



**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 utilizando biopolímero à base de tanino**

**Resende**

**2023**

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

UERJ  
2023

1  
2 Luciana Nascimento Rocha Mangelli  
3  
4  
5  
6

7 **Estudo de poluentes orgânicos por GC×GC/TOFMS em lodo gerado em**  
8 **ETA por coagulação convencional e utilizando biopolímero à base de tanino**  
9

10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19 Tese apresentada como requisito para obtenção  
20 do título de Doutor, ao programa de Pós -  
21 Graduação em Engenharia Ambiental, da  
22 Universidade do Estado do Rio de Janeiro  
23 (UERJ). Área de concentração: Diagnóstico,  
24 Monitoramento e Modelagem Ambiental -  
25 MONIT  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33

34 Orientadora: Prof<sup>fa</sup>. Dr<sup>a</sup>. Carin von Mühlen

35 Coorientador: Dr. Tiago Schena  
36

37 Resende

38 2023

CATAGOLACÃO NA FONTE,  
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/B

0\_\_ MANGELLI, Luciana Nascimento Rocha

Estudo de poluentes orgânicos por GC×GC/TOFMS em lodo gerado em ETA por coagulação convencional e utilizando biopolímero à base de tanino / Luciana Nascimento Rocha Mangelli. – 2023.

xxx p.

Orientador: Carin von Mühlen.

Co-orientador: Tiago Schena

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

1. Engenharia Ambiental - Teses. 2. Cromatografia Gasosa Bidimensional – Teses. 4. Poluentes Emergentes – Teses. 5. Biopolímero – Teses. I. von Mühlen, Carin. II. Schena, Tiago. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Engenharia. IV. Título.

CDU xxx.xx

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

---

Assinatura

---

Data

Luciana Nascimento Rocha Mangelli

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

Tese apresentada como requisito final para obtenção do título de Doutor, ao programa de Pós -Graduação em Engenharia Ambiental, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ). Área de concentração: Diagnóstico, Monitoramento e Modelagem Ambiental - MONIT

Banca examinadora:

---

Prof.<sup>a</sup> Dra. Carin von Mühlen (Orientadora)  
Faculdade de Tecnologia Química – UERJ

---

Dr. Tiago Schena (Coorientador)  
Faculdade de Tecnologia Química – UERJ  
LECO Instrumentos

---

Prof. Dr. Sérgio Machado Corrêa  
Faculdade de Tecnologia Química – UERJ

---

Prof.<sup>a</sup> Dra. Izabel Cristina Riegel Vidotti  
Universidade Federal do Paraná – UFPR

---

Prof.<sup>a</sup> Dra Janaína Heberle Bortoluzzi  
Universidade Federal de Alagoas - UFAL

---

Prof.<sup>a</sup> Dra. Ana Carolina Callegario Pereira  
Centro Universitário de Volta Redonda – UniFOA

---

Prof.<sup>a</sup> Dra. Erika Cortines  
Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro - UFRRJ

Resende, 2023

## DEDICATÓRIA

Primeiramente a Deus, por todas as glórias até aqui. 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 construímos e fortalecemos.

Aos meus orientadores e hoje amigos Carin von Muhlen 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

## PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA DURANTE O DOUTORADO

- 1- Investigação de Poluentes orgânicos em água, sedimento e lodo de ETA na região do Médio Paraíba do Sul**  
Mangelli, L.N.R.; Mazza, C.F; Santos, I. J.O; Schena, T; Sampaio, N.A.S; Von Mühlen, C. Apresentação oral no IV Simpósio de Recursos Hídricos da Bacia do Rio Paraíba do Sul, 2023.
- 2- Study of organic pollutants present in sludge generated in a Water Treatment Plant by comprehensive two dimensional gas chromatography coupled with time of flight mass spectrometry**  
Mangelli, L. N. R; Schena, T; Mazza, C.F; Von Mühlen, C. Apresentação oral e pôster no 3<sup>rd</sup> Ibero American Conference on Mass Spectrometry, 2022.
- 3- Analysis of endosulfan isomers and other pesticides in surface water of the Paraíba do Sul River Basin by solid phase extraction and comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled with time-of-flight mass spectrometry**  
F. C. Mazza, I .J. O. dos Santos, N. A. S. Sampaio, L. N. R. Mangelli; C. von Mühlen. Apresentação de pôster no 3<sup>rd</sup> Ibero American Conference on Mass Spectrometry, 2022.
- 4- Pollutants Screening in Sludge from a Brazilian Water Treatment Plant Using Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography Coupled with Time of Flight Mass Spectrometry**  
Mangelli; L. N. R; Von Mühlen, C. Submetido ao The Scientific World Journal, 2022
- 5- Average theoretical peak time as a metric to analytical speed in one dimensional and multidimensional gas chromatographic separations**  
Von Mühlen, C.; Mangelli, L. N. R.; Marriott, P. J. Journal of Chromatography A, v. 1667, p. 462-887, 29 mar. 2022.
- 6- Avaliação da aplicação de biopolímero comercial no tratamento de água para redução do impacto ambiental gerado pelo lodo de ETA**  
Mangelli, L. N. R; Schena, T; Von Mühlen, C. Apresentação no Fórum Fluminense De Comitês Hidrográficas, 2022.
- 7- Fast GC×GC with liquid cryogen-free thermal modulator & TOFMS applied in the characterization of organic pollutants in sludge from a Brazilian water treatment plant**  
Von Mühlen, C.; Mangelli, L.N.R. Apresentação oral e poster no Congresso Latino Americano de Cromatografia, 2019.

**8- Organic pollutants investigation in sludge from a Brazilian water treatment plant using fast-GC×GC/TOFMS**

Mangelli, L.N.R.; Von Mühlen, C. In: XVII Colacro, 2019, Aracaju. Abstract Book. Aracaju: UNIT, 2019. v. 1. p. 116-116.

**9- Utilização de biopolímero no tratamento de água para redução do impacto ambiental gerado pelo lodo de ETA**

Submissão de projeto do edital 005/2018 da Agevap (Agência da Bacia do Rio Paraíba do Sul), 2018.

## RESUMO

MANGELLI, Luciana Nascimento Rocha. *Estudo de poluentes orgânicos por GC×GC/TOFMS em lodo gerado em ETA por coagulação convencional e utilizando biopolímero à base de tanino*. 2023. 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 sua purificação. Em larga escala, as estações de tratamento de água (ETAs) estão processando maiores volumes de água com menor qualidade, 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. O destino adequado desse lodo deve estar relacionado à avaliação de risco ambiental deste material. O objetivo deste trabalho foi desenvolver um método analítico rápido para identificar poluentes orgânicos presentes em lodo de ETA 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. No presente estudo foram avaliados lodos gerados em um tratamento convencional da água, utilizando sulfato de alumínio na etapa de coagulação/floculação com o lodo produzido utilizando biopolímero biodegradável derivado do tanino na etapa de coagulação/floculação para os meses de setembro, outubro e novembro de 2021. Em meio ao número de compostos tentativamente identificados nas amostras estudadas, foram encontrados diversos contaminantes considerados emergentes.

**Palavras-chave:** GC×GC/ TOFMS. Lodo de ETA. Poluentes orgânicos. Biopolímero. Acquapol.

## ABSTRACT

MANGELLI, Luciana Nascimento Rocha. *Study of organic pollutants by GC×GC/TOFMS in sludge generated in WTP by conventional coagulation and using tannin-based biopolymer*. 2023. 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 (WTTPs) are processing larger volumes of water with lower quality, increasing the volume of sludge generation in the process. These organic contaminants contained in this type of waste are of great importance and of great concern because their exact composition is not known. The proper destination of this sludge must be related to the environmental risk assessment of this material. The objective of this work was to develop a rapid analytical method to study organic pollutants present in WWTP sludge through a non-target screening analysis in sludge from a WTP located in the Médio Paraíba do Sul Basin. analysis of soxhlet analytes and comprehensive two-dimensional gas chromatography, using a cryogenic liquid-free thermal modulator, coupled to a time-of-flight mass spectrometer (GC×GC/TOFMS). By this method, it was possible to perform the separation of 831 compounds in approximately 19 minutes of running. In the present study, sludge generated in a conventional water treatment was evaluated, using aluminum sulfate in the coagulation/flocculation stage with the sludge produced using biodegradable biopolymer derived from tannin in the coagulation/flocculation stage for the months of September, October and November of 2021. Among the number of compounds tentatively identified in the studied samples, several contaminants considered to be emerging were found.

**Key words:** GC×GC/ TOFMS. Lodo de ETA. Poluentes orgânicos. Biopolímero. Acquapol.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Esquema de estação de tratamento de água convencional .....	34
Figura 2 - Processo de coagulação seguido de floculação e decantação .....	36
Figura 3 - Estrutura básica dos taninos em solução aquosa e possíveis interações moleculares .....	43
Figura 4 - Reações de cationização do tanino da <i>Acacia mearnsii</i> .....	45
Figura 5 - Acácia Negra para produção de tanino .....	49
Figura 6 - Aparato experimental utilizado nos ensaios de coagulação/floculação.....	51
Figura 7- Destinação do Lodo de ETA .....	58
Figura 8 – Fluxograma representativo do método QuEChERS .....	66
Figura 9 - Esquema representativo GC×GC: (I)injetor; ( <sup>1</sup> D) coluna da 1ª dimensão; (M) modulador; ( <sup>2</sup> D) coluna da 2ª dimensão; (D) detector.....	70
Figura 10 - Processo geral de Modulação .....	71
Figura 11 – Configuração típica de GC×GC. (A) Parte interna do forno <sup>1</sup> D de um sistema GC×GC equipado com modulador tipo criogênico. (B) Detalhe do modulador criogênico de duplo estágio quad-jet .....	72
Figura 12 - Localização do município de Barra Mansa e a ETA Nova.....	78
Figura 13 - Equipamento <i>Jar Test</i> .....	80
Figura 14 - Fluxograma de preparo de amostras pelo método QuEChERS.....	85
Figura 15 - Fluxograma da parte experimental desenvolvida nesta Tese de Doutorado .....	88
Figura 16 – Monitoramento de precipitação .....	90
Figura 17 - Valores de pH e CE da água tratada utilizando Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> e Acquapol .....	93
Figura 18 - % de remoção de cor e turbidez da água tratada utilizando Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> e Acquapol .....	94
Figura 19 - Resultados obtidos para turbidez pós-decantação .....	95
Figura 20 - Resultados obtidos para cor pós-decantação.....	96
Figura 21 - Ensaio em <i>jar test</i> após a adição dos coagulantes: biopolímero e Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> utilizando 8 mg L <sup>-1</sup> .....	97
Figura 22 - Processo de sedimentação com uso de Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (A) e com biopolímero (B) .....	97
Figura 23 - Resultado do processo de extração QuEChERS .....	99
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.....	101

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) .....	102
Figura 26 - Cromatograma da amostra de lodo de ETA referentes aos 3 meses de estudo ...	108
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 .....	109
Figura 28 - Visão expandida do cromatograma de íons extraídos (TIC) do lodo da ETA com suas respectivas classes químicas .....	115
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.....	117
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. ....	119
Figura 31 - Gráfico de dispersão das classes químicas dos compostos tentativamente identificados para amostra de lodo de ETA para o mês de setembro/21. ....	121
Figura 32 - Gráfico de dispersão das classes químicas dos compostos tentativamente identificados para amostra de lodo de ETA para o mês de outubro/21. ....	121
Figura 33 – Gráfico de dispersão das classes químicas dos compostos tentativamente identificados para amostra de lodo de ETA para o mês de novembro/21.....	122
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 .....	124
Figura 35 - Números de compostos identificados para as classes química encontradas nos meses de setembro, outubro e novembro.....	124
Figura 36 - Sinal cromatográfico através da análise de lodo de FAT usando <i>fast</i> -GC×GC ..	128
Figura 37 - Resultado da análise da do Lodo de FAT utilizando GC×GC/TOFMS. (A) Diagrama de cores bidimensional e (B) Diagrama de cores tridimensional. ....	129
Figura 38 - Distribuição das classes de compostos em termos de área percentual e número de compostos tentativamente identificados (NCTI) do lodo de FAT segundo a análise por GC×GC/TOFMS.....	131
Figura 39 - Número de compostos tentativamente identificados (NCTI) do lodo de ETA e FAT segundo a análise por GC×GC/TOFMS .....	132

## LISTA DE QUADRO

Quadro 1 - Classes de coagulantes .....	39
Quadro 2 - Exemplos de compostos encontrados no Lodo de ETA por fast-GC×GC .....	111
Quadro 3 - Compostos majoritários para cada classe química.....	127

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Padrão organoléptico de aceitação para consumo humano .....	30
Tabela 2 - Exemplos de aplicação à base de tanino.....	46
Tabela 3 - Parâmetros no processo de coagulação utilizando coagulantes naturais ( $T_C$ - tempo de coagulação; $M_R$ - mistura rápida; $T_F$ - Tempo de floculação; $T_S$ - tempo de sedimentação) .....	53
Tabela 4 - Características típicas de lodo de sulfato de alumínio .....	55
Tabela 5 - Principais destinos do lodo gerado pelas ETAs no Brasil .....	57
Tabela 6 - Classificação da velocidade cromatográfica.....	74
Tabela 7 - Valores estimados para a adição de sulfato de alumínio em águas superficiais em função de sua turbidez.....	81
Tabela 8 - Dados de caracterização da água bruta utilizada na ETA Nova .....	89
Tabela 9 - Parâmetros climáticos segundo a estação meteorológica de Resende (A609) .....	90
Tabela 10 - ANOVA dos parâmetros pH, Condutividade elétrica, cor e turbidez.....	91
Tabela 11 - Teor de alumínio da água tratada após o processo de floculação de acordo com cada tipo de floculante .....	98
Tabela 12 - Condições utilizadas nos métodos de GC×GC e o respectivo tempo de análise .....	100
Tabela 13 - Cálculo de ATPT em diferentes taxas de aquecimentos e suas respectivas classificações de separação .....	103
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 ( $^1t_r$ ) para diferentes taxas de aquecimento.....	104
Tabela 15 – Correlação do número de picos detectados com o tempo de corrida para cada taxa de aquecimento .....	107
Tabela 16 – Número de picos tentativamente identificados de lodo de ETA por <i>fast</i> -GC×GC .....	107
Tabela 17 - Dados semi quantitativos das classes químicas com os respectivos números de compostos tentativamente identificados (NCTI) e sua área (%). .....	123
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 .....	130

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA	Análise De Variância
ASTM	<i>American Society For Testing And Materials</i>
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos “ <i>United States Environmental Protection Agency</i> ”.
1D	Monodimensional
<sup>1</sup> D	Primeira Dimensão
<sup>2</sup> D	Segunda Dimensão
Ms	Milissegundos
m/z	Razão Massa Carga
GC	Cromatografia Gasosa, <i>Gas Chromatography</i>
GC×GC	Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente, <i>Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography</i>
<i>Fast</i> -GC	Cromatografia Gasosa Rápida
Ms	Espectrometria De Massa, <i>Mass Spectrometry</i>
GC×GC/TOFMS	Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente Acoplada À Espectrometria De Massas Por Tempo De Voo
Tofms	Espectrometria De Massa Por Tempo De Voo, <i>Time Of Flight Mass Spectrometry</i>
Quechers	Extração Rápida, Fácil, Barata, Eficaz, Robusta E Segura, <i>Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged And Safe</i>
Pop	Poluentes Orgânicos Persistentes
PCBS	Bifenilas Policloradas, <i>Polychlorinated Biphenyls</i>
PCDDS	Polychlorinated Dibenzoxines, Dibenzo-P-Dioxinas Policloradas
PCDFS	Dibenzofuranos Policlorados, <i>Polychlorinated Dibenzofuranes</i>
P <sub>M</sub>	Período De Modulação
OCP	Pesticidas Organoclorados, <i>Organochlorine Pesticides</i>
Anvisa	Agência Nacional De Vigilância Sanitária
IBGE	Instituto Brasileiro De Geografia E Estatística
AGEVAP	Associação Pró-Gestão Das Águas Da Bacia Hidrográfica Do Rio Paraíba Do Sul
CEIVAP	Comitê De Integração Da Bacia Hidrográfica Do Rio Paraíba Do Sul
ANA	Agência Nacional De Águas
DDD	Diclorodifenildicloroetano, <i>Dichlorodiphenyldichloroethane</i>
DDE	Diclorodifenildicloroetileno, <i>Dichlorodiphenyldichloroethylene</i>
HCH	Hexaclorociclohexano, <i>Hexachlorocyclohexano</i>
BHC	Benzeno Hexacloro, <i>Benzene Hexachloride</i>
PSA	Amina Primária E Secundária “ <i>Primary Secondary Amina</i> ”
C18	Octadecil Silano “ <i>Octadecyl Silane</i> ”
DCM	Diclorometano
LTPRI	Índice de retenção por programação linear de temperatura, <i>Linear Temperature Programmed Retentio Index</i>
T <sub>R</sub>	Tempo De Retenção
PNSB	Pesquisa Nacional De Saneamento Básico
S	Similaridade
S/N	Razão Sinal Ruído, <i>Signal To Noise Ratio</i>
U.M.A	Unidades de massa atômica

## SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>20</b>
<b>1. PROPOSTA DA TESE .....</b>	<b>26</b>
1.1. OBJETIVOS GERAIS.....	27
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	27
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>29</b>
2.1. Qualidade da Água .....	29
2.2. Processos de Tratamento de Água.....	33
2.2.1. Coagulação .....	35
2.2.2. Flocculação .....	37
2.2.3. Principais Tipos de Coagulantes .....	38
2.2.3.1. Coagulantes Inorgânicos .....	39
2.2.3.2. Coagulantes Naturais .....	40
2.2.4. Decantação .....	50
2.2.5. Ensaio em Jar Test .....	51
2.3. Lodo de ETA .....	54
2.3.1. Destino do Lodo de ETA no Brasil e no Mundo .....	56
2.4. Estação de Tratamento de Água de Barra Mansa (ETA Nova – SAAE).....	59
2.5. Contaminantes de Preocupação Emergente.....	60
2.6. Preparo de Amostra para Análise Ambiental .....	65
2.7. Caracterização Química do Lodo de ETA por Cromatografia.....	67
2.7.1. Fast-GC×GC .....	73
2.7.2. ATPT .....	74
2.7.3. LTPRI.....	75
<b>3. EXPERIMENTAL .....</b>	<b>77</b>
3.1. Materiais e Reagentes.....	77
3.2. Área de Estudo .....	77
3.3. Amostras .....	78
3.3.1. Amostras de Água Bruta.....	78
3.3.2. Lodo de ETA.....	79
3.4. Análise da água bruta – Parâmetros da qualidade da água.....	79
3.4.1. Determinação da concentração de flocculante .....	80
3.4.2. Lodo FAT .....	82

3.4.3. Análise de Dados.....	82
3.4.4. Determinação de pH, temperatura, condutividade, turbidez .....	83
3.4.5. Determinação da cor.....	83
3.4.6. Determinação do teor de alumínio .....	83
3.4.7. Método de extração QuEChERS.....	84
3.5. Análise por Fast-GC×GC/TOFM.....	85
3.6. Fluxograma da Parte Experimental.....	87
<b>4. RESULTADOS .....</b>	<b>89</b>
4.1. Caracterização da Água Bruta.....	89
4.2. Coagulação com Sulfato de Alumínio e Biopolímero.....	89
4.2.1. Teores de Alumínio na Água.....	96
4.3. Análise Cromatográfica do lodo de ETA.....	97
4.3.1. Otimização do Método de Separação Cromatográfica por GC×GC/TOFMS.....	99
4.4. Caracterização dos Compostos Orgânicos de Lodo de ETA por GC×GC.....	107
4.4.1. Distribuição espacial dos compostos tentativamente identificados dos analitos de lodo de ETA.....	120
4.5. Caracterização dos Compostos Orgânicos de Lodo Fat por Fast-GC×GC .....	128
<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>133</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>135</b>
<b>APÊNDICE A.....</b>	<b>155</b>
<b>APÊNDICE B .....</b>	<b>165</b>
<b>APÊNDICE C .....</b>	<b>175</b>
<b>APÊNDICE D .....</b>	<b>180</b>
<b>APÊNDICE E .....</b>	<b>187</b>
<b>APÊNDICE F.....</b>	<b>197</b>

## INTRODUÇÃO

A água é um recurso natural essencial ao surgimento e à manutenção da vida. É um direito humano e fundamental a obtenção por água potável. Devido ao rápido crescimento populacional e econômico, 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 das águas, levando a aparição de se diversas substâncias orgânicas e poluentes inorgânicos no meio ambiente (NGENO et al., 2022), A grande maioria dos produtos utilizados no nosso dia a dia provém do uso de produtos químicos, acarretando muita das vezes na geração de resíduos e em um destino incorreto dos mesmos, sobrecarregando os recursos hídricos com estes poluentes. Presume-se que mais de 85 mil substâncias químicas estão sendo produzidas e em uso em todo mundo com mais de 2200 produzidas em quantidades superiores a 450 toneladas por ano (MCKNIGHT et al., 2015).

Estima-se, no Brasil, que existam mais de 7.500 Estações de Tratamento de Água (ETA), sendo que destas, a grande maioria utiliza o sistema convencional de tratamento, o qual compreende os processos de coagulação, floculação, decantação e filtração (ACHON et al., 2013). Todas as estações de tratamento de água (ETAs) produzem grandes volumes de resíduos conhecido como lodo de ETA durante o processamento de água potável. Estes resíduos são gerados devido à natureza das operações unitárias envolvidas no tratamento da água bruta e estes, 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 produz cerca de 100.000 ton/ano de lodo, cerca de 2 a 10% do rendimento da planta (BOURGEOIS; WALSH; GAGNON, 2004).

O lodo produzido pela Estações de Tratamento de Água é um resíduo sólido gerado em grandes volumes (MARTINS et al., 2022), que na maioria das vezes é lançado com uma grande concentração de materiais sólidos, orgânicos e inorgânicos, e muitas vezes tóxicos (BOURGEOIS; WALSH; GAGNON, 2004). Existem diferenças significativas entre os lodos gerados por diferentes ETAs. Segundo Libânio (2010), tais diferenças estão associadas com a qualidade da água bruta, concentração e tipo de produto químico utilizado para coagulação e auxiliares de coagulação, tipo de decantador, a forma de limpeza de filtro, polímeros empregados, entre outros (LIBÂNIO., 2010).

Estima-se que uma ETA de tecnologia de ciclo completo com capacidade de tratamento de 2.400 L/s consegue gerar aproximadamente 12 ton/dia 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). De acordo com Oliger (2001) inúmeras ETAs brasileiras lançam seus resíduos sem nenhum tipo de tratamento prévio, nos corpos hídricos ou em terrenos próximos às estações (OLINGER et al., 2001). Cerca de 68% dos municípios brasileiros com 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). Apesar disso, ainda não foram encontrados na literatura estudos referentes à poluentes orgânicos presentes nesse tipo de lodo.

Dentre das tecnologias existentes no tratamento da água, a principal unidade de tratamento em sistemas convencionais é a coagulação/floculação (NAYERI; MOUSAVI, 2022). É um dos processos de separação sólido-líquido de maior utilização para remoção de impurezas (sólidos suspensos e dissolvidos, coloides e matéria orgânica). 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). Neste processo, após a adição de coagulante/floculante, partículas finamente divididas ou dispersas são associadas ou acumuladas para à formação de microflocos. A união das partículas de microflocos forma flocos maiores e mais densos que são mais fáceis de separar, que se sedimentam e assim clarificam o sistema (RENAULT et al., 2009).

Uma grande variedade de produtos pode ser utilizada como coagulante 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 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. Os coagulantes poliméricos, sintéticos e naturais, tornaram-se muito comuns no tratamento de efluentes devido à sua inatividade natural às mudanças de pH, alta eficiência com baixa dosagem e fácil manuseio (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. 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). Essas técnicas modernas são baseadas principalmente na miniaturização dos modos básicos de extração. Formatos miniaturizados, geralmente chamados de técnicas de microextração. 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). De forma geral, o método consiste em uma extração dispersiva em fase sólida usando  $MgSO_4$  e uma posterior purificação com PSA (amina primária /secundária), mas existem muitas alternativas na escolha dos sais a serem utilizados na extração QuEChERS (ANASTASSIADES, 2003).

A cromatografia é uma das técnicas analíticas preferencialmente mais empregadas para detecção e quantificação de contaminantes emergentes, sendo a cromatografia gasosa (GC) o método de escolha para compostos orgânicos voláteis e semivoláteis, e a cromatografia líquida geralmente aplicada para compostos polares e menos voláteis (MARTÍN-POZO et al., 2019). Ao longo do processo de identificação de uma substância, as informações do espectro de massas e os tempos de retenção podem ser correlacionados aos de um padrão analítico, avaliados nas mesmas condições ou até mesmo serem comparados com as bibliotecas de busca disponíveis nos softwares dos equipamentos (KELLY, BELL, 2017).

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). Ao analisar amostras contendo centenas de compostos relevantes, o poder de separação da cromatografia monodimensional (1D-GC) diminui e sua capacidade de pico se torna limitada, encontrando dificuldade na separação de compostos coeluídos (PHILLIPS; BEENS, 1999). 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, onde, todo o eluente da primeira coluna é inserido na segunda coluna, garantido as características de separação obtidas na 1D-

GC (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 *fast*-GC×GC pode ser realizada manipulando diferentes condições de medição, como comprimento da coluna, diâmetro interno e espessura da fase estacionária das colunas <sup>1</sup>D (primeira dimensão) e <sup>2</sup>D (segunda dimensão), espessura do filme, gás de arraste, velocidade linear e taxas de rampa de temperatura do forno (KORYTÁR et al., 2002; INAGAKI; NUMATA, 2015). Bons resultados com colunas de diâmetro interno de 0,1 mm tem sido relatado, comumente, neste tipo de análise, são utilizadas colunas de 10 m × 0,18 mm × 0,25 µm na <sup>1</sup>D e 1 m × 0,10 mm × 0,10 µm na <sup>2</sup>D e a taxa de aquecimento utilizada é maior do que 10 °C min<sup>-1</sup> (NOSHEE et al., 2013; JUNGE et al., 2007; KORYTÁR et al., 2002; DAVID et al., 1999; BLUMBERG; KLEE, 1998). Estudos atuais de *fast*-GC×GC demonstram que esta técnica é um aperfeiçoamento da GC×GC convencional. A finalidade da análise tipo *fast* 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 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 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 (GC×GC/TOFMS).

Para uma análise do tipo *non-target* não existe um parâmetro adequado para definir qual seria o melhor método, 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

Desenvolver 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 em Resende, utilizando a água coletada na ETA. Para os ensaios de coagulação/floculação foi utilizado um equipamento *Jar Test*. O biopolímero utilizado nesse estudo foi o Acquapol C1, fornecido gratuitamente pela Seta S.A.

Foram estudados os processos de coagulação/floculação usando sulfato de alumínio, e o biopolímero, buscando-se avaliar a eficiência do processo. Os experimentos na condição ótima de coagulação/floculação foram realizados em triplicata. Os parâmetros de qualidade de água da água bruta e tratada estudados foram pH, cor, turbidez, teor de alumínio, condutividade elétrica e temperatura.

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 o biopolímero. Para o estudo dos compostos orgânicos presentes no lodo foi utilizada a extração por QuEChERS. Os extratos obtidos foram analisados pela técnica 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. Desenvolver um método analítico para caracterização de poluentes orgânicos encontrados no lodo de ETA, localizada na Bacia do Paraíba do Sul, Brasil, utilizando GC×GC/TOFMS com modulador térmico isento de líquido criogênico;
- ii. Propor uma metodologia alternativa para o tratamento de efluente utilizando um biopolímero biodegradável na etapa de coagulação/floculação, visando produzir um lodo menos poluente ao sistema hídrico da bacia;
- iii. 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;
- iv. Caracterizar os compostos orgânicos encontrados no lodo através da cromatografia gasosa bidimensional abrangente com detecção por espectrometria de massas por tempo de voo (GC×GC/TOFMS);

### 1.2. Objetivos Específicos

- a. Coletar amostra de água da ETA (SAAE- BM);
- b. Avaliar o processo de coagulação/floculação usando sulfato de alumínio, e o biopolímero (Acquapol);
- c. Realizar testes em *jar test* para avaliar a eficiência de remoção dos compostos dispersos na água com coagulante Acquapol e sulfato de alumínio;
- d. 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;
- e. Extrair os analitos de lodo gerado na ETA e o lodo produzido em laboratório por Extração QuEChERS;
- f. Verificar a influência da taxa de aquecimento para análise via *fast*-GC×GC utilizando a amostra de lodo;
- g. Caracterizar qualitativamente a amostra de lodo gerado pela ETA – Barra Mansa;

- h. Caracterizar lodo gerado após o processo de coagulação com a mistura de coagulante inorgânico à base de sulfato de alumínio e coagulante orgânico (biopolímero – Acquapol);
- i. Verificar a qualidade dos parâmetros cromatográficos obtidos para uma amostra de lodo por *fast-GC*×*GC*;

## 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 de água inadequadas ou possíveis falhas nas estações de tratamento de água (ARCENALES-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 entre outros microrganismos. No aspecto estético é posto a correção da cor, turbidez, odor e sabor. Do ponto econômico, espera-se a atenuação das diferentes características estéticas, da dureza, corrosividade, e de reagentes químicos utilizados no tratamento da água (PEREIRA, 2011).

A Norma vigente de potabilidade da água para consumo humano é a Portaria do Ministério da Saúde nº 888, de maio de 2021, que revogou 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.

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 - Padrão organoléptico de aceitação para consumo humano

<b>Parâmetro</b>	<b>Unidade</b>	<b>Valor Máximo Permitido</b> <b>Portaria n. 888/2021</b>
Alumínio	mg L <sup>-1</sup>	0,2
Amônia (como N)	mg L <sup>-1</sup>	1,2
Cloreto	mg L <sup>-1</sup>	250
Cor Aparente	uH <sup>1</sup>	15
Dureza total	mg L <sup>-1</sup>	300
Etilbenzeno	µg L <sup>-1</sup>	300
Ferro	mg L <sup>-1</sup>	0,3
Manganês	mg L <sup>-1</sup>	0,1
Sódio	mg L <sup>-1</sup>	200
Sólidos dissolvidos totais	mg L <sup>-1</sup>	500
Sulfato	mg L <sup>-1</sup>	250
Sulfeto de hidrogênio	mg L <sup>-1</sup>	0,05
Turbidez	uT	5
Zinco	mg L <sup>-1</sup>	5
Xileno	µg L <sup>-1</sup>	500
Coliformes totais		Ausência em 100 mL

Fonte: Adaptado de Brasil (2023)

Legenda: <sup>1</sup> Unidade Hazen (mgPt-Co/L); <sup>2</sup> Unidade de turbidez

A cor da água é um importante indicador da qualidade da água que define as propriedades organolépticas da água juntamente com a turbidez e odor. A cor é geralmente caracterizada pela presença de substâncias orgânicas dissolvidas na água, 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, que representa o resultado do efeito combinado da absorção de luz da matéria dissolvida mais a parcela em suspensão, e 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. A turbidez pode ser considerada o parâmetro mais importante, entre todos os necessários para determinar o estado

da água, pois pode ser considerado um parâmetro integrador, a turbidez é 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 na água, 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. Portanto, é bem quantificado usando turbidímetros padrão por meio da medição da dispersão e absorção de luz devido a partículas estranhas suspensas em uma solução (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, onde foi avaliado os efeitos da qualidade da água nos custos do tratamento da água. Com base em seus estudos eles demonstram 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 ( $\text{Na}^+$ ), cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), magnésio ( $\text{Mg}^{+2}$ ), sulfato ( $\text{SO}_4^{-2}$ ) e cálcio ( $\text{Ca}^{+2}$ ) na água, 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  $H^+$  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  $H^+$  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 potencial hidrogeniônico 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 este, 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 melhorar 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, em concentrações acima do limite estabelecido ( $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ ), pode causar danos à saúde pois é um potente neurotóxico, tanto em animais quanto em humanos (RONDEAU et al., 2008; FLATEN, 2001).

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). Poirier et al. (2011) relata 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 em humanos (TOMPERI, 2013; ALCADE, 2001; MCLACHLAN et al., 1996).

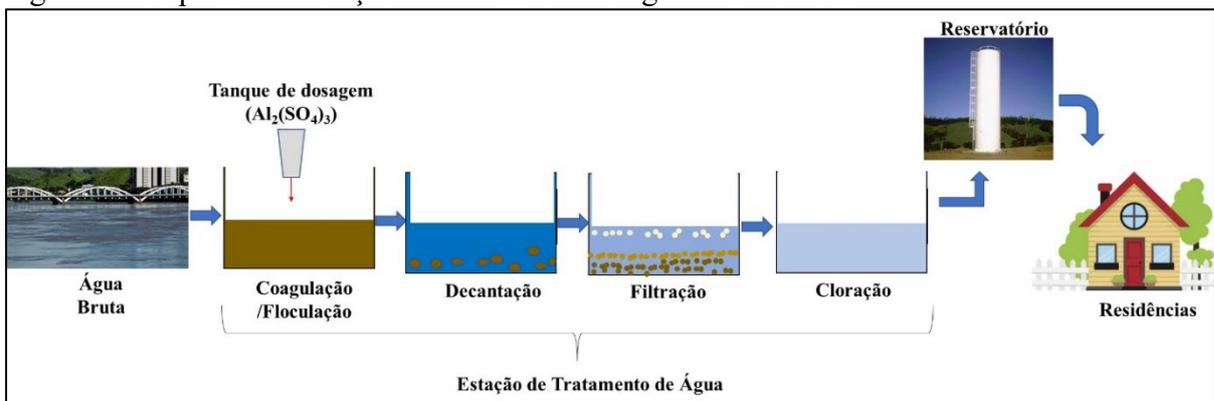
## **2.2. Processos de Tratamento de Água**

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. A água é primordial para sobrevivência humana, e para o desenvolvimento das atividades sociais e econômicas (DODDS; PERKIN; GERKEN, 2013). Contudo, antes de chegar em nossas residências, a mesma carece de diversos tratamentos para que se torne potável e adequada para utilização humana (SHANNON et al., 2008). É na ETA que ocorre 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 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

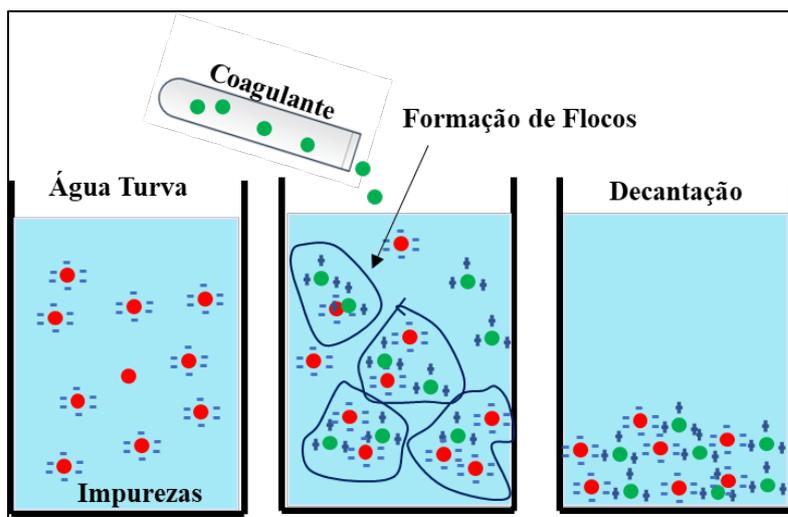


### 2.2.1. Coagulação

A coagulação é um dos processos mais importantes e amplamente empregados 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). 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 desestabilização e agregação de coloides e outras substâncias dispersas em água pela adição de coagulante. A coagulação ocorre em questão de segundos, e resulta de dois fenômenos: o primeiro, consiste na dissolução do coagulante na água, gerando espécies hidrolisadas com carga positivas e negativas; o segundo, fundamentalmente físico, consiste no transporte das espécies hidrolisadas para que haja contato entre as impurezas presentes na água (DI BERNARDO, DANTAS, 2005). 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; HANSON; CLEASBY, 1990). Não só é necessário ultrapassar estes problemas como também melhorar os processos de coagulação e flocculação 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 e decantação



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 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 como fator que influencia a coagulação é importante, pois a adição de cátion metálico reduz automaticamente o pH, o que pode causar 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 molar ou

espécie precipitadas (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 conseqüentemente a formação dos flocos. A intensidade deve ser estritamente controlada de forma a não quebrar os flocos formados, sendo assim, baixas velocidades de mistura lenta requerem um tempo de mistura 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 plantas têm sido estudados e explorados para uso na coagulação. No presente momento, já existem muitos relatos comprovando a eficiência destes compostos à base de plantas, 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. Floculação

A floculação é um processo físico realizado após uma mistura lenta para aumentar o tamanho da partícula do microfoco, para partículas suspensas visíveis. A adição de coagulantes tais como sais de alumínio ou ferro servem para a coagulação de metais e formação destes

flocos (DAYARATHNE et al., 2021). Durante o processo de floculação os microflocos são colocados em contato uns com os outros por meio da movimentação que ocorre dentro dos tanques. As colisões das partículas de microflocos 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).

### 2.2.3. 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 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.

<b>Classes de Coagulantes</b>	
<b>Inorgânicos</b>	<b>Naturais</b>
Cal 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 Flocculante microbiano

Quadro 1 - Classes de coagulantes

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

### 2.2.3.1. Coagulantes Inorgânicos

Coagulantes inorgânicos como sulfato de alumínio ( $Al_2SO_4)_3$ , cloreto férrico ( $FeCl_3$ ) são os compostos mais comuns e empregues 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 negativo (MATILAINEN; VEPSÄLÄINEN; SILLANPÄÄ, 2010). Suopajarvi e colaboradores (2013), relatam em sua pesquisa que essa interação acarreta em diminuição na carga superficial e a formação de flocos pequenos que se agregam para formar flocos maiores, podendo assim, sedimentar na solução. (BRATBY, 2016).

O primeiro estudo científico relatado ao 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 clarificação da água.

O amplo uso neste tipo de coagulante se dá primordialmente pelo fator econômico ligado aos benefícios do uso desses sais. 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, 2006; 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, SILLANPÄ, 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 consuma 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).

#### 2.2.3.2.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 estudados com a finalidade de substituir os coagulantes convencionais, e assim, ganhando a devida importância ao longo dos anos (TEH, WU., 2014; YIN., 2010).

O mercado de coagulantes/floculantes vem crescendo gradativamente, espera-se que a aplicação dos mesmos cresceu à taxa de crescimento anual de 5,9 % entre os anos de 2017 a 2022. Nos últimos anos, 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 (2019) 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 metais pesados em alguns casos. Eles são considerados biomoléculas poliméricas, isto é, possuem cadeia longa, compostas por unidades monoméricas repetidas ligadas covalentemente. São compostos altamente atraentes 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 ser 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, 2009b), 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 empregues 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), descreve o uso do coagulante Tanfloc para tratamento de água superficial do rio Pirapó (RS), avaliando os benefícios d obtenção de água potável. É retratado 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 fortes 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).

#### 2.2.3.2.1. Taninos

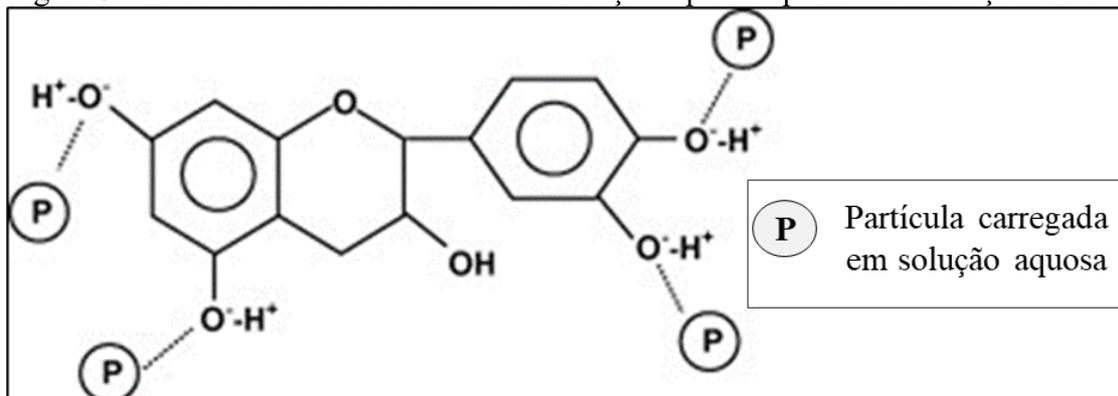
O termo tanino engloba muitas famílias de compostos químicos, podendo ser divididos em dois grupos: condensados, que são derivados do flavanóides, e os hidrolisáveis, que são ésteres de um açúcar, geralmente glicose (HAMEED, 2018). Tanino é um polifenol natural solúvel em água presente nas maiorias das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

Tanino é um polímero aniônico biodegradável, são compostos aromáticos de alto peso molecular, variando de centenas a dezenas de milhares de Daltons, abundantes na natureza, podendo ser encontrados 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 fortemente influenciada pela estrutura química e pelo grau de modificação do tanino (ŞENGİL, 2002).

O tanino exibe uma natureza anfotérica devido à presença de grupos fenólicos. 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, desestabilizando-os. Depois que nenhuma força elétrica os afasta, as partículas se combinam e se misturam nas longas cadeias poliméricas, formando flocos densos o suficiente para formar sedimentos (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, metais pesados, 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

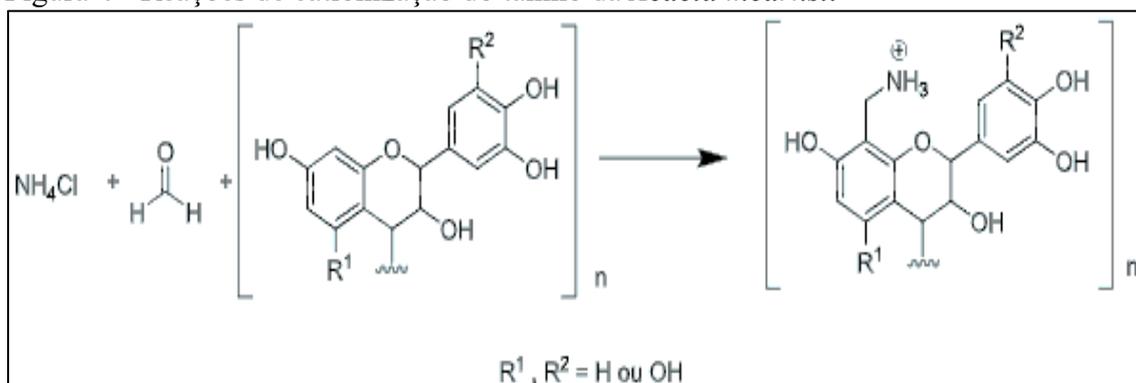


Fonte: Adaptado de YIN, 2010.

Nakajima e Ohhara (1977) apontaram que o reagente, contendo ácido tânico ou seus derivados, poderia ser empregado como agente coagulante para descolorir a água por coagulação. 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 colóides. Em contra partida, diversos estudos mostram que 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 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 da quais são extraídos (BOLTO; GREGORY, 2007). A Figura 4 mostra a estrutura polimérica hipotética do tanino cationizado. A reação que torna os taninos apropriado para uso no tratamento de água envolve três reagentes como os taninos, um aldeído e um composto de amino. O desempenho do processo de coagulação de um coagulante natural, como tanino, é determinado por suas propriedades físico químicas, como seu peso molecular 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

Alguns casos de sucesso no uso de taninos como coagulantes são os trabalhos de Özacar e Sengil (2002). Neste trabalho foi caracterizado os taninos obtidos de uma árvore da Turquia, e empregue 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 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 a base de tanino e cloreto de polialumínio (PAC) no processo de coagulação de efluentes da indústria de laticínios e verificaram que 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 pode ser utilizado na remoção de metais pesados. 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% de 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 <sup>-1</sup> )	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., 2010a)
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 Vicia faba L. (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)
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)	7,5	50	70	(BELLO et al., 2020)
	Quebracho (anino modificado)		50	92	
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<sup>-1</sup>. Martin e colaboradores (2010) em seu estudo, 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. (2010b), mostrou uma eficiência superior do Silvafloc, comparado com o sulfato de alumínio, devido a à sua capacidade de desestabilizar o material coloidal e reagrupar os flocos formados na água bruta. Aboulhassan et al. (2016) indicou que um coagulante à base de tanino foi mais eficaz do que os sais de FeCl<sub>3</sub> e Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 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  $Al_2(SO_4)_3$  foram aplicados em diferentes concentrações no pH natural do efluente. Os coagulantes à base de taninos apresentaram melhor desempenho que o  $Al_2(SO_4)_3$  em termos de remoção de cor e turbidez. A melhor concentração de coagulante natural (Acquapol S5T e Tanfloc SL) determinada pela análise foi de  $320 \text{ mg L}^{-1}$ , 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 apresentaram maiores remoções de turbidez quando utilizados coagulantes naturais (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 ( $15 \text{ mg L}^{-1}$ ), 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, e esta utilização ainda é pouco investigada para o tratamento de água de abastecimento.

### 2.2.3.2.1.1. 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 e 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

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 metais pesados 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. Já 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 coagulante também possui capacidade de eliminação viral (FABRES et al., 2017).

#### 2.2.4. Decantação

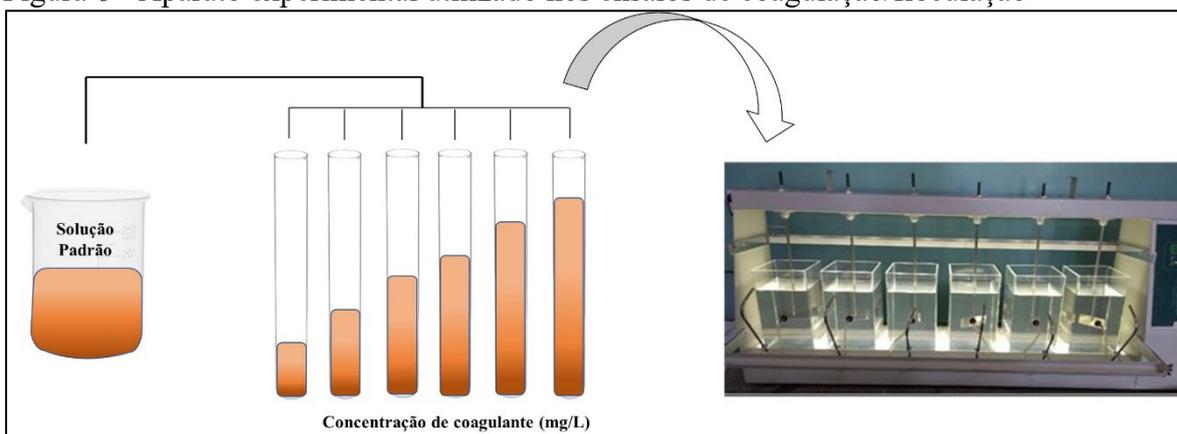
A sedimentação ocorre após o processo de floculação e, portanto, os tanques de sedimentação são projetados para separar os flocos da água. Contudo, algumas operações não utilizam tanques de sedimentação e as partículas ficam presas durante a filtração. Os tanques de sedimentação são estruturas nas quais 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 conseqüentemente 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; ESCUDIÉ; 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: O autor

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 curto não é suficiente para formar grandes flocos, como resultado se obtém uma turbidez residual alta em comparação com tempo de mistura longo. 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 valores mais alto de intensidade e agitação do fluido. Quanto maior o tamanho do floco

gerado, mais facilmente será a sua quebra, e, em flocos menores, a sua remoção poderá ser mais difícil (ZHANG et al., 2013b; BUBAKOVA; PIVOKONSKY, 2012; ZHAN et al., 2011). Kawamura 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 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). A Tabela 3 apresenta valores de tempo e gradiente recomendados por diversos autores para ensaios de coagulação, floculação e sedimentação 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).

1

2 Tabela 3 - Parâmetros no processo de coagulação utilizando coagulantes naturais (T<sub>C</sub> - tempo de coagulação; M<sub>R</sub> - mistura rápida; T<sub>F</sub> - Tempo de  
3 floculação; T<sub>S</sub> - tempo de sedimentação)

Autores	T <sub>C</sub> (s)	M <sub>R</sub> (rpm)	T <sub>F</sub> (min)	T <sub>S</sub> (min)	Matriz	Coagulante
(ŞENGİL, 2002b)	60	200	15	15	Água bruta sintética	Extrato de tanino bruto
(ABOULHASSAN et al., 2005)	300	160	20	60	Efluente textil	Extrato de tanino (Polysep 3000)
(GRAHAM et al., 2008b)	30	200	30	30	Água residual	Extrato de tanino ( <i>Acacia mearnsii</i> )
(SÁNCHEZ-MARTÍN; GONZÁLEZ-VELASCO; BELTRÁN-HEREDIA, 2009a)	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 fecularia	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 fecularia	Quitina/ <i>Moringa Oleifera</i> Lan
FABRES et al. (2017)	60	120	5	40	Esgoto domestico	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

4

### 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 vasto 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 relacionado com a qualidade da água bruta, e as diferentes etapas 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, 2016b; RICHTER, 2001). De acordo com Babatunde e Zhao (2007) uma ETA típica pode produzir aproximadamente 100.000 ton ano<sup>-1</sup> 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).

Sobre a qualidade do 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

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

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 destina 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.

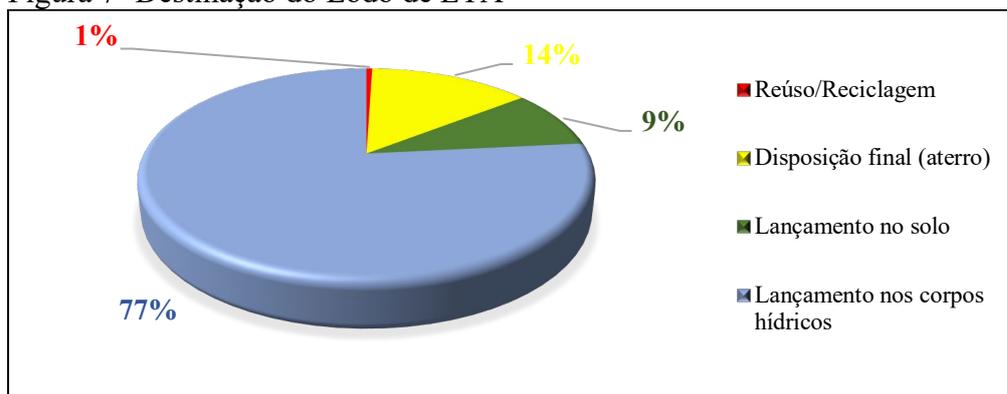
Tabela 5 - Principais destinos do lodo gerado pelas ETAs no Brasil

<b>Destino do lodo gerado nas ETAs</b>								
<b>Total</b>	<b>Corpos d'água</b>	<b>Terreno baldio/ Lixão</b>	<b>Aterro Sanitário</b>	<b>ETE</b>	<b>Uso na construção civil</b>	<b>Incineração</b>	<b>Insumo para agricultura</b>	<b>Outros</b>
<b>1825</b>	1030	238	414	84	9	0	34	161
<b>(%)</b>	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).

Figura 7- Destinação do Lodo de ETA



Fonte: ACHON, 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. O lançamento sem um tratamento prévio pode ocasionar diversos problemas ao meio ambiente como assoreamento dos corpos hídricos, alteração da qualidade da água, aumento da concentração de metais e de sólidos, e conseqüentemente impactos negativos ao ser humano também (ACHON; BARROSO; CORDEIRO, 2013; REIS et al., 2007; DI BERNARDO, 2005).

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 metais pesados, 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, 2016c; FERREIRA FILHO et al., 2013; WALSH et al., 2008; KYNCL, 2008; BABATUNDE, ZHAO, 2007).

A 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. Estação de Tratamento de Água de Barra Mansa (ETA Nova – SAAE)**

O Serviço Autônomo de Água e Esgoto (SAAE-BM) é o responsável pelos serviços de abastecimento de água e esgotamento sanitário de Barra Mansa. Segundo dados do SNIS, 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  $400 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$  ( $1.440 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ ). 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  $322 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ .

## 2.5. Contaminantes de Preocupação Emergente

Os contaminantes orgânicos emergentes ganharam bastante evidência nos últimos anos e vem sendo tratada em diferentes aspectos por diversos pesquisadores. Quando se trata em 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 esteróides) (GOGOI et al., 2018; TIJANI et al., 2015; LAPWORTH et al., 2012). Entre os compostos desreguladores endócrinos que atraíram a atenção científica recente devido à sua produção e padrão de consumo incluem ftalatos, 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 ETAs e Tratamento de 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, esteróides, 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 µg/L (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, 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 esteróides, 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 estações de tratamento de águas residuais (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. São exemplos hormônios naturais e sintéticos, os fitoestrogênios, os alquilfenóis, os retardantes de chama bromados, o bisfenol A, ftalatos, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), as bifenilas policloradas, e alguns pesticidas (LIU, KANJO, MIZUTANI, 2010).

