



**Joana Maria Ferreira da Silva**  
Licenciada em Ciências de Engenharia do Ambiente

**The use of reclaimed wastewater for  
irrigation purposes: influence on soil  
capacity for natural attenuation of  
emerging organic contaminants**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Engenharia do Ambiente, Perfil de Engenharia de Sistemas  
Ambientais

Orientadora: Doutora Paula Alexandra Rodrigues e  
Araújo Guedes, CENSE, FCT-UNL  
Co-orientadora: Professora Doutora Alexandra de  
Jesus Branco Ribeiro, CENSE, DCEA, FCT- UNL

Júri:

Presidente: Professora Doutora Maria Teresa Calvão Rodrigues  
Arguente(s): Doutora Maria Dolores Villén Guzman  
Vogal(ais): Doutora Paula Alexandra Rodrigues e Araújo Guedes



**The use of reclaimed wastewater for irrigation purposes: influence on soil capacity for natural attenuation of emerging organic contaminants**

Copyright © Joana Maria Ferreira da Silva FCT/UNL 2018

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar a presente dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.



## Agradecimentos

Em primeiro lugar gostava de agradecer à Professora Doutora Alexandra B. Ribeiro por me ajudar a concluir esta última etapa da vida académica, e por me permitir fazê-lo com a equipa do RESOLUTION Lab.

Faço um agradecimento especial à minha orientadora de tese, a Doutora Paula Guedes, que foi incansável ao longo destes meses de trabalho e que me ajudou em tudo o que foi necessário, me deu motivação quando mais precisei sem nunca duvidar das minhas capacidades.

Este trabalho foi financiado em parte por fundos nacionais da FCT/MCTES através do projeto UID/AMB/04085/2013 e pelos projetos 4KET4Reuse - *KETs for emerging pollutants removal in reclaimed water in the SUDOE space (SOE1/P1/E0253)* e CEMOWAS2 - *Gestão circular ecossistémica dos serviços de resíduos orgânicos e águas residuais (Interreg VB Sudoce SOE2/P5/F0505)*, no âmbito do Programa Interreg Sudoce, co-financiado pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER).

Agradeço também aos Professores Doutores Marco Silva e Jaime Mota da FCT NOVA por me permitirem utilizar os seus laboratórios e respetivos equipamentos sempre que precisei.

Obrigada também às minhas colegas de gabinete, Cátia, Vanda e Joana por me terem ajudado com todas as minhas dúvidas, por me apoiarem sempre que necessitei e por se preocuparem sempre com o meu trabalho. Agradeço em especial à Ana Rita Ferreira que foi quem mais me ajudou durante o período de experiências e que sempre mostrou a maior disponibilidade para me ajudar.

Agradeço aos meus maiores apoiantes, mãe, pai e irmão, que foram as pessoas que lidaram comigo e me deram força nas alturas de maior stress e mau-humor e nunca me deixaram baixar os braços, mesmo quando eu não acreditava que era capaz de concluir este trabalho. Obrigada por estarem sempre prontos para me ouvir, para me ver rir ou chorar, e por me terem permitido chegar até aqui. São as pessoas mais importantes da minha vida. Adoro-vos.

Agradeço mesmo muito ao João por todo o apoio, paciência, amizade, amor e carinho. Por se ter oferecido para me ajudar mesmo estando completamente fora da área, por ter sempre uma palavra animadora e reconfortante e por acreditar que posso ser e fazer mais do que aquilo que penso.

*Last but not least*, às amigas, Rita, Inês, Sofia e Mariana por estarem sempre presentes desde o primeiro dia de faculdade, sempre com um sorriso animador na cara, mesmo nas alturas mais difíceis. Obrigada também à Mafalda por toda a amizade e todos os momentos bons e maus que marcaram estes 11 anos.



## Resumo

O tema da reutilização de águas residuais tratadas para irrigação de campos agrícolas ou espaços verdes tem sido cada vez mais debatido. Esta discussão prende-se com o facto de ações como estas permitirem poupar elevados volumes de água potável que, devido a aspetos como as alterações climáticas, se tem tornado cada vez mais escassa. No entanto, esta ideia da reutilização dos efluentes tratados levanta questões relativas à presença de produtos farmacêuticos e de cuidado pessoal (PPCPs), que não são totalmente eliminados nas diversas fases de tratamento das águas residuais. Ao regar campos agrícolas com estes efluentes pode estar-se a permitir que exista um elevado *input* de contaminantes nos solos, o que poderá fazer com que esses mesmos contaminantes sejam absorvidos pelo sistema radicular de frutos e hortícolas, por nós consumidos. Dada a elevada importância desta questão torna-se necessário saber se, ao ser regado com efluentes tratados, um solo tem capacidade de degradar naturalmente os PPCPs presentes no efluente. Outra questão levantada prende-se com o facto de se perceber de que forma a rega sistemática com efluente pode alterar a capacidade do solo responder à presença destes contaminantes orgânicos.

Assim, o principal objetivo desta dissertação foi avaliar a capacidade de degradação natural de, neste caso, três tipos de solo distintos. Um solo com historial de rega com efluente tratado (SE) e com fertilização com biosólidos (SL) e por último um solo regado com água de superfície, utilizado na produção agrícola biológica de tomate (ST). Os solos foram irrigados com água desionizada ou efluente terciário, dopados com uma mistura de 10 PPCPs [cafeína (CAF), sulfametoxazole (SMX), carbamazepina (CBZ), diclofenac (DCF), oxibenzona (OXY), triclosan (TCS), bisfenol A (BPA), 17 $\beta$ -estradiol (E2), 17 $\alpha$ -etinilestradiol (EE2) e ibuprofeno (IBU)]. Foi também realizado um controlo no qual a irrigação foi realizada com amostras não dopadas. O período experimental durou 14 dias com monitorizações nos dias 0, 3 e 7. Além destas quatro fases, também se avaliou a degradação dos mesmos contaminantes ao fim de 14 dias, em amostras conservadas a 4 °C.

Os resultados obtidos mostraram que os solos SE e ST foram os que apresentaram melhor resposta para a redução dos níveis de contaminação (degradação). No caso do SE o uso de água desionizada permitiu obter melhores degradações do que quando a rega foi efetuada com efluente terciário. Já no ST as melhores degradações deram-se quando a rega foi efetuada com efluente terciário dopado. Relativamente aos contaminantes, a ordem de degradação decrescente foi IBU  $\approx$  E2 > BPA  $\approx$  DCF  $\approx$  SMX  $\geq$  EE2 > OXY  $\geq$  TCS > CBZ, sendo que o IBU e o E2 degradaram-se totalmente (100%) e a CBZ não se degradou (no pior dos casos) ou então degradou < 35%. A CAF foi excluída desta classificação uma vez que não foi possível quantificá-la; contudo ao fim de 14 dias, ainda se encontrava CAF presente no solo, não sendo por isso totalmente degradada. A análise preliminar sobre a formação de possíveis produtos de degradação mostrou que a mineralização não foi completa, sendo por isso necessário realizar mais estudos sobre os mecanismos de degradação.

**Palavras-chave:** reutilização de efluentes; atenuação natural; PPCPs; saúde pública; HPLC



## Abstract

Reclaimed wastewater for agricultural fields and public green spaces irrigation is gaining increasing importance. The discussion around this subject is linked with the fact that actions like these may help save large volumes of potable water which, due to climate change aspects, is becoming scarce. However, the use of reclaimed wastewater leads to questions regarding the presence of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) on the effluents, as these products are not completely eliminated during conventional wastewater treatment stages. By irrigating agricultural fields with reclaimed wastewater, we might be enabling a large micro contaminants input on soil and, consequently, these contaminants might be absorbed through plants' radicular system. Given the importance of this subject it is necessary to know whether a soil is able to naturally attenuate PPCPs present on the reclaimed wastewater. Another issue raised is how a systematic irrigation with effluent alters the capacity of the soil to respond to the presence of these organic contaminants.

With this in mind, the main purpose of this dissertation was to evaluate de degradation capacity of three types of soil: one systematically irrigated with effluent (SE), a second soil irrigated with effluent and fertilized with biosolids (SL) and, a third soil irrigated with surface water and used to grow biologic tomatoes (ST). In all cases, these soils were irrigated in the laboratory with deionized water or tertiary effluent spiked with a mixture of 10 PPCPs: Caffeine (CAF); sulfamethoxazole (SMX), carbamazepine (CBZ), diclofenac (DCF), oxibenzone (OXY), triclosan (TCS), bisphenol A (BPA), 17 $\beta$ -estradiol (E2), 17 $\alpha$ -ethynylestradiol (EE2) and ibuprofen (IBU)].

A control was also performed in which irrigation was performed with non-spiked samples. The experiments lasted for 14 days, being monitored on the 0, 3<sup>rd</sup>, and 7<sup>th</sup> day. An additional condition has been studied in which the soil was preserved at 4 °C for 14 days.

The results showed that soils SE and ST presented a higher capacity for decreasing contaminants levels (degradation). With the SE soil, the best degradation rates were obtained for the samples watered with spiked deionized water, whereas ST soil responded better when the irrigation was performed with spiked tertiary effluent. Regarding the contaminants the decreasing degradation order was IBU  $\approx$  E2 > BPA  $\approx$  DCF  $\approx$  SMX  $\geq$  EE2 > OXY  $\geq$  TCS > CBZ. IBU and E2 achieved 100% degradations and CBZ did not degraded (on the worst case) or has been poorly degraded, < 35%. Caffeine was excluded from the quantitative analysis, but it was still detected in the soil samples after 14 days, indicating that it is not completely removed. The preliminary evaluation on the formation of possible degradation products showed that mineralization was not complete, and this deserves a deeper analysis.

**Key words:** reclaimed wastewater; natural attenuation; PPCP; public health; HPLC



# Índice

Agradecimentos.....	i
Resumo.....	iii
Abstract.....	v
Índice de Figuras.....	ix
Índice de Tabelas.....	xi
Lista de Abreviaturas.....	xiii
1. Introdução.....	1
1.1. Objetivos.....	1
1.2. Estrutura da dissertação.....	2
2. Revisão de Literatura.....	3
2.1. Reutilização de água residual tratada.....	3
2.2. Riscos de contaminação de solos e/ou recursos hídricos, associados aos compostos detetados após o tratamento dos efluentes.....	6
2.3. Contaminantes estudados.....	9
Sulfametoxazole.....	11
Carbamazepina.....	11
Oxibenzona (Benzofenona-3).....	11
Triclosan.....	12
Diclofenac.....	12
Cafeína.....	13
Bisfenol A.....	13
17 $\beta$ -estradiol.....	14
17 $\alpha$ -etinilestradiol.....	14
Ibuprofeno.....	15
2.4. Degradação natural dos compostos no ambiente.....	15
2.5. Níveis de toxicidade associados à rega com água reciclada.....	20
2.6. Técnicas analíticas.....	22
Determinação de contaminantes orgânicos.....	22
3. Materiais e Métodos.....	27
3.1. Amostragem dos solos.....	27
3.2. Recolha e análise do efluente.....	28
3.3. Testes preliminares.....	28
3.4. Experiências de atenuação natural.....	29
Preparação da solução de dopagem.....	29
Protocolo do estudo de atenuação natural.....	29
3.5. Métodos Analíticos.....	30
Solventes e reagentes.....	30
Caracterização geral.....	31

Determinação dos PPCPs .....	32
3.6. Análise Estatística.....	35
4. Resultados e Discussão .....	37
4.1. Caracterização do solo .....	37
4.2. Caracterização do efluente .....	37
4.3. Testes preliminares .....	41
4.4. Experiências de atenuação natural .....	45
Resultados gerais (pH, condutividade, temperatura, umidade e MO) .....	45
Avaliação da Degradação.....	54
5. Conclusões .....	69
6. Desenvolvimentos Futuros .....	71
Referências Bibliográficas .....	73
Anexos.....	81

## Índice de Figuras

Figura 2.1 - Estrutura química do sulfametoxazole (fonte: Sigma-Aldrich, 2018) .....	11
Figura 2.2 - Estrutura química da carbamazepina (fonte: Sigma-Aldrich, 2018) .....	11
Figura 2.3 - Estrutura química da oxibenzona (fonte: Sigma-Aldrich, 2018) .....	11
Figura 2.4 - Estrutura química do triclosan (fonte: Sigma-Aldrich, 2018) .....	12
Figura 2.5 - Estrutura química do diclofenac (fonte: Sigma-Aldrich, 2018) .....	12
Figura 2.6 - Estrutura química da cafeína (fonte: Sigma-Aldrich, 2018) .....	13
Figura 2.7 - Estrutura química do bisfenol A (fonte: Sigma-Aldrich, 2018) .....	13
Figura 2.8 - Estrutura química do 17 $\beta$ -estradiol (fonte: Sigma-Aldrich, 2018) .....	14
Figura 2.9 - Estrutura química do 17 $\alpha$ -etinilestradiol (fonte: Sigma-Aldrich, 2018) .....	14
Figura 2.10 - Estrutura química do ibuprofeno (fonte: Sigma-Aldrich, 2018) .....	15
Figura 2.11 - Degradação de EDCs num sistema solo-água sob condições aeróbias (adaptado de: Jianzhong <i>et al.</i> , 2013) .....	19
Figura 2.12 - Representação esquemática das cinco fases do processo de extração por fase sólida (adaptado de Sigma-Aldrich Co., 1998 em Lopes, 2018) .....	22
Figura 2.13 - Simplificação de uma matriz cromatográfica (adaptado de Waters, n.d.) .....	23
Figura 2.14 - Esquematização de um equipamento HPLC (adaptado de Chromacademy (2013)) .....	24
Figura 2.15 - Cromatograma de análise (adaptado de Chromacademy (2013)) .....	25
Figura 2.16 - Representação esquemática dum sistema de cromatografia gasosa (adaptado de Chromacademy (2013)) .....	26
Figura 3.1 - Localização do ponto de recolha do solo SL, em Santarém (fonte: <i>Google Maps</i> , 2018; Lopes, 2018) .....	27
Figura 3.2 – Esquematização de uma placa de seis poços e respectiva fotografia .....	30
Figura 3.3 - Extração do efluente por SPE .....	32
Figura 3.4 - Exemplificação dos estágios do método QuEChERS .....	33
Figura 4.1 - Cromatogramas obtidos por HPLC do extrato Efluente #1 .....	39
Figura 4.2 – Cromatogramas obtidos por HPLC do extrato Efluente #2 .....	39
Figura 4.3 - Cromatogramas obtidos por HPLC dos extratos SE nos canais DAD B e FLD A ..	41
Figura 4.4 - Cromatogramas obtidos por HPLC dos extratos SL nos canais DAD B e FLD A ..	42
Figura 4.5 - Cromatogramas obtidos por HPLC dos extratos ST nos canais DAD B e FLD A ..	44
Figura 4.6 - Variação de pH ao longo do tempo no solo SE .....	45
Figura 4.7 - Variação de pH ao longo do tempo no solo SL .....	46
Figura 4.8 - Variação de pH ao longo do tempo no solo ST .....	47
Figura 4.9 – Variação da condutividade ao longo do tempo no solo SE .....	48
Figura 4.10 – Variação da condutividade ao longo do tempo no solo SL .....	48
Figura 4.11 – Variação da condutividade ao longo do tempo no solo ST .....	49
Figura 4.12 – Variação da temperatura ao longo do tempo no solo SE .....	50
Figura 4.13 – Variação da temperatura ao longo do tempo no solo SL .....	50
Figura 4.14 - Variação da temperatura ao longo do tempo no solo ST .....	51
Figura 4.15 - Variações de humidade ao longo do tempo no solo SE .....	52
Figura 4.16 - Variações de humidade ao longo do tempo no solo SL .....	52
Figura 4.17 - Variação humidade ao longo do tempo no solo ST .....	53
Figura 4.18 - Variação da matéria orgânica ao longo do tempo no solo SE .....	53
Figura 4.19 - Variação da matéria orgânica ao longo do tempo no solo SL .....	54
Figura 4.20 - Variação da matéria orgânica ao longo do tempo no solo ST .....	54
Figura 4.21 – Cromatograma com o pico correspondente ao interferente (21,3min) e ao TCS (21,6min). (As linhas a verde mostram a extrapolação das curvaturas dos picos assumindo um comportamento gaussiano) .....	55
Figura 4.22 - Representação da resolução cromatográfica (Guedes, 2015) .....	56
Figura 4.23 - Pico da cafeína "mascarado" .....	56
Figura 4.24 - Exemplo de um pico da cafeína obtido num extrato de solo .....	57
Figura 4.25 - Espectro de massas do pico corresponde à cafeína no extracto do solo SE regado com efluente dopado (vermelho) comparando com o espectro obtido na literatura NIST (azul). Tempo de retenção de 2284 s; índice de retenção amostra de 1841,8 iu (literatura de 1790 iu) .....	59
Figura 4.26 - Comparação dos resultados globais de degradação do sulfametoxazole .....	61
Figura 4.27 - Comparação dos resultados globais de degradação da carbamazepina .....	62

Figura 4.28 - Comparação dos resultados globais de degradação do diclofenac.....	63
Figura 4.29 - Comparação dos resultados globais de degradação da oxibenzona .....	63
Figura 4.30 - Comparação dos resultados globais de degradação do triclosan.....	64
Figura 4.31 - Comparação dos resultados globais de degradação do bisfenol A .....	65
Figura 4.32 - Comparação dos resultados globais de degradação do estradiol .....	65
Figura 4.33 - Comparação dos resultados globais de degradação do etinil estradiol.....	66
Figura 4.34 - Comparação dos resultados globais de degradação do ibuprofeno.....	66
Figura 4.35 - Remanescente dos contaminantes no solo após os 14 dias de período experimental à temperatura ambiente (I—I - desvio padrão) .....	67

## Índice de Tabelas

Tabela 2.1 – Propriedades físicas e químicas dos compostos estudados (ChemSpider, 2018; PubChem, 2018d; Sigma-Aldrich, 2018) .....	10
Tabela 3.1 – Concentração dos compostos em estudo na solução de dopagem usada e concentração correspondente nos 15 g de solo dopados.....	28
Tabela 3.2 - Informações relativas à dopagem das amostras .....	29
Tabela 3.3 - Método 4KET (Lopes, 2018).....	33
Tabela 3.4 – Condições experimentais utilizadas para cada composto .....	34
Tabela 3.5 - Condições experimentais utilizadas para cada composto, segunda calibração.....	34
Tabela 4.1 – Caracterização dos solos (fracção < 2,0 mm).....	37
Tabela 4.2 – Caracterização química do efluente utilizado.....	38
Tabela 4.3 - Diferença entre a área obtida para o T0 e as condições RT e 4 °C para cada composto em estudo, no solo SE.....	42
Tabela 4.4 - Diferença entre a área obtida para o T0 e as condições RT e 4 °C para cada composto em estudo, no solo SL .....	43
Tabela 4.5 - Diferença entre a área obtida para o T0 e as condições RT e 4 °C para cada composto em estudo, no solo ST .....	44
Tabela 4.6 - Degradação natural dos compostos no solo SE (análise estatística no Anexo III) .	58
Tabela 4.7 - Degradação natural dos compostos no solo SL .....	60
Tabela 4.8 - Degradação natural dos compostos no solo ST .....	60



## Lista de Abreviaturas

ACE – Acetona  
ACN – Acetonitrilo  
AML – Área Metropolitana de Lisboa  
BPA – Bisfenol A  
CAF – Cafeína  
CBZ – Carbamazepina  
DAD – Detetor de arranjo de díodos  
DCF – Diclofenac  
DCM – Diclorometano  
E – Amostra regada com efluente  
E2 – 17 $\beta$ -Estradiol  
EC – Amostra regada com efluente dopado  
ECHA – Agência Química Europeia  
EDCs – Desreguladores endócrinos  
EE2 – 17 $\alpha$ -Ethinilestradiol  
ETAR – Estação de tratamento de água residual  
FLD – Detetor de fluorescência  
GC-ToFMS – Cromatografia gasosa - espectrometria de massas com tempo-de-voo  
HPLC – Cromatografia Líquida de Alta Precisão  
IBU – Ibuprofeno  
LD – Limite de deteção  
LQ – Limite de quantificação  
MeOH – Metanol  
Mili Q – Água ultrapura  
MO – Matéria Orgânica  
OXY – Oxibenzona  
PPCPs – Produtos farmacêuticos e de cuidado pessoal  
 $r^2$  – Coeficiente de determinação  
rpm – Rotações por minuto  
RT – Temperatura ambiente  
SE – Solo com historial de rega com efluente tratado  
SL – Solo com historial de rega com efluente tratado e fertilizado com biosólidos  
SMX – Sulfametoxazole  
ST – Solo recolhido de uma cultura de tomate biológico, em Santarém  
T0 – Amostra estudada imediatamente após a dopagem  
T14 – Amostra com 14 dias de incubação  
T14/4 $^{\circ}$  – Amostra com 14 dias de incubação e conservada a 4  $^{\circ}$ C  
T3 – Amostra com três dias de incubação

T7 – Amostra com sete dias de incubação

TCS – Triclosan

UE – União Europeia

UKN 1 – Composto desconhecido 1

UV – Ultravioleta

W – Amostra regada com água MiliQ

WC – Amostra regada com água MiliQ dopada

## 1. Introdução

Os problemas de escassez de água têm-se tornado cada vez mais evidentes no planeta. Em diversos países Europeus, o problema das alterações climáticas faz com que se assista cada vez mais a fenómenos de seca extrema (Bixio *et al.*, 2006). Por estas razões torna-se necessário poupar água e maximizar o uso da “água reciclada”, apostando assim na reutilização dos efluentes tratados nas estações de tratamento de águas residuais (ETAR) (Bixio *et al.*, 2006; European Commission, 2016).

Para a reutilização destes efluentes é necessário garantir o tratamento adequado dos mesmos, sendo que os contaminantes emergentes, como os produtos farmacêuticos e de cuidado pessoal (PPCPs), não são totalmente removidos em tratamentos convencionais nas ETAR (Suarez *et al.*, 2010; Fatta-Kassinos *et al.*, 2011; Guerra *et al.*, 2014; Paíga *et al.*, 2016).

Os PPCPs incluem diversas classes de compostos como, por exemplo, analgésicos e antibióticos (Guerra *et al.*, 2014). As suas concentrações em efluentes situam-se na ordem dos ng/L e a sua remoção em ETAR com tratamento secundário, p.e., são de 90% no caso de analgésicos e 50% no caso de antibióticos (Guerra *et al.*, 2014).

Os PPCPs estudados nesta dissertação incluem: Sulfametoxazole (SMX), carbamazepina (CBZ), oxibenzona (OXY), triclosan (TCS), diclofenac (DCF); cafeína (CAF), bisfenol A (BPA), 17 $\beta$ -estradiol (E2), 17 $\alpha$ -etinilestradiol (EE2) e ibuprofeno (IBU). Estes compostos são considerados como sendo poluentes emergentes e alguns pertencem ainda à lista de vigilância da União Europeia para poluentes aquáticos emergentes (European Commission, 2015).

Estes produtos são alguns dos que podem ser encontrados numa água residual e por isso mesmo a sua capacidade de degradação natural num solo será estudada. Apesar da trilogia “solo-clima-plantas” ser da maior relevância para os processos, assumiu-se que a dinâmica dos contaminantes no solo pode dar-se essencialmente de três formas: adsorção, migração e biodegradação (Sui *et al.*, 2015). A adsorção e a migração são dois mecanismos que interferem com a movimentação e a biodisponibilidade dos contaminantes e estão diretamente ligadas com as propriedades físico-químicas individuais. Já a biodegradação consiste num mecanismo que é facilitado em condições de aerobiose com a presença de microrganismos que degradem os contaminantes em questão (Burke *et al.*, 2014; Sui *et al.*, 2015).

### 1.1. Objetivos

O principal objetivo do trabalho desenvolvido no laboratório RESOLUTION Lab consistiu em avaliar a capacidade de atenuação natural do solo regado com efluente contaminado com PPCPs.

Para isso, a presente dissertação tem de responder às seguintes questões:

- a) É o solo capaz de degradar contaminantes emergentes como os PPCPs?

- b) De que forma regar um solo com efluente afeta a sua capacidade de promover atenuação natural?
- c) De que forma a temperatura pode afetar a degradação dos PPCPs no solo (área frias ou amenas)?
- d) As concentrações remanescentes apresentam algum perigo para o ambiente ou saúde pública?

Para responder a estas questões foram feitos ensaios experimentais utilizando três solos distintos, dois provenientes de uma área verde de uma ETAR da Área Metropolitana de Lisboa e o terceiro proveniente de um campo agrícola em Santarém. Para rega, foi utilizado efluente terciário tratado proveniente da mesma ETAR e água desionizada, dopados e não dopados.

No total efetuaram-se 12 experiências, em duplicado, três solos sujeitos a 4 variáveis de rega por 0, 3, 7 e 14 dias à temperatura ambiente. Adicionalmente estudou-se o efeito de temperaturas baixas (4 °C) na degradação dos compostos em estudo. Os compostos em estudo incluíram diferentes classes de PPCPs: cafeína (CAF), sulfametoxazole (SMX), carbamazepina (CBZ), diclofenac (DCF), oxibenzona (OXY), triclosan (TCS), bisfenol A (BPA), 17 $\beta$ -estradiol (E2), 17 $\alpha$ -etinilestradiol (EE2) e ibuprofeno (IBU).

A par da degradação foram também monitorizados parâmetros físico-químicos como pH, condutividade, temperatura, humidade e matéria orgânica, para os mesmos tempos e condições experimentais.

## **1.2. Estrutura da dissertação**

A presente dissertação apresenta a seguinte estrutura:

1. Introdução – Relevância e âmbito do trabalho, objetivos principais e estrutura;
2. Revisão de Literatura – Descrição do tema central, terminologia relevante e principais trabalhos desenvolvidos anteriormente;
3. Materiais e Métodos – Descrição dos materiais utilizados, procedimentos adotados, identificação e tratamento de dados;
4. Resultados e Discussão – Apresentação dos resultados, formulação e discussão de hipóteses;
5. Conclusões – Principais resultados;
6. Desenvolvimentos futuros;
7. Referências Bibliográficas;
8. Anexos.

## 2. Revisão de Literatura

### 2.1. Reutilização de água residual tratada

Desde há cerca de 20 anos que os problemas relativos à escassez de água e perda de qualidade da mesma se fazem notar na Europa. Este problema é ainda agravado pelas alterações climáticas, em especial nos países do Sul da Europa como Portugal onde se assiste com mais frequência a fenómenos de seca devido à fraca precipitação existente, e também pelo crescente aumento populacional. De modo a evitar que esta escassez de água se torne ainda mais evidente, vários projetos que visam a reutilização da água têm sido postos em prática, sendo que nos países Sul-Europeus a sua maioria visa a rega para fins agrícolas e aplicações de cariz urbano ou ambiental (Monte, 1994; Bixio *et al.*, 2006; European Commission, 2016).

A utilização de efluentes tratados constitui um método de reaproveitamento de água que permite uma diminuição nos impactes ambientais causados, ajudando à preservação de fontes de água potável. Isto porque, quando comparado com métodos como a dessalinização ou a transferência de água, este prova ser bastante mais económico e eficiente em termos energéticos (European Commission, 2016). Para além disto, este método é também considerado como sendo bastante fiável uma vez que existe sempre produção de água residual independentemente das condições de seca e variabilidade meteorológica. Assim, ao utilizar estes efluentes tratados para rega, torna-se mais difícil existirem quebras na produção agrícola uma vez que esta não estará dependente das fontes de água usuais (European Commission, 2016).

Para que um efluente possa ser reutilizado é necessário garantir um tratamento adequado. Para isso, existem três tipos de tratamento que podem ser considerados. São eles: tratamento secundário capaz de obter água com qualidade suficiente para reutilização; tratamento terciário sem desinfecção, cujo produto final permita a reutilização; tratamento terciário completo, incluindo pré-tratamento para desinfecção ou desinfecção (Salgot *et al.*, 2018).

Um efluente comum sofre apenas tratamentos primário e secundário antes de ser descarregado quando o aglomerado que trata conta com mais de 2 000 habitantes equivalentes (he) e tratamentos de nível superior quando se excedem os 10 000 he, segundo o disposto na Diretiva 91/271/CEE de 21 de maio de 1991 (Parlamento Europeu, 1991), transposta para o direito interno pelo Decreto-Lei n.º 152/97 de 19 de junho, mais restritivo, relativamente ao tratamento de águas residuais urbanas. No tratamento primário é feita a remoção de matéria orgânica por sedimentação, muitas vezes com a ajuda de floculantes. Este tipo de tratamento tem a capacidade de reduzir os compostos orgânicos em cerca de 20-30% e a quantidade de sólidos em suspensão em 50-60% (Saraiva, 2015). Já o tratamento secundário é utilizado para remover matéria orgânica que não tenha sido previamente eliminada. Este tratamento baseia-se essencialmente em processos biológicos, onde os microrganismos consomem matéria orgânica, sendo que são removidos aproximadamente 85% dos sólidos em suspensão e da matéria orgânica ainda existente (Saraiva, 2015). O tratamento terciário é utilizado para remover nutrientes, como fósforo e azoto, e caracteriza-se por ser dispendioso, uma vez que requer

operadores especializados, equipamentos específicos e uma grande quantidade de produtos químicos. A desinfecção é a última etapa deste processo e pode ser feita tanto com cloro como com radiação UV, mais dispendiosa (Davis *et al.*, 2003; Saraiva, 2015).

Segundo o “Relatório da Comissão ao Parlamento Europeu, ao Conselho, ao Comité Económico e Social Europeu e ao Comité das Regiões” (Comissão Europeia, 2017), cerca de 2% das águas residuais produzidas na UE são reutilizadas, essencialmente nas atividades agrícolas. No entanto, para estes 2% apenas contribuem oito Estados-Membro, sendo que Portugal não se inclui nos mesmos (Comissão Europeia, 2017). Por esta razão, e dado o potencial existente, a Comissão Europeia encontra-se a preparar uma diretiva que promova exatamente esta ação de reutilizar as águas residuais tratadas de forma eficaz em termos de custos e sem impactes negativos tanto para o ambiente como para a saúde humana (Comissão Europeia, 2017). Segundo o mesmo Relatório da Comissão Europeia de 2017, os oito Estados-Membro que “reutilizam regularmente parte das suas águas residuais tratadas” são a Grécia, Reino Unido, França, Itália, Malta, Chipre, Espanha e Bélgica, sendo o Chipre aquele que reutiliza uma maior percentagem de efluentes tratados, com uma taxa na ordem dos 97% (Comissão Europeia, 2017).

Por ser um país que sofre bastante com a falta de água devido ao seu clima semiárido e à limitação existente relativamente a fontes deste bem, o Chipre trata e reutiliza maior parte dos seus efluentes para rega, uma vez que a atividade agrícola representa o setor onde a necessidade de água é maior, constituindo 64% das necessidades totais (Hadjigeorgiou, 2014). Neste país, até 2005, existiam 25 ETAR sendo que o objetivo aqui era alcançar as disposições estabelecidas na Diretiva europeia 91/271/CEE, transposta para o DL 198/2008 do Ministério do Ambiente (Fatta *et al.*, 2005; Ministério do Ambiente, 2008).

Assim, para que os efluentes tratados possam ser reutilizados, os mesmos são sujeitos a níveis elevados de tratamento, secundário ou terciário, consoante o aglomerado, para que sejam removidos ao máximo os compostos nocivos tanto para o ambiente como para a saúde humana, mesmo sabendo de antemão que a remoção completa não é possível (Papaiacovou, 2001).

Em Portugal foi estudada a possibilidade de utilizar as águas tratadas para rega e outros usos que não requeiram necessariamente água potável. Até ao ano de 2013, em Lisboa, o objetivo foi promover a reutilização de águas provenientes das ETAR de Chelas, Beirolos e Alcântara até pelo menos 3,1 m<sup>3</sup>/hab por ano (Lisboa E-Nova, n.d.). No entanto, em 2017 apenas 1,2% das águas residuais tratadas a nível nacional eram reutilizadas, correspondendo a 7,8 milhões de m<sup>3</sup>, sendo que em Lisboa foram reutilizados 3,6 milhões de m<sup>3</sup> (ZERO, 2017), correspondente a uma capitação de cerca de 1,3 m<sup>3</sup>/(hab.ano), (valor calculado com base nos dados estatísticos disponibilizados) (PORDATA, 2015).

No nosso país esta prática não é vulgar, como se verifica pelos números apresentados, tanto por receio da opinião pública como por desconhecimento do processo. Existem ainda outros fatores que impedem a reutilização de água como a dificuldade no licenciamento de projetos uma vez

que é frequente a preocupação com os riscos de ordem sanitária e ambiental (Marecos e Albuquerque, 2010).

Para o período 2012-2020 foi criado o “Programa Nacional para o Uso Eficiente da Água” (PNUEA, 2012). O objetivo deste programa é promover o uso eficiente da água nos seus três principais setores (urbano, industrial e agrícola), minimizando assim os riscos de escassez e desperdício. O setor agrícola é aquele onde o consumo de água é maior, com 87% do consumo total, seguindo-se o urbano e o industrial com 8 e 5%, respetivamente (PNUEA, 2012). A reutilização de águas residuais é proposta no setor urbano como uma medida a aplicar em situação hídrica normal, em situações em que esta seja adequada nos sistemas públicos, para lavagem de pavimentos exteriores e para rega de jardins e campos desportivos (PNUEA, 2012). Relativamente aos dois outros setores não é feita referência à utilização de águas residuais tratadas (PNUEA, 2012). No entanto, a Comissão Europeia apresentou em maio de 2018 novas regras que incentivam a utilização dos efluentes tratados também no setor agrícola, como já referido (European Commission, 2018). Esta propõe que sejam criados requisitos mínimos para a reutilização das águas residuais e requisitos para os controlos de rotina e validação (European Commission, 2018).

Uma vez que a reutilização de águas está abaixo do seu potencial (European Commission, 2016), considera-se que as novas regras podem ajudar a que a utilização das águas residuais tratadas seja feita de forma mais eficaz garantindo um abastecimento alternativo à água potável (Brito *et al.*, 2018).

Existem também em Portugal disposições legais referentes a este tema, sendo elas o Decreto-Lei n.º 236/98 e a Norma Portuguesa NP 4434 de 2005 (Cordeiro, 2012).

Na NP 4434:2005 são definidos os critérios de qualidade que uma água residual tratada deve ter para que possa ser utilizada para rega bem como os critérios a adotar neste processo e o tipo de monitorização que deve ser feita nos locais regados com efluentes tratados. Nesta norma é também feita referência aos tipos de cultura passíveis de serem regadas, sendo divididas em quatro classes, A, B C e D:

- Classe A – Culturas hortícolas para consumo em cru;
- Classe B - Relvados, parques e jardins públicos e relvados para a prática de desportos, zonas florestadas com fácil acesso para o público;
- Classe C - Culturas hortícolas para consumir cozinhadas, culturas forrageiras, vinhas e pomares;
- Classe D - Culturas cerealíferas (com exclusão do arroz, por ser regado por alagamento), culturas hortícolas para laboração industrial, culturas destinadas a produção de matérias-primas para as indústrias têxtil, de extração de óleos e essências vegetais e similares, culturas florestais e relvados situados em locais de difícil acesso para o público ou com acesso controlado.

Para cada classe deve, assim, ser garantida uma determinada quantidade máxima de poluentes a aplicar, dependendo do tipo de culturas em questão, por forma a que seja protegido tanto o desenvolvimento das espécies como o solo e os aspetos que concernem à saúde pública. É ainda feita referência ao horário em que a rega de espaços públicos deve ser efetuada, uma vez que é necessário garantir que não existem riscos para a saúde humana, por se tratar de uma água residual tratada, e, portanto, não potável (Cordeiro, 2012).

## **2.2. Riscos de contaminação de solos e/ou recursos hídricos, associados aos compostos detetados após o tratamento dos efluentes**

Salgot *et al.* (2018) após explorar os diversos métodos de tratamento de águas residuais existentes e de estudar os mais eficazes, económicos e usuais, tendo em conta a dimensão e capacidade de tratamento de cada ETAR, tiram conclusões relativamente ao tema da reutilização de águas residuais. O paradigma está a mudar, e torna-se cada vez mais necessário encontrar alternativas viáveis, quando é possível, de modo a poupar água potável. Os mesmos autores referem o já anteriormente explicitado, que a agricultura por exemplo é o setor que mais água consome, e é também aquele que mais utiliza água reciclada apesar de outros sectores como o urbano e o industrial estarem a ganhar terreno (Salgot *et al.*, 2018). Esta afirmação é também defendida por Hadjigeorgiou (2014) que confirma que o setor agrícola é aquele com maior consumo de água potável, seguindo-se o uso doméstico, turístico e, por fim, o industrial (Hadjigeorgiou, 2014).

Dada esta necessidade de poupança, temas como as condições sanitárias, tratamentos de água, aspetos económicos e político-sociais estão a ganhar importância e a ser cada vez mais debatidos. Assim, aumenta também a investigação relativamente a este tema e procura-se implementar o conceito de “Melhor Tecnologia Disponível” e avaliações de risco (Salgot *et al.*, 2018). Contudo, ao analisar a persistência de produtos farmacêuticos no ambiente, através do ERA (*Environmental Risk Assessment*), mostrou-se que 95% dos produtos farmacêuticos não são biodegradáveis (EEA, 2010). Relativamente aos fármacos de uso veterinário, 50% mostrou ser persistente no solo (EEA, 2010). Já no caso dos produtos de uso humano, 15% demonstraram ser persistentes em água, e 50% no solo, sendo dada especial importância ao ibuprofeno, por apresentar um elevado quociente de risco ambiental (RQ),  $RQ > 1$  (EEA, 2010).

Com estas perspetivas levantam-se questões relativamente à exposição contínua de culturas agrícolas a substâncias farmacológicas uma vez que começam a surgir evidências de que certos antibióticos e bactérias resistentes podem estar a ser disseminados no solo devido à irrigação com efluentes tratados e fertilização com biosólidos (Christou *et al.*, 2017a).

Devido à sua persistência no ambiente, os produtos farmacêuticos que dão entrada no solo têm a capacidade de perturbar os sistemas regulatórios existentes, tanto ao nível da fauna como da flora (Christou *et al.*, 2017a).

A irrigação com efluentes tratados pode introduzir no solo bactérias resistentes a antibióticos (ARB) e genes resistentes a antibióticos (ARG), que podem constituir perigos para a saúde

humana. Os ARB e ARGs são frequentemente detetados nas águas recicladas, sendo que foi provado que os tratamentos avançados ajudam a reduzir a quantidade destes elementos nas mesmas (Christou *et al.*, 2017a). Outros estudos citados pelos mesmos autores também indicaram a presença de ARGs correspondentes a sulfonamidas (sulfametoxazole, por exemplo) no solo, após a irrigação com efluentes sujeitos a tratamento secundário (Christou *et al.*, 2017a).

O que Christou *et al.* (2017a) concluem relativamente ao desenvolvimento de agentes resistentes aos fármacos introduzidos no solo por efluentes tratados é que o risco associado a esses mesmos fármacos é negligenciável uma vez que as concentrações presentes na matriz de solo nunca atingem valores considerados perigosos. No entanto, o risco deixa de ser negligenciável quando existem misturas de diferentes fármacos, ou dos seus metabolitos (Christou *et al.*, 2017a).

No estudo feito por Fatta-Kassinos *et al.*, (2011) relativamente a este tema da reutilização de efluentes, foi avaliada a presença de substâncias farmacológicas após o tratamento terciário, uma vez que existiam suspeitas relativamente à presença dos mesmos, em concentrações excessivas, mesmo após as diversas fases de tratamento. Compostos como o diclofenac (DCF) ou a carbamazepina (CBZ), ambos estudados nesta dissertação, ainda apresentavam concentrações elevadas de 5,51 e 27,27 µg/L, respetivamente. Para além do DCF e da CBZ foram também analisados outros compostos, como o ibuprofeno (IBU) e o sulfametoxazole (SMX), que também serão estudados nesta dissertação. Relativamente, a estes compostos, o mesmo estudo indica que o IBU apresentou uma concentração entre 0,28 e 4,34 µg/L, valores considerados normais uma vez que iam de acordo com a literatura existente referente a este composto. Já o SMX registou apenas pequenas variações nos valores de concentração obtidos, sendo que os autores justificam que estas diferenças se devem às diferentes quantidades descarregadas nas diversas regiões do Chipre. Este estudo que avaliou, no total, a presença de 29 produtos farmacêuticos, concluiu que o tratamento biológico é o que mais contribui para a remoção destes compostos dos efluentes (Fatta-Kassinos *et al.*, 2011).

Outro estudo que avaliou a presença e o destino de diversos produtos farmacêuticos e de cuidado pessoal (PPCPs) foi o de Guerra *et al.* (2014) que contabilizou a presença de 62 compostos como antibióticos, analgésicos e antifúngicos, em amostras provenientes de seis ETAR diferentes. As ETAR analisadas tinham diferentes processos de tratamento e por isso é feita a comparação entre a quantidade de contaminantes que persiste, e o tipo de tratamento a que o efluente em questão foi sujeito. Foram estudados efluentes sujeitos a tratamentos com lagoas facultativas, tratamento primário, tratamento secundário e tratamento com remoção biológica e de nutrientes. Dos compostos estudados nesta dissertação, o estudo inclui o IBU, SMX e triclosan (TCS). O IBU foi encontrado com uma concentração inicial a variar entre 2 500 e 45 000 ng/L em todas as amostras sendo que, após o tratamento dos efluentes, a concentração detetada variou entre 16 e 4 700 ng/L, em 92% das amostras (Guerra *et al.*, 2014). O SMX foi encontrado em 89 e 67% das amostras de efluentes, antes e depois do tratamento, respetivamente, com concentrações a variar entre 59-3 100 e 33-1 800 ng/L (Guerra *et al.*, 2014).

No caso do TCS, foi também encontrado em todas as amostras de efluente antes de serem tratadas, com concentrações entre 340 e 2 900 ng/L sendo que depois do tratamento dos efluentes já só foi detetado em 75% das amostras, com concentrações entre 64 e 490 ng/L (Guerra *et al.*, 2014).

Nos biosólidos, utilizados para fertilização, o IBU foi encontrado em todas as amostras com concentrações a variar entre 53 e 490 ng/(g.ps) (nano grama por grama de peso seco) (Guerra *et al.* 2014). O SMX foi encontrado em 25% das amostras com concentrações a variar entre 1,5 e 51 ng/(g.ps) (Guerra *et al.*, 2014) sendo que TCS esteve presente em todas as amostras, com concentrações a variar entre 2 000 e 11 000 ng/(g.ps) (Guerra *et al.*, 2014).

Relativamente à remoção e degradação dos três PPCPs, IBU, SMX e TCS, registaram-se remoções negativas no caso do SMX, indicando que a concentração deste aumentou após o tratamento. Este resultado é justificado pela presença de compostos conjugados nas águas residuais, que não foram analisados e que se re-transformaram durante as fases de tratamento, fazendo aumentar a concentração de SMX. Já no caso do IBU, não se verificaram aumentos de concentrações, mas foi detetada a presença de um metabolito deste composto, o hidroxibuprofeno (Guerra *et al.*, 2014).

Segundo os mesmos autores, nas ETAR que tratavam as águas residuais com tratamento secundário ou processos avançados de remoção biológica e de nutrientes notaram-se remoções de mais de 90% para os analgésicos, caso do IBU, e na ordem dos 50% para antibióticos, caso do SMX (Guerra *et al.*, 2014). Já nas estações que utilizavam lagoas facultativas verificaram-se boas remoções no verão, >84%, apesar de no inverno os valores de remoção ficarem entre 30 e 98%. Para o tratamento primário, não se verificaram boas remoções para nenhum dos compostos em estudo (Guerra *et al.*, 2014).

Este estudo confirmou também que o tempo de retenção hidráulico tem um papel importante na remoção dos PPCPs das águas residuais, uma vez que as ETAR estudadas tinham diferentes tempos de retenção hidráulica que variavam entre três horas e 6 meses. Os melhores resultados de remoção provaram ser aqueles onde o tempo de retenção hidráulico era superior a 16 horas (Guerra *et al.*, 2014). Devido à literatura existente que indicava que as populações de bactérias e a biodegradação afetavam a remoção de PPCPs, os autores deste estudo tentaram confirmar a veracidade deste facto. No caso específico do SMX, havia a hipótese de que este era degradado de forma mais eficaz quando na presença de bactérias específicas, que por sua vez dependem da temperatura e do tempo de retenção hidráulico. O que se concluiu foi que as maiores degradações ocorreram precisamente durante o verão, na lagoa facultativa, com tempos de retenção de seis meses (Guerra *et al.*, 2014).

Também o processo de nitrificação foi apontado, em estudos anteriores, como um fator importante na degradação destes compostos. No caso do IBU e do seu metabolito, foi observado que este era mais biodegradável em condições de nitrificação (95%) do que em condições de desnitrificação (37%) (Suarez *et al.*, 2010).

A presença de PPCPs e EDCs em águas e solos portugueses já foi também estudada: Paíga *et al.* (2016) estudaram a presença destas substâncias no rio Lis, região de Leiria, ao longo do qual existem duas ETAR cujas águas residuais e efluentes tratados foram estudados. Este estudo aborda contaminantes como o SMX, CBZ, IBU e DCF, para além de outros não relevantes nesta tese. Nas águas do rio, as concentrações máximas de SMX foram de 43, 214, 1 317 e 38 ng/L, respetivamente. Já nas ETAR, as concentrações máximas obtidas nas águas não tratadas foram de 343 e 290 ng/L, sendo que nos efluentes tratados estas baixaram para 73,4 e 67,5 ng/L, respetivamente. No caso da CBZ, os valores de concentrações máximas obtidos inicialmente foram de 226 e 120 ng/L, sendo que após o tratamento foram detetadas concentrações máximas de 245 e 242 ng/L. Nos casos do IBU e DCF as concentrações máximas foram primeiramente de 19 118 e 24 505 ng/L (IBU) e 972 e 165 ng/L (DCF). Após o tratamento diminuíram para 1 097 e 3 304 ng/L no caso do IBU e 165 e 724 ng/L para o DCF (Paíga *et al.*, 2016). Dos quatro compostos, SMX, CBZ, IBU e DCF, o IBU foi o único detetado em todas as amostras recolhidas, sendo que é o que apresenta concentrações mais elevadas. No entanto, nas águas residuais não tratadas um metabolito do IBU, o carboxibuprofeno, foi detetado em concentrações elevadas tendo desaparecido completamente após o tratamento. A presença deste metabolito não constituiu uma surpresa uma vez que parte do IBU já é excretado do corpo humano na forma deste metabolito (Paíga *et al.*, 2016). Porém, na fase pós-tratamento, foi detetada a presença de outro metabolito, mais estável e portanto mais difícil de remover, o hidroxibuprofeno (Paíga *et al.*, 2016). A remoção destes compostos nas ETAR variou bastante para cada um. No caso da CBZ (anticonvulsivo) não houve qualquer remoção durante o tratamento, para o IBU e o DCF (analgésicos) as remoções atingiram os 98% e para o SMX (antibiótico) houve variações nas duas ETAR entre “não remoção” e “remoção > 80%”. Toda a fração não removida de cada um dos compostos deu entrada no ambiente permitindo que fosse calculado o ERA. Os resultados mostraram que com quocientes superiores a 1 (RQ>1) existiam dois dos compostos, o SMX e o IBU, representando risco elevado para algas e peixes, respetivamente (Paíga *et al.*, 2016).

