 2,4-bis(1-metil-1-feniletil)-	14,35	3,215	864	864	334.25	C ₂₄ H ₂₆ O	0,015	2530,7
2-terc-butilciclohexil metilfosfonofluoridato	14,1	1,875	801	856	617.57	C ₁₁ H ₂₂ FO ₂ P	0,024	2487,0
Ácido 1,2-benzenodicarboxílico, éster bis(2-metilpropil)	10,55	2,45	943	943	9341.7	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	0,568	1880,7
Dibutil ftalato	11,2	2,52	959	959	92.998	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	0,007	1982,9
Ftalato de diamil	11,85	2,445	864	864	1024.6	C ₁₈ H ₂₆ O ₄	0,060	2087,2
Ácido 1,2-benzeno dicarboxílico, éster butil octil	12,95	2,43	931	965	186.92	C ₂₀ H ₃₀ O ₄	0,007	2277,3
Ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, éster bis(2-etilhexil)	14,15	2,12	900	900	593.88	C ₂₄ H ₄₄ O ₄	0,026	2497,2
Ftalato de didecan-2-il	14,25	2,275	805	813	90.713	C ₂₈ H ₄₆ O ₄	0,007	2517,6
Bis(2-metoxietil) ftalato	14,25	1,88	663	741	131.78	C ₁₄ H ₁₈ O ₆	0,008	2516,3
Bis (2-etil-hexil) ftalato	14,45	2,34	931	931	29773	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	1,718	2557,8
Ácido ftálico, éster bis-7-metiloctil	15,6	2,345	814	814	194.25	C ₂₆ H ₄₂ O ₄	0,044	2797,6
ácido ftálico, éster 2-cloropropil nonil	15,7	2,34	849	866	221.19	C ₂₀ H ₂₉ ClO ₄	0,028	2818,9
Ácido ftálico, 7 - metiloct - 3 - in - 5 - il undecil éster	15,8	2,35	887	913	283.13	C ₂₈ H ₄₂ O ₄	0,018	2840,2
Ácido ftálico, 5-metilhex-2-il pentadecil éster	15,85	2,2	838	838	159.09	C ₃₀ H ₅₀ O ₄	0,006	2850,4
Ácido 1,2-benzenodicarboxílico, éster decil octil	15,9	2,395	821	821	219.91	C ₂₆ H ₄₂ O ₄	0,030	2861,7
Ácido ftálico, 7 - metiloct - 3 - in - 5 - il undecil éster	16	2,38	802	895	67.622	C ₂₈ H ₄₂ O ₄	0,006	2882,9
Ácido ftálico, 5-metilhex-2-il heptadecil éster	16,05	2,375	870	870	156.69	C ₃₂ H ₅₄ O ₄	0,011	2893,5
Ácido ftálico, monoamida, N-etil-N-(3-metilfenil) decil éster	16,25	2,3	800	848	57.176	C ₂₇ H ₃₇ NO ₃	0,005	2939,1
Ácido 1,2-benzenodicarboxílico, 1,2-dimetil éster	19,05	2,8	849	904	58.564	C ₁₁ H ₁₀ O ₆	0,002	3592,2
Dodecano, 1-iodo-	8,1	1,345	899	899	173.31	C ₁₂ H ₂₅ I	0,035	1538,0
1-Iodo-2-metilundecano	9,65	1,43	866	901	298.75	C ₁₂ H ₂₅ I	0,113	1746,3
3-Heptine, 2,2,6-trimetil-5-cloro-6-feniil-	10	2,515	887	887	140.66	C ₁₆ H ₂₁ Cl	0,010	1798,8