Os HPAs (hidrocarbonetos poliaromáticos) são compostos oriundo de 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., 2022b).

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.

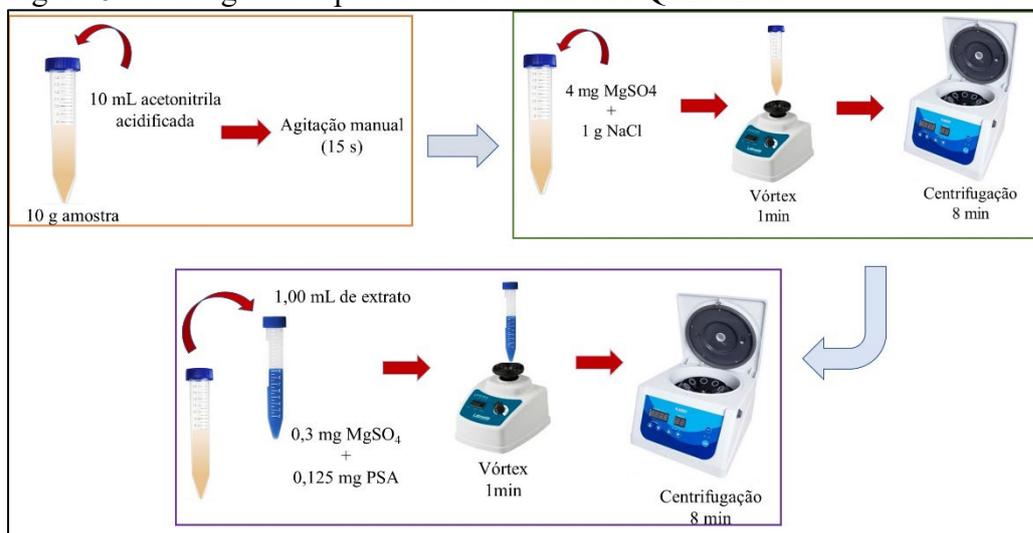
## **2.6. Preparo de amostra para análise ambiental**

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 técnica 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 da técnica 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 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 diferentes contaminantes de múltiplas matrizes.

Figura 8 – Fluxograma representativo do método QuEChERS



Embora o método QuEChERS seja uma referência para alimentos, ele se espalhou para a análise de contaminantes orgânicos multiclasse de preocupação ambiental, (ou seja, pesticidas, produtos farmacêuticos, produtos de higiene pessoal, HPAs, retardadores de chama e substâncias perfluoroalquil, surfactantes) em muitas amostras diferente 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 muitas 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 empregado 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).

## 2.7. Caracterização Química do Lodo de ETA por Cromatografia

Para obter dados confiáveis sobre a concentração de 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). Sabe-se que a separação dos componentes se dá principalmente pela interação dos analitos para com a fase estacionária, sendo esta apolar, a separação ocorre de acordo com a temperatura de ebulição dos componentes da amostra e se for polar, a separação ocorre devido às diferentes polaridades dos elementos presentes na amostra (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, esta técnica 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 dos principais 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), em seu estudo, determinou 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).

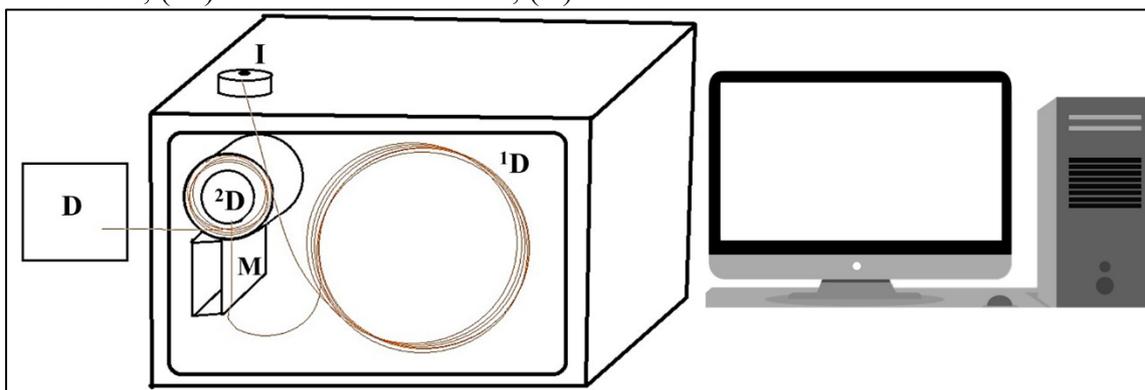
A cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC×GC) foi uma das inovações mais revolucionárias na área de cromatografia, idealizada em 1991 por Liu e Phillips, que apresenta uma poderosa ferramenta de separação, capaz de separar, identificar e quantificar de forma rápida um grande número de constituintes 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 <sup>1</sup>D e <sup>2</sup>D, onde estas são conectadas em série, contendo diferentes mecanismos de retenção, passando por um modulador. A coluna <sup>1</sup>D geralmente produz uma separação cromatográfica de eluição lenta semelhante ao de uma análise GC convencional, enquanto a coluna <sup>2</sup>D 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 de o 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., 2021b). 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 series homologas 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., 2002a).

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



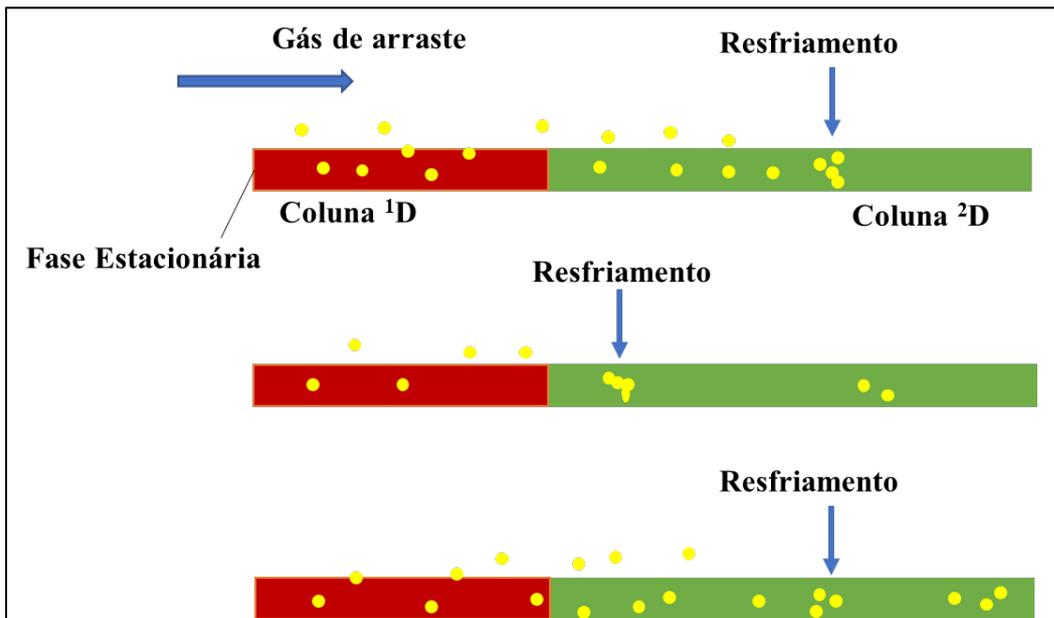
Esta técnica é vista como abrangente, considerando que todo o efluente da primeira dimensão, ou uma parte representativa do mesmo, seja introduzido na segunda dimensão (2D), sem perda das características da separação na 1D (primeira dimensão). Desta maneira, todos os compostos são submetidos a dois mecanismos de separação diferentes, justificando-se a ortogonalidade da técnica. Esta separação é alcançada quando os mecanismos de separação operam independentemente para as duas dimensões. 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 <sup>1</sup>D é realizado por diferença nos pontos de ebulição dos analitos, enquanto na <sup>2</sup>D, 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. Uma das vantagens da utilização de uma separação ortogonal é a capacidade de pico aumentada (PEDROSO et al., 2009; MÜHLEN et al., 2006; BEENS et al., 1998).

O aumento acentuado do uso GC×GC ressalta que a técnica é 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).

Em um conjunto convencional, a primeira coluna, apresenta dimensões convencionais, variando de 30 a 60 m por exemplo, e a segunda coluna, mais curta, possuindo um comprimento de 1 a 3 m, mantendo assim, a separação obtida pela primeira coluna (DIMANDJA, 2020). O modulador é considerado o "coração" da técnica, pois é o único responsável por transferir o analito da coluna da <sup>1</sup>D para a coluna <sup>2</sup>D, de forma contínua e sequencial ao longo da análise, facilitando a separação abrangente (BAHAGHIGHAT; FREYE; SYNOVEC, 2019; TRANCHIDA, 2018). O modulador possui algumas 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.

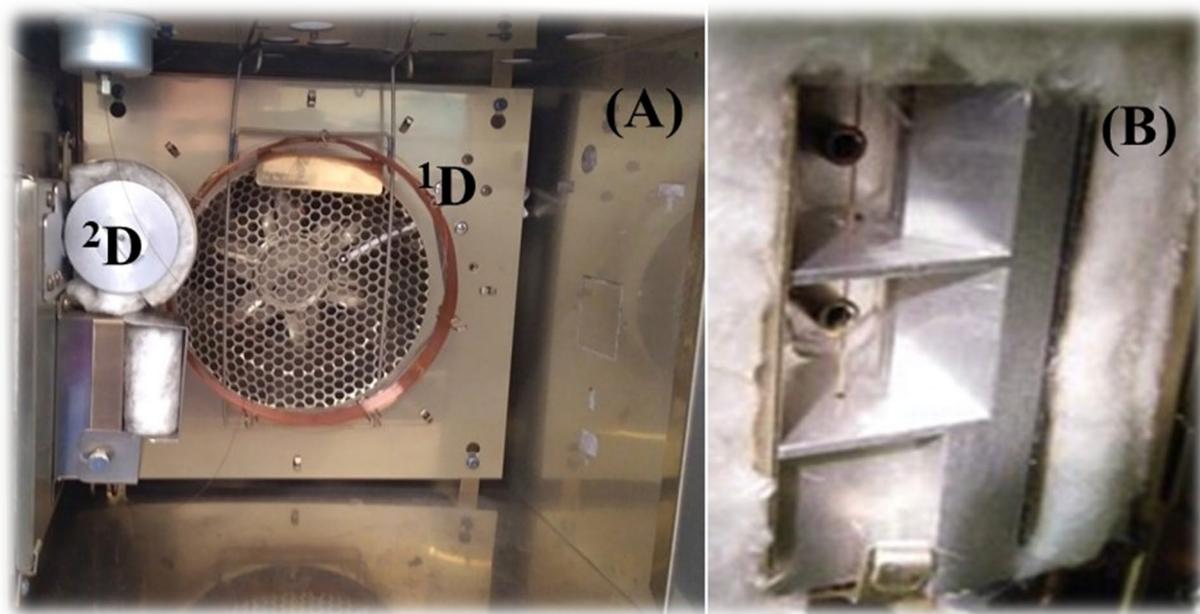
Figura 10 - Processo geral de Modulação



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 <sup>1</sup>D 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). Estes devem conter algumas características fundamentais para que possam ser empregados neste tipo de análise. 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 <sup>2</sup>D. 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).

Uma taxa de aquisição de sinal rápida é necessária para uma amostragem adequada pelo detector. Portanto, 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 tipo de detector emprega

o espectro de massa completo para identificação e permite a quantificação em massas, o que resulta em melhor detectabilidade (DALLÜGE et al., 2002a). Este tipo de analisador permite a 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, sendo capaz de diferenciar cada espectro de massa de picos sobrepostos quando os padrões de fragmentação são diferentes, mesmo que parte dos fragmentos apresentem os mesmos valores de  $m/z$ . 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).

### 2.7.1. Fast-GC×GC

Atualmente tem crescido o interesse no desenvolvimento e implementação de técnicas cromatográficas rápidas. A aplicação desta metodologia tem se tornando uma estratégia importante por propiciar um aumento na produtividade, decorrente da redução do custo operacionais 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 <sup>1</sup>D, e aproximadamente 0,5 a 1 m na <sup>2</sup>D. 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).

### 2.7.2. ATPT

ATPT (do inglês *Average theoretical peak time*) é uma métrica formulada a pouco a 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

<b>Classificação da velocidade cromatográfica</b>	<b>Faixa de separação (ms/pico)</b>
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.

$$ATPT = \left[ \left( {}^1w_b \times {}^2w_b / P_M \right) \right]$$

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.

### 2.7.3. 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. LTPRI é descrita conforme Equação 2.

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

Onde, 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. dunnii* por GC×GC. Propuseram o uso de um banco de dados de referência <sup>1</sup>D 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 <sup>2</sup>t<sub>R</sub> 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 mãe de sulfato de alumínio ( $5 \text{ g L}^{-1}$ ) (Reagen, Paraná, Brasil) e Acquapol ( $5 \text{ g L}^{-1}$ ), 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), Sigma Aldrich (SP, Brasil).

Para as análises por GC×GC/TOFMS, o cilindro de gás Hélio de pureza superior a 99,999% (Linde, RJ, Brasil) foi adquirido pela empresa Alta Tec. As soluções foram preparadas em diclorometano e armazenadas em refrigerador na temperatura de  $5 \text{ }^\circ\text{C}$ .

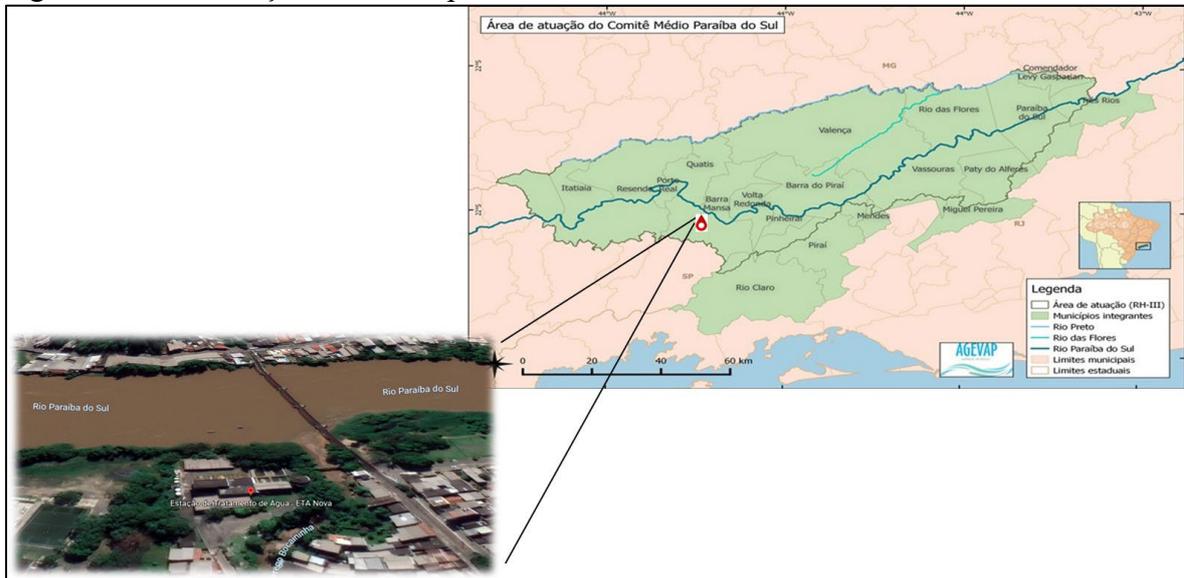
#### 3.2. Área de Estudo

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  $22^\circ 32' 39''$  S de latitude de sul e aos  $44^\circ 10' 17''$  W de longitude oeste de Greenwich.

O SAAE- Barra Mansa- Serviço Autônomo de Água e Esgoto é responsável pela captação, tratamento e distribuição da água no município de Barra Mansa (Figura 12). 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.

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. As amostras de água bruta e tratada foram analisadas quanto à turbidez, cor, pH, temperatura e condutividade elétrica, segundo a metodologia APHA (Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 2012).

### 3.3.2. Lodo de ETA

Todo primeiro domingo de cada mês a Estação 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 na capela. Finalmente, as vidrarias foram para a estufa a 280 °C por uma hora e cobertas com papel alumínio. Após a limpeza, 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), estudos 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 o Acquapol. 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 Acquapol), 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 × 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 utilizada 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 do ensaio. Relevante 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)*, onde 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 <sup>-1</sup> )		
	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 and 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<sup>-1</sup>). Experimentos sem adição de coagulante na amostra de efluente foram conduzidos simultaneamente como controle (branco). Todos os experimentos foram realizados em triplicata, sem correção 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  $Al_2(SO_4)_3$  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.

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

Foi utilizada a análise de variância (ANOVA) para comparar o tipo e quantidade de coagulante utilizado avaliando a na 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<sup>o</sup> 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 Nova 1600UV. Para leitura da cor foi empregue o comprimento de onda de 456 nm. Esse método é aplicado a águas 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 fotolorímetro Alfakit, modelo AT100PII (SP, Brasil), segundo a metodologia Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22<sup>o</sup> Ed. 2012. 3500 B. 3-61. Método de Eriocromocianina, baseando-se na reação entre o íon alumínio e o

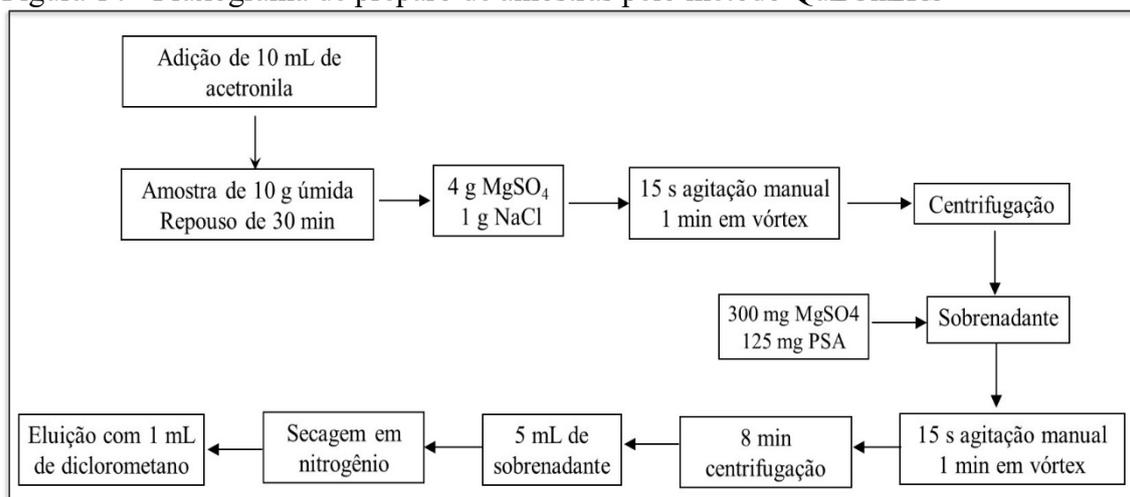
corante Eriocromocianina R, que em pH próximo a 6,00 forma um complexo de cor rosa na exata proporção à concentração de Alumínio presente na amostra.

#### 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 mecânica 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 Coop., 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 Coop., 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 100L 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  $\mu\text{m}$  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  $\mu\text{m}$  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  $\mu\text{L}$  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.

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 800 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 e muito baixa (inferiores a 10), compostos com similaridades abaixo daquela determinada na metodologia deste trabalho.

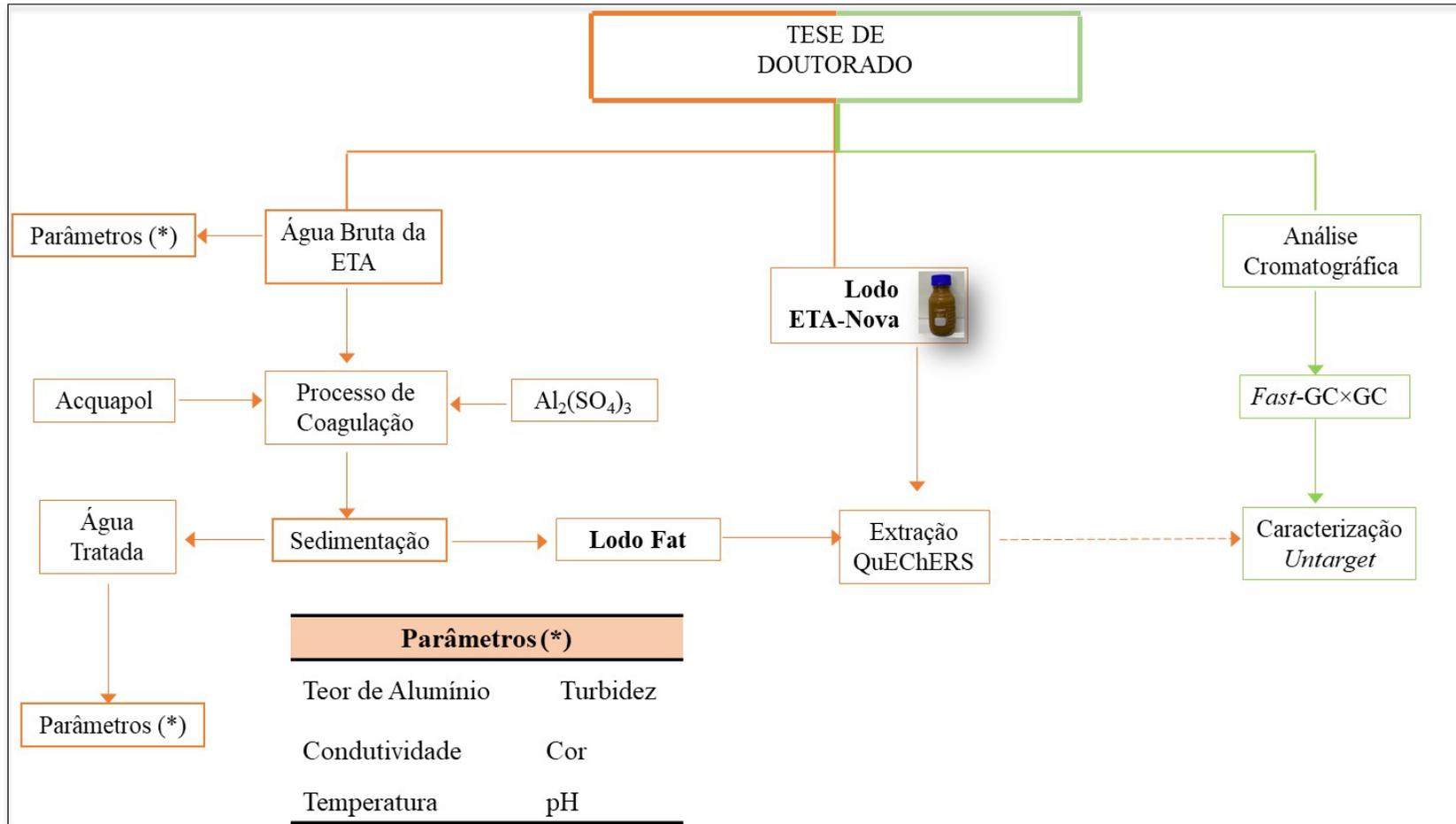
### **3.6. Fluxograma da Parte Experimental**

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

1 **Resumo da Parte Experimental**

2

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



4

5

## 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.

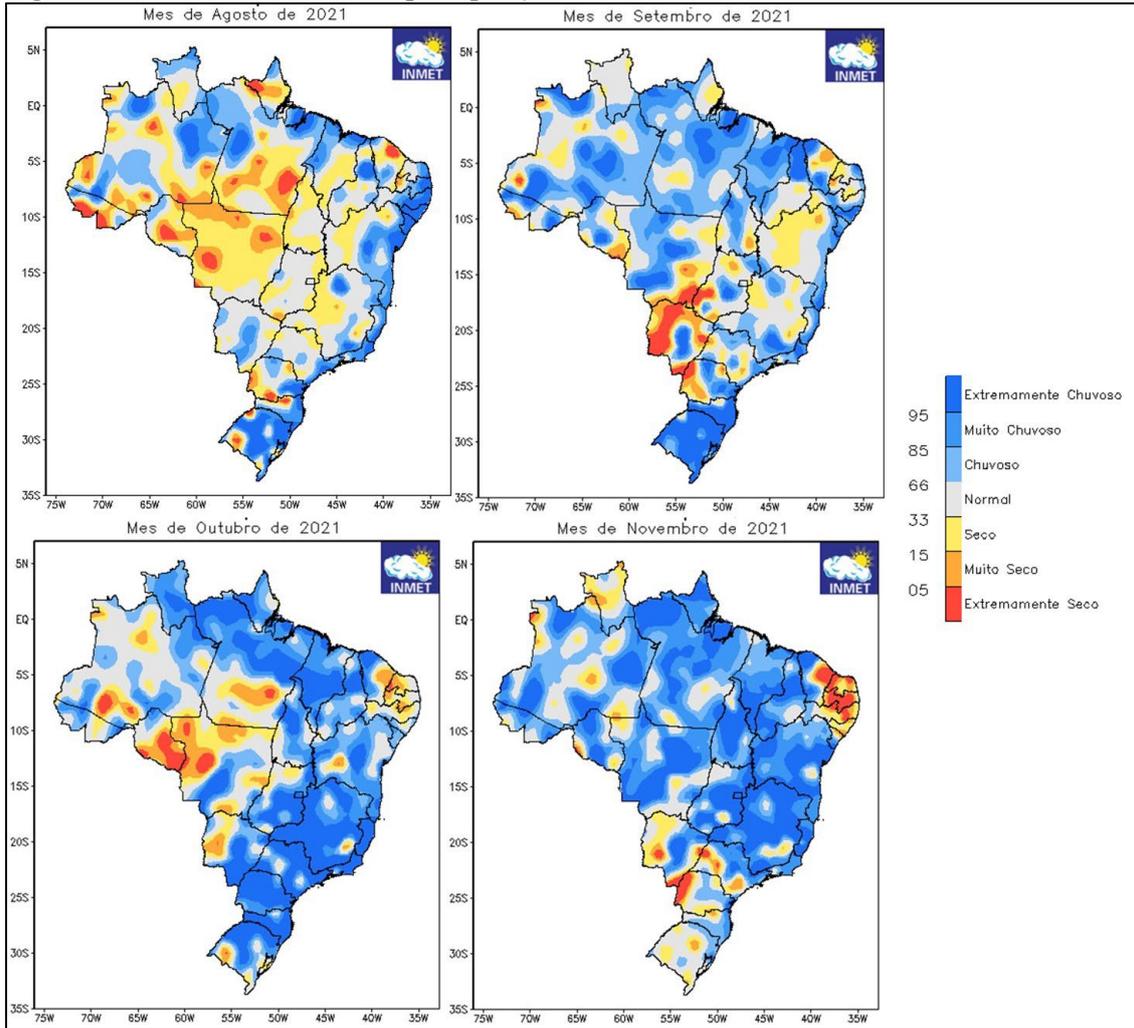
Tabela 8 - Dados de caracterização da água bruta utilizada na ETA Nova

<b>Parâmetro de entrada</b>	<b>Setembro</b>	<b>Outubro</b>	<b>Novembro</b>
	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, se observa 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>
<b>pH</b>	Acquapol	54	419,240	7,764	0,031
	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	54	419,360	7,766	0,047
<b>CE</b>	Acquapol	54	4062,200	75,226	26,060
	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	54	4190,300	77,598	34,166
<b>Cor</b>	Acquapol	54	39,602	0,733	0,081
	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	54	14,019	0,260	0,047
<b>Turbidez</b>	Acquapol	54	37,695	0,698	0,139
	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	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>
<b>pH</b>	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				
<b>CE</b>	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				
<b>Cor</b>	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				
<b>Turbidez</b>	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.

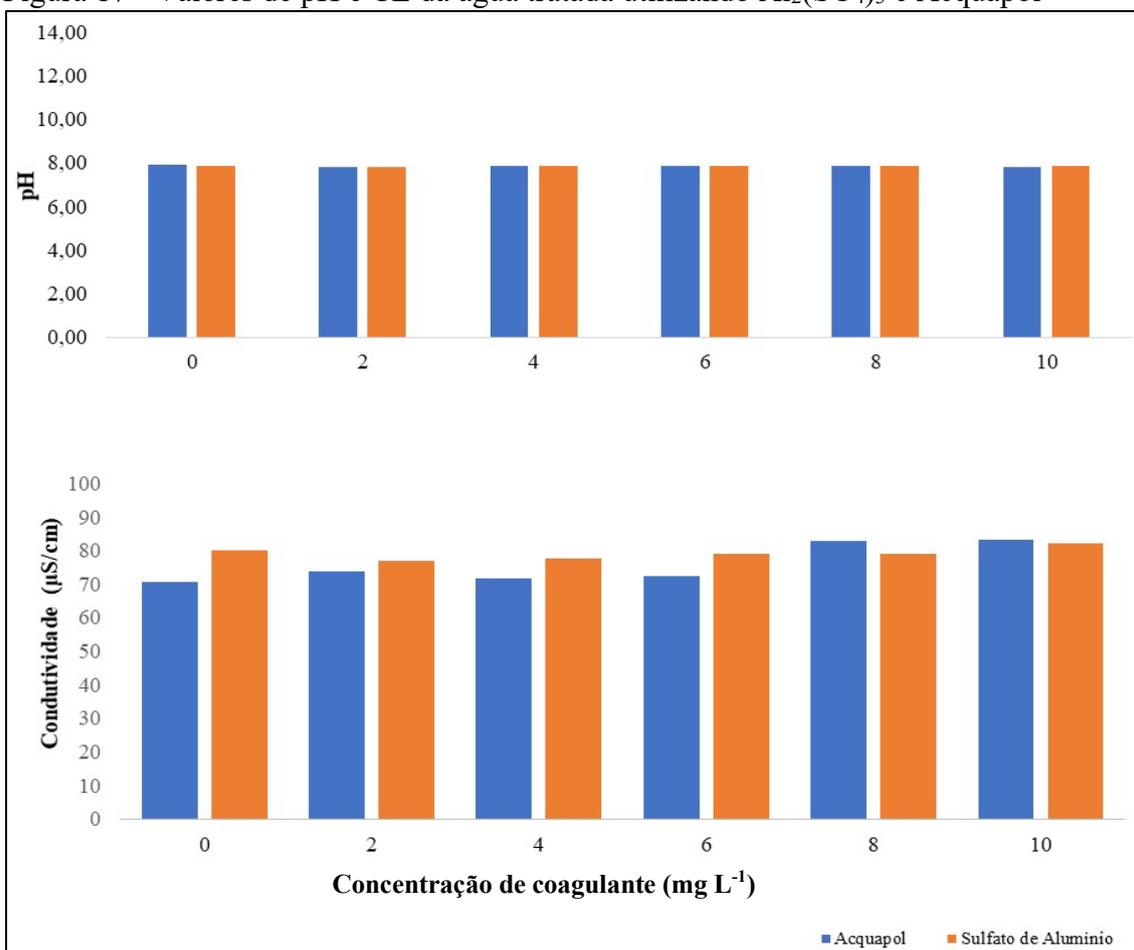
Fonte: Elaborado pela autora, 2022

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 de 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

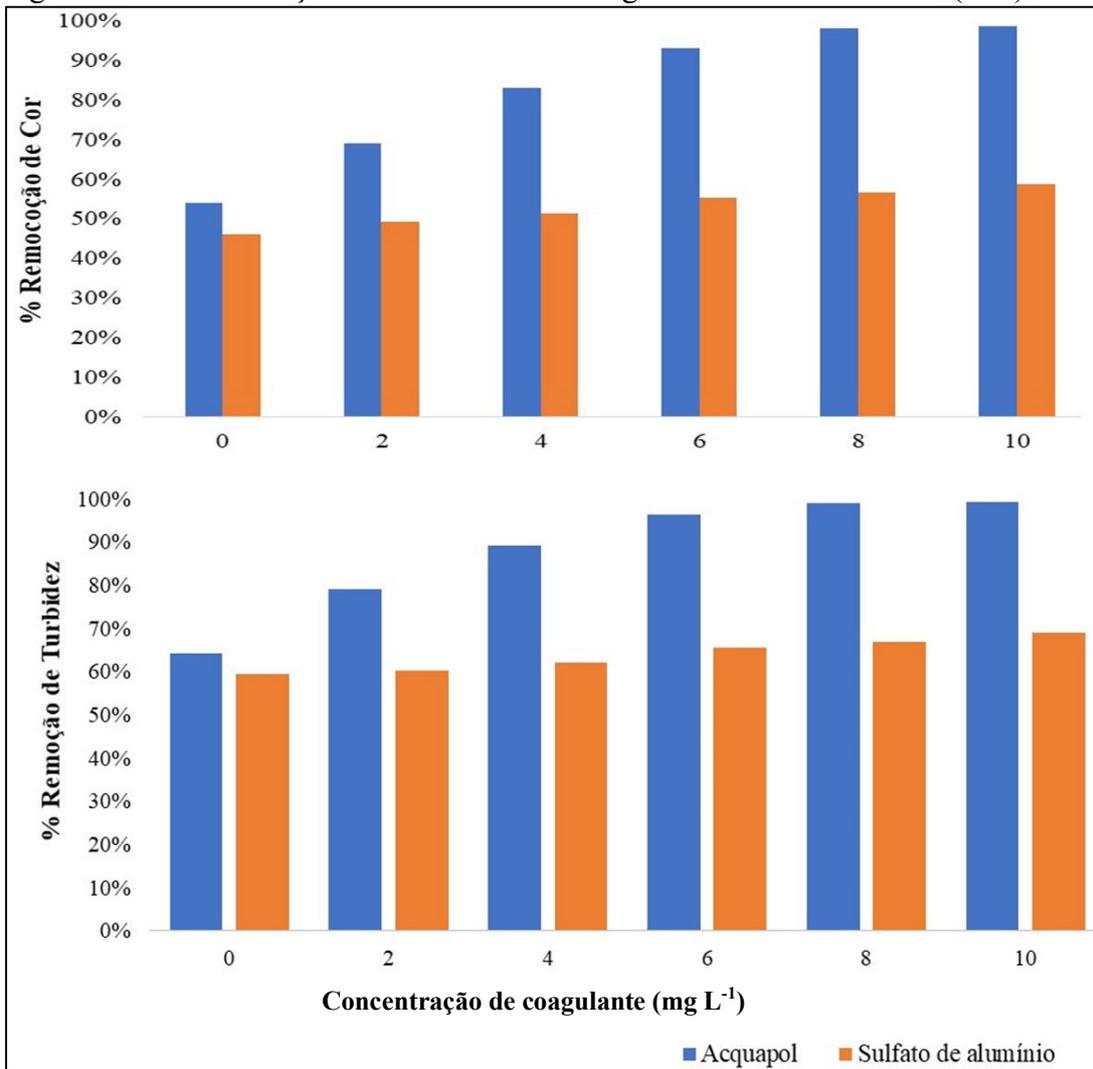
ANOVA (Tabela 10), constatou que não houve diferenças significativas nas concentrações de coagulantes utilizadas, apontando apenas, uma pequena variação quando comparadas os valores de CE entre os coagulantes empregados (Figura 17). Desta forma, pode-se afirmar, que a condutividade elétrica para sulfato de alumínio gerou uma condutividade levemente superior, principalmente em baixas concentrações (2 a 6 mg L<sup>-1</sup>) quando comparado ao outro coagulante. Isso pode ser comprovado pela presença de alumínio residual na água após o tratamento aumentando a condutividade da água (GUIMARAES, 2013).

Figura 17 - Valores de pH e CE da água tratada utilizando Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 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 - % de remoção de cor e turbidez da água tratada utilizando  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  e Acquapol



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 n°888 de 5,0 uT e 15uH, 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 mgL<sup>-1</sup>, 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<sup>-1</sup>) 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

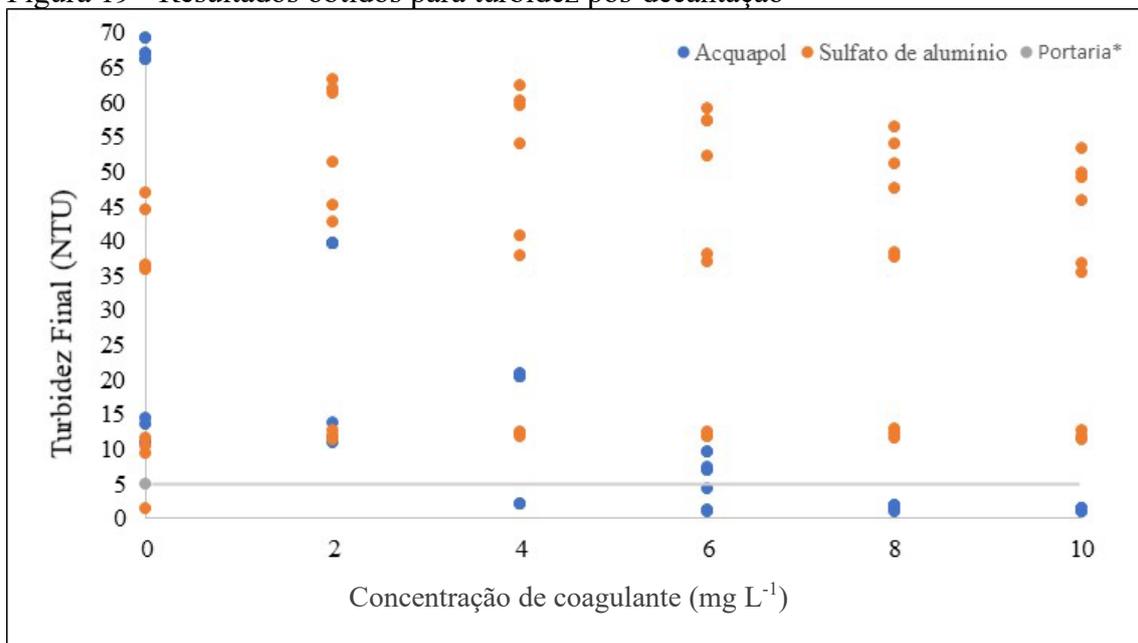
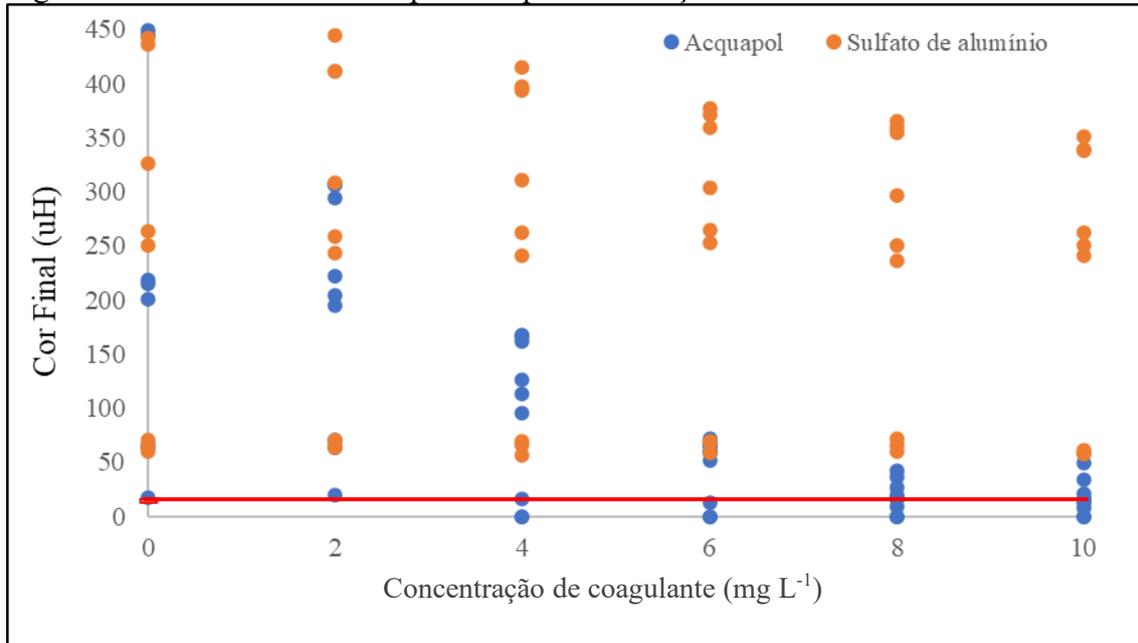
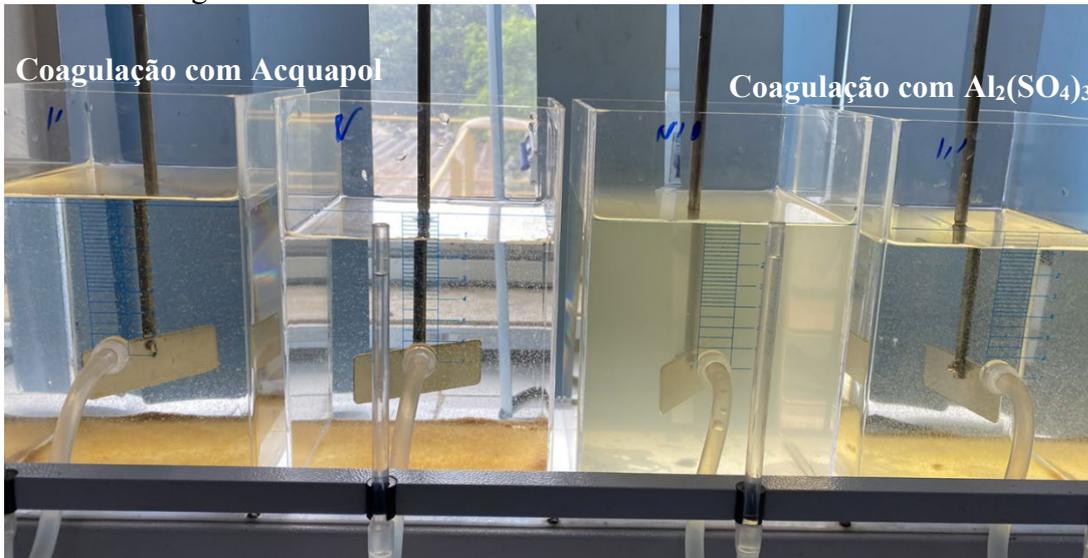


Figura 20 - Resultados obtidos para cor pós-decantação



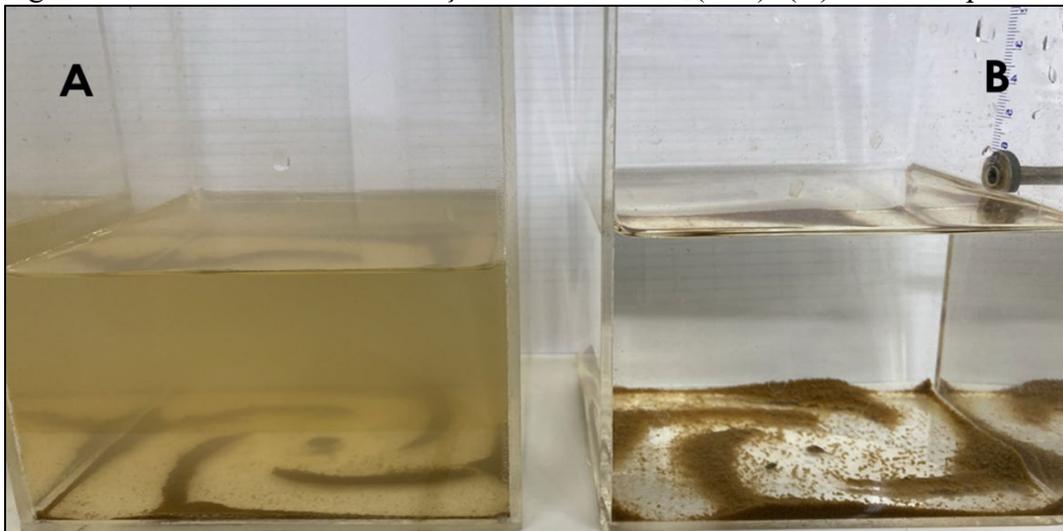
Ao utilizar-se biopolímero, em todas as condições de coagulação avaliadas, durante a realização dos ensaios foram observados que os flocos formados se apresentaram maiores do que os flocos obtidos com o sulfato de alumínio, o que representa um ponto positivo, pois flocos maiores facilitam a decantação (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, conseqüentemente 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  $8 \text{ mg L}^{-1}$



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  $8 \text{ mg L}^{-1}$ , 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).

#### 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<sup>-1</sup> de coagulante. A título comparativo o teor de alumínio encontrado na água bruta foi 0,85 mg L<sup>-1</sup>.

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 mg L<sup>-1</sup>. 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

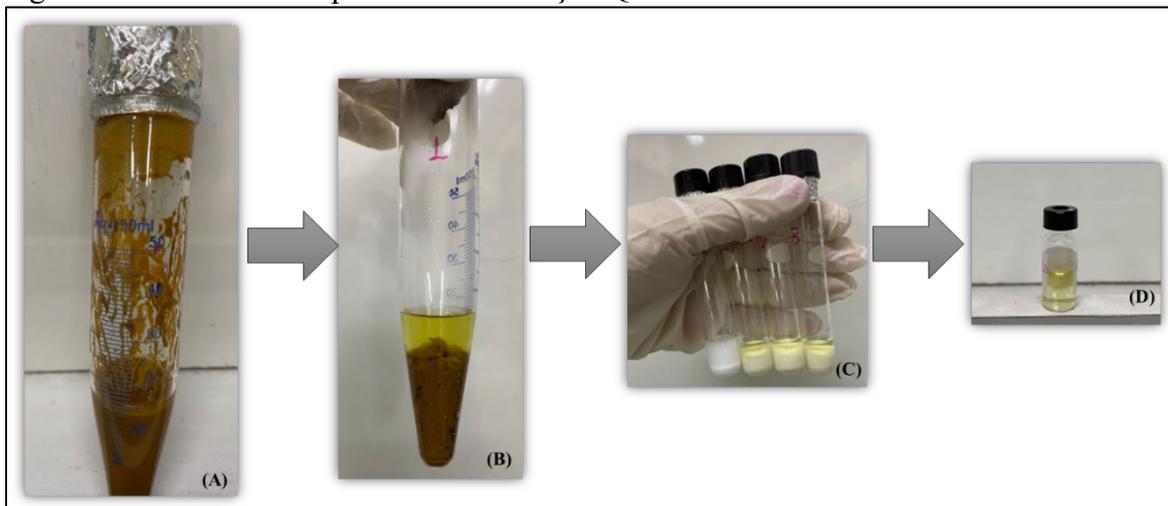
<b>Tipo de floculantes</b>	<b>Teor de Alumínio (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Meses da coleta</b>
Acquapol	0,08	Setembro
Acquapol	0,01	Outubro
Acquapol	0,05	Novembro
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0,69	Setembro
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0,22	Outubro
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0,23	Novembro

#### 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 acetacetonitrila, (B) separação do sobrenadante, (C) etapa de limpeza, (D) extrato final.