### **2.3. Contaminantes estudados**

A presença de desreguladores endócrinos (EDCs) e de PPCPs em ambientes aquáticos e no solo tem sido alvo de preocupação. Isto deve-se ao facto do consumo destes produtos ter aumentado e, portanto, também as suas concentrações nestes meios (Kang *et al.*, 2018).

Nesta secção irão ser abordados os contaminantes estudados nesta dissertação sendo que as características físico-químicas de cada um se encontram na Tabela 2.1.

A partir das características enumeradas pode-se concluir, relativamente a cada composto, qual a ação esperada no ambiente. Por exemplo, o coeficiente de partição octanol-água ( $K_{ow}$ ) indica se uma substância é ou não hidrofóbica. Esta caracterização revela-se útil uma vez que assim, apenas com recurso a este parâmetro, é possível avaliar se um dado composto tende a dissolver-se em água ou se, pelo contrário, irá bioacumular (Saraiva, 2015). Se para um dado composto o valor de  $\log K_{ow}$  for > 5 e a solubilidade em água inferior a, aproximadamente, 0,01-0,1 mg/L,

então esse composto é fortemente hidrofóbico significando que, em princípio, ficará retido no solo (ECHA, 2017).

Tabela 2.1 – Propriedades físicas e químicas dos compostos estudados (ChemSpider, 2018; PubChem, 2018d; Sigma-Aldrich, 2018)

Composto	CAS	Fórmula química	Peso molecular (g/mol)	Solubilidade em água (mg/L)	pKa (25°C)	Log Kow	Absorção UV (nm)
Sulfametoxazole (SMX)	723-46-6	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S	253,28	610 (37°C)	1,60	0,89	265
Carbamazepina (CBZ)	298-46-4	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O	236,27	17,7 (25°C)	13,9	2,45	285,5
Oxibenzona (OXY)	131-57-7	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	228,25	69 (25°C)	8,07	3,79	326
Triclosan (TCS)	3380-34-5	C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	289,54	10 (20°C)	7,90	4,76	282
Diclofenac (DCF)	15307-86-5	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	296,15	2,37 (25°C)	4,15	4,51	276
Cafeína (CAF)	58-08-2	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	194,19	2 632 (25°C)	14,0	-0,07	273
Bisfenol A (BPA)	80-05-7	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	228,29	120 (25°C)	9,60	3,32	325
17β-estradiol (E2)	50-28-2	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	272,40	3,6 (27°C)	10,3	4,01	281
17α-etinilestradiol (EE2)	57-63-6	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	296,41	11,3 (27°C)	10,3	3,67	281
Ibuprofeno (IBU)	15687-27-1	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	206,29	21 (25°C)	4,91	3,97	254

O pK<sub>a</sub> permite avaliar mais facilmente se um composto químico tem uma acidez mais forte (quando os valores são baixos) ou mais fraca (para valores de pK<sub>a</sub> mais elevados). A constante de acidez (K<sub>a</sub>) é por isso um parâmetro relevante, uma vez que a partir deste se pode avaliar a dissociação de um composto numa solução aquosa (ECHA, 2017). Um estudo feito por Ebele *et al.* (2017) sugere que os valores de pK<sub>a</sub> de cada substância influenciam a sua remoção nas etapas de coagulação e oxidação quando do tratamento de águas residuais.

Assim, através dos valores apresentados relativamente à solubilidade dos compostos e log K<sub>ow</sub> verifica-se que, à partida, não existirá nenhum que sofra bioacumulação. Relativamente ao pK<sub>a</sub>, verifica-se que os compostos que constituem ácidos mais fortes são o SMX, o DCF e o IBU.

## Sulfametoxazole

O sulfametoxazole (SMX) (Figura 2.1) é um agente antibacteriano bacteriostático que interfere com a síntese de ácido fólico. Este composto pertence à classe das aminas sendo, mais concretamente, uma sulfonamida. É comum a sua utilização em conjunto com trimetoprima para tratamento de infeções bacterianas como bronquites ou infeções urinárias (DrugBank, 2018h).

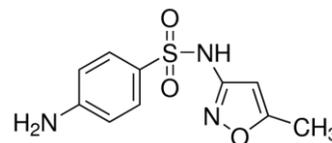


Figura 2.1 - Estrutura química do sulfametoxazole (fonte: Sigma-Aldrich, 2018)

Este contaminante entra no ambiente aquático principalmente devido às descargas de efluentes provenientes das ETAR e é conhecido por ser bastante persistente. Por essa razão é frequente encontrá-lo em águas tanto subterrâneas como superficiais (Larabie-Poirier et al., 2016; Osorio et al., 2016; Lopes, 2018). Loos et al., (2013) que estudaram várias amostras de efluentes tratados provenientes de diversos países da UE, incluindo Portugal, o SMX foi encontrado em 83% das amostras, corroborando a afirmação relativa à sua persistência, com uma concentração média de 280 ng/L e máxima de 1,7 µg/L.

## Carbamazepina

A carbamazepina (CBZ) (Figura 2.2) é um anticonvulsivo utilizado para o tratamento de epilepsia e problemas psiquiátricos. Esta é considerada como um composto tricíclico com propriedades analgésicas, para além das anticonvulsivas (DrugBank, 2018b; PubChem, 2018b).

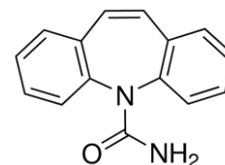


Figura 2.2 - Estrutura química da carbamazepina (fonte: Sigma-Aldrich, 2018)

A CBZ é também um composto persistente, tendo sido feitos diversos estudos com o intuito de determinar as concentrações deste composto no ambiente. Destacam-se os estudos de Kosma et al. (2014), que determinou que a concentração da CBZ nos efluentes tratados variava entre 85,0 e 133,3 ng/L, e de Behera et al. (2011), que detetou concentrações entre 40 e 74 ng/L.

## Oxibenzona (Benzofenona-3)

A oxibenzona (OXY) (Figura 2.3) é um composto orgânico que pertence à classe dos benzenos, sendo muito utilizado em protetores solares por ter a particularidade de absorver a radiação UV-A (DrugBank, 2018g).

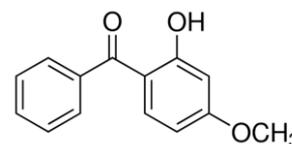


Figura 2.3 - Estrutura química da oxibenzona (fonte: Sigma-Aldrich, 2018)

Por ser utilizado nos protetores solares, este composto é absorvido pela pele, sendo posteriormente excretado na urina, sendo por isso detetadas concentrações do mesmo em águas residuais e no próprio solo (DrugBank,

2018g). No estudo feito por Qiao *et al.* (2011) foi analisada a presença da OXY e os resultados obtidos mostraram que, no caso do efluente, este composto foi detetado em todas as amostras, variando a sua concentração entre 29 e 164 ng/L (valor médio de 54 ng/L). No caso dos sedimentos, a OXY não foi detetada.

### Triclosan

O triclosan (TCS) (Figura 2.4) é um fenol, utilizado como conservante e agente antimicrobiano, tanto em sabonetes e cremes como em tábuas de cozinha de plástico e calçado. Este composto age como um biocida e em baixas concentrações inibe a síntese de ácidos gordos (DrugBank, 2018i).

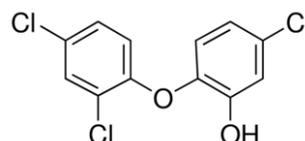


Figura 2.4 - Estrutura química do triclosan (fonte: Sigma-Aldrich, 2018)

Este composto é absorvido pela pele humana quando em contacto com a mesma, entrando posteriormente na corrente sanguínea. Por fim é excretado do organismo tanto através das fezes como da urina, acabando assim por chegar ao ambiente (Moss, 2000).

A concentração do TCS em efluentes foi estudada por Kosma *et al.* (2014) e a sua presença foi detetada em menos de 45% das amostras analisadas, sendo que o valor médio de deteção foi de 139,2 ng/L. Noutro estudo, de Behera *et al.* (2011), o TCS foi detetado num efluente de uma cidade coreana com uma concentração média de 112 ng/L.

### Diclofenac

O diclofenac (DCF) (Figura 2.5) é um anti-inflamatório com propriedades antipiréticas e analgésicas. É utilizado para tratar sintomas de osteoartrite e artrite reumatóide (DrugBank, 2018c).

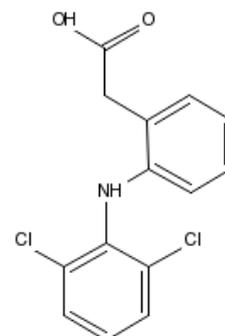


Figura 2.5 - Estrutura química do diclofenac (fonte: Sigma-Aldrich, 2018)

Este é considerado classe 1 na lista de produtos farmacêuticos com maior relevância no ciclo da água, estando também presente na lista de vigilância da União Europeia para os poluentes aquáticos emergentes (Comissão Europeia, 2015; European Commission, 2015). Significa isto que o DCF é considerado como sendo uma substância representativa de risco significativo para o meio aquático sendo por isso necessária a sua correta monitorização (Comissão Europeia, 2015; European Commission, 2015; Osorio *et al.*, 2016).

O estudo levado a cabo por Rozman *et al.* (2015) analisou a presença de diversos contaminantes em efluentes tratados, entre eles o DCF, e para este obteve concentrações que variavam entre 1,01 e 716 ng/L em cada amostra de efluente tratado analisada.

## Cafeína

A cafeína (CAF) (Figura 2.6) atua como estimulante ao nível do sistema nervoso central. Esta tem efeitos ao nível dos músculos uma vez que provoca uma sensação de relaxamento, e faz aumentar os níveis de alerta e atividade de quem a consome. Por estar presente em diversos produtos alimentares consumidos no dia-a-dia, a CAF é excretada através da urina em grandes quantidades, sendo por isso relevante a sua concentração nos efluentes (DrugBank, 2018a).

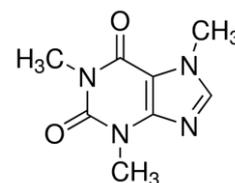


Figura 2.6 - Estrutura química da cafeína (fonte: Sigma-Aldrich, 2018)

Foram realizados alguns estudos que determinam a concentração desta substância em efluentes tratados e não tratados. No caso de um estudo feito na Suíça, onde se procuraram determinar as concentrações em efluentes tratados, não tratados, e em locais remotos com alguma poluição, foram determinadas concentrações na ordem dos 7 - 73 µg/L no efluente não tratado e 0,03-9,5 em efluente tratado. No caso dos rios e lagos, as concentrações detetadas variaram entre <LD-164 ng/L, 26-250 para rios e <LD-5 ng/L no mar mediterrâneo (Buerge *et al.*, 2003). Estes valores permitiram categorizar a CAF como um marcador antropogénico quantitativo para contaminação de águas superficiais com efluentes. Significa isto que através da determinação das concentrações de CAF, devido à sua fácil mobilidade, é possível chegar mais facilmente às fontes de poluição (Buerge *et al.*, 2003).

Em Portugal foi também realizado um estudo que utiliza a CAF como um marcador (Paíga e Delerue-Matos, 2017). Os seus autores analisaram amostras de diversas praias de todo o país, cuja classificação variava entre suficiente, boa e excelente no que concerne à qualidade da água. As concentrações médias de CAF obtidas em cada tipo praia foram de 116 ng/L para praias com qualidade “suficiente”, 57,4 ng/L para praias consideradas como “boa” e 54,9 ng/L para praias de qualidade “excelente” (Paíga e Delerue-Matos, 2017).

## Bisfenol A

O bisfenol A (BPA) (Figura 2.7) é um composto orgânico, muito utilizado no fabrico de plásticos e aditivos. Devido à sua utilização em plásticos, resinas e papel térmico, p.e. papel utilizado na impressão de recibos de compra, este composto entra no organismo humano causando efeitos nefastos sobre o mesmo (ECHA, n.d.; PubChem, 2018a).

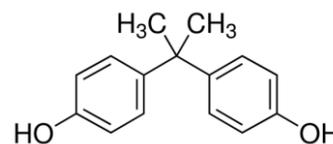


Figura 2.7 - Estrutura química do bisfenol A (fonte: Sigma-Aldrich, 2018)

Devido à possibilidade de este composto provocar efeitos tóxicos, nomeadamente por poder levar à infertilidade, atuar como desregulador endócrino e ser cancerígeno, está presente na lista de substâncias de preocupação elevada (SVHCs) da Agência Química Europeia (ECHA), tendo também sido proibida a sua utilização em biberões infantis. No entanto, como a proibição na União Europeia não abrange todos os produtos, foi proposta uma concentração máxima de BPA de 0,05 mg/kg, a entrar em vigor em 2018 (ECHA, n.d.).

Dada a presença do BPA no organismo é natural que este seja também excretado através da urina e que por isso seja detetável nas águas residuais que chegam às ETAR e também nos efluentes tratados. O estudo feito por Mohapatra *et al.* (2011) prova isto mesmo. Foi avaliada a presença do BPA nas duas condições referidas e concluiu-se que nas águas residuais não tratadas estava presente em concentrações entre 1,68-2,7 µg/L e em efluentes tratados os valores variavam entre 0,41-0,61 µg/L (Mohapatra *et al.*, 2011).

### 17β-estradiol

O 17β-estradiol, ou estradiol, (E2) (Figura 2.8) é uma hormona que faz naturalmente parte do organismo humano como estrogénio e uma das suas funções é regular o ciclo menstrual feminino. Está também presente em fármacos servindo para tratar doenças como o hipertiroidismo ou como terapia para transgéneros (DrugBank, 2018d).

O E2 é outro dos compostos que constam na lista de vigilância da União Europeia para os poluentes aquáticos emergentes uma vez que apresenta um risco elevado para o meio aquático (European Commission, 2015).

Segundo Huang e Sedlak (2001), a concentração deste composto em efluentes tratados por quatro ETAR Californianas variou entre 0,05-4,05 ng/L, sendo que cada ETAR utiliza tratamentos diferentes até estágios diferentes. O valor de 0,05 ng/L corresponde a uma ETAR que utiliza osmose inversa e o valor de 4,05 ng/L corresponde a uma ETAR com tratamento secundário (Huang e Sedlak, 2001).

### 17α-etinilestradiol

O 17α-etinilestradiol (EE2) (Figura 2.9) é um estrogénio semissintético, muito utilizado como componente nos contraceptivos orais. Por baixar os níveis de testosterona é também utilizado em homens, uma vez que ajuda a desacelerar a progressão do cancro da próstata. Este composto também é utilizado em tratamentos relacionados com a osteoporose dado que previne a perda de massa óssea (DrugBank, 2018e; PubChem, 2018c).

À semelhança do E2, o EE2 também é considerado com sendo um poluente emergente ao qual é associado um elevado risco para o meio aquático, fazendo por isso parte da lista de vigilância da UE (European Commission, 2015). Segundo Porseryd *et al.* (2018), a severidade deste estrogénio na água justifica-se por, por exemplo, se ter vindo a assistir a uma cada vez maior taxa de infertilidade em organismos aquáticos, atribuída à presença destes compostos em concentrações tóxicas.

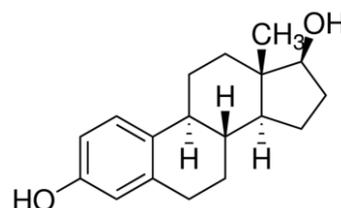


Figura 2.8 - Estrutura química do 17β-estradiol (fonte: Sigma-Aldrich, 2018)

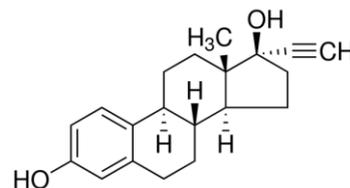


Figura 2.9 - Estrutura química do 17α-etinilestradiol (fonte: Sigma-Aldrich, 2018)

A sua presença em efluentes tratados da Califórnia, EUA, foi também determinada, sendo que as concentrações variaram entre <0,05 ng/L para efluentes com tratamento de osmose inversa e 2,42 ng/L para efluentes sujeitos até tratamento secundário (Huang e Sedlak, 2001).

### Ibuprofeno

O ibuprofeno (IBU) (Figura 2.10) é um anti-inflamatório não esteroide, com propriedades analgésicas e antipiréticas. É também utilizado para tratar doenças reumatológicas como artrites ou lesões em tecidos moles (DrugBank, 2018f; Infarmed, 2015).

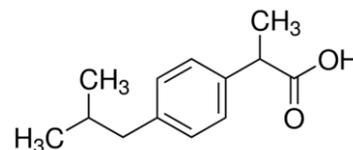


Figura 2.10 - Estrutura química do ibuprofeno (fonte: Sigma-Aldrich, 2018)

O IBU é a substância ativa do “Brufen”, um medicamento não sujeito a receita médica. Por essa razão a sua utilização é bastante vulgar fazendo com que seja comum encontrar concentrações deste composto nos efluentes (Infarmed, 2015).

Em Itália, após analisar os efluentes tratados e não tratados de seis ETAR, Ebele *et al.* (2017) concluíram que o IBU estava presente em ambos os casos. No caso dos efluentes não tratados a concentração variou <LD-324 mg/(dia.1000 hab) sendo o valor da mediana de 122, e no efluente tratado os valores variavam entre <LD-162 mg/(dia.1000 hab), sendo que o valor da mediana era de 28 mg/(dia.1000 hab) (Castiglioni *et al.*, 2006). Já num estudo realizado na Alemanha, o IBU foi igualmente detetado tanto em efluentes não tratados como tratados. Neste caso as concentrações máximas detetadas foram de 3,5 e 0,3 µg/L, respetivamente (Ebele *et al.*, 2017).

## 2.4. Degradação natural dos compostos no ambiente

A presença de PPCPs e EDCs nos solos e em águas residuais tem vindo a ser um tema cada vez mais estudado, bem como a degradação dos mesmos, tanto em massas de água como em solos irrigados com água que contém esses contaminantes.

De acordo com Sui *et al.* (2015), existem três meios naturais para atenuação dos compostos presentes no solo: adsorção, migração e biodegradação.

Relativamente à adsorção e migração, são mecanismos de atenuação natural que interferem com a movimentação dos contaminantes e a sua biodisponibilidade. A capacidade de adsorção de um composto está diretamente ligada com as suas propriedades físico-químicas, como a estrutura molecular ou a solubilidade em água, e também com o tipo de solo em questão. Vários estudos sobre este tema foram feitos e concluíram que, por exemplo, o TCS tinha tendência para ser adsorvido em solos arenosos e limosos, enquanto a CAF só era fortemente adsorvida em solos arenosos (Sui *et al.*, 2015). Outra característica que promove a adsorção de PPCPs no solo é a quantidade de matéria orgânica existente nesse mesmo solo, bem como o seu pH, capacidade de troca iónica e quantidade de minerais argilosos (Doretto, 2014; Sui *et al.*, 2015).

No que concerne à degradação também foram realizados alguns estudos que indicam que esta é mais rápida e eficaz quando o solo está em condições de aerobiose sendo que, quando os contaminantes não são degradados ou adsorvidos na coluna de solo, atingem os lençóis freáticos onde a degradação é mais lenta e menos eficaz, uma vez que existe uma menor quantidade de microrganismos. Dado que as condições *redox* em massas de água são muitas vezes anóxicas, os compostos orgânicos degradáveis em condições aeróbias ao atingir a água subterrânea passam a sofrer uma degradação incompleta, podendo por vezes originar subprodutos perigosos e/ou bioacumular nos sedimentos (Burke *et al.*, 2014; Sui *et al.*, 2015).

Uma vez que se pretende avaliar a degradação natural dos compostos tornou-se necessário procurar na literatura como se comportam os contaminantes em estudo nesta dissertação, em termos de degradação no solo.

No caso do SMX recorreu-se a um estudo que avalia a degradação de cinco antibióticos entre eles a sulfametazina, um antibiótico que contém sulfametoxazole em proporções 5:1. Este estudo (Pan *et al.*, 2016) teve por base a utilização de um solo agrícola e teve como objetivos avaliar a adsorção e degradação bem como construir uma equação matemática que permitisse prever o destino final dos antibióticos, aplicáveis a qualquer tipo de solo. Nas experiências de adsorção, a sulfametazina apresentou um baixo coeficiente de adsorção, de 1,365 L/kg, que reflete a afinidade de cada antibiótico para o solo, significando que é um composto que sofre grande mobilidade na coluna de solo, o que pode também ser provocado pelo pH do solo em questão. Relativamente às experiências de degradação, levadas a cabo por um período de 100 dias, Pan *et al.*, (2016) testaram as condições de aerobiose e anaerobiose, em ambientes esterilizados e não esterilizados e três concentrações iniciais de contaminantes, 50, 100 e 200 µg/L. Os resultados indicaram que as maiores degradações se deram em ambientes não esterilizados, sendo que se detetou maior degradação em condições de aerobiose. Também concluíram que, quanto maior a concentração de contaminantes presentes, menor a taxa de degradação sendo que as amostras cuja concentração inicial era de 50 µg/L degradaram-se por completo ao fim de, aproximadamente, 60 dias. Com 100 e 200 µg/L a sulfametazina não foi completamente degradada ao fim dos 100 dias, tendo estabilizado com uma concentração de 27,7 µg/kg (Pan *et al.*, 2016). Os resultados sugerem que a atividade microbiana é por isso essencial na degradação, sendo que também se atribui alguma relevância às características químicas dos compostos e à quantidade de oxigénio existente no solo. Pan *et al.*, (2016) concluíram ainda que a sulfametazina e, portanto, o SMX, não apresenta uma degradação completa, permanecendo no solo na sua forma ativa e, dada a sua fraca adsorção, movimentando-se em direção às massas de água subterrâneas, apresentando por isso algum risco ambiental. A obtenção de uma equação que previsse o destino de cada composto foi bem sucedida tendo sido feito um teste experimental com o BPA, que se revelou correto (Pan *et al.*, 2016).

Um estudo semelhante, realizado por Ma *et al.* (2018), concluiu que solos vadosos irrigados com efluentes tratados apresentavam maiores concentrações de PPCPs. Neste estudo foram obtidas

100 amostras de solo a diferentes profundidades da coluna de solo. As experiências incluíram alguns dos contaminantes estudados nesta tese, caso da CBZ, CAF e DCF.

Relativamente à sua presença nos solos, a CBZ e CAF foram as mais frequentemente detetadas estando presentes em 53 e 49% das amostras, enquanto o DCF apenas o esteve em 7% (Ma *et al.*, 2018). A CBZ foi também o composto cuja concentração inicial se revelou a mais elevada, com 12,5 µg/kg, não sendo este resultado surpreendente uma vez que a CBZ é um dos PPCPs mais detetados noutros estudos já feitos (Ma *et al.*, 2018). A CAF foi também detetada em concentrações elevadas. Não sendo esperada a existência deste composto em grandes quantidades numa zona vadosa, dado que é um composto hidrofílico, a sua presença é atribuída ao facto de esta estar diluída, em elevadas concentrações, nos efluentes utilizados para rega destes solos. As concentrações iniciais de DCF foram bastante reduzidas, na ordem dos 0,6-1 µg/kg (Ma *et al.*, 2018). Dos resultados obtidos por Ma *et al.* (2018) conclui-se que a CBZ e CAF são facilmente adsorvidas, uma vez que a maior concentração se encontra na primeira camada de solo dispersando pouco para as camadas inferiores, sendo que no caso da CBZ a adsorção é favorecida em solos com elevado teor de matéria orgânica. Este resultado é também correlacionado com o pH do solo, na ordem dos 8 que é fator influenciável principalmente para compostos ionizáveis como o DCF, quantidade de potássio, condutividade e teores de argilas e limo (Ma *et al.*, 2018).

O DCF foi também estudado por Chen *et al.* (2013), que indicam coeficientes de adsorção de 0,5 L/kg em solos de limo e 3,3 L/kg em solos franco-arenosos. O estudo de Chen *et al.* (2013) foi levado a cabo durante 10 anos e concluiu que a concentração dos compostos estudados no solo variava consoante a existência ou ausência de irrigação. As concentrações mínimas obtidas para o DCF ao longo dos anos foram de 1,52 e 3,98 ng/g para os solos de limo e franco-arenoso, respetivamente, e as máximas de 3,70 e 6,82 ng/L. Findo o período temporal, o DCF foi detetado nas águas subterrâneas, indicando que houve fraca adsorção como era expectável, sendo que foi detetado ao fim de 2-5 anos no solo de limo e ao fim de 4->10 anos no solo franco-arenoso, em concentrações bastante inferiores ao anterior. Em suma, Chen *et al.* (2013) concluíram que o DCF se degradou cerca de 93% em ambos os solos, e foi lixiviado em 0,02 e <0,01% nos solos de limo e franco-arenoso, respetivamente. Quanto à retenção, os valores foram de 6 e 5% para cada um dos solos, respetivamente (Chen *et al.*, 2013).

O mesmo estudo (Chen *et al.*, 2013) avalia ainda a presença do IBU, TCS e BPA, com coeficientes de adsorção de 0,4, 8,9 e 6,1 L/kg, respetivamente, para o solo de limo e de 0,9, 127,9 e 12,2 L/kg para o solo franco-arenoso. Todos estes compostos sofreram também, à semelhança do DCF, variações nas suas concentrações, atingindo as concentrações mínimas fora do período de irrigação e as máximas durante esse mesmo período. O IBU, que é dos três aquele que tem baixos coeficientes de adsorção, registou concentrações máximas de 7,88 e 3,23 ng/g nos solos de limo e franco-arenoso, respetivamente, e mínimas de 4,18 e 0,77 ng/g nos mesmos solos, respetivamente. Com estes valores os autores verificaram que, contrariamente ao DCF, o IBU apresenta maiores concentrações, tanto mínimas como máximas, no solo de limo.

Como referido, devido ao fraco coeficiente de adsorção era expectável que o IBU não ficasse retido nos primeiros centímetros de solo. No solo de limo, ao fim de um ano, foram detetadas concentrações deste mesmo composto nas águas subterrâneas e deixaram de ser detetadas ao fim 2-5 anos, altura em que a concentração nas águas deixou de sofrer oscilações. Já no solo franco-arenoso a estabilização demorou 4->10 anos a dar-se, apesar de a concentração ser negligenciável, dado o seu valor de  $10^{-5}$  µg/L (Chen *et al.*, 2013).

Relativamente ao TCS e BPA, distinguem-se por terem maiores coeficientes de adsorção e por isso apresentam maior tendência para ficarem retidos na primeira camada de solo (Chen *et al.*, 2013). No caso do TCS, a concentração foi sempre aumentando no solo, mesmo depois do período de 10 anos, sendo que a adsorção é maior no solo franco-arenoso. Isto porque apenas nos dois primeiros centímetros deste tipo de solo foi detetada uma concentração de 642 ng/g de TCS, enquanto no solo de limo a concentração detetada nos primeiros 16 cm foi de 106 ng/g. Este resultado complementa a ideia de que não só os coeficientes de adsorção têm relevância, mas também as características do solo em questão. Para este composto em concreto, pensa-se que foi essencialmente degradado e não adsorvido sendo que no solo franco-arenoso se estima que se perdeu entre 27 a 98% da sua massa inicial. No BPA, as concentrações estabilizaram ao fim de nove anos de irrigação contínua em ambos os solos (Chen *et al.*, 2013).

Em todos os casos, DCF, IBU, TCS e BPA, a lixiviação não aparenta ter tido grande influência no que toca à atenuação natural, uma vez que se estima que estes apenas perderam 1,5% da sua massa ao longo do período de 10 anos. Em termos de balanço de massas, no solo de limo as degradações foram de 95, 35 e 64% para IBU, TCS e BPA, respetivamente e a adsorção de 3, 64 e 34%. Já no solo franco-arenoso as degradações foram de 97, 9 e 78% e a adsorção de 1, 90 e 20%, para a mesma ordem de compostos (Chen *et al.*, 2013).

Mais estudos foram feitos para avaliar a degradação do BPA. Careghini *et al.* (2015) sugerem que uma das formas da degradação do BPA é através da formação de subprodutos como BPA mono-hidroxilado, glicerol ou *p*-hidroquinona e que a concentração deste composto nos solos varia entre 0,55 e 147 µg/kg, sendo que os valores mais elevados são, por norma, detetados em solos agrícolas. É também referido por Careghini *et al.* (2015), à semelhança do estudo anterior, que este composto apresenta alguma tendência para ser adsorvido e para bioacumular, bem como para biodegradar, em condições de aerobiose, sendo que não se verifica qualquer degradação quando em condições de anaerobiose (num período de 70 dias) (Careghini *et al.*, 2015).

Li *et al.* (2013) comparam a atenuação entre o BPA e as hormonas E2 e EE2 e verificaram que o BPA apresenta maior mobilidade que os outros dois compostos, significando que o coeficiente de adsorção do E2 e EE2 é superior. Relativamente ao processo de degradação, é afirmado por Li *et al.* (2013) que o BPA sofreu uma reação cinética de primeira ordem e que, por ter um tempo de meia vida de 3,3 dias, não será um composto biodegradável (Li *et al.*, 2013).

Para o E2 e EE2, Li *et al.* (2013) referem que era expectável uma adsorção na ordem dos 90% quando isolados. Os seus resultados mostraram que também estes dois compostos

apresentavam uma reação cinética de primeira ordem. Relativamente aos tempos de meia vida, o do EE2 revelou ser mais longo, indicando que este é mais resistente à biodegradação. Os mesmos autores também monitorizaram a formação de subprodutos após a degradação destes dois compostos e concluíram que se formaram outros dois compostos, a estrona (E1) e, após a degradação desta, o estriol (E3) (Li *et al.*, 2013).

O estudo conduzido por Li *et al.* (2013) teve a particularidade de avaliar a degradação do E2 tanto isolado como em conjunto com o BPA (Figura 2.11). As conclusões obtidas foram que a coexistência destes dois compostos provoca um aumento do tempo de meia vida do BPA, passando de 3,3 para 6,9 dias. Este resultado foi atribuído ao subproduto E1, com menor capacidade de biodegradação, que causa alguma competição pela mesma. Assim, os autores concluíram que a degradação destes três compostos segue a ordem E2 > BPA > EE2 (Jianzhong *et al.*, 2013).

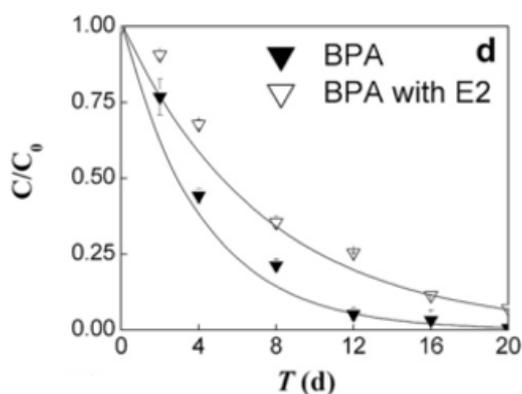


Figura 2.11 - Degradação de EDCs num sistema solo-água sob condições aeróbias (adaptado de: Jianzhong *et al.*, 2013)

Segundo Careghini *et al.* (2015) a OXY constitui um composto que é facilmente adsorvido no solo, e apresenta uma baixa solubilidade em água, sendo que pode ser degradada nesta quando em contacto com raios solares. Este contaminante sofre bioacumulação e apresenta elevada persistência. Contrariamente aos outros contaminantes, a OXY é degradada com a presença e ausência de oxigénio, sendo que as condições de anaerobiose/anóxia são as mais favoráveis. Com oxigénio o tempo de meia vida deste composto é reportado ser de 4,2 dias, enquanto que na presença de oxigénio este período passa a 10,7 dias (Careghini *et al.*, 2015).

Gago-Ferrero *et al.* (2012) avaliaram a degradação da OXY e concluíram que esta é facilitada pelo fungo *T. versicolor*, uma vez que na presença deste a concentração de OXY diminuiu para valores inferiores aos do limite de deteção (LD), num período de oito horas. Assim, chegaram à conclusão de que, relativamente à concentração inicial de OXY nas amostras, entre 0-19,6% do composto foi adsorvido e 80,4% foi degradado. Após a degradação foram procurados alguns subprodutos que eram já expectáveis de aparecer, tendo sido detetada a presença de benzofenona (BP1), 4,4'-dihidroxibenzofenona (4DHB) e 4-hidroxibenzofenona (4HB). Este estudo avaliou também a biodegradação sem recurso a comunidades fúngicas, mas provou que

a foto-degradação por si só não era suficiente para eliminar este composto do solo (Gago-Ferrero *et al.*, 2012).

## **2.5. Níveis de toxicidade associados à rega com água reciclada**

Os PPCPs podem ser considerados como sendo persistentes ou pseudo persistentes no ambiente. A introdução contínua destes químicos no ambiente pode ter implicações ao nível da saúde sendo por isso necessário avaliar aspetos como os efeitos destes produtos nos organismos vegetais e animais (Al-Farsi *et al.*, 2017).

Foram já realizadas várias pesquisas relativamente a este tema sendo que os resultados são algo controversos. No artigo de revisão de Christou *et al.* (2017a) estes aspetos são avaliados e comparados, sendo referido que já existiram casos em que a quantidade de organismos patogénicos era mais elevada em solos regados com água potável do que em solos irrigados com água reciclada, com tratamento secundário. Corroborando estes resultados é também feita referência a um outro estudo que concluiu que os antibióticos presentes na matriz de solo não aparentam qualquer desenvolvimento de resistência ao nível do microbioma. No entanto, para contrariar estas conclusões, é referido no artigo de revisão de (Christou *et al.*, 2017a) que em Pequim, China, se verificou um aumento de bactérias resistentes em solos regados com águas recicladas. Também em Victoria, Austrália, Christou *et al.* (2017a) detetaram bactérias resistentes, apesar de neste caso a diferença entre solos irrigados com água potável ou com água reciclada não ser muito relevante (Christou *et al.*, 2017a).

O que se conclui a partir dos resultados reportados é que mesmo que os contaminantes ou bactérias resistentes, presentes nas águas recicladas, fiquem no solo podem levar vários anos até que possam ser detetados. A presença das bactérias resistentes no solo representa um elevado risco tanto para o desenvolvimento de maiores resistências a antibióticos, caso as bactérias tenham a capacidade de proliferar, como para a saúde humana caso esses elementos resistentes entrem no organismo ou constituam vírus nocivos (Christou *et al.*, 2017a).

O estudo de Franklin *et al.* (2016) avaliou a absorção de SMX pela planta do trigo, cultivado num terreno irrigado com água reciclada, com tratamento de nível terciário, e concluiu que existiam vestígios deste contaminante no fruto da planta, com uma concentração média de 0,64 ng/g no interior do fruto e 0,09 ng/g na superfície. A CBZ foi também avaliada no mesmo estudo, tendo demonstrado capacidade de passar através das camadas lipídicas do trigo até aos fluidos celulares. À semelhança do SMX a CBZ, também se fez notar apenas no fruto, mas com maiores concentrações na superfície do que no interior (1,88 e 2,48 ng/g) (Franklin *et al.*, 2016). Este estudo é um dos poucos que existe relativamente a este tema, sendo que a revisão de Christou *et al.* (2017a) sugere que, para além dos compostos “puros”, devia ser estudada também a presença de metabolitos nas plantas uma vez que também estes são tóxicos.

Através do exemplo destes dois compostos pode-se concluir que uma boa forma de avaliar os riscos que a introdução destes químicos no ambiente acarreta é através da capacidade que cada um dos compostos tem de atingir tecidos vegetais.

Os PPCPs mais hidrofóbicos são aqueles que apresentam maior tendência para serem absorvidos por plantas (Qin *et al.*, 2015). Wu *et al.* (2010) avaliaram a absorção de compostos como a CBZ e o TCS por grãos de soja e concluíram que estes ficavam concentrados, essencialmente, nas raízes da planta, sendo posteriormente transferidos para as folhas e para o grão propriamente dito. Os mesmos autores sugeriram que as diferenças entre as quantidades absorvidas pela planta podem diferir consoante as propriedades químicas do composto em questão. Ou seja, no caso da CBZ, por ser um composto relativamente hidrofílico, será mais facilmente absorvido do que outro que seja mais hidrofóbico (Wu *et al.*, 2010). Esta conclusão vai de encontro ao já reportado por Qin *et al.* (2015), mas é ainda enfatizada a capacidade de ionização do composto como sendo altamente influenciável.

Christou *et al.* (2017b) estudaram a presença de DCF e SMX em tomates foi estudada ao longo de três anos num meio de cultura irrigado com efluentes tratados. Relativamente a estes compostos o estudo de Christou *et al.* (2017b) determinou que as concentrações no fruto, em peso seco, oscilavam entre <LD e 11,637 µg/kg no caso do DCF e entre 0,263-5,255 µg/kg no caso do SMX. Destes valores concluíram-se que não existe um risco significativo para o ser humano uma vez que, para que existisse algum malefício, um adulto teria de ingerir diariamente 9,04 kg de tomate e uma criança 1,55 kg (Christou *et al.*, 2017b).

No artigo de Pullagurala *et al.* (2018) é feita uma revisão semelhante às já citadas e incluiu um dos estrogénios estudados nesta tese, o EE2. Este composto foi estudado em conjunto com o TCS numa cultura de feijão e foi descoberta a presença dos dois elementos nas raízes e folhas da leguminosa.

Qin *et al.* (2015), ao comparar solos com irrigação por águas recicladas e com fertilização com biosólidos, concluíram que através da irrigação existe uma maior biodisponibilidade para absorção e translocação, do que no caso da fertilização. No entanto, o método de entrada dos contaminantes do solo não é, por si só, suficiente para avaliar a possibilidade de bioacumulação uma vez que este fator está dependente das características químicas dos PPCPs, propriedades do solo e tipo de planta em questão (Qin *et al.*, 2015).

Em suma, segundo Christou *et al.* (2017a), os riscos que a rega com água reciclada apresenta podem ser considerados como negligenciáveis, uma vez que a quantidade de PPCPs que dá entrada no ambiente através dos efluentes tratados é bastante inferior à dose presente nos produtos originais, que seria a dose passível de fazer algum efeito.

Refira-se que, em Portugal, ao nível da reutilização de águas residuais de ETAR na Região Metropolitana de Lisboa, na edição de 2018 do Rock in Rio Lisboa foram efetuados os primeiros testes, numa parceria entre o Rock in Rio, Águas do Tejo Atlântico e Câmara Municipal de Lisboa. No parque da Bela Vista, em Lisboa, foi utilizada água residual tratada para a rega dos espaços verdes de modo a contribuir para a sustentabilidade da cidade. Esta iniciativa permitiu que se averiguasse relativamente à utilização das águas residuais tendo-se concluído que os resultados foram positivos, e que por isso este tipo de rega deverá ser continuado (Águas do Tejo Atlântico, 2018).

## 2.6. Técnicas analíticas

### Determinação de contaminantes orgânicos

#### Extração por fase sólida

A extração por fase sólida (SPE) é numa técnica de preparação de amostra, utilizada para extrair analitos de matrizes aquosas. Esta técnica pode ser utilizada para extrações, limpeza e concentração de amostras antes que estas sejam analisadas por cromatografia. Este método é mais eficaz que as extrações líquido/líquido e previne a ocorrência de separações de fase incompletas (Sigma Aldrich, 1998).

Um processo típico de SPE envolve cinco fases, ilustradas na Figura 2.12 (Lopes, 2018; Sigma Aldrich, 1998):

1. Seleção do tubo SPE adequado;
2. Acondicionamento do cartucho e reequilíbrio do mesmo;
3. Adição da amostra;
4. Limpeza do tubo;
5. Eluição (os compostos adsorvidos são eluídos num solvente orgânico que deixa as impurezas retidas no cartucho).

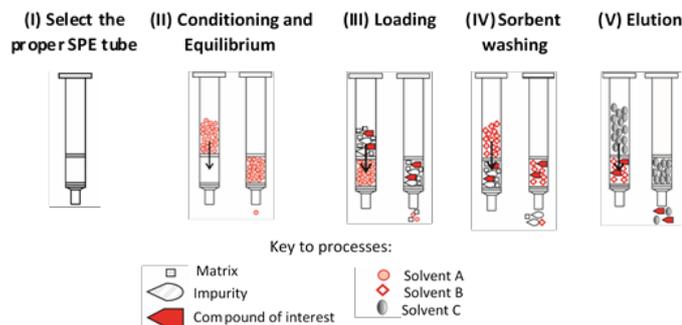


Figura 2.12 - Representação esquemática das cinco fases do processo de extração por fase sólida (adaptado de Sigma-Aldrich Co., 1998 em Lopes, 2018)

No caso desta dissertação, a SPE foi utilizada para simplificar a matriz cromatográfica das amostras de efluente. Este processo de simplificação constitui um dos quatro grandes benefícios da técnica uma vez que todas as possíveis interferências são removidas (Figura 2.13), restando apenas os compostos correspondentes aos picos de interesse. Outra das vantagens deste processo é que permite uma melhor quantificação das áreas associadas a cada pico, uma vez que, como as interferências são removidas, não existem possíveis sobreposições que levem a quantificações erradas (Waters, n.d.).

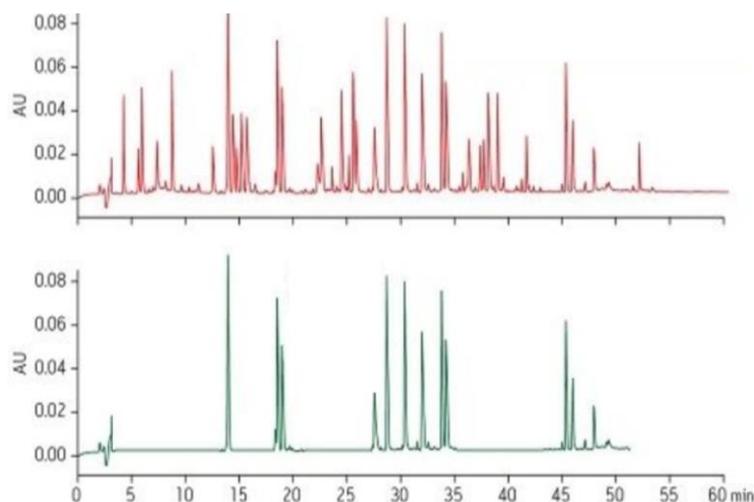


Figura 2.13 - Simplificação de uma matriz cromatográfica (adaptado de Waters, n.d.)

## 1. QuEChERS

O termo “QuEChERS” constitui uma abreviatura de “*Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe*”, em português “Rápido, Fácil, Barato, Eficaz, Robusto e Seguro” (Pinto *et al.*, 2010).

Este método começou por ser utilizado apenas para detetar a presença de pesticidas em alimentos com elevado teor de água, uma vez que a água representa uma matriz de análise mais simples que o ar ou do que sedimentos. No entanto, a aplicação deste método para detetar a presença de fármacos tem-se vindo a tornar popular ao longo do tempo (Pinto *et al.*, 2010).

A versão inicial do método, proposta por Anastassiades em 2013, incluía um passo de extração por SPE após a centrifugação. No entanto, o método atual para solos não inclui esta etapa, de modo a minimizar os erros associados (Pinto *et al.*, 2010).

Para os QuEChERS, começa por se adicionar um solvente à matriz em questão, seguindo-se a aplicação de um sal, como o sulfato de magnésio, de modo a que a separação de fases líquida e sólida seja possível. Esta separação é depois potenciada pela centrifugação, após a qual se obtém todo o sobrenadante, onde estão presentes todos os analitos de interesse (Lopes, 2018).

## 2. Cromatografia

### 2.1 Cromatografia Líquida de Alta Precisão

A Cromatografia Líquida de Alta Precisão (HPLC) (Figura 2.14) é utilizada para analisar amostras e extratos por cromatografia líquida. Uma das suas maiores vantagens é a aplicabilidade a diversos tipos de analitos, desde os mais simples aos mais complexos, sendo que o maior objetivo das análises por HPLC é quantificar os diferentes analitos presentes numa amostra através da separação física dos seus constituintes (Dong, 2013).

Para a análise propriamente dita, uma bomba (B) faz a mistura de eluentes correspondentes à fase móvel (na posição A) que é bombeado para a coluna (D). A amostra a ser analisada é injetada em C, passando depois para a coluna (D) onde sofre a separação de fases (separação

das fases líquida e estacionária). Depois da separação os compostos de interesse são encaminhados para os detetores (E) onde é feita a análise cromatográfica (Lopes, 2018), cf. Figura 2.14.