Pentadec-7-eno, 7-bromometil-	10,25	1,55	800	800	123.51	C ₁₆ H ₃₁ Br	0,092	1833,7
7-Heptadecine, 17-cloro-	10,55	1,585	776	776	137.07	C ₁₇ H ₃₁ Cl	0,026	1878,6
4-O-(2,3-diclorofenil) 1-O-(2-feniletil) butanodioato	11,45	1,855	828	828	119.49	C ₁₈ H ₁₆ Cl ₂ O ₄	0,025	2021,1

Composto	¹ D (min)	² D (min)	S	R	S/N	Formula	Área (%)	LTPRI
Pentadec-7-eno, 7-bromometil-	11,55	1,6	820	820	353.81	C ₁₆ H ₃₁ Br	0,090	2036,6
Pentadec-7-eno, 7-bromometil-	13,2	1,655	869	869	535.00	C ₁₆ H ₃₁ Br	0,310	2319,6
Pentadec-7-eno, 7-bromometil-	13,45	1,7	749	749	543.22	C ₁₆ H ₃₁ Br	1,369	2365,2
Pentadec-7-eno, 7-bromometil-	13,8	1,675	800	800	1061.4	C ₁₆ H ₃₁ Br	3,090	2429,8
Hexadecano, 1-iodo-	16,1	1,64	816	816	778.90	C ₁₆ H ₃₃ I	0,549	2901,7
Pentadec-7-eno, 7-bromometil-	16,35	1,73	730	730	46.613	C ₁₆ H ₃₁ Br	0,040	2960,2
α-Amirina	18,1	3,325	832	832	391.90	C ₃₀ H ₅₀ O	0,039	3361,7
A'-Neogammacer-22(29)-ene	18	3,175	819	831	283.98	C ₃₀ H ₅₀	0,018	3337,9
24-Norursa-3,12-diene	18,3	3,625	817	817	384.46	C ₂₉ H ₄₆	0,051	3409,4
Colest-5-en-3-ol (3α)-, carbonocloridato	16,15	2,415	842	844	111.66	C ₂₈ H ₄₅ ClO ₂	0,006	2916,3
Ácido 3-Oxo-5α-colan-24-óico	17,15	2,68	842	868	604.17	C ₂₄ H ₃₈ O ₃	0,030	3149,9
Colestanol	17,25	2,415	824	824	722.63	C ₂₇ H ₄₈ O	0,101	3172,2
Colesterol	17,4	2,5	842	842	534.32	C ₂₇ H ₄₆ O	0,100	3207,4
Andrografolido	17,65	2,49	817	833	99.540	C ₂₀ H ₃₀ O ₅	0,017	3265,5
Colest-4-en-3-ona	17,7	2,915	859	859	433.20	C ₂₇ H ₄₄ O	0,028	3278,7
Andrografolido	17,85	2,625	819	837	128.61	C ₂₀ H ₃₀ O ₅	0,047	3312,5
Ácido 3-Oxo-5α-colan-24-óico	18	2,9	834	842	197.14	C ₂₄ H ₃₈ O ₃	0,011	3348,4
Pregnan-3,11-diol-20-ona	18,05	2,69	814	817	671.95	C ₂₁ H ₃₄ O ₃	0,573	3359,3
α-Sitosterol	18,3	2,875	793	793	297.28	C ₂₉ H ₅₀ O	0,183	3418,1
Tridecano, 4-metil-	6,1	1,335	910	910	90.452	C ₁₄ H ₃₀	0,024	1300,3
Undecano	4,2	1,21	832	887	167.08	C ₁₁ H ₂₄	0,049	1102,1
Dodecano, 2,6,10-trimetil-	4,35	1,125	840	922	82.274	C ₁₅ H ₃₂	0,037	1117,2
Octano, 4-etil-	4,75	1,24	853	863	114.82	C ₁₀ H ₂₂	0,041	1158,2
Tridecano	5,85	1,28	837	910	70.088	C ₁₃ H ₂₈	0,034	1273,5
Undecano, 2-metil-	6,3	1,3	901	901	84.891	C ₁₂ H ₂₆	0,016	1322,9