Figura 23 - Resultado do processo de extração QuEchERS



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

A programação de temperatura do forno primário é um dos fatores importantes que influencia qualquer separação 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

<b>Método</b>	<b>Programação do forno</b>	<b>Tempo de análise</b>
Método 1	40°C - 0,5min - 10°C min <sup>-1</sup> até 300°C (2 min)	28,5 min
Método 2	40°C - 0,5min - 15°C min <sup>-1</sup> até 300°C (2 min)	19,83 min
Método 3	40°C - 0,5min - 20°C min <sup>-1</sup> até 300°C (2 min)	16 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

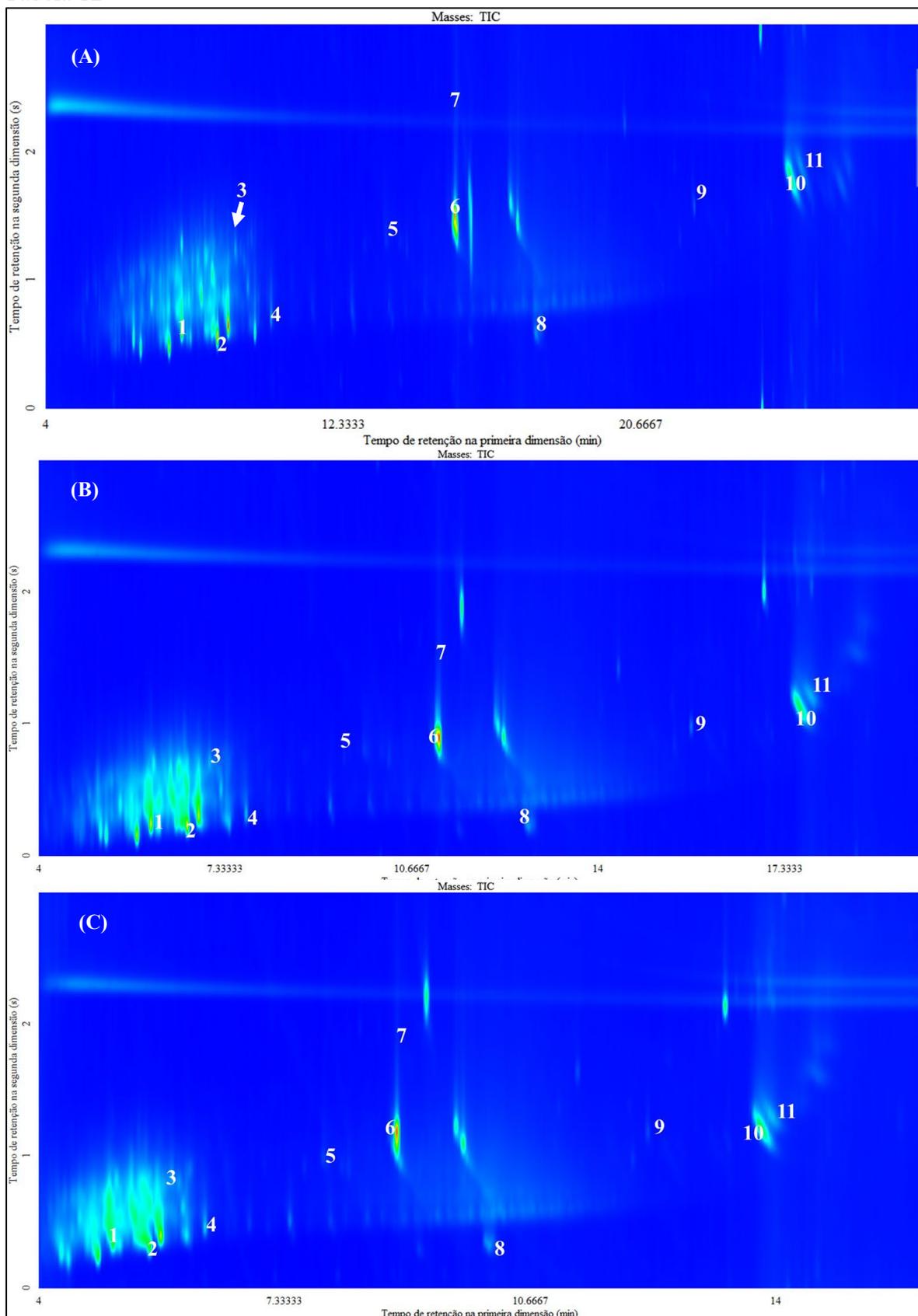
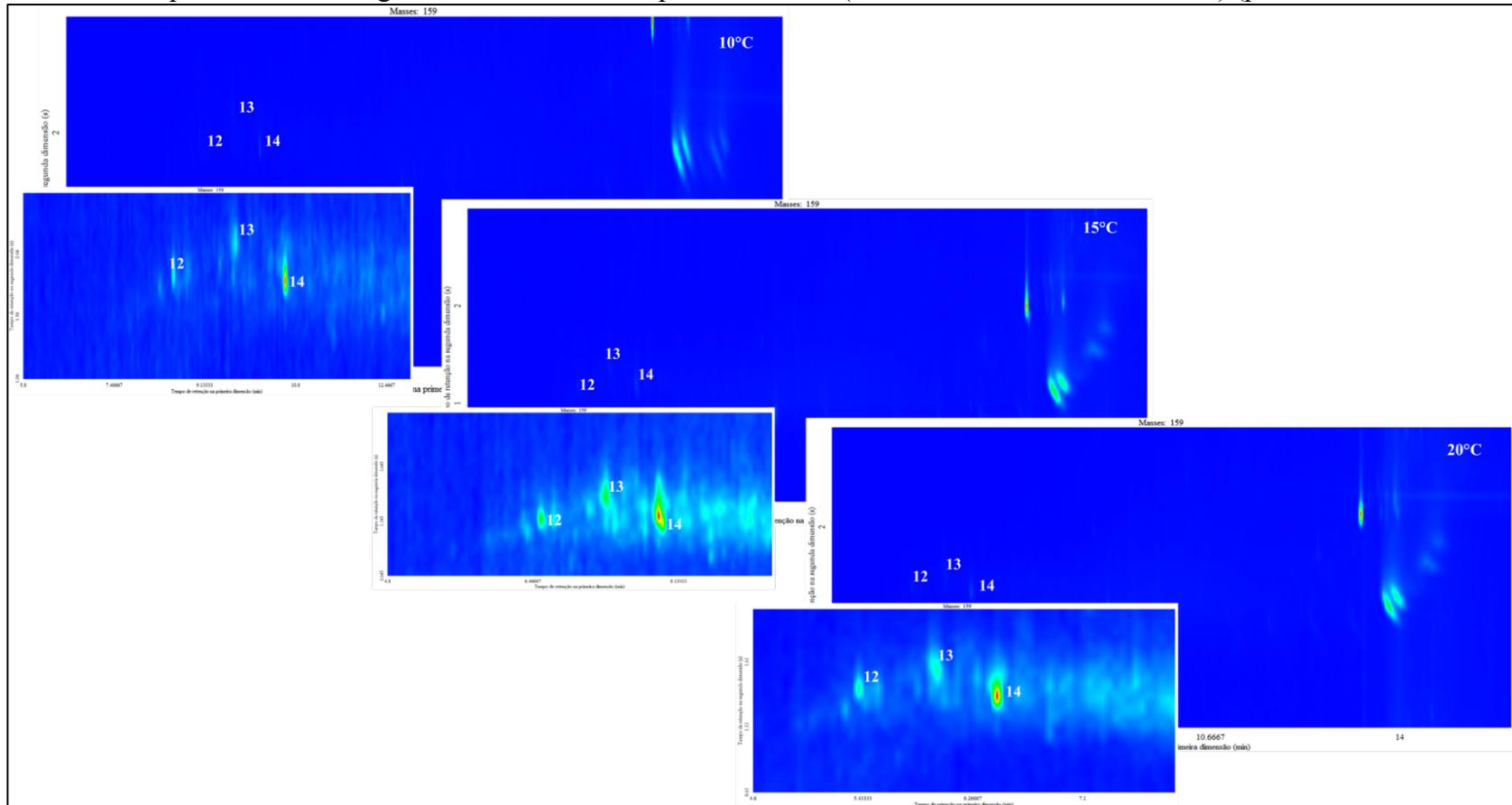


Figura 25 – Visão ampliada do cromatograma de ions extraídos para naftalenos ( $m/z$  159 191 161 12 149 95 151) (picos 12,13,14 da Tabela 14)



A partir da escolha destes picos, foram calculados alguns parâmetros cromatográficos, tais como: largura meia altura ( $W_{0,5}$ ) na  $^2D$ , relação S/N, similaridade (Tabela 12). E 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 <sup>-1</sup>	177,29	Hiper rápida
15°C min <sup>-1</sup>	139,20	Hiper rápida
20°C min <sup>-1</sup>	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 ( $^1t_r$ ) para diferentes taxas de aquecimento

	Picos selecionados	Íon característico (m/z)	10° C min <sup>-1</sup>			15° C min <sup>-1</sup>			20° C min <sup>-1</sup>		
			<sup>1</sup> t <sub>r(min)</sub>	S/N	W <sub>0,5</sub>	<sup>1</sup> t <sub>r(min)</sub>	S/N	W <sub>0,5</sub>	<sup>1</sup> t <sub>r(min)</sub>	S/N	W <sub>0,5</sub>
1	Tridecano	57	7,80	21313	0,144	6,00	23703	0,133	5,00	9261,6	0,149
2	Trimetildodecano	71	8,80	21130	0,128	6,65	22128	0,126	5,50	11832	0,123
3	Indeno, octahidro-hexametil	193	9,30	2465	0,171	7,05	2532,8	0,152	5,80	1618,9	0,171
4	Hexadecano	57	10,30	3668	0,184	7,70	5140,2	0,141	6,25	3828,1	0,141
5	Benzeno, (1-propilnonil)	91	13,05	449,6	0,176	9,55	701,9	0,134	7,8	354,42	0,154
6	Ácido hexadecanóico	73	15,45	28189	0,196	11,15	33312	0,166	8,85	29409	0,217
7	Octadecahidro benzopireno-	258	15,50	411,6	0,194	11,30	461,68	0,147	9,00	296,8	0,224
8	Hexadecanol	68	17,7	729,9	0,124	12,75	855,98	0,122	10,10	783,41	0,137
9	Escaleno	69	22,15	1897	0,139	15,65	3235,6	0,119	12,25	1238,3	0,152
10	Colestan-3-ol	233	24,85	3592	0,144	17,60	5152,5	0,124	13,80	5857	0,127
11	Colesterol	213	25,15	470,3	0,151	17,80	722,4	0,133	13,95	739,42	0,137
12	Naftaleno tetrahydro-1,1,6-trimetil-	159	8,55	48,64	0,228	6,55	65,107	0,161	5,40	56,992	0,178
13	Naftaleno tetrahydro-1,5,7-trimetil-	159	9,70	36,99	0,271	7,30	58,755	0,244	6,00	52,296	0,272
14	Naftaleno tetrahydro-1,6-dimetil-4-(1-metil-1-etil)	159	1060	160,18	0,497	7,90	165,45	0,227	6,45	162,86	0,167

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 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 conseqüentemente, 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, teremos 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  $^1\text{D}$ , 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  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  ( $w_{0,5} (10^{\circ}\text{C/min}) = 0,158\text{ s}$  e  $w_{0,5} (15^{\circ}\text{C/min}) = 0,138\text{ s}$ ), e um aumento de 15 para  $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$  ( $w_{0,5} (20^{\circ}\text{C/min}) = 0,159\text{ s}$ ). Quando realiza uma comparação nas taxas de  $10^{\circ}\text{C/min}$  para  $20^{\circ}\text{C/min}$ , 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  $15^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

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  $15^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , 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  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , 8606,5 para  $15^{\circ}\text{C min}^{-1}$  e por fim 12581,7 para a de  $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

Assim, ao analisar a relação (S/N), ressalta-se um importante aumento na taxa de  $15^{\circ}\text{C/min}$ . Os valores dessa interação ( $(S/N)_{10^{\circ}\text{C/min}} = 6040,08$ ;  $(S/N)_{15^{\circ}\text{C/min}} = 7016,81$  e  $(S/N)_{20^{\circ}\text{C/min}} = 4677,93$ ), representaram uma melhora de aproximadamente 14% e 33% quando comparado a taxa de 15 em relação a de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  e  $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , respectivamente. Esse incremento se deve principalmente à diminuição do ruído quando emprega a taxa de  $15^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , 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; JUNGE 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  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  e  $15^{\circ}\text{C min}^{-1}$  e posterior redução para  $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

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

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
<b>Número de picos</b>	2276	1743	1440
<b>Tempo de corrida (s)</b>	1710	1189,98	960
<b>Picos/seg</b>	1,33	1,46	1,5

A melhoria do método em GC×GC se deve principalmente pelo aumento do poder de separação do método 2 (15 °C min<sup>-1</sup>), 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 (<sup>1</sup>D e <sup>2</sup>D), 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.

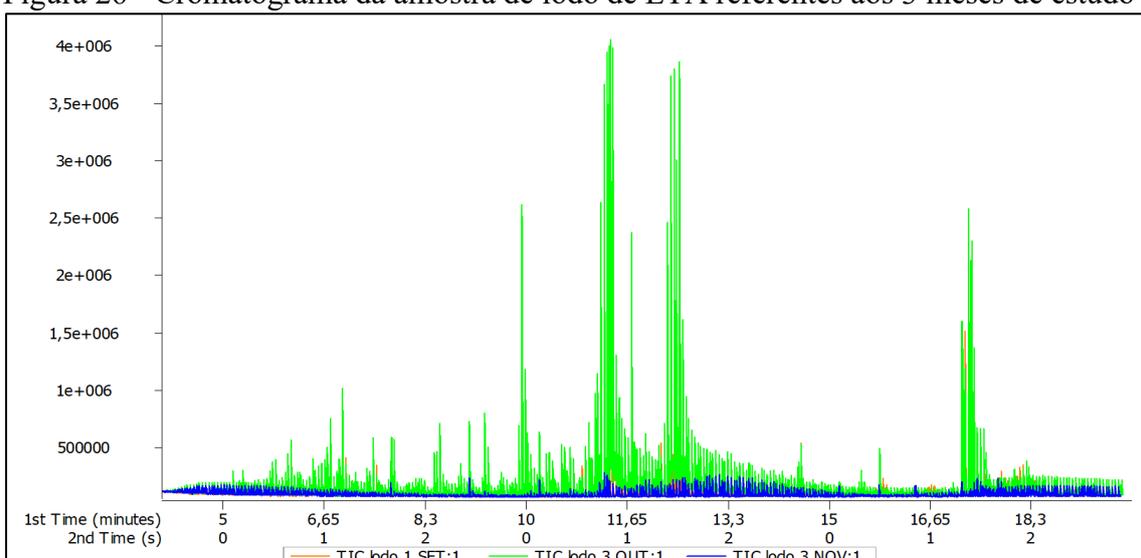
Tabela 16 – Número de picos tentativamente identificados de lodo de ETA por *fast*-GC×GC

	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 mostram majoritariamente a separação dos analitos por volatilidade na <sup>1</sup>D, eixo das abscissas, e polaridade na <sup>2</sup>D, 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.

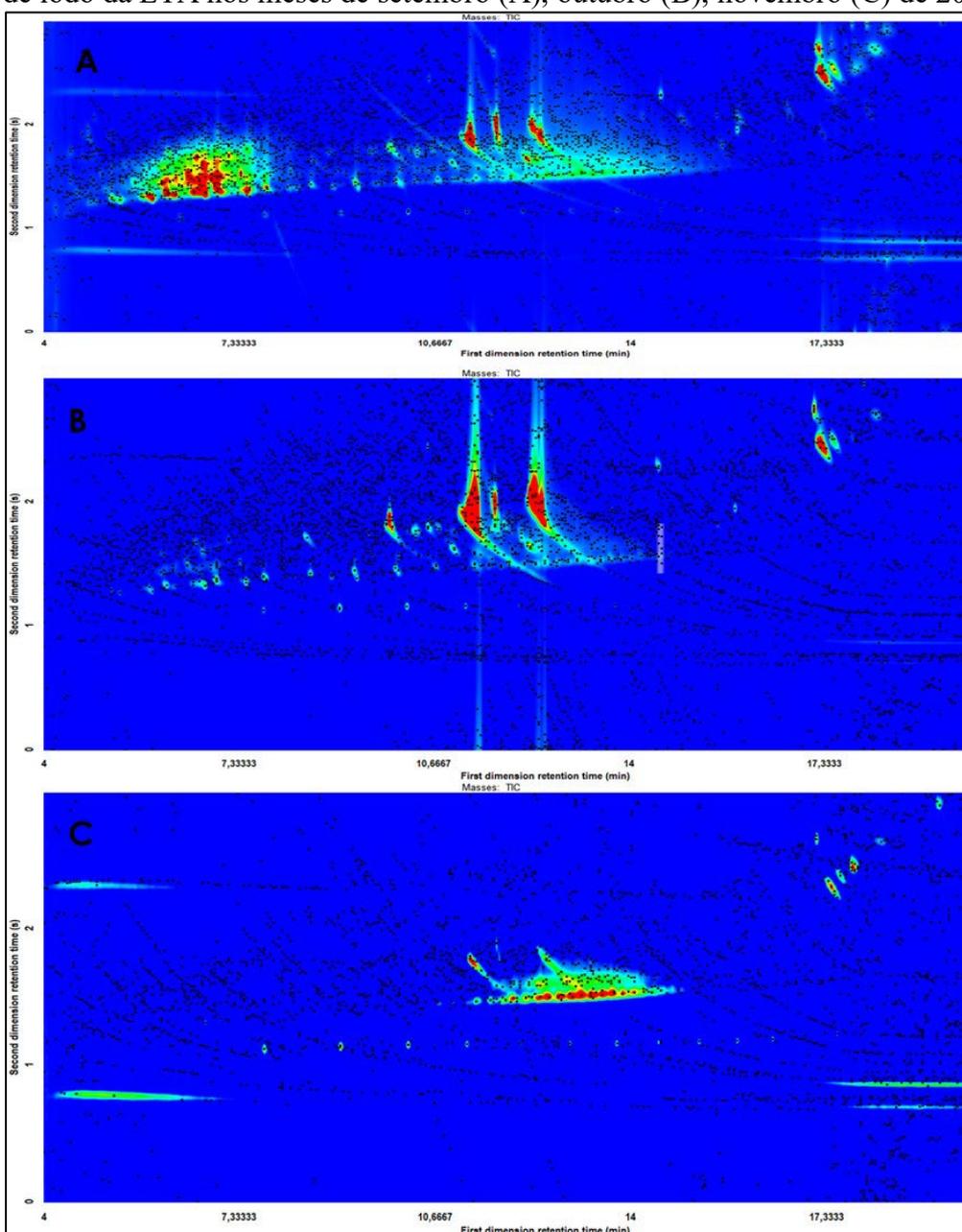
Figura 26 - Cromatograma da amostra de lodo de ETA referentes aos 3 meses de estudo



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 também 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).

<b>Classe</b>	<b>Exemplos de Compostos</b>	<b>Aplicabilidade</b>
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-tetramiltetralina (MUSK 36A) Ambreína	Protetores solares Protetor solar Protetor solar Cosmético Fragrância Fragrância
Hormônios	Hexestrol Colestan-3-ol Alopregnano-7 $\alpha$ ,11 $\alpha$ -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

Quadro 2 - Exemplos de compostos encontrados no Lodo de ETA por fast-GC $\times$ GC

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  $\alpha$ -Cadinol. Estes são compostos empregados como conservantes de alimentos como ácido benzóico.

O coprostanol,  $5\beta$ -colestano- $3\beta$ -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 esteroide 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  $\mu\text{g/g}$  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.* 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 há uma contaminação fecal em manguezais brasileiros, levando a uma correlação significativa entre as concentrações de coprostanol e saneamento inadequado (ARAÚJO *et al.*, 2021). De acordo com Martins (2001) o coprostanol é um dos esteróides 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, e, devido ao destino incorreto do esgoto doméstico, ser levada a estação de tratamento de águas residuais (SHEK et al., 2008; ZHANG et al., 2011).

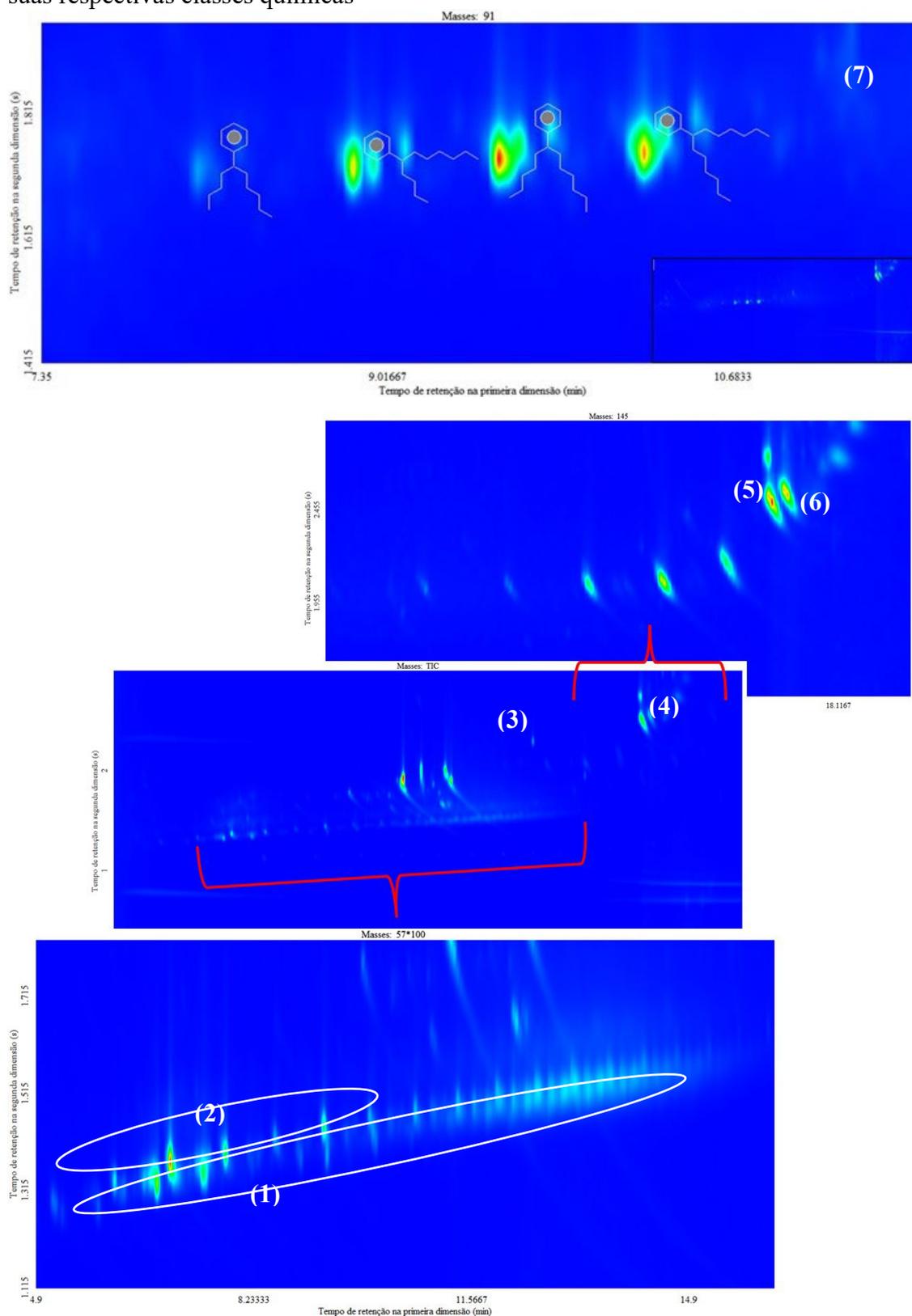
Outros grupos químicos também foram tentativamente identificados nas amostras de lodo, tais como: hidrocarbonetos alquil-aromáticos, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, ftalatos e compostos halogenados (Figura 28). Alguns desses compostos, como ésteres e ftalatos polibromados, introduzidos na década 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, tal como, as amidas alifáticas, nitrilas, compostos aromáticos e heterocíclicos.

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



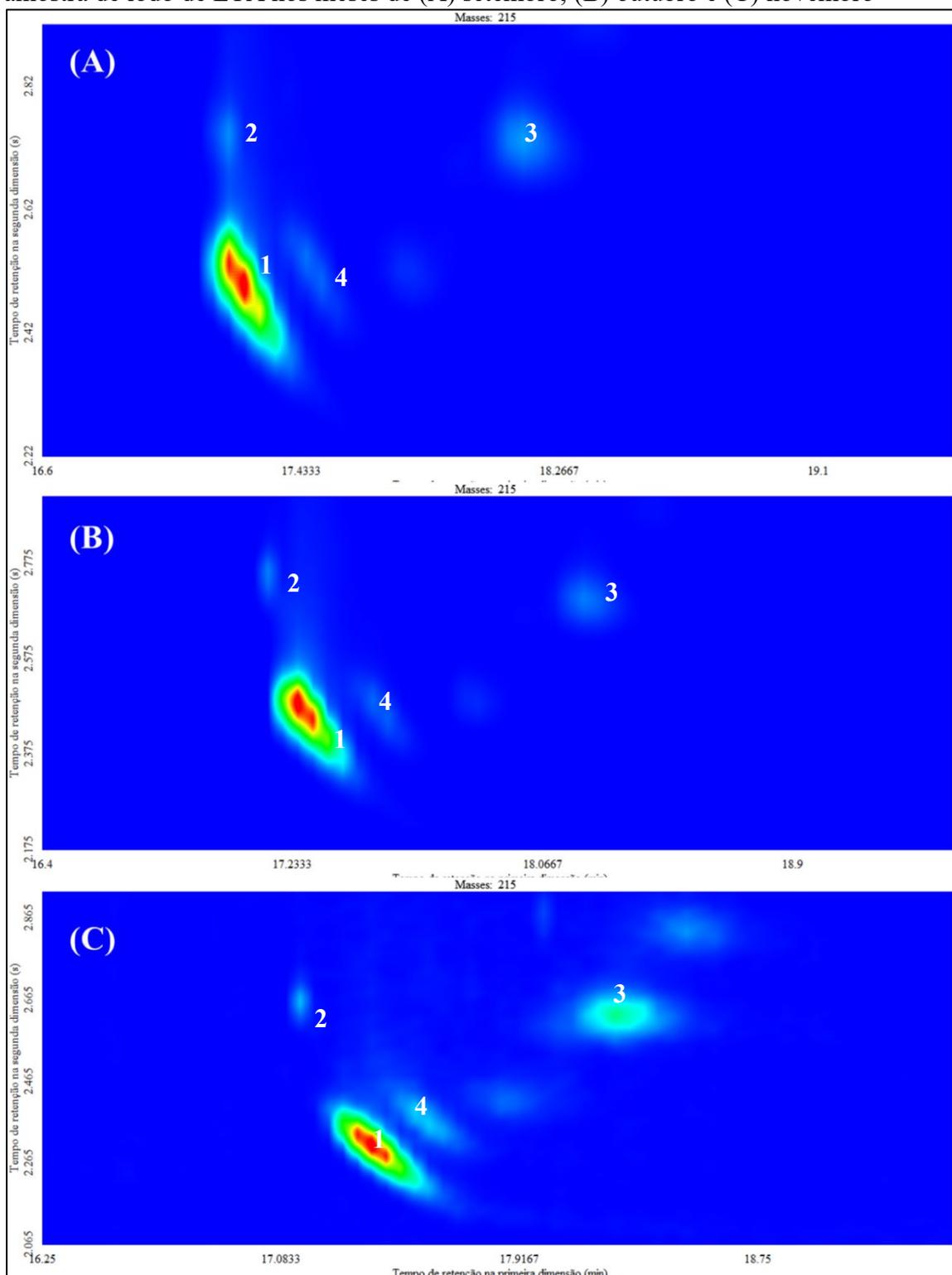
Legenda: (1) Hidrocarb.alifáticos (m/z 57 69 71 82 96 121, entre outros); (2) Hidrocarb.cíclicos (m/z 82 97 125 193); (3) Ftalato (m/z 149 167), (4) Hormônios ( m/z 145 215 231 233), (5) Sitosterol (m/z 145 231), (6) Colestanol (m/z 233); (7) alquil benzeno (91 121 58 96 131 218)

Foram tentativamente identificadas nitrilas com números de carbono entre C<sub>4</sub>-C<sub>33</sub>, com m/z característicos (58 59 125 207 232) mais abundantes (Figura 29). Dentre estes se destacam as isoxazolininas (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 1159 173 187) e benzoquinolina (179 193 207 221 235 249 263) 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 esteróides de origem vegetal que têm efeitos estrogênicos, observados na grande maioria das plantas superiores e algas. Eles são classificados como álcool esteróide compostos por um anel tetracíclico. Os fitoesteróides têm o potencial de interferir em múltiplos aspectos do sistema endócrino (DEAN; MURPHY; BURDETTE, 2017). Quase todos os fitoesteróis 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.

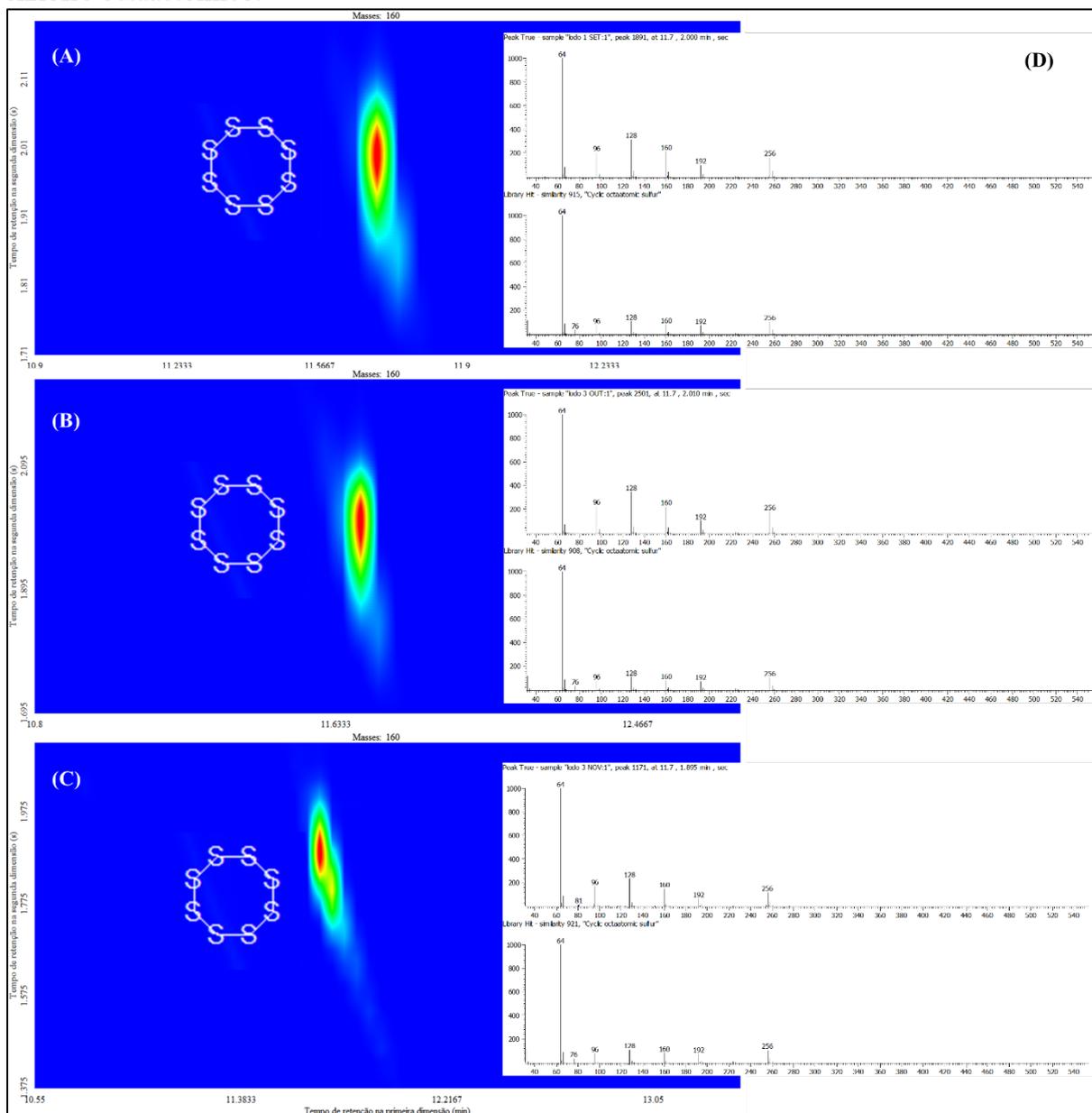
Figura 29 – Diagrama de cores de íon selecionado ( $m/z$  215 281 272 265 208 271) para uma amostra de lodo de ETA nos meses de (A) setembro, (B) outubro e (C) novembro



Legenda: (1, 3) colestanol; (2) colestanona; (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 octaactômico cíclico (S8). A identificação deste composto pode ser avaliada através do íon característico  $m/z$  256 de acordo com Figura 30. O enxofre octaactômico 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 ( $H_2S$ ) 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 característica  $m/z$  256, correspondente ao composto enxofre octaactômico 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 <sup>1</sup>D e <sup>2</sup>D 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. Figuras 31 a 33, apresentam 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 <sup>1</sup>D.

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.

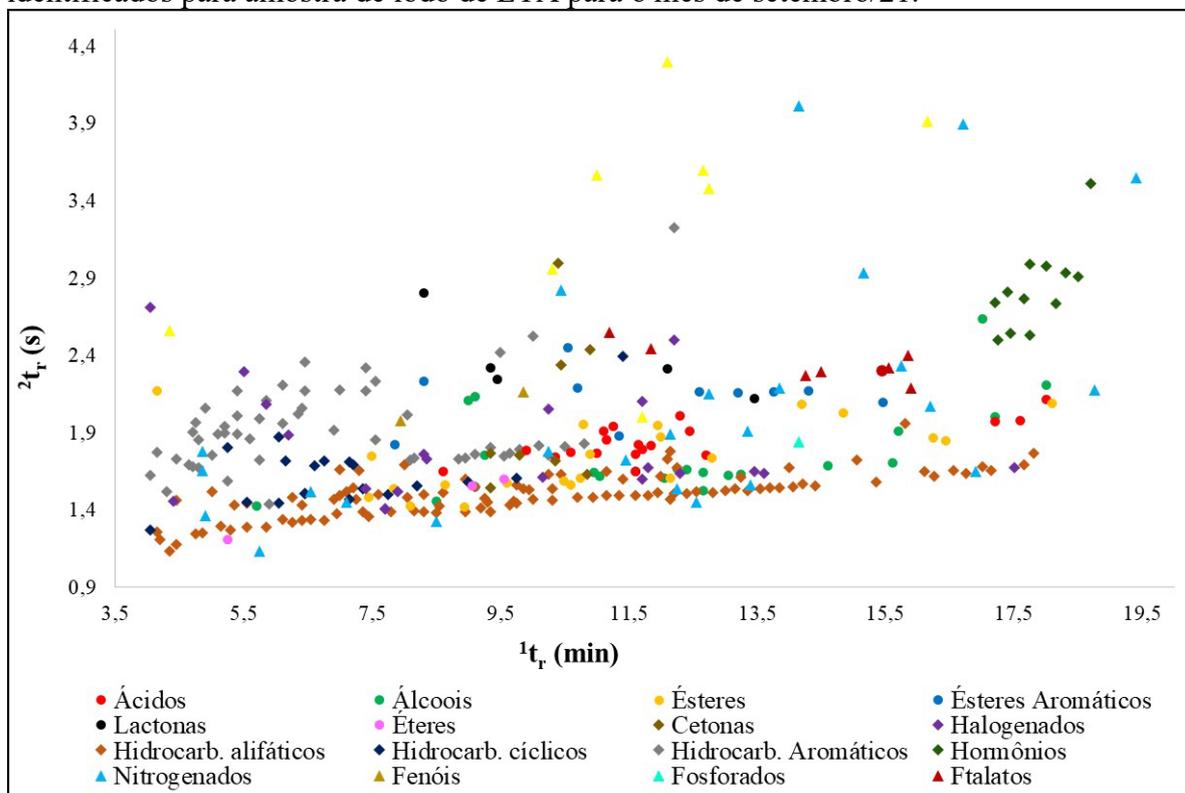


Figura 32 - Gráfico de dispersão das classes químicas dos compostos tentativamente identificados para amostra de lodo de ETA para o mês de outubro/21.

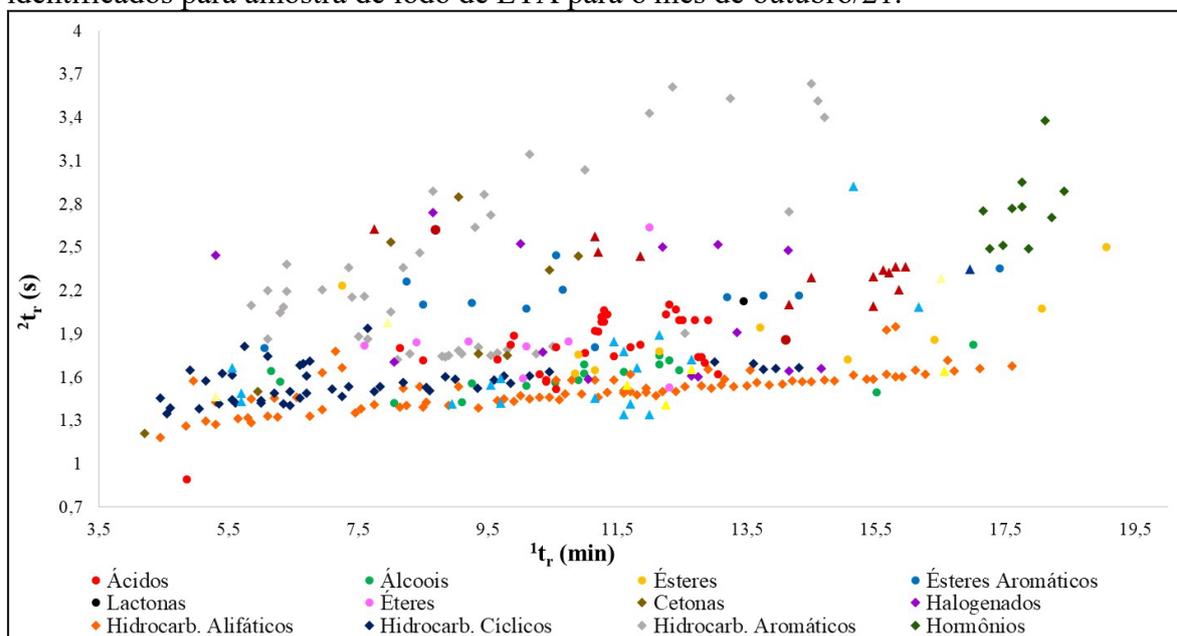
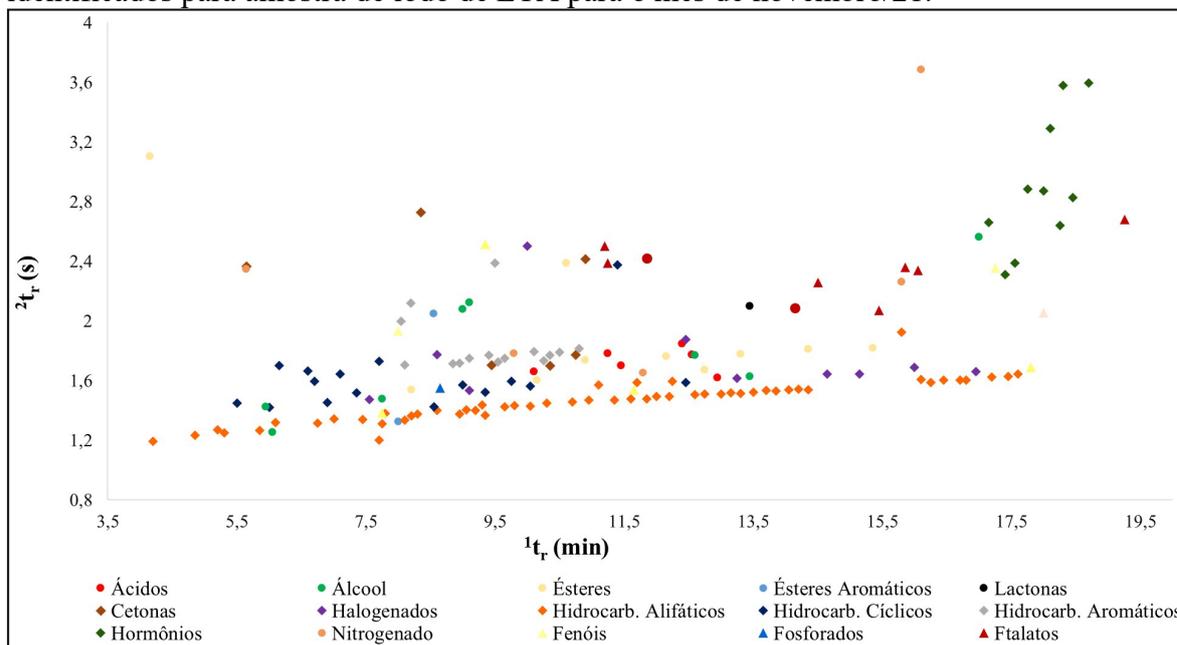


Figura 33 – Gráfico de dispersão das classes químicas dos compostos tentativamente identificados para amostra de lodo de ETA para o mês de novembro/21.



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 maior pluralidade mesmo apresentando uma pequena área como, hidrocarbonetos cíclicos e aromáticos. E por fim, para o 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 (%).

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

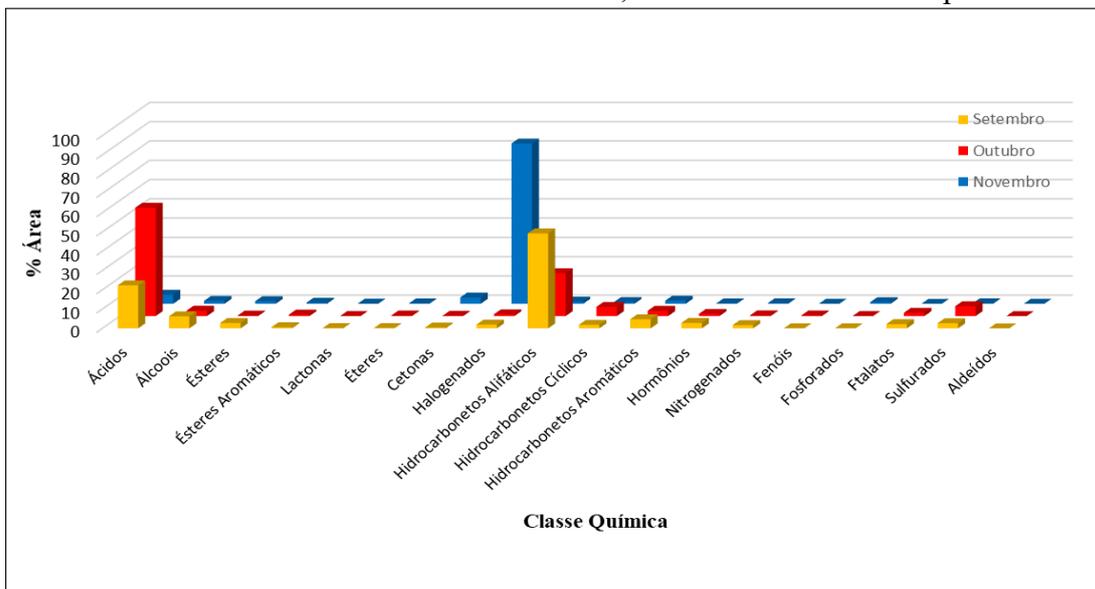
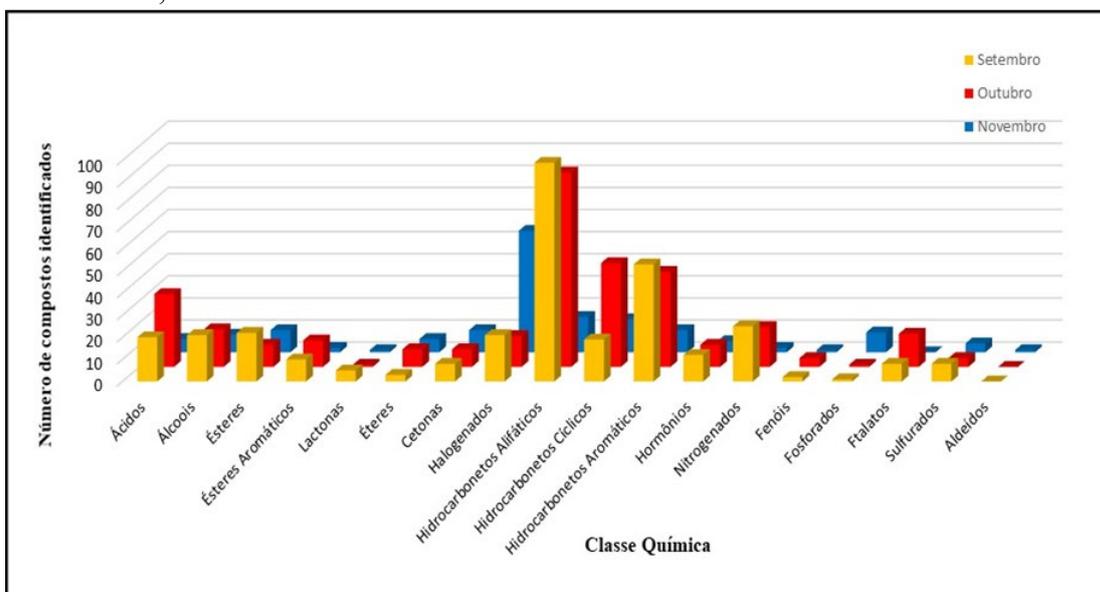


Figura 35 - Números de compostos identificados para as classes química encontradas nos meses de setembro, outubro e novembro



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	Composto	Área
<b>Ácidos</b>	Ácido Hexadecanóico	2.31E+7	Ácido Hexadecanóico	1.71E+08	Ácido Hexadecanóico	1.55E+06
<b>Álcoois</b>	1-Decanol	3.31E+6	1-Eicosanol	3.91E+06	Octacosanol	6.50E+05
<b>Ésteres</b>	Ácido undecanóico éster dodecil	1.59E+6	Ácido oxálico, ciclo hexilmetil propil éster	3.15E+05	Ácido benzeno dicarboxílico, éster metilpropil)	3.59E+05
<b>Ésteres Aromáticos</b>	Ácido 1,2-benzenodicarboxílico, éster bis(2-metilpropil)	5.71E+5	Ácido 1,2-benzenodicarboxílico, éster bis(2-metilpropil)	2.67E+06	Ácido benzóico, 4-etoxi-,éster etílico	1.73E+05
<b>Lactonas</b>	Tetrametil heptadecano-4-olide	1.21E+5	Tetrametil heptadecano -4-olide	1.96E+05	Tetrametil heptadecano 4-olide	3.94E+04
<b>Éteres</b>	Dodecil ciclo oxirano-	2.12E+5	(4-Metilfenil) metanol, 1-metilpropil éter	6.19E+05	NF	
<b>Cetonas</b>	2-Pentadecanona -	3.18E+5	2-Pentadecanona	2.55E+05	2-Pentadecanona	5.25E+04
<b>Halogenados</b>	7-Bromometil-pentadeceno	8.31E+05	Ácido 12-bromodecanóico	1.69E+06	7-(Bromometil)-7-pentadeceno	7.36E+05
<b>Hc. Alifáticos</b>	Tetradecano	9.03E+06	Pentadecano	6.70E+06	Eicosano, 2-metil-	4.24E+06
<b>Hc. Cíclicos</b>	Diciclohexilmetano	6.92E+05	Trans -1-metil -2- nonil - ciclohexano	2.49E+06	Deca-hidro-pentametilnaftaleno	1.41E+05
<b>Hc. Aromáticos</b>	Naftaleno,1, 2, 3,4-tetra-hidro-2-metil	1.10E+06	Benzeno, (1-pentil-heptil)	2.12E+06	Benzeno, (1-pentiloctilo)	1.01E+05
<b>Hormônios</b>	Colestan-3-ol, (3 $\alpha$ ,5 $\alpha$ )-	1.86E+06	Colestan-3-ol, (3 $\alpha$ ,5 $\alpha$ )-	7.46E+05	Colestan-3-ol	1.26E+05
<b>Nitrogenados</b>	Tramadol	1.03E+06	3-etil-6-(etilamino) -1H - pirimidina-2,4-diona	6.69E+05	2 - Propina - 1 - amina, N, N-dimetil	5.55E+04
<b>Fenóis</b>	2,4-Di-terc-butilfenol	8.92E+04	Tocoferol	1.33E+05	Tocoferol	8.59E+04

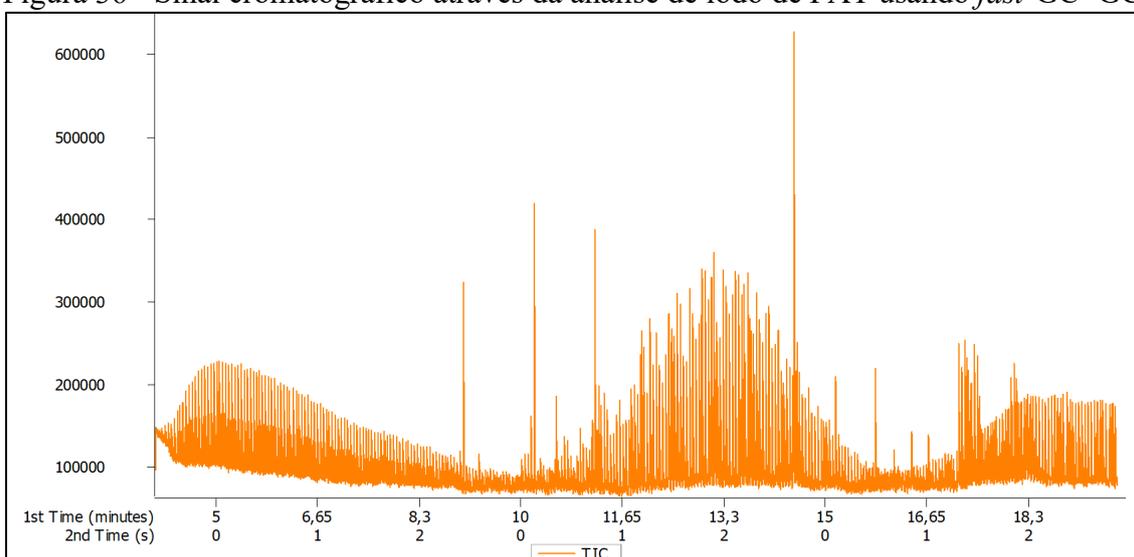
	Hexestrol					
<b>Fosforados</b>	Ácido fosfórico, éster tris (2 - etilhexil)	1.23E+05	Ácido fosfórico, éster tris (2 - etilhexil)	1.23E+05	Ácido metilfosfônico, di(2-metil pentil) éster	9.99E+03
<b>Ftalatos</b>	Bis (2-etil hexil) ftalato	3.24E+06	Bis (2-etil hexil) ftalato	4.70E+06	Bis (2-etil hexil) ftalato	2.89E+05
<b>Sulfurados</b>	Octatiocano	4.26E+06	Hexatiano	2.31E+07	Ácido sulfuroso, éster isobutílico pentílico	5.00E+04
<b>Aldeídos</b>	NF		NF		Heptadecanal	9.45E+03

Quadro 3 - Compostos majoritários para cada classe química

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

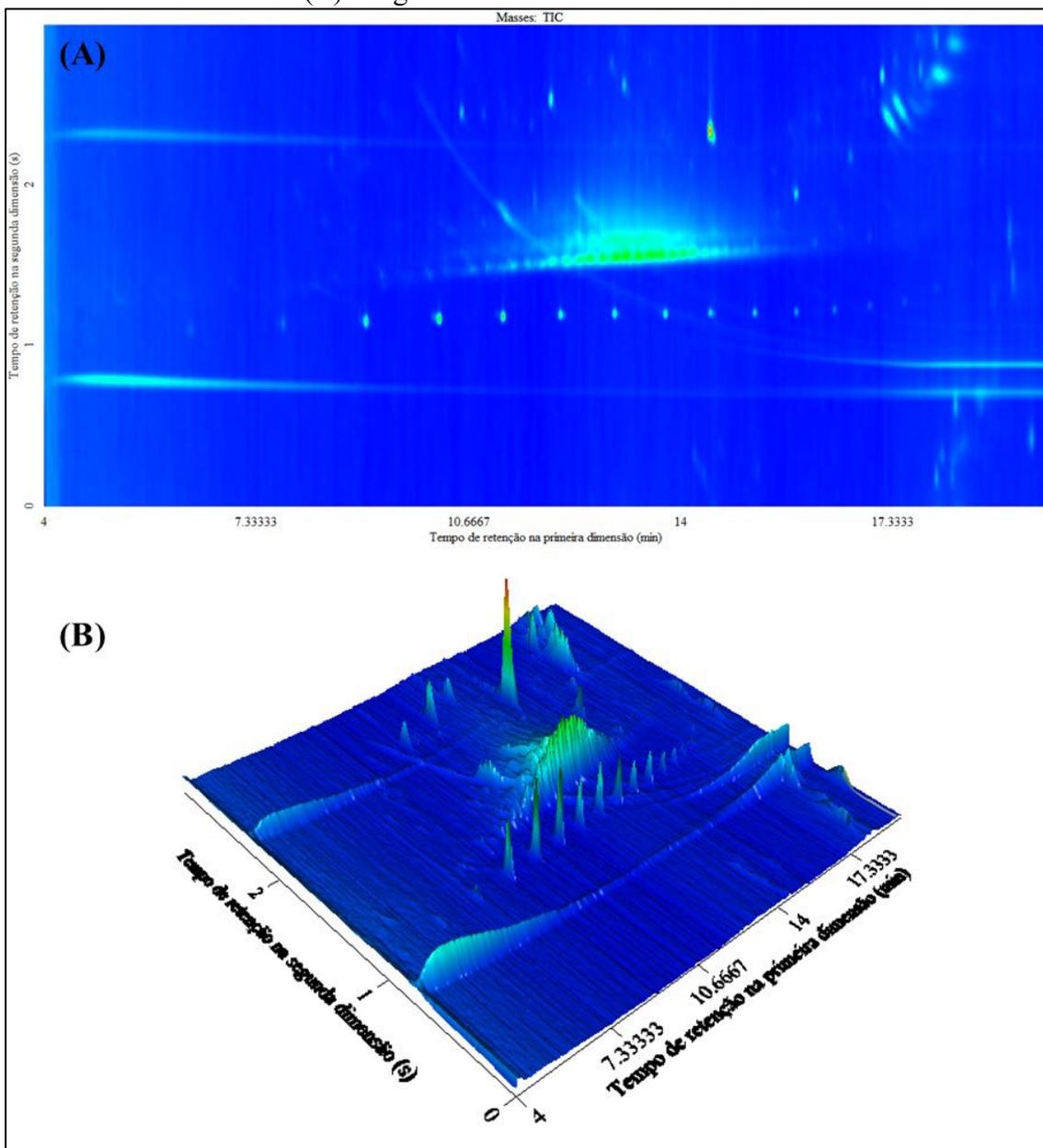
Análogo ao estudo realizado para lodo de ETA nos meses de setembro, outubro e novembro, foi produzido em laboratório um lodo, no qual intitulamos de Lodo Fat, derivado das amostras de água coletadas na Estação de Tratamento de Água. Pós processo de sedimentação, o lodo de cada amostra em estudo (meses 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 através da análise de lodo de 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 da do Lodo de FAT utilizando GC×GC/TOFMS. (A) Diagrama de cores bidimensional e (B) Diagrama de cores tridimensional.