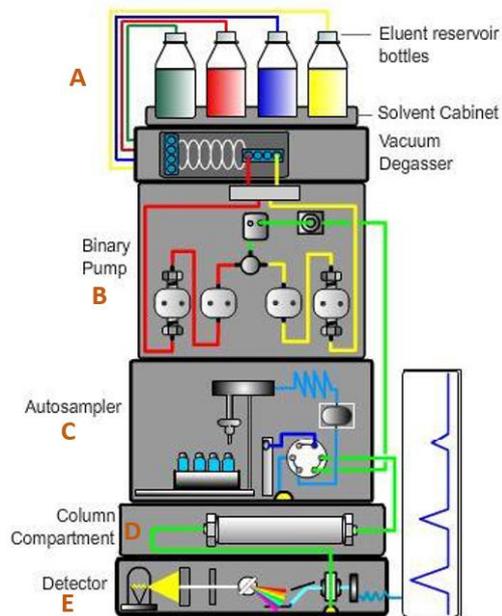


Figura 2.14 - Esquematização de um equipamento HPLC (adaptado de Chromacademy (2013))

Este método é baseado em duas fases, móvel e estacionária. A fase móvel corresponde a um eluente, um solvente orgânico ou então uma mistura destes dois. Já a fase estacionária corresponde à coluna para onde a amostra migra (Saraiva, 2015). Após a análise completa de uma amostra, através de detetores de foto-díodos (DAD) e de fluorescência (FLD), o cromatograma final apresenta um valor de área e altura para cada pico, proporcionais à quantidade de substância existente, no tempo de retenção apropriado. Cada substância presente numa dada amostra tem um certo tempo de retenção, indicando o tempo que decorreu entre a injeção da amostra e o minuto no qual se deu o pico (p.e. na Figura 2.15 ocorre um pico, aproximadamente, ao minuto 0,6 indicando assim o tempo de retenção daquele composto) (Lopes, 2018).

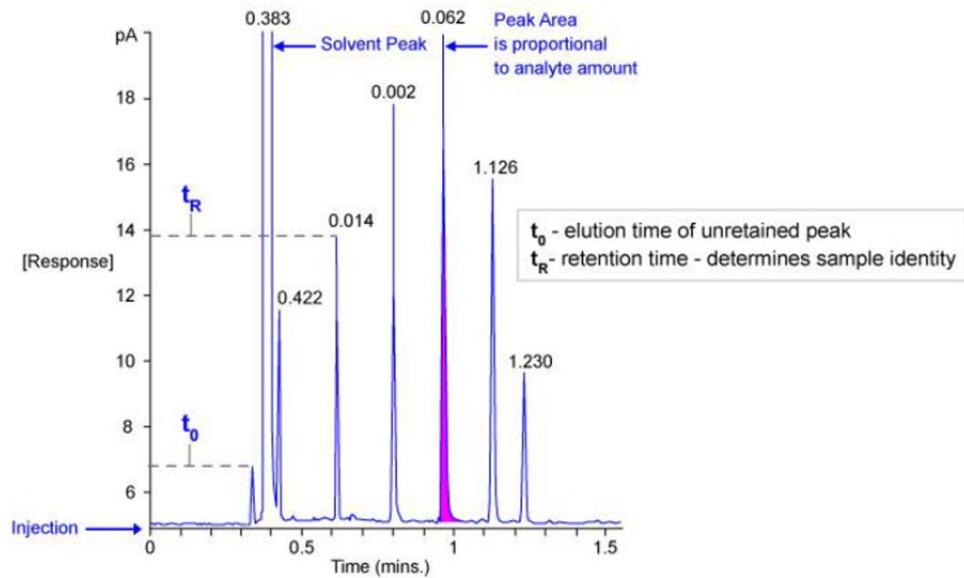


Figura 2.15 - Cromatograma de análise (adaptado de Chromacademy (2013))

## 2.2 Cromatografia gasosa - espectrometria de massas com tempo-de-voe

A cromatografia gasosa - espectrometria de massas com tempo-de-voe (GC-TOFMS) é uma técnica de elevada produtividade. Por ter uma elevada sensibilidade é capaz de detetar mais analitos que a HPLC, guardando informação sobre os mesmos para as análises futuras (Leco, 2017).

No método da cromatografia gasosa é usada uma fase móvel para transportar os analitos através da fase estacionária correspondente à coluna ou capilares (Chromacademy, 2013). Neste sistema, exemplificado na Figura 2.16, a amostra a ser analisada é injetada em A, onde sofre volatilização, sendo depois transferida para a coluna (B) com o auxílio de um gás, neste caso o Hélio. Os vários componentes presentes na amostra são depois separados nas fases móvel e estacionária, sendo que são depois eluídos da coluna, chegando ao detetor (C). Em C são detetados os parâmetros físico-químicos e é produzido o sinal que será depois amplificado em D, para poder ser visto em forma de cromatograma em E (Chromacademy, 2013).

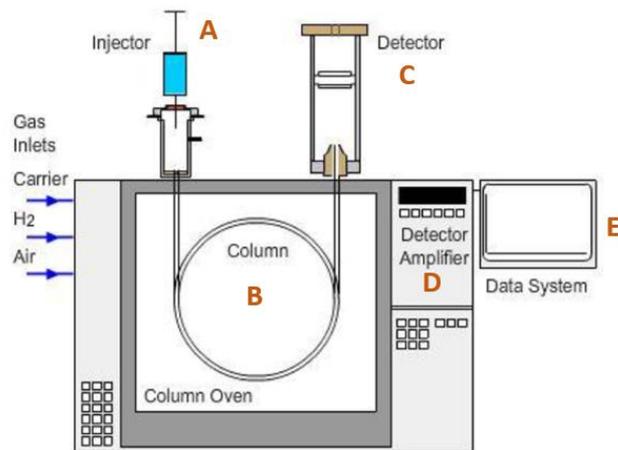


Figura 2.16 - Representação esquemática dum sistema de cromatografia gasosa (adaptado de Chromacademy (2013))

O cromatograma final é obtido da mesma forma tanto no GC como no HPLC. Cada analito tem um determinado tempo de retenção, ao fim do qual surge o seu pico com uma área proporcional à quantidade de analito presente na substância como mostra a Figura 2.15 (Chromacademy, 2013).

### 3. Materiais e Métodos

#### 3.1. Amostragem dos solos

Nesta dissertação foram estudados três solos diferentes: solo regado com efluente tratado por uma ETAR da Área Metropolitana de Lisboa (SE); solo com historial de rega com efluente tratado e fertilizado com biosólidos (SL); solo proveniente de uma cultura biológica de tomate realizada em Santarém (ST). A localização do ponto de recolha do solo ST encontra-se representada na Figura 3.1. Por motivos de confidencialidade não se apresenta a localização da recolha dos solos SE e SL.



Figura 3.1 - Localização do ponto de recolha do solo SL, em Santarém (fonte: *Google Maps*, 2018; Lopes, 2018)

A amostragem dos solos SE e SL foi realizada em março de 2018, entre 0-15 cm de profundidade, utilizando uma pá de aço inoxidável, após remoção manual de matéria vegetal e elementos mais grosseiros. O solo proveniente da cultura biológica, ST, foi recolhido em setembro de 2017, tendo sido tratado conforme explicado em Lopes (2018).

Os solos SE e SL foram transportados para o laboratório, colocados em duas caixas e deixados numa sala fechada, à temperatura ambiente, não diretamente expostos à radiação solar, para que pudessem secar, uma vez que a sua amostragem ocorreu em dias com precipitação, encontrando-se com bastante humidade. O solo de cada uma das caixas foi revolvido a cada três dias de modo a que o solo pudesse secar uniformemente. Posteriormente, porções mais pequenas de cada solo foram colocadas em tabuleiros e levados a secar em estufa a cerca de 25 °C.

Todos os solos usados foram crivados por uma malha IS No. 10 (2,0 mm), separando os elementos grosseiros, que foram descartados, da terra fina (< 2,0 mm), que foi posteriormente utilizada nos ensaios laboratoriais.

Os três solos foram posteriormente caracterizados no laboratório de solos no Instituto Nacional de Investigação Agrária e Veterinária (INIAV), I.P., UEIS Sistemas Agrários e Florestais e Sanidade Vegetal Ambiente e Recursos Naturais, ex Estação Agronómica Nacional (Solos),

usando métodos padrão. A avaliação da presença dos compostos orgânicos em estudo nesta dissertação foi realizada nos três solos (n=4) seguindo as metodologias descritas na secção 3.5.

### 3.2. Recolha e análise do efluente

Da ETAR, foi recolhido no dia 18 de abril de 2018 1,5 L de efluente tratado. Este efluente, utilizado nas experiências de atenuação natural descritas na secção 3.4, foi recolhido após tratamento terciário, feito por cloro.

Depois de recolhido, o efluente foi imediatamente transportado para o laboratório RESOLUTION Lab na FCT NOVA, onde foi filtrado por microfibras de vidro com 1,7 µm de porosidade. Cerca de 500 mL do efluente filtrado foi dividido por frascos de vidro e congelado. No dia anterior à sua utilização, os frascos com o volume necessário foram retirados do congelador (-20 °C) e colocado a descongelar a 4 °C durante a noite. Os restantes 500 mL foram utilizados para as análises iniciais dos parâmetros físico-químicos e determinação da presença dos PPCPs em estudo.

### 3.3. Testes preliminares

Inicialmente foram realizados testes preliminares, com o objetivo de definir alguns parâmetros a usar nas experiências de atenuação natural, nomeadamente quantidade de solo, volume de dopagem, duração das experiências, etc. Assim, realizou-se um estudo preliminar do potencial de degradação à temperatura ambiente (RT) e a 4 °C (4<sup>o</sup>), durante 5 dias.

Para tal, pesou-se 15 g de cada solo, SE, SL e ST, para diferentes gobelés e dopados na proporção de 3:1 (m:V) com 16 mg/L de uma mistura dos compostos em estudo, sendo que para cada gobelé foi feito um duplicado. A solução de dopagem, com os contaminantes descritos no subcapítulo 2.3 foi preparada em água desionizada (tipo II), com 1% de acetona, a partir da solução *stock* preparada em metanol (Tabela 3-1). Findos os 5 dias, os solos foram analisados para determinação da concentração dos compostos em estudo e análise físico-química (cf. secção 3.5).

Tabela 3.1 – Concentração dos compostos em estudo na solução de dopagem usada e concentração correspondente nos 15 g de solo dopados.

PPCP	C <sub>stock</sub> (mg/L)	C <sub>solo</sub> (mg/kg)
CAF	1860,0	620,0
SMX	1160,0	386,7
CBZ	2882,5	960,8
OXY	2350,0	783,3
TCS	1140,0	380,0
BPA	2380,0	793,3
E2	1130,0	376,7
EE2	1230,0	410,0
IBU	1235,0	411,7

### 3.4. Experiências de atenuação natural

#### Preparação da solução de dopagem

A solução de dopagem, Solução mãe, foi preparada com uma concentração de 3 000 mg/L em metanol (MeOH). As quantidades utilizadas de cada padrão constam na Tabela 3.2 juntamente com a concentração de cada composto na solução, onde “Vol. Dop” corresponde ao volume total da solução preparada (30 mL de efluente/água), “V. pip” ao volume de solução contaminante adicionada ao efluente/água, “Ci” e “Cf” às concentrações inicial e final de cada composto, respetivamente, “m solo” à massa de solo pesada para cada experiência, “m PPCPs” à massa de PPCPs esperada, para cada composto e por fim “Conc. PPCPs solo” à concentração de PPCPs esperada.

Tabela 3.2 - Informações relativas à dopagem das amostras

PPCP	Solução de dopagem (stock 19/04/2018)				Concentração esperada no solo		
	Vol. Dop. (mL)*	V. pip (mL)	Ci (mg/L)	Cf (mg/L)	m solo (g)	m PPCPs (mg)	Conc. PPCPs solo (mg/kg)
CAF	30	0,518	2800	48,35	6	0,025	4,17
SMX			3190	55,08		0,029	4,76
CBZ			2950	50,94		0,026	4,40
DCF			3100	53,53		0,028	4,62
OXY			3040	52,49		0,027	4,53
TCS			3130	54,04		0,028	4,67
BPA			3340	57,67		0,030	4,98
E2			3150	54,39		0,028	4,70
EE2			2830	48,86		0,025	4,22
IBU			2990	51,63		0,027	4,46

#### Protocolo do estudo de atenuação natural

As experiências decorreram em três fases distintas. Dado que se iria avaliar a degradação de PPCPs em três solos distintos iniciaram-se primeiramente as experiências em SE, com duração de 14 dias, seguindo-se depois as experiências com os solos SL e ST em simultâneo, mas em dias da semana diferentes (p.e. experiências SL t0 numa segunda feira e experiências ST t0 numa terça). No total foram estudadas quatro condições de rega em cada solo, sendo elas: rega com água tipo II (W); rega com água tipo II dopada (WC); rega com efluente (E); rega com efluente dopado (EC). A atenuação natural à temperatura ambiente foi determinada ao fim de 0, 3, 7 e 14 dias (t0, t3, t7 e t14) e ao fim de 14 dias para o solo colocado a 4 °C (t14/4°).

Para tal, prepararam-se placas de 6 poços (Figura 3.2) para cada condição em estudo, pesando 6 g de solo para cada um dos poços. O solo foi posteriormente regado com 1mL de efluente ou água desionizada dopados com os PPCPs em estudo (contendo 1% acetona) e não-dopados (contendo 1% acetona). As placas foram fechadas e embrulhadas em alumínio e colocadas num local protegido à temperatura ambiente ou a 4 °C.

Para cada condição em estudo foi sacrificada a placa do tempo 0, e posteriormente os dias 3, 7 e 14 dias para as amostras conservadas à temperatura ambiente, e o dia 14 para a conservada a 4 °C.

No final das experiências os parâmetros físico-químicos foram determinados nas placas de 6 poços (cf. esquematizado na Figura 3.2): avaliada a quantidade de PPCPs (poços delimitados a verde), pH, condutividade, humidade e matéria orgânica (poços a azul), conforme os procedimentos constantes na secção 3.5.

Adicionalmente, foram reservadas amostras de solo para posterior análise microbiológica (não estudado no âmbito desta dissertação, poços a vermelho). Para tal, o solo recolhido foi colocado num papelote de alumínio e colocadas a 4 °C durante uma hora. No fim desse período de tempo as amostras foram transferidas para o congelador (-20 °C).

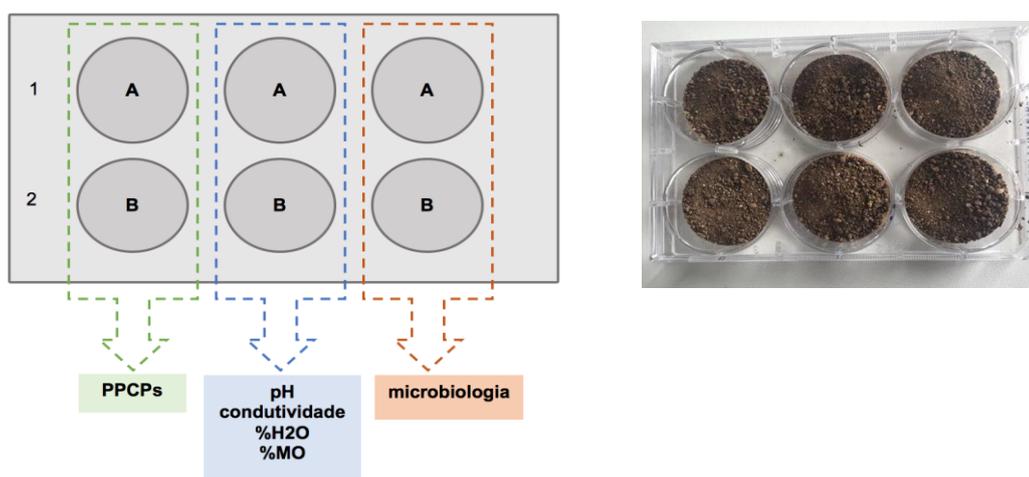


Figura 3.2 – Esquematização de uma placa de seis poços e respectiva fotografia

### 3.5. Métodos Analíticos

#### Solventes e reagentes

Os compostos orgânicos utilizados no desenvolvimento deste estudo foram SMX (*standard* analítico) CBZ ( $\geq 97\%$ ), OXY ( $\geq 97\%$ ), DCF ( $\geq 97\%$ ), CAF ( $\geq 97\%$ ), BPA ( $\geq 97\%$ ), E2 ( $\geq 97\%$ ), EE2 ( $\geq 97\%$ ) e IBU ( $\geq 97\%$ ) adquiridos na Sigma-Aldrich (Steinheim, Germany), e TCS ( $\geq 97\%$ ) da Labesfal.

Os solventes utilizados para a realização das experiências foram o metanol (MeOH), acetonitrilo (ACN) e acetona (ACE), todos comprados à Sigma-Aldrich, com vista à sua utilização em HPLC. O ácido fórmico, também utilizado para as análises em HPLC, foi adquirido à Fluka.

Foi também utilizada água desionizada e água ultrapura (*Mili-Q plus* da Milipore, Bedford, MA, USA).

Por fim, para o método de extração, foi também utilizado sulfato de magnésio, também adquirido à Sigma–Aldrich (Steinheim, Germany).

## Caracterização geral

### *I. Temperatura*

A determinação da temperatura foi feita nos poços afetos ao controlo das características físico-químicas. Para isto, antes da extração dos poços foi colocado o termómetro no centro do poço em análise e esperou-se até que este estabilizasse. Antes da medição seguinte, o termómetro foi limpo com um papel seco (de modo a retirar qualquer partícula sólida) e, de seguida, com um papel humedecido em metanol.

### *II. Teor de água (humidade)*

No caso da humidade começaram por se recolher as amostras de cada poço para gobelés previamente tarados (m gobelé). Pesou-se, numa balança analítica, o gobelé e o solo húmido (m húmida) e colocou-se na estufa à temperatura de 105 °C, durante 24 h, após as quais foram passados para um exsicador, e posteriormente pesados, novamente numa balança analítica, já com o solo seco (m pós estufa), que foi depois reservado. Para esta determinação utilizou-se a expressão (3.1).

$$\% Hum = \frac{m \text{ húmida} - (m \text{ pós estufa} - m \text{ gobelé})}{m \text{ húmida}} \times 100 \quad (3.1)$$

### *III. Matéria orgânica*

Em cadinhos previamente (colocados em mufla a 550 °C durante 1 h, posteriormente passados para exsicador até atingirem a temperatura ambiente e pesados (m cadinho)), adicionou-se 1 g de solo seco (m solo) e o conjunto cadinho + solo foi levado à mufla, a 550 °C durante 1 h. Findo este tempo, os cadinhos foram passados para exsicador até temperatura ambiente e posteriormente pesados (m pós mufla), tendo sido a determinação da matéria orgânica (MO) obtida através da expressão (3.2).

$$MO = \frac{m \text{ solo} - (m \text{ pós mufla} - m \text{ cadinho})}{m \text{ solo}} \quad (3.2)$$

### *IV. pH e condutividade*

A 2 g de solo previamente seco, adicionaram-se 10 mL de água tipo II, agitando-se com uma vareta de vidro e tapando o gobelé com parafilm, colocando-o a agitar a 100 rotações por minuto (rpm) durante 1 h. Deixou-se depois o gobelé em repouso por mais 1 h, ao fim da qual se mediu o pH (Metrohm-Solitrade com Pt1000) e a condutividade (Horiba-LAQUAtwin)-

O pH e condutividade do efluente e água desionizada foram realizados diretamente, sem pré-tratamento da amostra.

## V. Caracterização do efluente

O efluente foi analisado para determinação da carência química de oxigênio (CQO), nitratos, nitritos, amônia e fósforo total, reativo (ortofosfatos) e hidrolisável, através de Kits de reagentes (HANNA Instruments), usando um fotômetro (HI83314) e um reator COD HI 839800. Os procedimentos adotados seguem os seguintes métodos:

- CQO: adaptado do método USEPA 410.4 aprovado para determinação de CQO em águas superficiais e residuais;
- nitratos: método do ácido cromotrópico;
- nitritos: adaptado do método EPA Diazotização 354.1;
- amônia: adaptado de ASTM Manual de Água e Tecnologia Ambiental, D1426, método Nessler;
- fósforo total: adaptado do método padrão para avaliação de água e águas residuais, 20ª edição, 4500-P C, método do ácido vanadomolibdofosfórico;
- fósforo reativo: adaptado do método padrão para avaliação de água e águas residuais, 20ª edição, 4500-P C, método do ácido vanadomolibdofosfórico e
- fósforo hidrolisável: adaptado do método EPA 365.2 e métodos padrão para avaliação de água e águas residuais, 20ª edição, 4500-P C, método do ácido ascórbico.

## Determinação dos PPCPs

### VI. Extração por SPE

Nas SPE (Figura 3.3) utilizaram-se cartuchos de fase OASIS HLP (6 cm<sup>3</sup>; 500 mg), semelhantes aos da Figura 3.3. Começaram por se condicionar os cartuchos com 3 x 12 mL de MeOH, e depois reequilibrar com 3 x 12 mL de água. Extraiu-se o efluente, a pH 2, a 10 mL/min. Posteriormente deixou-se secar por cinco minutos em vácuo. Após este tempo fez-se uma eluição com 12 mL de MeOH. Os extratos foram concentrados em fluxo de azoto até 1 mL e colocados a 4 °C até análise.



Figura 3.3 - Extração do efluente por SPE

### VII. Extração por QuEChERS

A extração dos compostos orgânicos dos solos foi realizada tendo por base o método de QuEChERS (adaptado de Pinto *et al.*, 2010). Pesaram-se 2,5 g de solo para um tubo Falcon de 15 mL, adicionando-se 1,5 mL de água desionizada (tipo II) e agitando-se no vortex por 15 s, seguido da adição de 2,5 mL de acetonitrilo e agitação durante 1 min, novamente no vortex. Posteriormente adicionou-se 1 g de sulfato de magnésio, agitou-se vigorosamente o Falcon (manualmente) e colocou-se a agitar no vortex durante 30 s. De seguida levou-se o tubo Falcon à centrifugação, a 5 000 rpm, a 20 °C, durante 5 min. De seguida, recolheu-se a fase líquida, filtrando cada amostra através de seringa com filtro de Nylon de porosidade 0,45 µm, guardando-a em frasco de vidro de 4 mL, tendo os extratos sido guardados a 4 °C até análise.

As várias fases do processo encontram-se na Figura 3.4 onde, no suporte rosa se encontra um tubo Falcon ao qual foi adicionado água, no suporte laranja uma amostra à qual foi adicionada água e ACN e por fim no suporte verde uma amostra que já tinha passado por todos os estágios de preparação, apresentando já o resultado final após centrifugação.

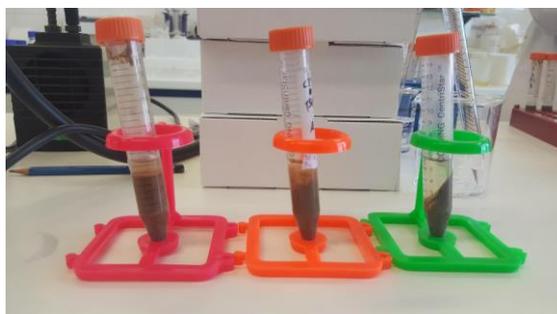


Figura 3.4 - Exemplificação dos estágios do método QuEChERS

### VIII. Análise por HPLC

Para determinação da concentração dos compostos orgânicos nas amostras de solo utilizou-se o HPLC com detetor de díodos (DAD) (G1315B) e fluorescência (FLD) (G1321A), ambos da Agilent 1 100 Series. A análise foi efetuada no equipamento 1260 Infinity II LC Systems (Agilent Technologies, USA) equipado com uma 1260 Infinity Quaternary Pump (G7111B) e um amostrador automático 1 260 (G7129A). A separação dos analitos foi realizada numa coluna Chromolith High Resolution RP-18 com 100 por 4,6 mm da Merck (Darmstadt, Germany), com pré-coluna Onyx SecurityGuard C18, com 5 por 4,6 mm, da Phenomenex (Torrance, USA). Foram usados dois canais de leitura por DAD, canal A a 275 nm e canal B a 282 nm. Por FLD foi usado o canal A a 220 nm para excitação e 290 nm para emissão. A análise dos cromatogramas foi realizada no *software* LC OpenLab.

As análises foram efetuadas a 0,5 mL/min, utilizando dois tipos de eluente, A e B. Ambos os eluentes são compostos por água Mili-Q, acetonitrilo (ACN) e ácido fórmico, diluído em 50% em água, em proporções 94,5/5/0,5 e 5/94,5/0,5, respetivamente. Ambos os eluentes foram filtrados por membranas de Nylon 66 (tamanho dos poros de 0,45 µm; Bellefonte, PA, USA). O gradiente da corrida foi programado para as proporções da Tabela 3.3 e a coluna mantida a 36 °C, de acordo com o referido no método.

Tabela 3.3 - Método 4KET (Lopes, 2018)

Tempo (min)	Eluente A (%)	Eluente B (%)	Injeção (mL/min)	Pressão (bar)
3	95	5	0,5	200
20	5	95	-	-
22	3	97	-	-
25	3	97	-	-
27	95	5	-	-

O detetor UV foi programado para analisar entre os comprimentos de onda ( $\lambda$ ) 220 e 400 nm, sendo que os  $\lambda$  e os tempos de retenção de cada composto estudado se encontram na Tabela 3.4 e 3.5, juntamente com as respectivas equações das retas de calibração, coeficientes de determinação ( $r^2$ ), limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ). Após uma avaria no HPLC, foi necessário realizar uma nova calibração (Tabela 3.5), que foi usada nas análises posteriores.

Para a análise das amostras por HPLC, todos os frascos com um *insert* de 300  $\mu$ L foram preparados com 200  $\mu$ L de amostra e 100  $\mu$ L de eluente A (2:1).

Tabela 3.4 – Condições experimentais utilizadas para cada composto

Composto	Canal de detecção	Comprimento de onda (nm)	Tempo de retenção (min)	Eq. reta calibração	$r^2$	LD * (mg/L)	LQ ** (mg/L)
CAF	DAD B	275	7,50	$y = 80,367x + 1,0581$	0,9997	0,39	1,17
SMX	DAD B	282	12,20	$y = 117,83x + 0,5981$	0,9999	0,24	0,73
CBZ	DAD B	282	14,80	$y = 105,41x - 0,809$	0,9998	0,37	1,10
DCF	DAD B	282	19,10	$y = 78,051x + 1,1482$	0,9999	0,23	0,70
OXY	DAD B	282	20,10	$y = 120,48x - 0,2899$	0,9998	0,29	0,88
TCS	DAD B	282	21,60	$y = 39,795x - 5,6251$	0,9996	0,48	1,45
BPA	FLD A	230	16,33	$y = 52,789x - 0,2248$	0,9998	0,30	0,91
E2	FLD A	230	16,61	$y = 32,286x + 0,3415$	0,9998	0,29	0,87
EE2	FLD A	230	17,30	$y = 30,953x + 0,1653$	0,9999	0,28	0,84
IBU	FLD A	220	19,60	$y = 10,985x + 0,1298$	0,9999	0,28	0,84

\*Limite de detecção,  $LD=3s_x$ , onde  $s_x$  é o desvio padrão; \*\* Limite de quantificação,  $LQ=3LD$

Tabela 3.5 - Condições experimentais utilizadas para cada composto, segunda calibração

Composto	Canal de detecção	Comprimento de onda (nm)	Tempo de retenção (min)	Eq. reta calibração	$r^2$	LD * (mg/L)	LQ ** (mg/L)
CAF	DAD B	275	7,50	$y = 102,69x + 1,9888$	0,9999	0,30	0,89
SMX	DAD B	282	12,20	$y = 126,46x + 4,8415$	1,0000	0,19	0,57
CBZ	DAD B	282	14,80	$y = 103,78x + 4,7094$	1,0000	0,23	0,70
DCF	DAD B	282	19,10	$y = 77,54x - 1,9227$	0,9999	0,41	1,24
OXY	DAD B	282	20,10	$y = 115,11x + 4,3626$	0,9998	0,45	1,35
TCS	DAD B	282	21,60	$y = 39,795x - 5,6251$	0,9996	0,48	1,45
BPA	FLD A	230	16,33	$y = 39,152x - 2,0647$	0,9999	0,26	0,78
E2	FLD A	230	16,61	$y = 25,733x - 0,251$	1,0000	0,15	0,45
EE2	FLD A	230	17,30	$y = 35,876x + 0,8595$	1,0000	0,20	0,61
IBU	FLD A	220	19,60	$y = 13,657x - 0,7955$	0,9996	0,72	2,16

\*Limite de detecção,  $LD=3s_x$ , onde  $s_x$  é o desvio padrão; \*\* Limite de quantificação,  $LQ=3LD$

### *IX. Análise por GC-TOFMS*

A análise da concentração dos compostos orgânicos foi também realizada por GF-TOFMS. Assim, após análise por HPLC, transferiram-se os extratos em ACN para tubos de concentração que foram evaporados à secura, em fluxo lento de azoto (durante cerca de 8 h). Depois de “secas”, as amostras foram resuspendidas em 300 µL de diclorometano (DCM), um solvente compatível com GC, tendo depois sido filtradas com seringas de 1 mL e filtros de Nylon de 3 mm com poro de 0,45 µm, previamente passados por DCM. Após este processo, cada amostra foi transferida para um frasco com *insert* de 300 µL, que foi mantido a -18 °C até à data de análise.

A análise foi realizada no GC-TOFMS Pegasus BT com o amostrador automático L-PAL3 (LECO) e o tratamento dos resultados dos foi realizada utilizando o programa ChromaTOF *software* v5.20.38.0 para Pegasus BT. A análise dos espectros de massa foi realizada com recurso às bibliotecas Wiley e NIST 2017.

### **3.6. Análise Estatística**

Para a análise estatística dos resultados utilizou-se o programa GraphPad Prism 7, onde se testaram as diferenças relativas ao pH, condutividade, temperatura, humidade e matéria orgânica e PPCPs através de um teste ANOVA. Considerou-se um nível de significância de 5% (intervalo de confiança de 95%,  $p < 0,05$ ) e aplicou-se o teste de Tukey, tendo-se obtido os resultados apresentados na secção 4.4.



## 4. Resultados e Discussão

### 4.1. Caracterização do solo

Os três solos estudados, solo regado com historial de rega com efluente (SE), solo com historial de rega com efluente e fertilizado com biosólidos (SL) e solo proveniente de uma cultura biológica de tomate (ST), foram caracterizados, seguindo métodos padrão, no Instituto Nacional de Investigação Agrária e Veterinária (INIAV), I.P., UEIS Sistemas Agrários e Florestais e Sanidade Vegetal Ambiente e Recursos Naturais, ex. Estação Agronómica Nacional (Solos) (Tabela 4.1).

O solo ST foi recolhido e previamente estudado por Lopes (2018). Por ser um solo argiloso, é expectável que tenha uma elevada fertilidade, se bem trabalhado, uma boa capacidade de retenção de água e nutrientes, baixa permeabilidade e um elevado poder tampão. Dado que os minerais de argila são carregados negativamente este solo tem uma elevada capacidade de troca catiónica que permite que haja uma boa ligação aos nutrientes presentes (Lopes, 2018).

Os solos SE e SL apresentam uma textura franco-arenosa, o que indica que têm poros de maiores dimensões que ST e por isso menor capacidade de retenção de água e nutrientes.

Tabela 4.1 – Caracterização dos solos (fracção < 2,0 mm)

Parâmetros	Solo		
	SE	SL	ST
Distribuição granulométrica (%)			
Areia ( $2 \geq \varnothing > 0.02$ mm)	69	77	10
Limo ( $0.002 \geq \varnothing > 0.02$ mm)	20	13	29
Argila ( $\varnothing < 0.002$ mm)	11	11	61
Classificação textural	Franco-arenosa	Franco-arenosa	Argilosa
pH (H <sub>2</sub> O)	5,92	6,08	8,06
Condutividade (mS/cm)	0,11	0,32	0,71
Matéria orgânica (g/kg)	22	28	27
Azoto orgânico (g/kg)	1,23	1,15	1,48

### 4.2. Caracterização do efluente

Os resultados analíticos do efluente utilizado estão apresentados na Tabela 4.2.

Um efluente para poder ser descarregado em meios hídricos tem de cumprir os requisitos de qualidade, estabelecidos pelo Decreto-Lei n.º 152/97 de 19 de junho, no que respeita CBO (< 25 mg/L O<sub>2</sub>), CQO (< 125 mg/L O<sub>2</sub>) e total de partículas sólidas em suspensão < 35 mg/L.

Como se verifica pela Tabela 4.2, o CQO encontra-se abaixo dos limites estabelecidos, mas a CBO e os SST não foram determinados. No entanto, tendo em conta que o valor da razão CBO/CQO costuma variar entre 0,42 e 0,59, e assumindo uma situação normal, a CBO do efluente deve ter uma concentração estimada entre 3,36 e 4,72 mg/L O<sub>2</sub>, abaixo do limite exigido

(< 25 mg/L O<sub>2</sub>) (Monte *et al.*, 2016), e o efluente também foi filtrado por malha 1,7 µm, reduzindo o teor de partículas sólidas em suspensão <<< 35 mg/L.

Tabela 4.2 – Caracterização química do efluente utilizado

Parâmetro	Valor
pH <sub>(H<sub>2</sub>O)</sub>	7,91
Condutividade (mS/cm)	2,5
CQO (mg/L O <sub>2</sub> )	8
Azoto total (mg/L N)	n.d.
Nitratos (mg/L NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	7,7
Nitritos (mg/L NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	1,2
Amónia (mg/L NH <sub>3</sub> )	24,6
Fósforo Total (mg/L)	0,7
Fósforo reativo (ortofosfatos) (mg/L)	2,4
Fósforo hidrolisável (mg/L)	1,82

*n.d.* - não determinado

O Decreto-Lei n.º 152/97 de 19 de junho define ainda limites de concentração para descargas em zonas sensíveis sujeitas a eutrofização. Estes limites são aplicados a nutrientes como o fósforo total (P<sub>total</sub>) e o azoto total (N<sub>total</sub>), em concentrações de 1 mg/L P<sub>total</sub> e 10 mg/L N<sub>total</sub>, uma vez que se trata de uma população > 100 000 he. No efluente em estudo, o P<sub>total</sub> está baixo das concentrações exigidas (P<sub>total</sub> = 0,7 mg/L, cf. Tabela 4.2.), e apesar de não ter sido possível analisar o N<sub>total</sub> (N<sub>total</sub> = TKN + nitratos + nitritos), procedeu-se à análise dos nitratos e nitritos, cujo somatório é de 8,9 mg/L (Tabela 4.2).

Para caracterização do efluente em termos da presença de possíveis PPCPs, procedeu-se à análise por HPLC-DAD-FLD e GC-TOFMS (em duplicado).

Os cromatogramas resultantes da análise em HPLC encontram-se nas Figura 4.1 e 4.3 para os canais DAD B e FLD A, antes e após a filtração por PSA. Esta etapa de limpeza foi realizada uma vez que, como se verifica nas figuras, o extrato original apresentava um efeito de matriz muito extenso (e.g. lomba com picos não resolvidos entre os 9 e 16 min). A PSA (uma amina primária e secundária que constitui o solvente base utilizado para limpeza por SPE de QuEChERS) foi inicialmente testado para avaliar a recuperação de contaminantes orgânicos (incluindo os estudados nesta tese), tendo-se verificado que não eliminava os compostos em questão (Ferreira, 2018). Através da análise das duas réplicas verifica-se que, após a filtração por PSA, o efeito matriz diminui consideravelmente, facilitando a análise do cromatograma.

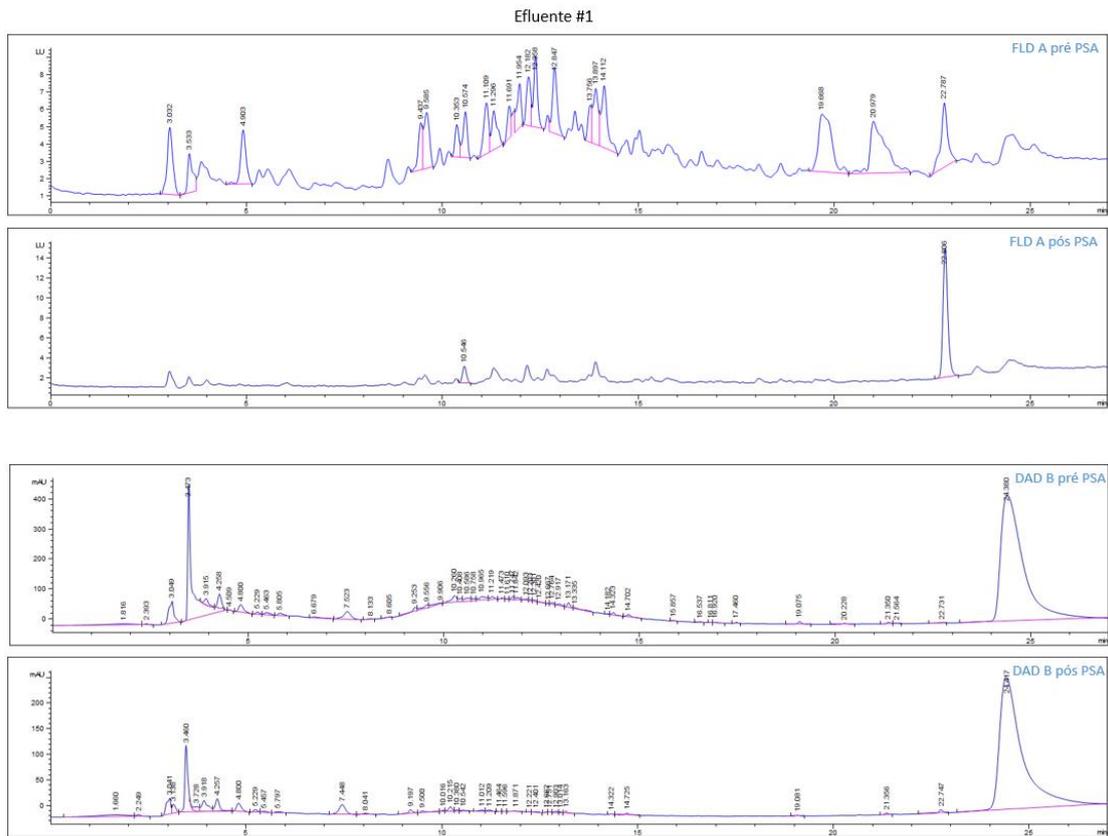


Figura 4.1 - Cromatogramas obtidos por HPLC do extrato Efluente #1

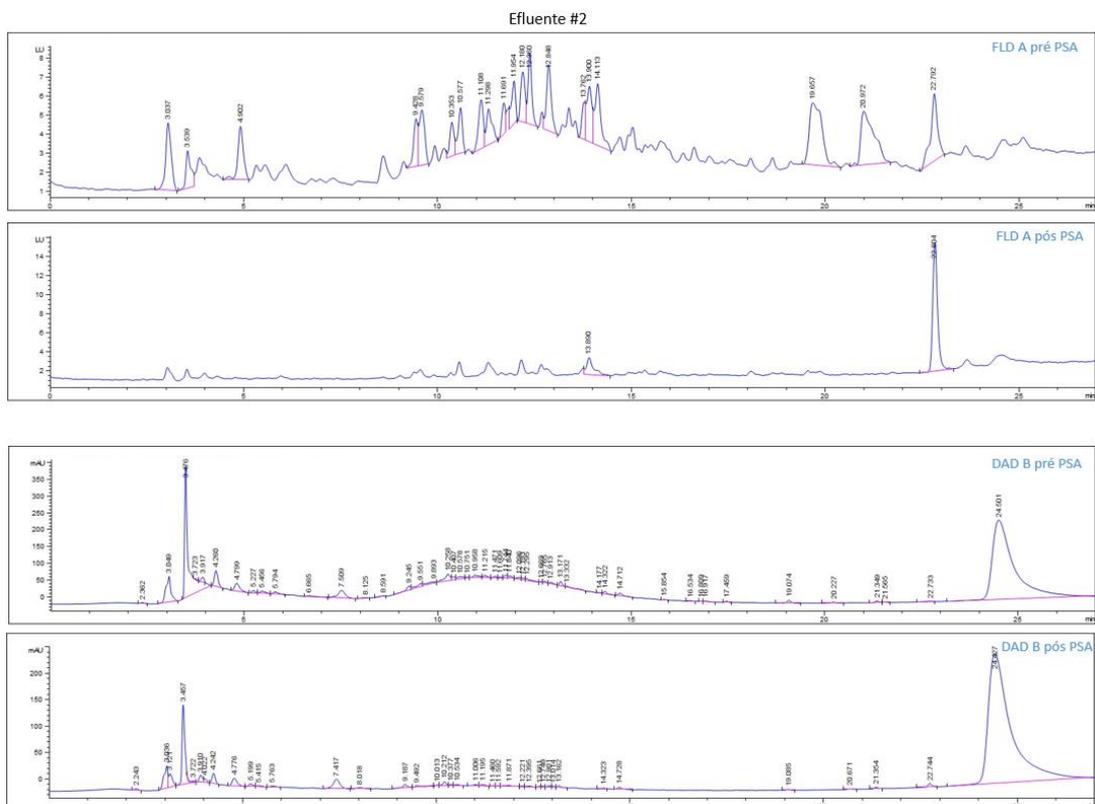


Figura 4.2 – Cromatogramas obtidos por HPLC do extrato Efluente #2

A análise dos cromatogramas permitiu verificar a existência de picos com tempos de retenção equivalente a alguns dos compostos em estudo, p.e., em DAD 7,5 min CAF, 12,2 min SMX e 20,60 TCS. Para confirmação da presença dos compostos em estudo, efetuou-se a análise dos extratos por GC-TOFMS, uma vez que este equipamento permite uma identificação dos picos através da comparação dos seus espectros de massa com a biblioteca existente, em conjunto com a injeção e análise dos padrões de referência dos analitos, com limites de deteção mais baixos que o HPLC (Tabela 3.4). Esta análise detetou, com base nos espectros de massa e nos índices de retenção presentes nas bases de dados Wiley e NIST 2017 (não se realizou confirmação com análise de padrões), vários compostos reportados como presentes no efluente, sendo os principais o *26-Nor-5-cholesten-3 $\beta$ -ol-25-one*, um derivado de colesterol, a butirolactona que atua como um pró-fármaco (um fármaco administrado na sua forma inativa, ativado no organismo) para o ácido gama-hidroxibutírico (GHB), a cafeína, o diclofenac metil-ester, o propoxifeno, um narcótico analgésico, o supraeno, um produto utilizado em farmacêuticos e vacinas. Os resultados da análise completa encontram-se no Anexo I.

### 4.3. Testes preliminares

Inicialmente foram realizados testes preliminares de modo a definir o protocolo experimental mais adequado para a avaliação da atenuação natural nos três solos.

Para os solos SE e SL, verificou-se a existência de pequenas diferenças nos cromatogramas obtidos após os cinco dias nas condições estudadas (RT e 4 °C). A Figura 4.3 apresenta o conjunto dos cromatogramas correspondentes a uma réplica da análise das condições RT, 4 °C e T0 para o SE, a Figura 4.4 para o SL e a Figura 4.5 para o ST.

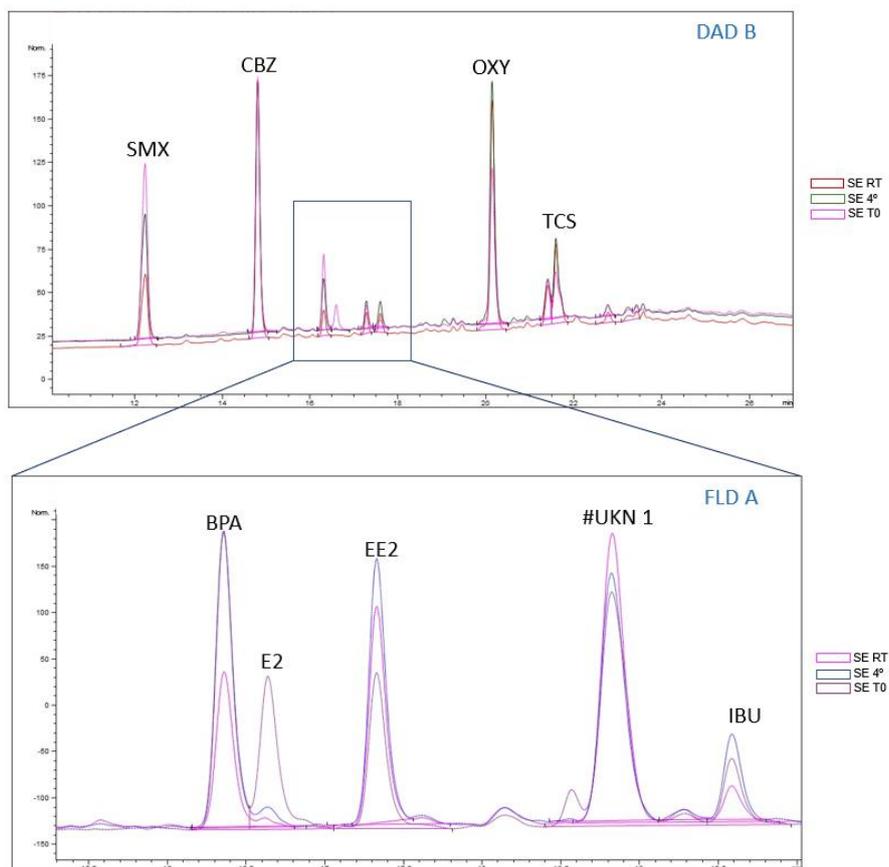


Figura 4.3 - Cromatogramas obtidos por HPLC dos extratos SE nos canais DAD B e FLD A

A análise preliminar dos cromatogramas permite verificar que há um decréscimo do SMX em ambas as condições testadas (RT e 4 °C), sendo mais evidente na amostra exposta à temperatura ambiente (RT). No caso da CBZ, não são visíveis alterações significativas no cromatograma da Figura 4.3 entre o T0 e as condições testadas (RT e 4 °C). A análise permitiu também verificar que o SMX diminui em 21,6% na condição SE-4 °C, e 53,8% no SE-RT (Tabela 4.3). No caso da CBZ, registou-se uma diminuição de área de 1,5% para a condição SE-4 °C e um aumento de 8,2% para SE-RT. Este aumento poderá dever-se ao desenvolvimento de um pico no mesmo tempo de retenção da CBZ. O mesmo raciocínio se aplica para a OXY, cuja área aumentou 42,0 e 38,8%, para o SE-4 °C e SE-RT, respetivamente, e para o TCS onde aumentou em 58,1 e 68,3%, novamente entre as mesmas condições. Verificou-se ainda que os compostos

que indicam ter sofrido maior decréscimo foram os SMX, BPA, E2 e IBU, sendo que para o E2, a área da amostra colocada à temperatura ambiente (RT) ficou abaixo do LD (0,29 mg/L).