Dodecano	6,4	1,305	777	817	49.842	C ₁₂ H ₂₆	0,009	1334,3
Dodecano, 2,6,11-trimetil-	6,75	1,325	913	913	29.442	C ₁₅ H ₃₂	0,004	1374,1
5-Dodecene, (E)-	6,9	1,415	827	856	32.752	C ₁₂ H ₂₄	0,017	1391,3
Tridecano	7,15	1,325	810	810	19.383	C ₁₃ H ₂₈	0,003	1420,7
Undecano, 4,7-dimetil-	7,45	1,35	789	854	38.571	C ₁₃ H ₂₈	0,004	1456,9
Undecano, 2-metil-	7,75	1,325	882	882	95.444	C ₁₂ H ₂₆	0,016	1493,0
Pentadecano	7,8	1,39	917	917	102.64	C ₁₅ H ₃₂	0,015	1499,2
Pentadecano, 2-metil-	8,3	1,38	869	869	96.995	C ₁₆ H ₃₄	0,045	1564,0
Hexadecano	8,55	1,425	935	943	244.86	C ₁₆ H ₃₄	0,080	1596,6
Pentadecano, 2,6,10-trimetil-	8,9	1,4	958	958	170.93	C ₁₈ H ₃₈	0,048	1643,1
Octano, 3,4,5,6-tetrametil-	9	1,405	774	774	62.646	C ₁₂ H ₂₆	0,011	1656,5
Tetradecano, 4-etil-	9,05	1,415	818	837	62.147	C ₁₆ H ₃₄	0,016	1663,1
5-Tetradeceno, (E)-	9,15	1,51	806	806	56.941	C ₁₄ H ₂₈	0,019	1676,7

Composto	¹ D (min)	² D (min)	S	R	S/N	Formula	Área (%)	LTPRI
7-Hexadeceno, (Z)-	9,25	1,49	907	907	116.46	C ₁₆ H ₃₂	0,020	1690,0
Heptadecano	9,3	1,355	830	901	47.427	C ₁₇ H ₃₆	0,001	1696,3
Heptadecano, 2-metil-	9,3	1,44	893	913	723.54	C ₁₈ H ₃₈	0,112	1696,5
Heptadecano, 2-metil-	9,4	1,42	957	957	209.20	C ₁₈ H ₃₈	0,114	1710,5
cis-2-Metil-7-octadeceno	9,45	1,515	871	871	71.583	C ₁₉ H ₃₈	0,025	1717,9
Heptadecano, 2-metil-	9,75	1,435	931	931	217.22	C ₁₈ H ₃₈	0,066	1760,6
Hexadecano, 2,6,10,14-tetrametil-	10,05	1,44	948	948	892.33	C ₂₀ H ₄₂	0,374	1803,6
Neofitadieno	10,3	1,535	810	810	133.88	C ₂₀ H ₃₈	0,009	1841,1
Heptadecano, 2-metil-	10,3	1,465	865	865	554.57	C ₁₈ H ₃₈	0,068	1841,0
9-Nonadeceno	10,65	1,545	829	829	309.11	C ₁₉ H ₃₈	0,278	1893,4
Nonadecano	10,7	1,475	937	937	1311.1	C ₁₉ H ₄₀	0,765	1900,7
Heptano, 2-metil-	10,9	1,51	832	832	59.759	C ₈ H ₁₈	0,007	1932,6
Nonadecano, 2-metil-	10,95	1,49	948	948	1396.4	C ₂₀ H ₄₂	0,713	1940,4
Heptadecano, 2-metil-	11,1	1,48	857	878	261.93	C ₁₈ H ₃₈	0,125	1964,2
Nonadecano, 2-metil-	11,35	1,495	894	894	1776.6	C ₂₀ H ₄₂	0,858	2004,0
5-Eicoseno, (E)-	11,75	1,625	816	845	620.66	C ₂₀ H ₄₀	0,518	2068,9
Heneicosano	12	1,525	965	965	3151.3	C ₂₁ H ₄₄	2,666	2109,6
Heneicosano	12,2	1,525	863	863	2531.3	C ₂₁ H ₄₄	1,021	2144,0