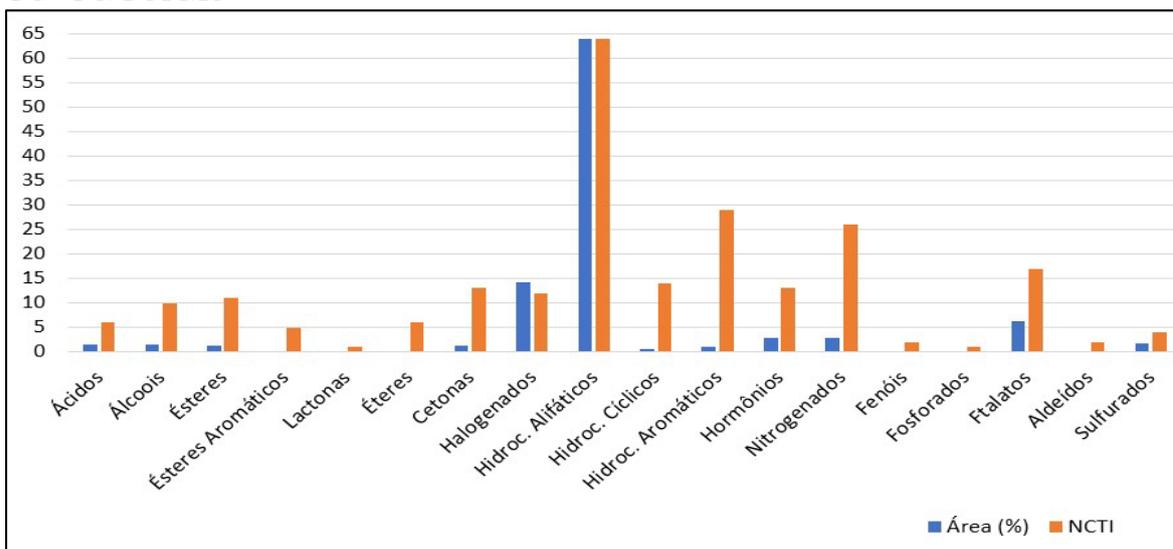


O resultado da análise semi-quantitativa das classes de compostos identificados nesta amostra está representado na Tabela 18, cuja a análise também pode ser verificada na Figura 38. Através da identificação tentativa dos compostos foram encontrados 236 compostos de um total de 3154 compostos gerados 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

<b>Classe</b>	<b>NCTI</b>	<b>Área (%)</b>
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
<b>Total Identificados</b>	<b>236</b>	<b>100</b>

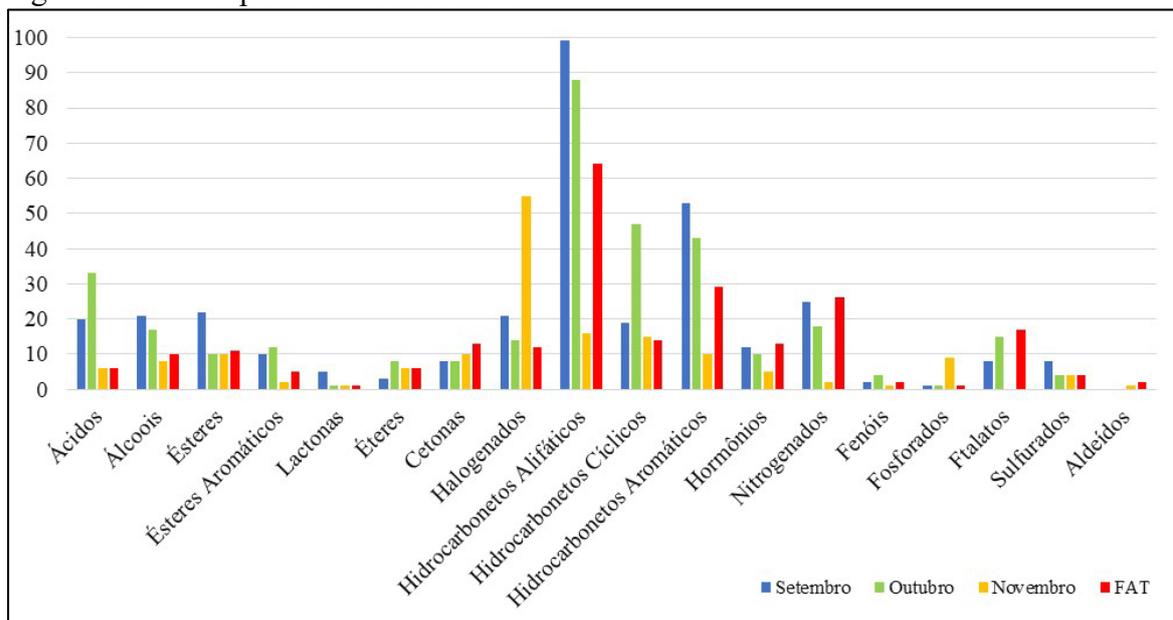
Figura 38 - Distribuição das classes de compostos em termos de área percentual e número de compostos tentativamente identificados (NCTI) do lodo de FAT segundo a análise por GC×GC/TOFMS



Realizando um diagnóstico comparativo, foi observado os números de compostos tentativamente identificados na amostra lodo FAT e lodo ETA nos meses de setembro, outubro e novembro (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 de 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 de ETA e FAT segundo a análise por GC×GC/TOFMS



## CONCLUSÃO

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 do que o emprego de sulfato de alumínio, sem alteração do pH. Somado a isso, o sulfato de alumínio, produz um residual de alumínio que mesmo em quantidades inferiores a quantidade máxima permitida vem sendo correlacionado a doenças neuro degenerativas. Em contra partida o biopolímero empregado é de origem natural renovável e biodegradável, o que reduz o impacto ambiental do lodo causado pelo emprego de sulfato de alumínio para o tratamento de água, restringindo a quantidade de metais remanescentes na água tratada e no lodo gerado ao fim do processo de tratamento. Esses resultados indicam que esse biopolímero comercial pode ser utilizado nas ETAs da região do Médio Paraíba do Sul com eficácia de tratamento e redução de impacto ambiental, como já ocorre 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.

O método analítico desenvolvido para a análise de compostos orgânicos no lodo de ETA foi efetivo. A associação entre uma separação cromatográfica rápida, com um sistema GC×GC com um modulador térmico isento de líquido criogênico e um detector TOFMS resultou em um poderoso método analítico para análise tipo *non-target* de lodo de ETA. Os poluentes orgânicos detectados nas amostras de lodo de ETA coletado na região do Médio Paraíba do Sul, em três meses consecutivos, apresentaram um total de 831 compostos em mais de 7.000 picos detectados nos cromatogramas 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, drogas, derivados de petróleo e resíduos industriais tóxicos. Salienta-se que a confirmação dessas substâncias com a técnica analítica empregada 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.

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. O uso de fast GC×GC/TOFMS com modulador térmico líquido isento de criogênicos foi bem-sucedido na investigação de poluentes orgânicos ambientais em amostras de lodo de uma ETA no Brasil, pois ele foi capaz de separar desde compostos mais voláteis a compostos com alto peso molecular, como derivados de hormônios. 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.

Este trabalho propiciou o desenvolvimento de um método analítico rápido e eficaz na caracterização de poluentes orgânicos emergentes encontrados em lodos de ETA. A 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. Atualmente a tecnologia empregada nas Estações de Tratamento de Água da região foi desenvolvida para melhorar principalmente parâmetros como a 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.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 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- $\mu$ m ID second-dimension columns. **Journal of Separation Science**, v. 26, n. 9–10, p. 753–760, jul. 2003.
- ADAHCHOUR, M. et al. Twin comprehensive two-dimensional gas chromatographic system: Concept and applications. **Journal of Chromatography A**, v. 1086, p. 128-134, 2005.
- 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.
- AFZAL, O. et al. A review on anticancer potential of bioactive heterocycle quinoline. **Eur. J. Med. Chem.** v. 97, p. 871-910, 2015.
- 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. 2016b.

- 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.
- ARBENZ, A.; AVÉROUS, L. Chemical modification of tannins to elaborate aromatic biobased macromolecular architectures. **Green Chemistry**, v.17, p. 2626-2646, 2015.
- ARCENALES-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, Y. Pilot-plant studies of flocculation. **Journal - American Water Works Association**, v. 63, n. 12, p. 775–777, 1 dez. 1971.
- ARISMENDI, W.A. et al. Modified tannins and their application in wastewater treatment. **Water Science and Technology**, v. 78, p. 1115–1128, 2018.
- 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**. 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, 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, p. 1589–1595, 1 jun. 2016.
- BEENS, J.; TIJSSEN, R.; BLOMBERG, J. Prediction of comprehensive two-dimensional gas chromatographic separations: A theoretical and practical exercise. **Journal of Chromatography A**, v. 822, p. 233-251, 1998.
- 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, p. 1704–1712, 28 fev. 2011.
- BELTRÁN-HEREDIA, J.; SÁNCHEZ-MARTÍN, J.; SOLERA-HERNÁNDEZ, C. Anionic surfactants removal by natural coagulant/flocculant products. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 48, 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.
- BERNARDO, L. DI; PAZ, L. P. S. Seleção de tecnologias de tratamento de água. São Carlos: LDiBe, p. 868, 2010.
- BICUDO, C. E.; TUNDISI, J. G.; SCHEUENSTUHL, M. C. B. Águas do Brasil: análises estratégicas. Instituto Botânica, 2010.
- BIDLINGMEYER, B. A.; WARREN, F. V. Column Efficiency Measurement. **Analytical Chemistry**, v. 56, p. 1583–1596, 1984.
- BLANCO, L.M, MINHONI, R.T.A, COSTA, G.H.G. Extrato da acácia negra no tratamento primário de água fluvial. **Environmental Research Science e Technology**, v.1, p 1, 2016.
- BLUMBERG, G; KLEE, M. Method Translation and Retention Time Locking in Partition GC. **Analytical Chemistry**, v. 70, p. 3828-3839, 1998.
- BRATBY, J. Coagulation and flocculation in water and wastewater treatment-IWA Publishing, 2016
- BOLLER, M.; BLASER, S. Particles under stress. **Water Science and Technology**, v. 37, p. 9–29, 1 jan. 1998.
- BOLTO, B.; GREGORY, J. Organic polyelectrolytes in water treatment. **Water Research**, v. 41, p. 2301–2324, 1 jun. 2007.
- BONFANTI, L., DENBINSKI, L. G. BOTTIN, J. P., OLIVEIRA, L. H. Remoção de cor e turbidez da água do rio do peixe utilizando coagulante natural. XXIV Semana de iniciação científica, SIEPE, 2018
- 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.
- BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução N° 357/2005. Brasília (BRASIL):Conama; 2011.
- 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.

- CARDOSO, K. C. et al. Otimização dos tempos de mistura e decantação no processo de coagulação/floculação da água bruta por meio da *Moringa oleífera lam.* **Acta Scientiarum. Technology**, v. 30, 2008.
- 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.
- CERQUEIRA, K. S; LIMA, A. M; COELHO, D. F; RODRIGUES, J. R.S; DE SOUZA, R. R. Avaliação da eficiência de coagulantes naturais aplicados em manipueira decantada, XXII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Blucher Chemical Engineering Proceedings, v.1, p. 558-561, 2018. <http://dx.doi.org/10.1016/cobeq2018-PT.0156>
- 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.
- CHEN, Y.; GUO, Z.; WANG, X.; QIU, C. Sample preparation. **Journal of Chromatography A**, v. 1184 p. 191-219, 2008.
- CHONG, S.; SEN, T. K.; KAYAALP, A.; ANG, H. M. The performance enhancements of Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB) reactors for domestic sludge treatment- A state-of-the-art review. **Water research**, v. 46, p. 3434-3470, 2012.
- 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.

- COELHO, R. V.; TAHIRA, F. S.; FERNANDES, F.; FONTENELE, H. B.; TEIXEIRA, R. S. Uso de lodo de estação de tratamento de água na pavimentação rodoviária. **REEC – Revista eletrônica de engenharia civil**, v.10, p.11-22, 2015.
- CORAL, L. A.; BERGAMASCO, R. R.; BASSETTI F. J. Estudo da Viabilidade de Utilização do Polímero Natural (TANFLOC) em Substituição ao Sulfato de Alumínio no Tratamento de Águas para Consumo. 2nd International Workshop, **Advances in Cleaner Production**. São Paulo: 2010.
- 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.
- DAUGHTON, C.G.; TERNES, T. A. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle changes?. **Environmental Health Perspectives**, v. 107, p. 907-938, 1999.
- DAVID, F; GERE, D.R; SCANLAN, F; SANDRA, P. Instrumentation and applications of fast high-resolution capillary gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 842, p. 309-319, 1999.
- 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.
- DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. Métodos e Técnicas de Tratamento de Água. Rima, Ed. 2, v. 1. São Carlos, SP, 2005.
- 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.
- DODDS, W. K.; PERKIN, J. S.; GERKEN, J. E. Human impact on freshwater ecosystem services: A global perspective. **Environmental Science and Technology**, v. 47, n. 16, p. 9061–9068, 20 ago. 2013.
- 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.
- DRISCOLL, C. T.; LETTERMAN, R. D. Chemistry and fate of Al(III) in treated drinking water. **Journal of Environmental Engineering**, v.114, p. 21-37, 1988.
- DYSON, N. Peak distortion, data sampling errors and the integrator in the measurement of very narrow chromatographic peaks. **Journal of Chromatography A**, v. 842, p. 321-340, 1999.
- 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.
- FADANELLI, L. E. A.; WIECHETECK, G.K. Estudo da Utilização do Lodo de Estação de Tratamento de Água em Solo Cimento para Pavimentação Rodoviária. **Revista de Engenharia e Tecnologia** v.2, p. 31-37, 2010.
- 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. **Anal Bioanal Chem.** v. 399, p. 251-75, 2011. doi: 10.1007/s00216-010-4300-9.
- FAWELL, J.; ONG, C. N. Emerging Contaminants and the Implications for Drinking Water. **International Journal of Water Resources Development**, v. 28, p. 247-263, 2012.
- 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.
- FIJALKOWSKI, K. et al. The presence of contaminations in sewage sludge – The current situation. **Journal of Environmental Management**, v.203, p. 1126-1136, 2017.
- FIGLIARELLI, 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.
- FIGLIARELLI, V. Uso do tanino no processo de tratamento de água como melhoria em sistema de gestão ambiental. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2005.

- 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.
- FOCANT, J. F. et al. High-throughput analysis of human serum for selected polychlorinated biphenyls (PCBs) by gas chromatography-isotope dilution time-of-flight mass spectrometry (GC-IDTOFMS). **Analyst**, v. 129, n. 4, p. 331–336, 2004.
- 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.
- FROEHNER, S. et al. Tracking anthropogenic inputs in Barigui River, Brazil using biomarkers. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 210, p. 33-41, 2010.
- 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 †. 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.
- GAUR, N.; NARASIMHULU, K. Recent advances in the bio-remediation of persistent organic pollutants and its effect on environment. **Journal of Cleaner Production**, v. 198, p. 1602-1631, 2018.
- 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.

- GHEBREMICHAEL, K. A., GUNARATN, K.R., HENRIKSSON, H., BRUMER, H., DALHAMMAN, G. A simple purification and activity assay of the coagulant protein from *Moringa oleifera* seed. **Water Research**, v. 39, p. 2338-2344, 2005.
- GIOCASTRO, B. et al. Cryogenic modulation fast GC × 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.
- GODBOLD, P.; LEWIN, K.; GRAHAM, A.; BARKER, P. The potential reuse of water utility products as secondary commercial material. **WRc Report** No. UC 6081, 2003.
- 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.
- GOLAY, M. Gas Chromatographic Terms and Definitions. **Nature** v. 182, p. 1146–1147, 1958.
- GOMES, L. A. Aproveitamento do lodo gerado em estações de tratamento de esgoto e a relação com o meio ambiente. 2019. 41 f. Monografia – Curso de Especialização em Produção e Gestão do Ambiente Construído, Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2019.
- GONÇALVES, J. C. S. I. et al. Avaliação espaço-temporal da qualidade da água e simulação de autodepuração na bacia hidrográfica do córrego São Simão, SP. *Ambi-Água*, Taubaté, v. 7, p. 141-154, 2012.
- GONZALES-OREJA, J. A.; SAIZ-SALINAS, J. I. Short-term spatio-temporal changes in urban pollution by means of faecal sterols analysis. *Marine Pollution Bulletin*, v. 36, p. 868-975, 1998.
- GRIMALT, J. et al. Assessment of Fecal Sterols and Ketones as Indicators of Urban Sewage Inputs to Coastal Waters. **Environmental Science and Technology**, v. 24, p. 357-363, 1990.
- GROSHART, C. P.; OKKEMAN, P. C.; PIJNENBURG, A. M. Chemical study on Bisphenol A. *Environmental Science*, 2001.
- 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.
- HAMEED, Y. T. et al. A tannin-based agent for coagulation and flocculation of municipal wastewater as a pretreatment for biofilm process. **Journal of Cleaner Production**, 2018. 182: p. 198-205.
- HANSON; A, T.; CLEASBY, J. L. The effects of temperature on turbulent flocculation: Fluids Dynamics and Chemistry. **Journal of the American Water Works Association**, v. 82, p. 56-73, 1990.
- HARYNUK, J.; MARRIOTT, P. J. Fast GC × 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.
- HEUDORF, U.; A, MERSCH-SUNDERMANN, V.; B, ANGERER, J. Phthalates: Toxicology and exposure. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v. 210, p. 623-634, 2007.
- 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 (Disposal of centrifuged sludge from Water Treatment Plant (WTP) in concrete matrix: an alternative method for environmental protection). **Cerâmica**, v. 51, p. 85–95, 2005.
- HOUTMAN, C. J. Emerging contaminants in surface waters and their relevance for the production of drinking water in Europe. **Journal of Integrative Environmental Sciences**, v. 7, p. 271-295, 2010.
- HUANG, C; CHEN, S; RUHSING P.J. Optimal condition for modification of chitosan:a biopolymer for caogulation of colloidal particles. **Water Research**, v. 34, p. 1057-1062, 2000.

- HUANG C. H.; SEDLAK D. L. Analysis of estrogenic hormones in municipal wastewater effluent and surface water using enzyme-linked immunosorbent assay and gas chromatography/tandem mass spectrometry. *Environ Toxicol Chem*, v. 20, p. 133-139, 2001.
- 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.
- INAGAKI, S.; NUMATA, M. Fast GC Analysis of Fatty Acid Methyl Esters Using a Highly Polar Ionic Liquid Column and its Application for the Determination of Trans Fatty Acid Contents in Edible Oils. **Chromatographia** v. 78, p. 291–295, 2015.
- ISLAM, M. T. et al. Evaluation of toxic, cytotoxic and genotoxic effects of phytol and its nanoemulsion. **Chemosphere**, v. 177, p. 93-101, 2017.
- 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 CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> atmosphere. **Chemosphere**, v. 67, n. 8, p. 1477–1484, 1 abr. 2007.

- JONES, O. A.; LESTER, J. N.; VOULVOULIS, N. Pharmaceuticals: a threat to drinking water? **Trends in Biotechnology**, v. 23, p. 163-167, 2005.
- 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, Susumu. Coagulation considerations. *Journal (American Water Works Association)*, 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.
- KELLY, K; BELL, S. Evaluation of the reproducibility and repeatability of GCMS retention indices and mass spectra of novel psychoactive substances. **Forensic Chemistry**, v. 7, p10-18, 2018.
- 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.
- KOLPIN, D. W. et al. Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999-2000: a national reconnaissance. **Environmental Science Technology**, v. 36, p. 1202-1211, 2002.
- KONG, L. et al. Screening of 1300 organic micro-pollutants in groundwater from Beijing and Tianjin, North China. **Chemosphere**, v. 165, p. 221-230, 2016

- KORYTÁR, P. et al. Practical fast gas chromatography: methods, instrumentation and applications. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 21, n. 9–10, p. 558–572, 10 set. 2002.
- 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.
- KUKIĆ, D. V.; ŠĆIBAN, M. B.; PRODANOVIĆ, J. M.; TEPIĆ, A.; N. VASIĆ, M. A. Extracts of fava bean (*Vicia faba* L.) seeds as natural coagulants. **Ecological Engineering**, v. 84, p. 229-232, 2015.
- 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.
- LEE, C. S.; ROBINSON, J.; CHONG, M. F. A review on application of flocculants in wastewater treatment. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 92, p. 489-508, 2014.
- LEHOTAY, S. Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, and Safe Approach for Determining Pesticide Residues. **Pesticide Protocols**, p. 239-261, 2006.
- LEONARD, C. Temperature programming for high-speed GC. **Analytical Chemistry**, v. 71, p. 2123-2129, 1999.
- 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.
- LIBÂNIO, M. Fundamentos de qualidade e tratamento de água. 3 ed. Campinas: Átomo, 2010.
- 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.

- LOPEZ, B. et al. Screening of French groundwater for regulated and emerging contaminants. **Science of The Total Environment**, p. 518-519:562-73, 2015.
- LOPEZ-PACHECO, I. Y. et al. Anthropogenic contaminants of high concern: Existence in water resources and their adverse effects. **Science of the Total Environment**, v. 690, p. 1068-1088, 2019.
- MACÊDO, J. A. B. Águas e águas. Belo Horizonte (Minas Gerais), v. 977, p. 27, 2004.
- 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.
- MANGRICH, A. S.; DOUMER, M. E.; MALLMANN, A. S.; WOLF, C. R. Química Verde no Tratamento de Águas: Uso de Coagulante Derivado de Tanino de *Acacia mearnsii*. *Revista Virtual de Química*, v. 6, p. 2-15, 2014.
- 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. C. Avaliação de introdução de esteroides fecais e hidrocarbonetos marcadores geoquímicos em sedimentos da baía da Almirantado, Península Antártica. 2001. Dissertação (Mestrado) – Instituto Oceanográfico, São Paulo, 2001.
- 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.
- MARCHETTI, T. Tratamento de efluente líquido da indústria de cosméticos com sulfato de alumínio e biopolímero. **Revista da Graduação**, v. 7, 2014.
- MASTOVSKÁ, K.; LETOHAY, S. J. Practical approaches to fast gas chromatography–mass Spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1000, p. 153-180, 2003.
- 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.
- MICHELAN, D. C. G.S. et al. Uso do coagulante/floculante emergente à base de moringa no tratamento de água com verificação da composição e toxicidade do lodo produzido: tratamento de água com Moringa e toxicidade do lodo. **Eng. Sanit. Ambient.**, v. 26, 2021.
- 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. **Article J. Braz. Chem. Soc**, v. 30, n. 3, p. 614–632, 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.; CKHUMMUENG, W.; ZINI, C.; MARRIOTT, P. Detector technologies for comprehensive two-dimensional gas chromatography. **Journal of separation Science**, v. 29, p. 1909-1921, 2006.
- 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.
- MUTHURAMAN, G.; SASIKALA, S. Removal of turbidity from drinking water using natural coagulants. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, p. 1727-1731, 2014.
- MYERES, D. **Surfactant Science and Technology**. Disponível em: <[https://books.google.com.br/books?hl=ptBR&lr=&id=dQXtDwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP15&ots=2tS6WQ9gem&sig=I2QvyXqDhZpZs8AFr5r3bib8Sxc&redir\\_esc=y#v=onepage&q&f=false](https://books.google.com.br/books?hl=ptBR&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.
- NAM, S. et al. Streaming current titration for coagulation of high turbidity water. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 419, p. 133-139, 2013.
- 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.
- OLINGER, C.; CARDOSO, M.; LAPOLLI, F. R. Caracterização e clarificação da água de lavagem do filtro de uma ETA que utiliza como coagulante o sulfato de alumínio. In: 21º

- Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, João Pessoa: Anais[...]. 2001.
- ÖLLERS, S. et al. Simultaneous quantification of neutral and acidic pharmaceuticals and pesticides at the low-ng/l level in surface and waste water. **Journal of Chromatography A**, v. 911, p. 225-234, 2001.
- OKAIYETO, K.; NWODO, U.U.; OKOLI, S.A.; MABINYA, L.V.; OKOH, A. I. Implications for public health demands alternatives to inorganic and synthetic flocculants: bioflocculants as important candidates. **MicrobiologyOpen**, v. 5, p. 177–211, 2016
- 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.; MARTINS, E. A.J.; SOUZA, R. R.; FURUSAWA, H. A.; PIRES, M. A.F. Avaliação de estrógenos nas águas destinadas ao abastecimento público na região do rio Paraíba do Sul, SP. In: Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente. 2010. Disponível em: <http://repositorio.ipen.br/handle/123456789/13209>.
- 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.
- PAIVA, W. M.; PARREIRA, R. L. T. Resíduos das Estações de Tratamento de Água (ETA). *Linguagem Acadêmica*, Batatais, v.2, p. 83-96, jul/dez 2012.
- 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, O; GÓRECKI, T. 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.

- PAVANELLI, G. Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação, floculação e sedimentação de água com cor ou turbidez elevada. 2001. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.
- PEDROSO, M. P. et al. Comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC × GC). **Química Nova**, v. 32, 2009.
- PEREIRA, S. L. M. Características Físicas, Químicas e Microbiológicas do Lodo das Lagos da ETA Gramame. Dissertação (Pós-Graduação em Engenharia Urbana e Ambiental) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 2011.
- 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.
- PORRAS, A. C. Uso de lodo de estação de tratamento de água e agregado reciclado miúdo na fabricação de elementos de alvenaria. Tese (Engenharia Civil). UNICAMP. Campinas, 2007.
- 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.
- PRESTES, O. D.; FRIGGI, C. A.; ADAIME, M. B.; ZANELLA, R. QuEChERS – Um método moderno de preparo de amostras para determinação multirresíduos de pesticidas em alimentos por métodos cromatográficos acoplados à espectrometria de massas. **Química Nova**, vol. 32, p. 1620-1634, 2011.
- 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.
- RENSBURG, L. V.; MORGENTHAL, T. L. Evaluation of water treatment sludge for ameliorating acid mine waste. **J Environ Qual.**, v. 32, p. 1658-1668, 2003..
- 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.
- RICHARDSON, S.; KIMURA, S.Y. Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. **Analytical chemistry**, v. 88, p. 546-582, 2016.
- RICHTER, C.A. Tratamento de Lodos de Estações de Tratamento de Água. São Paulo: Editora Edgard Blücher LTDA, p. 102, 2001.
- RISSATO, S. et al. Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in soil and water samples in the Northeastern part of São Paulo State, Brazil. **Chemosphere**, v. 65, p. 1949-1958, 2006.

- 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.
- RODRIGUES, L. P.; HOLANDA, J. N. F. Influência da incorporação de lodo de estação de tratamento de água (ETA) nas propriedades tecnológicas de tijolos solo-cimento. **Cerâmica**, v. 59, p. 551-556, 2013.
- RUBIOLO, L. et al. Fast-GC–conventional quadrupole mass spectrometry in essential oil analysis. **Journal of Separation Science**, v. 32, p. 1074-1084, 2008.
- 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. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, 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.
- SANTOS, J. D. Tratamento de efluente de fecularia utilizando coagulação/floculação e separação por membranas. 2016. 120 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2016.
- SCALIZE, P.S. Disposição de resíduos gerados em estacoes de tratamento de água em estações de tratamento de esgoto. 2003. 171 p. Tese (Doutorado), Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.
- 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.
- SCHMITT, D. M. F. Tratamento de águas residuárias da indústria de laticínios pelos processos combinados coagulação/floculação/adsorção/ultrafiltração utilizando semente de Moringa oleífera como coagulante. 2011. 92 p. Dissertação (Mestrando em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2011.
- 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.
- SHANNON, M. A. et al. Science and technology for water purification in the coming decades. **Nature**, v. 452, p.452- 7185, p. 301–310, 20 mar. 2008.
- 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.
- SINGH, R.P. et al. Biodegradable drag reducing agents and flocculants based on polysaccharides: Materials and applications. **Polymer Engineering and Science**, v. 40, p. 46-60, 2000.
- 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.
- SKORONSKI, E. et al. Estudo da aplicação de tanino no tratamento de água para abastecimento captada no rio Tubarão, na cidade de Tubarão, SC. **Ambiente e Água**, v. 9, p. 445–458, 2014.
- 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.
- SOARES, L. V.; ACHON, C. L.; MEGDA, C. R. Impactos provocados pelo lançamento in natura de lodos provenientes de estações de tratamento de água. In: Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia em Resíduos e Desenvolvimento Sustentável, 2004. Florianópolis. Anais... Florianópolis, ICTR, p. 248-256, 2004.
- SOLIMAN, M. A. et al. Human Pharmaceuticals, Antioxidants, and Plasticizers in Wastewater Treatment Plant and Water Reclamation Plant Effluents. **Water Environment Research**, v. 79, 2007.
- SOUZA, Renata Rodrigues de. Desenvolvimento e validação de metodologia analítica para determinação de disruptores endócrinos resultantes de atividades antrópicas nas águas da região do Rio Paraíba do Sul, SP. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.
- 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. **Analytical Methods**, v. 8, n. 22, p. 4509–4520, 2 jun. 2016.
- TALIB, Y.; IDRIS, A.; ASLINA, S. 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, 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.
- TEH, C. Y.; WU, T. The Potential Use of Natural Coagulants and Flocculants in the Treatment of Urban Waters. **Chemical engineering transactions**, v. 39, p. 1603-1608, 2014.
- THAKUR, S. S.; CHOUBEY, S. Use of tannin based natural coagulants for water treatment: Na alternative to inorganic Chemicals. **International Journal of ChemTech Research**, v. 6, p. 3634-3634, 2014.
- 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**, v. 12, p. 205–227, 1 jan. 2020.

- TSUTIYA, M.T.; HIRATA, A.Y. Aproveitamento e disposição final de lodos de Estação de Tratamento de Água do estado de São Paulo. In: Congresso Brasileiro De Engenharia Sanitária E Ambiental. Anais.. João Pessoa: ABES, 2001.
- 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.
- VANACÔR, G. R. Avaliação do coagulante orgânico Veta Organic utilizado em uma estação de tratamento de água para abastecimento público. Dissertação de mestrado - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Pesquisas Hidráulicas. Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, 2005.
- 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.
- VERITY, P. G. et al. Composition, productivity and nutrient chemistry of a coastal ocean planktonic food web. **Continental Shelf Research**, v. 13, p. 741-776, 1993.
- VIANNA, M. R. Hidráulica aplicada às estações de tratamento de água. Belo Horizonte: Instituto de Engenharia Aplicada, p. 344, 1992.
- KATAYAMA, V. T.; MONTES, C. P.; FERRAZ, T. H.; MORITA, D. M. Quantificação da produção de lodo de estações de tratamento de água de ciclo completo: uma análise crítica. *Engenharia Sanitária E Ambiental*. v. 4, p. 559–569, 2015.
- VIJAYARAGHAVAN, G.; SIVAKUMAR, T., KUMAR, V. 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. 2022.
- 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.
- YANG, X. et al. Non-targeted screening and analysis of volatile organic compounds in drinking water by DLLME with GC–MS. **Science of The Total Environment**, v.694, p.133494, 2019.
- YIN, C. Y. Emerging usage of plant-based coagulants for water and wastewater treatment. **Process Biochemistry**, v. 45, n. 9, p. 1437–1444, set. 2010.
- 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.
- ZENG, Y.; PARK, J. Characterization and coagulation performance of a novel inorgânico polimer coagulante – Poly zinc silicate sulfate. **Colloids and Surfaes A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 334, p. 147-154, 2009.

- 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. 2013.
- 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	<sup>1</sup> D (min)	<sup>2</sup> D (s)	S	R	S/N	Fórmula	Área (%)	LTPRI
Ácido dodecanóico	8,6	1,65	873	873	458.78	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	0,173	1603,7
Ácido tetradecanóico	9,9	1,785	898	898	4451.9	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	0,694	1782,8
Ácido pentadecanóico	10,35	1,74	913	913	491.73	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	0,089	1849,1
Ácido pentadecanóico	10,6	1,77	896	896	955.94	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	0,108	1886,5
Ácido hexadecanóico	11	1,765	852	852	247.80	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	0,023	1949,1
Z-11- Ácido hexadecanóico	11,1	1,905	940	940	586.37	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	0,159	1965,4
Ácido hexadecanóico	11,15	1,855	759	759	1586.8	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	0,162	1973,2
Ácido hexadecanóico	11,25	1,94	903	903	30249	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	6,731	1989,3
Ácido Gama-Linolênico	11,6	1,76	839	839	261.80	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	0,032	2045,1
Ácido hexadecanóico	11,6	1,65	805	805	924.11	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	0,047	2044,8
Ácido hexadecanóico	11,6	1,645	848	848	416.36	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	0,146	2044,7
Ácido eicosapentaenóico	11,65	1,82	772	772	77.853	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	0,009	2053,3
Ácido heptadecanóico	11,7	1,79	775	775	229.74	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	0,456	2061,3
Ácido trans-13-octadecenóico	12,3	2,01	939	939	3710.6	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	0,663	2162,7
Ácido octadecanóico	12,45	1,905	871	871	15679	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	2,648	2188,2
Ácido trans-13-octadecenóico	17,2	1,97	866	875	130.86	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	0,023	3158,8
Ácido oleico	18	2,115	852	852	116.64	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	0,013	3345,4
Ácido heptadecanóico	11,85	1,815	832	832	523.63	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	0,110	2085,5
Ácido (E)-octadec-13-enóico	12,7	1,755	848	848	124.16	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	0,019	2231,4
Ácido cis-10-Nonadecenóico	17,6	1,975	839	839	47.607	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	0,004	3251,8
n-Tridecanol	5,7	1,425	701	701	55.234	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub> O	0,036	1257,8
2-Tridecanol, (E)-	9,25	1,75	796	804	55.565	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O	0,021	1690,6
Hexadecanol, trans-9-	10,95	1,64	961	961	496.88	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O	0,164	1940,8
1-Decanol	11,05	1,615	792	792	19.638	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> O	0,002	1956,7
1-Eicosanol	12,05	1,605	690	697	79.539	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub> O	0,020	2118,4
Hexadecanol, trans-9-	12,25	1,665	964	964	2502.8	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O	0,867	2153,1
Fitol	12,4	1,66	805	805	3465.0	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O	0,668	2178,9
1-Decanol, 2-etil-	12,65	1,525	825	825	47.082	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> O	0,001	2222,0
1-Eicosanol	13,05	1,625	802	806	822.77	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub> O	0,747	2292,5
Octacosanol	13,25	1,63	872	872	600.22	C <sub>28</sub> H <sub>58</sub> O	0,334	2328,6
Hexadecanol, trans-9-	14,6	1,685	900	900	15.169	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O	0,006	2585,6
1-Eicosanol	15,6	1,705	883	883	185.13	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub> O	0,109	2795,2
2-Metil-Z,Z-3,13-octadecadienol	17,2	2	857	869	25.113	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O	0,002	3158,9
(R)-(-)-14-Metil-8-hexadeol	18	2,205	767	812	16.635	C <sub>17</sub> H <sub>32</sub> O	0,001	3345,8
1-Dodecanol	8,5	1,455	802	802	132.68	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> O	0,141	1590,2

E-2-Octadecadecenol	9,1	1,55	866	896	56.988	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O	0,014	1670,1
1-Eicosanol	12,65	1,64	867	867	713.83	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub> O	0,257	2222,3
Ambreína	17	2,635	821	821	86.653	C <sub>30</sub> H <sub>52</sub> O	0,006	3114,9
Farnesol isomer a	15,7	1,905	834	853	106.62	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	0,042	2817,4
α-Cadinol	9,1	2,13	851	869	74.047	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	0,006	1671,4
.tau.-Muurolol	9	2,105	842	843	127.68	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	0,012	1658,0
2-metil-1,2,3,4-tetrahidronaftaleno	5,4	2,01	887	887	156.59	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub>	0,013	1227,0
5,7-dimetil-1,2,3,4-tetrahidronaftaleno	7	2,175	846	852	66.387	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub>	0,004	1404,4
1-etil-2,4-dimetilbenzeno	4,05	1,62	952	952	422.77	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	0,088	1087,4
1-etenil-4-etilbenzeno	4,15	1,77	888	888	150.47	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	0,042	1097,9
Benzeno, (1,1-dimetilpropil)-	4,3	1,52	791	791	64.780	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub>	0,019	1112,8
1-etil-2,4-dimetilbenzeno	4,45	1,73	948	963	693.19	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	0,162	1128,5
3,4-Dimetil cumeno	4,65	1,69	809	809	64.990	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub>	0,003	1148,8
4-metil-2,3-di-hidro-1H-indeno	4,7	1,9	932	932	143.82	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	0,010	1154,3
1,3-dietil-5-metilbenzeno	4,7	1,68	858	858	340.85	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub>	0,046	1153,9
(E)-1-Fenil-1-buteno	4,75	1,965	929	929	122.20	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	0,014	1159,5
1-etil-2,4-dimetilbenzeno	4,8	1,855	932	945	1150.2	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	0,117	1164,4
1-metil-4-(2-metilpropil)benzeno	4,8	1,67	872	872	142.07	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub>	0,005	1164,1
1,2,3,4-tetrahidronaftaleno	4,9	2,055	946	949	377.17	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	0,043	1174,9
1-butan-2-il-4-metilbenzeno	5	1,75	853	853	236.04	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub>	0,047	1184,6
1,2-dimetil-2,3-di-hidro-1H-indeno	5,1	1,89	941	941	383.11	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub>	0,046	1195,1
1,2-dimetil-2,3-di-hidro-1H-indeno	5,2	1,94	906	906	331.97	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub>	0,032	1205,6
Trans-1-fenil-1-penteno	5,2	1,895	801	825	70.650	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub>	0,010	1205,5
2,6-dimetil-decahidronaftaleno	5,25	1,585	795	795	42.032	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub>	0,019	1210,3
1-etil-4-propan-2-ilbenzeno	5,4	1,89	904	904	115.89	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub>	0,009	1226,8
1,5,7-trimetil-2,3-di-hidro-1H-indeno	5,6	1,855	853	871	95.410	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub>	0,009	1248,0
4,6-dimetil-2,3-di-hidro-1H-indeno	5,75	1,985	837	837	68.046	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub>	0,006	1264,2
Benzeno, 1-metil-3-hexil-	5,75	1,725	737	737	25.878	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub>	0,001	1263,7
5-metil-1,2,3,4-tetrahidronaftaleno	5,85	2,105	847	860	142.57	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub>	0,012	1275,0
2-metilbutilciclohexano	5,9	1,435	799	799	87.170	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub>	0,084	1279,1
1,8-dimetil-1,2,3,4-tetrahidronaftaleno	6,1	1,96	801	801	92.575	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub>	0,005	1301,4
6-metil-1,2,3,4-tetrahidronaftaleno	6,1	2,205	826	828	99.382	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub>	0,008	1301,9
2,6-dimetil-1,2,3,4-tetrahidronaftaleno	6,35	2,02	819	823	108.63	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub>	0,005	1330,0

1H-Indeno, 2,3-Di-Hidro-1,1,3-Trimetil-	6,4	2,06	772	810	91.574	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub>	0,005	1335,7
Benzo ciclo heptatrieno	6,45	2,17	883	883	188.61	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	0,041	1341,6
Benzo ciclo heptatrieno	6,45	2,355	906	914	159.36	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	0,028	1342,0
1H-Indeno, 1-etilideno-	6,9	1,915	806	856	64.148	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	0,006	1392,3
1,8-Dimetil naftaleno	7,4	2,32	869	879	65.764	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	0,003	1452,9
2,6-Dimetil naftaleno	7,4	2,17	827	874	52.253	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	0,007	1452,6
1-(2,2-dimetil propil) - 2,4,5-trimetil benzeno	7,55	1,855	728	757	34.149	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub>	0,003	1470,0
2,3-Dimetil naftaleno	7,55	2,23	811	825	43.313	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	0,001	1470,7
trans-Calamenono	8,05	2,015	885	899	150.92	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub>	0,008	1532,9
Benzeno, (1-butil hexil)-	8,1	1,725	896	896	269.39	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub>	0,055	1538,8
Benzeno, (1-propil heptil)-	8,15	1,735	790	790	164.84	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub>	0,045	1545,3
Benzeno, (1-butil heptil)-	8,85	1,73	860	860	1366.7	C <sub>17</sub> H <sub>28</sub>	0,171	1637,2
Benzeno, (1-propi loctil)-	8,95	1,735	891	891	597.76	C <sub>17</sub> H <sub>28</sub>	0,095	1650,5
Benzeno, (1-ethyl nonil)-	9,1	1,76	829	829	417.65	C <sub>17</sub> H <sub>28</sub>	0,072	1670,6
Benzeno, (1-metil nonil)-	9,35	1,805	864	892	435.84	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub>	0,050	1704,3
Benzeno, 1,1'-(3,3-dimetil-1-butenilideno) bis-	9,5	2,415	772	772	187.81	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub>	0,005	1727,2
Benzeno, (1-pentil heptil)-	9,55	1,745	867	867	1682.4	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub>	0,289	1732,7
Benzeno, (1-propilnonil)-	9,65	1,765	923	923	757.09	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub>	0,100	1747,1
Benzeno, (1-etildecil)-	9,8	1,79	854	854	451.21	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub>	0,082	1768,5
1-[2,3-dimetil-3-(4-metilfenil) butan-2-il]-4-metilbenzeno	10	2,525	903	903	142.21	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub>	0,007	1798,9
Benzeno, (1-metilundecil)-	10,1	1,815	893	893	533.74	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub>	0,079	1812,0
Benzeno, (1-hexilheptil)-	10,25	1,75	870	870	1498.4	C <sub>19</sub> H <sub>32</sub>	0,344	1834,2
Benzeno, (1-etilundecil)-	10,5	1,81	866	866	321.09	C <sub>19</sub> H <sub>32</sub>	0,065	1871,7
Benzeno, (1-metildodecil)-	10,8	1,825	931	931	446.15	C <sub>19</sub> H <sub>32</sub>	0,058	1917,5
Fluoranteno	12,2	3,22	889	898	91.848	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	0,007	2140,3
Naftaleno	5,4	2,17	950	950	297.75	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	0,116	1227,3
3-butilciclohexan-1-ona	9,35	1,54	710	710	235.53	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	0,054	1703,7
2-Pentadecanona	9,8	1,75	779	779	77.152	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O	0,006	1768,5
2-Pentadecanona, 6,10,14-trimetil-	10,35	1,715	900	900	1329.1	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> 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 <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	0,009	1859,7
1-(1-metilciclohexil) etanona	10,85	1,63	830	852	313.61	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O	0,055	1924,9
7,9-diterc-butyl-1-oxaspiro [4.5] deca-6,9-dieno-2,8-diona	10,9	2,435	874	874	148.94	C <sub>17</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub>	0,005	1935,0
1-(3-etil-5,5,8,8-tetrametil-6,7-di-	10,45	2,335	870	870	307.24	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> O	0,008	1865,5

hidronaftalen-2-il) etanona (Almíscar)								
2-Tridecanona	9,35	1,765	743	825	160.45	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O	0,014	1704,2
Ciclohexano, 1-etil-2- metil-, cis-	4,05	1,27	824	835	45.399	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	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 <sub>11</sub> H <sub>16</sub>	0,014	1210,6
Ciclohexano, hexil-	5,55	1,45	896	896	157.65	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	0,017	1241,9
Biciclo[3.1.1]heptano, 6,6-dimetil-3-metileno-	6,05	1,87	841	863	100.61	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	0,012	1295,9
Ciclohexano, 1- isopropil-1-metil-	6,05	1,445	764	799	44.960	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	0,015	1295,1
1,1'-Biciclohexil	6,15	1,715	857	857	128.97	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub>	0,016	1306,7
Heptilciclohexano	6,45	1,505	893	893	735.63	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub>	0,166	1340,4
Heptilciclohexano	6,45	1,505	893	893	735.63	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub>	0,166	1340,4
1,1'-Biciclohexil, 2- metil-, cis-	6,6	1,685	879	879	121.75	C <sub>13</sub> H <sub>24</sub>	0,007	1357,7
Ciclohexano, 1,1'- metilenobis-	6,75	1,715	870	870	63.975	C <sub>13</sub> H <sub>24</sub>	0,002	1374,8
1H-Indeno, octahidro- 2,2,4,4,7,7-hexametil-, trans-	7,15	1,71	820	825	598.65	C <sub>15</sub> H <sub>28</sub>	0,020	1421,5
Ciclopentano, 1- hidroximetil-1,3-dimetil-	7,15	1,47	696	696	35.175	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> 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 <sub>15</sub> H <sub>28</sub>	0,046	1427,5
Ciclohexano, octil-	7,35	1,535	924	924	1589.9	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub>	0,216	1445,3
1-Nonylcicloheptano	7,75	1,5	872	886	578.20	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub>	0,177	1493,4
Ciclohexano, 2-propenil-	8,2	1,555	834	834	450.71	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub>	0,055	1551,4
Ciclohexano, decil-	9	1,58	874	874	214.88	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub>	0,030	1656,8
Ciclohexano, undecil-	9,75	1,605	870	870	229.64	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub>	0,023	1761,0
Octadecahidro- benzo[cd]pireno	11,4	2,39	909	911	280.40	C <sub>19</sub> H <sub>30</sub>	0,014	2014,5
Ácido Pentanóico, Éster 10- Undecenílico	10,6	1,56	831	864	213.80	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	0,130	1886,0
Ácido Undec-10-Inóico, Éster Dodecil	12,8	1,73	815	815	338.81	C <sub>23</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub>	0,497	2248,9
Acetato de tetradecan-5- il	12,15	1,6	767	767	278.59	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	0,045	2135,6
1,3-dioxol-2-ona	4,15	2,165	737	737	14186	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,001	1098,6
Ácido pentanóico, éster 10-undecenil	7,45	1,475	800	816	75.747	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	0,016	1457,2
Ácido Malônico, Éster Di (3-Metilpentil ) metil 2- hidroxitetradecanoato	8,95	1,415	746	766	49.793	C <sub>15</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub>	0,008	1649,8
Ácido Oxálico , Éster Ciclo- Hexilmetil Nonil	9,6	1,57	792	792	89.170	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>3</sub>	0,050	1739,5
Ácido Oxálico , Éster Ciclo- Hexilmetil Nonil	10,75	1,6	804	804	366.31	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>4</sub>	0,097	1909,0
Dimetacrilato de 1,5- pentanodiol	10,8	1,95	723	754	91.715	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	0,024	1917,9
Ácido Hexadecanóico , 15-Metil-, Éster Metílico	10,9	1,755	916	916	5855.1	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	0,313	1933,2

Metil (9E,12E)-octadeca-9,12-dienoato	11,95	1,945	856	856	209.15	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	0,014	2102,1
Oleato de metila	12	1,87	956	956	1814.1	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	0,124	2110,5
Bis (2-etilhexil) ciclohexano-1,2-dicarboxilato	14,2	2,08	899	899	1132.9	C <sub>24</sub> H <sub>44</sub> O <sub>4</sub>	0,058	2506,9
Diacrilato de tetraetilenoglicol	14,85	2,025	823	894	172.03	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O <sub>7</sub>	0,010	2636,8
Ácido Oxálico, Éster Decil Neopentílico	16,25	1,86	723	750	45.110	C <sub>17</sub> H <sub>32</sub> O <sub>4</sub>	0,006	2937,4
Heptadecil heptadecanoato	18,1	2,085	807	865	261.95	C <sub>34</sub> H <sub>68</sub> O <sub>2</sub>	0,008	3368,5
Acetato de dec-1-en-4-il	7,85	1,53	784	810	486.91	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	0,051	1505,9
Acetato de dec-1-en-4-il	8,65	1,555	815	845	189.81	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	0,044	1610,1
[(Z)-8-metiltetradec-9-enil] acetato	7,5	1,745	818	818	328.66	C <sub>17</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	0,024	1463,7
[(E)-oct-3-en-2-il] (E)-oct-3-enoato	10,5	1,585	817	829	44.124	C <sub>16</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	0,010	1871,1
Dodecil dodecanoato	16,45	1,84	782	790	123.86	C <sub>24</sub> H <sub>48</sub> O <sub>2</sub>	0,004	2983,9
Etil ciclo propano carboxilato	8,1	1,42	801	851	31.082	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	0,005	1538,1
Benzoato de pentila	12,6	2,16	871	871	112.69	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	0,004	2215,1
Bis (2-etilhexil) benzeno-1,3-dicarboxilato	15,45	2,095	817	817	772.88	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	0,030	2763,3
[(E)-undec-2-enil] 4-etilbenzoato	11,35	1,875	858	926	111.97	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	0,009	2005,0
Carbonato de octil fenil	7,85	1,82	825	881	123.70	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>	0,009	1506,5
Etil 4-ctoxibenzoato	8,3	2,23	912	912	321.29	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	0,080	1565,9
Ftalato de diisobutil	10,55	2,45	929	929	3041.6	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	0,179	1880,7
Homosalato	10,7	2,185	819	844	72.846	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>	0,003	1902,6
Ácido benzóico, tetradecil éster	13,75	2,165	824	824	151.83	C <sub>21</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	0,008	2421,9
Ácido benzóico, heptil éster	13,2	2,155	903	911	191.09	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	0,006	2321,1
Ácido benzóico, pentadecil éster	14,3	2,17	863	863	151.83	C <sub>22</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	0,008	2527,2
Octano, 1,1'-oxybis-	9,05	1,555	803	803	49.493	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> O	0,023	1663,5
Oxirane, dodecyl-	9,55	1,6	803	803	95.361	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O	0,066	1732,4
2-Vinilfurano	5,25	1,205	787	787	25.320	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	0,001	1209,6
2,4-Di-terc-butilfenol	7,95	1,975	911	911	415.99	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O	0,028	1519,9
Hexestrol	9,85	2,16	844	896	113.66	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	0,005	1776,6
Ácido Fosfórico, Éster Tris (2-Etilhexil	14,15	1,835	876	876	470.26	C <sub>24</sub> H <sub>51</sub> O <sub>4</sub> P	0,038	2496,3
Dibutil ftalato	11,2	2,545	957	957	606.18	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	0,043	1982,9
Ácido Ftálico, Éster Decil Octílico	11,85	2,44	830	830	548.24	C <sub>26</sub> H <sub>42</sub> O <sub>4</sub>	0,024	2087,2
Ácido Ftálico, Éster Ciclo- Hexil 2- Pentílico	14,25	2,265	820	820	123.32	C <sub>19</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub>	0,004	2517,6
Bis (2-Etilhexil) Ftalato	14,5	2,295	934	934	21339	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	1,013	2567,6
Ácido Ftálico, Éster 8-Bromocetil Isobutil	15,45	2,295	833	865	214.69	C <sub>20</sub> H <sub>29</sub> BrO <sub>4</sub>	0,028	2764,1

Bis (7-metiloctil) benzeno-1,2-dicarboxilato	15,55	2,32	906	906	242.17	C <sub>26</sub> H <sub>42</sub> O <sub>4</sub>	0,038	2786,4
Bis (7-metiloctil) benzeno-1,2-dicarboxilato	15,85	2,395	921	921	418.68	C <sub>26</sub> H <sub>42</sub> O <sub>4</sub>	0,059	2851,0
Ácido 1,2-Benzenodicarboxílico,	15,9	2,19	854	910	178.22	C <sub>28</sub> H <sub>46</sub> O <sub>4</sub>	0,008	2861,0
10-bromodec-1-eno	7,9	1,52	779	779	155.92	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> Br	0,045	1512,4
(E)-1-bromo-3,4-dimetilpent-2-eno	10,15	1,61	787	787	236.44	C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> Br	0,077	1818,9
(Z) -7-(bromometil) pentadec-7-eno	11,7	1,6	818	818	429.14	C <sub>16</sub> H <sub>31</sub> Br	0,260	2060,8
6- bromohexeno	11,8	1,67	770	770	246.75	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> Br	0,044	2077,1
2,4,6-tribromofenil hexanoato	10,25	2,05	709	825	49.880	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> Br <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	0,002	1835,0
Benzeno, (4-bromobutil) -	8,3	1,76	795	853	128.63	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> Br	0,022	1564,8
1-Bromo-1-fenilpropano	8,35	1,73	797	797	60.900	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> Br	0,019	1571,3
(Z) -7-(bromometil) pentadec-7-eno	13,45	1,645	834	834	677.02	C <sub>16</sub> H <sub>31</sub> Br	0,244	2365,0
(Z) -7-(bromometil) pentadec-7-eno	13,6	1,635	806	806	590.48	C <sub>16</sub> H <sub>31</sub> Br	0,165	2392,2
1-Bromo-8-Tetra-Hidropiraniolioxoctano	12,2	2,5	809	809	198.47	C <sub>13</sub> H <sub>25</sub> BrO <sub>2</sub>	0,030	2146,8
2-fluoroetanol	11,7	2,1	934	999	28.236	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> FO	0,001	2062,1
docosil 2,2,3,3,3-pentafluoropropanoato	12,3	1,635	849	849	56.511	C <sub>25</sub> H <sub>45</sub> F <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	0,003	2161,6
(Z)-difluorodiazeno	4,4	1,455	824	999	29.096	F <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	0,001	1122,9
2-Fluoroformil-3,3,4,4-Tetrafluoro-1,2-Oxazetidina	4,05	2,705	999	999	18.861	C <sub>3</sub> F <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	0,002	1089,3
Clorfenapir	7,4	1,535	746	999	32.994	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> BrClF <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O	0,002	1451,3
Dodecano, 2,6,11-trimetil-	7,7	1,405	668	771	37.205	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	0,001	1487,2
Tetradecano, 1-iodo-	17,5	1,67	849	849	24.287	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> I	0,013	3227,4
Dodecano, 1-iodo-	7,7	1,405	736	845	37.205	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> I	0,001	1487,2
Benzeno, (iodometil)-	5,5	2,295	950	950	129.68	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> I	0,079	1238,1
Benzeno, (iodometil)-	5,85	2,08	932	940	82.559	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> I	0,050	1275,0
Benzeno, (iodometil)-	6,2	1,885	868	945	39.957	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> I	0,018	1312,7
α-Sitosterol	18	2,975	759	773	479.59	C <sub>29</sub> H <sub>50</sub> O	0,024	3348,7
α-Sitosterol	18,3	2,93	922	922	371.97	C <sub>29</sub> H <sub>50</sub> O	0,063	3418,3
Colestan-3-ona, (5α)-	17,2	2,74	861	861	3135.8	C <sub>27</sub> H <sub>46</sub> O	0,149	3161,8
Colestan-3-ol, (3α,5α)-	17,25	2,5	879	879	6744.0	C <sub>27</sub> H <sub>48</sub> O	0,582	3172,5
Colestan-3-ona, (5α)-	17,4	2,81	808	808	689.96	C <sub>27</sub> H <sub>46</sub> O	0,025	3208,6
Colésterol	17,45	2,54	860	860	1438.3	C <sub>27</sub> H <sub>46</sub> O	0,413	3219,1
Allopregnane-7à,11à-diol-3,20-dione	17,65	2,765	794	818	168.38	C <sub>21</sub> H <sub>32</sub> O <sub>4</sub>	0,006	3266,5
Colest-4-en-3-ona	17,75	2,985	899	899	1786.0	C <sub>27</sub> H <sub>44</sub> O	0,104	3290,6
Isolitocolato de Metila	17,75	2,525	819	851	334.47	C <sub>25</sub> H <sub>42</sub> O <sub>3</sub>	0,041	3288,9
Colestan-3-ol	18,15	2,735	800	835	1101.0	C <sub>27</sub> H <sub>48</sub> O	0,138	3382,7