Tabela 4.3 - Diferença entre a área obtida para o T0 e as condições RT e 4 °C para cada composto em estudo, no solo SE

Amostra Composto	SE 4 °C	SE RT
SMX	-21,6%	-53,8%
CBZ	-1,5%	8,2%
OXY	42,0%	38,8%
TCS	58,1%	68,3%
BPA	-24,0%	-59,3%
E2	-92,6%	<LD
EE2	25,9%	5,1%
IBU	-2,6%	-64,4%

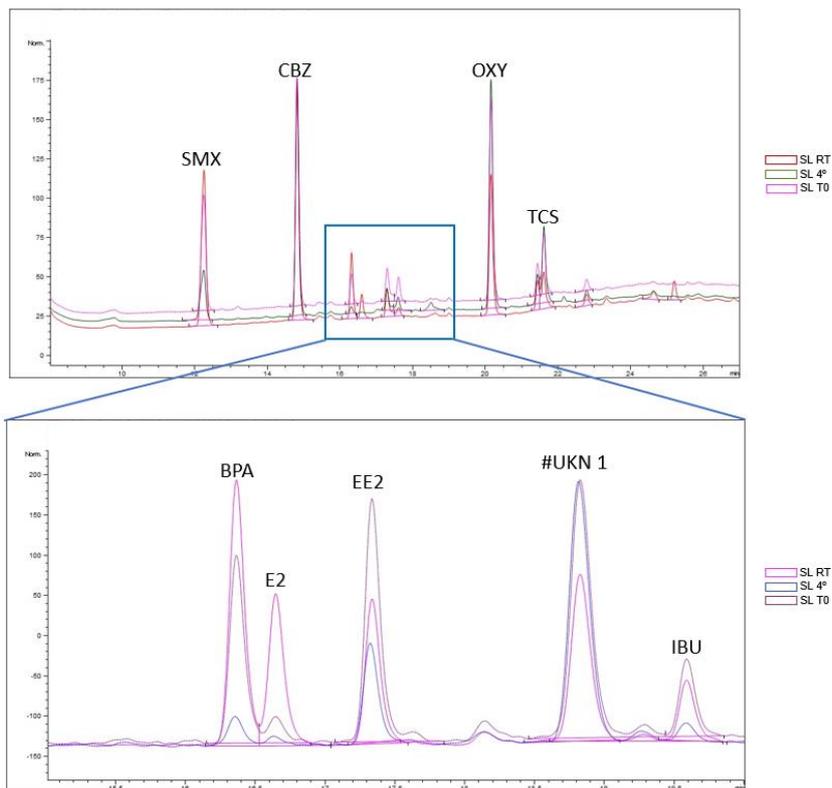


Figura 4.4 - Cromatogramas obtidos por HPLC dos extratos SL nos canais DAD B e FLD A

Dos resultados referentes ao SL verificou-se um aumento nas áreas dos compostos CBZ, OXY e TCS sendo que o aumento da CBZ para SL-RT foi de apenas 5%, podendo por isso tratar-se de uma interferência (Tabela 4.4).

Nos restantes compostos, existiram diminuições nas áreas, sendo que os compostos que indicaram maiores decréscimos foram o SMX, o BPA, o E2 e o IBU, tanto para SL-RT como para SL-4°.

Tabela 4.4 - Diferença entre a área obtida para o T0 e as condições RT e 4 °C para cada composto em estudo, no solo SL

<b>Amostra Composto</b>	<b>SL 4 °C</b>	<b>SL RT</b>
SMX	-28,0%	-62,7%
CBZ	-14,0%	5,0%
OXY	31,7%	68,9%
TCS	-7,7%	56,9%
BPA	-52,4%	-87,5%
E2	-92,0%	-93,8%
EE2	1,9%	-21,9%
IBU	-16,7%	-69,0%

Por fim, para o solo de agricultura biológica, ST, resultaram os cromatogramas da Figura 4.5 e as áreas referidas na Tabela 4.5. Os compostos SMX, BPA, E2 e IBU são os que apresentam maior decréscimo no ST-RT. No entanto, existiram outros compostos que viram as suas áreas diminuir apenas numa das amostras. São exemplo desta situação o EE2, a CBZ e TCS, cujas áreas diminuiram 48,6, 8,3 e 4,1%, respetivamente, para a condição ST-RT.

Para a OXY e IBU verificaram-se também aumentos de área. No caso da OXY este aumento ocorreu apenas para a amostra mantida a 4 °C (ST-4 °C), mas no caso do IBU o aumento verificou-se em ambas as condições estudadas, RT e 4 °C.

A partir da análise visual dos cromatogramas e pelas áreas determinadas, os solos apresentaram comportamentos diferentes. De facto, a concentração do E2 decresce abaixo do LD em todas as condições 4 °C e RT. Os compostos SMX, o BPA e o IBU também viram as suas concentrações diminuir, como referido na análise por áreas. Para outros compostos como CBZ, OXY, TCS e EE2 verificou-se a existência de oscilações nas concentrações obtidas, uma vez que existiram amostras cujas concentrações aumentaram e outras em que diminuiram, sempre ao comparar amostras T0 com amostras RT ou 4 °C.

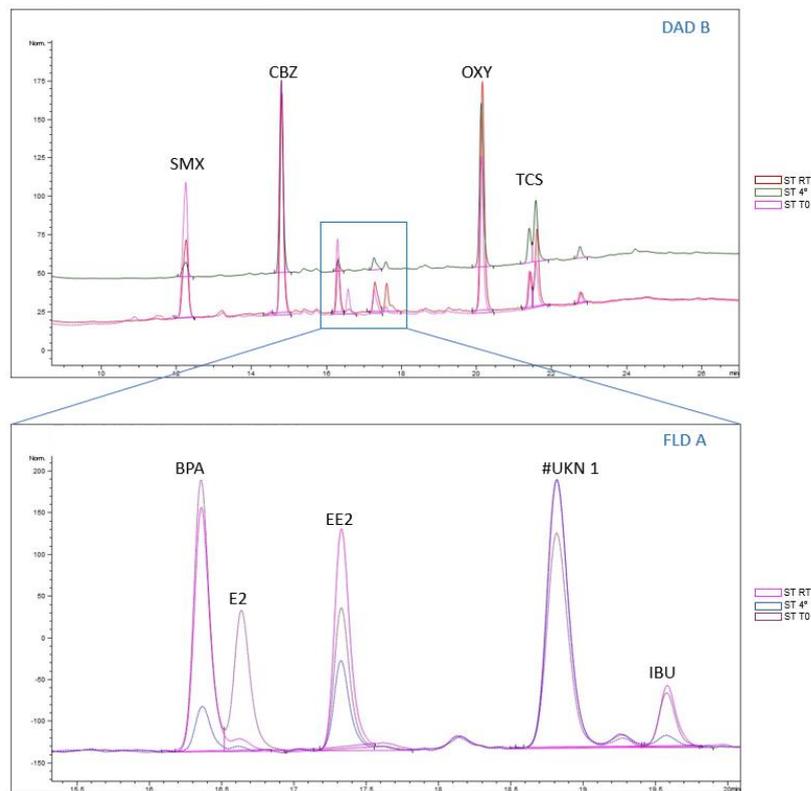


Figura 4.5 - Cromatogramas obtidos por HPLC dos extratos ST nos canais DAD B e FLD A

Tabela 4.5 - Diferença entre a área obtida para o T0 e as condições RT e 4 °C para cada composto em estudo, no solo ST

Amostra Composto	ST 4°	ST RT
SMX	-32,1%	-88,3%
CBZ	10,0%	-8,3%
OXY	63,9%	10,6%
TCS	30,9%	-4,1%
BPA	-22,4%	-86,6%
E2	<LD	<LD
EE2	29,6%	-48,6%
IBU	-4,7%	-86,5%

Existe ainda o caso do TCS que não mostra qualquer decréscimo, mas sim aumento de concentrações. Este resultado não é expectável, levantando por isso a possibilidade de existir outro composto ainda desconhecido, cujo tempo de retenção seja bastante semelhante ao do TCS. Assim, formula-se a hipótese de que o maior desaparecimento/degradação dos compostos em estudo ocorre no solo ST, seguido do SL e por fim o SE. Este resultado será posteriormente comparado com os obtidos nas experiências de atenuação natural, na secção 4.4.

Estes resultados preliminares permitiram definir o *design* experimental usado nas experiências de atenuação natural:

- i. Optou-se por manter o estudo dos três solos, pois apresentaram pequenas nuances nos resultados de atenuação natural;
- ii. O tempo experimental foi dividido em três pontos temporais (3, 7 e 14 dias), realizando sempre um controlo (t0) para cada uma das condições estudadas, por solo;
- iii. A conservação de amostras à temperatura de 4 °C iria, em princípio, diminuir a atividade biológica do solo. Assim, manteve-se esta condição como variável em estudo apenas para os 14 dias;
- iv. Optou-se por realizar a análise dos extratos por mais que um método analítico, neste caso por GC-TOFMS, para tentar detetar/registar a formação de possíveis produtos de degradação.

#### 4.4. Experiências de atenuação natural

##### Resultados gerais (pH, condutividade, temperatura, humidade e MO)

Para cada parâmetro compararam-se todos os valores (n=2), tendo-se selecionado os valores estatisticamente diferentes entre solos com as mesmas condições de rega e tempo (p.e. SL-E-T3 e ST-E-T3), o mesmo solo com condições diferentes e o mesmo tempo (p.e. SL-E-T3 e SL-W-T3) e solos iguais com condições iguais e tempos diferentes (p.e. SL-E-T0 e SL-E-T7). Os resultados estatísticos obtidos encontram-se no Anexo II. Estes quadros apenas mostram as comparações que mostraram ser estatisticamente diferentes e, por não ter havido diferenças estatisticamente significativas, a análise relativa à matéria orgânica não consta neste anexo.

##### *I. pH*

As Figura 4.6 a 4.10 apresentam os valores de pH determinados nos dias 0, 3, 7 e 14 (T0, T3, T7 e T14, respetivamente), para os solos SE, SL e ST, respetivamente.

Cada ensaio, com cada tipo de solo, foi regado com diferentes soluções:

- Solo regado com efluente (E);
- Solo regado com efluente dopado (EC);
- Solo regado com água (W);
- Solo regado com água dopada (WC).

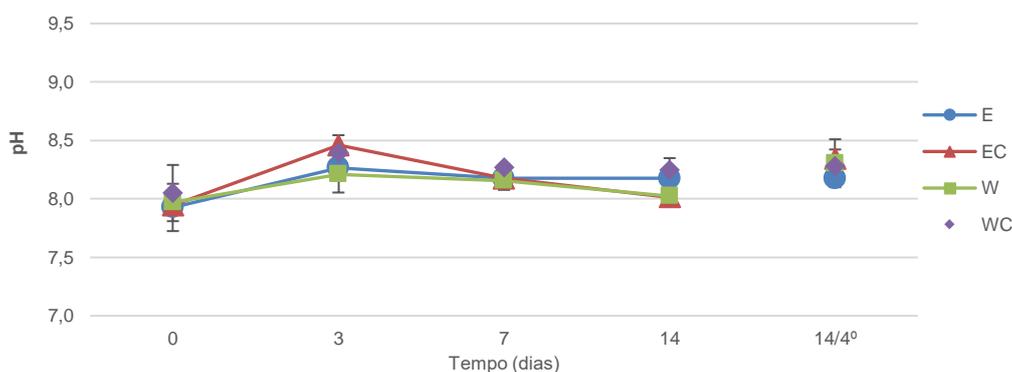


Figura 4.6 - Variação de pH ao longo do tempo no solo SE

O pH do solo SE, apesar de sujeito a diferentes condições, seguiu sempre o mesmo padrão de comportamento, não apresentando diferenças estaticamente significativas ( $p>0,05$ ). Nota-se um aumento de pH no dia 3, comparativamente ao pH inicial no dia 0, sendo que nos dias 7 e 14 os valores de pH são próximos, mantendo-se ligeiramente acima do pH inicial e um pouco abaixo dos valores medidos em t3.

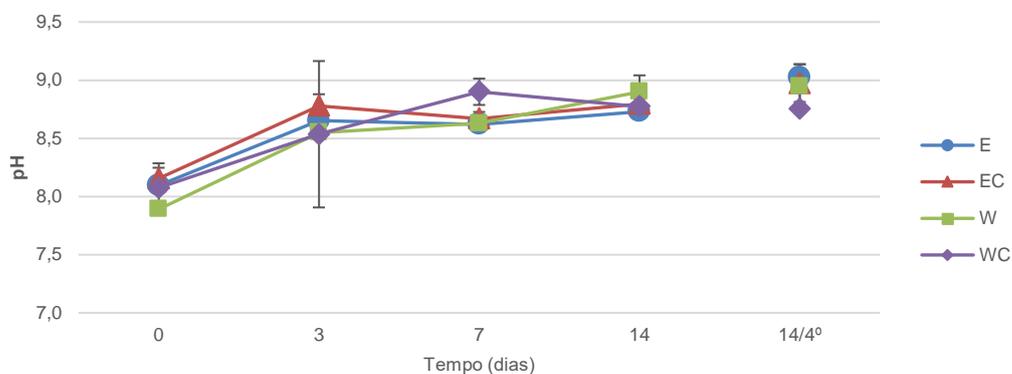


Figura 4.7 - Variação de pH ao longo do tempo no solo SL

No solo SL registaram-se aumentos nos valores de pH desde t0 até t14 (Figura 4.7), sendo que o aumento foi mais evidente entre t0 e t3, tendo sido também em t3 que se verificaram os maiores valores de desvio padrão, indicando que existiram diferenças relevantes entre réplicas. No caso do SL regado com efluente dopado (SL-EC), verificou-se uma diferença estatisticamente significativa, de 0,82, entre as amostras t0 e t14/4º ( $p<0,05$ ), indicando que houve uma diminuição significativa do pH ao fim do período de 14 dias, quando a amostra está sujeita a temperaturas mais frias. Existem também os casos das amostras SL-W cujas unidades de pH apenas obtiveram diferenças estatísticas não significativas ( $p>0,05$ ) entre as amostras t0 e t3. Entre os dias 0 e 7 o pH desceu 0,74 unidades e entre t0 e t14 a diminuição foi de 1,01 no caso da amostra conservada à temperatura ambiente, e de 1,06 quando conservada a 4 °C. Entre as amostras WC, apenas se verificaram duas diferenças estatisticamente significativas ( $p<0,05$ ): entre t0/t7 e t0/t14 de 0,82 e 0,7, respetivamente. Mais uma vez não houve diferença estatisticamente significativa entre t0 e t3, sendo que neste caso também não houve diferença estatisticamente estatística entre t0 e t14/4º. No caso das amostras regadas apenas com efluente (SL-E) não houve qualquer diferença estatisticamente significativa.

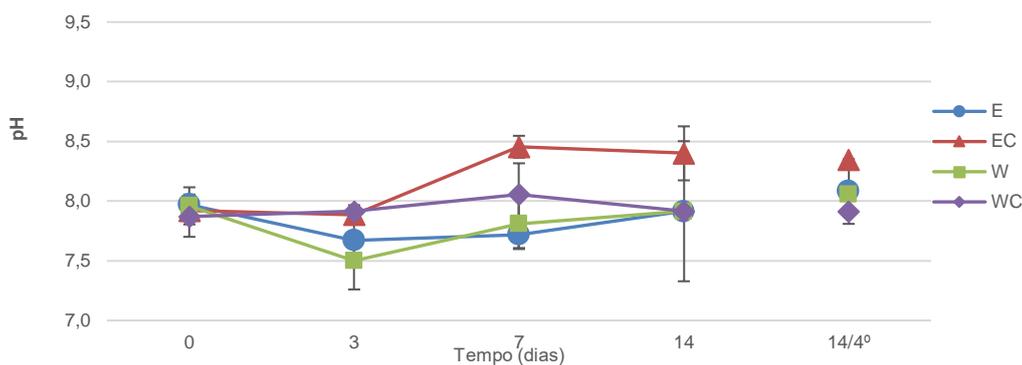


Figura 4.8 - Variação de pH ao longo do tempo no solo ST

No solo ST foi onde existiu uma maior dispersão de resultados (Figura 4.8). No tempo inicial, t<sub>0</sub>, os valores de pH apresentaram-se bastante semelhantes sendo que a partir de t<sub>3</sub> e até t<sub>7</sub> divergiram, reaproximando-se em t<sub>14</sub> para valores novamente bastante semelhantes. A exceção é apenas a amostra regada com efluente dopado (EC), que manteve um pH idêntico entre t<sub>0</sub> e t<sub>3</sub> mas que em t<sub>7</sub> subiu abruptamente, tendo depois descido em t<sub>14</sub> e t<sub>14/4º</sub>, nunca alcançando os valores de pH registados para as outras condições de rega.

Comparando o comportamento do pH entre solos sujeitos às diferentes condições de rega, verificou-se a existência de diferenças estatísticas relevantes entre as mesmas condições de rega em tipos de solo diferentes. As maiores diferenças foram obtidas entre as amostras SL-WC/ST-WC, onde as amostras SL registaram valores de pH sempre superiores às amostras ST, em média 0,9 unidades de pH. O solo SL foi, dos três estudados, aquele que apresentou maiores diferenças de pH (1,05 entre as amostras SL-W-t<sub>3</sub>/ST-W-t<sub>3</sub>).

As amostras correspondentes a SE-E e SL-E, SE-EC e SL-EC, SE-W e SL-W, SE-W e ST-W e SE-WC e SL-WC apresentam valores de pH estatisticamente diferentes ( $p < 0,05$ ). A diferença máxima verificada foi de pH foi de 0,87 correspondente à comparação SE-W-t<sub>14</sub>/SL-W-t<sub>14</sub>.

Entre amostras do mesmo solo (ST/ST) verificaram-se diferenças de pH estatisticamente significativas entre ST-E/ST-EC entre os dias 3 e 7 (0,79), entre t<sub>3</sub> e t<sub>14</sub> (0,73) e nas amostras ST-E-t<sub>7</sub> e ST-EC-t<sub>7</sub> (0,74 unidades de pH).

## II. Condutividade

No solo SE a condutividade variou entre 0,15 e 0,46 mS/cm (Figura 4.9). No tempo inicial, t<sub>0</sub>, o maior valor de condutividade registou-se para o efluente dopado, como seria de esperar, sendo que os valores mais reduzidos foram obtidos em diferentes horizontes temporais, conforme a condição de rega. Para SE-E, o valor de condutividade mais baixo (0,25 mS/cm) foi obtido em t<sub>3</sub>, à semelhança de SE-EC, apesar de neste caso a condutividade de 0,24 mS/cm se ter prolongado até ao dia 7. Nas condições W e WC, os valores mais reduzidos foram obtidos ao fim

dos 14 dias, quando as amostras foram guardadas à temperatura de 4 °C, 0,16 e 0,15 mS/cm, respetivamente).

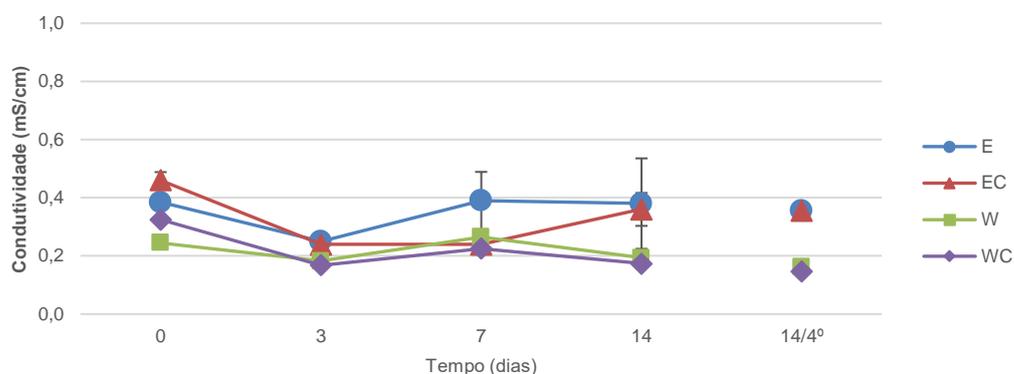


Figura 4.9 – Variação da condutividade ao longo do tempo no solo SE

No solo SL não se registaram grandes oscilações em termos da condutividade ao longo dos 14 dias (Figura 4.10), nem entre as diferentes condições de rega (valores entre 0,18 e 0,37 mS/cm), sendo que se verificaram dois padrões distintos: no caso das amostras regadas com efluente, SL-E e SL-EC, a condutividade apresentou uma tendência de aumento ao longo dos 14 dias, sempre com valores muito próximos. A maior diferença entre estas duas amostras ocorreu entre os dias 0 e 3, em que SL-EC mostrou uma redução de 0,01 mS/cm e a SL-E aumentou 0,04 mS/cm. Para as amostras SL-W e SL-WC verificaram-se valores de condutividade muito semelhantes ao longo dos 14 dias, variando no máximo 0,04 no caso de SL-W e 0,07 mS/cm no caso de SL-WC. Em ambos os casos os menores valores obtidos, de 0,20 e 0,18, respetivamente, deram-se nas amostras conservadas a 4 °C durante os 14 dias de estudo.

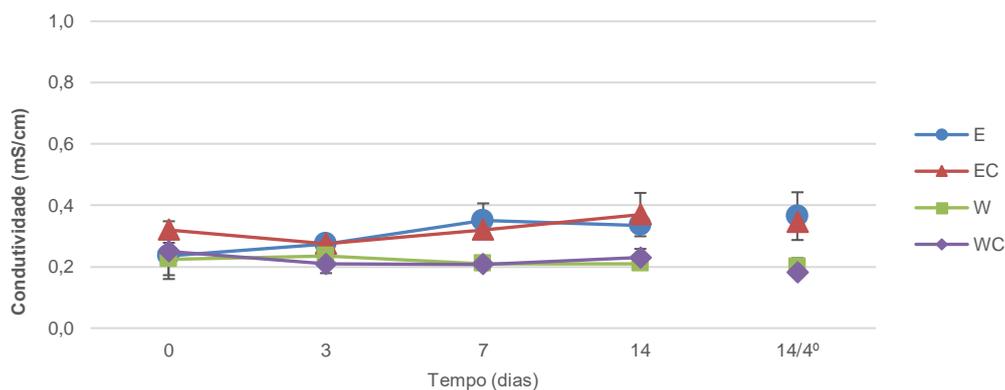


Figura 4.10 – Variação da condutividade ao longo do tempo no solo SL

O solo ST foi aquele que registou maiores diferenças nos valores de condutividade entre condições de rega (Figura 4.12). No tempo t0 os valores obtidos foram semelhantes entre si, à exceção da amostra ST-W que teve uma condutividade de 0,64 mS/cm, cerca de 0,2 mS/cm menor que as restantes amostras. Ao fim de três dias todas as amostras registaram valores de condutividade muito próximos, entre os 0,72 e 0,82 mS/cm e, no dia 7, registou-se alguma dispersão nos valores obtidos. Este afastamento entre valores tornou-se ainda mais notório no

dia 14, onde as amostras ST-E e ST-EC mostraram ter os valores de condutividade mais elevados, de 0,96 e 0,87 mS/cm, respetivamente, e as amostras ST-W e ST-WC registaram os valores mais baixos de 0,66 e 0,76 mS/cm. A tendência de valores mais elevados para as amostras regadas com efluente verificou-se também nas amostras conservadas a 4 °C durante os 14 dias (ST-E e ST-EC têm próximos entre si, na ordem dos 0,9 mS/cm. Já nas experiências ST-W e ST-WC os valores são na ordem dos 0,6 mS/cm.

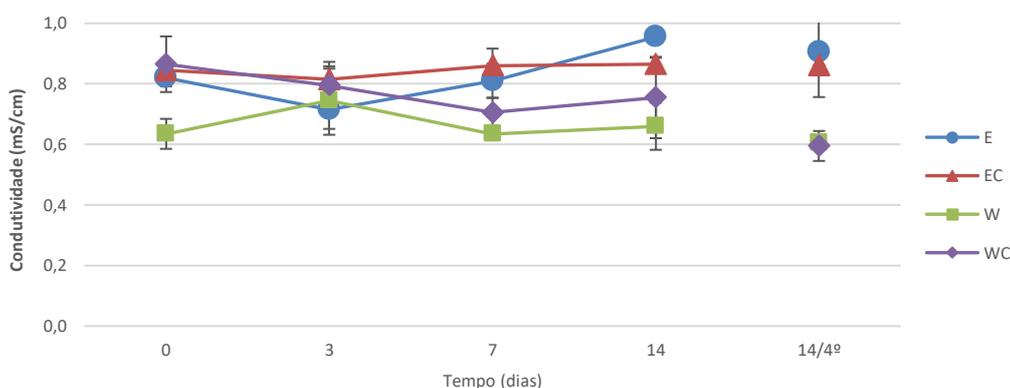


Figura 4.11 – Variação da condutividade ao longo do tempo no solo ST

Comparando a condutividade nos três solos e para as diferentes condições de rega, verificaram-se diferenças estatisticamente significativas ( $p < 0,05$ ) entre o ST com SL ou SE (Figura 4.9 a 4.12), não existindo diferenças significativas entre os solos SE e SL. As diferenças variaram entre 0,37 e 0,63 mS/cm sendo que o valor mais baixo corresponde à redução entre SE-W-t7/ST-W-t7 e o valor mais elevado corresponde à diminuição no valor de condutividade entre SE-WC-t3/ST-WC-t3. Esta diferença é atribuída às características do solo ST (recolhido em santarém num área agrícola) e os solos SE e ST recolhidos na área metropolitana de Lisboa (recolhido de um jardim).

### III. Temperatura

As Figuras 4.12 a 4.15 apresentam as temperaturas registadas ao longo do tempo de ensaio nos solos SE, SL e ST, respetivamente. Não se verificaram grandes diferenças entre as amostras mantidas à temperatura ambiente, o que era esperado visto o laboratório ser climatizado (24 °C). Há obviamente diferenças estatisticamente significativas nos casos em que as amostras foram mantidas a 24 °C e a 4 °C (p.e. SE-E-t0/SE-E-4º), que não foram tidas em consideração por não fazem sentido.

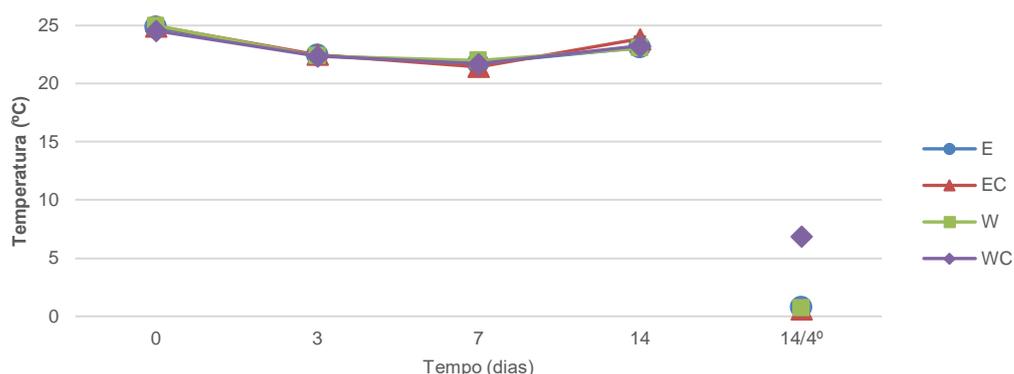


Figura 4.12 – Variação da temperatura ao longo do tempo no solo SE

Analisando apenas as amostras conservadas a 4 °C durante 14 dias, no solo SE (Figura 4.12) verificou-se que na condição SE-WC-4° a temperatura foi de 6,85 °C, enquanto nas restantes amostras foi em média de 0,68 °C, o que pode ser explicado pela medição ter sido realizada algum tempo após a amostra ter sido retirada do frigorífico, permitindo que a temperatura aumentasse.

Verificaram-se diferenças estatisticamente significativas entre solos, entre condições e entre solos e condições em simultâneo. A maior discrepância identificada foi entre as amostras SE-E-4° e ST-E-4° (9,85 °C a menos na amostra ST). Em amostras do mesmo solo e com as mesmas condições existiram diferenças significativas entre SE-E-t0 e as amostras SE-E t3, t7 e t14 de 2,4, 3,1 e 1,75 °C, respetivamente. Estas diferenças indicam que em t0 as temperaturas eram mais elevadas, o que vai de encontro ao apresentado na Figura 4.12. A mesma situação acontece para as amostras SE-EC onde entre t0 e os dias 3, 7 e 14 as diferenças foram de 2,45, 3,5 e 1,1 °C, respetivamente, para SE-W onde, entre os mesmos dias, as diferenças foram de 2,6, 3 e 1,95 °C e para SE-WC onde foram de 2,2, 2,85 e 1,3 °C, respetivamente.

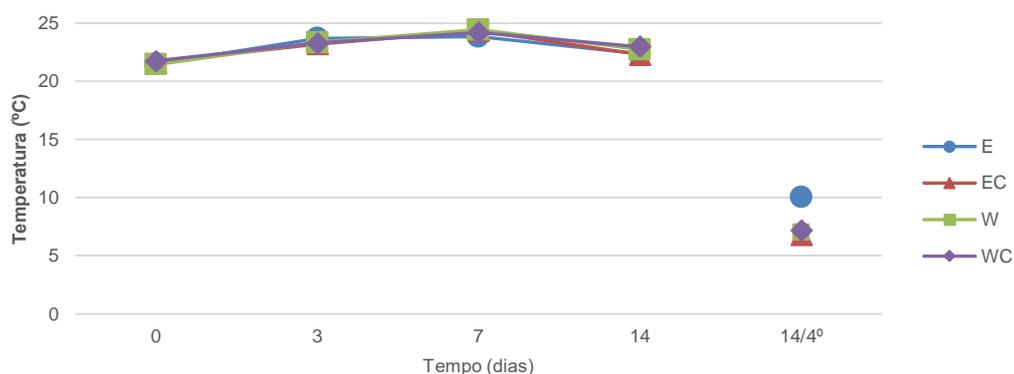


Figura 4.13 – Variação da temperatura ao longo do tempo no solo SL

No solo SL (Figura 4.13), as amostras conservadas a 4° C apresentaram temperaturas semelhantes, na ordem dos 7 °C, exceto a amostra SL-E (10 °C).

Verificaram-se 11 casos de comparações estatisticamente significativas ( $p > 0,05$ ). As maiores diferenças ocorreram entre SL-E-4° e todas as outras condições de rega, EC, W e WC, no mesmo

horizonte temporal e com as mesmas condições de conservação. Estas diferenças foram de 3,25, 3 e 2,85 °C, respetivamente, a mais na primeira amostra. Nos restantes oito casos as diferenças variaram entre 0,7 e 1,2 °C, sempre entre diferentes solos sob as mesmas condições.

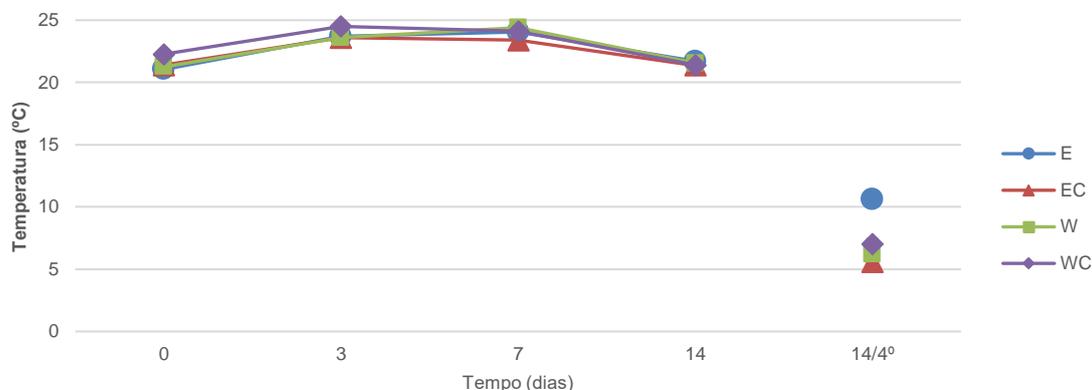


Figura 4.14 - Variação da temperatura ao longo do tempo no solo ST

#### IV. Humidade

As Figuras 4.15 a 4.18 apresentam os valores de humidade determinados ao longo do tempo de ensaio nos solos SE, SL e ST, respetivamente. Verificou-se que este foi o parâmetro que sofreu maiores variações, o que era esperado visto as amostras que foram incubadas por um maior período de tempo foram regadas em todos os tempos de estudo (p.e. a amostra t14 foi regada nos dias 0, 3 e 7).

No solo SE (Figura 4.15) verificaram-se diferenças mais significativas entre as condições no dia 7, onde E e W mostraram humidades ligeiramente inferiores às duas amostras dopadas (EC e WC). Nos dias 7 e 14 (considerando as duas amostras de dia 14, temperatura ambiente e 4 °C) registaram-se os valores mais elevados, novamente de acordo com o esperado, uma vez que as amostras de solo já continham algum teor de água devido à rega dos dias anteriores. Assim sendo, a análise estatística ( $p < 0,05$ ) encontrou diferenças entre os dias 0/7 e 0/14, em ambas as temperaturas, bem como entre dia 3 e os dias 7 e 14, novamente nas duas temperaturas estudadas. Também ao comparar o dia 7 com a amostra a 4 °C, verificaram-se diferenças estatisticamente significativas. Todas as comparações enumeradas tiveram diferenças a variar entre 8 e 17%, sendo que o valor mais baixo corresponde à comparação SE-E-t7/SE-E-4º e o mais elevado às comparações SE-E-t0/SE-E-4º e SE-E-t3/SE-E-4º. Em EC as diferenças ocorreram entre as mesmas comparações, à exceção da comparação entre os dias 7 e 14. Para as condições W e WC, as comparações onde  $p$  foi menor que 0,05 deram-se entre os dias 0/7, 0/14, 3/7, 3/14, 7/14 e, unicamente para W, entre as amostras de dia 14 a temperatura ambiente e 4 °C. No caso de SE-W a maior diferença (17%) ocorreu entre as amostras SE-W-t0/SE-W-4º e em SE-WC o maior valor (19%) ocorreu entre os dias 3 e 14, na amostra conservada a 4 °C.

No solo SL (Figura 4.16) a humidade começou por se situar nos 14% tendo descido abruptamente para 1% no dia 3, sugerindo que houve evaporação. No dia 7 verificou-se um ligeiro aumento

para 3%, seguido de outro para 17% no dia 14, muito provavelmente devido à rega. Para a amostra t14/4° o valor de humidade foi o mais elevado (29%), sendo o esperado, por não existirem condições para que a amostra secasse no frigorífico. Para todas as condições de rega, os valores de humidade mantiveram-se sempre homogéneos para os mesmos dias. Estatisticamente verificaram-se diferenças significativas ( $p < 0,05$ ) entre as mesmas condições.

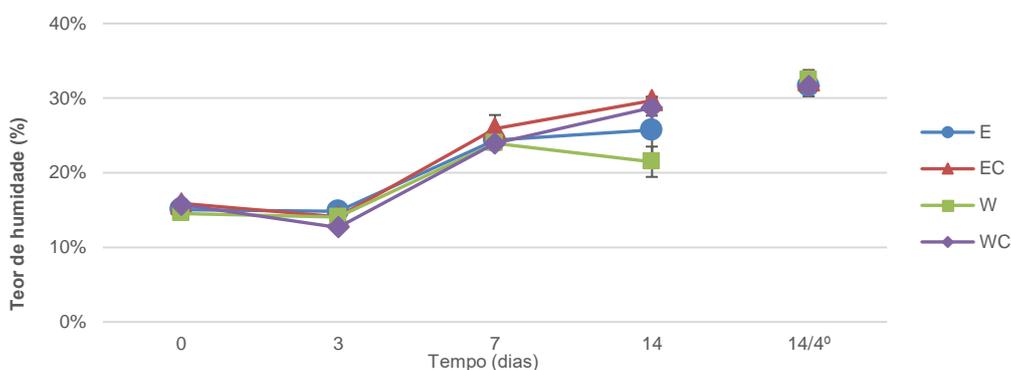


Figura 4.15 - Variações de humidade ao longo do tempo no solo SE

A maior diferença (28%) ocorreu em duas comparações, entre SL-E-t3/SL-E-4° e SL-EC-t3/SL-EC-4°. Nas condições E e EC, as diferenças ocorreram sempre entre os mesmos dias de comparação, 0/3, 0/7, 0/14, 3/14, 7/14, 14/14 4° 4°, sendo que em W deram-se entre os dias 3/14, 7/14 e 14/14 4° e em WC entre 0/3, 0/7, 0/14, 7/14 e 14/14 4° 4°.

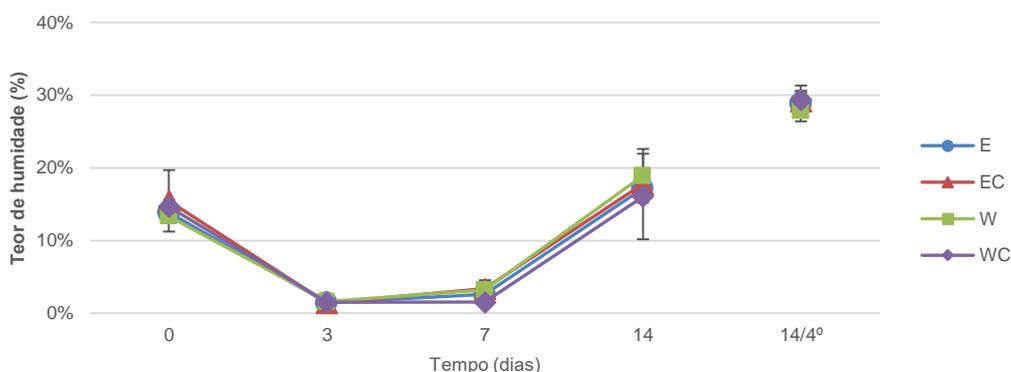


Figura 4.16 - Variações de humidade ao longo do tempo no solo SL

À semelhança de SL, no solo ST também se verificou uma descida abrupta no teor de humidade entre os dias 0 (em média 17%) e 3 (cerca de 4%), com um ligeiro aumento no dia 7 (Figura 4.17). No dia 14 a humidade aumentou para 12% na amostra conservada a temperatura ambiente e para 24% na amostra conservada a 4 °C. Nesta última amostra, verificou-se que o valor de SE-EC (14%) foi inferior aos restantes (média de 27%). A análise estatística revelou haver diferenças significativas ( $p < 0,05$ ) entre o mesmo solo sob as mesmas condições de rega. Para ST-E as principais diferenças deram-se entre os dias 0/3, 0/7, 0/14, 3/14, 7/14 e 14/14 4°, sendo as mais relevantes as comparações dos dias 3 e 7 com a amostra de dia 14 conservada a 4 °C, de 26 e 25%, respetivamente.

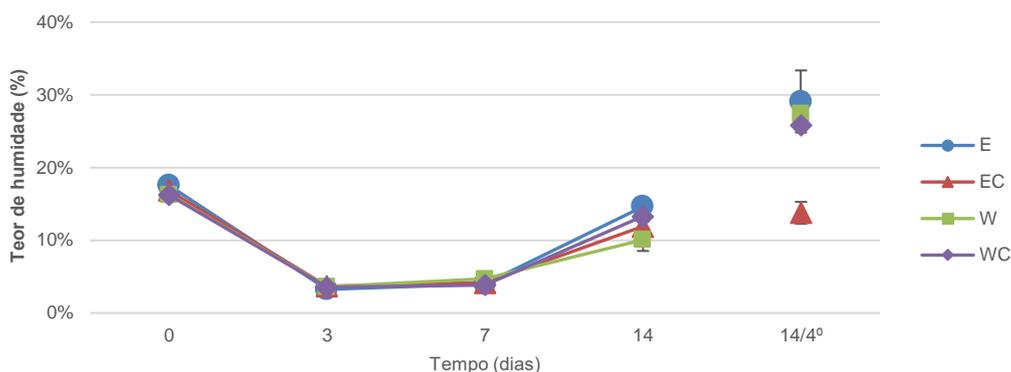


Figura 4.17 - Variação humidade ao longo do tempo no solo ST

Nas condições EC e W foi onde existiram menos comparações estatisticamente diferentes. No caso de EC aquelas com  $p < 0,05$  deram-se entre os dias 0/3, 0/7, 3/14 e 7/14, sendo que a maior diferença se deu entre os dias 0/3 e 0/7, de 13%. No caso da condição W as diferenças foram entre os dias 0/3, 0/7, 0/14 e 14/14 4° com o maior valor, de 17% de diferença, a ocorrer entre as amostras 14/14 4°. Para ST-WC as diferenças mais significativas foram de 22% entre ST-WC-t3/ST-WC-4° e ST-WC-t7/ST-WC-4°. As restantes diferenças deram-se entre os dias 0/3, 0/7, 0/14, 3/14, 7/14 e 14/14 4° com um valor mínimo de 9%.

#### V. Matéria Orgânica (MO)

As Figura 4.12 a 4.21 apresentam as percentagens de matéria orgânica (MO) determinadas ao longo do tempo de ensaio nos solos SE, SL e ST, respetivamente. Saliente-se que nos solos SE e SL não se verificaram diferenças estatisticamente significativas ( $p < 0,05$ ).

No solo SE as % de MO situaram-se entre os 5 e os 6%, e a amostra WC no dia 14 mostrou ter um valor um pouco mais reduzido que os restantes (cerca de 4%) (Figura 4.19).

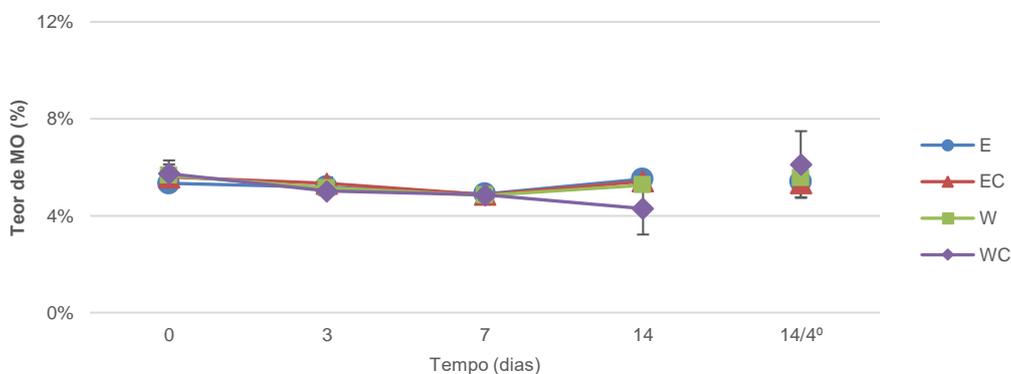


Figura 4.18 - Variação da matéria orgânica ao longo do tempo no solo SE

No solo SL (Figura 4.19) todos os valores se situaram entre os 5 e os 6% não havendo discrepâncias. Entre réplicas o desvio padrão médio foi de 0,3, variando entre 0,0 e 0,58.

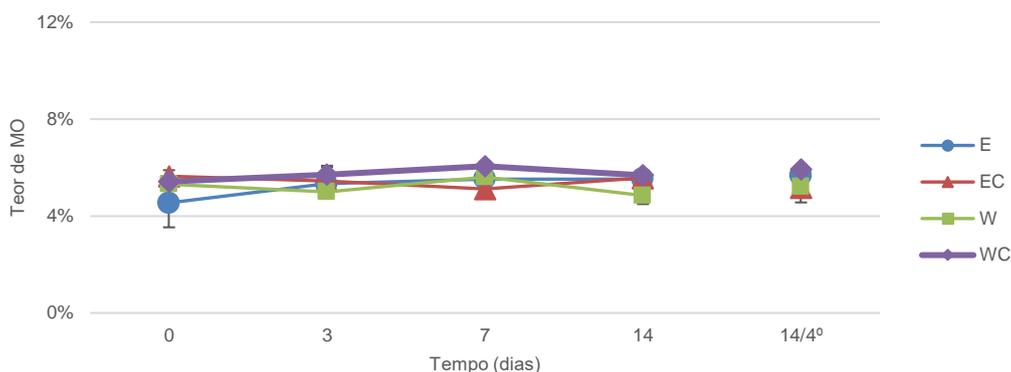


Figura 4.19 - Variação da matéria orgânica ao longo do tempo no solo SL

O solo ST (Figura 4.20) foi o que apresentou mais variações estatisticamente significativas ( $p>0,05$ ) entre valores, e onde as % de MO foram mais elevadas. No tempo  $t_0$  a amostra WC apresentou uma % de MO (cerca de 8%) ligeiramente inferior às restantes amostras (cerca de 10%), sendo que em  $t_3$  todos os valores foram semelhantes (9%). Em  $t_7$  houve novamente alguma dispersão com 9, 10, 9 e 8% para cada conjunto de réplicas E, EC, W e WC, respetivamente, sendo ainda mais evidente essa dispersão no dia 14, à temperatura ambiente. Aos 14 dias as % de MO foram de 10 para E e EC, 8 para W e 9 para WC. As amostras conservadas a 4 °C por 14 dias, verificou-se novamente uma aproximação das % de MO (média de 9%).

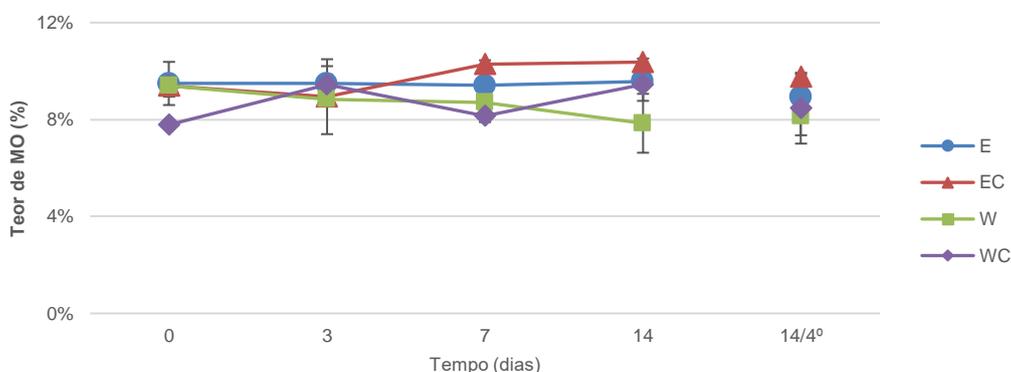


Figura 4.20 - Variação da matéria orgânica ao longo do tempo no solo ST

### Avaliação da Degradação

Para quantificar os contaminantes orgânicos presentes em cada amostra, todos os extratos foram analisados em HPLC tendo os resultados sido obtidos através dos cromatogramas respetivos. Cada composto estudado tem comprimentos de onda e tempos de retenção diferentes, conforme o disposto nas Tabela 3.4 e 3.5, dado que a afinidade de um contaminante com a coluna do HPLC depende da polaridade do composto em questão (Saraiva, 2015).