Docosano	12,4	1,535	927	927	1292.1	C ₂₂ H ₄₆	0,603	2178,5
Docosano	12,55	1,54	923	923	3359.5	C ₂₂ H ₄₆	0,930	2204,5
Docosano	12,75	1,55	925	925	3436.1	C ₂₂ H ₄₆	1,500	2239,6
Docosano, 2,21-dimetil-	12,95	1,55	879	879	3775.3	C ₂₄ H ₅₀	1,416	2274,7
Docosano, 2,21-dimetil-	13,15	1,56	847	847	3879.6	C ₂₄ H ₅₀	1,467	2310,2
Tricosano, 2-metil-	13,3	1,555	853	853	3633.2	C ₂₄ H ₅₀	1,119	2337,4
Tetracosano	13,5	1,565	960	960	3715.3	C ₂₄ H ₅₀	2,840	2373,8
Eicosano, 7-hexil-	13,85	1,565	909	909	3249.3	C ₂₆ H ₅₄	0,915	2438,9
Pentacosano	14,05	1,575	851	851	2980.0	C ₂₅ H ₅₂	1,885	2476,7
Docosano, 11-butil-	14,35	1,58	892	892	2102.7	C ₂₆ H ₅₄	0,639	2535,3
Pentacosano	14,55	1,58	909	909	1851.9	C ₂₅ H ₅₂	0,771	2575,3
Hexacosano	14,7	1,59	833	833	1577.2	C ₂₆ H ₅₄	0,488	2605,3
Docosano, 11-butil-	14,85	1,585	893	893	1341.7	C ₂₆ H ₅₄	0,791	2635,3
Docosano, 11-butil-	15,15	1,605	859	859	908.74	C ₂₆ H ₅₄	0,320	2695,3
Heptadecano, 2,6,10,14-tetrametil-	15,3	1,59	896	911	721.78	C ₂₁ H ₄₄	0,824	2728,1
Nonacos-1-eno	15,55	1,72	838	844	183.02	C ₂₉ H ₅₈	0,141	2784,1
Esqualeno	15,8	1,945	871	871	2977.0	C ₃₀ H ₅₀	0,404	2838,8
Heptacosano	16,6	1,62	831	852	121.81	C ₂₇ H ₅₆	0,093	3017,9
Eicosano, 7-hexil-	16,8	1,63	918	918	174.69	C ₂₆ H ₅₄	0,194	3064,5
Esqualeno	17	2,59	767	768	104.48	C ₃₀ H ₅₀	0,004	3114,7
1-Docoseno	17,35	1,77	868	868	95.715	C ₂₂ H ₄₄	0,070	3192,9
Hexadecano, 2,6,10,14-tetrametil-	17,5	1,655	793	793	117.36	C ₂₀ H ₄₂	0,107	3227,3

Composto	¹ D (min)	² D (min)	S	R	S/N	Formula	Área (%)	LTPRI
Tritriacontano	17,75	1,735	847	847	124.81	C ₃₃ H ₆₈	0,068	3285,8
Eicosano	18,55	1,97	799	860	28.644	C ₂₀ H ₄₂	0,005	3472,8
2-Metiltetracosano	18,95	2,4	853	882	95.548	C ₂₅ H ₅₂	0,043	3567,4
Undecano, 4,7-dimetil-	5,2	1,285	948	948	304.40	C ₁₃ H ₂₈	0,068	1204,4
Undecano, 4,7-dimetil-	5,3	1,265	870	892	200.04	C ₁₃ H ₂₈	0,040	1215,0
2-Propanol, 1- (dimetilamino)-, acetato (éster)	10,95	1,515	997	997	575.70	C ₇ H ₁₅ NO ₂	0,073	1940,5
Norvenlafaxina	17,2	3,885	818	855	75.902	C ₁₆ H ₂₅ NO ₂	0,004	3154,6
N - Acetil - DL - alanina	4,5	1,75	729	999	12.750	C ₅ H ₉ NO ₃	0,001	1133,6
Fenpropimorfe	6,35	1,69	836	879	32.092	C ₂₀ H ₃₃ NO	0,002	1329,3