Pseudoosarsapogenin-5,20-dieno	18,5	2,905	793	793	64.321	C <sub>27</sub> H <sub>42</sub> O <sub>3</sub>	0,015	3464,7
Olean-12-en-3-ol, acetato, (3 $\alpha$ )-	18,7	3,51	819	819	129.10	C <sub>32</sub> H <sub>52</sub> O <sub>2</sub>	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 <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	0,009	1567,1
Dodecalactona	9,35	2,315	864	906	85.285	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	0,009	1705,5
Dodecalactona	9,45	2,245	752	812	45.862	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	0,007	1719,6
Dodecalactona	12,1	2,31	822	861	109.80	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	0,016	2129,1
4,8,12,16-Tetrametil heptadecan-4-olida	13,45	2,12	918	918	434.76	C <sub>21</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	0,038	2366,4
7-Hexadeceno, (Z)-	9,25	1,475	866	866	224.88	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub>	0,181	1689,9
1-Dodecine	4,45	1,46	796	857	121.77	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub>	0,039	1128,0
5-Trideceno, (Z)-	5,35	1,43	782	798	51.303	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub>	0,038	1220,6
6-Trideceno, 7-metil-	5,55	1,44	790	790	89.668	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub>	0,032	1241,9
4-Noneno, 2,3,3-trimetil-, (Z)-	6,25	1,48	804	884	138.05	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	0,011	1317,6
2-Penteno, 1-bromo-3,4-dimetil-	6,9	1,47	758	758	1322.5	C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> Br	0,264	1391,4
2,4-Pentadienol, 3-propil-, (2Z)-	7	1,495	778	778	262.59	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O	0,049	1403,0
E-2-Octadecadecenol	7,1	1,52	821	838	210.32	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O	0,050	1415,1
(E)-4-metildec-4-eno	8,05	1,48	803	820	101.37	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub>	0,044	1531,8
4-Deceno 3-metil-, (E)-	8,3	1,5	778	778	55.579	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub>	0,021	1564,3
7-Tetradeceno	8,6	1,51	770	770	155.65	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub>	0,033	1603,4
3,7-Decadieno, 2,9-dimetil-	8,95	1,595	829	842	48.452	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub>	0,008	1650,2
17-Pentatriaconteno	14	1,67	776	796	231.01	C <sub>35</sub> H <sub>70</sub>	0,559	2467,5
Hexadecano	8,15	1,395	929	929	680.45	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	0,247	1544,6
Eicosano	11,35	1,495	965	965	1604.6	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	0,735	2004,0
Eicosano	11,6	1,49	962	962	356.74	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	0,052	2044,3
Octadecano	12,15	1,47	812	946	365.20	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	0,072	2135,3
Henoicosano	12,4	1,505	886	886	181.53	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	0,018	2178,5
Tetracosano	14,05	1,55	902	902	1411.7	C <sub>24</sub> H <sub>50</sub>	0,510	2476,6
Heptadecano, 2,6,10,15-tetrametil-	8,3	1,39	951	951	553.15	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	0,165	1564,0
Hexadecano	8,55	1,425	948	948	1749.5	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	0,514	1596,6
Heptadecano, 2-metil-	9,75	1,44	906	946	408.32	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	0,083	1760,6
10-Henoicoseno (c,t)	11,4	1,595	856	856	271.35	C <sub>21</sub> H <sub>42</sub>	0,148	2012,4
1,3,6,10-Dodecatetraeno, 3,7,11-trimetil-, (Z,E)-	7,3	1,655	918	938	426.43	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0,022	1439,5
4-Deceno, 6-metil-, (E)-	4,15	1,255	704	721	26800	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub>	0,012	1097,0
Undecano	4,2	1,21	906	906	74.385	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	0,015	1102,1
Decano, 2,5,6-trimetil-	4,35	1,135	803	803	173.35	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	0,069	1117,2
Undecano, 4,6-dimetil-	4,75	1,245	860	860	268.09	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	0,079	1158,2
4-Undeceno, 3-metil-, (E)-	10,25	1,63	751	762	67.118	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	0,009	1833,9
Undecano, 2-metil-	4,85	1,25	870	879	195.07	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	0,055	1168,5

6-Dodecino	5	1,52	785	852	117.26	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub>	0,036	1184,2
Dodecano	5,15	1,295	942	942	970.69	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	0,229	1199,1
Undecano, 4,6-dimetil-	5,3	1,27	899	899	473.28	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	0,071	1215,0
Undecano, 5-etil-	5,55	1,29	821	839	10.672	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	0,000	1241,6
Dodecano, 4,6-dimetil-	5,85	1,285	889	889	825.67	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	0,277	1273,6
Tridecano	6,1	1,335	932	932	2587.0	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	0,416	1300,3
Undecano, 5-etil-	6,25	1,32	942	942	1024.4	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	0,317	1317,3
6-Trideceno, 7-metil-	6,4	1,43	748	767	188.45	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub>	0,043	1334,5
Dodecano, 2-metil-	6,4	1,33	900	900	347.88	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	0,035	1334,3
Tetradecano	6,55	1,34	917	917	1808.5	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	0,400	1351,4
Dodecano, 2,6,10-trimetil-	6,75	1,33	953	953	6362.8	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	1,089	1374,1
Tetradecano	6,95	1,375	972	972	9332.7	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	2,827	1396,9
1,12-Tridecadieno	7	1,66	781	781	90.361	C <sub>13</sub> H <sub>24</sub>	0,007	1403,3
Nonilcicloheptano	7,2	1,545	813	858	195.98	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub>	0,023	1427,2
Nonilcicloheptano	7,25	1,465	828	876	176.39	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub>	0,050	1433,1
Undecano, 2,7-dimetil-	7,35	1,39	821	821	27.312	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	0,001	1445,0
2,6,10-Trimetiltridecano	7,45	1,355	927	927	4510.9	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	1,186	1456,9
cis-2-Metil-7-octadeceno	7,6	1,5	888	888	257.29	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub>	0,050	1475,3
Pentadecano	7,8	1,39	965	965	4844.5	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	1,385	1499,2
2-Penteno, 2,4,4-trimetil-	13,25	1,61	813	813	10.345	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	0,000	2328,5
1,9-Tetradecadieno	9,1	1,55	876	876	56.988	C <sub>14</sub> H <sub>26</sub>	0,014	1670,1
8-Hexadecino	8	1,69	802	802	104.67	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub>	0,094	1525,7
Decano, 2,5-dimetil-	8,5	1,38	844	910	28.327	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	0,001	1590,0
Heptadecano, 2,6,10,14-tetrametil-	8,95	1,385	884	884	914.84	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	0,413	1649,7
Heptadecano	9,3	1,45	964	964	4195.3	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	1,131	1696,6
Heptadecano, 2,6-dimetil-	9,35	1,385	807	830	576.26	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	0,022	1703,3
Heptadecano, 2-metil-	9,65	1,43	873	873	768.17	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	0,365	1746,3
Heptadecano, 4-metil-	9,7	1,455	819	819	29.758	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	0,001	1753,5
1-Docoseno	9,75	1,56	813	813	161.32	C <sub>22</sub> H <sub>44</sub>	0,054	1760,9
1-Docoseno	9,85	1,535	866	866	142.86	C <sub>22</sub> H <sub>44</sub>	0,042	1775,1
9-Octadeceno, (E)-	9,95	1,53	782	782	143.83	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub>	0,053	1789,4
Octadecano	10	1,47	946	946	1728.9	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	0,819	1796,4
7,11,15-trimetil-3-metilideno hexadec-1-eno	10,3	1,535	833	833	192.97	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub>	0,017	1841,1
Octadecano, 2-metil-	10,3	1,46	982	982	367.63	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	0,088	1840,9
Dodecil ciclo hexano	10,45	1,63	878	878	204.35	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub>	0,030	1863,8
Octadecano, 2-metil-	10,7	1,48	836	836	1885.1	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	1,068	1900,7
Nonadecano, 2-metil-	10,95	1,48	924	924	450.04	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	0,152	1940,4
Ciclo hexano, decil-	11,15	1,65	802	814	217.74	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub>	0,026	1972,6
Eicosano, 3-metil-	11,8	1,49	966	966	403.17	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	0,044	2076,6
Eicosano, 2-metil-	11,95	1,51	947	947	1655.5	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	0,744	2100,9

10-Henoicoseno (c,t)	12	1,615	782	790	65.178	C <sub>21</sub> H <sub>42</sub>	0,007	2109,8
5-Eicosino	12,1	1,73	802	802	245.06	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub>	0,312	2127,4
Ácido octadecanóico, metil éster	12,15	1,78	945	945	5258.5	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	0,280	2136,1
Henoicosano	12,2	1,505	893	893	670.82	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	0,113	2144,0
9-Octadecino	12,25	1,675	839	857	190.33	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub>	0,022	2153,1
Docosano	12,55	1,52	922	922	1910.6	C <sub>22</sub> H <sub>46</sub>	0,839	2204,4
Docosano	12,8	1,51	979	979	574.20	C <sub>22</sub> H <sub>46</sub>	0,082	2248,3
Tricosano	13	1,525	856	856	1202.0	C <sub>23</sub> H <sub>48</sub>	0,402	2283,4
Tricosano	13,15	1,535	817	817	1857.3	C <sub>23</sub> H <sub>48</sub>	1,131	2310,1
Eicosano, 2-metil-	13,35	1,525	924	924	1781.1	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	0,858	2346,4
Octadecano, 2-metil-	13,55	1,535	936	936	1740.2	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	0,667	2382,8
Octadecano, 2-metil-	13,7	1,545	940	940	1650.6	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	0,827	2410,5
Nonadecano, 2-metil-	13,85	1,545	953	953	1444.9	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	0,548	2438,8
Nonadecano	14,2	1,565	939	939	1228.2	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	0,634	2505,2
Tetracosano	14,4	1,555	959	959	977.03	C <sub>24</sub> H <sub>50</sub>	1,935	2545,2
1,7-Hexadecadieno	15,05	1,725	809	816	124.31	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub>	0,072	2675,8
Tetracosano	15,35	1,58	941	941	251.00	C <sub>24</sub> H <sub>50</sub>	0,316	2739,2
Esqualeno	15,8	1,955	935	935	575.22	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub>	0,031	2838,8
Eicosan, 2-metil-	16,1	1,645	964	964	256.10	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	0,068	2901,7
Nonadecano, 2-metil-	16,25	1,615	887	887	74.893	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	0,052	2936,5
Nonadecano, 2-metil-	16,75	1,635	948	948	56.165	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	0,042	3052,8
Triacotano	17,65	1,69	778	778	32.221	C <sub>30</sub> H <sub>62</sub>	0,015	3262,4
Undecano, 4,7-dimetil-	4,45	1,175	904	935	116.45	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	0,056	1127,5
Pentano, 2,2,3-trimetil-	11,15	1,495	847	920	53.764	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	0,001	1972,2
Hexadecano	9,2	1,41	940	940	95.000	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	0,011	1683,1
Henoicosano	16,55	1,655	854	854	58.401	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	0,030	3006,4
Octacosano	17	1,68	897	897	96.220	C <sub>28</sub> H <sub>58</sub>	0,039	3111,2
Tetracosano, 11-decil-	17,15	1,655	892	892	51.054	C <sub>34</sub> H <sub>70</sub>	0,009	3145,9
Octacosano	17,8	1,765	862	862	61.239	C <sub>28</sub> H <sub>58</sub>	0,016	3297,5
α-Hidroxi-3,4-Metileno dioximetanfetamina	16,7	3,89	877	989	73.598	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub>	0,002	3038,3
2,4-dimetil benzo[h]quinolina	19,4	3,545	861	861	29.021	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> N	0,001	3664,9
Prop-2-enil piridina-3-carboxilato	4,85	1,655	744	816	87.147	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	0,004	1169,1
Metenamina	4,85	1,78	917	999	22.504	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub>	0,001	1169,4
Dinocap	4,9	1,365	919	999	52.409	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>4</sub>	0,014	1173,8
5-fenoxipentanonitrila	5,75	1,13	606	606	20.773	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> NO	0,001	1262,6
3-(octilamino) propanonitrila	7,1	1,45	769	839	34.483	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub>	0,002	1415,0
N',N'-dimetiletano-1,2-diamina	8,5	1,325	873	999	791.29	C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub>	0,323	1589,9
3-terc-butyl-1-metil-3H-indol-2-ona	10,25	1,775	801	823	179.56	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> 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 <sub>9</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,001	1866,7

-6-nitroundec-5-eno	11,45	1,72	801	809	89.011	C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub>	0,031	2020,8
3-[benzil (metil) amino] propano-1,2-diol	12,15	1,89	902	932	257.62	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub>	0,017	2136,5
Tramadol	12,25	1,535	919	999	1173.9	C <sub>16</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>2</sub>	0,258	2152,7
N,N-dimetilundecan-1-amina	12,55	1,45	936	999	201.62	C <sub>13</sub> H <sub>29</sub> N	0,016	2204,2
Nonanamida	12,75	2,15	929	929	168.05	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> 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 <sub>17</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub>	0,007	2347,6
N,N-dimetilundec-10-en-1-amina	13,4	1,56	646	646	287.06	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> N	0,024	2355,6
Dodecanamide	13,85	2,185	796	823	197.97	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> NO	0,032	2440,8
Propoxifeno	14,15	4,01	999	999	73.227	C <sub>22</sub> H <sub>29</sub> NO <sub>2</sub>	0,020	2493,7
Octocrileno	15,15	2,93	869	869	109.86	C <sub>24</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>2</sub>	0,004	2699,8
(Z) -octadec-9-enamida	15,75	2,33	867	867	236.46	C <sub>18</sub> H <sub>35</sub> NO	0,031	2829,5
1-(2-Dimetilaminoetil)-3,3-Dimetildiaziridina	16,2	2,07	789	861	114.69	C <sub>7</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub>	0,018	2926,6
N-(2-metilprop-2 enil)ciclo butano carboxamida	16,9	1,645	818	859	61.498	C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> NO	0,011	3087,8
N-hexadecanoil-N-metilhexadecanamida	18,75	2,175	823	823	728.72	C <sub>33</sub> H <sub>65</sub> NO <sub>2</sub>	0,089	3520,1
Hexanamida	6,55	1,515	802	802	29.080	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> NO	0,001	1351,7
5,6-difenil- 2H-1,2,4-triazina-3-tiona	10,3	2,955	833	833	67.423	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> S	0,009	1844,7
Octatiocano	11,7	2	915	915	20197	S <sub>8</sub>	1,333	2061,8
O-propil aminosulfanilmetanotioato	4,35	2,56	651	651	21.180	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NOS <sub>2</sub>	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 <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> S	0,008	2910,5
Octatiocano	11	3,565	885	885	83.589	S <sub>8</sub>	0,052	1945,9
Octatiocano	12,1	4,295	903	903	90.029	S <sub>8</sub>	0,072	2126,1
Octatiocano	12,65	3,595	840	840	25.044	S <sub>8</sub>	0,006	2219,3
Octatiocano	12,75	3,475	809	853	20.296	S <sub>8</sub>	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	<sup>1</sup> D (min)	<sup>2</sup> D (s)	S	R	S/N	Fórmula	Área (%)	LTPRI
Ácido 3-metil butanóico	4,85	0,89	924	957	32.549	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	0,005	1167,8
Ácido 2-amino-2-fenilpropanóico	8,15	1,8	881	929	264.72	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>	0,006	1545,5
Ácido dodecanóico	8,5	1,715	893	893	2840.0	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	0,424	1590,7
Ácido tetradecanóico	9,65	1,72	876	876	334.44	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	0,013	1747,0
Ácido tetradecanóico	9,85	1,82	876	876	4194.5	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	0,192	1775,8
Ácido tetradecanóico	9,9	1,885	898	898	20160	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	2,030	1783,1
Ácido oleico	10,4	1,58	842	842	107.43	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	0,029	1856,2
Ácido tetradecanóico	10,55	1,515	764	764	331.94	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	0,026	1878,4
Ácido hexadecanóico	11	1,765	874	874	754.00	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	0,062	1949,1
Ácido hexadecanóico	11,2	1,915	898	898	15670	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	1,513	1981,3
Ácido hexadecanóico	11,35	2,03	949	949	27646	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	15,195	2005,5
Ácido hexadecanóico	11,45	1,745	927	927	7256.1	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	3,200	2020,8
Ácido 9-Eicosenoico, (9Z)	11,85	1,82	776	781	1898.5	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	1,138	2085,5
Ácido linoelaídico	12,25	2,035	863	863	828.72	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	0,053	2154,1
trans-13-Ácido Octadecenoico	12,4	2,065	941	941	6491.4	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	3,410	2180,1
Ácido linoelaídico	12,45	1,99	874	874	47.546	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	0,005	2188,5
Ácido (9Z,12Z)-octadeca-9,12- dienóico	12,7	1,995	835	835	116.73	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	0,031	2232,1
Ácido (E)-octadec-13-enóico	12,75	1,735	877	877	149.48	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	0,007	2240,2
Ácido (9Z,12Z)-octadeca-9,12- dienóico	12,8	1,735	809	809	152.67	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	0,029	2248,9
Ácido (E)-octadec-13-enóico	12,85	1,695	841	841	77.675	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	0,001	2257,6
Ácido octadec-17-inóico	12,9	1,995	845	863	102.08	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	0,022	2267,2
Ácido Cis-Vacénico	13,05	1,615	854	854	575.95	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	0,391	2292,4
Ácido tetradecanóico	10,3	1,62	860	860	17.293	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	0,000	1841,3
Ácido pentadecanóico	10,55	1,805	909	909	2804.4	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	0,297	1879,1
Z-11-Ácido hexadecanóico	11,15	1,92	919	919	1499.6	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	0,225	1973,3
Z-11-Ácido hexadecanóico	11,25	2,015	826	826	239.29	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	0,004	1989,5
Ácido hexadecanóico	11,25	1,98	924	924	24339	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	3,361	1989,4
Ácido pentadecanóico	11,3	2,06	708	708	43.182	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	0,001	1997,5
Ácido pentadecanóico	11,3	1,98	837	837	174.76	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	0,018	1997,3
Ácido heptadecanóico	11,7	1,805	775	775	142.66	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	0,002	2061,3
Ácido octadecanóico	12,5	1,995	890	890	7021.8	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	0,211	2197,1
Ácido linoelaídico	12,3	2,1	796	796	7241.9	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	3,475	2162,9
Ácido tetradecanóico	10,4	1,565	672	672	310.42	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	0,042	1856,1
7-Tetradecanol	6,3	1,42	747	747	477.30	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub> O	0,036	1323,1
1-Decanol	8,05	1,54	827	827	159.46	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> O	0,045	1531,9
1-Dodecanol	10,1	1,56	859	859	260.89	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> O	0,072	1811,3

3,7,11,15-Tetrametil-2-hexadecen-1-ol	10,55	1,575	844	844	303.52	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O	0,012	1878,5
9-Hexadecen-1-ol, (Z)-	10,9	1,68	924	924	289.98	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O	0,040	1933,0
Hexadecen-1-ol, trans-9-	11	1,62	967	967	1448.5	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O	0,177	1948,7
2,4-Pentanodiol	11	1,635	827	995	590.48	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	0,036	1948,8
1,22-Docosanodiol	11,6	1,685	755	776	236.30	C <sub>22</sub> H <sub>46</sub> O <sub>2</sub>	0,032	2044,9
(Z)6, (Z)9-Pentadecadien-1-ol	12,15	1,75	808	821	234.96	C <sub>15</sub> H <sub>28</sub> O	0,043	2136,1
9-Octadecen-1-ol, (E)-	12,15	1,715	917	917	1392.4	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O	0,116	2136,0
1-Eicosanol	12,3	1,645	935	935	2947.5	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub> O	0,533	2161,6
Isofitol	12,45	1,64	812	812	2028.2	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O	0,176	2187,5
4-Alil-1,6-heptadieno-4-ol	6,15	1,425	921	921	52.391	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	0,001	1306,1
E-2-Octadecadecen-1-ol	9,1	1,555	874	912	83.777	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O	0,004	1670,1
n-Tridecan-1-ol	9,25	1,495	837	837	328.40	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub> O	0,216	1690,0
6,11-Dimetil-2,6,10-dodecatrien-1-ol	15,5	1,825	805	805	1638.4	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> O	0,212	2773,4
Ambreína	17	2,61	840	840	490.46	C <sub>30</sub> H <sub>52</sub> O	0,009	3114,8
Pireno	12	0,425	954	954	994.07	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	0,048	2106,4
Criseno	14,6	0,51	878	878	64.746	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	0,001	2581,7
Naftaleno, 1,2,3,4-tetrahidro-5-metil-	5,85	2,095	814	825	37.008	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub>	0,001	1275,0
Benzeno, 1,3,5-trimetil-2-propil-	6,1	1,86	852	852	10.209	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub>	0,000	1301,3
Naftaleno, 1,2,3,4-tetrahidro-5-metil-	6,1	2,195	828	856	28.327	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub>	0,001	1301,9
Naftaleno, 1,2,3,4-tetrahidro-1,4-dimetil-	6,3	2,045	866	866	227.12	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub>	0,008	1324,3
1H-Indeno, 2,3-dihidro-1,1,3-trimetil-	6,35	2,085	818	851	161.22	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub>	0,007	1330,1
Naftaleno, 2-metil-	6,4	2,19	778	847	24.340	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	0,001	1336,0
Naftaleno, 2-metil-	6,4	2,38	883	893	23.796	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	0,000	1336,3
Naftaleno, 1,2,3,4-tetrahidro-6,7-dimetil-	6,95	2,205	878	878	270.45	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub>	0,013	1398,5
Naftaleno, 2,6-dimetil-	7,35	2,355	842	853	85.001	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	0,003	1446,9
Naftaleno, 1,2,3,4-tetrahidro-1,6,8-trimetil-	7,4	2,15	813	813	64.821	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub>	0,003	1452,5
1-(3-Metil butil) -2,4,6-trimetilbenzeno	7,5	1,88	789	844	157.06	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub>	0,003	1464,0
Naftaleno, 1,2,3,4-tetrahidro-2,5,8-trimetil-	7,6	2,16	830	830	104.33	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub>	0,002	1476,6
1-(3-Metil butil) -2,4,6-trimetilbenzeno	7,65	1,86	731	775	156.89	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub>	0,007	1482,0
cis-Calameno	8	2,05	868	868	563.95	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub>	0,026	1526,5
Benzeno, (1-butil hexil)-	8,1	1,72	935	935	627.53	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub>	0,119	1538,8
Naftaleno, 2,3,6-trimetil-	8,2	2,355	914	914	180.78	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	0,007	1553,1
Benzeno, (1-etil octil)-	8,3	1,76	846	867	385.94	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub>	0,054	1564,8
Naftaleno, 2,3,6-trimetil-	8,45	2,46	863	893	76.654	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	0,001	1585,8
1,1'-Bifenil, 2-metil-	8,65	2,885	822	841	27.429	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub>	0,000	1613,1
Benzeno, (1-pentilhexil)-	8,8	1,74	907	907	1085.3	C <sub>17</sub> H <sub>28</sub>	0,096	1630,5
Benzeno, (1-butilheptil)-	8,85	1,735	854	854	2198.8	C <sub>17</sub> H <sub>28</sub>	0,203	1637,2

Benzeno, (1-propiloctil)-	8,9	1,75	859	859	1110.3	C <sub>17</sub> H <sub>28</sub>	0,115	1643,9
Benzeno, (1-ethylnonil)-	9,05	1,78	845	845	696.92	C <sub>17</sub> H <sub>28</sub>	0,086	1664,0
Benzeno, (1-propilnonil)-	9,1	1,76	625	625	459.42	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub>	0,044	1670,6
Antraceno, 1,2,3,4,5,6,7,8-octahidro-	9,3	2,635	823	839	51.846	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub>	0,001	1699,2
Benzeno, (1-metildecil)-	9,35	1,805	898	922	1242.7	C <sub>17</sub> H <sub>28</sub>	0,088	1704,3
2,2'-Dimetilbifenil	9,45	2,865	798	798	57.329	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub>	0,002	1721,1
1,1'-Bifenil, 2-etil-	9,55	2,72	786	786	35.544	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub>	0,002	1735,0
Benzeno, (1-pentilheptil)-	9,55	1,75	855	855	2677.5	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub>	0,289	1732,7
Benzeno, (1-propilnonil)-	9,65	1,765	932	932	1226.5	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub>	0,086	1747,1
Benzeno, (1-etildecil)-	9,8	1,79	876	876	818.86	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub>	0,061	1768,5
Fenantreno	10,15	0,14	980	980	555.92	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	0,039	1815,3
Benzeno, (1-butilnonil)-	10,25	1,76	893	907	1414.7	C <sub>19</sub> H <sub>32</sub>	0,211	1834,2
Benzeno, (1-etilundecil)-	10,5	1,81	724	765	559.00	C <sub>19</sub> H <sub>32</sub>	0,037	1871,7
Antraceno, 2-metil-	11	0,035	816	854	75.537	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub>	0,006	1944,5
Pireno	12,35	0,61	927	927	861.74	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	0,042	2167,3
Benzeno, tetradecil-	12,55	1,9	374	374	154.66	C <sub>20</sub> H <sub>34</sub>	0,006	2205,6
11H-Benzo[b]fluoreno	13,25	0,53	821	886	51.618	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub>	0,002	2325,2
(2,3-dimetil-3-fenilbutan-2-il)benzeno	14,15	2,745	906	952	71.832	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub>	0,003	2499,2
Criseno	14,5	0,63	889	930	88.589	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	0,004	2562,1
Naftaceno	14,7	0,4	804	828	36.587	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	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 <sub>12</sub> H <sub>12</sub> O	0,001	1527,6
3,4-Hexanodiona, 2,2,5-trimetil-	4,2	1,205	769	874	24.570	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	0,003	1102,0
1-Propanona, 1-(5-metil-2-furanil)-	5,95	1,5	802	802	74.381	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	0,003	1284,6
Benzofenona	9,05	2,845	849	883	20.161	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O	0,001	1666,3
2-Pentadecanona	9,8	1,75	799	825	453.64	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> 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 <sub>18</sub> H <sub>26</sub> O	0,028	1865,5
7,9-diterec-butyl-1-oxaspiro [4.5] deca-6,9-dieno-2,8-diona	10,9	2,435	880	880	235.47	C <sub>17</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub>	0,003	1935,0
2-Dodecanona	9,35	1,76	945	945	769.04	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O	0,034	1704,2
Naftaleno, decahidro-1,5-dimetil-	5,15	1,57	818	818	170.19	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub>	0,006	1199,6
Naftaleno, decahidro-1,6-dimetil-	5,4	1,625	850	850	101.07	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub>	0,005	1226,3
Ciclohexano, octil-	7,35	1,53	917	917	1241.8	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub>	0,088	1445,2
Ciclododecano, 1-metil-	4,45	1,45	837	841	112.82	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub>	0,012	1128,0
Ciclohexano, 2-propenil-	4,55	1,345	753	776	127.19	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub>	0,012	1138,0
4,9-dimetilespiro[4,5]decano	4,6	1,385	798	849	70.885	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub>	0,013	1143,2
cis-sin-1-Metil-decalina	4,9	1,645	765	783	60.945	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub>	0,002	1174,2
Ciclohexano, 1-metil-2-pentil-	5,05	1,38	807	807	381.09	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	0,045	1189,1

Ciclohexano, 2-butil-1,1,3-trimetil-	5,35	1,415	816	816	171.26	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub>	0,086	1220,6
Ciclododeceno	5,55	1,61	796	796	102.70	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub>	0,021	1242,2
Coclohexano, (1-metiletil)-	5,55	1,44	808	808	502.39	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	0,083	1241,9
Ciclopentano, 1-pentil-2-propil-	5,6	1,42	732	737	447.63	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub>	0,127	1247,2
1-Etil-1(1-ciclo butilidenotil) ciclobutano	5,75	1,81	844	844	143.51	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub>	0,004	1263,8
Ciclohexano, 1-etil-1-metil-	6	1,435	809	809	1108.9	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	0,198	1289,8
Ciclopentano, 1-hexil-3-metil-	6	1,42	832	845	327.87	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	0,117	1289,8
1,1'-Biciclohexil	6,1	1,74	903	903	1061.4	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub>	0,143	1301,0
Ciclopentano, 1-metil-3-(2-metilpropil)-	6,2	1,485	804	855	443.89	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	0,027	1311,9
Ciclopentano, 1-metil-3-(2-metilpropil)-	6,35	1,41	859	859	221.35	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	0,103	1328,8
Ciclopropano, 1,2-dibutil-	6,45	1,4	756	756	31.057	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub>	0,000	1340,2
Heptilciclohexano	6,45	1,5	813	813	1745.0	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub>	0,215	1340,3
1,1'-Biciclohexil, 2-metil-, cis-	6,6	1,68	892	892	365.33	C <sub>13</sub> H <sub>24</sub>	0,014	1357,7
Biciclo[10.1.0]trideceno	6,65	1,69	765	775	64.707	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub>	0,008	1363,4
1-Nonilcicloheptano	6,7	1,485	811	856	88.503	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub>	0,001	1368,7
Decahidro-1,1,4a,5,6-pentametilnaftaleno	6,7	1,605	822	848	1061.8	C <sub>15</sub> H <sub>28</sub>	0,031	1368,9
Ciclohexano, 1,1'-metilenobis-	6,75	1,71	869	869	148.61	C <sub>13</sub> H <sub>24</sub>	0,004	1374,8
1,7-Dimetil-4-(1-metiletil) ciclodecano	7,1	1,515	811	811	245.32	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub>	0,027	1415,1
1,7-Dimetil-4-(1-metiletil) ciclodecano	7,25	1,465	788	788	195.39	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub>	0,037	1433,1
trans-anti-trans-Tetra-decahidroantraceno	7,65	1,935	824	849	120.46	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub>	0,002	1482,2
Ciclopentadecano	7,75	1,495	754	754	71.494	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub>	0,004	1493,4
Ciclohexano, 1-metil-2-propil-	7,85	1,53	867	867	640.68	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	0,086	1505,9
n-Nonilciclohexano	8,2	1,555	857	857	749.39	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub>	0,065	1551,4
Ciclopentano, 1-hexil-3-metil-	8,55	1,525	826	852	56.386	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	0,001	1596,8
Ciclopentano, 1-hexil-3-metil-	8,6	1,505	825	848	63.135	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	0,006	1603,3
Trans-1-metil-2-nonil-ciclohexano	8,85	1,595	783	783	107.62	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub>	0,012	1636,9
Ciclohexano, decil-	9	1,58	910	910	550.36	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub>	0,056	1656,8
Ciclopentadecano	9,35	1,52	794	794	162.26	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub>	0,025	1703,6
Ciclotetradecano	9,6	1,58	952	952	446.03	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub>	0,263	1739,5
Ciclohexano, undecil-	9,75	1,605	870	870	556.10	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub>	0,050	1761,0
1,7-Dimetil-4-(1-metiletil) ciclodecano	9,85	1,555	802	802	254.42	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub>	0,026	1775,1
Ciclohexano, 1-metil-2-pentil-	10,15	1,605	848	858	550.12	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	0,035	1818,9
Dodecilciclohexano	10,45	1,635	867	867	484.78	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub>	0,036	1863,8
Trans-1-metil-2-nonil-ciclohexano	13,6	1,69	740	772	205.22	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub>	0,339	2392,4

Dodecano, 1-ciclopentil-4-(3-ciclopentilpropil)-	13,75	1,65	811	811	531.27	C <sub>25</sub> H <sub>48</sub>	0,234	2420,3
Ciclodocosano, etil-	13,95	1,655	801	801	521.57	C <sub>24</sub> H <sub>48</sub>	0,168	2458,0
1-Ciclopentileicosano	14,3	1,665	812	812	346.56	C <sub>25</sub> H <sub>50</sub>	0,161	2525,5
Ciclotetradecano	6,6	1,45	785	785	101.72	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub>	0,003	1357,3
Ciclopentano, 1-metil-2-(2-propenil)-, trans-	13	1,7	801	816	15.290	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub>	0,000	2283,9
Ácido oxálico ciclohexilmetil propil éster	10,85	1,625	868	868	465.79	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	0,043	1924,9
Ácido hexadecanoico, metil éster	10,9	1,755	766	786	735.13	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	0,019	1933,2
(E)-Hex-3-enil (E)-2-metilbut-2-enoato	11,15	1,645	845	845	361.01	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	0,022	1972,6
Ácido hexadecanoico, metil éster	12,15	1,775	802	826	622.61	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	0,021	2136,1
Ácido Hexanodióico, mono (2-etilhexil) éster	13,7	1,94	922	922	1240.3	C <sub>14</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub>	0,039	2411,8
cis-7-Tetradecen-1-il acetato	15,05	1,72	857	857	180.94	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	0,019	2675,7
Dodecil dodecanoato	16,4	1,855	799	799	112.26	C <sub>24</sub> H <sub>48</sub> O <sub>2</sub>	0,001	2972,3
Heptadecil heptadecanoato	18,05	2,07	833	895	218.24	C <sub>34</sub> H <sub>68</sub> O <sub>2</sub>	0,003	3356,9
8-triciclo[5.2.1.0 <sup>2,6</sup> ]dec-3-acetato de enila	7,25	2,23	827	840	158.66	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	0,006	1434,6
Ácido hexadecanoico, octadecil éster	19,05	2,5	800	800	261.89	C <sub>34</sub> H <sub>68</sub> O <sub>2</sub>	0,005	3591,1
Ácido benzóico, tetradecil éster	13,75	2,165	859	870	292.92	C <sub>21</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	0,006	2421,9
4-terc-Butil ciclohexil acetato	6,05	1,8	810	810	432.01	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	0,047	1295,7
Etil 4-etoxibenzoato	8,25	2,26	897	897	114.48	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	0,008	1559,4
Ácido benzóico, 2-hidroxi-, éster pentílico	8,5	2,1	826	833	259.98	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	0,011	1591,6
Ácido salicílico, éster terc.-butílico	10,1	2,075	818	906	94.340	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	0,002	1812,6
1,2-ácido benzeno dicarboxílico, éster bis (2-metilpropil)	10,55	2,445	935	935	14213	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	0,363	1880,7
Homosalato	10,65	2,205	865	875	280.87	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>	0,005	1895,0
Naftalen-2-il 4-etilbenzoato	11,15	1,805	700	712	286.94	C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	0,008	1973,0
Acetato de Tocoferol	17,4	2,35	828	852	560.46	C <sub>31</sub> H <sub>52</sub> O <sub>3</sub>	0,022	3206,8
Ácido salicílico, éster 1-metilpropílico	9,25	2,11	886	911	233.59	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	0,007	1691,4
Benzoato de heptilo	13,2	2,15	884	884	320.54	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	0,005	2321,1
Benzoato de tetradecil	14,3	2,165	860	860	253.44	C <sub>21</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	0,005	2527,2
(3-Metilfenil) metanol, 2-metilpropil éter	8,4	1,84	829	878	270.38	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O	0,010	1578,0
(3-Metilfenil) metanol, 1-metilpropil éter	9,2	1,845	890	890	232.87	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O	0,016	1684,1
Eteno, 1,1'-[oxibis(2,1-etanodioloxi)]bis-	10,05	1,59	538	538	166.43	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	0,009	1804,0
(4-Metilfenil) metanol, 1-metilpropil éter	10,75	1,845	911	911	887.98	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O	0,071	1909,6
Pentano, 1-(2-propeniloxi)-	12,3	1,525	835	835	71.641	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	0,001	2161,3

1,3-Dioxolane, 2-pentadecil-	12	2,635	857	899	48.824	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	0,002	2112,7
(4-Metilfenil) metanol, 2-metilpropil éter	7,6	1,815	881	912	290.23	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O	0,025	1475,9
(4-Metilfenil) metanol, 1-metilpropil éter	10,1	1,81	921	921	737.19	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O	0,084	1812,0
p-Cresol	5,3	1,465	819	849	342.25	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	0,167	1215,4
2,4-Di-terc-butilfenol	7,95	1,975	874	874	506.36	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O	0,013	1519,9
ë-Tocoferol	16,5	2,285	829	835	183.02	C <sub>27</sub> H <sub>46</sub> O <sub>2</sub>	0,008	2997,2
ç-Tocoferol	16,95	2,345	833	833	335.43	C <sub>28</sub> H <sub>48</sub> O <sub>2</sub>	0,018	3102,1
tris(2-etilhexil) fosfato	14,1	1,855	822	822	562.75	C <sub>24</sub> H <sub>51</sub> O <sub>4</sub> P	0,017	2487,0
Dimetil ftalato	7,75	2,625	895	895	151.11	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	0,012	1495,6
Dibutil ftalato	8,7	2,615	856	877	71.069	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	0,003	1619,1
Ácido Ftálico, Éster Hex-2-In-4-Il Isobutil	11,15	2,575	919	919	761.50	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	0,017	1975,1
Ácido Ftálico, Éster Pentílico Oct-3-Il	11,2	2,465	780	780	57.759	C <sub>21</sub> H <sub>32</sub> O <sub>4</sub>	0,001	1982,7
Ácido ftálico, éster 3-metilbutil octil	11,85	2,435	852	852	1833.1	C <sub>21</sub> H <sub>32</sub> O <sub>4</sub>	0,043	2087,2
Bis (2-etilhexil) ciclo hexano-1,2-dicarboxilato	14,15	2,1	872	872	2527.4	C <sub>24</sub> H <sub>44</sub> O <sub>4</sub>	0,067	2497,2
Bis(2-etilhexil) ftalato	14,5	2,29	942	942	16587	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	0,641	2567,6
1,3 - ácido benzeno dicarboxílico, éster bis (2-etilhexil)	15,45	2,09	858	858	590.63	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	0,007	2763,3
Ácido ftálico, di(hept-3-il) éster	15,45	2,295	797	899	434.99	C <sub>22</sub> H <sub>34</sub> O <sub>4</sub>	0,050	2764,1
Ácido ftálico, bis(7-metiloctil) éster	15,6	2,34	862	862	672.92	C <sub>26</sub> H <sub>42</sub> O <sub>4</sub>	0,068	2797,6
Ácido ftálico, bis(7-metilocti) éster	15,7	2,325	891	891	745.72	C <sub>26</sub> H <sub>42</sub> O <sub>4</sub>	0,045	2818,9
Ácido ftálico, decil 7-metiloct-3-in-5-il éster	15,8	2,36	893	920	850.71	C <sub>27</sub> H <sub>40</sub> O <sub>4</sub>	0,072	2840,3
Didecano - 2 - il ftalato	15,85	2,205	847	852	294.67	C <sub>28</sub> H <sub>46</sub> O <sub>4</sub>	0,006	2850,4
Ácido ftálico, decil 7-metiloct-3-in-5-il éster	15,95	2,365	922	947	649.56	C <sub>27</sub> H <sub>40</sub> O <sub>4</sub>	0,031	2872,2
Ácido ftálico, ciclobutil heptil éster	16,05	2,38	969	995	503.07	C <sub>19</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub>	0,014	2893,5
Ácido Bromododecanóico	10,35	1,77	633	633	1519.7	C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> BrO <sub>2</sub>	0,231	1849,2
Ácido 9-octadecenóico, éster 2,2,2-trifluoroetilico	14,65	1,655	782	782	295.48	C <sub>20</sub> H <sub>35</sub> F <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	0,080	2595,5
Benzeno, (iodometil)-	5,3	2,44	950	950	252.62	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> I	0,084	1217,1
Ciclodeceno, 3-bromo-	8,05	1,7	808	824	196.05	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> Br	0,011	1532,3
1-(clorometil)-2-[4-(trifluorometil)fenil]benzeno	8,65	2,74	826	859	33.457	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> ClF <sub>3</sub>	0,002	1612,8
3-Heptine, 2,2,6-trimetil-5-cloro-6-fenil-	10	2,52	844	844	157.91	C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> Cl	0,004	1798,9
Pentadecan-2-il 2,2-dicloroacetato	11,05	1,585	843	849	32.428	C <sub>17</sub> H <sub>32</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,001	1956,6
1-cloro-1,1-difluoropentano-2,4-diona	12,2	2,5	843	881	172.42	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ClF <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,014	2146,8
Pentadec-7-eno, 7-bromometil-	12,65	1,605	826	826	177.59	C <sub>16</sub> H <sub>31</sub> Br	0,025	2222,2

Pentadec-7-eno, 7-bromometil-	12,75	1,6	807	807	70.802	C <sub>16</sub> H <sub>31</sub> Br	0,002	2239,8
2H-Piran, 2-(bromometil)tetrahidro-	13,05	2,515	853	909	90.252	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> 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 <sub>18</sub> H <sub>17</sub> BrN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,008	2347,6
Pentadec-7-eno, 7-bromometil-	14,15	1,64	812	823	390.89	C <sub>16</sub> H <sub>31</sub> Br	0,111	2495,7
1,2,3,4-tetrahidro-4-ácido fenantreno acético, 2,2,2-trifluoroetil éster	14,15	2,475	721	748	111.98	C <sub>18</sub> H <sub>17</sub> F <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	0,002	2498,3
α-Amirona	18,1	3,375	832	834	192.02	C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> O	0,004	3361,9
Estigmasterol	17,75	2,78	805	825	106.74	C <sub>29</sub> H <sub>48</sub> O	0,002	3289,8
Colestan-3-ol	17,85	2,485	819	837	399.61	C <sub>27</sub> H <sub>48</sub> O	0,021	3312,0
Colestan-3-ona, (5α)-	17,15	2,75	871	871	6056.7	C <sub>27</sub> H <sub>46</sub> O	0,107	3150,2
Colestan-3-ol, (3α,5α)-	17,25	2,485	880	880	9970.0	C <sub>27</sub> H <sub>48</sub> O	0,396	3172,4
Colésterol	17,45	2,51	875	875	1363.3	C <sub>27</sub> H <sub>46</sub> O	0,102	3219,0
Ácido 3-Oxo -5α-Colan-24-Óico	17,6	2,765	840	840	145.52	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>3</sub>	0,004	3254,9
Colest-4-en-3-ona	17,75	2,95	878	878	722.30	C <sub>27</sub> H <sub>44</sub> O	0,034	3290,5
Colestan-3-ol	18,2	2,705	796	838	994.63	C <sub>27</sub> H <sub>48</sub> O	0,048	3394,2
α-Sitosterol	18,4	2,885	873	873	151.49	C <sub>29</sub> H <sub>50</sub> O	0,009	3441,4
4,8,12-Trimetiltridecan-4-olida	13,45	2,12	846	862	930.91	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	0,027	2366,4
Decano, 3,7-dimetil-	4,45	1,175	932	932	121.16	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	0,024	1127,5
Undecano, 4,7-dimetil-	4,85	1,255	894	915	351.41	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	0,208	1168,5
3,4-Octadieno, 7-metil-	4,95	1,57	835	856	73.717	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub>	0,012	1179,2
Dodecano	5,15	1,295	909	909	1943.2	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	0,144	1199,1
Undecano, 2,6-dimetil-	5,3	1,27	880	880	2415.7	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	0,386	1215,0
Z-1,9-Hexadecadieno	5,3	1,425	821	838	39.775	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub>	0,002	1215,3
Tridecano	5,65	1,31	901	901	455.73	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	0,037	1252,3
Dodecano, 3-metil-	5,8	1,315	805	805	667.68	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	0,057	1268,3
2-Trideceno, (Z)-	5,85	1,445	805	805	245.25	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub>	0,022	1273,8
2-Undeceno, 5-metil-	5,85	1,28	831	858	2978.6	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	0,370	1273,5
Tridecano	6,1	1,33	972	972	4785.7	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	0,631	1300,2
4-Trideceno, (Z)-	6,2	1,455	780	780	710.04	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub>	0,295	1311,8
Undecano, 5-ethyl-	6,25	1,32	942	942	667.06	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	0,078	1317,3
4-Tetradeceno, (Z)-	6,55	1,46	772	772	185.99	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub>	0,043	1351,6
Dodecano, 2,6,10-trimetil-	6,75	1,325	957	957	6134.8	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	0,849	1374,1
7-Pentadecine	6,95	1,63	800	807	383.44	C <sub>15</sub> H <sub>28</sub>	0,184	1397,4
Tetradecano	6,95	1,37	971	971	7272.2	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	0,639	1396,9
5,9-Tetradecadine	7,15	1,775	815	842	294.49	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub>	0,081	1421,6
5-Hexadecine	7,25	1,665	799	799	344.44	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub>	0,139	1433,5
2,6,10-Trimetiltridecano	7,45	1,35	926	926	4281.9	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	0,478	1456,9
Tridecano, 2-metil-	7,55	1,38	915	915	350.49	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	0,013	1469,0
Pentadecano	7,75	1,405	959	959	4573.8	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	0,913	1493,2

Hexadecano	8,15	1,39	930	930	331.71	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	0,020	1544,6
7-Hexadeceno, (Z)-	8,2	1,52	803	803	231.35	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub>	0,063	1551,3
Dodecano, 2,6,10-trimetil-	8,25	1,4	889	889	1059.0	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	0,198	1557,6
1-Docoseno	8,45	1,53	822	822	185.57	C <sub>22</sub> H <sub>44</sub>	0,020	1583,8
Decano, 2,5-dimetil-	8,5	1,39	814	892	53.874	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	0,001	1590,0
Hexadecano	8,55	1,425	956	956	4794.6	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	0,363	1596,6
Pentadecano, 2,6,10-trimetil-	8,9	1,4	956	956	1944.0	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	0,290	1643,1
3-Eicoseno, (E)-	9,05	1,53	876	876	295.48	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub>	0,075	1663,4
Heptadecano, 2,6-dimetil-	9,35	1,385	936	952	1572.0	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	0,063	1703,3
Heptadecano, 2-metil-	9,65	1,435	845	845	333.53	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	0,025	1746,3
Hexadecano, 3-metil-	9,75	1,445	912	912	667.95	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	0,082	1760,6
Heptadecano, 2-metil-	9,9	1,43	845	863	224.65	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	0,011	1782,0
Octadecano	10	1,47	946	946	4409.6	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	0,588	1796,4
Decano, 2,3,5,8-tetrametil-	10,15	1,445	922	922	142.08	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	0,007	1818,5
Heptadecano, 2,6-dimetil-	10,3	1,46	910	910	922.98	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	0,113	1840,9
Octadecano, 2-metil-	10,45	1,46	957	957	215.63	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	0,016	1863,3
9-Nonadeceno	10,55	1,58	821	821	197.15	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub>	0,028	1878,6
Octadecano, 2-metil-	10,6	1,44	891	891	225.88	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	0,005	1885,7
Nonadecano, 2-metil-	10,7	1,48	942	942	2777.2	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	0,309	1900,7
cis-2-Metil-7-octadeceno	10,8	1,575	869	869	273.99	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub>	0,088	1916,9
Nonadecano, 2-metil-	10,95	1,48	909	909	560.54	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	0,101	1940,4
2-Metil-7-nonadeceno	11,15	1,58	819	819	305.62	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub>	0,058	1972,4
Eicosano	11,2	1,46	947	947	444.50	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	0,067	1980,1
Eicosano	11,35	1,495	956	956	1480.8	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	0,190	2004,0
10-Henoicoseno (c,t)	11,45	1,58	835	863	93.980	C <sub>21</sub> H <sub>42</sub>	0,008	2020,4
Octadecano, 6-metil-	11,6	1,505	742	764	22.550	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	0,000	2044,4
Eicosano, 2-metil-	11,6	1,485	938	938	736.48	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	0,084	2044,3
10-Henoicoseno (c,t)	11,7	1,615	769	793	86.712	C <sub>21</sub> H <sub>42</sub>	0,005	2060,8
Eicosano, 2-metil-	11,7	1,5	873	873	90.685	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	0,003	2060,5
Eicosano, 2-metil-	11,8	1,475	908	908	142.07	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	0,007	2076,5
Eicosano, 3-metil-	11,95	1,495	742	745	24.621	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	0,000	2100,8
Henoicosano	11,95	1,52	959	959	1231.1	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	0,060	2100,9
5-Etil-5-metilnonadecano	12,1	1,47	833	833	19.103	C <sub>22</sub> H <sub>46</sub>	0,001	2126,6
Henoicosano	12,2	1,5	971	971	881.39	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	0,257	2144,0
Henoicosano	12,4	1,5	971	971	176.67	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	0,010	2178,4
Docosano	12,55	1,53	935	935	1480.7	C <sub>22</sub> H <sub>46</sub>	0,231	2204,5
Dodecano, 6-metil-	12,8	1,535	803	803	27.215	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	0,000	2248,3
Z-12-Pentacoseno	12,9	1,65	690	690	647.67	C <sub>25</sub> H <sub>50</sub>	0,169	2266,2
Tricosano	12,95	1,52	838	838	207.90	C <sub>23</sub> H <sub>48</sub>	0,012	2274,6
Tricosano	13,1	1,545	755	755	1879.7	C <sub>23</sub> H <sub>48</sub>	0,657	2301,0
1-Docoseno	13,15	1,585	787	787	481.82	C <sub>22</sub> H <sub>44</sub>	0,275	2310,3
Octadecano, 2-metil-	13,3	1,53	853	915	1492.5	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	0,328	2337,4

Heptadecano, 2-metil-	13,5	1,54	909	934	1428.8	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	0,325	2373,8
1-Docoseno	13,55	1,645	849	857	548.33	C <sub>22</sub> H <sub>44</sub>	0,281	2383,2
Octadecano	13,65	1,56	956	956	1501.2	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	0,407	2401,1
Nonadecano, 2-metil-	13,85	1,545	937	937	1281.8	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	0,323	2438,8
Tetracosano	14,05	1,55	938	938	1110.7	C <sub>24</sub> H <sub>50</sub>	0,247	2476,6
Octadecano	14,2	1,57	951	951	1061.3	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	0,297	2505,2
Nonadecano, 2-metil-	14,35	1,565	942	942	834.98	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	0,183	2535,2
Octadecano, 2-metil-	14,5	1,565	938	938	385.84	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	0,027	2565,2
Octadecano	14,7	1,58	955	955	706.39	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	0,253	2605,3
Eicosano, 2-metil-	14,85	1,57	956	956	567.65	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	0,230	2635,2
Pentadecano, 2-metil-	15,15	1,61	905	905	435.37	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	0,102	2695,4
Eicosano, 2-metil-	15,35	1,585	928	928	350.93	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	0,142	2739,2
Eicosano, 2-metil-	15,45	1,585	944	944	250.85	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	0,075	2761,4
Squaleno	15,65	1,925	858	858	282.43	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub>	0,058	2806,8
Tridecano, 2-metil-	15,65	1,615	881	881	254.03	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	0,041	2805,7
Octadecano, 2-metil-	15,8	1,6	900	918	100.88	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	0,010	2837,6
Esqualeno	15,8	1,95	924	924	3576.4	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub>	0,300	2838,8
Tetradecano	15,9	1,6	945	945	133.92	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	0,048	2858,9
Eicosano, 2-metil-	16,1	1,645	940	940	374.96	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	0,074	2901,7
Nonadecano, 2-metil-	16,25	1,62	912	929	122.12	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	0,050	2936,5
Nonacos-1-eno	16,6	1,715	830	846	72.475	C <sub>29</sub> H <sub>58</sub>	0,026	3018,3
Octadecano, 2-metil-	16,7	1,64	950	950	64.135	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	0,037	3041,2
Dodecano, 2,7,10-trimetil-	17,1	1,655	876	876	21.966	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	0,001	3134,3
Octadecano, 2-metil-	17,6	1,675	801	807	26.875	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	0,008	3250,7
4-benzoxazolol, 2-metil, acetato (éster)	5,55	1,665	835	864	67.093	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>3</sub>	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 <sub>16</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,019	2915,1
4-Aminoresorcinol	5,7	1,485	801	801	379.74	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>	0,010	1258,0
5-Amino-3-metilpirazol	5,7	1,43	843	843	454.20	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub>	0,027	1257,9
3-Butenamida	8,95	1,415	918	958	66.150	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> NO	0,001	1649,8
2-Propanamina, N,N'-metanotetraailbis-	9,55	1,545	820	995	205.96	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub>	0,009	1732,3
N-metilprop-2-in-1-amina	9,7	1,59	821	866	158.02	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> 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 <sub>10</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>5</sub>	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 <sub>10</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	0,091	1972,1
4-Metil-3-(O-metilbenzil) pentanonitrila	11,45	1,845	855	878	261.25	C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> N	0,018	2021,1
Hidrazida de hexadecano	11,6	1,775	716	719	227.98	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> 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 <sub>19</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,003	2060,3