Numa primeira fase foram analisadas soluções padrão de cada contaminante em concentrações conhecidas de modo a que se pudesse construir a equação da reta de calibração para cada composto (Tabela 3.4 e 3.5). Com esta informação os picos observados nos cromatogramas dos extratos analisados foram integrados de modo a saber a sua área e, posteriormente, a concentração associada. A quantidade de composto não detetada nas amostras, foi considerada como sendo a quantidade de composto degradada por atenuação natural. Para confirmação dos resultados obtidos, todos os extratos foram analisados por GC-TOFMS com o objetivo de corroborar a presença dos contaminantes em estudo nos extratos analisados (confirmação por espectros de massa comparando com as bibliotecas NIST, Wiley) e para tentativamente identificar a presença de possíveis produtos de degradação.

Na análise por HPLC dos verificou-se a existência de um interferente com um tempo de retenção muito próximo do TCS (Figura 4.21) obtendo-se um fator de resolução ( $R_s$ ) de 0,5 (calculado com base na equação 4.1 e ilustrado na Figura 4.22). Nesta equação,  $t_{r1}$  e  $t_{r2}$  correspondem aos tempos de retenção dos picos TCS e do desconhecido, e os parâmetros  $w_{b1}$  e  $w_{b2}$  à largura da base dos mesmos.

O  $R_s$  obtido indica que a separação entre interferente e TCS é parcial. Este interferente pode levar a quantificações com um maior erro associado (desvio padrão) em concentrações mais baixas. Apesar disto, o coeficiente de correlação obtido para a calibração do TCS foi de 0,9996 (Tabela 3.4 e 3.5).

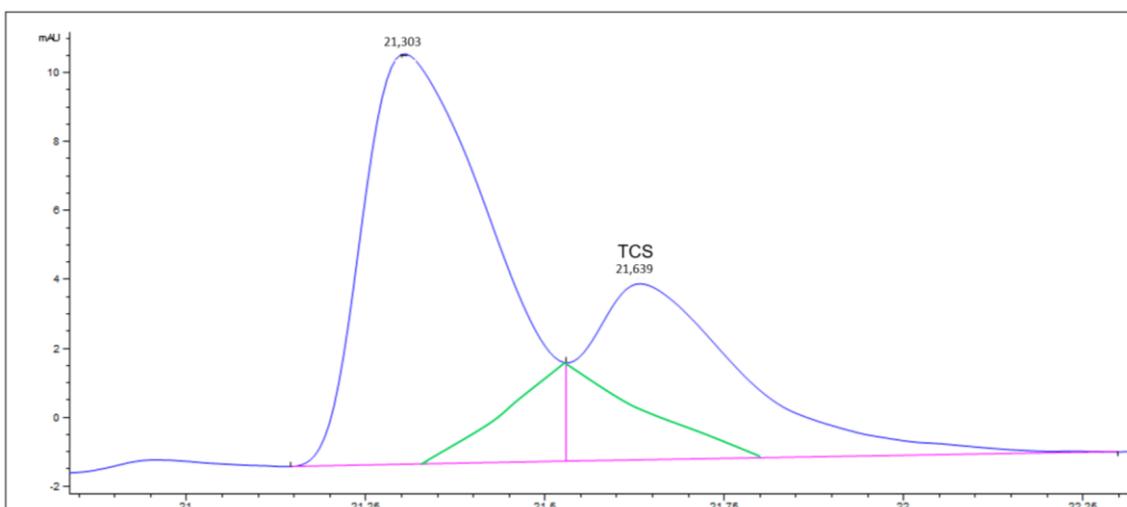


Figura 4.21 – Cromatograma com o pico correspondente ao interferente (21,3min) e ao TCS (21,6min). (As linhas a verde mostram a extrapolação das curvaturas dos picos assumindo um comportamento gaussiano)

$$R_s = \frac{t_{r2} - t_{r1}}{\left(\frac{w_{b1} + w_{b2}}{2}\right)} \quad (4.1)$$

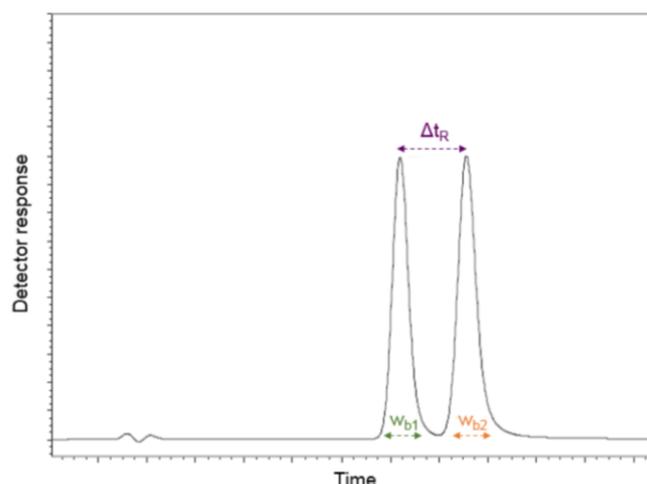


Figura 4.22 - Representação da resolução cromatográfica (Guedes, 2015)

Na análise de alguns dos extratos de solo obtidos observou-se que a CAF não foi detetada por HPLC em várias amostras, incluindo no tempo inicial ( $t_0$ ), pelo que a análise quantitativa não foi realizada (validação do método com recuperações > 80% (Lopes, 2018)). No entanto, a CAF foi detectada e identificada por GC-TOFMS em várias das amostras analisadas. Uma hipótese para estes resultados prende-se com o fato de a CAF ter um tempo de retenção baixo, ca. 7 min (solubilidade = 2 632 mg/L a 25 °C; coeficiente de partição octanol-água baixo,  $\log_{K_{ow}} = -0,07$ , cf. Tabela 2.1). Desta forma, a CAF pode estar a sair “mascarada” no início do cromatograma uma vez que se verifica a existência de vários picos e uma ligeira lomba (interferentes).

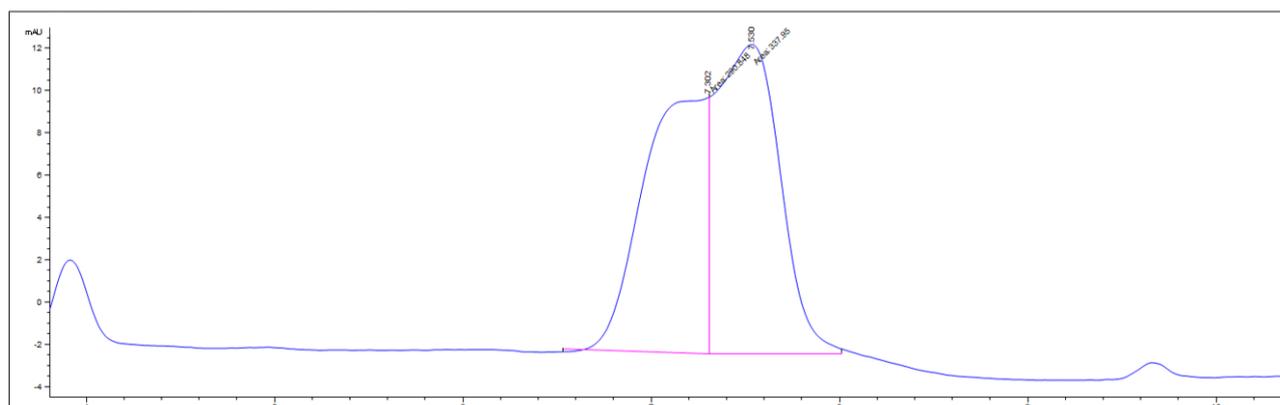


Figura 4.23 - Pico da cafeína "mascarado"

Nos extratos em que se verificou a existência de um pico no tempo de retenção da CAF, estes não eram simétricos, contrariamente ao pico da solução padrão. Como exemplo, na amostra do SL-EC o grau de simetria ( $A_s$ ) calculado segundo a equação 4.2 (exemplo Figura 4.24), foi de 34%. Nesta equação os termos A e B correspondem às áreas de cada polígono contruído, cf. Figura 4.24.

Esta falta de simetria prejudica a determinação das concentrações deste composto, sendo que o pico das soluções padrão se mostrou simétrico ( $r^2$  de 0,9997, Tabela 3.4 e 3.5).

Tendo em conta os resultados obtidos no HPLC, a análise da degradação da CAF foi feita apenas qualitativamente através da sua presença ou ausência nos cromatogramas obtidos por GC-TOFMS. Desta forma, a deteção e identificação da CAF (e dos restantes compostos em estudo) por GC-TOFMS deverá ser considerada em trabalhos futuros.

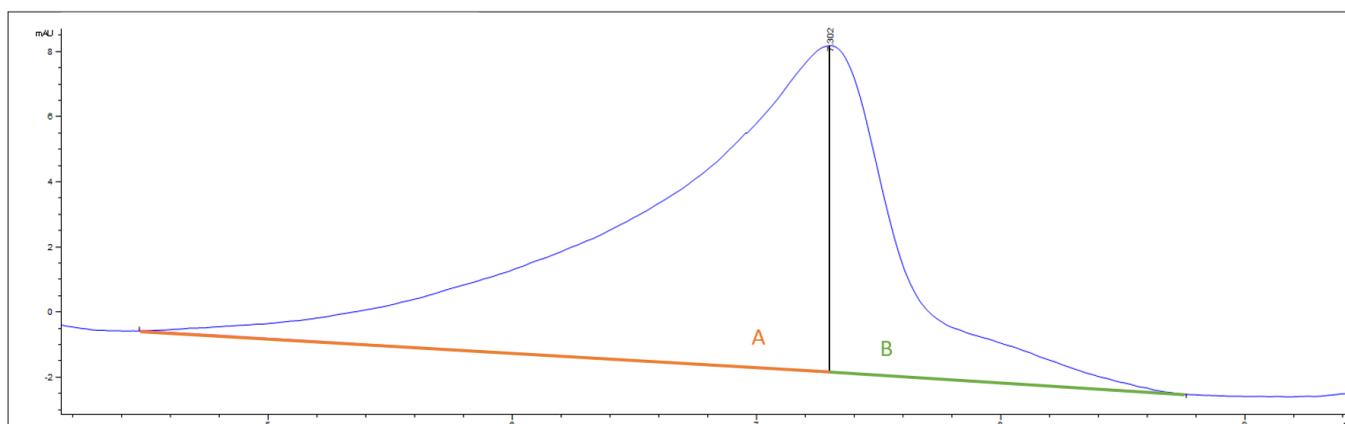


Figura 4.24 - Exemplo de um pico da cafeína obtido num extrato de solo

$$A_s = \frac{A}{B} \quad (4.2)$$

Na análise dos resultados obtidos é necessário referir que em algumas amostras, vários compostos apresentavam concentrações 20% acima da concentração inicial, indicando que não existiu qualquer degradação. Este incremento é atribuído ao efeito matriz, definido pela União Internacional de Química Pura e Aplicada, *International Union of Pure and Applied Chemistry*, (IUPAC) como sendo “O efeito combinado de todos os componentes da amostra exteriores ao substrato cuja quantidade se pretende medir” (Delaney, 2017). Significa isto que existe a possibilidade de existirem compostos interferentes detetados por HPLC no mesmo tempo de retenção que os compostos que se pretendem estudar e que induzem em erro relativamente às degradações obtidas. Nos casos em que estes valores foram < de 20% e os desvios padrão abaixo de 20%, optou-se por manter os mesmos nas tabelas de resultados de degradação.

#### 1. Avaliação por solo

##### **Solo com historial de rega com efluente tratado (SE)**

Na Tabela 4.6 constam as percentagens de degradação obtidas para o solo SE organizadas por condição de rega com dopagem: rega com efluente dopado (efluente contaminado, EC) e rega com água dopada (água contaminada, WC). Nos cromatogramas das amostras regadas com efluente e água não dopados, não se verificou a existência e/ou formação de picos que pudessem interferir na quantificação dos compostos em estudo (exceto CAF como referido anteriormente).

Tabela 4.6 - Degradação natural dos compostos no solo SE (análise estatística no Anexo III)

Exp.	Amostra	Degradação (%)									
		CAF	SMX	CBZ	DCF	OXY	TCS	BPA	E2	EE2	IBU
SE-EC	T3	*,D	42±16	-15±15	20±16	-6±15	-2±12	61±11	100**	24±5	48±11
	T7	*,D	71±6	8±1	71±1	20±4	9±7	91±3	100**	61±4	89**
	T14	*,D	91±16	32±7	98**	63±1	43±21	99±0	100**	93±12	100**
	T14/4°	*,D	50±6	10±10	32±5	16±10	24±3	50±8	97±6	33±8	25±4
SE-WC	T3	*,D	39±2	-19±1	18±3	-13±0	-19±0	49±7	99±28	8±1	37±3
	T7	*,D	70±14	-2±12	72±14	19±13	14±11	89±4	100**	58±16	100**
	T14	*,D	90±12	16±15	96±12	55±8	44±5	98±27	100**	87±20	100**
	T14/4°	*,D	56±0	23±3	44±4	23±1	24±2	54±0	97±26	34±1	32±2

\* Não detetado por HPLC; D – detetado por GC-TOFMS.

\*\*Sem desvio-padrão: réplicas apresentaram valores abaixo do limite de quantificação do método (MLQ);

No solo SE em que se simulou rega com efluente dopado (SE-EC) o DCF, BPA, E2 e IBU apresentaram as maiores degradações em 14 dias, quase 100% de degradação (Tabela 4.6). Por outro lado, a CBZ é o composto que apresenta menor degradação em 14 dias, 32% (com diferenças estatisticamente significativas quando comparada com outros contaminantes,  $p < 0,05$ ), sendo que a degradação apenas se iniciou entre os dias 7 e 14 (8 e 32%, respectivamente). Este resultado corrobora os resultados obtidos até hoje em que a CBZ é classificada como um composto recalcitrante (Golan-Rozen *et al.*, 2011).

O uso de água dopada para rega (SE-WC) não alterou os resultados obtidos com a rega do efluente dopado (SE-EC) tendo as maiores degradações sido obtidas para o DCF, BPA (96 e 98%, respetivamente), IBU e E2 que degradaram 100%. Novamente o composto com piores resultados foi a CBZ ( $p < 0,05$  comparando com os restantes compostos; Anexo III), sendo de novo evidente a variação nas percentagens de degradação nos diferentes tempos de estudo.

Quando o solo SE foi submetido a temperaturas mais baixas (4 °C) durante 14 dias, verificou-se que a degradação do E2 se manteve alta, 97%. Os restantes compostos apresentaram uma tendência para percentagens de degradação maiores ou iguais nas amostras sob a condição WC e menores em EC (sem relevância estatística  $p > 0,05$ ).

A CAF foi positivamente identificada em todos os ensaios, pelo que se pode afirmar que a CAF não degrada completamente em 14 dias (exemplo Figura 4.25).

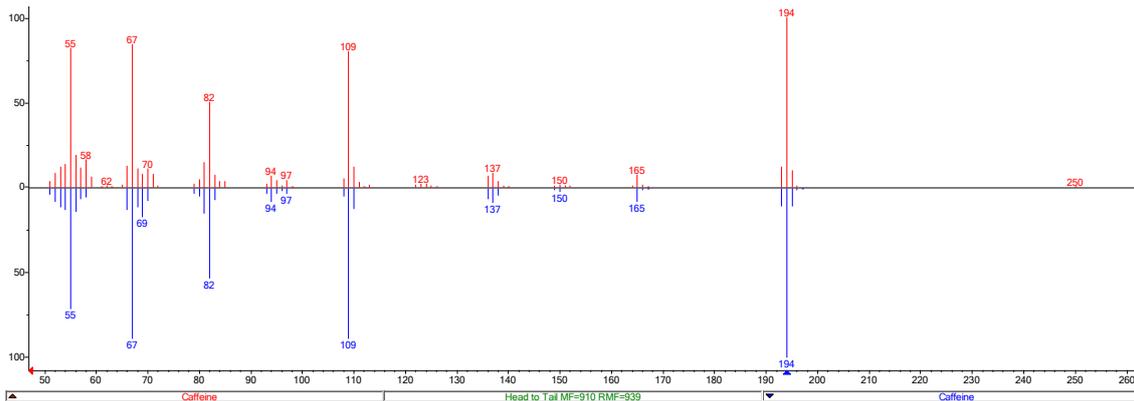


Figura 4.25 - Espectro de massas do pico corresponde à cafeína no extracto do solo SE regado com efluente dopado (vermelho) comparando com o espectro obtido na literatura NIST (azul). Tempo de retenção de 2284 s; índice de retenção amostra de 1841,8 iu (literatura de 1790 iu)

O E2 (Tabela 4.6) apresentou um comportamento muito diferente do EE2. Foi verificado que, independentemente do tipo de rega, o E2 degrada-se quase completamente ao 3º dia ( $\geq 99\%$ ) contrariamente ao EE2 ( $\leq 24\%$ ), sendo esta diferença estatisticamente significativa ( $p < 0,05$ ). Ao fim dos 14 dias, o EE2 não atingiu degradação completa, contrariamente ao observado para o E2. Esta diferença na degradação já foi reportada na literatura, na qual é referido que, também em efluentes, o E2 chega a degradar sete vezes mais rápido (Colucci *et al.*, 2001a, 2001b) que o EE2 que é considerado um composto mais resistente à biodegradação (Ying e Kookana, 2005). Esta resistência à biodegradação, comparativamente com o E2, é atribuída à presença do grupo funcional etinil (Amin *et al.*, 2018).

### Solo com historial de rega com efluente tratado e fertilizado com biosólidos (SL)

No solo SL (Tabela 4.7) a grande maioria dos contaminantes apresentou boas degradações em ambas as condições de rega (EC e WC). A CBZ a OXY e o TCS foram os compostos que apresentaram menores degradações ao fim dos 14 dias tanto quando se usou rega com efluente dopado (EC), com valores de 0, 25 e 4%, como com água dopada (WC), com 3, 36 e 13% de degradação, respetivamente. A CBZ, OXY e TCS apresentaram diferenças estatisticamente significativas ( $p < 0,05$ ) comparando com a degradação dos restantes compostos SMX, DCF, BPA, E2, EE2 e IBU para os dois casos de rega (EC e WC). Assim não foram verificadas diferenças estatisticamente significativas ( $p > 0,05$ ) entre as degradações dos compostos entre a rega com efluente e água dopadas. O E2 apresentou novamente (tal como na amostra SE) maiores degradações que o EE2.

Relativamente às amostras conservadas a 4 °C, os resultados mostram que as degradações foram semelhantes ou inferiores comparando com a amostra sujeita à temperatura ambiente, ao fim de 14 dias. O E2 foi novamente o composto com maior degradação, 95%, tanto em EC como em WC (T14/4º, Tabela 4.7).

A CAF foi positivamente identificada em todos os ensaios, pelo que se pode afirmar que a CAF não se degradou completamente em 14 dias.

Tabela 4.7 - Degradação natural dos compostos no solo SL

Exp.	Amostra	Degradação (%)									
		CAF	SMX	CBZ	DCF	OXY	TCS	BPA	E2	EE2	IBU
SL-EC	T3	*,D	52±2	9±8	23±4	7±11	4±24	38±9	100**	29±9	39±7
	T7	*,D	69±10	-16±11	48±2	-4±3	-15±11	66±4	100**	51±8	81±6
	T14	*,D	89±14	-1±2	90±4	25±1	4±10	93±2	100**	84±5	100**
	T14/4 <sup>o</sup>	*,D	57±7	2±13	20±6	-1±16	16±14	6±16	95±46	34±17	24±17
SL-WC	T3	*,D	44±2	9±9	15±5	13±5	-1±14	37±6	100**	24±4	32±1
	T7	*,D	66±3	-10±4	54±8	29±21	-17±21	69±8	100**	57±8	81±7
	T14	*,D	84±16	3±7	94±2	36±7	13±15	95±5	100**	89±11	100**
	T14/4 <sup>o</sup>	*,D	38±1	-10±7	-9±6	-22±6	-28±8	-24±6	95±28	10±7	16±7

\* Não detetado por HPLC; D – detetado por GC-TOFMS.

\*\*Sem desvio-padrão: réplicas apresentaram valores abaixo do limite de quantificação do método (MLQ);

### Solo de cultura biológica do tomate (ST)

Quando o solo de cultura biológica foi submetido à rega com efluente e água dopada (ST-EC e ST-WC, respetivamente) verificam-se degradações completas para o E2 e o IBU ao fim dos 14 dias (Tabela 4.8). O composto com menos degradação em 14 dias é a CBZ em ambas as condições de rega, 21 e 29% para o EC e WC, respetivamente (diferença estatisticamente significativa dos restantes contaminantes ( $p < 0,05$ ); exceto TCS na amostra SE-EC).

Tabela 4.8 - Degradação natural dos compostos no solo ST

Exp.	Amostra	Degradação (%)									
		CAF	SMX	CBZ	DCF	OXY	TCS	BPA	E2	EE2	IBU
ST-EC	T3	*,D	45±6	-3±3	1±3	21±10	0±3	28±3	99**	2±6	15±4
	T7	*,D	89±10	31±19	72±19	50±12	8±19	77±10	100**	72±13	86**
	T14	*,D	87±8	21±16	81±16	74±17	45±12	94±4	100**	78±17	100**
	T14/4 <sup>o</sup>	*,D	50±2	7±4	8±4	6±3	-22±2	14±6	100**	19±1	100**
ST-WC	T3	*,D	54±10	22±2	29±2	38±4	28±1	45±5	98±9	26±2	46±2
	T7	*,D	92±6	34±5	75±9	62±15	69±9	85±9	100**	77±14	90**
	T14	*,D	97±3	29±5	97±8	75±6	63±9	97**	100**	93±16	100**
	T14/4 <sup>o</sup>	*,D	70±8	29±10	31±9	33±8	56±17	33±8	100**	40±14	43±6

\* Não detetado por HPLC; D – detetado por GC-TOFMS.

\*\*Sem desvio-padrão: réplicas apresentaram valores abaixo do limite de quantificação do método (MLQ);

Neste solo, ST, verificou-se que quando a rega foi realizada com água dopada a CBZ começou a degradar-se ao 3<sup>o</sup> dia (22%), ao contrário do verificado para a rega com efluente dopado, no qual apenas se verificou degradação ao 7<sup>o</sup> dia (31%), sendo esta diferença ao 3<sup>o</sup> dia estatisticamente significativa ( $p < 0,05$ ). O mesmo se verificou para o DCF, TCS, BPA, EE2 e IBU, com degradações superiores na rega com água dopada ao fim de 3 dias, do que quando a rega foi realizada com efluente dopado ( $p < 0,05$ ). Ao fim de 7 dias, as degradações são semelhantes entre regas, exceto para o TCS que se mantém 61% mais alta no sistema ST-WC ( $p < 0,05$ ). Ao comparar as duas condições de rega, pode-se concluir que, para este solo, a rega com efluente

dopado atrasa a velocidade inicial da atenuação natural, comparativamente com a rega com água dopada.

A CAF, foi positivamente identificada em todos os ensaios, pelo que, repita-se, pode afirmar-se que a CAF não degrada completamente em 14 dias.

## II. Atenuação natural por contaminante

As Figura 4.26 a 4.35 mostram as percentagens de degradação para todas as condições de rega e solos, ao longo dos tempos estudados.

No caso do SMX (Figura 4.26) não se verificou uma degradação completa em nenhuma das experiências, apesar de se terem obtido degradações entre 84 e 97% (SL-WC e ST-WC, respetivamente). Os solos SE e ST apresentaram valores de degradação semelhantes, a variar entre os 90 e os 97%, sendo que esta foi mais rápida no solo ST uma vez que as degradações obtidas para os dias 0 e 3 são superiores às do solo SE. No caso deste composto não é possível identificar um solo ou uma condição de rega seja mais favorável à sua degradação dado os resultados serem tão semelhantes ( $p > 0,05$ ). Nas amostras conservadas a 4 °C, verifica-se que as melhores degradações de SMX se deram no solo ST com rega com água dopada (ST-WC) onde a degradação foi de 70% (ST-WC), sendo estatisticamente significativa ( $p < 0,05$ ) das obtidas para os restantes testes, à exceção SL-EC (degradação de  $57 \pm 7\%$ ). A pior degradação a 4 °C foi obtida para o solo SL regado com água dopada, 38% ( $p < 0,05$  comparando com as restantes amostras).

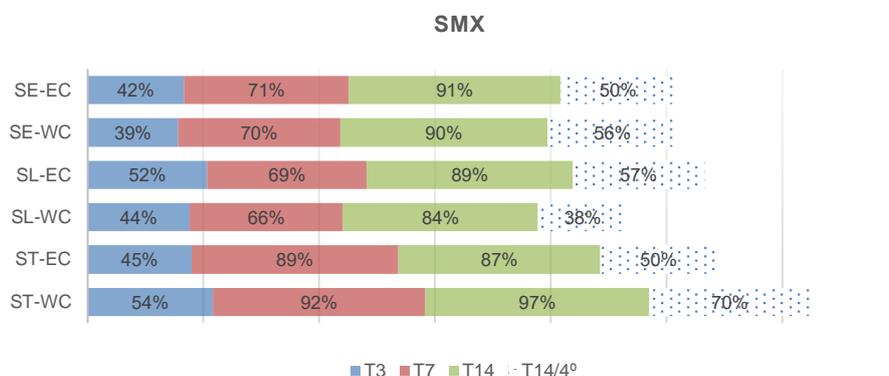


Figura 4.26 - Comparação dos resultados globais de degradação do sulfametoxazole

Apesar de não ter degradado a 100% o SMX não representará, em princípio, qualquer problema uma vez que, como reportado por Christou *et al.* (2017a), apesar de presente nas matrizes solo este composto não sofre *uptake* por parte das plantas. Este contaminante foi também estudado por Goldstein *et al.* (2014) num solo agrícola de cultura de tomate e acusou presença nas folhas do tomateiro, indicando que o seu transporte é feito através do xilema e não do floema das plantas. No entanto, e considerando que o SMX é um antibiótico, podendo os organismos presentes no solo degradar este composto, pode ser um fator de risco no que respeita à problemática-da resistência aos antibióticos (Christou *et al.*, 2017a).

A CBZ foi o composto mais recalcitrante (Figura 4.27). Relativamente a este contaminante, os piores resultados de degradação foram os obtidos no solo SL, uma vez que ao fim de 14 dias as degradações foram de  $2\pm 13\%$  e  $3\pm 7\%$  em SL-EC e SL-WC, respetivamente, ou seja, não se verificou degradação. Esta diferença é estatisticamente significativa ( $p < 0,05$ ) para a amostra SL regada com efluente dopado, comparando com SE e ST nas mesmas condições de rega, a partir dos 7 dias. Nos extratos que ficaram 14 dias no frigorífico, a melhor degradação deu-se em ST-WC, seguindo-se SE-WC, com 29 e 23%, respetivamente. Contrariamente a estes resultados, a amostra do solo SL regada com água dopada apresentou um aumento de sinal (concentração) de 10%, que pode estar associado ao desenvolvimento de novos picos no mesmo tempo de retenção.

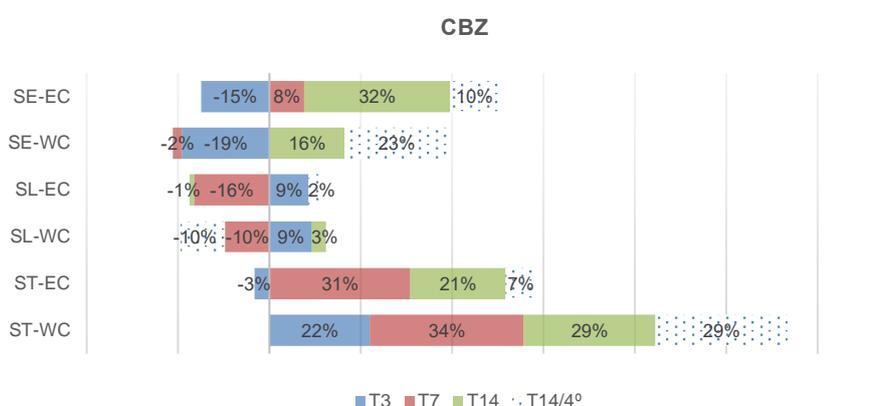


Figura 4.27 - Comparação dos resultados globais de degradação da carbamazepina

Corroborando os resultados obtidos nesta dissertação, também Li (2014) identifica a CBZ como sendo resistente à degradação e com potencial para bioacumular. É ainda referido por Yamamoto *et al.* (2009) que a degradação da CBZ foi de aproximadamente 30%, semelhante ao verificado nos solos SE e ST, sendo que o SL apresentou capacidade de degradar a CBZ. Segundo Li *et al.* (2013), a CBZ é um composto capaz de produzir produtos biologicamente ativos no solo.

No DCF os resultados foram bastante bons em todos os solos e respetivas condições de rega, apresentando ao fim de 7 dias degradações  $> 48\%$ . Ao fim de 14 dias de estudo, as degradações ficaram próximas dos 100%, não apresentando diferenças estatisticamente significativas entre testes ( $p > 0,05$ ). Nas amostras expostas a  $4\text{ }^{\circ}\text{C}$  também não se verificaram diferenças estatisticamente significativas ( $p > 0,05$ ). Este contaminante, por ter apresentado boas taxas de degradação em todos os solos, não deverá ser causador de efeitos nocivos. No entanto, Li (2014) refere que o DCF pode causar lesões no organismo humano ao nível do intestino e dos rins, bem como provocar alterações nos genes de expressão. Mehinto *et al.* (2010) estudaram estes efeitos e concluíram que o DCF representa um risco para peixes em concentrações a partir de  $1\mu\text{g/L}$ . Isto significa que os  $0,74\mu\text{g/L}$  (valor correspondente à não degradação de 19% em ST-EC), que permanecem no solo após os 14 dias, se atingirem o meio aquático poderão causar efeitos adversos em comunidades piscícolas, especialmente em casos de ação continuada.

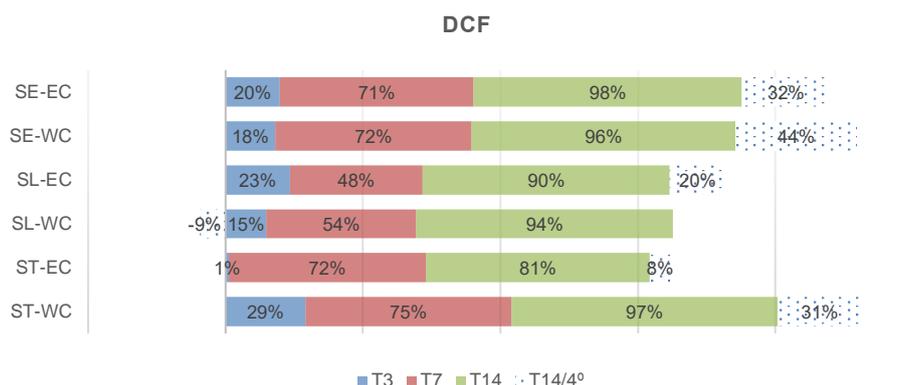


Figura 4.28 - Comparação dos resultados globais de degradação do diclofenac

Para a OXY (Figura 4.29) são notórias as diferenças obtidas em termos de degradações nos diferentes solos e respetivas condições de rega. O solo ST apresentou as degradações mais altas (cerca de 74%) em ambos tipos de rega. No entanto, quando submetido a 4 °C, a amostra regada com água dopada (ST-WC, 33%) apresentou melhores degradações que a regada com efluente dopado (ST-EC, 6%), embora a diferença não seja estatisticamente significativa ( $p>0,05$ ). Os piores resultados foram obtidos no solo SL (degradações de OXY apenas de 25 e 36% em EC e WC, respetivamente), com diferenças estatisticamente significativas para SL-EC vs SE-EC e ST-EC e para SL-WC vs ST-WC ( $p<0,05$ ).

Quando se colocou as amostras a 4 °C, não se verificaram diferenças estatisticamente significativas nas degradações obtidas para a OXY entre as condições testadas ( $p>0,05$ ). No entanto é de realçar que a amostras ST-WC foi a que apresentou um valor mais alto de degradação a 4 °C (33%).

Sendo a OXY considerado como potencialmente carcinogénico (Careghini *et al.*, 2015), a sua degradação assume especial importância no solo. Por não ser solúvel em água este composto pode ficar biodisponível, sendo também suscetível de sofrer bioacumulação, especialmente se o teor em matéria orgânica for elevado (Careghini *et al.*, 2015). Este pressuposto não se verificou em nenhum dos três solos o que faz com que pense que, corroborando os resultados da Figura 4.29, a OXY não tenha sofrido adsorção/retenção.

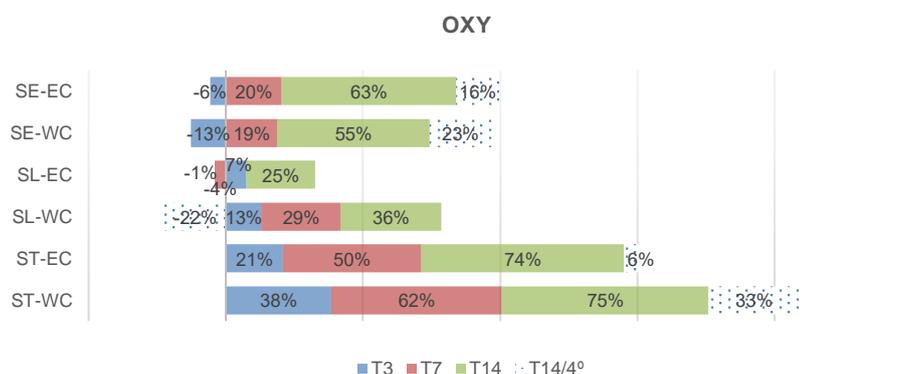


Figura 4.29 - Comparação dos resultados globais de degradação da oxibenzona

A degradação do TCS (Figura 4.30) foi mais eficaz no solo ST regado com água dopada (ST-WC, 63%). Já o solo SL apresentou as piores degradações para o TCS, abaixo de 13%, sendo estes resultados estatisticamente diferentes ( $p < 0,05$ ) dos obtidos para o SE e ST nas duas condições de rega (EC e WC). Através dos extratos cujas amostras foram sujeitas a refrigeração, verificou-se que o melhor resultado obtido em ST-WC com uma degradação de 56%, é estatisticamente diferente de SL-WC ( $p < 0,05$ ).

Conforme o reportado (Al-Farsi *et al.*, 2017; Pullagurala *et al.*, 2018), o TCS atinge o sistema radicular das plantas podendo ser absorvido, tendo sido encontrado em cenouras, pepinos, espinafres entre outros. Significa isto que as remanescências que, no caso desta dissertação, se situam maioritariamente nos 60% podem facilmente estar presentes em diversos produtos alimentares do dia-a-dia.

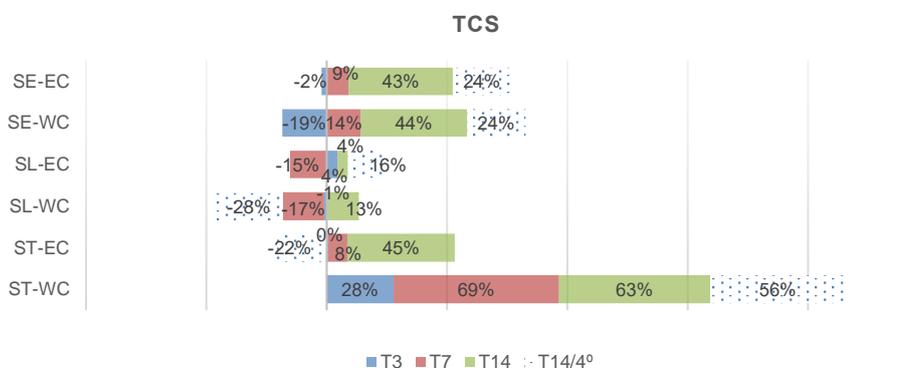


Figura 4.30 - Comparação dos resultados globais de degradação do triclosan

O BPA (Figura 4.31) foi um composto que apresentou uma boa degradação em todas as amostras. À semelhança do que aconteceu com o DCF, também as degradações do BPA foram entre 90-100% ao fim dos 14 dias. Ao fim de 3 dias, verificou-se que a degradação no solo SE regado com efluente dopado (SE-EC, 61%) é superior à degradação obtida no solo ST nas mesmas condições de rega (ST-EC, 28%), sendo estes resultados estatisticamente diferentes ( $p < 0,05$ ).

O BPA é reportado como sendo degradável no solo em condições de aerobiose (Ying e Kookana, 2005) e os resultados obtidos (Figura 4.31) comprovam-no. Ying e Kookana (2005), efetuarem experiências semelhantes às levadas a cabo nesta dissertação e concluíram que o BPA se degradava no solo em cerca de 92% ao fim de 14 dias. Este valor está muito próximo as degradações obtidas nesta dissertação (entre os 93 e os 99%), para o mesmo período de tempo (Figura 4.31).

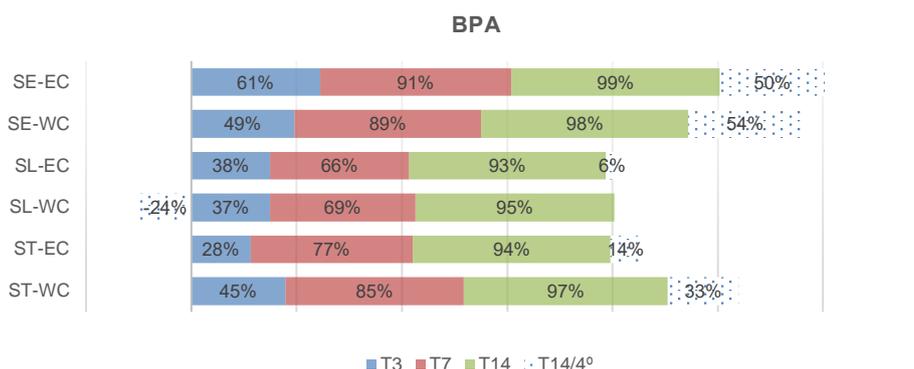


Figura 4.31 - Comparação dos resultados globais de degradação do bisfenol A

O E2 (Figura 4.32) foi de todos os compostos estudados aquele que mais se degradou. Ao fim de 3 dias deixaram de se detetar picos referentes a este composto nos cromatogramas, indicando, portanto, uma degradação completa. Para as amostras que foram conservadas a 4 °C, verificam-se degradações superiores a 95%. Por os resultados serem tão semelhantes entre si é difícil apontar um solo e/ou uma condição de rega que seja mais favorável à degradação deste composto. No entanto, *Caron et al. (2010)* associaram a mineralização do E2 às características do solo e aos fatores ambientais. *Colucci et al. (2001b)* referem que o E2 se mineralizou num solo franco, utilizado para fins agrícolas, ao fim de 61 dias, quando a temperatura se situou entre os 4 e os 37 °C, verificando-se uma correlação positiva entre ambos (quanto > a temperatura, > a mineralização). Já *Fan et al. (2006)* sugerem que a degradação de E2 num solo é favorecida em condições de aerobiose, que foi o caso destas experiências. *Ying e Kookana (2005)* também estudaram a degradação do E2 em condições aeróbias, concluindo que ao fim de 14 dias este composto também se degradou por completo.



Figura 4.32 - Comparação dos resultados globais de degradação do estradiol

Por sua vez, o EE2 (Figura 4.33) degradou entre 78 e os 93% sendo que o valor mais baixo corresponde a ST-EC e o mais elevado a SE-EC e ST-WC. Relativamente às amostras t14/4°, a degradação menos eficaz verificou-se para SL-WC (10%). Em termos de comparações entre solos, os piores resultados foram obtidos para o mesmo solo SL, com degradações entre 84 e 89% em EC e WC. Por outro lado, as melhores degradações ocorreram no solo SE com 93 e 87% para SE-EC e SE-WC, respetivamente. Ao fim de 3 dias verificam-se diferenças

estatisticamente significativas ( $p < 0,05$ ) na degradação dos compostos entre SL-EC e ST-EC, 39% e 2%, respetivamente.

Ying e Kookana (2005) estudaram o comportamento do EE2 numa matriz solo, em condições aeróbias, concluindo que fim de 14 dias a degradação foi cerca de 92%. Resultados da mesma ordem de grandeza foram obtidos nesta dissertação (entre os 78 os 93%) (Figura 4.34).

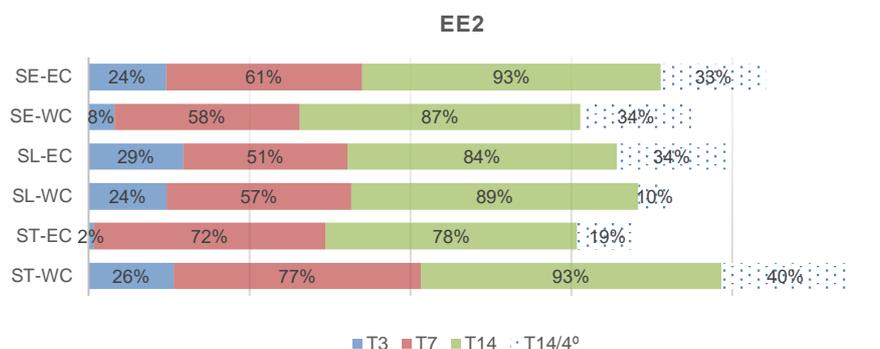


Figura 4.33 - Comparação dos resultados globais de degradação do etinil estradiol

O IBU foi o composto que apresentou os melhores resultados em termos de degradação, atingindo os 100% em todas as experiências ao fim de 14 dias e valores superiores a 81% ao fim de 7 dias (Figura 4.34). Ao fim de 3 dias verificou-se uma degradação no sistema SE-EC mais elevada que no ST-EC, estatisticamente significativa ( $p < 0,05$ ), podendo-se inferir que o solo SE apresenta uma resposta de degradação mais rápida à presença de IBU.

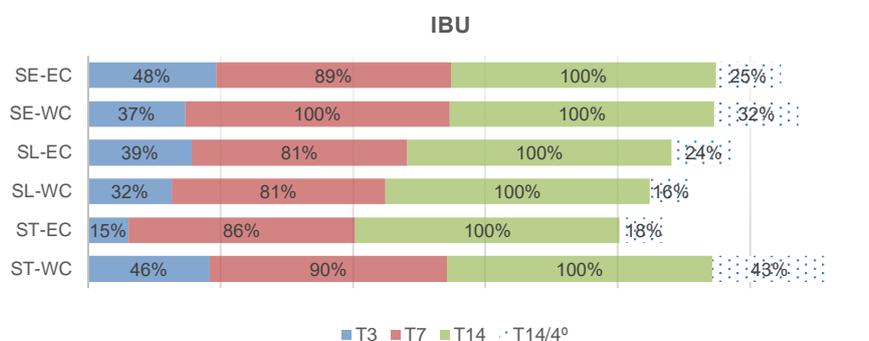


Figura 4.34 - Comparação dos resultados globais de degradação do ibuprofeno

Carr *et al.* (2011) avaliaram a degradação do IBU em solos saturados e secos, concluindo que ao fim de 14 dias este contaminante se degradava em cerca de 90-100% em solos sujeitos a regas frequentes, o que faz com que este produto seja um dos poucos cuja degradação biológica aumenta em solos com maior teor de humidade. Estes pressupostos confirmam os resultados obtidos nesta dissertação uma vez que, quando os teores de humidade se tornaram mais elevados (entre t3 e t7), as percentagens de degradação aumentaram bastante, tendo todas as amostras degradado o IBU por completo ao fim dos 14 dias (Carr *et al.*, 2011).

### III. Mecanismos de degradação

A Figura 4.35 apresenta as quantidades de cada composto detetado nos três solos ao fim de 14 dias, bem como os respetivos desvios padrão. Os compostos mais recalcitrantes, independentemente do solo ou rega usada, foram a CBZ, o TCS e a OXY (percentagens de remanescência entre 25 - 100%). Os compostos com remanescências mais baixas foram o E2 e IBU, que degradaram totalmente em todos os solos e condições de rega (% do que resta destes produtos no solo é de 0% em todos eles). Estes compostos apresentam também os maiores valores de desvio-padrão, devido ao facto de estes estarem associados a concentrações muito próximas do LQ. Quanto aos restantes compostos, SMX, DCF, BPA e EE2, a sua remanescência no solo variou entre 1 e 16% significando que, apesar de ainda persistirem, degradaram bem nos 3 solos.

Quanto aos tipos de rega, os solos SE e ST, quando regados com água, aparentaram ter maior capacidade de atenuação natural (Figura 4.35). Saliente-se que, apesar de se obterem reduções de 100%, isto não significa a mineralização dos compostos. A degradação por mecanismos de atenuação natural pode ter resultado em produtos de degradação que, em certos casos, podem ser mais perigosos que os percursores. Desta forma, o estudo e desenho dos mecanismos de degradação tornam-se imprescindível para avaliar os riscos associado à presença deste contaminantes nos solos.