3-Octanamina, N,N-dimetil-	6,6	1,6	683	797	22.001	C ₁₀ H ₂₃ N	0,001	1357,6
Ácido 2-amino-4-hidroxi-2- metil-butírico	8,6	3,88	672	672	30.623	C ₅ H ₁₁ NO ₃	0,019	1602,0
4,6 - Bis (4 - etoxibenziltio) -5 - nitropirimidina	9,85	2,155	842	933	48.621	C ₂₂ H ₂₃ N ₃ O ₄ S ₂	0,003	1776,6
Benzedrex	13,5	4,085	830	885	48.455	C ₁₀ H ₂₁ N	0,003	2372,4
9-Octadecenamida, (Z)-	13,7	2,315	801	801	348.89	C ₁₈ H ₃₅ NO	0,041	2412,9
2-Tiofenepropanamina, N,N- dimetil-	13,75	4,06	868	963	39.984	C ₉ H ₁₅ NS	0,002	2418,4
Feniltoloxamina	14,2	4,025	905	993	51.392	C ₁₇ H ₂₁ NO	0,005	2503,4
3-Hexine, 2,2-dimetil-1- dimetilamino-	14,3	1,66	634	724	708.53	C ₁₀ H ₁₉ N	0,042	2525,5
3-t-Butil-7a-dimetil aminometil tetrahidro- pirrolo[1,2-c]oxazol-1-ona	14,35	1,64	813	999	400.52	C ₁₃ H ₂₄ N ₂ O ₂	0,058	2535,5
o-Acetil - N , o'-carbonil- tetra-hidro-solasodina	14,95	3,145	811	811	28.601	C ₃₀ H ₄₇ NO ₄	0,001	2650,5
6-Nitroundec-5-eno	14,95	1,715	845	845	168.87	C ₁₁ H ₂₁ NO ₂	0,141	2655,7
6,11-Dimetil-2,6,10- dodecatrien-1-ol	15,5	1,82	802	802	389.61	C ₁₄ H ₂₄ O	0,059	2773,4
Cloreto de esteariltrimetilamônio	15,65	3,935	851	961	57.378	C ₂₁ H ₄₆ ClN	0,004	2803,3
9-Octadecenamida	15,7	2,355	846	854	531.49	C ₁₈ H ₃₅ NO	0,063	2819,0
Butriptilina	15,95	3,92	812	999	67.543	C ₂₁ H ₂₇ N	0,002	2867,1
Bufotenina	16	3,92	881	999	67.092	C ₁₂ H ₁₆ N ₂ O	0,003	2877,7
10 -Hidroxi amitriptilina	16,05	4,24	952	999	37.047	C ₂₀ H ₂₃ NO	0,004	2889,5
Ciclohexilamina	16,2	1,615	815	889	45.827	C ₆ H ₁₃ N	0,009	2924,9
Isometadona	16,55	3,9	872	999	64.042	C ₂₁ H ₂₇ NO	0,002	3003,5
(+)-N-Benzil-α-metil-N- nitrosobenzilamina	10,1	1,81	837	887	42.615	C ₁₅ H ₁₆ N ₂ O	0,010	1812,0
p-Nitroanilina	10,15	2,38	939	939	483.07	C ₆ H ₆ N ₂ O ₂	0,654	1820,8
p-bifenil 3 - ciano - 4 - heptilbenzoato	9,65	2,24	835	938	62.116	C ₂₇ H ₂₇ NO ₂	0,009	1748,2
Ácido 2-tiofenoacético, 1- ciclopentiletil éster	12,75	1,705	698	728	349.61	C ₁₃ H ₁₈ O ₂ S	0,059	2240,1
Hexatiano	8,05	3,87	891	891	91.208	S ₆	0,074	1530,5
Octatiocano	11,7	1,915	917	917	1009.1	S ₈	0,296	2061,6

Composto	¹D (min)	²D (min)	S	R	S/N	Formula	Área (%)	LTPRI
Ácido sulfuroso, butil tridecil éster	16,95	1,68	945	945	496.67	C ₁₆ H ₃₄ O ₃ S	0,316	3099,5