2-Propin-1-amina, N,N-dimetil-	11,8	1,665	824	915	375.08	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> N	0,029	2077,1
Propan-2-ol, 1-[1-(2,3-dihidrobenczo[1,4]dioxin-2-yl)etoxi]-3-(piperidin-1-il)-	12	1,34	751	805	21.162	C <sub>18</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>4</sub>	0,000	2109,0
Fenotilamina, N-benzil-à-metil-	12,15	1,89	966	966	536.47	C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> N	0,015	2136,5
6-Nitroundec-5-eno	12,65	1,72	804	804	18.978	C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub>	0,000	2222,6
Octocrileno	15,15	2,92	916	916	315.91	C <sub>24</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>2</sub>	0,005	2699,7
N-[2-(Dimetilamino)etilamino]-2-(2-tienilo)-4-quinolinamina	11,6	1,34	879	999	89.492	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> S	0,003	2043,9
Hexatiano	11,65	1,545	928	928	3877.0	S <sub>6</sub>	3,152	2052,5
Hexatiano	12,25	1,405	804	804	40.127	S <sub>6</sub>	0,002	2152,3
Ácido sulfuroso, éster de ciclohexilmetiloctadecilo	12,65	1,65	752	768	216.61	C <sub>25</sub> H <sub>50</sub> O <sub>3</sub> S	0,024	2222,4
Ácido sulfuroso, éster decil 2 - etilhexil	16,55	1,64	869	891	91.875	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> O <sub>3</sub> 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	<sup>1</sup> D (min)	<sup>2</sup> D (min)	S	R	S/N	Formula	Área	LTPRI
Ácido tetradecanóico	10,1	1,66	846	846	216.67	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	0,049	1811,6
Ácido hexadecanóico	11,25	1,785	903	903	2303.2	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	0,520	1988,8
Z-11- Ácido hexadecanóico	11,45	1,7	745	745	188.01	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	0,067	2020,7
Ácido (E)-octadec-13-enóico	12,4	1,85	801	801	111.43	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	0,021	2179,5
Ácido octadecanóico	12,55	1,775	831	831	511.43	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	0,183	2205,2
Ácido octadecanóico	12,95	1,62	746	749	218.19	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	0,018	2274,9
Álcool Benzílico	6,05	1,255	804	804	15.722	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	0,000	1294,8
1,22-Docosanodiol	12,6	1,77	720	733	59.474	C <sub>22</sub> H <sub>46</sub> O <sub>2</sub>	0,025	2213,9
Octacosanol	13,45	1,63	822	822	585.76	C <sub>28</sub> H <sub>58</sub> O	0,218	2364,9
Ambreína	17	2,565	838	838	70.701	C <sub>30</sub> H <sub>52</sub> O	0,002	3114,6
n-Tridecan-1-ol	5,95	1,425	796	821	44.217	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub> O	0,011	1284,4
4-metil-3-propan-2-ilpent-1-in-3-ol	7,75	1,48	811	811	51.906	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O	0,004	1493,3
tau.-Cadinol	9	2,08	819	822	95.000	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	0,008	1658
α Cadinol	9,1	2,125	871	871	61.769	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	0,005	1671,4
Heptadecanal	18	2,055	845	868	36.469	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O	0,003	3345,2
cis-Calameneno	8,05	1,995	938	938	351.72	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub>	0,012	1532,9
Benzeno, (1-butilhexitil)-	8,1	1,705	807	807	41.255	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub>	0,003	1538,8
4-Isopropil-6-metil-1-metileno-1,2,3,4-tetrahidronaftaleno	8,2	2,12	800	800	17.839	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub>	0,000	1552,6
Benzeno, (1-butilhéptil)-	8,85	1,715	824	824	229.63	C <sub>17</sub> H <sub>28</sub>	0,021	1637,1
Benzeno, (1-propilóctil)-	8,95	1,72	883	883	115.24	C <sub>17</sub> H <sub>28</sub>	0,006	1650,5
Benzeno, (1-etilnonil)-	9,1	1,75	789	789	79.697	C <sub>17</sub> H <sub>28</sub>	0,007	1670,6
Benzeno, (1-metilundecil)-	9,4	1,77	912	942	53.503	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub>	0,005	1711,4
Benzeno, 1,1'-(3,3-dimetil-1-butenilideno) bis-	9,5	2,39	786	786	134.67	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub>	0,004	1727,1
Benzeno, (1-pentil héptil)-	9,55	1,725	838	838	276.26	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub>	0,029	1732,7
Benzeno, (1-propilnonil)-	9,65	1,75	835	835	119.50	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub>	0,012	1747
Benzeno, (1-metil undecil)-	10,1	1,795	842	863	82.134	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub>	0,008	1811,9
Benzeno, (1-pentil óctil)-	10,25	1,735	770	782	217.27	C <sub>19</sub> H <sub>32</sub>	0,034	1834,2
Benzeno, (1-propil decil)-	10,35	1,77	878	878	101.43	C <sub>19</sub> H <sub>32</sub>	0,011	1849,2
Benzeno, (1-etil nonil)-	10,5	1,79	840	840	59.581	C <sub>17</sub> H <sub>28</sub>	0,005	1871,6
Benzeno, (1-metil dodecil)-	10,8	1,815	813	838	96.063	C <sub>19</sub> H <sub>32</sub>	0,009	1917,5
3-hidroxitbutan-2-ona	5,65	2,365	936	999	26.674	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	0,005	1254,2

2-Tetradecanona	9,45	1,705	819	819	26.786	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O	0,002	1718,3
2-Pentadecanona, 6,10,14-trimetil-	10,35	1,7	855	855	279.10	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O	0,018	1849
2-Heptadecanona	10,75	1,775	747	747	94.246	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> 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 <sub>17</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub>	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 <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	0,004	1573,4
Ciclohexano, hexil-	5,5	1,45	744	858	40.650	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	0,003	1236,6
Ciclohexano, 1-metil-2-pentil-	6	1,42	819	819	108.02	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	0,020	1289,8
1,1'-Biciclohexil	6,15	1,7	866	866	68.772	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub>	0,007	1306,6
1,1'-Biciclohexil, 2-metil-, cis-	6,6	1,665	837	837	66.429	C <sub>13</sub> H <sub>24</sub>	0,010	1357,7
Decahidro-1,1,4a,5,6-pentametilnaftalene	6,7	1,595	764	783	127.65	C <sub>15</sub> H <sub>28</sub>	0,047	1368,9
Ciclohexano, 1-metil-4-(1-metiletil)-, cis-	6,9	1,455	832	832	170.02	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	0,040	1391,4
1-NonilCicloheptane	7,1	1,645	794	836	30.391	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub>	0,008	1415,4
Ciclohexano, octyl-	7,35	1,52	808	820	125.74	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub>	0,010	1445,2
Naftaleno, decahidro-1,4a-dimetil-7-(1-metiletil)	7,7	1,73	826	826	108.10	C <sub>15</sub> H <sub>28</sub>	0,008	1487,8
Ciclopentano, 1-hexil-3-metil-	8,55	1,425	832	846	44.086	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	0,006	1596,6
Ciclohexano, decil-	9	1,57	774	794	41.011	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub>	0,002	1656,8
1,1'-Biciclohexil, 2-metil-	9,35	1,525	757	757	57.193	C <sub>13</sub> H <sub>24</sub>	0,004	1703,6
Ciclohexano, 1,1'-(1,5-pentanodil)bis-	9,75	1,595	813	813	52.548	C <sub>17</sub> H <sub>32</sub>	0,004	1760,9
Ciclopentano, 1-hidroximetil-1,3-dimetil-	10,05	1,565	828	828	120.75	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	0,007	1803,9
Octadecahidrobenzo[cd]pireno	11,4	2,375	891	891	190.50	C <sub>19</sub> H <sub>30</sub>	0,007	2014,4
Ciclododecano, octil-	12,45	1,59	786	786	87.046	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub>	0,027	2187,3
L-Leucine, metil éster	4,15	3,105	873	901	14.042	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub>	0,001	1095,1
(Z)-(Z)-Hex-3-en-1-yl 2-metilbut-2-enoate	8,2	1,54	824	865	49.123	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	0,003	1551,4
Ácido Oxalico, Ciclohexilmetil etil éster	10,15	1,605	788	817	29.617	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>	0,004	1818,9
1,2-Ácido Benzenodicarboxílico, bis(2-metilpropil) éster	10,6	2,39	938	938	1716.1	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	0,120	1888
Ácido Hexadecanoico, metil éster	10,9	1,74	896	896	572.12	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	0,028	1933,2
Estearato de metila	12,15	1,765	879	879	595.09	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	0,028	2136,1
Oxalic acid, butil ciclo hexil metil éster	12,75	1,675	846	846	208.54	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	0,025	2240
Ácido eicosanoico, metil éster	13,3	1,78	742	742	219.55	C <sub>21</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub>	0,008	2338,1
Ácido docosanoico, metil éster	14,35	1,81	801	801	365.05	C <sub>23</sub> H <sub>46</sub> O <sub>2</sub>	0,015	2536

Ácido heneicosanóico, metil éster	15,35	1,82	938	938	416.35	C <sub>22</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub>	0,017	2740,1
Ácido benzóico, 4-etoxi-, etil éster	8,55	2,05	877	877	168.14	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	0,058	1597,9
Etanol, 2-fenoxi-	8	1,325	893	893	116.64	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	0,045	1524,9
2,4-Di-terc-butilfenol	8	1,935	919	919	385.40	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O	0,020	1526,3
dl-à-Tocoferol	17,25	2,355	868	868	171.55	C <sub>29</sub> H <sub>50</sub> O <sub>2</sub>	0,029	3171,9
Ácido metilfosfônico, di(2-metilpentil) éster	8,65	1,55	841	936	39.771	C <sub>13</sub> H <sub>29</sub> O <sub>3</sub> P	0,003	1610,1
Ácido ftálico, hex-2-in-4-il isobutil éster	11,2	2,505	916	916	189.27	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	0,009	1982,8
Dibutil ftalato	11,25	2,39	847	897	21.756	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	0,001	1990,4
Diamil ftalato	11,85	2,42	839	839	449.84	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub>	0,019	2087,2
1,2-ácido ciclohexanodicarboxílico, bis(2-etilhexil) éster	14,15	2,085	830	830	241.69	C <sub>24</sub> H <sub>44</sub> O <sub>4</sub>	0,009	2497,1
Bis(2-etilhexil) ftalato	14,5	2,26	940	940	2002.0	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	0,097	2567,5
1,3-Benzenodicarboxílico acid, bis(2-etilhexil) éster	15,45	2,07	844	844	122.89	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	0,004	2763,2
Ácido ftálico, bis(7-metil octil) éster	15,85	2,36	897	897	109.16	C <sub>26</sub> H <sub>42</sub> O <sub>4</sub>	0,015	2850,9
Ácido ftálico, 2-Ciclohexiletil nonil éster	16,05	2,34	905	905	69.368	C <sub>25</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	0,003	2893,4
Ácido 1,2,4-benzenotricarboxílico, 1,2-dimetil éster	19,25	2,68	813	948	28.237	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub>	0,001	3638,3
Ácido dicloroacético, 2-tetrahidrofurano metil éster	8,6	1,775	897	939	354.55	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,025	1603,9
2,6-Dimetil-6 Trifluoroacetoxioctano	7,55	1,475	790	833	56.314	C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> F <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	0,027	1469,2
4- Hepta fluorobutiril oxihexa decano	9,1	1,535	851	851	65.966	C <sub>20</sub> H <sub>33</sub> F <sub>7</sub> O <sub>2</sub>	0,021	1670,1
3-Heptine, 2,2,6-trimetil-5-cloro-6-fenil-	10	2,505	893	905	89.019	C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> Cl	0,007	1798,8
Cloreto de (9Z,12Z)-octadeca-9,12-dienoil	12,45	1,875	830	840	57.748	C <sub>18</sub> H <sub>31</sub> ClO	0,013	2188,1
Pentadec-7-eno, 7-bromometil-	13,25	1,615	854	854	580.51	C <sub>16</sub> H <sub>31</sub> Br	0,167	2328,5
Pentadec-7-eno, 7-bromometil-	14,65	1,645	818	818	279.72	C <sub>16</sub> H <sub>31</sub> Br	0,246	2595,5
Pentadec-7-eno, 7-bromometil-	15,15	1,645	730	730	160.29	C <sub>16</sub> H <sub>31</sub> Br	0,042	2695,5
Pentadec-7-eno, 7-bromometil-	16	1,69	743	743	41.438	C <sub>16</sub> H <sub>31</sub> Br	0,032	2880,5
Octadecano, 1-iodo-	16,95	1,66	897	897	90.905	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> I	0,017	3099,5
Lupeol	18,3	3,58	789	789	180.89	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub> O	0,007	3409,2
ç-Sitostenona	18,7	3,595	773	780	299.15	C <sub>29</sub> H <sub>48</sub> O	0,018	3502,3
24-Noroleana-3,12-dieno	18,1	3,29	811	811	167.79	C <sub>29</sub> H <sub>46</sub>	0,006	3361,6
Colestan-3-ona, (5α)-	17,15	2,66	850	850	515.53	C <sub>27</sub> H <sub>46</sub> O	0,015	3149,8
Colestan-3-ol, (3α,5α)-	17,4	2,31	872	872	727.76	C <sub>27</sub> H <sub>48</sub> O	0,077	3206,6
Colésterol	17,55	2,39	822	822	318.36	C <sub>27</sub> H <sub>46</sub> O	0,042	3241,8

Colest-4-en-3-ona	17,75	2,885	844	844	218.11	C <sub>27</sub> H <sub>44</sub> O	0,012	3290,3
α-Sitosterol	18	2,875	750	759	178.40	C <sub>29</sub> H <sub>50</sub> O	0,008	3348,4
Colestan-3-ol	18,25	2,64	801	806	246.51	C <sub>27</sub> H <sub>48</sub> O	0,079	3405,6
á-Sitosterol	18,45	2,83	823	823	132.53	C <sub>29</sub> H <sub>50</sub> O	0,028	3452,8
4,8,12,16-Tetrametilheptadecan-4-olida	13,45	2,1	889	889	261.27	C <sub>21</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	0,013	2366,4
Eicosano, 2-metil-	14,35	1,54	945	945	1188.1	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	1,417	2535,1
Decano, 2,5,9-trimetil-	4,2	1,195	859	905	21.692	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	0,003	1102
Decano, 2,9-dimetil-	4,85	1,235	808	856	60.289	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	0,021	1168,4
Dodecano	5,2	1,27	893	893	422.02	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	0,064	1204,4
Undecano, 4,6-dimetil-	5,3	1,25	902	902	415.64	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	0,054	<b>1215</b>
Decano, 2,6,7-trimetil-	5,85	1,265	879	888	480.15	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	0,068	1273,5
Tridecano	6,1	1,32	941	941	551.38	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	0,140	1300,2
Dodecano, 2,6,10-trimetil-	6,75	1,315	925	925	1141.1	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	0,265	1374,1
Tetradecano	7	1,345	964	964	1143.2	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	0,228	1402,7
2,6,10-Trimetiltridecano	7,45	1,34	931	931	508.87	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	0,171	1456,9
Heptadecano, 2-metil-	7,7	1,2	836	907	13.094	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	0,000	1486,7
Tetradecano, 4-etil-	7,75	1,31	876	876	96.997	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	0,004	1493
Pentadecano	7,8	1,38	940	940	645.41	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	0,119	1499,2
Decano, 2,3,5,8-tetrametil-	8,1	1,335	872	872	119.96	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	0,007	1538
Pentadecano	8,2	1,365	939	939	155.04	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	0,035	1551
Pentadecano, 2-metil-	8,3	1,375	895	895	141.11	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	0,047	1564
Hexadecano	8,6	1,4	917	917	401.57	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	0,076	1603,1
Pentadecano, 2,6,10-trimetil-	8,95	1,375	935	935	245.58	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	0,051	1649,7
Hexadecano, 3-metil-	9,05	1,405	853	853	88.939	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	0,012	1663,1
3,5-Dimetildodecano	9,2	1,4	900	932	61.240	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	0,003	1683,1
Heptadecano	9,3	1,435	905	905	863.71	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	0,185	1696,5
Pentadecano, 2,6,10,14-tetrametil-	9,35	1,37	810	810	130.06	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	0,004	1703,3
Heptadecano, 2-metil-	9,65	1,425	867	888	402.87	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	0,091	1746,3
Heptadecano, 2-metil-	9,8	1,435	898	898	204.30	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	0,047	1767,7
Heptadecano, 2-metil-	10,05	1,43	944	966	894.33	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	0,274	1803,6
Heptadecano, 2,6-dimetil-	10,3	1,45	911	911	583.19	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	0,072	1840,9
Octadecano, 2-metil-	10,7	1,46	922	922	1088.8	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	0,551	1900,7
Nonadecano, 2-metil-	10,95	1,47	855	855	1013.3	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	0,218	1940,4
1-Docosene	11,1	1,57	916	916	316.12	C <sub>22</sub> H <sub>44</sub>	0,108	1964,5
Eicosano	11,35	1,47	954	954	1399.4	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	0,441	2004
Eicosano, 2-metil-	11,6	1,48	947	947	312.56	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	0,026	2044,3
10-Heneicoseno (c,t)	11,7	1,59	843	843	444.09	C <sub>21</sub> H <sub>42</sub>	0,482	2060,7
Eicosano, 10-metil-	11,85	1,48	839	839	1739.0	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	0,708	2084,6
Heneicosano	12	1,495	960	960	2328.1	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	0,744	2109,5

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

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

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

Naftaleno, 1,6-dimetil-4-(1-metiletil)-	9,25	2,365	891	891	68.626	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub>	0,004	1691,9
1H-Indene, 2,3-dihidro-1,1,3-trimetil-3-fenil-	9,5	2,405	843	843	113.96	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub>	0,007	1727,2
Benzeno, (1-pentilheptil)-	9,55	1,745	852	869	365.26	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub>	0,054	1732,7
Benzeno, (1-propilnonil)-	9,65	1,76	870	870	117.87	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub>	0,010	1747
Benzeno, (1-hexilheptil)-	10,2	1,765	892	892	345.66	C <sub>19</sub> H <sub>32</sub>	0,036	1826,8
Benzeno, (1-butilnonil)-	10,25	1,77	806	806	246.70	C <sub>19</sub> H <sub>32</sub>	0,032	1834,3
Benzeno, (1-propildecil)-	10,35	1,78	947	947	131.23	C <sub>19</sub> H <sub>32</sub>	0,015	1849,2
Benzeno, (1-etilnonil)-	10,5	1,81	805	805	96.472	C <sub>17</sub> H <sub>28</sub>	0,011	1871,7
Benzeno, (1-metildodecil)-	10,75	1,85	883	883	313.42	C <sub>19</sub> H <sub>32</sub>	0,057	1909,7
Fluoranteno	12,15	3,28	965	965	125.94	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	0,019	2131,8
Fluoranteno	12,45	3,505	909	916	124.05	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	0,018	2184,2
Fenantreno	10,25	2,985	901	901	75.973	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	0,009	1837,3
Azuleno	6,25	1,725	879	918	30.769	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	0,002	1318
3,4-Hexanediona, 2,2,5-trimetil-	7	1,36	816	944	46.943	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	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 <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	0,009	1567,1
2,3-Hexanediona	8,6	1,785	999	999	178.58	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	0,022	1604
2-Octanona	9,4	1,74	826	922	72.852	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	0,009	1711,3
2-Nonadecanona	10,35	1,715	790	825	335.23	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O	0,021	1849
7-Acetyl-6-etil-1,1,4,4-tetrametiltetralina	10,45	2,335	848	848	173.59	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> 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 <sub>17</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub>	0,012	1935
Ciclohexanona, 3-butyl-	12,9	1,665	801	801	895.52	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	0,357	2266,3
2-Pentacosanona	16,2	1,89	782	796	96.978	C <sub>25</sub> H <sub>50</sub> 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 <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O	0,047	3020,2
2-Undecanona, 6,10-dimetil-	17,9	2,03	656	656	124.79	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O	0,006	3321,8
1,1'-Bis(ciclooct-2-en-4-ona)	18,7	3,665	816	817	153.75	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	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 <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O	0,005	2207,7
Ciclopentano, 1-hexil-3-metil-	5,05	1,37	770	770	62.940	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	0,030	1189,1
Ciclohexano, hexil-	5,55	1,445	788	788	37.081	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	0,016	1241,9
Azuleno	5,8	1,93	867	867	58.891	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	0,023	1269,4
Ciclohexano, 2-propenil-	6,45	1,5	809	828	10.945	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub>	0,001	1340,3
α-copaeno	6,9	1,685	876	876	40.462	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0,001	1391,8
1-Isopropil-4,7-dimetil-1,2,3,5,6,8a-hexahidronaftaleno	8	1,88	821	827	57.239	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0,006	1526,1
Ciclotetradecano	8,5	1,465	762	762	37.422	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub>	0,016	1590,2
Ciclohexano, (1-metiletil)-	9,75	1,61	712	741	30.082	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	0,005	1761

Octadecahidrobenzo[cd]pireno	11,4	2,4	886	887	241.72	C <sub>19</sub> H <sub>30</sub>	0,009	2014,5
Kaur-16-eno	11,65	2,375	874	876	151.60	C <sub>20</sub> H <sub>32</sub>	0,014	2054,8
Ciclopentano, 1,1'-[3-(2-ciclopentiletil)-1,5-pentanedil]bis-	16,2	1,68	751	751	91.241	C <sub>22</sub> H <sub>40</sub>	0,073	2925,1
17α,21β-28,30-Bisnorhopano	16,85	2,62	803	803	174.92	C <sub>28</sub> H <sub>48</sub>	0,013	3079,9
Ciclohexano, pentil-	4,55	1,335	777	777	84.585	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub>	0,018	1138
Ciclopentano, 1-pentil-2-propil-	9,4	1,525	780	780	45.632	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub>	0,003	1710,8
Ácido Hidratrópico, éster 3-metilbut-2-en-1-il	14,55	2,39	749	823	24.763	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	0,002	2578
Ácido 2,2-dimetilpropiónico, éster decilo	14,9	1,595	726	726	31.061	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	0,002	2645,3
Ácido Heptadecanóico, heptadecil éster	18,05	2,04	802	827	83.092	C <sub>34</sub> H <sub>68</sub> O <sub>2</sub>	0,028	3356,7
14 -metilpentadecanoato de metilo	10,9	1,765	782	782	709.19	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	0,047	1933,2
11, ácido 14-eicosadienoico, éster metílico	17,3	1,845	803	825	30.821	C <sub>21</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	0,012	3181,6
Ácido Ciclo butano carboxílico, Éster 2-Propenílico	4,5	1,345	802	827	40.441	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	0,013	1132,9
Ácido Benzóico, 4-Etoxi éster etílico	8,5	2,095	844	844	200.27	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	0,069	1591,5
Ácido Oxálico, Éster Di (Ciclo-Hexilmetil)	12,05	1,645	791	791	953.22	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub>	0,135	2118,5
Ácido Hexadecanóico, éster metílico	12,15	1,8	814	814	307.66	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	0,021	2136,2
Ácido Oxálico, Éster Di (Ciclo-Hexilmetil)	12,65	1,67	802	802	1229.2	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub>	0,193	2222,4
Citrato de acetil tributil	12,95	2,265	926	926	413.01	C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> O <sub>8</sub>	0,013	2276,8
Ácido Benzóico, 4-Etoxi éster etílico	9,05	1,8	899	906	50.858	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	0,020	1664,0
Ciclobutil 4-metoxibenzoato	9,65	2,08	854	956	35.879	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	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 <sub>22</sub> H <sub>15</sub> F <sub>5</sub> O <sub>4</sub>	0,004	2657,3
Octocrileno	15,15	2,925	876	876	112.38	C <sub>24</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>2</sub>	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 <sub>19</sub> H <sub>19</sub> ClO <sub>5</sub>	0,004	3073,4
4,8,12,16-Tetrametilheptadecan-4-olida	13,45	2,145	899	899	472.23	C <sub>21</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	0,018	2366,5
1-Ciclohexiletanol, metil éter	18,85	2,475	772	795	54.022	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	0,003	3544,5
1-(propoximetoxi)propano	8,2	1,61	795	999	62.429	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	0,005	1551,5
2-Butanol, 3-(2,2-dimetilpropoxi)-	16,7	2,78	749	798	47.981	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	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 <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	0,010	1618,3
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 <sub>23</sub> H <sub>30</sub> O <sub>5</sub>	0,002	2619,1

(4-Metilfenil) metanol, 1-metilpropil éter	9,35	1,8	752	859	27.858	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O	0,005	1704,3
2,4-Di-terc-butilfenol	7,95	1,98	933	933	580.77	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O	0,042	1519,9
Fenol, 2,4-bis(1-metil-1-feniletíl)-	14,35	3,215	864	864	334.25	C <sub>24</sub> H <sub>26</sub> O	0,015	2530,7
2-terc-butilciclohexil metilfosfonofluoridato	14,1	1,875	801	856	617.57	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> FO <sub>2</sub> P	0,024	2487,0
Ácido 1,2-benzenodicarboxílico, éster bis(2-metilpropil)	10,55	2,45	943	943	9341.7	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	0,568	1880,7
Dibutil ftalato	11,2	2,52	959	959	92.998	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	0,007	1982,9
Ftalato de diamil	11,85	2,445	864	864	1024.6	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub>	0,060	2087,2
Ácido 1,2-benzeno dicarboxílico, éster butil octil	12,95	2,43	931	965	186.92	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub>	0,007	2277,3
Ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, éster bis(2-etilhexil)	14,15	2,12	900	900	593.88	C <sub>24</sub> H <sub>44</sub> O <sub>4</sub>	0,026	2497,2
Ftalato de didecan-2-il	14,25	2,275	805	813	90.713	C <sub>28</sub> H <sub>46</sub> O <sub>4</sub>	0,007	2517,6
Bis(2-metoxietil) ftalato	14,25	1,88	663	741	131.78	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> O <sub>6</sub>	0,008	2516,3
Bis (2-etil-hexil) ftalato	14,45	2,34	931	931	29773	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	1,718	2557,8
Ácido ftálico, éster bis-7-metiloctil	15,6	2,345	814	814	194.25	C <sub>26</sub> H <sub>42</sub> O <sub>4</sub>	0,044	2797,6
ácido ftálico, éster 2-cloropropil nonil	15,7	2,34	849	866	221.19	C <sub>20</sub> H <sub>29</sub> ClO <sub>4</sub>	0,028	2818,9
Ácido ftálico, 7 - metiloct - 3 - in - 5 - il undecil éster	15,8	2,35	887	913	283.13	C <sub>28</sub> H <sub>42</sub> O <sub>4</sub>	0,018	2840,2
Ácido ftálico, 5-metilhex-2-il pentadecil éster	15,85	2,2	838	838	159.09	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub> O <sub>4</sub>	0,006	2850,4
Ácido 1,2-benzenodicarboxílico, éster decil octil	15,9	2,395	821	821	219.91	C <sub>26</sub> H <sub>42</sub> O <sub>4</sub>	0,030	2861,7
Ácido ftálico, 7 - metiloct - 3 - in - 5 - il undecil éster	16	2,38	802	895	67.622	C <sub>28</sub> H <sub>42</sub> O <sub>4</sub>	0,006	2882,9
Ácido ftálico, 5-metilhex-2-il heptadecil éster	16,05	2,375	870	870	156.69	C <sub>32</sub> H <sub>54</sub> O <sub>4</sub>	0,011	2893,5
Ácido ftálico, monoamida, N-etil-N-(3-metilfenil) decil éster	16,25	2,3	800	848	57.176	C <sub>27</sub> H <sub>37</sub> NO <sub>3</sub>	0,005	2939,1
Ácido 1,2-benzenodicarboxílico, 1,2-dimetil éster	19,05	2,8	849	904	58.564	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub>	0,002	3592,2
Dodecano, 1-iodo-	8,1	1,345	899	899	173.31	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> I	0,035	1538,0
1-Iodo-2-metilundecano	9,65	1,43	866	901	298.75	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> I	0,113	1746,3
3-Heptine, 2,2,6-trimetil-5-cloro-6-feniil-	10	2,515	887	887	140.66	C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> Cl	0,010	1798,8
Pentadec-7-eno, 7-bromometil-	10,25	1,55	800	800	123.51	C <sub>16</sub> H <sub>31</sub> Br	0,092	1833,7
7-Heptadecine, 17-cloro-	10,55	1,585	776	776	137.07	C <sub>17</sub> H <sub>31</sub> Cl	0,026	1878,6
4-O-( 2,3-diclorofenil ) 1-O-(2-feniletíl) butanodioato	11,45	1,855	828	828	119.49	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,025	2021,1
Pentadec-7-eno, 7-bromometil-	11,55	1,6	820	820	353.81	C <sub>16</sub> H <sub>31</sub> Br	0,090	2036,6
Pentadec-7-eno, 7-bromometil-	13,2	1,655	869	869	535.00	C <sub>16</sub> H <sub>31</sub> Br	0,310	2319,6
Pentadec-7-eno, 7-bromometil-	13,45	1,7	749	749	543.22	C <sub>16</sub> H <sub>31</sub> Br	1,369	2365,2

Pentadec-7-eno, 7-bromometil-	13,8	1,675	800	800	1061.4	C <sub>16</sub> H <sub>31</sub> Br	3,090	2429,8
Hexadecano, 1-iodo-	16,1	1,64	816	816	778.90	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> I	0,549	2901,7
Pentadec-7-eno, 7-bromometil-	16,35	1,73	730	730	46.613	C <sub>16</sub> H <sub>31</sub> Br	0,040	2960,2
α-Amirina	18,1	3,325	832	832	391.90	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub> O	0,039	3361,7
A'-Neogammacer-22(29)-ene	18	3,175	819	831	283.98	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub>	0,018	3337,9
24-Norursa-3,12-diene	18,3	3,625	817	817	384.46	C <sub>29</sub> H <sub>46</sub>	0,051	3409,4
Colest-5-en-3-ol (3α)-, carbonocloridato	16,15	2,415	842	844	111.66	C <sub>28</sub> H <sub>45</sub> ClO <sub>2</sub>	0,006	2916,3
Ácido 3-Oxo-5α-colan-24-óico	17,15	2,68	842	868	604.17	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>3</sub>	0,030	3149,9
Colestanol	17,25	2,415	824	824	722.63	C <sub>27</sub> H <sub>48</sub> O	0,101	3172,2
Colesterol	17,4	2,5	842	842	534.32	C <sub>27</sub> H <sub>46</sub> O	0,100	3207,4
Andrografolido	17,65	2,49	817	833	99.540	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>5</sub>	0,017	3265,5
Colest-4-en-3-ona	17,7	2,915	859	859	433.20	C <sub>27</sub> H <sub>44</sub> O	0,028	3278,7
Andrografolido	17,85	2,625	819	837	128.61	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>5</sub>	0,047	3312,5
Ácido 3-Oxo-5α-colan-24-óico	18	2,9	834	842	197.14	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>3</sub>	0,011	3348,4
Pregnan-3,11-diol-20-ona	18,05	2,69	814	817	671.95	C <sub>21</sub> H <sub>34</sub> O <sub>3</sub>	0,573	3359,3
α-Sitosterol	18,3	2,875	793	793	297.28	C <sub>29</sub> H <sub>50</sub> O	0,183	3418,1
Tridecano, 4-metil-	6,1	1,335	910	910	90.452	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	0,024	1300,3
Undecano	4,2	1,21	832	887	167.08	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	0,049	1102,1
Dodecano, 2,6,10-trimetil-	4,35	1,125	840	922	82.274	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	0,037	1117,2
Octano, 4-etil-	4,75	1,24	853	863	114.82	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	0,041	1158,2
Tridecano	5,85	1,28	837	910	70.088	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	0,034	1273,5
Undecano, 2-metil-	6,3	1,3	901	901	84.891	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	0,016	1322,9
Dodecano	6,4	1,305	777	817	49.842	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	0,009	1334,3
Dodecano, 2,6,11-trimetil-	6,75	1,325	913	913	29.442	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	0,004	1374,1
5-Dodecene, (E)-	6,9	1,415	827	856	32.752	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	0,017	1391,3
Tridecano	7,15	1,325	810	810	19.383	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	0,003	1420,7
Undecano, 4,7-dimetil-	7,45	1,35	789	854	38.571	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	0,004	1456,9
Undecano, 2-metil-	7,75	1,325	882	882	95.444	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	0,016	1493,0
Pentadecano	7,8	1,39	917	917	102.64	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	0,015	1499,2
Pentadecano, 2-metil-	8,3	1,38	869	869	96.995	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	0,045	1564,0
Hexadecano	8,55	1,425	935	943	244.86	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	0,080	1596,6
Pentadecano, 2,6,10-trimetil-	8,9	1,4	958	958	170.93	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	0,048	1643,1
Octano, 3,4,5,6-tetrametil-	9	1,405	774	774	62.646	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	0,011	1656,5
Tetradecano, 4-etil-	9,05	1,415	818	837	62.147	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	0,016	1663,1
5-Tetradeceno, (E)-	9,15	1,51	806	806	56.941	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub>	0,019	1676,7
7-Hexadeceno, (Z)-	9,25	1,49	907	907	116.46	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub>	0,020	1690,0
Heptadecano	9,3	1,355	830	901	47.427	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	0,001	1696,3
Heptadecano, 2-metil-	9,3	1,44	893	913	723.54	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	0,112	1696,5
Heptadecano, 2-metil-	9,4	1,42	957	957	209.20	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	0,114	1710,5
cis-2-Metil-7-octadeceno	9,45	1,515	871	871	71.583	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub>	0,025	1717,9
Heptadecano, 2-metil-	9,75	1,435	931	931	217.22	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	0,066	1760,6

Hexadecano, 2,6,10,14-tetrametil-	10,05	1,44	948	948	892.33	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	0,374	1803,6
Neofitadieno	10,3	1,535	810	810	133.88	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub>	0,009	1841,1
Heptadecano, 2-metil-	10,3	1,465	865	865	554.57	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	0,068	1841,0
9-Nonadeceno	10,65	1,545	829	829	309.11	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub>	0,278	1893,4
Nonadecano	10,7	1,475	937	937	1311.1	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	0,765	1900,7
Heptano, 2-metil-	10,9	1,51	832	832	59.759	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	0,007	1932,6
Nonadecano, 2-metil-	10,95	1,49	948	948	1396.4	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	0,713	1940,4
Heptadecano, 2-metil-	11,1	1,48	857	878	261.93	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	0,125	1964,2
Nonadecano, 2-metil-	11,35	1,495	894	894	1776.6	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	0,858	2004,0
5-Eicoseno, (E)-	11,75	1,625	816	845	620.66	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub>	0,518	2068,9
Heneicosano	12	1,525	965	965	3151.3	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	2,666	2109,6
Heneicosano	12,2	1,525	863	863	2531.3	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	1,021	2144,0
Docosano	12,4	1,535	927	927	1292.1	C <sub>22</sub> H <sub>46</sub>	0,603	2178,5
Docosano	12,55	1,54	923	923	3359.5	C <sub>22</sub> H <sub>46</sub>	0,930	2204,5
Docosano	12,75	1,55	925	925	3436.1	C <sub>22</sub> H <sub>46</sub>	1,500	2239,6
Docosano, 2,21-dimetil-	12,95	1,55	879	879	3775.3	C <sub>24</sub> H <sub>50</sub>	1,416	2274,7
Docosano, 2,21-dimetil-	13,15	1,56	847	847	3879.6	C <sub>24</sub> H <sub>50</sub>	1,467	2310,2
Tricosano, 2-metil-	13,3	1,555	853	853	3633.2	C <sub>24</sub> H <sub>50</sub>	1,119	2337,4
Tetracosano	13,5	1,565	960	960	3715.3	C <sub>24</sub> H <sub>50</sub>	2,840	2373,8
Eicosano, 7-hexil-	13,85	1,565	909	909	3249.3	C <sub>26</sub> H <sub>54</sub>	0,915	2438,9
Pentacosano	14,05	1,575	851	851	2980.0	C <sub>25</sub> H <sub>52</sub>	1,885	2476,7
Docosano, 11-butil-	14,35	1,58	892	892	2102.7	C <sub>26</sub> H <sub>54</sub>	0,639	2535,3
Pentacosano	14,55	1,58	909	909	1851.9	C <sub>25</sub> H <sub>52</sub>	0,771	2575,3
Hexacosano	14,7	1,59	833	833	1577.2	C <sub>26</sub> H <sub>54</sub>	0,488	2605,3
Docosano, 11-butil-	14,85	1,585	893	893	1341.7	C <sub>26</sub> H <sub>54</sub>	0,791	2635,3
Docosano, 11-butil-	15,15	1,605	859	859	908.74	C <sub>26</sub> H <sub>54</sub>	0,320	2695,3
Heptadecano, 2,6,10,14-tetrametil-	15,3	1,59	896	911	721.78	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	0,824	2728,1
Nonacos-1-eno	15,55	1,72	838	844	183.02	C <sub>29</sub> H <sub>58</sub>	0,141	2784,1
Esqualeno	15,8	1,945	871	871	2977.0	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub>	0,404	2838,8
Heptacosano	16,6	1,62	831	852	121.81	C <sub>27</sub> H <sub>56</sub>	0,093	3017,9
Eicosano, 7-hexil-	16,8	1,63	918	918	174.69	C <sub>26</sub> H <sub>54</sub>	0,194	3064,5
Esqualeno	17	2,59	767	768	104.48	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub>	0,004	3114,7
1-Docoseno	17,35	1,77	868	868	95.715	C <sub>22</sub> H <sub>44</sub>	0,070	3192,9
Hexadecano, 2,6,10,14-tetrametil-	17,5	1,655	793	793	117.36	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	0,107	3227,3
Tritriacontano	17,75	1,735	847	847	124.81	C <sub>33</sub> H <sub>68</sub>	0,068	3285,8
Eicosano	18,55	1,97	799	860	28.644	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	0,005	3472,8
2-Metiltetracosano	18,95	2,4	853	882	95.548	C <sub>25</sub> H <sub>52</sub>	0,043	3567,4
Undecano, 4,7-dimetil-	5,2	1,285	948	948	304.40	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	0,068	1204,4
Undecano, 4,7-dimetil-	5,3	1,265	870	892	200.04	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	0,040	1215,0
2-Propanol, 1-(dimetilamino)-, acetato (éster)	10,95	1,515	997	997	575.70	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub>	0,073	1940,5

Norvenlafaxina	17,2	3,885	818	855	75.902	C <sub>16</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>2</sub>	0,004	3154,6
N - Acetil - DL - alanina	4,5	1,75	729	999	12.750	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>3</sub>	0,001	1133,6
Fenpropimorfe	6,35	1,69	836	879	32.092	C <sub>20</sub> H <sub>33</sub> NO	0,002	1329,3
3-Octanamina, N,N-dimetil-	6,6	1,6	683	797	22.001	C <sub>10</sub> H <sub>23</sub> N	0,001	1357,6
Ácido 2-amino-4-hidroxi-2-metil-butírico	8,6	3,88	672	672	30.623	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub>	0,019	1602,0
4,6 - Bis ( 4 - etoxibenziltio ) -5 - nitropirimidina	9,85	2,155	842	933	48.621	C <sub>22</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	0,003	1776,6
Benzedrex	13,5	4,085	830	885	48.455	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> N	0,003	2372,4
9-Octadecenamida, (Z)-	13,7	2,315	801	801	348.89	C <sub>18</sub> H <sub>35</sub> NO	0,041	2412,9
2-Tiofenepropanamina, N,N-dimetil-	13,75	4,06	868	963	39.984	C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> NS	0,002	2418,4
Feniltoloxamina	14,2	4,025	905	993	51.392	C <sub>17</sub> H <sub>21</sub> NO	0,005	2503,4
3-Hexine, 2,2-dimetil-1-dimetilamino-	14,3	1,66	634	724	708.53	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> N	0,042	2525,5
3-t-Butil-7a-dimetil aminometil tetrahidro-pirrolol[1,2-c]oxazol-1-ona	14,35	1,64	813	999	400.52	C <sub>13</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,058	2535,5
o-Acetil - N , o'-carbonil-tetra-hidro-solasodina	14,95	3,145	811	811	28.601	C <sub>30</sub> H <sub>47</sub> NO <sub>4</sub>	0,001	2650,5
6-Nitroundec-5-eno	14,95	1,715	845	845	168.87	C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub>	0,141	2655,7
6,11-Dimetil-2,6,10-dodecatrien-1-ol	15,5	1,82	802	802	389.61	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> O	0,059	2773,4
Cloreto de esteariltrimetilamônio	15,65	3,935	851	961	57.378	C <sub>21</sub> H <sub>46</sub> ClN	0,004	2803,3
9-Octadecenamida	15,7	2,355	846	854	531.49	C <sub>18</sub> H <sub>35</sub> NO	0,063	2819,0
Butriptilina	15,95	3,92	812	999	67.543	C <sub>21</sub> H <sub>27</sub> N	0,002	2867,1
Bufotenina	16	3,92	881	999	67.092	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O	0,003	2877,7
10 -Hidroxi amitriptilina	16,05	4,24	952	999	37.047	C <sub>20</sub> H <sub>23</sub> NO	0,004	2889,5
Ciclohexilamina	16,2	1,615	815	889	45.827	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> N	0,009	2924,9
Isometadona	16,55	3,9	872	999	64.042	C <sub>21</sub> H <sub>27</sub> NO	0,002	3003,5
(+)-N-Benzil-α-metil-N-nitrosobenzilamina	10,1	1,81	837	887	42.615	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O	0,010	1812,0
p-Nitroanilina	10,15	2,38	939	939	483.07	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,654	1820,8
p-bifenil 3 - ciano - 4 - heptilbenzoato	9,65	2,24	835	938	62.116	C <sub>27</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>2</sub>	0,009	1748,2
Ácido 2-tiofenoacético, 1-ciclopentiletil éster	12,75	1,705	698	728	349.61	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> S	0,059	2240,1
Hexatiano	8,05	3,87	891	891	91.208	S <sub>6</sub>	0,074	1530,5
Octatiocano	11,7	1,915	917	917	1009.1	S <sub>8</sub>	0,296	2061,6
Ácido sulfuroso, butil tridecil éster	16,95	1,68	945	945	496.67	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> O <sub>3</sub> S	0,316	3099,5

## APÊNDICE E – ARTIGO PUBLICADO

Journal of Chromatography A 1667 (2022) 462887



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Chromatography A

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/chroma](http://www.elsevier.com/locate/chroma)

## Average theoretical peak time as a metric to analytical speed in one dimensional and multidimensional gas chromatographic separations

Carin von Mühlen<sup>a,\*</sup>, Luciana N.R. Mangelli<sup>a</sup>, Philip J. Marriott<sup>b</sup><sup>a</sup>State University of Rio de Janeiro – UERJ, Faculty of Technology, Polo Industrial, Rodovia Presidente Dutra, Km 298, Resende 27537-000, Brazil<sup>b</sup>Australian Centre for Research on Separation Science, School of Chemistry, Monash University, Wellington Road, Clayton, VIC 3800, Australia

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 1 December 2021

Revised 21 January 2022

Accepted 6 February 2022

Available online 8 February 2022

## Keywords:

Fast chromatography

Peak capacity

Chromatographic speed

ATPT

GC × GC

Comprehensive two-dimensional gas chromatography

## ABSTRACT

The definition of a chromatographic analysis speed based simply on analysis time is an outdated concept to define conventional chromatography, fast chromatography, and emerging high-resolution techniques such as comprehensive two-dimensional and comprehensive three-dimensional gas chromatography. Here, the metric average theoretical peak time (ATPT) is proposed for separation speed, considering conventional and multidimensional separations. ATPT can be defined as the time (in ms per peak) needed to elute a theoretical peak in a chromatographic system. Using this metric, it is possible to define ranges, proposed for a normal speed (ATPT higher than 4000 ms/peak), high speed (ATPT range from 600 to 4000 ms/peak), very high speed (ATPT range from 200 to 600 ms/peak), hyper speed (ATPT range from 3.3 to 200 ms/peak) and ultra high speed chromatography (ATPT lower than 3.3 ms/peak), that combines time and efficiency metrics. This metric was applied in several contexts to demonstrate its robustness to evaluate chromatographic separations for different techniques and analytical conditions. Applications also demonstrate the advantages of the use of ATPT as a method development metric tool.

© 2022 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

The compromise between analytical speed and chromatographic resolution or peak capacity of a chromatographic separation is a theoretical and practical consideration for chromatographers [1–4]. Somewhat surprisingly in today's context, in the early days of chromatography the idea of separations using capillary columns being intrinsically faster than packed columns were dismissed by some practitioners based on time and resolution relationships [1]. Whilst different approaches to achieve minimum analysis time to achieve a given performance in GC has been proposed, most were based on Eq. (1):

$$t_R = (H/\bar{\mu}) \left( 16R_s^2 / (\alpha - 1)^2 \right) \left( (1 + k_B)^3 / k_B^2 \right) \quad (1)$$

where  $t_R$  is the minimum time necessary to achieve a resolution of  $R_s$  between two components,  $\alpha$  is the relative retention of component B to component A, and  $k_B$  is the retention factor of component B [1]. These approaches consider the necessity for achieving an adequate peak resolution during chromatographic separation.

It is now appropriate to consider introduction of multidimensional chromatographic techniques, where the primary focus is directed to the improved resolving power of the 2D chromatographic

system over a 1D analogue. Giddings discussed resolving power of a separation system in terms of peak capacity in 1967 [3], viz. 'while a precise determination of resolvable peaks will depend on the nature of solutes existing in a particular mixture, one can define and estimate a "peak capacity" which approximates the maximum number of peaks to be separated on a given column'.

The concept of peak capacity can be usefully applied to evaluate the theoretical chromatographic performance in comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC × GC) due to the clear improvement of resolution obtained with this technique compared with conventional 1D chromatography [5–12].

One early metric introduced to compare a comprehensive 2D separation with one-dimensional chromatography was its peak capacity gain (Gn). Gn was defined as the ratio of the peak capacity of the 2D separation to that of an optimized 1D separation lasting for the same time and providing the same minimum detectable concentration (MDC) [11,12]. This calculation considered the use of the same chromatographic column in the first dimension (<sup>1</sup>D) of the GC × GC separation, as in the single column 1D separation. Early in its development, it was important to demonstrate the improvement of peak capacity in a GC × GC separation in comparison with one-dimensional separations since the former was often not 'fully optimized'. On the other hand, little research has discussed the highest attainable peak capacity achievable with GC × GC by itself [12], and its relationship with separation speed. [13]

\* Corresponding author.

E-mail address: [carin@fat.uerj.br](mailto:carin@fat.uerj.br) (C. von Mühlen).

**Table 1**  
Classification of chromatographic speed presented in the literature based on Speed enhancement factor (SEF), peak width at a half-height ( $w_{0.5}$ ) and time.

Gas chromatography classification	SEF [17]	$w_{0.5}$ [18]	Time [19]	Time [20]
Conventional	1	several seconds	Over 15 min	Over 20 min
Fast	5–30	200 ms	3–15 min	3–20 min
Very Fast	30–400	30–200 ms	1–3 min	1–3 min
Hyper Fast			1–60 s	1–60 s
Ultra Fast	400–4000	5–30 ms	Under 1 s	Under 1 s

Fast gas chromatography has been used as an analytical strategy for many years, where fast GC is normally achieved by the increasing use of narrow bore columns: In addition, fast separations are also accomplished using shorter columns, vacuum operating conditions, high linear flow velocities, fast heating rates, narrow injection pulses, and aided by fast detection electronics. Some authors used fast separations to avoid degradation of thermo labile compounds [14], and applied with short columns to natural pyrethrins with GC  $\times$  GC [15], whilst others have increased sample throughput [16]. Chromatographers often define the 'speed' or time duration of a chromatographic system based on the reduction of analysis time in comparison with a conventional separation. Attempts to classify 'chromatographic speed' has been presented by some authors in the last decades to define 1D systems, as presented in Table 1 [17–20].

Dagan and Amirav [17] defined the speed enhancement factor (SEF), introducing a metric for the chromatographic speed in GC/MS divided into four categories (normal, fast, very fast and ultra fast) (Eq. (2)).

$$SEF = 3000 \times \mu/L \times 34 = 88 \times (\mu/L) \quad (2)$$

where L is the column length in centimeters and  $\mu$  is the fast GC carrier gas velocity in cm per s.

The SEF constitutes the reduction factor in the flow time of the carrier gas through the column in comparison with the conventional GC/MS experiment using a 30 m column. It was considered a typical carrier gas flow rate of 1 ml min<sup>-1</sup>, which corresponds to 34 cm s<sup>-1</sup> helium linear velocity. However, the SEF does not necessarily directly reflect the exact reduction of the analysis time, but it contributed to define some boundaries of chromatographic speed.

Those definitions were later adopted as a reference for van Deursen and coworkers [18], who used similar classification categories (standard, fast, very fast and ultra fast), considering the inner diameter of the column ( $\mu$ m), length (m), plate number (N), retention time of hexane, and the peak width at half-height ( $w_{0.5}$ ). The column dimensions and the plate number are not sufficient to define separation speed, since lower plate numbers were obtained for faster separations, due to the reduced column dimensions. The retention time of hexane could also be more associated with the column temperature and stationary phase than the chromatographic speed. As the objective is to extrapolate this classification to multidimensional techniques and multiple analytes, only  $w_{0.5}$  was considered for this classification purpose (considering  $w_{0.5} = 2.34\sigma$ ), as presented in Table 1. A similar classification was later adopted, adding the very fast separation [19,20], and considering the time of the chromatographic analysis as a limiting factor.

According to the definitions presented in Table 1, a separation of 5 peaks such as benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes [21] in 10 min can be considered as a fast separation (Fig. 1), even if the chromatographic resolution is conventional, and the peak widths are not consistent with an especially fast separation, while a separation of thousands of peaks in more than 15 minutes or 20 minutes is considered as a conventional chromatography result.

Thus, the above definitions are poorly indicative of the true 'information content' and separation power of the systems.

The classification of chromatographic speed presented in the literature was based on most common experimental complex samples separations published at that time as a reference of conventional separations. For a fast separation, an arbitrary value of 15 or 20 minutes was defined, as presented in Table 1. David et al. [16] presented a separation of a complex sample such as lemon oil using a conventional chromatographic column and a narrow bore column (Fig. 2), in order to demonstrate that faster analyses can be performed in a narrow bore GC capillary columns with 100  $\mu$ m I.D., compared to conventional GC capillary columns with 250 to 530  $\mu$ m I.D., while the resolution was maintained. Applying the definitions presented in Table 1, it was not possible to differentiate, a separation of lemon oil compounds in conventional conditions (152.5 min as total run time, with selected peaks separated in 72 min analysis time), as presented in Fig. 2a, from a faster separation (25.9 min total run time, with selected peaks separated within 13 min analysis time) presented in Fig. 2b, even with a 5.5-fold reduction in analysis time largely maintaining the chromatographic resolution in both techniques (Fig. 2).

These contradictions illustrate the need for rugged metrics to support chromatographic comparisons of the separation performance achieved in a specific time frame, without losing the commonsense definitions based in accumulated experience of chromatographers. Peak capacity alone can be used as such an efficiency metric that is independent of the analytical time although comparative purposes suggest that peak capacities would need to be contrasted for the total available (possible) separation time, and not for just a fraction of the total (for instance, should an analysis be terminated early), while the chromatographic analysis time by itself does not reflect the complexity of the separation to be considered in order to classify chromatographic speed. The proposed metric should consider the already used definition based on time and improve it using efficiency metrics, in a way that it is possible to contrast one-dimensional and multidimensional separations in the same basis.

The peak capacity ( $n_c$ ) in a 1D separation at unit resolution,  $R_s = 1$ , is defined as the total time of the separation ( $t_{sep}$ ) of the 1D separation (corrected for dead time, or hold up time,  $t_M$ ) divided by the average peak width at baseline ( $w_b$ ) as presented in Eq. (3) [22,23].

$$n_c = t_{sep}/w_b \quad (3)$$

This simplified peak capacity calculation is a suitable approximation for temperature programmed separations and isothermal separations with a very narrow k range. Otherwise, other peak capacity calculations can be applied [24].