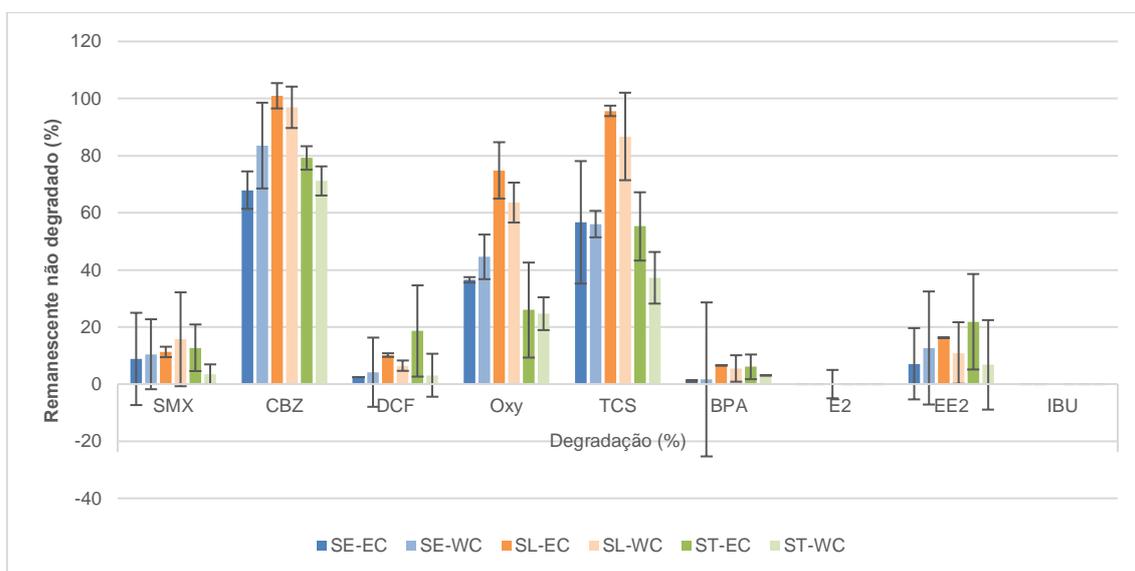


Figura 4.35 - Remanescente dos contaminantes no solo após os 14 dias de período experimental à temperatura ambiente (I—I - desvio padrão)

A deteção de potenciais produtos de degradação em amostras complexas como o solo é um trabalho moroso, pelo que não foi possível realizar uma avaliação exaustiva no decorrer desta dissertação. No entanto, procedeu-se a uma análise preliminar dos resultados obtidos por GC-TOFMS, para tentar detetar potenciais produtos de degradação dos compostos em estudo. Os resultados, obtidos até ao momento, mostram que a degradação não foi completa (mineralização do composto) em 14 dias. Para o E2 e EE2,

detetou-se a estrona como potencial produto de degradação (E1; Anexo VII - Cromatogramas dos produtos de degradação encontrados através de GC-TOFMS), tendo esta já sido referida como o principal metabolito oxidado do E2 (Colucci *et al.*, 2001a). Para a DCF e o IBU detetaram-se os respetivos derivados metil-ester (Anexo VII - Cromatogramas dos produtos de degradação encontrados através de GC-TOFMS).

No caso do TCS, detetou-se como potencial produto de degradação o 2,4-dichlorophenol (Anexo VII - Cromatogramas dos produtos de degradação encontrados através de GC-TOFMS). Contudo, na literatura, o TCS é um composto que origina como produto de degradação o metil-triclosan que por sua vez, através de reações químicas, volta a converter-se no produto original, TCS. Neste trabalho, a diminuição seguida de aumento de concentração do TCS não foi verificada nos tempos experimentais estudados, nem a identificação do metil-TCS. Para a OXY foram detetados 2 potenciais produtos de degradação, a (1-hydrOXY cyclohexyl)phenyl-methanone e 4-methylbenzophenone (Anexo VII - Cromatogramas dos produtos de degradação encontrados através de GC-TOFMS).

## 5. Conclusões

A presente dissertação avaliou a degradação natural de dez produtos farmacêuticos e de cuidado pessoal (PPCPs), a saber cafeína (CAF), sulfametoxazole (SMX), carbamazepina (CBZ), diclofenac (DCF), oxibenzona (OXY), triclosan (TCS), bisfenol A (BPA), estradiol (E2), etinil estradiol (EE2) e ibuprofeno (IBU), em três solos distintos, sujeitos a diferentes tipos de rega, por períodos de 14 dias.

O principal objetivo consistiu em determinar se os PPCPs eram degradados e, caso o não fossem, qual a percentagem retida em cada solo. Caso fiquem retidos, é possível que as concentrações remanescentes entrem, direta ou indiretamente, na cadeia alimentar podendo causar problemas a nível ecológico e ao nível da saúde pública. Estas questões prendem-se com a possibilidade de se virem a utilizar efluentes tratados para rega de espaços públicos.

Dos compostos estudados, aquele que apresentou os piores resultados em termos de degradação foi a CBZ, seguida do TCS e OXY. Os melhores resultados seguiram a ordem de degradação  $IBU \approx E2 > BPA \approx DCF \approx SMX \geq EE2$ . A CAF foi excluída desta classificação por não ter sido possível quantificá-la, apesar de após 14 dias de ensaios ainda se encontrar presente nos solos.

Em termos dos solos estudados, pelos resultados obtidos nos testes preliminares, a hipótese inicial previa que as melhores degradações ocorressem no solo de cultura biológica (ST), seguindo-se o solo com historial de rega com efluente terciário e fertilizado com biosólidos (SL) e, por último, o solo com historial de rega com efluente terciário (SE). De acordo com os dados obtidos, o solo SL apresentou os piores resultados em termos de degradações, sendo que os solos SE e ST se mostraram equiparados. Nestes dois últimos solos verificaram-se diferenças na eficiência de atenuação natural por composto em que, por exemplo, OXY se degradou melhor no solo ST, enquanto que o BPA foi no solo SE.

Relativamente ao tipo de rega, de um modo geral os compostos degradaram-se melhor quando a rega foi realizada com água dopada (WC) no solo ST. No caso do solo com historial de rega com efluente, SE, os compostos sofreram maior degradação quando a rega foi feita com efluente dopado (EC). Por estas razões conclui-se que a capacidade de um solo responder à entrada de contaminantes está dependente do seu “histórico” de rega. De qualquer modo, é importante ressaltar que estes resultados estão diretamente ligados com as propriedades físico-químicas tanto dos solos como dos contaminantes estudados, sendo por isso plausível existirem diferenças nos resultados caso se utilize outro solo com propriedades diferentes ou um outro contaminante.



## 6. Desenvolvimentos Futuros

Nesta dissertação foi realizada uma primeira abordagem ao estudo da capacidade de atenuação natural de três solos com histórico de rega diferente: solo ST, de agricultura biológica, regado com água superficial, sem adição de pesticidas químicos; solo SE regado com efluente terciário e solo SL regado com efluente terciário e fertilizado com biosólidos. Contudo, a componente biológica, da maior relevância, não foi ainda trabalhada (amostras apenas recolhidas e guardadas para futura análise).

Assim, sugere-se que os mecanismos de degradação natural continuem a ser estudados incluindo:

- rega sistemática, a diferentes tipos de solo, com efluentes tratados com contaminantes conhecidos distintos, visto que, em situação real, um espaço verde regado diariamente com efluente tratado, sofrerá uma entrada diária de contaminantes, sendo relevante perceber se a degradação natural irá ocorrer de forma mais lenta e se serão visíveis outros efeitos (alterações das propriedades do solo) associados à rega.

Uma vez que o principal mecanismo de degradação do solo é a biodegradação, a avaliação da comunidade microbiológica (bactérias e fungos) presentes no solo é um fator a ser estudado. Nesta dissertação foram recolhidas e armazenadas amostras para a avaliação das mudanças da comunidade nos três solos, antes e após serem irrigados com água e efluente (dopado e não dopado). Espera-se que este estudo possa vir ajudar a explicar os efeitos que a rega com efluente e ou a presença de PPCPs tem na comunidade do solo. Este estudo torna-se particularmente importante dada a relevância da temática do desenvolvimento de resistência a antibióticos. Como verificado nesta dissertação, o antibiótico SMX foi facilmente degradado no solo.

Por outro lado, dado que a (bio)degradação não é o único mecanismo existente para a atenuação natural, seria útil estudar a migração e a adsorção em coluna de solo. Desta forma, seria possível perceber quais os compostos que apresentam mais risco de chegar aos lençóis freáticos, quais os que ficam adsorvidos (e a que profundidade), etc.

Aliado ao já referido, seria também relevante aplicar a eletro-remediação *ex situ* às variáveis de rega já explicadas. A remediação electrocinética já demonstrou ser uma tecnologia eficaz na redução das concentrações de PPCPs (Guedes, 2015; Ferreira, 2018; Lopes, 2018). Ao apurar a viabilidade deste tipo de tecnologia pode também ser útil explorar esta técnica *in situ* como forma de eliminar completa ou parcialmente os contaminantes existentes num determinado solo.



## Referências Bibliográficas

- Águas do Tejo Atlântico. (2018). Rock in Rio faz testes de utilização de água residual | Águas do Tejo Atlântico, junho. Acedido em 15/03/2018  
<https://www.aguasdotejoatlantico.adp.pt/noticias/rock-rio-faz-testes-de-utilizacao-de-agua-residual>
- Al-Farsi, R. S., Ahmed, M., Al-Busaidi, A., & Choudri, B. S. (2017). Translocation of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) into plant tissues: A review. *Emerging Contaminants*, 3(4), 132–137. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2018.02.001>
- Amin, M. M., Bina, B., Ebrahim, K., Yavari, Z., & Mohammadi, F. (2018). Biodegradation of natural and synthetic estrogens in moving bed bioreactor. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 26(2), 393–399. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2017.06.006>
- Behera, S. K., Kim, H. W., Oh, J. E., & Park, H. S. (2011). Occurrence and removal of antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of the largest industrial city of Korea. *Science of the Total Environment*, 409(20), 4351–4360. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.07.015>
- Bixio, D., Thoeve, C., De Koning, J., Joksimovic, D., Savic, D., Wintgens, T., & Melin, T. (2006). Wastewater reuse in Europe. *Desalination*, 187(1–3), 89–101. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.04.070>
- Brito, A. G. de, Monteiro, A. J., & Ferreira, C. P. (2018, June). Comissão quer facilitar a reutilização da água para fins agrícolas. *Indústria e Ambiente*. Acedido em [http://www.industriaeambiente.pt/noticias/reutilizacao-da-agua-fins-agricolas/?ref=email&utm\\_source=newsletter&utm\\_medium=email&utm\\_campaign=news174-jun-2018](http://www.industriaeambiente.pt/noticias/reutilizacao-da-agua-fins-agricolas/?ref=email&utm_source=newsletter&utm_medium=email&utm_campaign=news174-jun-2018)
- Buerge, I. J., Poiger, T., Müller, M. D., & Buser, H. R. (2003). Caffeine, an anthropogenic marker for wastewater contamination of surface waters. *Environmental Science and Technology*, 37(4), 691–700. <https://doi.org/10.1021/es020125z>
- Burke, V., Richter, D., Hass, U., Duennbier, U., Greskowiak, J., & Massmann, G. (2014). Redox-dependent removal of 27 organic trace pollutants: Compilation of results from tank aeration experiments. *Environmental Earth Sciences*, 71(8), 3685–3695. <https://doi.org/10.1007/s12665-013-2762-8>
- Careghini, A., Mastorgio, A. F., Saponaro, S., & Sezenna, E. (2015). Bisphenol A, nonylphenols, benzophenones, and benzotriazoles in soils, groundwater, surface water, sediments, and food: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(8), 5711–5741. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3974-5>
- Caron, E., Farenhorst, A., McQueen, R., Sheedy, C., Goddard, T., & Gaultier, J. (2010). Mineralization of 17 $\beta$ -estradiol in 36 surface soils from Alberta, Canada. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 139(4), 534–545. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2010.09.014>
- Carr, D. L., Morse, A. N., Zak, J. C., & Anderson, T. A. (2011). Biological degradation of common pharmaceuticals and personal care products in soils with high water content.

- Water, Air, and Soil Pollution*, 217(1–4), 127–134. <https://doi.org/10.1007/s11270-010-0573-z>
- Castiglioni, S., Bagnati, R., Fanelli, R., Pomati, F., Calamari, D., & Zuccato, E. (2006). Removal of Pharmaceuticals in Sewage Treatment Plants in Italy. *Environmental Science & Technology*, 40(1), 357–363. <https://doi.org/10.1021/es050991m>
- ChemSpider. (2018). Substances. Royal Society of Chemistry. Acedido em 13/03/2018 <http://www.chemspider.com/>
- Chen, W., Xu, J., Lu, S., Jiao, W., Wu, L., & Chang, A. C. (2013). Fates and transport of PPCPs in soil receiving reclaimed water irrigation. *Chemosphere*, 93(10), 2621–2630. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.09.088>
- Christou, A., Agüera, A., Bayona, J. M., Cytryn, E., Fotopoulos, V., Lambropoulou, D., ... Fatta-Kassinos, D. (2017). The potential implications of reclaimed wastewater reuse for irrigation on the agricultural environment: The knowns and unknowns of the fate of antibiotics and antibiotic resistant bacteria and resistance genes – A review. *Water Research*, 123, 448–467. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.07.004>
- Christou, A., Karaolia, P., Hapeshi, E., Michael, C., & Fatta-Kassinos, D. (2017). Long-term wastewater irrigation of vegetables in real agricultural systems: Concentration of pharmaceuticals in soil, uptake and bioaccumulation in tomato fruits and human health risk assessment. *Water Research*, 109, 24–34. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.11.033>
- Chromacademy. (2013). Theory and instrumentation of GC: Introduction to gas chromatography. Acedido em <http://www.chromacademy.com/lms/sco10/01-Gas-chromatography-Aims-and-Objectives.html>
- Colucci, M. S., Bork, H., & Topp, E. (2001a). Persistence of estrogenic hormones in agricultural soils: I. 17Beta-estradiol and estrone. *Journal of Environmental Quality*, 30(6), 2070–6. <https://doi.org/https://doi.org/10.2134/jeq2001.2070>
- Colucci, M. S., Bork, H., & Topp, E. (2001b). Persistence of estrogenic hormones in agricultural soils: II. 17Alpha-ethynylestradiol. *Journal of Environmental Quality*, 30(6), 2077–80. <https://doi.org/https://doi.org/10.2134/jeq2001.2070>
- Comissão Europeia. (2015). DECISÃO DE EXECUÇÃO (UE) 2015/ 495 DA COMISSÃO - de 20 de março de 2015 - que estabelece uma lista de vigilância das substâncias para monitorização a nível da União no domínio da política da água nos termos da Diretiva 2008/ 105/ CE do Parlamento Europeu. Acedido em <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32015D0495&from=ENO>
- Comissão Europeia. (2017). RELATÓRIO DA COMISSÃO AO PARLAMENTO EUROPEU, AO CONSELHO, AO COMITÉ ECONÓMICO E SOCIAL EUROPEU E AO COMITÉ DAS REGIÕES. *Comissão Europeia*. Acedido em <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:52017DC0749&from=EN>
- Cordeiro, D. C. de O. G. C. (2012). ESTUDO DA REUTILIZAÇÃO DE UMA ÁGUA RESIDUAL TRATADA NA REGA PAISAGÍSTICA. Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente, FCT NOVA. Acedido em [https://run.unl.pt/bitstream/10362/7522/1/Cordeiro\\_2012.pdf](https://run.unl.pt/bitstream/10362/7522/1/Cordeiro_2012.pdf)

- Davis, R., & Hirji, R. (2003). *Water Quality: Wastewater Treatment*. The World Bank Group.  
Acedido em [www.worldbank.org](http://www.worldbank.org)
- Decreto-Lei n.º 152/97, Pub. L. No. 152/97, Ministério do Ambiente 2959 (1997). Portugal: DRE.  
Acedido em 08/09/2018  
<https://dre.pt/application/dir/pdf1sdip/1997/06/139A00/29592967.pdf>
- Decreto-Lei n.º 236/98, Pub. L. No. 236/98, Ministério do Ambiente (1998). Portugal: DRE.  
Acedido em 15/03/2018 <https://dre.pt/application/conteudo/430457>
- Delaney, M. F. (2017). A Look at Matrix Effects. Acedido em 24/08/2018,  
<http://www.chromatographyonline.com/look-matrix-effects?pageID=2>
- Dong, M. W. (2013). The Essence of Modern HPLC: Advantages, Limitations, Fundamentals, and Opportunities. *LCGC*, 1(6), 472–479. Acedido em  
<http://www.chromatographyonline.com/essence-modern-hplc-advantages-limitations-fundamentals-and-opportunities?id=&sk=&date=&pageID=2>
- Doretto, K. M., Peruchi, L. M., & Rath, S. (2014). Sorption and desorption of sulfadimethoxine, sulfaquinoxaline and sulfamethazine antimicrobials in Brazilian soils. *Science of The Total Environment*, 476–477, 406–414. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2014.01.024>
- DrugBank. (2018a). Caffeine. Acedido em <https://www.drugbank.ca/drugs/DB00201>
- DrugBank. (2018b). Carbamazepine. Acedido em <https://www.drugbank.ca/drugs/DB00564>
- DrugBank. (2018c). Diclofenac. Acedido em <https://www.drugbank.ca/drugs/DB00586>
- DrugBank. (2018d). Estradiol. Acedido em <https://www.drugbank.ca/drugs/DB00783>
- DrugBank. (2018e). Etinil Estradiol. Acedido em <https://www.drugbank.ca/drugs/DB05882>
- DrugBank. (2018f). Ibuprofen. Acedido em <https://www.drugbank.ca/drugs/DB01050>
- DrugBank. (2018g). Oxybenzone. Acedido em <https://www.drugbank.ca/drugs/DB01428>
- DrugBank. (2018h). Sulfamethoxazole. Acedido em <https://www.drugbank.ca/drugs/DB01015>
- DrugBank. (2018i). Triclosan. Acedido em <https://www.drugbank.ca/drugs/DB08604>
- Ebele, A. J., Abou-Elwafa Abdallah, M., & Harrad, S. (2017). Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment. *Emerging Contaminants*, 3(1), 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2016.12.004>
- ECHA. (n.d.). Bisphenol A. Acedido em 12/07/2018 <https://echa.europa.eu/hot-topics/bisphenol-a>
- ECHA. (2017). Guidance on Information Requirements and Chemical Safety Assessment (3.0). <https://doi.org/10.2823/128621>
- EEA. (2010). Pharmaceuticals in the environment - Environmental risk assessment of pharmaceuticals - experiences and perspectives. *Annual Review of Environment and Resources*, (1), 18–19. <https://doi.org/10.2800/31181>
- European Commission. (2015). First Watch List for emerging water pollutants - European Commission. Acedido em 05/06/2018 <https://ec.europa.eu/jrc/en/news/first-watch-list-emerging-water-pollutants>
- European Commission. (2016). Water Reuse - Environment - European Commission. Acedido em 26/02/2018, <http://ec.europa.eu/environment/water/reuse.htm>

- European Commission. (2018). Regulation of the European Parliament and of the council on minimum requirements for water reuse, 0169. Acedido em [http://ec.europa.eu/environment/water/pdf/water\\_reuse\\_regulation.pdf](http://ec.europa.eu/environment/water/pdf/water_reuse_regulation.pdf)
- Fan, Z., Casey, F. X. M., Hakk, H., & Larsen, G. L. (2006). Persistence and fate of 17 $\beta$ -estradiol and testosterone in agricultural soils. *Chemosphere*, 886–895. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.11.040>
- Fatta-Kassinos, D., Hapeshi, E., Achilleos, A., Meric, S., Gros, M., Petrovic, M., ... Gros, M. (2011). Existence of Pharmaceutical Compounds in Tertiary Treated Urban Wastewater that is Utilized for Reuse Applications. *Water Resour Manage*, 25, 1183–1193. <https://doi.org/10.1007/s11269-010-9646-4>
- Fatta, D., Arslan Alaton, I., Gokcay, C., Rusan, M. M., Assobhei, O., Mountadar, M., & Papadopoulou, A. (2005). Wastewater Reuse: Problems and Challenges in Cyprus, Turkey, Jordan and Morocco. *European Water*, 1112, 63–69. Acedido em [http://www.ewra.net/ew/pdf/EW\\_2005\\_11-12\\_08.pdf](http://www.ewra.net/ew/pdf/EW_2005_11-12_08.pdf)
- Ferreira, A. R. (2018). Electro-based technologies for emerging contaminants removal from effluent and soil for agricultural use.
- Franklin, A. M., Williams, C. F., Andrews, D. M., Woodward, E. E., & Watson, J. E. (2016). Uptake of Three Antibiotics and an Antiepileptic Drug by Wheat Crops Spray Irrigated with Wastewater Treatment Plant Effluent. *Journal of Environment Quality*, 45(2), 546. <https://doi.org/10.2134/jeq2015.05.0257>
- Gago-Ferrero, P., Badia-Fabregat, M., Olivares, A., Piña, B., Blánquez, P., Vicent, T., ... Barceló, D. (2012). Evaluation of fungal- and photo-degradation as potential treatments for the removal of sunscreens BP3 and BP1. *Science of the Total Environment*, 427–428, 355–363. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.03.089>
- Golan-Rozen, N., Chefetz, B., Ben-Ari, J., Geva, J., & Hadar, Y. (2011). Transformation of the recalcitrant pharmaceutical compound carbamazepine by pleurotus ostreatus: Role of cytochrome P450 monooxygenase and manganese peroxidase. *Environmental Science and Technology*, 45(16), 6800–6805. <https://doi.org/10.1021/es200298t>
- Goldstein, M., Shenker, M., & Chefetz, B. (2014). Insights into the uptake processes of wastewater-borne pharmaceuticals by vegetables. *Environmental Science and Technology*, 48(10), 5593–5600. <https://doi.org/10.1021/es5008615>
- Guerra, P., Kim, M., Shah, A., Alaei, M., & Smyth, S. A. (2014). Occurrence and fate of antibiotic, analgesic/anti-inflammatory, and antifungal compounds in five wastewater treatment processes. *Science of the Total Environment*, 473–474, 235–243. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.008>
- Hadjigeorgiou, P. (2014). Reuse of Treated Effluent in Cyprus Panayiota Hadjigeorgiou Senior Executive Engineer Water Development Department Ministry of Agriculture, Natural Resources and Environment of the Republic of Cyprus. Acedido em [http://www.moa.gov.cy/moa/wdd/wdd.nsf/All/E490BFAF4B24137FC2257DA50030F641/\\$file/Water\\_Reus\\_Cyprus.pdf](http://www.moa.gov.cy/moa/wdd/wdd.nsf/All/E490BFAF4B24137FC2257DA50030F641/$file/Water_Reus_Cyprus.pdf)

- Huang, C. H., & Sedlak, D. L. (2001). Analysis of estrogenic hormones in municipal wastewater effluent and surface water using enzyme-linked immunosorbent assay and gas chromatography/tandem mass spectrometry. *Environmental Toxicology and Chemistry / SETAC*, 20(1), 133–139. [https://doi.org/10.1897/1551-5028\(2001\)020<0133:AOEHIM>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1897/1551-5028(2001)020<0133:AOEHIM>2.0.CO;2)
- Infarmed. (2015). Brufen. Acedido em [http://app7.infarmed.pt/infomed/download\\_ficheiro.php?med\\_id=1259&tipo\\_doc=fi](http://app7.infarmed.pt/infomed/download_ficheiro.php?med_id=1259&tipo_doc=fi)
- Kang, A. J., Brown, A. K., Wong, C. S., & Yuan, Q. (2018). Removal of antibiotic sulfamethoxazole by anoxic/anaerobic/oxic granular and suspended activated sludge processes. *Bioresource Technology*, 251, 151–157. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.12.021>
- Kosma, C. I., Lambropoulou, D. A., & Albanis, T. A. (2014). Investigation of PPCPs in wastewater treatment plants in Greece: Occurrence, removal and environmental risk assessment. *Science of The Total Environment*, 466–467, 421–438. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2013.07.044>
- Larabie-Poirier, S., Segura, P. A., & Gagnon, C. (2016). Degradation of the pharmaceuticals diclofenac and sulfamethoxazole and their transformation products under controlled environmental conditions. *Science of the Total Environment*, 257–267. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.03.057>
- Leco. (2017). Delivering the Right Results® PEGASUS BT GC-TOFMS. Acedido em <https://www.leco.com/component/edocman/?task=document.viewdoc&id=1651&Itemid=1651>
- Li, J., Jiang, L., Liu, X., & Lv, J. (2013). Adsorption and aerobic biodegradation of four selected endocrine disrupting chemicals in soil-water system. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 76, 3–7. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2012.06.004>
- Li, W. C. (2014). Occurrence, sources, and fate of pharmaceuticals in aquatic environment and soil. *Environmental Pollution*, 187, 193–201. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.01.015>
- Lisboa E-Nova. (n.d.). REUTILIZAÇÃO DE ÁGUAS RESIDUAIS TRATADAS EM LISBOA. Acedido em 22/09/2018, [http://lisboaenova.org/index.php?option=com\\_content&task=view&id=981&Itemid=165](http://lisboaenova.org/index.php?option=com_content&task=view&id=981&Itemid=165)
- Loos, R., Carvalho, R., António, D. C., Comero, S., Locoro, G., Tavazzi, S., ... Gawlik, B. M. (2013). EU-wide monitoring survey on emerging polar organic contaminants in wastewater treatment plant effluents. *SciVerse ScienceDirect*, 6475–6487. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2013.08.024>
- Lopes, V. V. (2018). Vanda Varela Lopes Electrokinetic Remediation of PPCPs in Soil : Effect of operating parameters. Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente, FCT NOVA
- Ma, L., Liu, Y., Zhang, J., Yang, Q., Li, G., & Zhang, D. (2018). Impacts of irrigation water sources and geochemical conditions on vertical distribution of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in the vadose zone soils. *Science of the Total Environment*, 626, 1148–1156. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.168>

- Marecos do Monte, H., Santos Teresa, M., Maria Barreiros, A., & Albuquerque, A. (2016). *Tratamento de Águas Residuais - Operações e Processos de Tratamento Físico e Químico*. (Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, & Universidade da Beira Interior, Eds.). Lisboa. Acedido em <http://www.ersar.pt/pt/site-comunicacao/site-noticias/documents/ct5-trataguasresiduais.pdf>
- Marecos, H., e Albuquerque, M. A. (2010). Reutilização de Águas Residuais. Acedido em [https://www.pseau.org/outils/ouvrages/esrar\\_guia\\_14\\_reutilizacao\\_de\\_aguas\\_residuais.pdf](https://www.pseau.org/outils/ouvrages/esrar_guia_14_reutilizacao_de_aguas_residuais.pdf)
- Mehinto, A. C., Hill, E. M., & Tyler, C. R. (2010). Uptake and biological effects of environmentally relevant concentrations of the nonsteroidal anti-inflammatory pharmaceutical diclofenac in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Environmental Science and Technology*, *44*(6), 2176–2182. <https://doi.org/10.1021/es903702m>
- Ministério do Ambiente. Decreto-Lei n.º 198/2008, Pub. L. No. 198/2008, 7130 (2008). Portugal: DRE. Acedido em <https://dre.pt/web/guest/pesquisa/-/search/452916/details/maximized>
- Mohapatra, D. P., Brar, S. K., Tyagi, R. D., & Surampalli, R. Y. (2011). Occurrence of bisphenol A in wastewater and wastewater sludge of CUQ treatment plant. *Journal of Xenobiotics*, *1*(1), 3. <https://doi.org/10.4081/xeno.2011.e3>
- Monte, M. H. F. M. (1994). Contributo para a utilização de águas residuais tratadas para irrigação em Portugal. *Tese de Doutoramento*, 2.
- Moss, T., Howes, D., & Williams, F. . (2000). Percutaneous penetration and dermal metabolism of triclosan (2,4,4'-trichloro-2'-hydroxydiphenyl ether). *Food and Chemical Toxicology*, *38*(4), 361–370. [https://doi.org/10.1016/S0278-6915\(99\)00164-7](https://doi.org/10.1016/S0278-6915(99)00164-7)
- Osorio, V., Sanchís, J., Abad, J. L., Ginebreda, A., Farré, M., Pérez, S., & Barceló, D. (2016). Investigating the formation and toxicity of nitrogen transformation products of diclofenac and sulfamethoxazole in wastewater treatment plants. *Journal of Hazardous Materials*, *309*, 157–164. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.02.013>
- Paíga, P., & Delerue-Matos, C. (2017). Anthropogenic contamination of Portuguese coastal waters during the bathing season: Assessment using caffeine as a chemical marker. *Marine Pollution Bulletin*, *120*(1–2), 355–363. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.05.030>
- Paíga, P., Santos, L. H. M. L. M., Ramos, S., Jorge, S., Silva, J. G., & Delerue-Matos, C. (2016). Presence of pharmaceuticals in the Lis river (Portugal): Sources, fate and seasonal variation. *Science of the Total Environment*, *573*, 164–177. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.08.089>
- Pan, M., & Chu, L. M. (2016). Adsorption and degradation of five selected antibiotics in agricultural soil. *Science of the Total Environment*, *545–546*, 48–56. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.12.040>
- Papaiacovou, I. (2001). Case study-wastewater reuse in Limassol as an alternative water source. Acedido em [https://ac.els-cdn.com/S0011916401002442/1-s2.0-S0011916401002442-main.pdf?\\_tid=spdf-5f6ea98d-a7a2-44ca-b27a-](https://ac.els-cdn.com/S0011916401002442/1-s2.0-S0011916401002442-main.pdf?_tid=spdf-5f6ea98d-a7a2-44ca-b27a-)

- ea03809432b2&acdnat=1519660281\_ceaf57c0969b1a3aba0173e516e7a22d
- Parlamento Europeu. (1991). Directiva 91/271/Cee. *Jornal Oficial Das Comunidades Europeias*, 40–52.
- Pinto, C. G., Laespada, M. E. F., Martín, S. H., Ferreira, A. M. C., Pavón, J. L. P., & Cordero, B. M. (2010). Simplified QuEChERS approach for the extraction of chlorinated compounds from soil samples. *Talanta*, 81(1–2), 385–391.  
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2009.12.013>
- PNUEA. (2012). Programa Nacional para o Uso Eficiente da agua. *Lisboa: Instituto Superior de Agronomia*, 201.
- PORDATA. (2015). População. Acedido em 27/06/2018,  
<https://www.pordata.pt/Tema/Portugal/População-1>
- Porseryd, T., Reyhanian Caspillo, N., Volkova, K., Elabbas, L., Källman, T., Dinnézt, P., ... Porsch-Hällström, I. (2018). Testis transcriptome alterations in zebrafish (*Danio rerio*) with reduced fertility due to developmental exposure to 17 $\alpha$ -ethinyl estradiol. *General and Comparative Endocrinology*, 262, 44–58. <https://doi.org/10.1016/j.ygcen.2018.03.011>
- PubChem. (2018a). Bisphenol A. Acedido em  
[https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Bisphenol\\_A#section=Top](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Bisphenol_A#section=Top)
- PubChem. (2018b). Carbamazepine. Acedido em  
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/carbamazepine#section=Top>
- PubChem. (2018c). Ethinyl Estradiol. Acedido em  
[https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/ethinyl\\_estradiol#section=Top](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/ethinyl_estradiol#section=Top)
- PubChem. (2018d). Substances - NCBI. USA. Acedido em 13/03/2018,  
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>
- Pullagurala, V. L. R., Rawat, S., Adisa, I. O., Hernandez-Viezcas, J. A., Peralta-Videa, J. R., & Gardea-Torresdey, J. L. (2018). Plant uptake and translocation of contaminants of emerging concern in soil. *Science of the Total Environment*, 636, 1585–1596.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.375>
- Qiao, T., Yu, Z., Zhang, X., & Au, D. W. T. (2011). Occurrence and fate of pharmaceuticals and personal care products in drinking water in southern China. *Journal of Environmental Monitoring*, 13(11), 3097. <https://doi.org/10.1039/c1em10318k>
- Qin, Q., Chen, X., & Zhuang, J. (2015). The fate and impact of pharmaceuticals and personal care products in agricultural soils irrigated with reclaimed water. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 45(13), 1379–1408.  
<https://doi.org/10.1080/10643389.2014.955628>
- Rozman, D., Hrkal, Z., Eckhardt, P., Novotná, E., & Boukalová, Z. (2015). Pharmaceuticals in groundwaters: a case study of the psychiatric hospital at Horní Beřkovice, Czech Republic. *Environmental Earth Sciences*, 73(7), 3775–3784. <https://doi.org/10.1007/s12665-014-3663-1>
- Salgot, M., Folch, M., & Unit, S. S. (2018). Wastewater treatment and water reuse. *Current Opinion in Environmental Science & Health*. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2018.03.005>

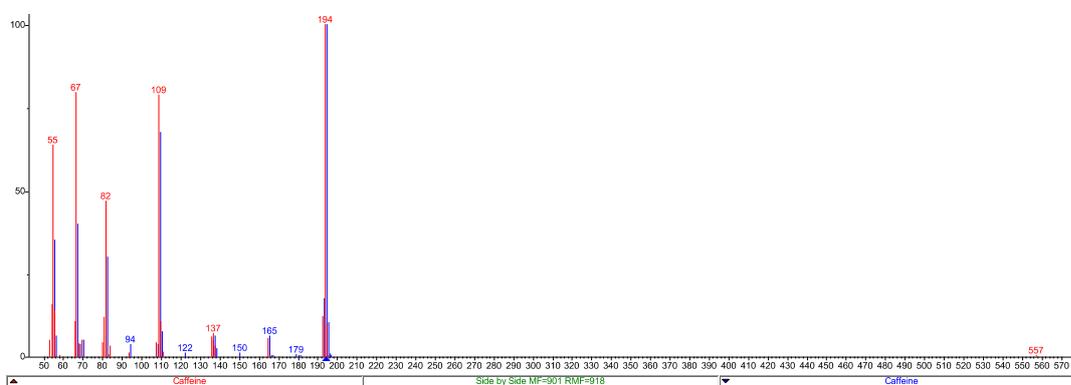
- Saraiva, J. R. de A. (2015). Electrolytic recovery of phosphorus and organic contaminants removal from sewage sludge. Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente da FCT NOVA
- Sigma-Aldrich. (2018). Substances. USA. Acedido em 13/03/2018, <https://www.sigmaaldrich.com/portugal.html>
- Sigma Aldrich. (1998). Guide to Solid Phase Extraction. Acedido em <https://www.sigmaaldrich.com/Graphics/Supelco/objects/4600/4538.pdf>
- Suarez, S., Lema, J. M., & Omil, F. (2010). Removal of Pharmaceutical and Personal Care Products (PPCPs) under nitrifying and denitrifying conditions. *Water Research*, 44(10), 3214–3224. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2010.02.040>
- Sui, Q., Cao, X., Lu, S., Zhao, W., Qiu, Z., & Yu, G. (2015). Occurrence, sources and fate of pharmaceuticals and personal care products in the groundwater: A review. *Emerging Contaminants*, 1(1), 14–24. <https://doi.org/10.1016/J.EMCON.2015.07.001>
- Waters. (n.d.). Solid Phase Extraction/SPE Guide : Waters. Acedido em 13/07/2018, from [http://www.waters.com/waters/pt\\_PT/Solid-Phase-Extraction-SPE-Guide/nav.htm?cid=134721476&locale=pt\\_PT](http://www.waters.com/waters/pt_PT/Solid-Phase-Extraction-SPE-Guide/nav.htm?cid=134721476&locale=pt_PT)
- Wu, C., Spongberg, A. L., Witter, J. D., Fang, M., & Czajkowski, K. P. (2010). Uptake of pharmaceutical and personal care products by soybean plants from soils applied with biosolids and irrigated with contaminated water. *Environmental Science & Technology*, 44, 6157–6161. <https://doi.org/10.1021/es1011115>
- Yamamoto, H., Nakamura, Y., Moriguchi, S., Nakamura, Y., Honda, Y., Tamura, I., ... Sekizawa, J. (2009). Persistence and partitioning of eight selected pharmaceuticals in the aquatic environment: Laboratory photolysis, biodegradation, and sorption experiments. *Water Research*, 43(2), 351–362. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.10.039>
- Ying, G. G., & Kookana, R. S. (2005). Sorption and degradation of estrogen-like-endocrine disrupting chemicals in soil. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 24(10), 2640–2645. <https://doi.org/10.1897/05-074R.1>
- ZERO. (2017). Apenas 1,2% da água residual das estações de tratamento é reutilizada – ZERO. Acedido em 14/03/2018, from <http://zero.org/apenas-12-da-agua-residual-das-estacoes-de-tratamento-e-reutilizada/>

# Anexos

## Anexo I - Resultados da análise do efluente em estudo por GC-TOFMS

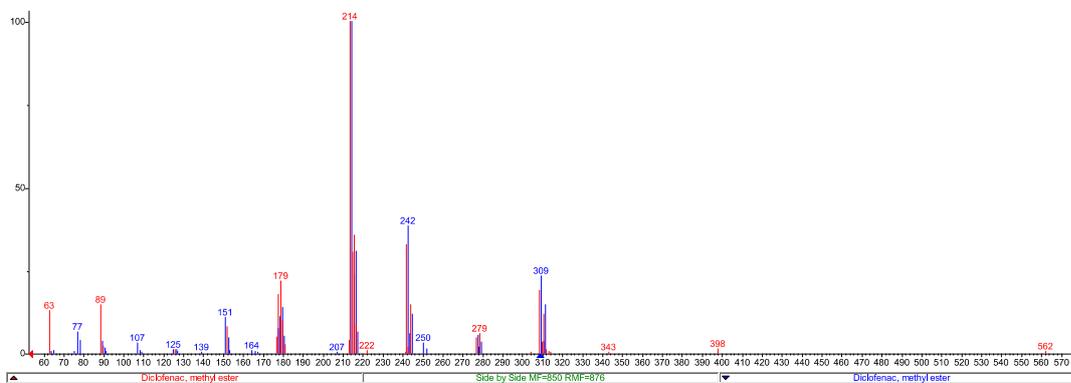
### Effluent

- Caffeine
  - RT (s): 2287.73
  - RI sample (iu): 1843.6
  - RI NIST (iu): 1760 (DB-1, 30m)



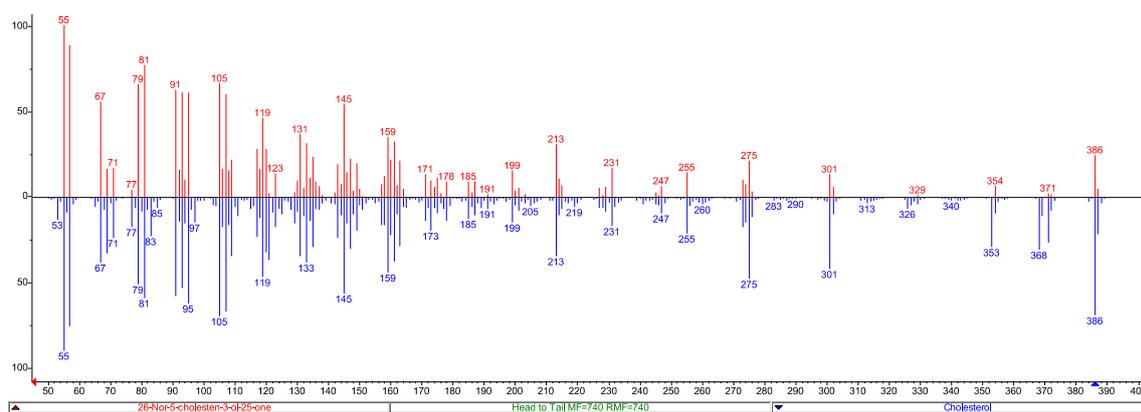
### Effluent

- DCF methyl ester
  - RT (s): 2820.71
  - RI sample (iu): 2209.3
  - RI NIST (iu): 2200 (HP-1, 12m)



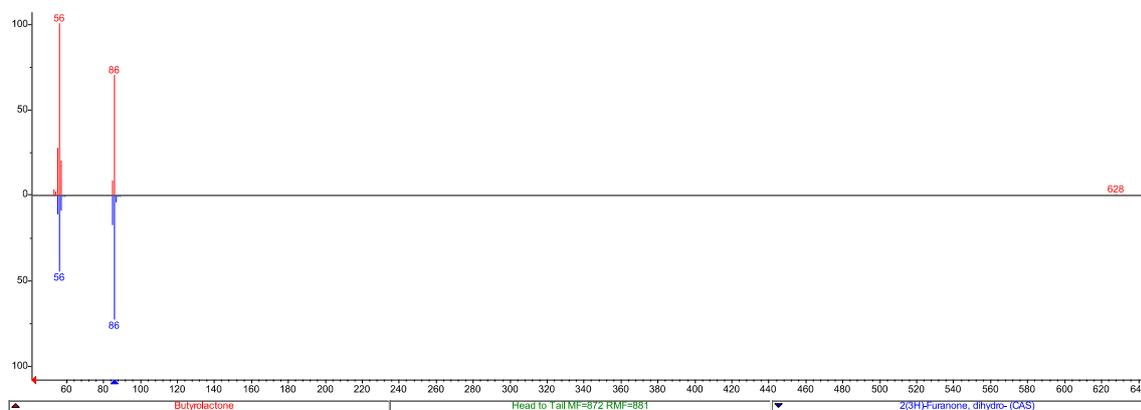
## Effluent

- 26-Nor-5-cholesten-3 $\beta$ -ol-25-one
  - RT (s): 3383.52
  - RI sample (iu): 2598.2
  - RI NIST (iu): 2596 (standard non-polar) 3052 (standard non-polar)



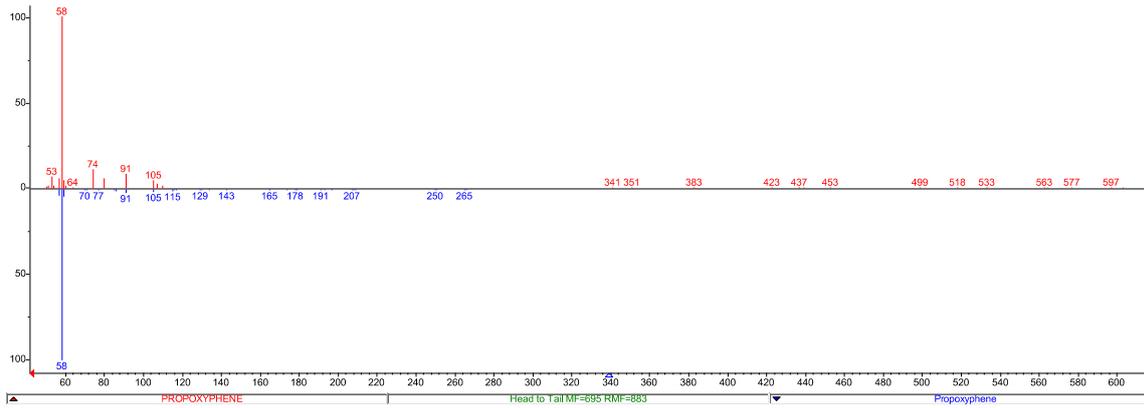
## Effluent

- Butyrolactone
  - RT (s): 509.509
  - RI sample (iu): 909.3
  - RI NIST (iu): 825 (standard non-polar) 870 (DB-1, 25m)



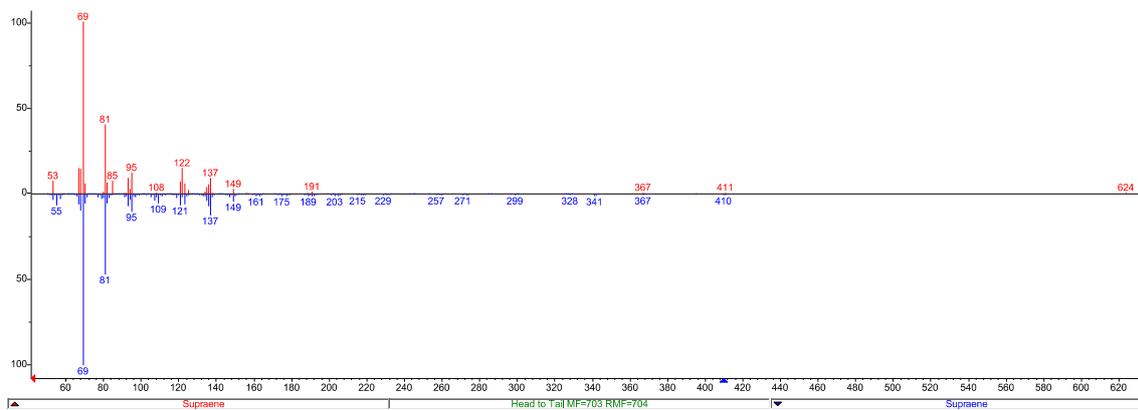
## Effluent

- Propoxyphene
  - RT (s): 3218.08
  - RI sample (iu): 2483.9
  - RI NIST (iu): 2429 (standard non-polar) 2192 (SPB-1, 20m)



## Effluent

- Supraene
  - RT (s): 3436.23
  - RI sample (iu): 2634.6
  - RI NIST (iu): 2817 (standard non-polar) 2797 (DB-1, 30m)