For GC  $\times$  GC, peak capacity ( $n_{c2D}$ ) may be defined as the product of the peak capacity in the first dimension ( $^1n_c$ ) and the peak capacity of the second dimension ( $^2n_c$ ) corrected for the sampling of an analyte on the 1D column [4,25]. The  $^1w_b$  is defined as the peak width at base of a peak eluting from the 1D column of a comprehensive two-dimensional system [26]. For simplification it can be considered as the first dimension reconstructed 1D peak, also

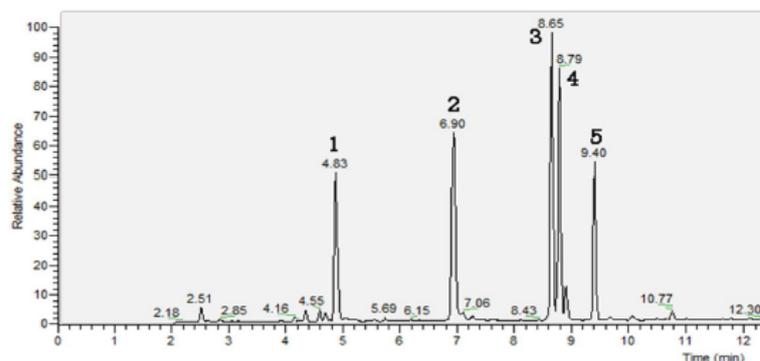


Fig. 1. Chromatogram of selected ions in the standard solution, 1: benzene; 2: toluene; 3: ethylbenzene; 4: m-p-xylene; 5: o-xylene. Reprinted with permission from reference [21].

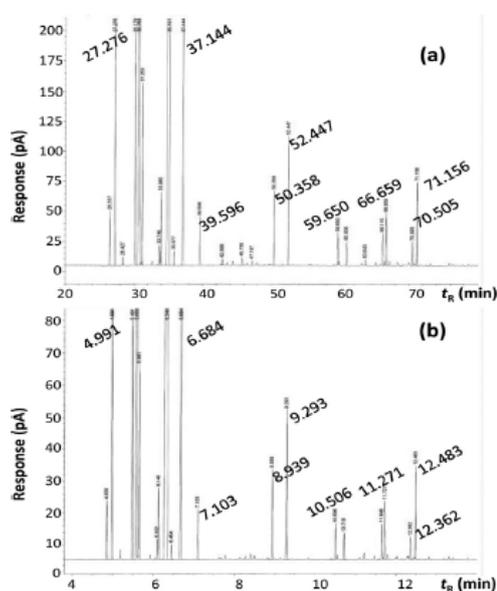


Fig. 2. Partial chromatograms of (a) a conventional, and (b) a fast GC analysis of lemon essential oil using GC-FID. Conventional analysis was performed using a HP-1 (60 m × 0.25 mm I.D., 1 mm) column with oven program 50 °C-2 °C/min-275 °C/40 min (Total run time: 152.5 min); fast GC used a HP-1 (20 m × 0.1 mm I.D., 0.4 mm) column with oven program 50 °C- 11.88 °C/min-275 °C/7 min (Total run time: 25.93 min). Reprinted with permission from reference [16]; redrawn and annotated for clarity.

addressed as the apparent width of the peak, calculated considering the number of modulations of the 1D peak. For the second dimension, it is considered the average  ${}^2w_b$  of modulated peaks. Note that even though 2D peaks occur over a number of modulations, this has been accounted by the  ${}^1n_c$  term.

$$n_{(c,2D)} = {}^1n_c \times {}^2n_c \quad (4)$$

To calculate the peak capacity in the 2D column, the same relation presented in Eq. (3) can be used but now for the respective 2D parameters. Considering  ${}^2t_{sep}$  as the modulation period ( $P_M$ ),  $n_{c,2D}$

can be defined as presented in Eq. (5) [25].

$$n_{c,2D} = ({}^1t_{sep}/{}^1w_b) \times ({}^2t_{sep}/{}^2w_b) = ({}^1t_{sep}/{}^1w_b) \times (P_M/{}^2w_b) \quad (5)$$

By using this definition, the dead time of the second dimension separation is not considered. As a result, calculations are simplified, since the dead time in the second dimension in a temperature programmed separation will vary over the chromatographic analysis.

This can be defined in terms of modulation ratio ( $M_R$ ), since  $M_R$  is  ${}^1w_b$  divided by the  $P_M$  as Eq. (6) [27,28]:

$$n_{(c,2D)} = {}^1t_{sep}/M_R{}^2w_b \quad (6)$$

The same definition from Eq. (5) can be extended to comprehensive three-dimensional gas chromatography (GC × GC × GC; GC<sup>3</sup>) [29,30], considering  $P_{M1}$  the modulation period from 1D to 2D columns, and  $P_{M2}$  the modulation period from 2D to 3D columns Eqs. (7) and (8).

$$n_{c,3D} = ({}^1t_{sep}/{}^1w_b) \times ({}^2t_{sep}/{}^2w_b) \times ({}^3t_{sep}/{}^3w_b) \quad (7)$$

$$n_{c,3D} = ({}^1t_{sep}/{}^1w_b) \times (P_{M1}/{}^2w_b) \times (P_{M2}/{}^3w_b) \quad (8)$$

The modulation ratio, also described as sampling density ( ${}^1\rho_s$ ,  ${}^2\rho_s$ ), can be defined as  $M_{R1}$  from the first and second dimensions and  $M_{R2}$  from the second and third dimensions (Eq. (9)) [29,31].

$$n_{(c,3D)} = {}^1t_{sep}/M_{R1}M_{R2}{}^3w_b \quad (9)$$

However, for GC × GC and GC<sup>3</sup> separations to be sufficiently comprehensive, the  $M_R$  should be  $\geq 2$ , which implies progressively narrower peaks, and very narrow in the third dimension [30].

As an example of  $n_{c,3D}$  calculation, GC<sup>3</sup> [30] was applied for the separation of a 115 component test mixture in a 13 min analysis. The authors reported the application of  $P_{M1}$  of 1.2 s and  $P_{M2}$  of 60 ms, resulting in an average  ${}^1w_b$  of 3.2 s,  ${}^2w_b$  of 130 ms, and apparent  ${}^3w_b$  of 13 ms, respectively. The  $t_{sep}$  was reported as 11 min. Applying Eq. (8) it was possible to achieve  $n_{c,3D} = 8787$ .

Considering the peak capacity definition in any of these dimensions, and also the approximation applied to obtain the apparent  ${}^1w_b$  and also  ${}^2w_b$  in the case of GC<sup>3</sup>, the application of peak capacity to measure separation performance still reveals a more specific relationship with the use of the separation space than the separation speed. As a result, several separations are optimized to achieve the highest peak capacity apparently without concern about sample throughput, which may be a focus for routine laboratories, or

large-scale sampling studies. Here, a new metric is proposed to simultaneously evaluate both peak capacity and separation speed, comparing 1D and multidimensional techniques.

## 2. Theory

### 2.1. ATPT proposal

Average theoretical peak time (ATPT) can be defined as the time (in ms) needed to elute a theoretical peak in a chromatographic system (Eq. (10)).

$$ATPT = {}^1t_{sep}/n_c \quad (10)$$

A smaller ATPT value will result if a shorter analysis time (in ms) is divided by a higher peak capacity – i.e. more peaks per unit time; less time per peak width. This metric represents an average analyte throughput of the chromatographic system under specific conditions, combining peak capacity and analysis speed. It means that, a high throughput system will have a high chromatographic speed, and not necessarily a fast separation, due to the sample complexity.

In 1D GC, considering Eq. (3) for peak capacity, ATPT will be the average peak time (width) in ms. This observation reflects the use of peak width as a metric to evaluate chromatographic separation performance. Thus, a conventional GC separation with an average peak width of 4 s will correspond to an ATPT value of 4000 ms/peak.

For 1D separations, ATPT is the inverse of “peak capacity production” in ms, (PCP), a well-known and highly regarded metric that is defined as the peak capacity divided by separation time (PCP =  $n_c/t_{sep}$ ). PCP was originally established in the liquid chromatography field by Grushka in 1984 to define how optimizing various parameters (particle size, column i.d., column length, etc.) could decrease analysis time without a loss in peak capacity, using  $s^{-1}$  as reference unit [32]. The option for the inverse of PCP resulted in a better understanding of the metric, since it will result in an average time that a peak elutes from the system, in ms, for instance, the average peak width for 1D separations. In that sense, ATPT is not essentially adding a new metric for the already established metrics used in 1D separations, but the inverse of PCP defines the separation speed based on a more intuitive metric, the average peak width, and not on the chromatographic run time or PCP in  $s^{-1}$ . As a result, when the analyst is acquiring a 1D chromatogram, direct measurement of the average peak width will give a direct response with respect to chromatographic speed. In addition, it makes the already common-sense metric used comparable for multidimensional techniques as discussed [30,33–39].

Likewise, for a comprehensive two-dimensional system ATPT will be Eq. (11):

$$ATPT = ({}^1t_{sep})/n_{c,2D} \quad (11)$$

This implies that, in a GC × GC system, ATPT is dependent on the separation efficiency in both 1D and 2D. To a first approximation, the 1D peak capacity –  $n_c$  – will be the same for the 1D column operated as a single column, under equivalent conditions, so the results will be directly comparable with 1D separations; it will result in an Average Theoretical Peak Time in ms for each of the 1D and 1D separations. This extension for multidimensional systems was not presented in PCP definition, so, ATPT is a new metric for multidimensional systems speed.

In ATPT calculations, the traditional calculations of peak capacity for GC × GC separations will be applied. The approach of undersampling corrections to the peak capacity calculation [40], and the fraction of 2D space occupied [41] were used to consider the undersampling of the chromatogram as a whole and the effect of

**Table 2**

ATPT limits for each chromatographic application (Table 1) calculated considering a peak capacity of 300 peaks in Eq. (9).

GC Applications	Time [20]	GC speed	ATPT (ms/peak)
Conventional	Over 20 min	Normal	Greater than 4000
Fast	3–20 min	High	600 to 4000
Very fast	1–3 min	Very high	200 to 600
Hyper fast	1–60 s	Hyper	3.3 to 200
Ultra fast	Under 1 s	Ultra high	Less than 3.3

statistical overlap on average peak broadening, and it will not be applied here.

Considering the peak capacity defined in Eq. (5), Eq. (11) can be simplified as (Eqs. (12) and (13)):

$$ATPT = {}^1t_{sep}/[({}^1t_{sep}/{}^1w_b) \times (P_M/{}^2w_b)] \quad (12)$$

and

$$ATPT = [({}^1w_b \times {}^2w_b)/P_M] \quad (13)$$

With Eq. (13), ATPT for a GC × GC system is based on the average peak width in each of the dimensions, and the modulation period. The relationship between 2D peak width and  $P_M$  is better expressed in terms of modulation ratio ( $M_R$ ) [28], as expressed in Eq. (14).

$$ATPT = M_R \times {}^2w_b \quad (14)$$

While the use of the time of the chromatographic analysis may be superficial to define the speed of the chromatographic separation, the use of peak width is useful when considering a 1D system. For a comprehensive 2D system, the direct use of  ${}^2w_b$  is important to evaluate the separation speed in the second dimension, but it fails to evaluate the separation in the first dimension, and in the chromatographic system as a whole. The ATPT metric will not be the  ${}^2w_b$  directly, since it is dependent on the first-dimension peak expressed in the  $M_R$ . The parameter ATPT is useful for the purpose of chromatographic system quality – i.e. extent of separation efficiency – and to show results comparable with 1D separations in terms of chromatographic speed.

The use of  $M_R$  should provide a meaningful and strictly defined value when reporting experimental conditions, since modulation ratio is defined as the ratio of 4 times the first column peak standard deviation ( $4\sigma$ ) divided by the modulation period ( $P_M$ ) [28]. The  $4\sigma$  value is also the  ${}^1w_b$  value. If an average  $M_R = 2$  was experimentally obtained for a given GC × GC separation, the most important parameter to define ATPT will be  ${}^2w_b$  in a two-dimensional separation. It is also important to observe the compromise between  $M_R$  and  ${}^2w_b$ . For a specific first dimension peak, as the modulation ratio increases, the  ${}^2w_b$  may decrease, compensating this effect in the ATPT value. It is important to point out that the compromise between  $M_R$  and  ${}^2w_b$  should be optimized to avoid the loss of first-dimension resolution (too small  $M_R$ ), or over-sampling of the 1D peaks (detectability reduction).

For instance, in a 2D separation, the ATPT is the time it takes to elute each chromatographic peak. Consider a separation with  ${}^1w_b = 6$  s,  ${}^2w_b = 200$  ms, and  $P_M = 2$  s, it is possible to calculate  $ATPT = 600$  ms/peak. On average, there will be three detectable modulations (depending on total injected amount), since the modulation ratio is 3, thus ATPT could also be seen as three times 200 ms = 600 ms. It also provides a fast way to estimate ATPT, presuming the peak selected is representative.

If we consider an average peak capacity of 300 peaks for a chromatographic separation, it is possible to calculate the ATPT range values using Eq. (10) for the total run times and definitions presented in Table 1, resulting in ATPT limits in each category, (Table 2). Using this approach, the definitions in terms of

time used so far were translated to *ATPT* values, as a more accurate measurement of chromatographic speed.

A normal speed chromatogram will be achieved for *ATPT* values greater than 4000 ms/peak, considering a peak capacity of 300 peaks in a 20 min analysis or more, which is a conventional separation. As discussed previously, for 1D separations, the *ATPT* is only adding the peak capacity to the already used conventional run time, expressed as average peak width in ms per peak. If we consider a separation of a very complex sample in GC × GC, with possibly 10000 peaks in a 90 min analysis time, the *ATPT* value would be 540 ms/peak, which is a very high speed chromatogram. It is important to highlight that *ATPT* metric can be applied for one-dimensional Eq. (10) and n-dimensional separations Eqs. (11)–(14), obtaining results in the same unit of measurement, allowing the comparison of chromatographic speed as presented in Table 2 for any kind of technique. It still uses the same references from the past, as presented in Table 1, but with refinement to be applied to new technologies already developed and under development. The expression fast was also replaced by high speed, since the chromatographic separation is performed using high speed chromatography, but it may not be a fast separation, since the sample nature and complexity will define the total run time.

When a researcher is developing a new analytical method or a new technique, in a one-dimensional separation, the obtained average peak width of the chromatogram will be sufficient to evaluate the classification of the separation speed from normal to ultra high speed separation. This information is important to assess the need for further improvements in a very intuitive way, based on the state of the art of each technique and method, as the *ATPT* application grows. Added to this, the real dimension of multidimensional separation becomes also more palpable, as the direct comparison with a one-dimensional peak width is a more intuitive linear metric. It is possible to replace the general expression "improved separation power" for "ATPT reduction by X%", or "ATPT reduction from 4150 ms/peak to 150 ms/peak, transforming a normal speed separation into a hyper speed separation". Any chromatographer, even if unfamiliar with multidimensional techniques, will agree that 150 ms/peak is a hyper speed separation.

## 2.2. ATPT application

Returning to the volatile organic compounds (VOCs) separated under 1D chromatography [20] presented in Fig. 1, assuming a peak width visually close to 12 s wide, *ATPT* will be approximately 12,000 ms/peak, which is clearly a normal speed separation (Table 2), even if it was considered as a fast chromatography separation based on analytical time classification (Table 1). VOCs were also studied by Fitz et al., who modified a GC × GC/TOFMS method in order to optimize the peak capacity for 28 VOCs separation in a 7.5 min analysis [5]. The last peak eluted in 407 s. Using a  $P_M$  of 500 ms,  $n_{c,2D}$  was approximately 6000, while with  $P_M$  of 250 ms,  $n_{c,2D}$  was 3000. In that manuscript, the authors claimed that the peak capacity obtained in the method was nearly an order of magnitude better than current GC × GC applications (typically ~6000 peaks in 60 min). If *ATPT* metrics were used (Eq. (10)), the authors would achieve *ATPT* = 68 ms/peak and 136 ms/peak for  $P_M$  = 500 ms and 250 ms, respectively, characterizing a hyper speed separation, while conventional GC × GC applications will present an *ATPT* in the order of 600 ms as a high speed separation, according to Table 2. This metric is effective to demonstrate the improvement of a chromatographic method speed even if different chromatographic systems are applied.

Most recent publications using conventional GC did not present peak capacity or peak width information unless it is a specific focus of the development of a new column or new instrumentation. On the other hand, it is possible to observe the average peak

width in expanded chromatograms, such as the ones presented in Fig. 3A for the separation of fatty acid methyl esters in sunflower oil, using GC-FID [42]. In this chromatogram, the last peak eluted at 40.206 min, and the average peak width can be estimated to be around 0.7 min, or 42 s. Considering *ATPT* =  $w_b$  (ms) for 1D separations/peak, *ATPT* = 42000 ms/peak. In Fig. 3B [43], the last peak, heptanoic acid derivative, eluted at 19.83 min (results not shown), and the  $w_b$  can be graphically measured as close to 0.16 min, resulting in an estimated *ATPT* = 9600 ms/peak. Both examples are typical normal speed separations according to Table 2.

The calculation of *ATPT* for the 1D example presented in Fig. 2 can also be used here. The authors did not present peak widths of the data nor peak capacity, but they did present the *N* for both columns,  $t_M$ , and the retention time of the last eluted compound [16]. The separation obtained using the conventional column with  $N=240000$  presented a  $t_M$  = 3.39 min and the last peak eluted in 71.156 min, while the separation using the narrow bore column with  $N=200000$ , presented a  $t_M$  = 0.57 min and the last peak eluted in 12.483 min.

The relationship between *N* and  $n_c$  is presented in Eq. (15) [32,44]. It is important to be aware that this equation assumes *N* does not vary with retention time. Otherwise, a function for *N* must be known and then integrated.

$$n_c = 1 + \frac{\sqrt{N}}{4} \ln\left(\frac{t_{sep}}{t_M}\right) \quad (15)$$

The peak capacity calculated for the conventional column was 367.8, while the peak capacity calculated for the narrow bore column was 340.8. *ATPT* can be now calculated using Eq. (10). *ATPT* values were 11053 ms/peak for the conventional column, and 2097 ms/peak for the narrow bore column. This metric clearly classified (Table 2) the conventional separation as a normal speed separation and the fast one as high speed chromatography, even if the analysis time was higher than the limit presented in the literature for fast chromatography, and there was not a significant difference in peak capacity between the two columns. It demonstrates that the metric of peak capacity and analysis time do not reflect the chromatographic speed observed, whereas *ATPT* does.

As a high speed bidimensional example, Shena and coworkers compared conventional GC × GC/TOFMS and fast-GC × GC/TOFMS for coconut fiber biooil analysis using the definitions presented in Table 1 [45]. In this work, a  $P_M$  = 5 s for conventional GC × GC/TOFMS separation (57.17 min analysis time) and  $P_M$  = 3.5 s was used for the fast separation (12.79 min analysis time) of a standard mixture. Using the average of  $^1w_b$  and  $^2w_b$  presented in that paper for a 28 compounds standard mixture ( $^1w_b$  = 6.786 s and  $^2w_b$  = 0.121 s for conventional GC × GC, and  $^1w_b$  = 4.500 s and  $^2w_b$  = 0.101 s for fast GC × GC) and Eq. (12), the calculations of *ATPT* values resulted in 164 ms/peak for conventional GC × GC/TOFMS and 130 ms/peak for fast GC × GC/TOFMS separation [45]. Considering the *ATPT* range presented in Table 2, both separations will be considered as hyper speed chromatography. The evaluation of *ATPT* value during the method development is important to understand the compromise between time and efficiency. The hyper speed separation calculated using *ATPT* is not compatible with a conventional time separation classification, unless the complexity of the sample was higher. *ATPT* indicates that the separation run time could be optimized. It indicates that the analysis time can be reduced without a significant loss of analytical information. In fact, after method optimization with the use of a shorter 1D column, the *ATPT* value dropped from 164 ms/peak to 130 ms/peak, with a 4-fold reduction of the analysis time, even if the reduction of peak widths in both dimensions were not so significant to impact *ATPT* in the same scale. In that case, *ATPT* metrics help to evaluate if the speed of the separation or the run time can be improved based on its efficiency and sample com-

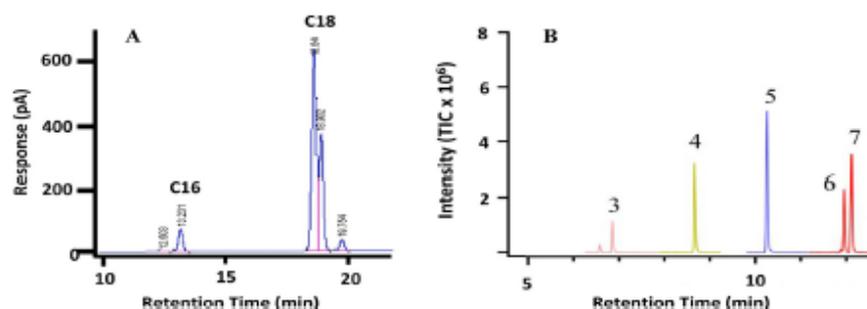


Fig. 3. Partial chromatograms of A: fatty acid methyl esters in sunflower oil with GC-FID, and B: fatty acid derivatives with SPME-GC/MS. B: Modified from references [42] and [43]; redrawn and annotated for clarity.

Table 3

ATPT values calculated for different column dimensions and modulation periods using GC × GC/TOFMS data presented in [7].

Condition	Column set dimensions	$t_{\text{sep}}^a$ (min)	${}^1w_b$ (s)	$P_M$ (s)	$M_R$	${}^1n_c$	${}^2n_c$	$n_{c,2D}$	ATPT (ms)
1	${}^1D$ 20 m × 250 $\mu\text{m}$ × 1.0 $\mu\text{m}$	42.2	5.5	1	5.5	460	12	5500	458
	${}^2D$ 2 m × 180 $\mu\text{m}$ × 0.2 $\mu\text{m}$								
2	${}^1D$ 20 m × 250 $\mu\text{m}$ × 0.5 $\mu\text{m}$	38.5	5.5	1.5	3.7	420	14	5900	393
	${}^2D$ 2 m × 180 $\mu\text{m}$ × 0.2 $\mu\text{m}$								
3	${}^1D$ 20 m × 250 $\mu\text{m}$ × 0.25 $\mu\text{m}$	35.7	5.5	3	1.8	390	21	8200	262
	${}^2D$ 2 m × 180 $\mu\text{m}$ × 0.2 $\mu\text{m}$								
4	${}^1D$ 20 m × 250 $\mu\text{m}$ × 1.0 $\mu\text{m}$	42.2	6.5	3	2.2	390	13	5100	500
	${}^2D$ 2 m × 180 $\mu\text{m}$ × 0.4 $\mu\text{m}$								
5	${}^1D$ 20 m × 250 $\mu\text{m}$ × 0.5 $\mu\text{m}$	38.9	7.3	5	1.5	320	17	5400	429
	${}^2D$ 2 m × 180 $\mu\text{m}$ × 0.4 $\mu\text{m}$								
6	${}^1D$ 20 m × 250 $\mu\text{m}$ × 0.25 $\mu\text{m}$	35.2	9.6	8	1.2	220	21	4600	457
	${}^2D$ 2 m × 180 $\mu\text{m}$ × 0.4 $\mu\text{m}$								
7	${}^1D$ 20 m × 250 $\mu\text{m}$ × 0.25 $\mu\text{m}$	36.2	7.5	6	1.2	290	21	6100	357
	${}^2D$ 2 m × 180 $\mu\text{m}$ × 0.2 $\mu\text{m}$								

<sup>a</sup>  $t_{\text{sep}}$  was estimated based on Eq. (3).

plexity. It is important to point out that the mass spectra deconvolution tool was important to maintain the analytical information for coeluted peaks, considering that not all compounds presented  $R_s=1$  or higher. For the ATPT calculations, chromatographically coeluted peaks were not considered.

Parsons and coworkers studied the relationship between the phase ratio of the  ${}^1D$  and  ${}^2D$  separation dimensions of GC × GC separations, and the implications on total 2D peak capacity using a TOFMS. In that study the focus was not on speed, but on peak capacity [7]. The results presented in that work can be used as a data set for ATPT calculations using Eq. (11) as presented in Table 3. As the retention time of the last eluted peak was not provided,  $t_{\text{sep}}$  was estimated using Eq. (3).

From Parsons' study, results presented in Table 3 illustrates the effects of modulation period and column dimensions on peak capacities and ATPT calculated values [7]. Proper selection of modulation period and the column dimensions will affect the peak capacity, the separation time, and the ATPT. In all those separations, ATPT values were between 200 and 600 ms/peak, which leads to a very high speed separation in all cases (Table 2). Considering that all separations were performed in more than 35 min analysis time, it would traditionally be classified as conventional chromatography (Table 1). This example demonstrates one of the limits that the use of ATPT metric can overcome, in comparison with other metrics. Although the separation time could be considered as conventional, the ATPT calculations clearly demonstrates that it is not a conventional separation speed.

The effect of modulation period on ATPT can be observed comparing condition 3 and 7 in Table 3, where the same column set was applied changing only the modulation period from 3 s to 6 s. The  $n_{c,2D}$  dropped from 8200 to 6100, and ATPT increased from 262 to 357 ms/peak when the higher  $P_M$  was applied, also demon-

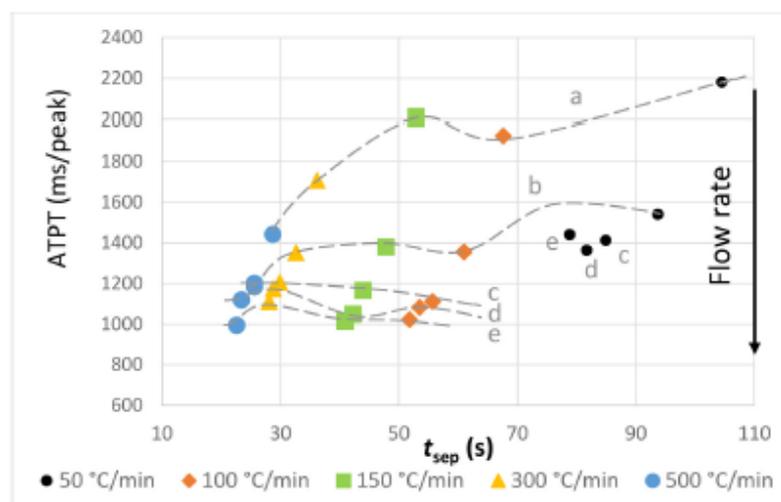
strating the effect of  $M_R$  since higher modulation ratio, resulted in lower ATPT. This relation can be a direct result of undersampling. The effect of phase ratio was also observed when comparing sets 1–3 with 4–6. In all cases, the use of a thicker film in the second dimension increased the ATPT value, even when the same modulation ratio was obtained (condition 6 and 7). It is expected since the use of a thicker film will result in broader peaks in the second dimension. Note that the ATPT can be pushed to the limit considering that resolution can be lost in the first and second dimension by reducing the modulation ratio and second dimension film thickness. In several cases, when a mass spectrometer such a TOFMS is used, the resolution reduction can be compensated by the mass spectra deconvolution capabilities, resulting in faster analysis without the loss of the analytical information.

In that study [7],  ${}^1w_b$  was calculated utilizing curve fitting to a Gaussian profile to determine the parameters of the 1D peak profile represented by the profile of the 'peaklets' in the unfolded GC × GC data. In order to maintain ATPT calculations as simple as possible, the width at half height ( $w_{0.5}$ ) will be considered as the peak has the ideal "Gaussian" shape, then  $w_b = 1.7 w_{0.5}$  [46]. It is an option to convert it or transform Eq. (13) into Eq. (16):

$$ATPT = (2.89 {}^1w_{0.5}^2 w_{0.5} / P_M) \quad (16)$$

This simplification allows the direct use of an average of the width at half height ( $w_{0.5}$ ) generated in several data processing chromatography software peak tables, such as ChromaTOF, and modulation period for a fast calculation of ATPT values.

Junge et al. [47] focused their work on improving the speed of a GC × GC separation of 29 selected compounds using very short columns such as a 5 m × 0.1 mm i.d. first dimension column, interfaced to a 0.3 m × 0.05 mm i.d. second column, with temperature program rate of 35 °C min<sup>-1</sup>; and modulation period of 1 s. Peak



**Fig. 4.** Retention time of the last eluted compounds assumed as  $t_{sep}$  versus  $ATPT$  (ms/peak) for bergamot essential oil data presented in reference [49]. Temperature rates are presented in the legend; flow rates were (a) 0.3 mL min<sup>-1</sup>, (b) 0.5 mL min<sup>-1</sup>, (c) 0.8 mL min<sup>-1</sup>, (d) 1.0 mL min<sup>-1</sup>, and (e) 1.2 mL min<sup>-1</sup>. Dashed gray line data indicate the flow rate setting.

widths at baseline on the first column were approximately 1.2 s, whilst 2D peak widths at half-height recorded with a flame ionization detector operating at 200 Hz were 30 ms. The total analysis time was 5.00 min, registering the retention time of the last eluted peak as 4.72 min. The authors also reported a  $M_R \sim 1.2$ .  $ATPT$  can be calculated using an intermediate equation from Eqs. (13) and (16), since the values presented were  $^1w_b$  and  $^2w_{0.5}$ , so, the factor will be 1.7 instead of 2.89 in Eq. (16). It can also be calculated using the  $M_R$  value in Eq. (14), considering  $w_0 = 1.7 w_{0.5}$ . Both calculations resulted in the same number:  $ATPT = 61$ , a hyper speed separation.

Recently, Shena and coworkers studied the influence of TOFMS data acquisition rate on peak capacity using a GC  $\times$  GC/TOFMS system [48]. Theoretically, this influence will not be expected, since data acquisition rate should be set to define a proper number of data points per peak (at least 10), considering the Gaussian shape of the peak, to avoid undersampling. It is difficult to evaluate data acquisition rate undersampling in a complex sample, unless a higher data acquisition rate is employed to evaluate highly coeluted compounds. For the separation of a complex sample in a system where the mathematical deconvolution is part of the separation process, this parameter become part of the separation optimization. The author found that the peak capacity of the analysis using 300 Hz was 3.5 times higher than the analysis using 30 Hz for a complex sample such as bio-oil. When using Eq. (11), considering 12.8 min for the retention time of the last eluted peak, the  $ATPT$  was 19.7 ms/peak at 30 Hz, 10.4 ms/peak at 50 Hz, 6.1 ms/peak at 100 Hz, 5.9 ms/peak at 200 Hz, and 5.3 ms/peak at 300 Hz. Although the separation time was the same and all methods resulted in hyper speed separation, this result indicated that the acquisition rate has a significant influence on peak capacity and  $ATPT$ . The authors also discussed the loss of analytical information when using lower acquisition rates, indicating that, for a hyper speed separation, the acquisition rate is an important parameter to be considered, just as it was for high speed 1D separations [17].

The influence of GC speed on the separation capability of a chromatographic system including ultra fast chromatography was reported by Bicchi et al. [49] measuring a series of parameters by analyzing a bergamot essential oil sample and a standard mix-

ture of pesticides. The retention time of the last eluted compound (linalyl acetate) was used in all calculations, and it will be considered as the  $^1t_{sep}$  for  $ATPT$  using Eq. (10). In accordance with Table 2, most of the methods presented in this paper will be classified as high speed chromatography, since the  $ATPT$  range was from 827 ms/peak to 2360 ms/peak, with exception of the conventional separation with  $ATPT$  9456 ms/peak. The authors considered a conventional separation with more than 21 min analysis time, which is in accordance with the literature convention (Table 1) and  $ATPT$  was in the normal speed range (Table 2). The definitions based just on analysis time reveals fast separation above 3 min, and from 1.5 to 3 min the separation is considered very fast, and 1- 60 s is considered hyper fast.

Bicchi et al. [49] also studied the effect of temperature and flow rate for bergamot essential oil using the ultrafast equipment. The heating rate of GC programs ranged from 3 °C min<sup>-1</sup> in conventional GC, 15 °C min<sup>-1</sup> to 50 °C min<sup>-1</sup> in fast-GC and 100 °C min<sup>-1</sup> to 500 °C min<sup>-1</sup> in ultra fast GC. Flow rate was also studied under ultra fast conditions ranging from 0.3 mL min<sup>-1</sup> to 1.5 mL min<sup>-1</sup>. This example was used to evaluate the application of  $ATPT$  metrics as a method development tool. The plot of  $ATPT$  calculated for the data versus the  $t_{sep}$  is presented in Fig. 4.

It is interesting to observe the structured pattern of  $ATPT$  obtained at the same temperature rate and at the same flow rate (gray dashed lines) presented in Fig. 4. It is possible to conclude that the temperature rate has more effect on analysis time than on peak capacity, and lower  $ATPT$  values were obtained with the higher flow rates (1.2 mL min<sup>-1</sup>). At higher flow rates, the effect of temperature rate on  $ATPT$  values is not as important as for lower flow rates. The conclusion on chromatographic performance of the separations observing the structured pattern of  $ATPT$  values are different from those obtained using temperature and flow rate effects separately. In this work, the authors used separation measure ( $S$ ), the metrics proposed by Blumberg and Klee (simplified for equally wide Gaussian peaks,  $S = 4 R_s$ ) [50]. The authors concluded that the best separation capability in the shortest analysis time ( $S/t_b$ ) is achieved at optimal heating and flow rates that for bergamot essential oil were 300 °C min<sup>-1</sup> and above 0.8 mL min<sup>-1</sup>, respectively, when they were evaluated separately. On the other

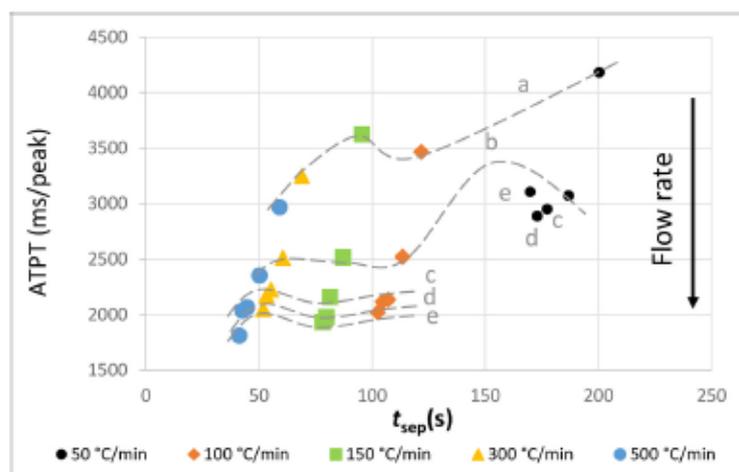


Fig. 5. Retention time of the last eluted compounds assumed as  $t_{sep}$  versus  $ATPT$  (ms/peak) for pesticides mix data presented in reference [49]. Temperature rates are presented in the legend; flow rates were (a) 0.3 mL min<sup>-1</sup>, (b) 0.5 mL min<sup>-1</sup>, (c) 0.8 mL min<sup>-1</sup>, (d) 1.0 mL min<sup>-1</sup>, and (e) 1.2 mL min<sup>-1</sup>. Dashed gray line data indicate the flow rate setting.

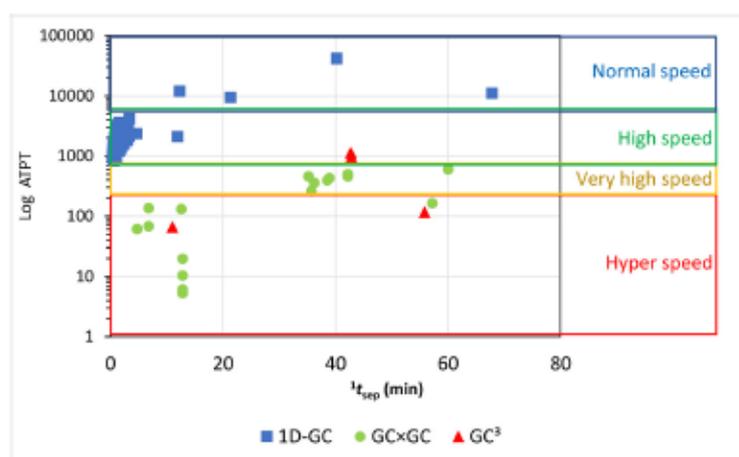


Fig. 6.  $ATPT$  (ms/peak) in logarithmic scale versus separation time ( $t_{sep}$ ) calculated for more than 80 chromatographic conditions presented in the literature, ranging from conventional GC to GC × GC, and GC × GC × GC ( $GC^3$ ), with their respective speed classifications.

hand, the  $ATPT$  metrics indicated that the system did not achieve more than a high speed separation, since  $ATPT$  values are higher than 600 ms/peak, and higher flow rates could also be tested. A similar profile was observed when the same experiment was repeated with a pesticide mix, with  $ATPT$  values ranging from 1814 to 4183 ms/peak (Fig. 5). It is possible to observe that the same concept can be applied to different analytes.

If the objective is to apply  $ATPT$  to narrow peaks in a multidimensional separation, it must also be applied to comprehensive three-dimensional gas chromatography  $GC^3$ . Watson et al. used a valve-based system with two column configurations in the third dimension in 2007 [29]. The third dimension was a 100  $\mu$ m (i.d.) × 0.1  $\mu$ m polyethylene glycol stationary phase column with two different lengths, either 55 or 100 cm. The total analysis time was 60 min, with retention time of the last eluted peak in 42.8 and 42.7 min, respectively, with  $P_{M1} = 5$  s and  $P_{M2} = 200$  ms,  $w_{b1} = 20$  s,  $w_{b2} = 1.0$  s and  $w_{b3}$  was 48 ms with the 55 cm col-

umn and 57 ms with the 100 cm column. The authors also presented peak capacity in each column, resulting in  $n_{c,3D} = 2785.5$  for the shorter  $^3D$  column and 3500 for the longer  $^3D$  column.

The Eq. (11) can be used replacing  $n_{c,2D}$  for  $n_{c,3D}$ .  $n_{c,3D}$  is calculated using Eq. (8) and it can be simplified as Eq. (17).

$$ATPT = ({}^1w_b^2 w_b^3 w_b / P_{M1} P_{M2}) \quad (17)$$

From the parameters presented in the Watson et al. experiment and Eq. (17),  $ATPT$  with the shorter  $^3D$  column will be 960 ms/peak, and with the longer  $^3D$  column  $ATPT$  will be 1140 ms/peak. If the  $ATPT$  was calculated using the peak capacity supplied information, it will be 922 ms/peak and 732 ms/peak, respectively [29]. The calculation of  $ATPT$  using the peak width of just one peak (toluene) rather than the average of the peak width of all 26 analytes studied in that work may not be a good approximation. Especially if the peak is more retained in the third-dimension column, as in this case, resulting in a wider peak in the

longer third dimension column. In any case, the calculated *ATPT* is an approximation used for classification, and both applications fitted in the range of high speed chromatography (Table 2), which is less than most GC × GC applications that correlates as very high and hyper speed regions. Those results are not surprising, since GC<sup>3</sup> was in the early stages of development of the technique.

In 2018, Bahaghighat et al. published an ultrafast separation via pulse flow valve modulation to enable high peak capacity multidimensional GC. As presented earlier (Eq. (9)),  $n_{c,3D}$  of ~10000 for GC<sup>3</sup> was achieved for the 11 min separation window of the 115-component test mixture [30]. It resulted in an *ATPT* ~ 66 ms/peak, which will be a hyper high speed separation according to Table 2. Trinklein et al. [51] also presented a GC<sup>3</sup> application with TOFMS detector, using three different column sets. The average peak widths are provided in the manuscript, and the calculation of *ATPT* resulted in 117 ms/peak for the first column set ( $t_{sep} = 55.8$  min), also a hyper speed separation.

The relation between *ATPT* and  $t_{sep}$  for more than 80 chromatographic separations discussed here are presented in Fig. 6. The classification of separation speed was based on *ATPT* limits presented in Table 2. Normal speed separations can be observed over the entire  $t_{sep}$  line, considering that volatile compounds conventional separation such as BTEX cannot be a high speed separation just because the compounds are early eluted. Actually, the higher *ATPT* value calculated in this data set was obtained for VOCs separation in a 12.3 min run, which is expected for 12 s wide peaks. 1D chromatographic separations can be observed in normal speed and high speed separations, while GC × GC separations were classified as very high and hyper speed chromatography.

*ATPT* calculations help to observe the evolution of GC × GC methods from very high speed to hyper speed separation. As GC<sup>3</sup> is a technique under development, it is expected to observe a higher *ATPT* variability between different experiments, showing a hyper speed promising separation.

### 3. Conclusions

Application of *ATPT* metrics was demonstrated under conventional chromatography, fast chromatography, as well as under several multidimensional conditions. *ATPT* metrics were not only robust to classify analytical method speed based on peak capacity and time, but it was demonstrated to be an analytical metric to better evaluate chromatographic results. It was also demonstrated that classification of chromatographic separations based on speed was more consistent than classifications based just on total run time and it is also non-analyte dependent.

The structured information obtained in *ATPT* ×  $t_{sep}$  plots can be used as a method development tool to better understand the separation process, and to direct the analyst to a method development improvement. This is particularly true especially for multidimensional separations, where a reduction of the separation efficiency in the first dimension can be compensated by the other dimensions. In some cases, a resolution reduction in the first or in the second dimension may not be significant in terms of analytical information lost, but it can be important to increase substantially the analytical speed.

*ATPT* is a metric to classify chromatographic separations from any category, since 1D conventional or fast systems, through to comprehensive three-dimensional gas chromatography are essentially all based on a consistent conceptual framework, considering speed and efficiency in all dimensions. It is important to note that the calculation of *ATPT* has been simplified to be used as a comparative tool that is easy to apply and not a quantitative metric parameter, where specific experiments should be directed to more accurate calculations.

### Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

### CRediT authorship contribution statement

**Carin von Mühlen:** Conceptualization, Methodology, Validation, Formal analysis, Data curation, Writing – original draft, Writing – review & editing. **Luciana N.R. Mangelli:** Visualization, Validation, Formal analysis, Data curation, Writing – review & editing. **Philip J. Marriott:** Investigation, Writing – review & editing.

### Acknowledgment

This study was financed by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brazil (CAPES) – Finance Code 001.

### References

- [1] D.W. Grant, Column development and technology in gas chromatography, *J. Chromatogr. A* 122 (1976) 107–128, doi:10.1016/S0021-9673(00)82239-6.
- [2] J.C. Giddings, *Dynamics of Chromatography*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1965.
- [3] J.C. Giddings, Maximum number of components resolvable by gel filtration and other elution chromatographic methods, *Anal. Chem.* 39 (1967) 1027–1028, doi:10.1021/ac60252a025.
- [4] U.D. Neue, Peak capacity in unidimensional chromatography, *J. Chromatogr. A* 1184 (2008) 107–130, doi:10.1016/j.chroma.2007.11.113.
- [5] B.D. Fitz, R.B. Wilson, B.A. Parsons, J.C. Hoggard, R.E. Synovec, Fast, high peak capacity separations in comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry, *J. Chromatogr. A* 1266 (2012) 116–123, doi:10.1016/j.chroma.2012.09.096.
- [6] Y. Liu, X. Wang, Z. Chen, D.H. Liang, K. Sun, S. Huang, J. Zhu, X. Shi, J. Zeng, Q. Wang, B. Zhang, Towards a high peak capacity of 130 using nanoflow hydrophilic interaction liquid chromatography, *Anal. Chim. Acta* 1062 (2019) 147–155, doi:10.1016/j.aca.2019.01.060.
- [7] B.A. Parsons, D.K. Pinkerton, R.E. Synovec, Implications of phase ratio for maximizing peak capacity in comprehensive two-dimensional gas chromatography time-of-flight mass spectrometry, *J. Chromatogr. A* 1536 (2018) 16–26, doi:10.1016/j.chroma.2017.07.018.
- [8] R.B. Wilson, W.C. Siegler, J.C. Hoggard, B.D. Fitz, J.S. Nadeau, R.E. Synovec, Achieving high peak capacity production for gas chromatography and comprehensive two-dimensional gas chromatography by minimizing off-column peak broadening, *J. Chromatogr. A* 1218 (2011) 3130–3139, doi:10.1016/j.chroma.2010.12.108.
- [9] V.D. Gough, H.D. Bahaghighat, R.E. Synovec, Column selection approach to achieve a high peak capacity in comprehensive three-dimensional gas chromatography, *Talanta* 195 (2019) 822–829, doi:10.1016/j.talanta.2018.12.007.
- [10] S. Pojjanapornpun, C. Kulsing, P. Kakanopas, Y. Nohvachai, K. Ariyusuk, K. Krisingkura, P.J. Marriott, Simulation of peak position and response profiles in comprehensive two-dimensional gas chromatography, *J. Chromatogr. A* 1607 (2019) 460392, doi:10.1016/j.chroma.2019.460392.
- [11] L.M. Blumberg, Comprehensive two-dimensional gas chromatography: metrics, potentials, limits, *J. Chromatogr. A* 985 (2003) 29–38, doi:10.1016/S0021-9673(02)01416-4.
- [12] M.S. Klee, J. Cochran, M. Merrick, L.M. Blumberg, Evaluation of conditions of comprehensive two-dimensional gas chromatography that yield a near-theoretical maximum in peak capacity gain, *J. Chromatogr. A* 1383 (2015) 151–159, doi:10.1016/j.chroma.2015.01.031.
- [13] K.D. Nizio, J.W. Cochran, S.L. Forbes, Achieving a near-theoretical maximum in peak capacity gain for the forensic analysis of ignitable liquids using GC×GC-TOFMS, *Separations* 3 (2016) 1–17, doi:10.3390/separations3030026.
- [14] M. Riva, A. Carisano, Direct gas chromatographic determination of carbaryl, *J. Chromatogr. A* 42 (1969) 464–469, doi:10.1016/S0021-9673(01)80655-5.
- [15] J. Harynuik, P.J. Marriott, Fast GC×GC with short primary columns, *Anal. Chem.* 78 (2006) 2028–2034, doi:10.1021/ac0519413.
- [16] F. David, D.R. Gere, F. Scanlan, P. Sandra, Instrumentation and applications of fast high-resolution capillary gas chromatography, *J. Chromatogr. A* 842 (1999) 309–319, doi:10.1016/S0021-9673(98)01076-0.
- [17] S. Dagan, A. Amirav, Fast, very fast, and ultra-fast gas chromatography-mass spectrometry of thermally labile steroids, carbamates, and drugs in supersonic molecular beams, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 7 (1996) 737–752, doi:10.1016/1044-0305(96)80519-8.
- [18] M.M. van Deursen, J. Beens, H.G. Janssen, P.A. Leclercq, C.A. Gramers, Evaluation of time-of-flight mass spectrometric detection for fast gas chromatography, *J. Chromatogr. A* 878 (2000) 205–213, doi:10.1016/S0021-9673(00)00300-9.

- [19] P.Q. Tranchida, L. Mondello, Current-day employment of the micro-bore open-tubular capillary column in the gas chromatography field, *J. Chromatogr. A* 1261 (2012) 23–36, doi:10.1016/j.chroma.2012.05.074.
- [20] M. Zoccali, P.Q. Tranchida, L. Mondello, Fast gas chromatography-mass spectrometry: a review of the last decade, *TrAC, Trends Anal. Chem.* 118 (2019) 444–452, doi:10.1016/j.trac.2019.06.006.
- [21] L. Zhao, X. Qin, X. Hou, Y. Li, K. Zhang, W. Gong, J. Nie, T. Wang, Research on determination of BTEX in human whole blood using purge and trap-gas chromatography-mass spectrometry combined with isotope internal standard, *Microchem. J.* 145 (2019) 308–312, doi:10.1016/j.microc.2018.10.038.
- [22] J.M. Davis, J.C. Giddings, Statistical theory of component overlap in multicomponent chromatograms, *Anal. Chem.* 55 (1983) 418–424, doi:10.1021/ac00254a003.
- [23] J.M. Davis, J.C. Giddings, Statistical method for estimation of number of components from single complex chromatograms: theory, computer-based testing, and analysis of errors, *Anal. Chem.* 57 (1985) 2168–2177, doi:10.1021/ac00289a002.
- [24] Y. Shen, M.L. Lee, General equation for peak capacity in column chromatography, *Anal. Chem.* 70 (1998) 3853–3856, doi:10.1021/ac9802426.
- [25] H.D. Bahaghighat, C.E. Freye, R.E. Synovec, Recent advances in modulator technology for comprehensive two-dimensional gas chromatography, *ToAC, Trends Anal. Chem.* 113 (2019) 379–391, doi:10.1016/j.trac.2018.04.016.
- [26] Z. Wu, P. Schoenmakers, P.J. Marriott, Nomenclature and conventions in comprehensive multidimensional chromatography – an update, *LCCG Eur.* 25 (2012) 266–275.
- [27] L. Xie, P.J. Marriott, M. Adams, Chemometric analysis of comprehensive two-dimensional gas chromatography data using cryogenic modulation, *Anal. Chim. Acta* 500 (2003) 211–222, doi:10.1016/j.aca.2003.07.002.
- [28] W. Khummueng, J. Harynyuk, P.J. Marriott, Modulation ratio in comprehensive two-dimensional gas chromatography, *Anal. Chem.* 78 (2006) 4578–4587, doi:10.1021/ac052270b.
- [29] N.E. Watson, W.C. Siegler, J.C. Hoggard, R.E. Synovec, Comprehensive three-dimensional gas chromatography with parallel factor analysis, *Anal. Chem.* 79 (2007) 8270–8280, doi:10.1021/ac070829x.
- [30] H.D. Bahaghighat, C.E. Freye, D.V. Gough, P.E. Sudol, R.E. Synovec, Ultrafast separations via pulse flow valve modulation to enable high peak capacity multidimensional gas chromatography, *J. Chromatogr. A* 1573 (2018) 115–124, doi:10.1016/j.chroma.2018.08.001.
- [31] L.M. Blumberg, Accumulating resampling (modulation) in comprehensive two-dimensional capillary GC (GC×GC), *J. Sep. Sci.* 31 (2008) 3358–3365, doi:10.1002/jssc.200800424.
- [32] E. Grushka, Effect of high speed on peak capacity in liquid chromatography, *J. Chromatogr. A* 316 (1984) 81–93, doi:10.1016/S0021-9673(00)96142-9.
- [33] X. Wang, D.R. Stoll, P.W. Carr, P.J. Schoenmakers, A graphical method for understanding the kinetics of peak capacity production in gradient elution liquid chromatography, *J. Chromatogr. A* 1125 (2006) 177–181, doi:10.1016/j.chroma.2006.05.048.
- [34] K. Horváth, J.N. Fairchild, G. Guiochon, Generation and limitations of peak capacity in online two-dimensional liquid chromatography, *Anal. Chem.* 81 (2009) 3879–3888, doi:10.1021/ac902694c.
- [35] C. Leonard, A. Grall, R. Sacks, Temperature programming for high-speed GC, *Anal. Chem.* 71 (1999) 2123–2129, doi:10.1021/ac9812936.
- [36] L.W. Potts, D.R. Stoll, X. Li, P.W. Carr, The impact of sampling time on peak capacity and analysis speed in on-line comprehensive two-dimensional liquid chromatography, *J. Chromatogr. A* 1217 (2010) 5700–5709, doi:10.1016/j.chroma.2010.07.009.
- [37] B. Wouters, E. Davydova, S. Wouters, G. Vivo-Truyols, P.J. Schoenmakers, S. Eeltink, Towards ultra-high peak capacities and peak-production rates using spatial three-dimensional liquid chromatography, *Lab Chip* 15 (2015) 4415–4422, doi:10.1039/c5lc01169h.
- [38] N.E. Watson, H.D. Bahaghighat, K. Cui, R.E. Synovec, Comprehensive three-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry, *Anal. Chem.* 89 (2017) 1793–1800, doi:10.1021/acs.analchem.6b04112.
- [39] A. Grall, C. Leonard, R. Sacks, Peak capacity, peak-capacity production rate, and boiling point resolution for temperature-programmed GC with very high programming rates, *Anal. Chem.* 72 (2000) 591–598, doi:10.1021/ac9911802.
- [40] J.M. Davis, D.R. Stoll, P.W. Carr, Dependence of effective peak capacity in comprehensive two-dimensional separations on the distribution of peak capacity between the two dimensions, *Anal. Chem.* 80 (2008) 8122–8134, doi:10.1021/ac800933z.
- [41] S.C. Rutan, J.M. Davis, P.W. Carr, Fractional coverage metrics based on ecological home range for calculation of the effective peak capacity in comprehensive two-dimensional separations, *J. Chromatogr. A* 1255 (2012) 267–276, doi:10.1016/j.chroma.2011.12.061.
- [42] R. Niculescu, M. Năstase, A. Clenci, On the determination of the distillation curve of fatty acid methyl esters by gas chromatography, *Fuel* 314 (2022) 123143, doi:10.1016/j.fuel.2022.123143.
- [43] Z. Fu, Q. Jia, H. Zhang, L. Kang, X. Sun, M. Zhang, Y. Wang, P. Hu, Simultaneous quantification of eleven short-chain fatty acids by derivatization and solid phase microextraction - gas chromatography tandem mass spectrometry, *J. Chromatogr. A* 1661 (2022) 462680, doi:10.1016/j.chroma.2021.462680.
- [44] J.C. Giddings, Unified Separation Science, Delran, John Wiley & Sons, 1991 ISBN 0-471-52089-6.
- [45] T. Schena, R. Farrapeira, T.R. Bjerk, L.C. Krause, C. von Mühlen, E.B. Caramão, Fast two-dimensional gas chromatography applied in the characterization of bio-oil from the pyrolysis of coconut fibers, *Sep. Sci. Plus* 2 (2019) 89–99, doi:10.1002/jssc.201800129.
- [46] B.A. Bidlingmeyer, F.V. Waren Jr., Column efficiency measurement, *Anal. Chem.* 56 (1984) 1583A–1596A, doi:10.1021/ac00278a002.
- [47] M. Junge, S. Bieri, H. Huegel, P.J. Marriott, Fast comprehensive two-dimensional gas chromatography with cryogenic modulation, *Anal. Chem.* 79 (2007) 4448–4454, doi:10.1021/ac062351n.
- [48] T. Schena, T.R. Bjerk, C. von Mühlen, E.B. Caramão, 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* 219 (2020) 121186, doi:10.1016/j.talanta.2020.121186.
- [49] C. Bicchi, C. Brunelli, C. Cordero, P. Rubiolo, M. Galli, A. Sironi, High-speed gas chromatography with direct resistively-heated column (ultra fast module-GC)-separation measure (S) and other chromatographic parameters under different analysis conditions for samples of different complexities and volatilities, *J. Chromatogr. A* 1071 (2005) 3–12, doi:10.1016/j.chroma.2004.09.051.
- [50] L.M. Blumberg, M.S. Klee, Metrics of separation in chromatography, *J. Chromatogr. A* 933 (2001) 1–11, doi:10.1016/S0021-9673(01)01256-0.
- [51] T.J. Trinklein, S. Schöneich, P.E. Sudol, C.G. Warren, D.V. Gough, R.E. Synovec, Total-transfer comprehensive three-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry, *J. Chromatogr. A* 1634 (2020) 461654, doi:10.1016/j.chroma.2020.461654.