Anexo II - Quadros de análise estatística dos parâmetros gerais

pH

Tukey's multiple comparisons test	Mean Diff,	95,00% CI of diff,	Significant?	Summary	Adjusted P Value
SE:E 0 vs. SL:E 3	-0,72	-1,413 to -0,0269	Yes	*	0,0308
SE:E 0 vs. SL:E 14	-0,8	-1,493 to -0,1069	Yes	**	0,0065
SE:E 0 vs. SL:E 4 <sup>o</sup>	-1,1	-1,793 to -0,4069	Yes	****	<0,0001
SE:E 3 vs. SL:E 4 <sup>o</sup>	-0,76	-1,453 to -0,0669	Yes	*	0,0144
SE:E 7 vs. SL:E 4 <sup>o</sup>	-0,85	-1,543 to -0,1569	Yes	**	0,0023
SE:E 14 vs. SL:E 4 <sup>o</sup>	-0,85	-1,543 to -0,1569	Yes	**	0,0023
SE:E 4 <sup>o</sup> vs. SL:E 4 <sup>o</sup>	-0,85	-1,543 to -0,1569	Yes	**	0,0023
SE:EC 0 vs. SL:EC 3	-0,83	-1,523 to -0,1369	Yes	**	0,0035
SE:EC 0 vs. SL:EC 7	-0,72	-1,413 to -0,0269	Yes	*	0,0308
SE:EC 0 vs. SL:EC 14	-0,85	-1,543 to -0,1569	Yes	**	0,0023
SE:EC 0 vs. SL:EC 4 <sup>o</sup>	-1,03	-1,723 to -0,3369	Yes	****	<0,0001
SE:EC 7 vs. SL:EC 4 <sup>o</sup>	-0,8	-1,493 to -0,1069	Yes	**	0,0065
SE:EC 14 vs. SL:EC 3	-0,76	-1,453 to -0,0669	Yes	*	0,0144
SE:EC 14 vs. SL:EC 14	-0,78	-1,473 to -0,0869	Yes	**	0,0097
SE:EC 14 vs. SL:EC 4 <sup>o</sup>	-0,96	-1,653 to -0,2669	Yes	***	0,0002
SE:W 0 vs. SL:W 14	-0,93	-1,623 to -0,2369	Yes	***	0,0004
SE:W 0 vs. SL:W 4 <sup>o</sup>	-0,98	-1,673 to -0,2869	Yes	***	0,0001
SE:W 3 vs. SL:W 4 <sup>o</sup>	-0,74	-1,433 to -0,0469	Yes	*	0,0212
SE:W 3 vs. ST:W 3	0,71	0,0169 to 1,403	Yes	*	0,037
SE:W 7 vs. SL:W 14	-0,74	-1,433 to -0,0469	Yes	*	0,0212
SE:W 7 vs. SL:W 4 <sup>o</sup>	-0,79	-1,483 to -0,0969	Yes	**	0,0079
SE:W 14 vs. SL:W 14	-0,87	-1,563 to -0,1769	Yes	**	0,0015
SE:W 14 vs. SL:W 4 <sup>o</sup>	-0,92	-1,613 to -0,2269	Yes	***	0,0005
SE:W 4 <sup>o</sup> vs. ST:W 3	0,81	0,1169 to 1,503	Yes	**	0,0053
SE:WC 0 vs. SL:WC 7	-0,85	-1,543 to -0,1569	Yes	**	0,0023
SE:WC 0 vs. SL:WC 14	-0,73	-1,423 to -0,0369	Yes	*	0,0256
SE:WC 0 vs. SL:WC 4 <sup>o</sup>	-0,71	-1,403 to -0,0169	Yes	*	0,037
SL:E 0 vs. SL:E 4 <sup>o</sup>	-0,93	-1,623 to -0,2369	Yes	***	0,0004
SL:E 0 vs. SL:EC 14	-0,7	-1,393 to -0,006904	Yes	*	0,0443
SL:E 0 vs. SL:EC 4 <sup>o</sup>	-0,88	-1,573 to -0,1869	Yes	**	0,0012
SL:E 0 vs. SL:W 14	-0,8	-1,493 to -0,1069	Yes	**	0,0065
SL:E 0 vs. SL:W 4 <sup>o</sup>	-0,85	-1,543 to -0,1569	Yes	**	0,0023
SL:E 0 vs. SL:WC 7	-0,8	-1,493 to -0,1069	Yes	**	0,0065
SL:E 3 vs. SL:W 0	0,76	0,0669 to 1,453	Yes	*	0,0144
SL:E 3 vs. ST:E 3	0,98	0,2869 to 1,673	Yes	***	0,0001
SL:E 3 vs. ST:E 7	0,93	0,2369 to 1,623	Yes	***	0,0004
SL:E 3 vs. ST:E 14	0,73	0,0369 to 1,423	Yes	*	0,0256
SL:E 7 vs. SL:W 0	0,73	0,0369 to 1,423	Yes	*	0,0256
SL:E 7 vs. ST:E 3	0,95	0,2569 to 1,643	Yes	***	0,0002
SL:E 7 vs. ST:E 7	0,9	0,2069 to 1,593	Yes	***	0,0008
SL:E 7 vs. ST:E 14	0,7	0,006904 to 1,393	Yes	*	0,0443
SL:E 14 vs. SL:W 0	0,84	0,1469 to 1,533	Yes	**	0,0028
SL:E 14 vs. ST:E 0	0,76	0,0669 to 1,453	Yes	*	0,0144
SL:E 14 vs. ST:E 3	1,06	0,3669 to 1,753	Yes	****	<0,0001
SL:E 14 vs. ST:E 7	1,01	0,3169 to 1,703	Yes	****	<0,0001

SL:E 4 <sup>0</sup> vs. SL:EC 0	0,87	0,1769 to 1,563	Yes	**	0,0015
SL:E 4 <sup>0</sup> vs. SL:W 0	1,14	0,4469 to 1,833	Yes	****	<0,0001
SL:E 4 <sup>0</sup> vs. SL:WC 0	0,95	0,2569 to 1,643	Yes	***	0,0002
SL:E 4 <sup>0</sup> vs. ST:E 0	1,06	0,3669 to 1,753	Yes	****	<0,0001
SL:E 4 <sup>0</sup> vs. ST:E 3	1,36	0,6669 to 2,053	Yes	****	<0,0001
SL:E 4 <sup>0</sup> vs. ST:E 7	1,31	0,6169 to 2,003	Yes	****	<0,0001
SL:E 4 <sup>0</sup> vs. ST:E 14	1,11	0,4169 to 1,803	Yes	****	<0,0001
SL:E 4 <sup>0</sup> vs. ST:E 4 <sup>0</sup>	0,94	0,2469 to 1,633	Yes	***	0,0003
SL:EC 0 vs. SL:EC 4 <sup>0</sup>	-0,82	-1,513 to -0,1269	Yes	**	0,0043
SL:EC 0 vs. SL:W 14	-0,74	-1,433 to -0,0469	Yes	*	0,0212
SL:EC 0 vs. SL:W 4 <sup>0</sup>	-0,79	-1,483 to -0,0969	Yes	**	0,0079
SL:EC 0 vs. SL:WC 7	-0,74	-1,433 to -0,0469	Yes	*	0,0212
SL:EC 3 vs. SL:W 0	0,89	0,1969 to 1,583	Yes	***	0,0009
SL:EC 3 vs. SL:WC 0	0,7	0,006904 to 1,393	Yes	*	0,0443
SL:EC 3 vs. ST:EC 0	0,86	0,1669 to 1,553	Yes	**	0,0018
SL:EC 3 vs. ST:EC 3	0,89	0,1969 to 1,583	Yes	***	0,0009
SL:EC 7 vs. SL:W 0	0,78	0,0869 to 1,473	Yes	**	0,0097
SL:EC 7 vs. ST:EC 0	0,75	0,0569 to 1,443	Yes	*	0,0175
SL:EC 7 vs. ST:EC 3	0,78	0,0869 to 1,473	Yes	**	0,0097
SL:EC 14 vs. SL:W 0	0,91	0,2169 to 1,603	Yes	***	0,0006
SL:EC 14 vs. SL:WC 0	0,72	0,0269 to 1,413	Yes	*	0,0308
SL:EC 14 vs. ST:EC 0	0,88	0,1869 to 1,573	Yes	**	0,0012
SL:EC 14 vs. ST:EC 3	0,91	0,2169 to 1,603	Yes	***	0,0006
SL:EC 4 <sup>0</sup> vs. SL:W 0	1,09	0,3969 to 1,783	Yes	****	<0,0001
SL:EC 4 <sup>0</sup> vs. SL:WC 0	0,9	0,2069 to 1,593	Yes	***	0,0008
SL:EC 4 <sup>0</sup> vs. ST:EC 0	1,06	0,3669 to 1,753	Yes	****	<0,0001
SL:EC 4 <sup>0</sup> vs. ST:EC 3	1,09	0,3969 to 1,783	Yes	****	<0,0001
SL:W 0 vs. SL:W 7	-0,74	-1,433 to -0,0469	Yes	*	0,0212
SL:W 0 vs. SL:W 14	-1,01	-1,703 to -0,3169	Yes	****	<0,0001
SL:W 0 vs. SL:W 4 <sup>0</sup>	-1,06	-1,753 to -0,3669	Yes	****	<0,0001
SL:W 0 vs. SL:WC 7	-1,01	-1,703 to -0,3169	Yes	****	<0,0001
SL:W 0 vs. SL:WC 14	-0,89	-1,583 to -0,1969	Yes	***	0,0009
SL:W 0 vs. SL:WC 4 <sup>0</sup>	-0,87	-1,563 to -0,1769	Yes	**	0,0015
SL:W 3 vs. ST:W 3	1,05	0,3569 to 1,743	Yes	****	<0,0001
SL:W 3 vs. ST:W 7	0,74	0,0469 to 1,433	Yes	*	0,0212
SL:W 7 vs. ST:W 3	1,13	0,4369 to 1,823	Yes	****	<0,0001
SL:W 7 vs. ST:W 7	0,82	0,1269 to 1,513	Yes	**	0,0043
SL:W 7 vs. ST:W 14	0,71	0,0169 to 1,403	Yes	*	0,037
SL:W 14 vs. SL:WC 0	0,82	0,1269 to 1,513	Yes	**	0,0043
SL:W 14 vs. ST:W 0	0,94	0,2469 to 1,633	Yes	***	0,0003
SL:W 14 vs. ST:W 3	1,4	0,7069 to 2,093	Yes	****	<0,0001
SL:W 14 vs. ST:W 7	1,09	0,3969 to 1,783	Yes	****	<0,0001
SL:W 14 vs. ST:W 14	0,98	0,2869 to 1,673	Yes	***	0,0001
SL:W 14 vs. ST:W 4 <sup>0</sup>	0,84	0,1469 to 1,533	Yes	**	0,0028
SL:W 4 <sup>0</sup> vs. SL:WC 0	0,87	0,1769 to 1,563	Yes	**	0,0015
SL:W 4 <sup>0</sup> vs. ST:W 0	0,99	0,2969 to 1,683	Yes	****	<0,0001
SL:W 4 <sup>0</sup> vs. ST:W 3	1,45	0,7569 to 2,143	Yes	****	<0,0001
SL:W 4 <sup>0</sup> vs. ST:W 7	1,14	0,4469 to 1,833	Yes	****	<0,0001
SL:W 4 <sup>0</sup> vs. ST:W 14	1,03	0,3369 to 1,723	Yes	****	<0,0001
SL:W 4 <sup>0</sup> vs. ST:W 4 <sup>0</sup>	0,89	0,1969 to 1,583	Yes	***	0,0009

SL:WC 0 vs. SL:WC 7	-0,82	-1,513 to -0,1269	Yes	**	0,0043
SL:WC 0 vs. SL:WC 14	-0,7	-1,393 to -0,006904	Yes	*	0,0443
SL:WC 7 vs. ST:WC 0	1,03	0,3369 to 1,723	Yes	****	<0,0001
SL:WC 7 vs. ST:WC 3	0,98	0,2869 to 1,673	Yes	***	0,0001
SL:WC 7 vs. ST:WC 7	0,84	0,1469 to 1,533	Yes	**	0,0028
SL:WC 7 vs. ST:WC 14	0,98	0,2869 to 1,673	Yes	***	0,0001
SL:WC 7 vs. ST:WC 4 <sup>o</sup>	0,98	0,2869 to 1,673	Yes	***	0,0001
SL:WC 14 vs. ST:WC 0	0,91	0,2169 to 1,603	Yes	***	0,0006
SL:WC 14 vs. ST:WC 3	0,86	0,1669 to 1,553	Yes	**	0,0018
SL:WC 14 vs. ST:WC 7	0,72	0,0269 to 1,413	Yes	*	0,0308
SL:WC 14 vs. ST:WC 14	0,86	0,1669 to 1,553	Yes	**	0,0018
SL:WC 14 vs. ST:WC 4 <sup>o</sup>	0,86	0,1669 to 1,553	Yes	**	0,0018
SL:WC 4 <sup>o</sup> vs. ST:WC 0	0,89	0,1969 to 1,583	Yes	***	0,0009
SL:WC 4 <sup>o</sup> vs. ST:WC 3	0,84	0,1469 to 1,533	Yes	**	0,0028
SL:WC 4 <sup>o</sup> vs. ST:WC 7	0,7	0,006904 to 1,393	Yes	*	0,0443
SL:WC 4 <sup>o</sup> vs. ST:WC 14	0,84	0,1469 to 1,533	Yes	**	0,0028
SL:WC 4 <sup>o</sup> vs. ST:WC 4 <sup>o</sup>	0,84	0,1469 to 1,533	Yes	**	0,0028
ST:E 3 vs. ST:EC 7	-0,79	-1,483 to -0,0969	Yes	**	0,0079
ST:E 3 vs. ST:EC 14	-0,73	-1,423 to -0,0369	Yes	*	0,0256
ST:E 7 vs. ST:EC 7	-0,74	-1,433 to -0,0469	Yes	*	0,0212
ST:EC 7 vs. ST:W 3	0,96	0,2669 to 1,653	Yes	***	0,0002
ST:EC 14 vs. ST:W 3	0,9	0,2069 to 1,593	Yes	***	0,0008
ST:EC 4 <sup>o</sup> vs. ST:W 3	0,85	0,1569 to 1,543	Yes	**	0,0023

#### Condutividade

Tukey's multiple comparisons test	Mean Diff	95,00% CI of diff	Significant?	Summary	Adjusted P Value
SE:E 0 vs. ST:E 0	-0,43	-0,759 to -0,101	Yes	***	0,0007
SE:E 0 vs. ST:E 3	-0,33	-0,659 to -0,001038	Yes	*	0,0481
SE:E 0 vs. ST:E 7	-0,42	-0,749 to -0,09104	Yes	**	0,0011
SE:E 0 vs. ST:E 14	-0,57	-0,899 to -0,241	Yes	****	<0,0001
SE:E 0 vs. ST:E 4 <sup>o</sup>	-0,52	-0,849 to -0,191	Yes	****	<0,0001
SE:E 3 vs. ST:E 0	-0,57	-0,899 to -0,241	Yes	****	<0,0001
SE:E 3 vs. ST:E 3	-0,47	-0,799 to -0,141	Yes	****	<0,0001
SE:E 3 vs. ST:E 7	-0,56	-0,889 to -0,231	Yes	****	<0,0001
SE:E 3 vs. ST:E 14	-0,71	-1,039 to -0,381	Yes	****	<0,0001
SE:E 3 vs. ST:E 4 <sup>o</sup>	-0,66	-0,989 to -0,331	Yes	****	<0,0001
SE:E 7 vs. ST:E 0	-0,43	-0,759 to -0,101	Yes	***	0,0007
SE:E 7 vs. ST:E 3	-0,33	-0,659 to -0,001038	Yes	*	0,0481
SE:E 7 vs. ST:E 7	-0,42	-0,749 to -0,09104	Yes	**	0,0011
SE:E 7 vs. ST:E 14	-0,57	-0,899 to -0,241	Yes	****	<0,0001
SE:E 7 vs. ST:E 4 <sup>o</sup>	-0,52	-0,849 to -0,191	Yes	****	<0,0001
SE:E 14 vs. ST:E 0	-0,44	-0,769 to -0,111	Yes	***	0,0004
SE:E 14 vs. ST:E 3	-0,34	-0,669 to -0,01104	Yes	*	0,0329
SE:E 14 vs. ST:E 7	-0,43	-0,759 to -0,101	Yes	***	0,0007
SE:E 14 vs. ST:E 14	-0,58	-0,909 to -0,251	Yes	****	<0,0001
SE:E 14 vs. ST:E 4 <sup>o</sup>	-0,53	-0,859 to -0,201	Yes	****	<0,0001

SE:E 4 <sup>0</sup> vs. ST:E 0	-0,46	-0,789 to -0,131	Yes	***	0,0002
SE:E 4 <sup>0</sup> vs. ST:E 3	-0,36	-0,689 to -0,03104	Yes	*	0,0148
SE:E 4 <sup>0</sup> vs. ST:E 7	-0,45	-0,779 to -0,121	Yes	***	0,0003
SE:E 4 <sup>0</sup> vs. ST:E 14	-0,6	-0,929 to -0,271	Yes	****	<0,0001
SE:E 4 <sup>0</sup> vs. ST:E 4 <sup>0</sup>	-0,55	-0,879 to -0,221	Yes	****	<0,0001
SE:EC 0 vs. ST:EC 0	-0,39	-0,719 to -0,06104	Yes	**	0,0041
SE:EC 0 vs. ST:EC 3	-0,36	-0,689 to -0,03104	Yes	*	0,0148
SE:EC 0 vs. ST:EC 7	-0,4	-0,729 to -0,07104	Yes	**	0,0026
SE:EC 0 vs. ST:EC 14	-0,41	-0,739 to -0,08104	Yes	**	0,0017
SE:EC 0 vs. ST:EC 4 <sup>0</sup>	-0,4	-0,729 to -0,07104	Yes	**	0,0026
SE:EC 3 vs. ST:EC 0	-0,61	-0,939 to -0,281	Yes	****	<0,0001
SE:EC 3 vs. ST:EC 3	-0,58	-0,909 to -0,251	Yes	****	<0,0001
SE:EC 3 vs. ST:EC 7	-0,62	-0,949 to -0,291	Yes	****	<0,0001
SE:EC 3 vs. ST:EC 14	-0,63	-0,959 to -0,301	Yes	****	<0,0001
SE:EC 3 vs. ST:EC 4 <sup>0</sup>	-0,62	-0,949 to -0,291	Yes	****	<0,0001
SE:EC 7 vs. ST:EC 0	-0,61	-0,939 to -0,281	Yes	****	<0,0001
SE:EC 7 vs. ST:EC 3	-0,58	-0,909 to -0,251	Yes	****	<0,0001
SE:EC 7 vs. ST:EC 7	-0,62	-0,949 to -0,291	Yes	****	<0,0001
SE:EC 7 vs. ST:EC 14	-0,63	-0,959 to -0,301	Yes	****	<0,0001
SE:EC 7 vs. ST:EC 4 <sup>0</sup>	-0,62	-0,949 to -0,291	Yes	****	<0,0001
SE:EC 4 <sup>0</sup> vs. ST:EC 0	-0,49	-0,819 to -0,161	Yes	****	<0,0001
SE:EC 4 <sup>0</sup> vs. ST:EC 3	-0,46	-0,789 to -0,131	Yes	***	0,0002
SE:EC 4 <sup>0</sup> vs. ST:EC 7	-0,5	-0,829 to -0,171	Yes	****	<0,0001
SE:EC 4 <sup>0</sup> vs. ST:EC 14	-0,51	-0,839 to -0,181	Yes	****	<0,0001
SE:EC 4 <sup>0</sup> vs. ST:EC 4 <sup>0</sup>	-0,5	-0,829 to -0,171	Yes	****	<0,0001
SE:W 0 vs. ST:W 0	-0,39	-0,719 to -0,06104	Yes	**	0,0041
SE:W 0 vs. ST:W 3	-0,5	-0,829 to -0,171	Yes	****	<0,0001
SE:W 0 vs. ST:W 7	-0,39	-0,719 to -0,06104	Yes	**	0,0041
SE:W 0 vs. ST:W 14	-0,41	-0,739 to -0,08104	Yes	**	0,0017
SE:W 0 vs. ST:W 4 <sup>0</sup>	-0,36	-0,689 to -0,03104	Yes	*	0,0148
SE:W 3 vs. ST:W 0	-0,46	-0,789 to -0,131	Yes	***	0,0002
SE:W 3 vs. ST:W 3	-0,57	-0,899 to -0,241	Yes	****	<0,0001
SE:W 3 vs. ST:W 7	-0,46	-0,789 to -0,131	Yes	***	0,0002
SE:W 3 vs. ST:W 14	-0,48	-0,809 to -0,151	Yes	****	<0,0001
SE:W 3 vs. ST:W 4 <sup>0</sup>	-0,43	-0,759 to -0,101	Yes	***	0,0007
SE:W 7 vs. ST:W 0	-0,37	-0,699 to -0,04104	Yes	**	0,0098
SE:W 7 vs. ST:W 3	-0,48	-0,809 to -0,151	Yes	****	<0,0001
SE:W 7 vs. ST:W 7	-0,37	-0,699 to -0,04104	Yes	**	0,0098
SE:W 7 vs. ST:W 14	-0,39	-0,719 to -0,06104	Yes	**	0,0041
SE:W 7 vs. ST:W 4 <sup>0</sup>	-0,34	-0,669 to -0,01104	Yes	*	0,0329
SE:W 14 vs. ST:W 0	-0,45	-0,779 to -0,121	Yes	***	0,0003
SE:W 14 vs. ST:W 3	-0,56	-0,889 to -0,231	Yes	****	<0,0001
SE:W 14 vs. ST:W 7	-0,45	-0,779 to -0,121	Yes	***	0,0003
SE:W 14 vs. ST:W 14	-0,47	-0,799 to -0,141	Yes	****	<0,0001
SE:W 14 vs. ST:W 4 <sup>0</sup>	-0,42	-0,749 to -0,09104	Yes	**	0,0011
SE:W 4 <sup>0</sup> vs. ST:W 0	-0,48	-0,809 to -0,151	Yes	****	<0,0001
SE:W 4 <sup>0</sup> vs. ST:W 3	-0,59	-0,919 to -0,261	Yes	****	<0,0001
SE:W 4 <sup>0</sup> vs. ST:W 7	-0,48	-0,809 to -0,151	Yes	****	<0,0001
SE:W 4 <sup>0</sup> vs. ST:W 14	-0,5	-0,829 to -0,171	Yes	****	<0,0001
SE:W 4 <sup>0</sup> vs. ST:W 4 <sup>0</sup>	-0,45	-0,779 to -0,121	Yes	***	0,0003

SE:WC 0 vs. ST:WC 0	-0,54	-0,869 to -0,211	Yes	****	<0,0001
SE:WC 0 vs. ST:WC 3	-0,47	-0,799 to -0,141	Yes	****	<0,0001
SE:WC 0 vs. ST:WC 7	-0,38	-0,709 to -0,05104	Yes	**	0,0064
SE:WC 0 vs. ST:WC 14	-0,43	-0,759 to -0,101	Yes	***	0,0007
SE:WC 3 vs. ST:WC 0	-0,7	-1,029 to -0,371	Yes	****	<0,0001
SE:WC 3 vs. ST:WC 3	-0,63	-0,959 to -0,301	Yes	****	<0,0001
SE:WC 3 vs. ST:WC 7	-0,54	-0,869 to -0,211	Yes	****	<0,0001
SE:WC 3 vs. ST:WC 14	-0,59	-0,919 to -0,261	Yes	****	<0,0001
SE:WC 3 vs. ST:WC 4 <sup>0</sup>	-0,43	-0,759 to -0,101	Yes	***	0,0007
SE:WC 7 vs. ST:WC 0	-0,64	-0,969 to -0,311	Yes	****	<0,0001
SE:WC 7 vs. ST:WC 3	-0,57	-0,899 to -0,241	Yes	****	<0,0001
SE:WC 7 vs. ST:WC 7	-0,48	-0,809 to -0,151	Yes	****	<0,0001
SE:WC 7 vs. ST:WC 14	-0,53	-0,859 to -0,201	Yes	****	<0,0001
SE:WC 7 vs. ST:WC 4 <sup>0</sup>	-0,37	-0,699 to -0,04104	Yes	**	0,0098
SE:WC 14 vs. ST:WC 0	-0,7	-1,029 to -0,371	Yes	****	<0,0001
SE:WC 14 vs. ST:WC 3	-0,63	-0,959 to -0,301	Yes	****	<0,0001
SE:WC 14 vs. ST:WC 7	-0,54	-0,869 to -0,211	Yes	****	<0,0001
SE:WC 14 vs. ST:WC 14	-0,59	-0,919 to -0,261	Yes	****	<0,0001
SE:WC 14 vs. ST:WC 4 <sup>0</sup>	-0,43	-0,759 to -0,101	Yes	***	0,0007
SE:WC 4 <sup>0</sup> vs. ST:WC 0	-0,72	-1,049 to -0,391	Yes	****	<0,0001
SE:WC 4 <sup>0</sup> vs. ST:WC 3	-0,65	-0,979 to -0,321	Yes	****	<0,0001
SE:WC 4 <sup>0</sup> vs. ST:WC 7	-0,56	-0,889 to -0,231	Yes	****	<0,0001
SE:WC 4 <sup>0</sup> vs. ST:WC 14	-0,61	-0,939 to -0,281	Yes	****	<0,0001
SE:WC 4 <sup>0</sup> vs. ST:WC 4 <sup>0</sup>	-0,45	-0,779 to -0,121	Yes	***	0,0003
SL:E 0 vs. ST:E 0	-0,58	-0,909 to -0,251	Yes	****	<0,0001
SL:E 0 vs. ST:E 3	-0,48	-0,809 to -0,151	Yes	****	<0,0001
SL:E 0 vs. ST:E 7	-0,57	-0,899 to -0,241	Yes	****	<0,0001
SL:E 0 vs. ST:E 14	-0,72	-1,049 to -0,391	Yes	****	<0,0001
SL:E 0 vs. ST:E 4 <sup>0</sup>	-0,67	-0,999 to -0,341	Yes	****	<0,0001
SL:E 3 vs. ST:E 0	-0,54	-0,869 to -0,211	Yes	****	<0,0001
SL:E 3 vs. ST:E 3	-0,44	-0,769 to -0,111	Yes	***	0,0004
SL:E 3 vs. ST:E 7	-0,53	-0,859 to -0,201	Yes	****	<0,0001
SL:E 3 vs. ST:E 14	-0,68	-1,009 to -0,351	Yes	****	<0,0001
SL:E 3 vs. ST:E 4 <sup>0</sup>	-0,63	-0,959 to -0,301	Yes	****	<0,0001
SL:E 7 vs. ST:E 0	-0,47	-0,799 to -0,141	Yes	****	<0,0001
SL:E 7 vs. ST:E 3	-0,37	-0,699 to -0,04104	Yes	**	0,0098
SL:E 7 vs. ST:E 7	-0,46	-0,789 to -0,131	Yes	***	0,0002
SL:E 7 vs. ST:E 14	-0,61	-0,939 to -0,281	Yes	****	<0,0001
SL:E 7 vs. ST:E 4 <sup>0</sup>	-0,56	-0,889 to -0,231	Yes	****	<0,0001
SL:E 14 vs. ST:E 0	-0,48	-0,809 to -0,151	Yes	****	<0,0001
SL:E 14 vs. ST:E 3	-0,38	-0,709 to -0,05104	Yes	**	0,0064
SL:E 14 vs. ST:E 7	-0,47	-0,799 to -0,141	Yes	****	<0,0001
SL:E 14 vs. ST:E 14	-0,62	-0,949 to -0,291	Yes	****	<0,0001
SL:E 14 vs. ST:E 4 <sup>0</sup>	-0,57	-0,899 to -0,241	Yes	****	<0,0001
SL:E 4 <sup>0</sup> vs. ST:E 0	-0,45	-0,779 to -0,121	Yes	***	0,0003
SL:E 4 <sup>0</sup> vs. ST:E 3	-0,35	-0,679 to -0,02104	Yes	*	0,0222
SL:E 4 <sup>0</sup> vs. ST:E 7	-0,44	-0,769 to -0,111	Yes	***	0,0004
SL:E 4 <sup>0</sup> vs. ST:E 14	-0,59	-0,919 to -0,261	Yes	****	<0,0001
SL:E 4 <sup>0</sup> vs. ST:E 4 <sup>0</sup>	-0,54	-0,869 to -0,211	Yes	****	<0,0001

SL:EC 0 vs. ST:EC 0	-0,53	-0,859 to -0,201	Yes	****	<0,0001
SL:EC 0 vs. ST:EC 3	-0,5	-0,829 to -0,171	Yes	****	<0,0001
SL:EC 0 vs. ST:EC 7	-0,54	-0,869 to -0,211	Yes	****	<0,0001
SL:EC 0 vs. ST:EC 14	-0,55	-0,879 to -0,221	Yes	****	<0,0001
SL:EC 0 vs. ST:EC 4 <sup>0</sup>	-0,54	-0,869 to -0,211	Yes	****	<0,0001
SL:EC 3 vs. ST:EC 0	-0,57	-0,899 to -0,241	Yes	****	<0,0001
SL:EC 3 vs. ST:EC 3	-0,54	-0,869 to -0,211	Yes	****	<0,0001
SL:EC 3 vs. ST:EC 7	-0,58	-0,909 to -0,251	Yes	****	<0,0001
SL:EC 3 vs. ST:EC 14	-0,59	-0,919 to -0,261	Yes	****	<0,0001
SL:EC 3 vs. ST:EC 4 <sup>0</sup>	-0,58	-0,909 to -0,251	Yes	****	<0,0001
SL:EC 7 vs. ST:EC 0	-0,53	-0,859 to -0,201	Yes	****	<0,0001
SL:EC 7 vs. ST:EC 3	-0,5	-0,829 to -0,171	Yes	****	<0,0001
SL:EC 7 vs. ST:EC 7	-0,54	-0,869 to -0,211	Yes	****	<0,0001
SL:EC 7 vs. ST:EC 14	-0,55	-0,879 to -0,221	Yes	****	<0,0001
SL:EC 7 vs. ST:EC 4 <sup>0</sup>	-0,54	-0,869 to -0,211	Yes	****	<0,0001
SL:EC 14 vs. ST:EC 0	-0,48	-0,809 to -0,151	Yes	****	<0,0001
SL:EC 14 vs. ST:EC 3	-0,45	-0,779 to -0,121	Yes	***	0,0003
SL:EC 14 vs. ST:EC 7	-0,49	-0,819 to -0,161	Yes	****	<0,0001
SL:EC 14 vs. ST:EC 14	-0,5	-0,829 to -0,171	Yes	****	<0,0001
SL:EC 14 vs. ST:EC 4 <sup>0</sup>	-0,49	-0,819 to -0,161	Yes	****	<0,0001
SL:EC 4 <sup>0</sup> vs. ST:EC 0	-0,5	-0,829 to -0,171	Yes	****	<0,0001
SL:EC 4 <sup>0</sup> vs. ST:EC 3	-0,47	-0,799 to -0,141	Yes	****	<0,0001
SL:EC 4 <sup>0</sup> vs. ST:EC 7	-0,51	-0,839 to -0,181	Yes	****	<0,0001
SL:EC 4 <sup>0</sup> vs. ST:EC 14	-0,52	-0,849 to -0,191	Yes	****	<0,0001
SL:EC 4 <sup>0</sup> vs. ST:EC 4 <sup>0</sup>	-0,51	-0,839 to -0,181	Yes	****	<0,0001
SL:W 0 vs. ST:W 0	-0,42	-0,749 to -0,09104	Yes	**	0,0011
SL:W 0 vs. ST:W 3	-0,53	-0,859 to -0,201	Yes	****	<0,0001
SL:W 0 vs. ST:W 7	-0,42	-0,749 to -0,09104	Yes	**	0,0011
SL:W 0 vs. ST:W 14	-0,44	-0,769 to -0,111	Yes	***	0,0004
SL:W 0 vs. ST:W 4 <sup>0</sup>	-0,39	-0,719 to -0,06104	Yes	**	0,0041
SL:W 3 vs. ST:W 0	-0,4	-0,729 to -0,07104	Yes	**	0,0026
SL:W 3 vs. ST:W 3	-0,51	-0,839 to -0,181	Yes	****	<0,0001
SL:W 3 vs. ST:W 7	-0,4	-0,729 to -0,07104	Yes	**	0,0026
SL:W 3 vs. ST:W 14	-0,42	-0,749 to -0,09104	Yes	**	0,0011
SL:W 3 vs. ST:W 4 <sup>0</sup>	-0,37	-0,699 to -0,04104	Yes	**	0,0098
SL:W 7 vs. ST:W 0	-0,43	-0,759 to -0,101	Yes	***	0,0007
SL:W 7 vs. ST:W 3	-0,54	-0,869 to -0,211	Yes	****	<0,0001
SL:W 7 vs. ST:W 7	-0,43	-0,759 to -0,101	Yes	***	0,0007
SL:W 7 vs. ST:W 14	-0,45	-0,779 to -0,121	Yes	***	0,0003
SL:W 7 vs. ST:W 4 <sup>0</sup>	-0,4	-0,729 to -0,07104	Yes	**	0,0026
SL:W 14 vs. ST:W 0	-0,43	-0,759 to -0,101	Yes	***	0,0007
SL:W 14 vs. ST:W 3	-0,54	-0,869 to -0,211	Yes	****	<0,0001
SL:W 14 vs. ST:W 7	-0,43	-0,759 to -0,101	Yes	***	0,0007
SL:W 14 vs. ST:W 14	-0,45	-0,779 to -0,121	Yes	***	0,0003
SL:W 14 vs. ST:W 4 <sup>0</sup>	-0,4	-0,729 to -0,07104	Yes	**	0,0026
SL:W 4 <sup>0</sup> vs. ST:W 0	-0,44	-0,769 to -0,111	Yes	***	0,0004
SL:W 4 <sup>0</sup> vs. ST:W 3	-0,55	-0,879 to -0,221	Yes	****	<0,0001
SL:W 4 <sup>0</sup> vs. ST:W 7	-0,44	-0,769 to -0,111	Yes	***	0,0004
SL:W 4 <sup>0</sup> vs. ST:W 14	-0,46	-0,789 to -0,131	Yes	***	0,0002
SL:W 4 <sup>0</sup> vs. ST:W 4 <sup>0</sup>	-0,41	-0,739 to -0,08104	Yes	**	0,0017

SL:WC 0 vs. ST:WC 0	-0,62	-0,949 to -0,291	Yes	****	<0,0001
SL:WC 0 vs. ST:WC 3	-0,55	-0,879 to -0,221	Yes	****	<0,0001
SL:WC 0 vs. ST:WC 7	-0,46	-0,789 to -0,131	Yes	***	0,0002
SL:WC 0 vs. ST:WC 14	-0,51	-0,839 to -0,181	Yes	****	<0,0001
SL:WC 0 vs. ST:WC 4 <sup>o</sup>	-0,35	-0,679 to -0,02104	Yes	*	0,0222
SL:WC 3 vs. ST:WC 0	-0,66	-0,989 to -0,331	Yes	****	<0,0001
SL:WC 3 vs. ST:WC 3	-0,59	-0,919 to -0,261	Yes	****	<0,0001
SL:WC 3 vs. ST:WC 7	-0,5	-0,829 to -0,171	Yes	****	<0,0001
SL:WC 3 vs. ST:WC 14	-0,55	-0,879 to -0,221	Yes	****	<0,0001
SL:WC 3 vs. ST:WC 4 <sup>o</sup>	-0,39	-0,719 to -0,06104	Yes	**	0,0041
SL:WC 7 vs. ST:WC 0	-0,66	-0,989 to -0,331	Yes	****	<0,0001
SL:WC 7 vs. ST:WC 3	-0,59	-0,919 to -0,261	Yes	****	<0,0001
SL:WC 7 vs. ST:WC 7	-0,5	-0,829 to -0,171	Yes	****	<0,0001
SL:WC 7 vs. ST:WC 14	-0,55	-0,879 to -0,221	Yes	****	<0,0001
SL:WC 7 vs. ST:WC 4 <sup>o</sup>	-0,39	-0,719 to -0,06104	Yes	**	0,0041
SL:WC 14 vs. ST:WC 0	-0,64	-0,969 to -0,311	Yes	****	<0,0001
SL:WC 14 vs. ST:WC 3	-0,57	-0,899 to -0,241	Yes	****	<0,0001
SL:WC 14 vs. ST:WC 7	-0,48	-0,809 to -0,151	Yes	****	<0,0001
SL:WC 14 vs. ST:WC 14	-0,53	-0,859 to -0,201	Yes	****	<0,0001
SL:WC 14 vs. ST:WC 4 <sup>o</sup>	-0,37	-0,699 to -0,04104	Yes	**	0,0098
SL:WC 4 <sup>o</sup> vs. ST:WC 0	-0,69	-1,019 to -0,361	Yes	****	<0,0001
SL:WC 4 <sup>o</sup> vs. ST:WC 3	-0,62	-0,949 to -0,291	Yes	****	<0,0001
SL:WC 4 <sup>o</sup> vs. ST:WC 7	-0,53	-0,859 to -0,201	Yes	****	<0,0001
SL:WC 4 <sup>o</sup> vs. ST:WC 14	-0,58	-0,909 to -0,251	Yes	****	<0,0001
SL:WC 4 <sup>o</sup> vs. ST:WC 4 <sup>o</sup>	-0,42	-0,749 to -0,09104	Yes	**	0,0011

#### Temperatura

Tukey's multiple comparisons test	Mean Diff,	95,00% CI of diff,	Significant?	Summary	Adjusted P Value
SE:E 0 vs. SE:E 3	2,4	1,681 to 3,119	Yes	****	<0,0001
SE:E 0 vs. SE:E 7	3,1	2,381 to 3,819	Yes	****	<0,0001
SE:E 0 vs. SE:E 14	1,75	1,031 to 2,469	Yes	****	<0,0001
SE:E 0 vs. SE:E 4 <sup>o</sup>	24,1	23,38 to 24,82	Yes	****	<0,0001
SE:E 0 vs. SE:EC 3	2,35	1,631 to 3,069	Yes	****	<0,0001
SE:E 0 vs. SE:EC 7	3,4	2,681 to 4,119	Yes	****	<0,0001
SE:E 0 vs. SE:EC 14	1	0,2809 to 1,719	Yes	***	0,0002
SE:E 0 vs. SE:EC 4 <sup>o</sup>	24,25	23,53 to 24,97	Yes	****	<0,0001
SE:E 0 vs. SE:W 3	2,45	1,731 to 3,169	Yes	****	<0,0001
SE:E 0 vs. SE:W 7	2,85	2,131 to 3,569	Yes	****	<0,0001
SE:E 0 vs. SE:W 14	1,8	1,081 to 2,519	Yes	****	<0,0001
SE:E 0 vs. SE:W 4 <sup>o</sup>	24,15	23,43 to 24,87	Yes	****	<0,0001
SE:E 0 vs. SE:WC 3	2,5	1,781 to 3,219	Yes	****	<0,0001
SE:E 0 vs. SE:WC 7	3,15	2,431 to 3,869	Yes	****	<0,0001
SE:E 0 vs. SE:WC 14	1,6	0,8809 to 2,319	Yes	****	<0,0001
SE:E 0 vs. SE:WC 4 <sup>o</sup>	18	17,28 to 18,72	Yes	****	<0,0001
SE:E 0 vs. SL:E 0	3,35	2,631 to 4,069	Yes	****	<0,0001
SE:E 0 vs. SL:E 3	1,15	0,4309 to 1,869	Yes	****	<0,0001
SE:E 0 vs. SL:E 7	1	0,2809 to 1,719	Yes	***	0,0002
SE:E 0 vs. SL:E 14	2,5	1,781 to 3,219	Yes	****	<0,0001
SE:E 0 vs. SL:E 4 <sup>o</sup>	14,8	14,08 to 15,52	Yes	****	<0,0001
SE:E 0 vs. ST:E 0	3,8	3,081 to 4,519	Yes	****	<0,0001
SE:E 0 vs. ST:E 3	1,15	0,4309 to 1,869	Yes	****	<0,0001
SE:E 0 vs. ST:E 7	0,8	0,08092 to 1,519	Yes	*	0,0116
SE:E 0 vs. ST:E 14	3,15	2,431 to 3,869	Yes	****	<0,0001
SE:E 0 vs. ST:E 4 <sup>o</sup>	14,25	13,53 to 14,97	Yes	****	<0,0001

SE:E 3 vs. SE:E 4°	21,7	20,98 to 22,42	Yes	****	<0,0001
SE:E 3 vs. SE:EC 0	-2,5	-3,219 to -1,781	Yes	****	<0,0001
SE:E 3 vs. SE:EC 7	1	0,2809 to 1,719	Yes	***	0,0002
SE:E 3 vs. SE:EC 14	-1,4	-2,119 to -0,6809	Yes	****	<0,0001
SE:E 3 vs. SE:EC 4°	21,85	21,13 to 22,57	Yes	****	<0,0001
SE:E 3 vs. SE:W 0	-2,55	-3,269 to -1,831	Yes	****	<0,0001
SE:E 3 vs. SE:W 4°	21,75	21,03 to 22,47	Yes	****	<0,0001
SE:E 3 vs. SE:WC 0	-2,1	-2,819 to -1,381	Yes	****	<0,0001
SE:E 3 vs. SE:WC 7	0,75	0,03092 to 1,469	Yes	*	0,0292
SE:E 3 vs. SE:WC 14	-0,8	-1,519 to -0,08092	Yes	*	0,0116
SE:E 3 vs. SE:WC 4°	15,6	14,88 to 16,32	Yes	****	<0,0001
SE:E 3 vs. SL:E 0	0,95	0,2309 to 1,669	Yes	***	0,0005
SE:E 3 vs. SL:E 3	-1,25	-1,969 to -0,5309	Yes	****	<0,0001
SE:E 3 vs. SL:E 7	-1,4	-2,119 to -0,6809	Yes	****	<0,0001
SE:E 3 vs. SL:E 4°	12,4	11,68 to 13,12	Yes	****	<0,0001
SE:E 3 vs. ST:E 0	1,4	0,6809 to 2,119	Yes	****	<0,0001
SE:E 3 vs. ST:E 3	-1,25	-1,969 to -0,5309	Yes	****	<0,0001
SE:E 3 vs. ST:E 7	-1,6	-2,319 to -0,8809	Yes	****	<0,0001
SE:E 3 vs. ST:E 14	0,75	0,03092 to 1,469	Yes	*	0,0292
SE:E 3 vs. ST:E 4°	11,85	11,13 to 12,57	Yes	****	<0,0001
SE:E 7 vs. SE:E 14	-1,35	-2,069 to -0,6309	Yes	****	<0,0001
SE:E 7 vs. SE:E 4°	21	20,28 to 21,72	Yes	****	<0,0001
SE:E 7 vs. SE:EC 0	-3,2	-3,919 to -2,481	Yes	****	<0,0001
SE:E 7 vs. SE:EC 3	-0,75	-1,469 to -0,03092	Yes	*	0,0292
SE:E 7 vs. SE:EC 14	-2,1	-2,819 to -1,381	Yes	****	<0,0001
SE:E 7 vs. SE:EC 4°	21,15	20,43 to 21,87	Yes	****	<0,0001
SE:E 7 vs. SE:W 0	-3,25	-3,969 to -2,531	Yes	****	<0,0001
SE:E 7 vs. SE:W 14	-1,3	-2,019 to -0,5809	Yes	****	<0,0001
SE:E 7 vs. SE:W 4°	21,05	20,33 to 21,77	Yes	****	<0,0001
SE:E 7 vs. SE:WC 0	-2,8	-3,519 to -2,081	Yes	****	<0,0001
SE:E 7 vs. SE:WC 14	-1,5	-2,219 to -0,7809	Yes	****	<0,0001
SE:E 7 vs. SE:WC 4°	14,9	14,18 to 15,62	Yes	****	<0,0001
SE:E 7 vs. SL:E 3	-1,95	-2,669 to -1,231	Yes	****	<0,0001
SE:E 7 vs. SL:E 7	-2,1	-2,819 to -1,381	Yes	****	<0,0001
SE:E 7 vs. SL:E 4°	11,7	10,98 to 12,42	Yes	****	<0,0001
SE:E 7 vs. ST:E 3	-1,95	-2,669 to -1,231	Yes	****	<0,0001
SE:E 7 vs. ST:E 7	-2,3	-3,019 to -1,581	Yes	****	<0,0001
SE:E 7 vs. ST:E 4°	11,15	10,43 to 11,87	Yes	****	<0,0001
SE:E 14 vs. SE:E 4°	22,35	21,63 to 23,07	Yes	****	<0,0001
SE:E 14 vs. SE:EC 0	-1,85	-2,569 to -1,131	Yes	****	<0,0001
SE:E 14 vs. SE:EC 7	1,65	0,9309 to 2,369	Yes	****	<0,0001
SE:E 14 vs. SE:EC 14	-0,75	-1,469 to -0,03092	Yes	*	0,0292
SE:E 14 vs. SE:EC 4°	22,5	21,78 to 23,22	Yes	****	<0,0001
SE:E 14 vs. SE:W 0	-1,9	-2,619 to -1,181	Yes	****	<0,0001
SE:E 14 vs. SE:W 7	1,1	0,3809 to 1,819	Yes	****	<0,0001
SE:E 14 vs. SE:W 4°	22,4	21,68 to 23,12	Yes	****	<0,0001
SE:E 14 vs. SE:WC 0	-1,45	-2,169 to -0,7309	Yes	****	<0,0001
SE:E 14 vs. SE:WC 3	0,75	0,03092 to 1,469	Yes	*	0,0292
SE:E 14 vs. SE:WC 7	1,4	0,6809 to 2,119	Yes	****	<0,0001
SE:E 14 vs. SE:WC 4°	16,25	15,53 to 16,97	Yes	****	<0,0001
SE:E 14 vs. SL:E 0	1,6	0,8809 to 2,319	Yes	****	<0,0001
SE:E 14 vs. SL:E 7	-0,75	-1,469 to -0,03092	Yes	*	0,0292
SE:E 14 vs. SL:E 14	0,75	0,03092 to 1,469	Yes	*	0,0292
SE:E 14 vs. SL:E 4°	13,05	12,33 to 13,77	Yes	****	<0,0001
SE:E 14 vs. ST:E 0	2,05	1,331 to 2,769	Yes	****	<0,0001
SE:E 14 vs. ST:E 7	-0,95	-1,669 to -0,2309	Yes	***	0,0005
SE:E 14 vs. ST:E 14	1,4	0,6809 to 2,119	Yes	****	<0,0001
SE:E 14 vs. ST:E 4°	12,5	11,78 to 13,22	Yes	****	<0,0001