## APÊNDICE F – MANUSCRITO SUBMETIDO

1 **Nontarget organic pollutants analysis in sludge from a Brazilian**  
2 **water treatment plant using cryogen-free thermal modulator and**  
3 **Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography Coupled**  
4 **with Time-of-Flight Mass Spectrometry**

5 Luciana N. R. Mangelli, Felipe C. Mazza, and Carin von Mühlen

6 Environmental Chemistry Department, State University of Rio de Janeiro – UERJ, Faculty of  
7 Technology, ZIP 27537-000, Brazil

8 Correspondence should be addressed to Carin von Mühlen; carin.muhlen@uerj.br

9 **Abstract**

10 Drinking water demand has increased drastically with the population growth of the last century.  
11 Summed to that, the watercourse pollution has also increased, demanding improvements in the  
12 water purification process. In large scale, water treatment plants (WTPs) are processing higher  
13 water volumes with lower quality, increasing the volume of sludge generation in the process.  
14 The proper destination of this sludge should be related to the environmental risk assessment of  
15 this material. The aim of this work is to develop a fast analytical method to study organic  
16 pollutants through a nontarget screening analysis in sludge from a WTP located in the Medium  
17 Paraíba do Sul Basin, the core economic centre of Brazil. For this purpose, it was used soxhlet  
18 extraction and comprehensive two-dimensional gas chromatography using a cryogen-free  
19 thermal modulator coupled with time-of-flight mass spectrometer (GC×GC/TOFMS). The  
20 optimized chromatographic method resulted in the separation of more than 7,000 peaks in less  
21 than 35 min. It was possible to tentatively identify 266 compounds in the WTP sample. Among  
22 the persistent organic pollutants, halogenated organic compounds, alkyl-aromatic, and  
23 polycyclic aromatic hydrocarbons were identified, revealing the toxicity potential of this  
24 residue. The nontarget analytical method was important to evaluate the organic water pollutants  
25 observed in this watercourse to direct future quantitative studies for relevant pollutants in this  
26 region.

27 **Introduction**

28 Water is the most important supply for the majority of living organisms. The water  
29 management systems in the most densely urbanized regions of the planet are struggling to offer  
30 water in the quality and quantities that the population needs. In several regions of the planet,  
31 high quantities of untreated sewage are directed to the same watercourse that is used for human  
32 supply. On top of that, water threatening plants (WTPs) with outdated technology are not able  
33 to remove most of the contaminants diluted in that water. More than 70% of the sludge  
34 generated in WTPs in Brazil [1], containing concentrated contaminants, returns to the  
35 watercourse also without treatment. It was not found in the literature an evaluation of organic  
36 pollutants that may be present in this type of sludge and the impact of returning this  
37 concentrated material to the environment.

38 As a complex environmental solid sample, the most used extraction technique for  
39 organic pollutants is the well-established Soxhlet extraction [2,3]. It employs a low-cost  
40 apparatus and demands little skill from the operator, on the other hand, requires long extraction  
41 times and the use of large volumes of solvents [2]. This technique has already been used in  
42 sewage sludge to determine various compounds, such as alkylphenol ethoxylates [3],  
43 polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans [4], polybrominated  
44 diphenyl ethers congeners [5,6], parabens, phenylphenols and bisphenol [7]. Before Soxhlet  
45 extraction, it is usual to homogenize and dry the solid sample with anhydrous sodium sulfate  
46 [3,5,6,7]. It was not found in the literature the application of Soxhlet extraction applied to WTP  
47 sludge samples.

48 The analysis of sludge requires a separation technique capable of differentiating  
49 thousands of potential organic pollutants from matrix compounds. Comprehensive two-  
50 dimensional gas chromatography (GC×GC) associated with time-of-flight mass spectrometry  
51 (TOFMS) arises as a powerful separation technique for this purpose [8,9,10]. In GC×GC, two  
52 orthogonally aligned chromatographic columns with different separation mechanisms are  
53 coupled in series allowing the increase of peak capacity [8]. To produce narrow bands in the  
54 second column, a modulator is used to block and refocus the analyte bands as they elute from  
55 the first column. Decreasing bandwidth is primarily responsible for increasing sensitivity and  
56 resolution, and the construction of 3D plots allows a chemical class structuring in contour plots  
57 [10]. Because GC×GC increases resolution and peak capacity, it should be coupled to a fast  
58 detector such as time-of-flight mass spectrometer (TOFMS) [11,12]. TOFMS allows an  
59 improvement of the number of data points per peak due to the fast acquisition rate, and a  
60 mathematical signal of undistorted mass spectral information, due to the non-scanning  
61 characteristic of this detector [12,13].

62 The sludge from WTP is a solid complex residue with a composition similar to sewage  
63 sludge generated in wastewater treatment plants (WWTP). For instance, sewage sludge  
64 composition has been densely studied in the literature [2,14,15,16], including analytical  
65 methods for the determination of organics and inorganics pollutants. Fan et al. (2016) detected  
66 over 5100 compounds in the pyrolysis liquids derived from Xangai sewage sludge samples  
67 using GC×GC/TOFMS with a conventional column set and cryogenic modulator [17]. Veenas  
68 and Haglund [18] developed procedures for nontarget sewage sludge screening using two  
69 extraction methods, pressurized liquid extraction (PLE) and selective pressurized liquid  
70 extraction (SPLE), where tentatively identified 321 and 192 compounds respectively. Muscalu  
71 and co-workers [19] made use (GC×GC) coupled with microelectron capture detector ( $\mu$ -ECD)  
72 for the identification of polychlorinated biphenyls (PCBs), organochlorine pesticides (OCs)  
73 and chlorobenzenes (CBz) in sludge samples.

74 Most publications in that field reported the use of conventional cryogenic modulators,  
75 using liquid nitrogen as the coolant liquid [17, 18, 19]. One of the limitations of applying  
76 conventional cryogenic modulators in routine analysis is the cost of coolant, liquid, or gas and  
77 the logistics supply. Recent innovations were directed towards providing more experimentally  
78 friendly and cost-effective thermal modulator design [20, 21, 22]. For this purpose, an air  
79 chiller and compressor system to provide cold jets is an interesting solution [20].

80 This aim of this paper is to apply GC×GC/TOFMS with a cryogenic-free thermal  
81 modulator for a fast analysis of WTP sludge. This work also reports a non-target analysis of  
82 organic pollutants in sludge samples collected from a WTP located in the Middle Paraíba do  
83 Sul Basin in Brazil for the first time.

## 84 **Materials and Methods**

### 85 **Sample preparation**

86 The WTP sludge sample was collected at the Autonomous Water and Sewage Service  
87 (SAAE) located in the city of Barra Mansa, in southern Rio de Janeiro State, Brazil. Analytical  
88 grade acetone and cyclohexane were obtained from Vetec and anhydrous sodium sulphate was  
89 from Dynamic.

90 Organic compounds were extracted using a soxhlet extractor according to the EPA 3540  
91 method. Briefly, 10 g of sludge were mixed with 10 g of anhydrous sodium sulphate ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )  
92 and added to the extraction thimble inside a paper cartridge. The extraction was performed for  
93 16h with a mixture of acetone and cyclohexane (1:1, v/v) followed by sample concentration.  
94 Glass crystals were added to the extraction flask. All the material employed in the extraction  
95 process was thoroughly washed with detergent and water, distilled water, acetone, and  
96 cyclohexane. Subsequently, the material was oven dried at 280 °C for 1 hour. A blank  
97 extraction was also performed.

### 98 **Chemical analysis**

99 The extracts were analyzed by GC×GC/TOFMS using Pegasus 4D (Leco Corp., St  
100 Joseph, MI, USA) with a liquid cryogenic-free thermal modulator, using an air compressor  
101 from Shulz 125lbf and 100L, and an air purifier Midas from Parker. This determination was  
102 performed on a chromatographic system consisting of a gas chromatography 7890A (Agilent  
103 Technologies, CA, USA) fitted with an autosampler 7693 ALS. Instrument control and data  
104 acquisition and processing were carried out using ChromaTOF Software (version 4.51.6.0 from  
105 Leco Corp). Minimum similarity match to NIST library spectra (v. 2.0 from the National  
106 Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland, USA) was set at 600. The  
107 GC×GC separation was achieved using a 5 % diphenyl - 95 % dimethyl polysiloxane, RTX-5,  
108 from Restek with dimensions 10 m × 0.20 mm i.d. × 0.18 μm film thickness for the first-  
109 dimension column and for the second-dimension column it was used 50 %-phenyl-methyl –  
110 Polysiloxane, RXI-17, from Restek with dimensions 1.0 m × 0.18 mm i.d. × 0.1 μm film  
111 thickness. The injector temperature was 280 °C and the transfer line and ion source  
112 temperatures were 280 °C and 250 °C, respectively. The detector voltage was 1700 V with the  
113 electron impact of 70 eV at a signal acquisition rate of 200 Hz. Helium was used as the carrier  
114 gas at a constant flow rate of 1 mL.min<sup>-1</sup>. Following splitless injection of 1μL sample, the  
115 primary GC oven temperature was kept constant at 60 °C for 5 min, raised at 10 °C per minute  
116 to 270 °C, raised 5 °C per minute to 280 °C, and was held for 5 min. The secondary oven  
117 temperature was programmed as the primary oven with a + 15 °C offset. The modulator was  
118 set at 15 °C above the secondary oven, the modulation period was set to of 5 s with 0.60 s of  
119 hot pulse with a chiller set at - 80 °C. This analysis was performed in a total time of 33 minutes.

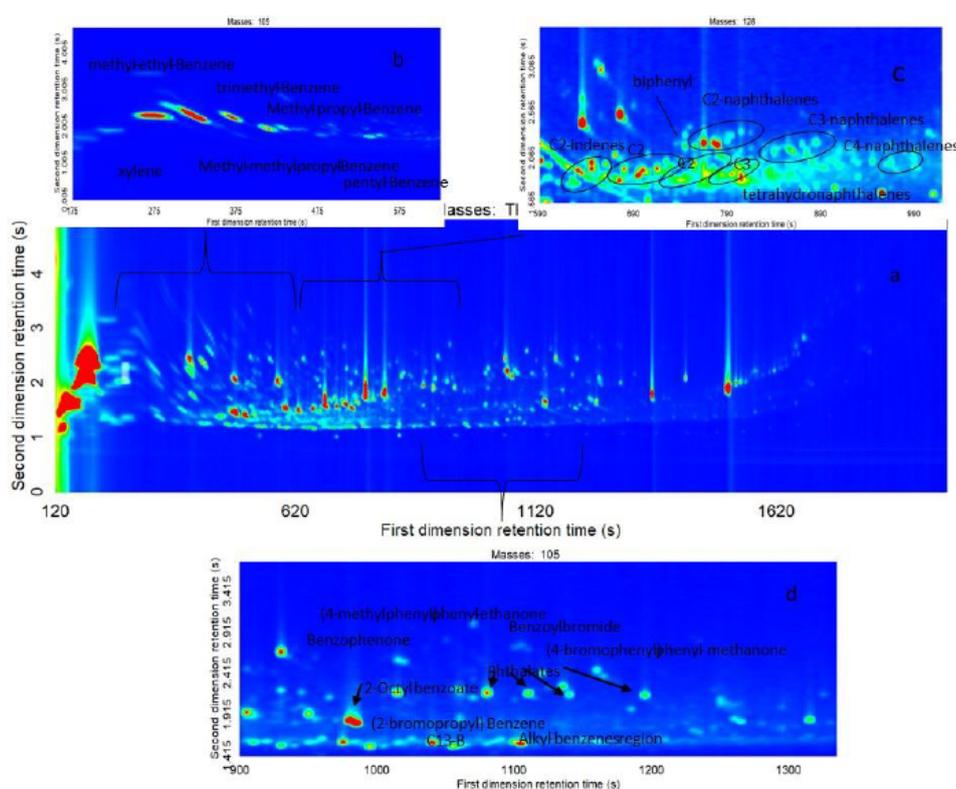
120 Library searching was performed against the 2014 National Institute of Standards and  
121 Technology (NIST) mass spectral library using a minimum match criterion of 70 %. Following  
122 data processing, the compounds found were classified into classes of sulphur- and nitrogen-  
123 containing compounds, aromatics, esters, alcohols, ketones, aldehydes, carboxylic acids,  
124 hydrocarbons, and others.

## 125 Results and Discussion

### 126 Chromatographic separation

127 The separation of a WTP sludge sample using GC×GC/TOFMS is presented in Figure  
 128 1. The color plot obtained in the total ion current (TIC) mode presented in Figure 1a illustrates  
 129 the separation space at the optimized separation conditions regarding the temperature ramp in  
 130 the first and second dimensions, modulation period and modulator temperature, secondary  
 131 oven temperature and signal acquisition rate. Experimental section describes the best  
 132 separation method obtained for the nontarget analysis. It was possible to detect more than 7,000  
 133 peaks in the sludge sample from WTP using the developed analytical method. For the data  
 134 processing, it was considered a S/N of 10 after triplicate analysis.

135



136

137 Figure 1. Total Ion Chromatogram (TIC) of WTP sludge samples (a) and selected ion color plot (b-d).

138

139 More than 600 peaks presented similarity with the NIST mass spectra library values  
 140 greater than 70% in the 33 minutes runs. After data analysis, it was possible to tentative identify  
 141 266 compounds confirmed in triplicate injection (Table 1 in Supplementary material). In  
 142 watercourses with high water quality, it is expected to have WTP sludge chromatograms with  
 143 relatively small complexity in comparison with sewage sludge chromatograms. Veenas and  
 144 Haglund detected in sewage sludge samples 1865 peaks with 321 compounds tentatively

145 identified with NIST library using a pressurized liquid extraction method and a GC×GC with  
146 high-resolution (HR) TOFMS with a conventional column set in a more than 40 minute run  
147 (the results presented by the authors did not match with the chromatographic method time  
148 described in the experimental section), using S/N of 3. As a result, the number of peaks detected  
149 in WTP sludge using soxhlet extraction and fast-GC×GC/TOFMS was higher than the ones  
150 observed in sewage sludge samples analysed with GC×GC/HR-TOFMS using a conventional  
151 thermal modulator [18].

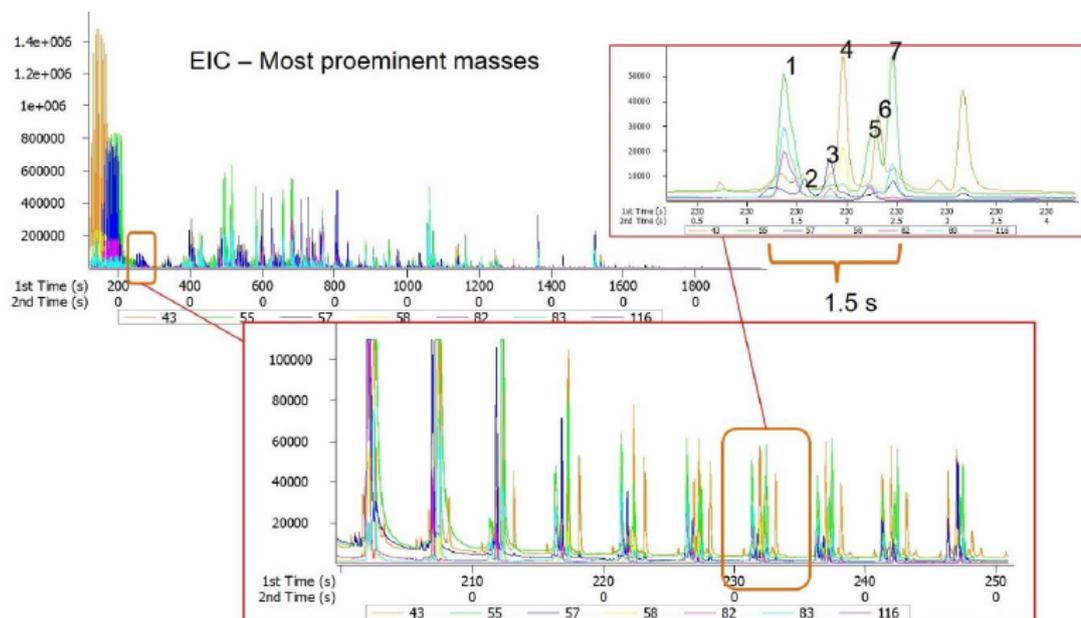
152 Besides the practical advantage of the use of a liquid cryogen-free modulator in  
153 comparison with the conventional quad-jet thermal modulator that presents a similar geometry,  
154 one question that rises is the performance of the modulation process for the most volatile  
155 compounds in the chromatogram, since the coolant temperature is not the same. While the  
156 liquid nitrogen boiling point is  $-196^{\circ}\text{C}$ , the coolant inside the chiller system struggles to keep  
157 the temperature below  $-90^{\circ}\text{C}$ . Some instrumental differences between these two types of  
158 modulators are important. In the liquid-cryogen free modulator, the liquid coolant is located  
159 closer to the modulator than in the conventional liquid–nitrogen modulator, resulting in lower  
160 heat loss in the modulation gas tube after it is cooled. The jet geometry in the cryogen-free  
161 modulator are also different to allow a better focusing process. Those differences may assist to  
162 overcome the modulation cold jet temperature limitations.

163 One important parameter to be optimized with the liquid-cryogen free thermal  
164 modulator is the chiller temperature setup and its relationship with the modulation period.  
165 Although the temperature of the cold jet modulation gas is not measured in the system, the  
166 coolant temperature is set in the chiller system with the minimum value  $-100^{\circ}\text{C}$ , and it can be  
167 visually monitored during the chromatographic run. As the chiller temperature was set, the  
168 chromatographic method was adjusted to start the run only after the chiller temperature setup  
169 is ready. If the chiller was set at  $-100^{\circ}\text{C}$ , it takes a long time to achieve this temperature before  
170 the run starts, and the chiller temperature rises rapidly after the beginning of the modulation  
171 process. For that reason, in the present study, the chiller temperature was set at  $-80^{\circ}\text{C}$ , with no  
172 significant impact on the modulated peak profile. As the coolant liquid temperature is  
173 monitored in the chiller system, it is possible to observe that the modulation period used also  
174 affects the coolant liquid temperature, consequently, affects the cold jet temperature. For higher  
175 modulation periods such as 10 s, the duration of cold jet is also longer, and the coolant liquid  
176 temperature rises very quickly, not returning to the setup value. As the time of cold jet reduces,  
177 also the variation of temperature observed in the chiller is reduced. For that reason, after  
178 optimizing the cold and hot jet time and modulation period, a 5s modulation time with 1.90 s  
179 of cold jet and 0.60 s hot jet period was considered appropriate for this application, using this  
180 modulator, with no wraparound peaks observed (Figure 1).

181 To reduce the analytical time and to improve the sample throughput, it was selected a  
182 short first dimension column (10 m long) and fast separation conditions. The improvement of  
183 the separation time from a conventional column set and temperature ramp to the fast-  
184 chromatographic conditions was observed in a previous work for biooil samples [20], reducing  
185 the analysis time from 71.6 min to approximately 14 min. Other advantage of the use of a short  
186 first dimension column and a fast temperature ramp, especially when dealing with a liquid  
187 cryogen–free thermal modulator as reported previously [20], is the improvement of signal-to-  
188 -to-noise ratio due to the reduction of the band broadening caused by the diffusion of the  
189 analyte band in the mobile phase, the factor B from Golay Equation [23]. The potential  
190 chromatographic resolution lost caused by the lower interaction time with the stationary phase  
191 can be overcome by the deconvolution of the mass spectra signals obtained with a TOFMS

192 detector. Figure 2 illustrates the extracted ion chromatogram (EIC) of the most prominent  
 193 masses from a sludge extracted from WTP and an expanded region of early eluted peaks.

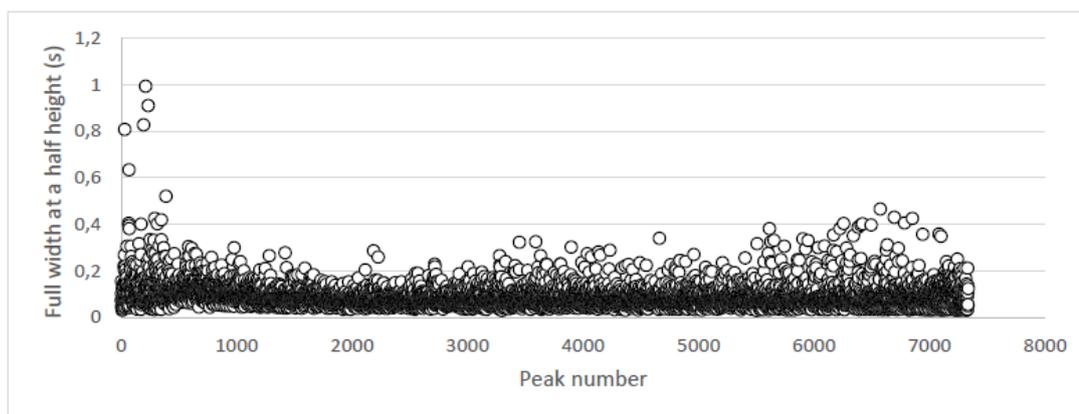
194



195

196 Figure 2: Extracted ion chromatogram (EIC) from most prominent masses from a sludge extracted from WTP  
 197 and expanded regions with selected peaks tentatively identified as 1 – methylethylcyclohexane, 2 –  
 198 trichloroheptenone, 3 – hexenol, 4 – methylethylcyclohexane, 5- cyclohexanethiol, 6 - 1-propen-2-ol acetate,  
 199 and 7 – cyclohexanecarboxaldehyde.

200 In the expanded chromatogram of modulated peaks (Figure 2), it is possible to observe  
 201 the peak shape in the second dimension of early eluted compounds in a 1.5 s time window with  
 202 peak width at a half height ( $W_h$ ) lower than 400 ms. When combining a fast separation with  
 203 TOFMS mass spectra deconvolution capabilities, it is possible to observe a separation of at  
 204 least seven compounds in 1.5 s time window, which is certainly comparable to fast one-  
 205 dimensional chromatographic separations [11]. The average peak width at half height ( $W_h$ ) in  
 206 this region was not significantly different from other regions in the chromatogram as illustrated  
 207 in Figure 3. Most peaks presented  $W_h$  below 400 ms, with an average  $W_h$  of 90 ms. As an  
 208 exception, alkyl benzenes presented  $W_h$  close to 1s. Those peaks can be observed in Figure 1  
 209 b. Although the peak width observed was relatively high, the retention time and peak area were  
 210 reproducible in the first and second dimension retention times (Table 1 in Supplementary  
 211 material), allowing a quantitative study of those compounds. Although  $W_h$  observed is  
 212 acceptable for one-dimensional separation, future studies should consider developing a specific  
 213 method for volatile organic pollutants. This may include an extraction method directed to  
 214 volatile compounds. Soxhlet extraction is designed to extract semivolatile compounds,  
 215 although other authors found this extraction technique suitable for volatile organic compounds  
 216 in other samples [24]. Future studies should also consider other extraction techniques, such as  
 217 headspace or solid-phase microextraction for volatile compounds [2].



218

219

Figure 3. Peak width at half height for all detected peaks in one sample of WTP sludge.

220

221

222

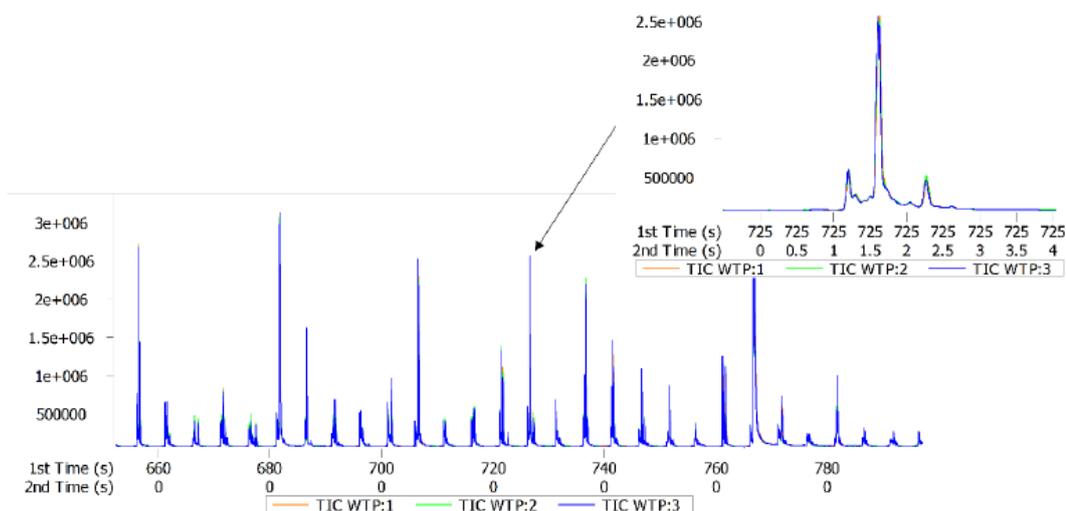
223

224

225

226

Another important characteristic of a nontarget analysis method is the peak profile and retention time repeatability. Retention time standard deviation (RSD) in the first dimension and in the second dimension are presented in Table 1 in Supplementary material for the 266 peaks tentatively identified, with an average % RSD as low as 1% in first- and second-dimension retention times, as well as Wh, allowing a quantitative study of those compounds. Even in a complex region of the chromatogram, it is possible to observe the reproducibility of the peak shape (Figure 4) in a triplicate analysis.



227

228

229

Figure 4: Central region of overlapped chromatograms in the total ion current (TIC) mode from triplicate injection of a sludge extract from WTP.

230

### Water treatment sludge

231

232

233

234

Considering the geographic location of the Paraíba do Sul hydrographic basin, the high industrialization level in this region combined with the low level of sewage and wastewater treatment, it is expected to detect a considerable number of organic pollutants in this sample. In Figure 1b alkyl benzenes peaks are highlighted, while figures 1c and 1d present alkyl indenes

235 and alkyl-naphthalene, alkyl benzenes, ketones, halogenated compounds and phthalates with a  
236 characteristic distribution in the separation space. The identification of the compounds was  
237 tentative, considering the first-dimension retention time region, second dimension retention  
238 time region, and library mass spectra similarity after blank subtraction. Table 1 in  
239 Supplementary Material lists the 266 compound tentatives identified in WTP samples in all  
240 tree injections.

241 Aaryl-aromatics, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), phthalates, and  
242 halogenated compounds are well-known organic pollutants. Some of these compounds, such  
243 as polybrominated esters and phthalates, which were introduced in the 1960s, are used in  
244 building materials, used as additives in various polymers, plastics, textiles and other materials  
245 as flame retardants. As such, they are present in a wide variety of products, such as furniture,  
246 electronic, and automotive parts. These compounds are bio-accumulative, especially in  
247 aqueous organisms [25,26].

248 PAHs are compounds that increasingly originate from natural sources and  
249 anthropogenic activities. PAHs can enter a water treatment plant from an industrial discharge,  
250 domestic effluent, and / or urban runoff into the water course [27]. PAHs are related as  
251 persistent organic pollutants due to its chemical stability and resistance to biodegradation [28].  
252 The detection of those compounds is a sustainable information to direct the environmental  
253 action, in the sense that this residue should not return to the water body without treatment due  
254 to its potential environmental impact and health risk.

## 255 **Conclusions**

256 The use of GC×GC/TOFMS with a liquid cryogenic-free thermal modulator was  
257 successful to investigate nontarget environmental organic pollutants in sludge samples from a  
258 WTP in Brazil. It was interesting to observe the ability to separate volatile compounds with the  
259 chiller set at -80 °C with this type of modulator, even if the peak width was higher than in other  
260 regions of the chromatogram. For semivolatile compounds, the resolution achieved with a  
261 complex sample using a short first dimension column (10 meters) allowed the application of  
262 fast chromatography. Average standard deviation of retention time was as low as 1% in both  
263 the first and second dimensions.

264 In WTP sludge collected from Medium Paraiba do Sul region in Brazil, it was possible  
265 to tentative identify 266 compounds out of more than 7.000 peaks detected in the  
266 chromatogram. Several of the compounds identified are organic pollutants of environmental  
267 concern. The association between a fast chromatography separation, with a high resolving  
268 power GC×GC system with a consumable-free modulator, and a TOFMS detector resulted in  
269 a powerful analytical method with high sample throughput for WTP sludge nontarget analysis.

## 270 **Conflict of Interest**

271 The authors declare that they have no conflict of interest.

## 272 Funding Statement

273 This study was financed by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível  
274 Superior - Brazil (CAPES) - Finance Code 001 and Comitê de Bacia Hidrográfica do Médio  
275 Paraíba do Sul – Edital AGEVAP Nº 005/2018 - Auxílio financeiro para pesquisa científica.

## 276 Acknowledgments

277 The authors thanks to Serviço Autônomo de Água e Esgoto from Barra Mansa for the  
278 WTP sludge supply.

## 279 References

- 280 [1] Brazil, Agência Nacional de Águas, “Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil: relatório pleno /  
281 Agência Nacional de Águas,” Brasília, 2017.
- 282 [2] O. Zuloaga, P. Navarro, E. Bizkarguenaga, A. Iparraguirrea, A. Vallejo, M. Olivares, A. Prieto,  
283 “Overview of extraction, clean up and detection techniques for the determination of organic pollutants in sewage  
284 sludge: A review”. *Anal. Chim. Acta*. Vol. 736, pp. 7-29, 2012.
- 285 [3] M. Petrovic and D. Barceló, “Review of Advanced Sample Preparation Methods for the Determination  
286 of Alkylphenol Ethoxylates and Their Degradation Products in Solid Environmental Matrices,”  
287 *Chromatographia*, vol. 56, pp. 535-544, 2002.
- 288 [4] L. Molina, J. Díaz-Ferrero, R. Martí, F. Broto-Puig, L. Comellas, M. C. Rodríguez-Larena,  
289 “Development and validation of a method for analyzing polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated  
290 dibenzofurans in sewage sludge samples,” *Chromatographia*, vol. 52, pp. 87-92, 2000.
- 291 [5] X. -J. Yang, Z. Dang, F. -L. Zhang,,Z. -Y. Lin, M. -Y. Zou, X. -Q Tao, G. -N. Lu, “Determination of  
292 Decabrominated Diphenyl Ether in Soils by Soxhlet Extraction and High Performance Liquid  
293 Chromatography,” *The Scientific World Journal*, pp. 1–6, 2013.
- 294 [6] Q. Wu, H. Li, D. T. F. Kuo, S. Chen, B. Mai, H. Li, et al., “Occurrence of PBDEs and alternative  
295 halogenated flame retardants in sewage sludge from the industrial city of Guangzhou, China,” *Environ. Pollut.*,  
296 vol. 220, pp. 63-7, 2017.
- 297 [7] M. B. Woudneh, J. P. Benskin, G. Wang, R. Grace, M. C. Hamilton, J. R. Cosgrove, “Quantitative  
298 determination of 13 organophosphorous flame retardants and plasticizers in a wastewater treatment system by  
299 high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry,” *J. Chromatogr. A*, vol. 1400, pp.149-155,  
300 2015.
- 301 [8] Z. Y. Liu and J. B. Phillips, “Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography using an On-  
302 Column Thermal Modulator Interface,” *J. Chromatogr. Sci.*, vol. 29, no. 6, pp. 227–234, 1991.
- 303 [9] A. M. Muscalu, T. Górecki, “Comprehensive two-dimensional gas chromatography in environmental  
304 analysis,” *Trends Anal. Chem.*, vol. 106, pp. 225-245, 2018.
- 305 [10] C. von Mühlen, R. J. Marriott, “Transfer of one-dimensional chromatographic methods to  
306 comprehensive two-dimensional gas chromatography and good practices to experimental quality control,”  
307 *Scientia Chromatographica*, vol. 8, pp. 63-77, 2016.
- 308 [11] M. Van Deursen, J. Beens, J. Reijenga, P. Lipman, C. Cramers, J. Blomberg, “Group-type  
309 Identification of oil samples using comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to a time-of-  
310 flight mass spectrometer (GC×GC-TOF),” *J. High Resolut. Chromatogr.*, vol. 23, no. 7-8, pp. 507-510, 2000.

- 311 [12] C. Von Mühlen, W. Khummueng, C. A. Zini, E. B. Caramão, P. J. Marriott, "Detector technologies for  
312 comprehensive two-dimensional gas chromatography," *J. Sep. Sci.*, vol. 29, pp. 1909-921, 2006.
- 313 [13] V. Matamoros, E. Jover, J. M. Bayona, "Part-per-Trillion Determination of Pharmaceuticals,  
314 Pesticides, and Related Organic Contaminants in River Water by Solid-Phase Extraction Followed by  
315 Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography Time-of-Flight Mass Spectrometry," *Anal. Chem.*, vol.  
316 82, no. 2, pp. 699-706, 2010.
- 317 [14] E. Abas, K. Martínez, C. Planas, O. Palacios, J. Caixach, J. Rivera, "Priority organic pollutant  
318 assessment of sludges for agricultural purposes," *Chemosphere*, vol. 61, no. 9, pp. 1358-1369, 2005.
- 319 [15] M. S. Diaz-Cruz, M. J. García-Galán, P. Guerra, A. Jelic, C. Postigo, E. Eljarrat, M. Farré, M. J. L.  
320 Alda, M. Petrovic, D. Barceló, "Analysis of selected emerging contaminants in sewage sludge," *Trends in*  
321 *Analytical Chemistry*, vol. 28, no. 11, pp. 1256-1275, 2009.
- 322 [16] L. Martín-Pozo, B. Alarcón-Gómez, R. Rodríguez-Gómez, M. T. García-Córcoles, M. Çipa, A. Zafra-  
323 Gómez, "Analytical methods for the determination of emerging contaminants in sewage sludge samples. A  
324 review," *Talanta*, vol. 192, pp. 508-533, 2019.
- 325 [17] H. Fan, K. He, J. Wang, "Study of sewage sludge pyrolysis liquids using comprehensive two-  
326 dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry," *Fuel*, 185, 281-288, 2016.
- 327 [18] C. Veenaas and P. Haglund, "Methodology for non-target screening of sewage sludge using  
328 comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to high-resolution mass spectrometry," *Anal*  
329 *Bioanal Chem*, vol. 409, pp. 4867-4883, 2017.
- 330 [19] A. M. Muscalu, E. J. Reimera, S. N. Lissc, T. Chena, "Determination of polychlorinated biphenyls,  
331 organochlorine pesticides, chlorobenzenes in sludge and sediment samples by GC×GC/μECD," *Intern. J.*  
332 *Environ. Anal. Chem.*, vol. 90, pp. 1-13, 2010.
- 333 [20] T. Schena, R. Farrapeira, T. R. Bjerk, L. C. Krause, C. von Muhlen, E. B. Caramao, "Fast two-  
334 dimensional gas chromatography applied in the characterization of bio-oil from the pyrolysis of coconut fibers,"  
335 *Sep Sci plus*, 2, 89-99, 2019.
- 336 [21] H. D. Bahaghighat, C. E. Freye, R. E. Synovec, "Recent advances in modulator technology for  
337 comprehensive twodimensional gas chromatography," *Trends Anal. Chem.*, vol. 113, pp. 379-391, 2019.
- 338 [22] A. M. Muscalu, M. Edwards, T. Górecki, E. J. Reiner, "Evaluation of a single-stage consumable-free  
339 modulator for comprehensive two-dimensional gas chromatography: Analysis of polychlorinated biphenyls,  
340 organochlorine pesticides and chlorobenzenes," *J. Chromatogr. A*, vol. 1391, pp. 93-101, 2015.
- 341 [23] M. J. E. Golay, "Theory of chromatography in open and coated tubular columns with round and  
342 rectangular cross-sections" *Gas Chromatography*, ed. Academic press, New York, 1958, p.36
- 343 [24] N. Delaunay-Bertoncini, F. W. M. van der Wielen, P. de Voogt, B. Erlandsson, P. J. Schoenmakers,  
344 "Analysis of low-molar-mass materials in commercial rubber samples by Soxhlet and headspace extractions  
345 followed by GC-MS analysis" *J. Pharm. Biomed. Anal.*, vol. 35, no. 5, pp. 1059-1073, 2004.
- 346 [25] S. Kemmlein, O. Hahn, O. Jann, "Emissions of organophosphate and brominated flame retardants from  
347 selectes consumer products and building materials," *Atmos Environ*, vol. 37, pp. 5485-5491, 2003.
- 348 [26] Y. Xu, Y. Liang, J. R. Urquidi, J. A. Siegel, "Phthalates and polybrominated diphenyl ethers in retail  
349 stores," *Atmos. Environ.*, vol. 87, pp. 53-64, 2014.
- 350 [27] N. A. Delgado, O. S. Blanco, S. S. Labandeira, R. C. Torrijos, "Polycyclic aromatic hydrocarbons  
351 concentrations in a waste from fuel oil spill and its mixture with other materials. Time course Evolution," *J.*  
352 *Cleaner Prod.*, vol. 172, pp. 1910-1917, 2018.

- 353 [28] N. Gaur, K. Narasimhulu, Y. PydiSetty, "Recent advances in the bio-remediation of persistent organic  
354 pollutants and its effect on environment," *J. Cleaner Prod.*, vol. 198, pp. 1602-1631, 2018.

**APENDICE F – Manuscrito enviado para ECOB****Avaliação da aplicação de biopolímero comercial no tratamento de água para redução do impacto ambiental gerado pelo lodo de ETA**

Luciana Nascimento Rocha Mangelli<sup>1</sup>, Tiago Schena<sup>1,2</sup>, Carin von Mühlen<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Universidade do Estado do Rio de Janeiro – UERJ, Faculdade de Tecnologia. Doutorado em Engenharia Ambiental - DEAMB.

<sup>2</sup>Leco Instrumentos – Divisão de Ciências de Separação

**Resumo**

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 para o fornecimento de água potável à população. Em larga escala, as estações de tratamento de água (ETAs) estão processando maiores volumes de água com menor qualidade, aumentando o volume de geração de lodo no processo. Cerca de 56% das ETAs do Brasil retornam o lodo do tratamento de água para o manancial. Quando sulfato de alumínio é utilizado como floculante, esse material causa um aumento na concentração de alumínio. Já os floculantes à base de biopolímeros são biodegradáveis e não causam esse tipo de impacto ambiental. No presente estudo foram avaliados a eficiência dos coagulantes sulfato de alumínio e de um biopolímero biodegradável derivado do tanino na etapa de coagulação/floculação no tratamento convencional da água, onde foram analisados os parâmetros 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. Os resultados indicam que esse material pode ser aplicado nas ETAs da região para redução do impacto ambiental do processo de tratamento de água.

Palavras-chave: Lodo de ETA. Poluentes orgânicos. Biopolímero. Acquapol, Rio Paraíba do Sul.

## Introdução

A água é um recurso natural essencial ao surgimento e à manutenção da vida em nosso planeta, é o suprimento mais importante para a maioria dos organismos vivos. O crescimento populacional e o aumento da industrialização, trouxe consigo diversos impactos ambientais, sendo a água um dos recursos mais afetados em termos de disponibilidade e deterioração da sua qualidade (LARSEN; GUJER, 1997).

As Estações de Tratamento de Água (ETAs) são operadas com o propósito de purificar a água para o consumo humano. Na região do Médio Paraíba do Sul as ETAs existentes utilizam sais de alumínio e polímeros sintéticos como coagulantes e floculantes para a clarificação da água. Esse processo gera um lodo, que, na maioria das vezes, é descartado no próprio rio. Segundo PNSB (2017), aproximadamente 56,4% das ETAs registradas no Brasil lançam seus resíduos gerados diretamente nos corpos d'água e como resultado, a concentração de alumínio e poluentes nos rios aumenta paulatinamente.

Diversos países tem buscado alternativas menos impactantes para o processo de coagulação. Dentre elas, destacam-se o uso de macromoléculas orgânicas, tais como derivados de taninos, estes apresentam alta eficiência de coagulação e geram um lodo com características orgânicas e de fácil biodegradação (BELTRAN-HEREDIA, SANCHEZ-MARTIN, 2009). No Brasil, várias empresas de tratamento de água migraram seus processos para essa alternativa, visando a redução da contaminação ambiental. Entretanto, por ser uma tecnologia pouco conhecida na região do Médio Paraíba do Sul, as empresas de saneamento continuam a utilizar sais de alumínio e compostos sintéticos, impactando a qualidade ambiental das bacias e a qualidade da água. Somado a isso, o lodo gerado no processo retorna aos rios, contendo mais poluentes do que a água de origem. No Brasil, estima-se que existam em torno de 7.500 Estações de Tratamento de Água (ETA), onde a maioria utiliza o sistema convencional

de tratamento (ACHON et al., 2013), o qual compreende os processos de coagulação, floculação, decantação e filtração (PNSB, 2017).

Dentre os processos existentes no tratamento da água, a coagulação e/ou floculação é um dos processos de separação sólido-líquido de maior utilização para remoção dos sólidos suspensos e dissolvidos, coloides e matéria orgânica. É um método simples e efetivo para tratamento de águas. Neste processo, após a adição de coagulante e/ou floculante, partículas finamente divididas ou dispersas são associadas ou acumuladas para produzir partículas maiores que se sedimentam, clarificando a água (RENAULT et al., 2009).

O objetivo dessa nota técnica é avaliar a aplicabilidade do uso de um biofloculante comercial e propor uma metodologia alternativa para o tratamento de água, utilizando um biopolímero biodegradável na etapa de coagulação-floculação, em uma Estação de Tratamento de Águas localizada na Bacia Hidrográfica do Médio Paraíba do Sul, visando produzir um lodo menos poluente ao sistema hídrico da bacia.

## **Metodologia**

### Preparo de amostra

As amostras de água bruta foram gentilmente cedidas pelo Serviço Autônomo de Água e Esgoto (SAAE), localizado na cidade de Barra Mansa, no sul do Estado do Rio de Janeiro, Brasil. 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.

### Materiais testados

Os floculantes utilizados foram sulfato de alumínio e Acquapol, fornecido pela Seta.

### Área de estudo

A ETA Nova está localizada na cidade de Barra Mansa (RJ), cuja a população estimada segundo IBGE (2019) é de 184.412 habitantes. Conforme pode ser visualizado na Figura 1A, o município de Barra mansa, localiza-se no sul do Estado do Rio de Janeiro, na microrregião do Médio Vale do Paraíba.

O SAAE- Barra Mansa- Serviço Autônomo de Água e Esgoto é responsável pela captação, tratamento e distribuição da água no município 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 a adição de flúor. Este estudo afetará a região do Município de Barra Mansa, com reflexos na qualidade da água a jusante, no Rio Paraíba do Sul.

Figura 1 - Localização do município de Barra Mansa (A), e a ETA Nova - SAAE/BM(B)



Fonte - GOOGLE MAPAS, adaptado pela autora, 2022

### Análises Químicas

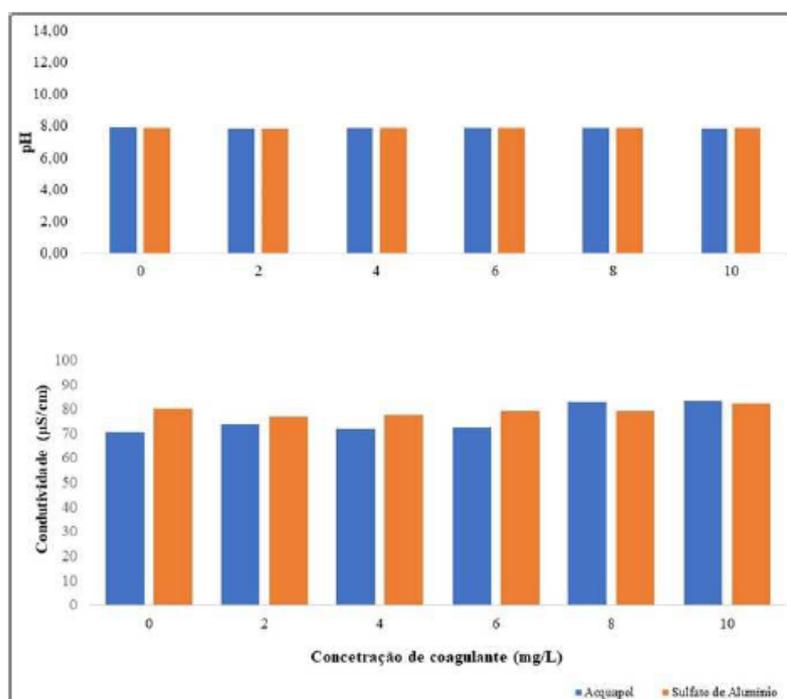
As amostras de água bruta e tratada foram analisadas quanto à turbidez, cor, pH, temperatura e condutividade elétrica, segundo a metodologia APHA (Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 2012). As análises foram realizadas no Centro das Águas da FAT-UERJ em Resende.

### **Resultados**

Os dados que podem ser visualizados na Figura 2 e 3 são oriundos das análises da água bruta e tratada com sulfato de alumínio e Acquapol realizados nos meses citados no Laboratório da Fat-UERJ. Na realização deste trabalho, foram avaliados os

seguintes parâmetros: pH, condutividade, turbidez e cor nos meses de setembro a novembro de 2021.

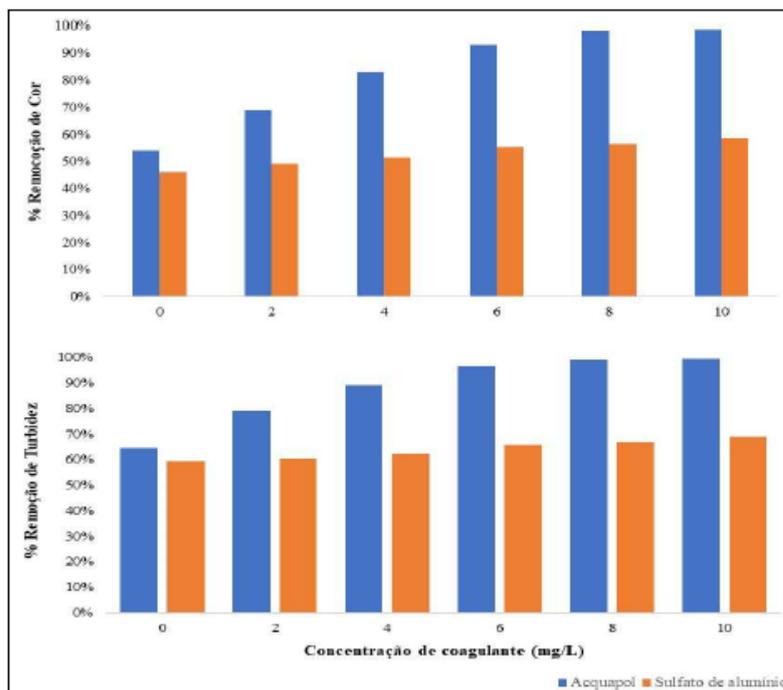
Figura 2 – Valores de pH e CE da água tratada utilizando  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  e Acquapol



Foi observado que os parâmetros de pH, temperatura e condutividade elétrica não modificaram com o aumento da concentração de coagulantes. 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 remoção foram determinadas com base nos valores inicial (água bruta) e final (água tratada).

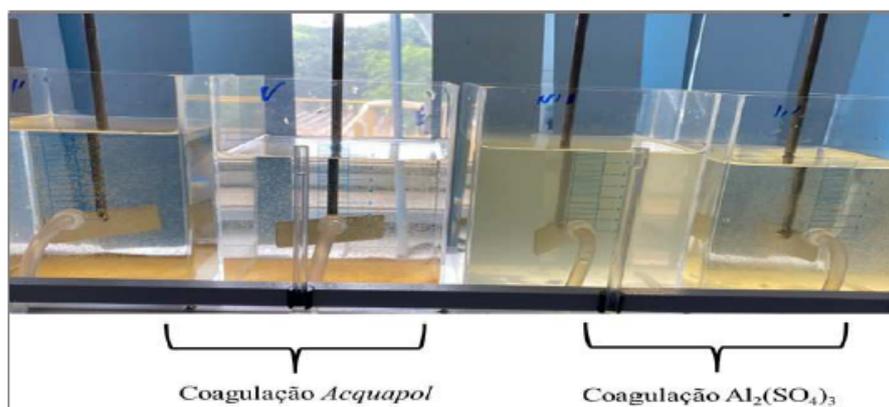
Considerando as concentrações de coagulante aplicadas neste estudo, nas amostras dos diferentes meses estudados, o Acquapol apresentou-se com maior poder de remoção da cor e turbidez do que com a adição de sulfato de alumínio, pois promoveu uma redução mais acentuada de tais parâmetros nas amostras de água bruta em todos os ensaios, conforme pode ser visualizado na Figura 3. É importante enfatizar que a etapa de filtração não foi realizada neste estudo, o que poderia contribuir ainda mais para remoção da cor residual e turbidez.

Figura 3- Remoção de cor e turbidez da água tratada utilizando  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  e Acquapol



Em todas as condições de coagulação utilizando o Acquapol, a água tratada se mostrou altamente clarificada e foram observados na superfície residuária, a formação de flocos de maiores dimensões, possibilitando uma decantação mais rápida (Figura 4). Isso pode ser explicado devido ao fato dos flocos gerados por Acquapol serem maiores e irregulares, com uma maior área superficial, tornando a etapa de floculação mais eficaz.

Figura 4- Ensaio em *jar test* após a adição dos coagulantes: Acquapol e  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$



## Conclusão

Os resultados obtidos para os ensaios com a aplicação do biopolímero para tratamento de água da ETA de Barra Mansa apresentaram maior eficiência no que diz respeito à remoção de cor e turbidez da água do que quando empregado sulfato de alumínio. Somado a isso, o biopolímero empregado é de origem natural renovável e biodegradável, o que reduz o impacto ambiental do lodo quando comparado ao emprego de sulfato de alumínio. Esses resultados indicam que esse biopolímero comercial pode ser utilizado nas ETAs da região do Médio Paraíba do Sul com eficácia de tratamento e redução de impacto ambiental, como já ocorre em outras ETAs do país.

## Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES-Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior e o suporte financeiro do CBH Médio - Comitê do Médio Paraíba do Sul através da AGEVAP - Associação Pró-Gestão das Águas da Bacia Hidrográfica do Rio Paraíba do Sul. Também agradecem à SETA S.A. pelo fornecimento do biopolímero utilizado nesse estudo.

## Referencias

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, São Paulo, v.18, p.115-122, 2013.

Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association. 22<sup>a</sup> Edição, 2012

LARSEN, T. A., GUJER, W. **The concept of sustainable urban water management**. *Water Science and Technology*, v. 35, n. 9, p. 3-10, 1997.

Beltran-Heredia, J. and J. Sanchez-Martin. **Municipal wastewater treatment by modified tannin flocculant agent**. *Desalination*, v. 249, n. 1, p. 353-358,2009.