SE:E 4 <sup>0</sup> vs. SE:EC 0	-24,2	-24,92 to -23,48	Yes	****	<0,0001
SE:E 4 <sup>0</sup> vs. SE:EC 3	-21,75	-22,47 to -21,03	Yes	****	<0,0001
SE:E 4 <sup>0</sup> vs. SE:EC 7	-20,7	-21,42 to -19,98	Yes	****	<0,0001
SE:E 4 <sup>0</sup> vs. SE:EC 14	-23,1	-23,82 to -22,38	Yes	****	<0,0001
SE:E 4 <sup>0</sup> vs. SE:W 0	-24,25	-24,97 to -23,53	Yes	****	<0,0001
SE:E 4 <sup>0</sup> vs. SE:W 3	-21,65	-22,37 to -20,93	Yes	****	<0,0001
SE:E 4 <sup>0</sup> vs. SE:W 7	-21,25	-21,97 to -20,53	Yes	****	<0,0001
SE:E 4 <sup>0</sup> vs. SE:W 14	-22,3	-23,02 to -21,58	Yes	****	<0,0001
SE:E 4 <sup>0</sup> vs. SE:WC 0	-23,8	-24,52 to -23,08	Yes	****	<0,0001
SE:E 4 <sup>0</sup> vs. SE:WC 3	-21,6	-22,32 to -20,88	Yes	****	<0,0001
SE:E 4 <sup>0</sup> vs. SE:WC 7	-20,95	-21,67 to -20,23	Yes	****	<0,0001
SE:E 4 <sup>0</sup> vs. SE:WC 14	-22,5	-23,22 to -21,78	Yes	****	<0,0001
SE:E 4 <sup>0</sup> vs. SE:WC 4 <sup>0</sup>	-6,1	-6,819 to -5,381	Yes	****	<0,0001
SE:E 4 <sup>0</sup> vs. SL:E 0	-20,75	-21,47 to -20,03	Yes	****	<0,0001
SE:E 4 <sup>0</sup> vs. SL:E 3	-22,95	-23,67 to -22,23	Yes	****	<0,0001
SE:E 4 <sup>0</sup> vs. SL:E 7	-23,1	-23,82 to -22,38	Yes	****	<0,0001
SE:E 4 <sup>0</sup> vs. SL:E 14	-21,6	-22,32 to -20,88	Yes	****	<0,0001
SE:E 4 <sup>0</sup> vs. SL:E 4 <sup>0</sup>	-9,3	-10,02 to -8,581	Yes	****	<0,0001
SE:E 4 <sup>0</sup> vs. ST:E 0	-20,3	-21,02 to -19,58	Yes	****	<0,0001
SE:E 4 <sup>0</sup> vs. ST:E 3	-22,95	-23,67 to -22,23	Yes	****	<0,0001
SE:E 4 <sup>0</sup> vs. ST:E 7	-23,3	-24,02 to -22,58	Yes	****	<0,0001
SE:E 4 <sup>0</sup> vs. ST:E 14	-20,95	-21,67 to -20,23	Yes	****	<0,0001
SE:E 4 <sup>0</sup> vs. ST:E 4 <sup>0</sup>	-9,85	-10,57 to -9,131	Yes	****	<0,0001
SE:EC 0 vs. SE:EC 3	2,45	1,731 to 3,169	Yes	****	<0,0001
SE:EC 0 vs. SE:EC 7	3,5	2,781 to 4,219	Yes	****	<0,0001
SE:EC 0 vs. SE:EC 14	1,1	0,3809 to 1,819	Yes	****	<0,0001
SE:EC 0 vs. SE:EC 4 <sup>0</sup>	24,35	23,63 to 25,07	Yes	****	<0,0001
SE:EC 0 vs. SE:W 3	2,55	1,831 to 3,269	Yes	****	<0,0001
SE:EC 0 vs. SE:W 7	2,95	2,231 to 3,669	Yes	****	<0,0001
SE:EC 0 vs. SE:W 14	1,9	1,181 to 2,619	Yes	****	<0,0001
SE:EC 0 vs. SE:W 4 <sup>0</sup>	24,25	23,53 to 24,97	Yes	****	<0,0001
SE:EC 0 vs. SE:WC 3	2,6	1,881 to 3,319	Yes	****	<0,0001
SE:EC 0 vs. SE:WC 7	3,25	2,531 to 3,969	Yes	****	<0,0001
SE:EC 0 vs. SE:WC 14	1,7	0,9809 to 2,419	Yes	****	<0,0001
SE:EC 0 vs. SE:WC 4 <sup>0</sup>	18,1	17,38 to 18,82	Yes	****	<0,0001
SE:EC 0 vs. SL:EC 0	3,3	2,581 to 4,019	Yes	****	<0,0001
SE:EC 0 vs. SL:EC 3	1,75	1,031 to 2,469	Yes	****	<0,0001
SE:EC 0 vs. SL:EC 14	2,65	1,931 to 3,369	Yes	****	<0,0001
SE:EC 0 vs. SL:EC 4 <sup>0</sup>	18,15	17,43 to 18,87	Yes	****	<0,0001
SE:EC 0 vs. ST:EC 0	3,55	2,831 to 4,269	Yes	****	<0,0001
SE:EC 0 vs. ST:EC 3	1,35	0,6309 to 2,069	Yes	****	<0,0001
SE:EC 0 vs. ST:EC 7	1,55	0,8309 to 2,269	Yes	****	<0,0001
SE:EC 0 vs. ST:EC 14	3,6	2,881 to 4,319	Yes	****	<0,0001
SE:EC 0 vs. ST:EC 4 <sup>0</sup>	19,35	18,63 to 20,07	Yes	****	<0,0001
SE:EC 3 vs. SE:EC 7	1,05	0,3309 to 1,769	Yes	****	<0,0001
SE:EC 3 vs. SE:EC 14	-1,35	-2,069 to -0,6309	Yes	****	<0,0001
SE:EC 3 vs. SE:EC 4 <sup>0</sup>	21,9	21,18 to 22,62	Yes	****	<0,0001
SE:EC 3 vs. SE:W 0	-2,5	-3,219 to -1,781	Yes	****	<0,0001
SE:EC 3 vs. SE:W 4 <sup>0</sup>	21,8	21,08 to 22,52	Yes	****	<0,0001
SE:EC 3 vs. SE:WC 0	-2,05	-2,769 to -1,331	Yes	****	<0,0001
SE:EC 3 vs. SE:WC 7	0,8	0,08092 to 1,519	Yes	*	0,0116
SE:EC 3 vs. SE:WC 14	-0,75	-1,469 to -0,03092	Yes	*	0,0292
SE:EC 3 vs. SE:WC 4 <sup>0</sup>	15,65	14,93 to 16,37	Yes	****	<0,0001
SE:EC 3 vs. SL:EC 0	0,85	0,1309 to 1,569	Yes	**	0,0043
SE:EC 3 vs. SL:EC 7	-1,85	-2,569 to -1,131	Yes	****	<0,0001
SE:EC 3 vs. SL:EC 4 <sup>0</sup>	15,7	14,98 to 16,42	Yes	****	<0,0001
SE:EC 3 vs. ST:EC 0	1,1	0,3809 to 1,819	Yes	****	<0,0001
SE:EC 3 vs. ST:EC 3	-1,1	-1,819 to -0,3809	Yes	****	<0,0001
SE:EC 3 vs. ST:EC 7	-0,9	-1,619 to -0,1809	Yes	**	0,0015
SE:EC 3 vs. ST:EC 14	1,15	0,4309 to 1,869	Yes	****	<0,0001
SE:EC 3 vs. ST:EC 4 <sup>0</sup>	16,9	16,18 to 17,62	Yes	****	<0,0001

SE:EC 7 vs. SE:EC 14	-2,4	-3,119 to -1,681	Yes	****	<0,0001
SE:EC 7 vs. SE:EC 4 <sup>0</sup>	20,85	20,13 to 21,57	Yes	****	<0,0001
SE:EC 7 vs. SE:W 0	-3,55	-4,269 to -2,831	Yes	****	<0,0001
SE:EC 7 vs. SE:W 3	-0,95	-1,669 to -0,2309	Yes	***	0,0005
SE:EC 7 vs. SE:W 14	-1,6	-2,319 to -0,8809	Yes	****	<0,0001
SE:EC 7 vs. SE:W 4 <sup>0</sup>	20,75	20,03 to 21,47	Yes	****	<0,0001
SE:EC 7 vs. SE:WC 0	-3,1	-3,819 to -2,381	Yes	****	<0,0001
SE:EC 7 vs. SE:WC 3	-0,9	-1,619 to -0,1809	Yes	**	0,0015
SE:EC 7 vs. SE:WC 14	-1,8	-2,519 to -1,081	Yes	****	<0,0001
SE:EC 7 vs. SE:WC 4 <sup>0</sup>	14,6	13,88 to 15,32	Yes	****	<0,0001
SE:EC 7 vs. SL:EC 3	-1,75	-2,469 to -1,031	Yes	****	<0,0001
SE:EC 7 vs. SL:EC 7	-2,9	-3,619 to -2,181	Yes	****	<0,0001
SE:EC 7 vs. SL:EC 14	-0,85	-1,569 to -0,1309	Yes	**	0,0043
SE:EC 7 vs. SL:EC 4 <sup>0</sup>	14,65	13,93 to 15,37	Yes	****	<0,0001
SE:EC 7 vs. ST:EC 3	-2,15	-2,869 to -1,431	Yes	****	<0,0001
SE:EC 7 vs. ST:EC 7	-1,95	-2,669 to -1,231	Yes	****	<0,0001
SE:EC 7 vs. ST:EC 4 <sup>0</sup>	15,85	15,13 to 16,57	Yes	****	<0,0001
SE:EC 14 vs. SE:EC 4 <sup>0</sup>	23,25	22,53 to 23,97	Yes	****	<0,0001
SE:EC 14 vs. SE:W 0	-1,15	-1,869 to -0,4309	Yes	****	<0,0001
SE:EC 14 vs. SE:W 3	1,45	0,7309 to 2,169	Yes	****	<0,0001
SE:EC 14 vs. SE:W 7	1,85	1,131 to 2,569	Yes	****	<0,0001
SE:EC 14 vs. SE:W 14	0,8	0,08092 to 1,519	Yes	*	0,0116
SE:EC 14 vs. SE:W 4 <sup>0</sup>	23,15	22,43 to 23,87	Yes	****	<0,0001
SE:EC 14 vs. SE:WC 3	1,5	0,7809 to 2,219	Yes	****	<0,0001
SE:EC 14 vs. SE:WC 7	2,15	1,431 to 2,869	Yes	****	<0,0001
SE:EC 14 vs. SE:WC 4 <sup>0</sup>	17	16,28 to 17,72	Yes	****	<0,0001
SE:EC 14 vs. SL:EC 0	2,2	1,481 to 2,919	Yes	****	<0,0001
SE:EC 14 vs. SL:EC 14	1,55	0,8309 to 2,269	Yes	****	<0,0001
SE:EC 14 vs. SL:EC 4 <sup>0</sup>	17,05	16,33 to 17,77	Yes	****	<0,0001
SE:EC 14 vs. ST:EC 0	2,45	1,731 to 3,169	Yes	****	<0,0001
SE:EC 14 vs. ST:EC 14	2,5	1,781 to 3,219	Yes	****	<0,0001
SE:EC 14 vs. ST:EC 4 <sup>0</sup>	18,25	17,53 to 18,97	Yes	****	<0,0001
SE:EC 4 <sup>0</sup> vs. SE:W 0	-24,4	-25,12 to -23,68	Yes	****	<0,0001
SE:EC 4 <sup>0</sup> vs. SE:W 3	-21,8	-22,52 to -21,08	Yes	****	<0,0001
SE:EC 4 <sup>0</sup> vs. SE:W 7	-21,4	-22,12 to -20,68	Yes	****	<0,0001
SE:EC 4 <sup>0</sup> vs. SE:W 14	-22,45	-23,17 to -21,73	Yes	****	<0,0001
SE:EC 4 <sup>0</sup> vs. SE:WC 0	-23,95	-24,67 to -23,23	Yes	****	<0,0001
SE:EC 4 <sup>0</sup> vs. SE:WC 3	-21,75	-22,47 to -21,03	Yes	****	<0,0001
SE:EC 4 <sup>0</sup> vs. SE:WC 7	-21,1	-21,82 to -20,38	Yes	****	<0,0001
SE:EC 4 <sup>0</sup> vs. SE:WC 14	-22,65	-23,37 to -21,93	Yes	****	<0,0001
SE:EC 4 <sup>0</sup> vs. SE:WC 4 <sup>0</sup>	-6,25	-6,969 to -5,531	Yes	****	<0,0001
SE:EC 4 <sup>0</sup> vs. SL:EC 0	-21,05	-21,77 to -20,33	Yes	****	<0,0001
SE:EC 4 <sup>0</sup> vs. SL:EC 3	-22,6	-23,32 to -21,88	Yes	****	<0,0001
SE:EC 4 <sup>0</sup> vs. SL:EC 7	-23,75	-24,47 to -23,03	Yes	****	<0,0001
SE:EC 4 <sup>0</sup> vs. SL:EC 14	-21,7	-22,42 to -20,98	Yes	****	<0,0001
SE:EC 4 <sup>0</sup> vs. SL:EC 4 <sup>0</sup>	-6,2	-6,919 to -5,481	Yes	****	<0,0001
SE:EC 4 <sup>0</sup> vs. ST:EC 0	-20,8	-21,52 to -20,08	Yes	****	<0,0001
SE:EC 4 <sup>0</sup> vs. ST:EC 3	-23	-23,72 to -22,28	Yes	****	<0,0001
SE:EC 4 <sup>0</sup> vs. ST:EC 7	-22,8	-23,52 to -22,08	Yes	****	<0,0001
SE:EC 4 <sup>0</sup> vs. ST:EC 14	-20,75	-21,47 to -20,03	Yes	****	<0,0001
SE:EC 4 <sup>0</sup> vs. ST:EC 4 <sup>0</sup>	-5	-5,719 to -4,281	Yes	****	<0,0001
SE:W 0 vs. SE:W 3	2,6	1,881 to 3,319	Yes	****	<0,0001
SE:W 0 vs. SE:W 7	3	2,281 to 3,719	Yes	****	<0,0001
SE:W 0 vs. SE:W 14	1,95	1,231 to 2,669	Yes	****	<0,0001
SE:W 0 vs. SE:W 4 <sup>0</sup>	24,3	23,58 to 25,02	Yes	****	<0,0001
SE:W 0 vs. SE:WC 3	2,65	1,931 to 3,369	Yes	****	<0,0001
SE:W 0 vs. SE:WC 7	3,3	2,581 to 4,019	Yes	****	<0,0001
SE:W 0 vs. SE:WC 14	1,75	1,031 to 2,469	Yes	****	<0,0001
SE:W 0 vs. SE:WC 4 <sup>0</sup>	18,15	17,43 to 18,87	Yes	****	<0,0001

SE:W 0 vs. SL:W 0	3,55	2,831 to 4,269	Yes	****	<0,0001	
SE:W 0 vs. SL:W 3	1,65	0,9309 to 2,369	Yes	****	<0,0001	
SE:W 0 vs. SL:W 14	2,25	1,531 to 2,969	Yes	****	<0,0001	
SE:W 0 vs. SL:W 4 <sup>0</sup>	17,95	17,23 to 18,67	Yes	****	<0,0001	
SE:W 0 vs. ST:W 0	3,75	3,031 to 4,469	Yes	****	<0,0001	
SE:W 0 vs. ST:W 3	1,4	0,6809 to 2,119	Yes	****	<0,0001	
SE:W 0 vs. ST:W 14	3,45	2,731 to 4,169	Yes	****	<0,0001	
SE:W 0 vs. ST:W 4 <sup>0</sup>	18,8	18,08 to 19,52	Yes	****	<0,0001	
SE:W 3 vs. SE:W 4 <sup>0</sup>	21,7	20,98 to 22,42	Yes	****	<0,0001	
SE:W 3 vs. SE:WC 0	-2,15	-2,869 to -1,431	Yes	****	<0,0001	
SE:W 3 vs. SE:WC 14	-0,85	-1,569 to -0,1309	Yes	**		0,0043
SE:W 3 vs. SE:WC 4 <sup>0</sup>	15,55	14,83 to 16,27	Yes	****	<0,0001	
SE:W 3 vs. SL:W 0	0,95	0,2309 to 1,669	Yes	***		0,0005
SE:W 3 vs. SL:W 3	-0,95	-1,669 to -0,2309	Yes	***		0,0005
SE:W 3 vs. SL:W 7	-2,05	-2,769 to -1,331	Yes	****	<0,0001	
SE:W 3 vs. SL:W 4 <sup>0</sup>	15,35	14,63 to 16,07	Yes	****	<0,0001	
SE:W 3 vs. ST:W 0	1,15	0,4309 to 1,869	Yes	****	<0,0001	
SE:W 3 vs. ST:W 3	-1,2	-1,919 to -0,4809	Yes	****	<0,0001	
SE:W 3 vs. ST:W 7	-2	-2,719 to -1,281	Yes	****	<0,0001	
SE:W 3 vs. ST:W 14	0,85	0,1309 to 1,569	Yes	**		0,0043
SE:W 3 vs. ST:W 4 <sup>0</sup>	16,2	15,48 to 16,92	Yes	****	<0,0001	
SE:W 7 vs. SE:W 14	-1,05	-1,769 to -0,3309	Yes	****	<0,0001	
SE:W 7 vs. SE:W 4 <sup>0</sup>	21,3	20,58 to 22,02	Yes	****	<0,0001	
SE:W 7 vs. SE:WC 0	-2,55	-3,269 to -1,831	Yes	****	<0,0001	
SE:W 7 vs. SE:WC 14	-1,25	-1,969 to -0,5309	Yes	****	<0,0001	
SE:W 7 vs. SE:WC 4 <sup>0</sup>	15,15	14,43 to 15,87	Yes	****	<0,0001	
SE:W 7 vs. SL:W 3	-1,35	-2,069 to -0,6309	Yes	****	<0,0001	
SE:W 7 vs. SL:W 7	-2,45	-3,169 to -1,731	Yes	****	<0,0001	
SE:W 7 vs. SL:W 14	-0,75	-1,469 to -0,03092	Yes	*		0,0292
SE:W 7 vs. SL:W 4 <sup>0</sup>	14,95	14,23 to 15,67	Yes	****	<0,0001	
SE:W 7 vs. ST:W 0	0,75	0,03092 to 1,469	Yes	*		0,0292
SE:W 7 vs. ST:W 3	-1,6	-2,319 to -0,8809	Yes	****	<0,0001	
SE:W 7 vs. ST:W 7	-2,4	-3,119 to -1,681	Yes	****	<0,0001	
SE:W 7 vs. ST:W 4 <sup>0</sup>	15,8	15,08 to 16,52	Yes	****	<0,0001	
SE:W 14 vs. SE:W 4 <sup>0</sup>	22,35	21,63 to 23,07	Yes	****	<0,0001	
SE:W 14 vs. SE:WC 0	-1,5	-2,219 to -0,7809	Yes	****	<0,0001	
SE:W 14 vs. SE:WC 7	1,35	0,6309 to 2,069	Yes	****	<0,0001	
SE:W 14 vs. SE:WC 4 <sup>0</sup>	16,2	15,48 to 16,92	Yes	****	<0,0001	
SE:W 14 vs. SL:W 0	1,6	0,8809 to 2,319	Yes	****	<0,0001	
SE:W 14 vs. SL:W 7	-1,4	-2,119 to -0,6809	Yes	****	<0,0001	
SE:W 14 vs. SL:W 4 <sup>0</sup>	16	15,28 to 16,72	Yes	****	<0,0001	
SE:W 14 vs. ST:W 0	1,8	1,081 to 2,519	Yes	****	<0,0001	
SE:W 14 vs. ST:W 7	-1,35	-2,069 to -0,6309	Yes	****	<0,0001	
SE:W 14 vs. ST:W 14	1,5	0,7809 to 2,219	Yes	****	<0,0001	
SE:W 14 vs. ST:W 4 <sup>0</sup>	16,85	16,13 to 17,57	Yes	****	<0,0001	
SE:W 4 <sup>0</sup> vs. SE:WC 0	-23,85	-24,57 to -23,13	Yes	****	<0,0001	
SE:W 4 <sup>0</sup> vs. SE:WC 3	-21,65	-22,37 to -20,93	Yes	****	<0,0001	
SE:W 4 <sup>0</sup> vs. SE:WC 7	-21	-21,72 to -20,28	Yes	****	<0,0001	
SE:W 4 <sup>0</sup> vs. SE:WC 14	-22,55	-23,27 to -21,83	Yes	****	<0,0001	
SE:W 4 <sup>0</sup> vs. SE:WC 4 <sup>0</sup>	-6,15	-6,869 to -5,431	Yes	****	<0,0001	
SE:W 4 <sup>0</sup> vs. SL:W 0	-20,75	-21,47 to -20,03	Yes	****	<0,0001	
SE:W 4 <sup>0</sup> vs. SL:W 3	-22,65	-23,37 to -21,93	Yes	****	<0,0001	
SE:W 4 <sup>0</sup> vs. SL:W 7	-23,75	-24,47 to -23,03	Yes	****	<0,0001	
SE:W 4 <sup>0</sup> vs. SL:W 14	-22,05	-22,77 to -21,33	Yes	****	<0,0001	
SE:W 4 <sup>0</sup> vs. SL:W 4 <sup>0</sup>	-6,35	-7,069 to -5,631	Yes	****	<0,0001	
SE:W 4 <sup>0</sup> vs. ST:W 0	-20,55	-21,27 to -19,83	Yes	****	<0,0001	
SE:W 4 <sup>0</sup> vs. ST:W 3	-22,9	-23,62 to -22,18	Yes	****	<0,0001	
SE:W 4 <sup>0</sup> vs. ST:W 7	-23,7	-24,42 to -22,98	Yes	****	<0,0001	
SE:W 4 <sup>0</sup> vs. ST:W 14	-20,85	-21,57 to -20,13	Yes	****	<0,0001	
SE:W 4 <sup>0</sup> vs. ST:W 4 <sup>0</sup>	-5,5	-6,219 to -4,781	Yes	****	<0,0001	

SE:WC 0 vs. SE:WC 3	2,2	1,481 to 2,919	Yes	****	<0,0001
SE:WC 0 vs. SE:WC 7	2,85	2,131 to 3,569	Yes	****	<0,0001
SE:WC 0 vs. SE:WC 14	1,3	0,5809 to 2,019	Yes	****	<0,0001
SE:WC 0 vs. SE:WC 4 <sup>0</sup>	17,7	16,98 to 18,42	Yes	****	<0,0001
SE:WC 0 vs. SL:WC 0	2,8	2,081 to 3,519	Yes	****	<0,0001
SE:WC 0 vs. SL:WC 3	1,25	0,5309 to 1,969	Yes	****	<0,0001
SE:WC 0 vs. SL:WC 14	1,55	0,8309 to 2,269	Yes	****	<0,0001
SE:WC 0 vs. SL:WC 4 <sup>0</sup>	17,35	16,63 to 18,07	Yes	****	<0,0001
SE:WC 0 vs. ST:WC 0	2,3	1,581 to 3,019	Yes	****	<0,0001
SE:WC 0 vs. ST:WC 14	3,15	2,431 to 3,869	Yes	****	<0,0001
SE:WC 0 vs. ST:WC 4 <sup>0</sup>	17,55	16,83 to 18,27	Yes	****	<0,0001
SE:WC 3 vs. SE:WC 14	-0,9	-1,619 to -0,1809	Yes	**	0,0015
SE:WC 3 vs. SE:WC 4 <sup>0</sup>	15,5	14,78 to 16,22	Yes	****	<0,0001
SE:WC 3 vs. SL:WC 3	-0,95	-1,669 to -0,2309	Yes	***	0,0005
SE:WC 3 vs. SL:WC 7	-1,85	-2,569 to -1,131	Yes	****	<0,0001
SE:WC 3 vs. SL:WC 4 <sup>0</sup>	15,15	14,43 to 15,87	Yes	****	<0,0001
SE:WC 3 vs. ST:WC 3	-2,15	-2,869 to -1,431	Yes	****	<0,0001
SE:WC 3 vs. ST:WC 7	-1,75	-2,469 to -1,031	Yes	****	<0,0001
SE:WC 3 vs. ST:WC 14	0,95	0,2309 to 1,669	Yes	***	0,0005
SE:WC 3 vs. ST:WC 4 <sup>0</sup>	15,35	14,63 to 16,07	Yes	****	<0,0001
SE:WC 7 vs. SE:WC 14	-1,55	-2,269 to -0,8309	Yes	****	<0,0001
SE:WC 7 vs. SE:WC 4 <sup>0</sup>	14,85	14,13 to 15,57	Yes	****	<0,0001
SE:WC 7 vs. SL:WC 3	-1,6	-2,319 to -0,8809	Yes	****	<0,0001
SE:WC 7 vs. SL:WC 7	-2,5	-3,219 to -1,781	Yes	****	<0,0001
SE:WC 7 vs. SL:WC 14	-1,3	-2,019 to -0,5809	Yes	****	<0,0001
SE:WC 7 vs. SL:WC 4 <sup>0</sup>	14,5	13,78 to 15,22	Yes	****	<0,0001
SE:WC 7 vs. ST:WC 3	-2,8	-3,519 to -2,081	Yes	****	<0,0001
SE:WC 7 vs. ST:WC 7	-2,4	-3,119 to -1,681	Yes	****	<0,0001
SE:WC 7 vs. ST:WC 4 <sup>0</sup>	14,7	13,98 to 15,42	Yes	****	<0,0001
SE:WC 14 vs. SE:WC 4 <sup>0</sup>	16,4	15,68 to 17,12	Yes	****	<0,0001
SE:WC 14 vs. SL:WC 0	1,5	0,7809 to 2,219	Yes	****	<0,0001
SE:WC 14 vs. SL:WC 7	-0,95	-1,669 to -0,2309	Yes	***	0,0005
SE:WC 14 vs. SL:WC 4 <sup>0</sup>	16,05	15,33 to 16,77	Yes	****	<0,0001
SE:WC 14 vs. ST:WC 0	1	0,2809 to 1,719	Yes	***	0,0002
SE:WC 14 vs. ST:WC 3	-1,25	-1,969 to -0,5309	Yes	****	<0,0001
SE:WC 14 vs. ST:WC 7	-0,85	-1,569 to -0,1309	Yes	**	0,0043
SE:WC 14 vs. ST:WC 14	1,85	1,131 to 2,569	Yes	****	<0,0001
SE:WC 14 vs. ST:WC 4 <sup>0</sup>	16,25	15,53 to 16,97	Yes	****	<0,0001
SE:WC 4 <sup>0</sup> vs. SL:WC 0	-14,9	-15,62 to -14,18	Yes	****	<0,0001
SE:WC 4 <sup>0</sup> vs. SL:WC 3	-16,45	-17,17 to -15,73	Yes	****	<0,0001
SE:WC 4 <sup>0</sup> vs. SL:WC 7	-17,35	-18,07 to -16,63	Yes	****	<0,0001
SE:WC 4 <sup>0</sup> vs. SL:WC 14	-16,15	-16,87 to -15,43	Yes	****	<0,0001
SE:WC 4 <sup>0</sup> vs. ST:WC 0	-15,4	-16,12 to -14,68	Yes	****	<0,0001
SE:WC 4 <sup>0</sup> vs. ST:WC 3	-17,65	-18,37 to -16,93	Yes	****	<0,0001
SE:WC 4 <sup>0</sup> vs. ST:WC 7	-17,25	-17,97 to -16,53	Yes	****	<0,0001
SE:WC 4 <sup>0</sup> vs. ST:WC 14	-14,55	-15,27 to -13,83	Yes	****	<0,0001
SL:E 0 vs. SL:E 3	-2,2	-2,919 to -1,481	Yes	****	<0,0001
SL:E 0 vs. SL:E 7	-2,35	-3,069 to -1,631	Yes	****	<0,0001
SL:E 0 vs. SL:E 14	-0,85	-1,569 to -0,1309	Yes	**	0,0043
SL:E 0 vs. SL:E 4 <sup>0</sup>	11,45	10,73 to 12,17	Yes	****	<0,0001
SL:E 0 vs. SL:EC 3	-1,7	-2,419 to -0,9809	Yes	****	<0,0001
SL:E 0 vs. SL:EC 7	-2,85	-3,569 to -2,131	Yes	****	<0,0001
SL:E 0 vs. SL:EC 14	-0,8	-1,519 to -0,08092	Yes	*	0,0116
SL:E 0 vs. SL:EC 4 <sup>0</sup>	14,7	13,98 to 15,42	Yes	****	<0,0001
SL:E 0 vs. SL:W 3	-1,85	-2,569 to -1,131	Yes	****	<0,0001
SL:E 0 vs. SL:W 7	-2,95	-3,669 to -2,231	Yes	****	<0,0001
SL:E 0 vs. SL:W 14	-1,25	-1,969 to -0,5309	Yes	****	<0,0001
SL:E 0 vs. SL:W 4 <sup>0</sup>	14,45	13,73 to 15,17	Yes	****	<0,0001
SL:E 0 vs. SL:WC 3	-1,8	-2,519 to -1,081	Yes	****	<0,0001
SL:E 0 vs. SL:WC 7	-2,7	-3,419 to -1,981	Yes	****	<0,0001
SL:E 0 vs. SL:WC 14	-1,5	-2,219 to -0,7809	Yes	****	<0,0001
SL:E 0 vs. SL:WC 4 <sup>0</sup>	14,3	13,58 to 15,02	Yes	****	<0,0001

SL:E 0 vs. ST:E 3	-2,2	-2,919 to -1,481	Yes	****	<0,0001	
SL:E 0 vs. ST:E 7	-2,55	-3,269 to -1,831	Yes	****	<0,0001	
SL:E 0 vs. ST:E 4 <sup>0</sup>	10,9	10,18 to 11,62	Yes	****	<0,0001	
SL:E 3 vs. SL:E 14	1,35	0,6309 to 2,069	Yes	****	<0,0001	
SL:E 3 vs. SL:E 4 <sup>0</sup>	13,65	12,93 to 14,37	Yes	****	<0,0001	
SL:E 3 vs. SL:EC 0	2,05	1,331 to 2,769	Yes	****	<0,0001	
SL:E 3 vs. SL:EC 14	1,4	0,6809 to 2,119	Yes	****	<0,0001	
SL:E 3 vs. SL:EC 4 <sup>0</sup>	16,9	16,18 to 17,62	Yes	****	<0,0001	
SL:E 3 vs. SL:W 0	2,25	1,531 to 2,969	Yes	****	<0,0001	
SL:E 3 vs. SL:W 7	-0,75	-1,469 to -0,03092	Yes	*		0,0292
SL:E 3 vs. SL:W 14	0,95	0,2309 to 1,669	Yes	***		0,0005
SL:E 3 vs. SL:W 4 <sup>0</sup>	16,65	15,93 to 17,37	Yes	****	<0,0001	
SL:E 3 vs. SL:WC 0	1,95	1,231 to 2,669	Yes	****	<0,0001	
SL:E 3 vs. SL:WC 4 <sup>0</sup>	16,5	15,78 to 17,22	Yes	****	<0,0001	
SL:E 3 vs. ST:E 0	2,65	1,931 to 3,369	Yes	****	<0,0001	
SL:E 3 vs. ST:E 14	2	1,281 to 2,719	Yes	****	<0,0001	
SL:E 3 vs. ST:E 4 <sup>0</sup>	13,1	12,38 to 13,82	Yes	****	<0,0001	
SL:E 7 vs. SL:E 14	1,5	0,7809 to 2,219	Yes	****	<0,0001	
SL:E 7 vs. SL:E 4 <sup>0</sup>	13,8	13,08 to 14,52	Yes	****	<0,0001	
SL:E 7 vs. SL:EC 0	2,2	1,481 to 2,919	Yes	****	<0,0001	
SL:E 7 vs. SL:EC 14	1,55	0,8309 to 2,269	Yes	****	<0,0001	
SL:E 7 vs. SL:EC 4 <sup>0</sup>	17,05	16,33 to 17,77	Yes	****	<0,0001	
SL:E 7 vs. SL:W 0	2,4	1,681 to 3,119	Yes	****	<0,0001	
SL:E 7 vs. SL:W 14	1,1	0,3809 to 1,819	Yes	****	<0,0001	
SL:E 7 vs. SL:W 4 <sup>0</sup>	16,8	16,08 to 17,52	Yes	****	<0,0001	
SL:E 7 vs. SL:WC 0	2,1	1,381 to 2,819	Yes	****	<0,0001	
SL:E 7 vs. SL:WC 14	0,85	0,1309 to 1,569	Yes	**		0,0043
SL:E 7 vs. SL:WC 4 <sup>0</sup>	16,65	15,93 to 17,37	Yes	****	<0,0001	
SL:E 7 vs. ST:E 0	2,8	2,081 to 3,519	Yes	****	<0,0001	
SL:E 7 vs. ST:E 14	2,15	1,431 to 2,869	Yes	****	<0,0001	
SL:E 7 vs. ST:E 4 <sup>0</sup>	13,25	12,53 to 13,97	Yes	****	<0,0001	
SL:E 14 vs. SL:E 4 <sup>0</sup>	12,3	11,58 to 13,02	Yes	****	<0,0001	
SL:E 14 vs. SL:EC 3	-0,85	-1,569 to -0,1309	Yes	**		0,0043
SL:E 14 vs. SL:EC 7	-2	-2,719 to -1,281	Yes	****	<0,0001	
SL:E 14 vs. SL:EC 4 <sup>0</sup>	15,55	14,83 to 16,27	Yes	****	<0,0001	
SL:E 14 vs. SL:W 0	0,9	0,1809 to 1,619	Yes	**		0,0015
SL:E 14 vs. SL:W 3	-1	-1,719 to -0,2809	Yes	***		0,0002
SL:E 14 vs. SL:W 7	-2,1	-2,819 to -1,381	Yes	****	<0,0001	
SL:E 14 vs. SL:W 4 <sup>0</sup>	15,3	14,58 to 16,02	Yes	****	<0,0001	
SL:E 14 vs. SL:WC 3	-0,95	-1,669 to -0,2309	Yes	***		0,0005
SL:E 14 vs. SL:WC 7	-1,85	-2,569 to -1,131	Yes	****	<0,0001	
SL:E 14 vs. SL:WC 4 <sup>0</sup>	15,15	14,43 to 15,87	Yes	****	<0,0001	
SL:E 14 vs. ST:E 0	1,3	0,5809 to 2,019	Yes	****	<0,0001	
SL:E 14 vs. ST:E 3	-1,35	-2,069 to -0,6309	Yes	****	<0,0001	
SL:E 14 vs. ST:E 7	-1,7	-2,419 to -0,9809	Yes	****	<0,0001	
SL:E 14 vs. ST:E 4 <sup>0</sup>	11,75	11,03 to 12,47	Yes	****	<0,0001	
SL:E 4 <sup>0</sup> vs. SL:EC 0	-11,6	-12,32 to -10,88	Yes	****	<0,0001	
SL:E 4 <sup>0</sup> vs. SL:EC 3	-13,15	-13,87 to -12,43	Yes	****	<0,0001	
SL:E 4 <sup>0</sup> vs. SL:EC 7	-14,3	-15,02 to -13,58	Yes	****	<0,0001	
SL:E 4 <sup>0</sup> vs. SL:EC 14	-12,25	-12,97 to -11,53	Yes	****	<0,0001	
SL:E 4 <sup>0</sup> vs. SL:EC 4 <sup>0</sup>	3,25	2,531 to 3,969	Yes	****	<0,0001	
SL:E 4 <sup>0</sup> vs. SL:W 0	-11,4	-12,12 to -10,68	Yes	****	<0,0001	
SL:E 4 <sup>0</sup> vs. SL:W 3	-13,3	-14,02 to -12,58	Yes	****	<0,0001	
SL:E 4 <sup>0</sup> vs. SL:W 7	-14,4	-15,12 to -13,68	Yes	****	<0,0001	
SL:E 4 <sup>0</sup> vs. SL:W 14	-12,7	-13,42 to -11,98	Yes	****	<0,0001	
SL:E 4 <sup>0</sup> vs. SL:W 4 <sup>0</sup>	3	2,281 to 3,719	Yes	****	<0,0001	

SL:E 4 <sup>0</sup> vs. SL:WC 0	-11,7	-12,42 to -10,98	Yes	****	<0,0001
SL:E 4 <sup>0</sup> vs. SL:WC 3	-13,25	-13,97 to -12,53	Yes	****	<0,0001
SL:E 4 <sup>0</sup> vs. SL:WC 7	-14,15	-14,87 to -13,43	Yes	****	<0,0001
SL:E 4 <sup>0</sup> vs. SL:WC 14	-12,95	-13,67 to -12,23	Yes	****	<0,0001
SL:E 4 <sup>0</sup> vs. SL:WC 4 <sup>0</sup>	2,85	2,131 to 3,569	Yes	****	<0,0001
SL:E 4 <sup>0</sup> vs. ST:E 0	-11	-11,72 to -10,28	Yes	****	<0,0001
SL:E 4 <sup>0</sup> vs. ST:E 3	-13,65	-14,37 to -12,93	Yes	****	<0,0001
SL:E 4 <sup>0</sup> vs. ST:E 7	-14	-14,72 to -13,28	Yes	****	<0,0001
SL:E 4 <sup>0</sup> vs. ST:E 14	-11,65	-12,37 to -10,93	Yes	****	<0,0001
SL:EC 0 vs. SL:EC 3	-1,55	-2,269 to -0,8309	Yes	****	<0,0001
SL:EC 0 vs. SL:EC 7	-2,7	-3,419 to -1,981	Yes	****	<0,0001
SL:EC 0 vs. SL:EC 4 <sup>0</sup>	14,85	14,13 to 15,57	Yes	****	<0,0001
SL:EC 0 vs. SL:W 3	-1,7	-2,419 to -0,9809	Yes	****	<0,0001
SL:EC 0 vs. SL:W 7	-2,8	-3,519 to -2,081	Yes	****	<0,0001
SL:EC 0 vs. SL:W 14	-1,1	-1,819 to -0,3809	Yes	****	<0,0001
SL:EC 0 vs. SL:W 4 <sup>0</sup>	14,6	13,88 to 15,32	Yes	****	<0,0001
SL:EC 0 vs. SL:WC 3	-1,65	-2,369 to -0,9309	Yes	****	<0,0001
SL:EC 0 vs. SL:WC 7	-2,55	-3,269 to -1,831	Yes	****	<0,0001
SL:EC 0 vs. SL:WC 14	-1,35	-2,069 to -0,6309	Yes	****	<0,0001
SL:EC 0 vs. SL:WC 4 <sup>0</sup>	14,45	13,73 to 15,17	Yes	****	<0,0001
SL:EC 0 vs. ST:EC 3	-1,95	-2,669 to -1,231	Yes	****	<0,0001
SL:EC 0 vs. ST:EC 7	-1,75	-2,469 to -1,031	Yes	****	<0,0001
SL:EC 0 vs. ST:EC 4 <sup>0</sup>	16,05	15,33 to 16,77	Yes	****	<0,0001
SL:EC 3 vs. SL:EC 7	-1,15	-1,869 to -0,4309	Yes	****	<0,0001
SL:EC 3 vs. SL:EC 14	0,9	0,1809 to 1,619	Yes	**	0,0015
SL:EC 3 vs. SL:EC 4 <sup>0</sup>	16,4	15,68 to 17,12	Yes	****	<0,0001
SL:EC 3 vs. SL:W 0	1,75	1,031 to 2,469	Yes	****	<0,0001
SL:EC 3 vs. SL:W 7	-1,25	-1,969 to -0,5309	Yes	****	<0,0001
SL:EC 3 vs. SL:W 4 <sup>0</sup>	16,15	15,43 to 16,87	Yes	****	<0,0001
SL:EC 3 vs. SL:WC 0	1,45	0,7309 to 2,169	Yes	****	<0,0001
SL:EC 3 vs. SL:WC 7	-1	-1,719 to -0,2809	Yes	***	0,0002
SL:EC 3 vs. SL:WC 4 <sup>0</sup>	16	15,28 to 16,72	Yes	****	<0,0001
SL:EC 3 vs. ST:EC 0	1,8	1,081 to 2,519	Yes	****	<0,0001
SL:EC 3 vs. ST:EC 14	1,85	1,131 to 2,569	Yes	****	<0,0001
SL:EC 3 vs. ST:EC 4 <sup>0</sup>	17,6	16,88 to 18,32	Yes	****	<0,0001
SL:EC 7 vs. SL:EC 14	2,05	1,331 to 2,769	Yes	****	<0,0001
SL:EC 7 vs. SL:EC 4 <sup>0</sup>	17,55	16,83 to 18,27	Yes	****	<0,0001
SL:EC 7 vs. SL:W 0	2,9	2,181 to 3,619	Yes	****	<0,0001
SL:EC 7 vs. SL:W 3	1	0,2809 to 1,719	Yes	***	0,0002
SL:EC 7 vs. SL:W 14	1,6	0,8809 to 2,319	Yes	****	<0,0001
SL:EC 7 vs. SL:W 4 <sup>0</sup>	17,3	16,58 to 18,02	Yes	****	<0,0001
SL:EC 7 vs. SL:WC 0	2,6	1,881 to 3,319	Yes	****	<0,0001
SL:EC 7 vs. SL:WC 3	1,05	0,3309 to 1,769	Yes	****	<0,0001
SL:EC 7 vs. SL:WC 14	1,35	0,6309 to 2,069	Yes	****	<0,0001
SL:EC 7 vs. SL:WC 4 <sup>0</sup>	17,15	16,43 to 17,87	Yes	****	<0,0001
SL:EC 7 vs. ST:EC 3	0,75	0,03092 to 1,469	Yes	*	0,0292
SL:EC 7 vs. ST:EC 7	0,95	0,2309 to 1,669	Yes	***	0,0005
SL:EC 7 vs. ST:EC 14	3	2,281 to 3,719	Yes	****	<0,0001
SL:EC 7 vs. ST:EC 4 <sup>0</sup>	18,75	18,03 to 19,47	Yes	****	<0,0001
SL:EC 14 vs. SL:EC 4 <sup>0</sup>	15,5	14,78 to 16,22	Yes	****	<0,0001
SL:EC 14 vs. SL:W 0	0,85	0,1309 to 1,569	Yes	**	0,0043
SL:EC 14 vs. SL:W 3	-1,05	-1,769 to -0,3309	Yes	****	<0,0001
SL:EC 14 vs. SL:W 7	-2,15	-2,869 to -1,431	Yes	****	<0,0001
SL:EC 14 vs. SL:W 4 <sup>0</sup>	15,25	14,53 to 15,97	Yes	****	<0,0001
SL:EC 14 vs. SL:WC 3	-1	-1,719 to -0,2809	Yes	***	0,0002
SL:EC 14 vs. SL:WC 7	-1,9	-2,619 to -1,181	Yes	****	<0,0001
SL:EC 14 vs. SL:WC 14	-0,7	-1,419 to 0,01908	No	ns	0,0686
SL:EC 14 vs. SL:WC 4 <sup>0</sup>	15,1	14,38 to 15,82	Yes	****	<0,0001
SL:EC 14 vs. ST:EC 0	0,9	0,1809 to 1,619	Yes	**	0,0015
SL:EC 14 vs. ST:EC 3	-1,3	-2,019 to -0,5809	Yes	****	<0,0001
SL:EC 14 vs. ST:EC 7	-1,1	-1,819 to -0,3809	Yes	****	<0,0001
SL:EC 14 vs. ST:EC 14	0,95	0,2309 to 1,669	Yes	***	0,0005
SL:EC 14 vs. ST:EC 4 <sup>0</sup>	16,7	15,98 to 17,42	Yes	****	<0,0001

SL:EC 4 <sup>0</sup> vs. SL:W 0	-14,65	-15,37 to -13,93	Yes	****	<0,0001
SL:EC 4 <sup>0</sup> vs. SL:W 3	-16,55	-17,27 to -15,83	Yes	****	<0,0001
SL:EC 4 <sup>0</sup> vs. SL:W 7	-17,65	-18,37 to -16,93	Yes	****	<0,0001
SL:EC 4 <sup>0</sup> vs. SL:W 14	-15,95	-16,67 to -15,23	Yes	****	<0,0001
SL:EC 4 <sup>0</sup> vs. SL:WC 0	-14,95	-15,67 to -14,23	Yes	****	<0,0001
SL:EC 4 <sup>0</sup> vs. SL:WC 3	-16,5	-17,22 to -15,78	Yes	****	<0,0001
SL:EC 4 <sup>0</sup> vs. SL:WC 7	-17,4	-18,12 to -16,68	Yes	****	<0,0001
SL:EC 4 <sup>0</sup> vs. SL:WC 14	-16,2	-16,92 to -15,48	Yes	****	<0,0001
SL:EC 4 <sup>0</sup> vs. ST:EC 0	-14,6	-15,32 to -13,88	Yes	****	<0,0001
SL:EC 4 <sup>0</sup> vs. ST:EC 3	-16,8	-17,52 to -16,08	Yes	****	<0,0001
SL:EC 4 <sup>0</sup> vs. ST:EC 7	-16,6	-17,32 to -15,88	Yes	****	<0,0001
SL:EC 4 <sup>0</sup> vs. ST:EC 14	-14,55	-15,27 to -13,83	Yes	****	<0,0001
SL:EC 4 <sup>0</sup> vs. ST:EC 4 <sup>0</sup>	1,2	0,4809 to 1,919	Yes	****	<0,0001
SL:W 0 vs. SL:W 3	-1,9	-2,619 to -1,181	Yes	****	<0,0001
SL:W 0 vs. SL:W 7	-3	-3,719 to -2,281	Yes	****	<0,0001
SL:W 0 vs. SL:W 14	-1,3	-2,019 to -0,5809	Yes	****	<0,0001
SL:W 0 vs. SL:W 4 <sup>0</sup>	14,4	13,68 to 15,12	Yes	****	<0,0001
SL:W 0 vs. SL:WC 3	-1,85	-2,569 to -1,131	Yes	****	<0,0001
SL:W 0 vs. SL:WC 7	-2,75	-3,469 to -2,031	Yes	****	<0,0001
SL:W 0 vs. SL:WC 14	-1,55	-2,269 to -0,8309	Yes	****	<0,0001
SL:W 0 vs. SL:WC 4 <sup>0</sup>	14,25	13,53 to 14,97	Yes	****	<0,0001
SL:W 0 vs. ST:W 3	-2,15	-2,869 to -1,431	Yes	****	<0,0001
SL:W 0 vs. ST:W 7	-2,95	-3,669 to -2,231	Yes	****	<0,0001
SL:W 0 vs. ST:W 4 <sup>0</sup>	15,25	14,53 to 15,97	Yes	****	<0,0001
SL:W 3 vs. SL:W 7	-1,1	-1,819 to -0,3809	Yes	****	<0,0001
SL:W 3 vs. SL:W 4 <sup>0</sup>	16,3	15,58 to 17,02	Yes	****	<0,0001
SL:W 3 vs. SL:WC 0	1,6	0,8809 to 2,319	Yes	****	<0,0001
SL:W 3 vs. SL:WC 7	-0,85	-1,569 to -0,1309	Yes	**	0,0043
SL:W 3 vs. SL:WC 4 <sup>0</sup>	16,15	15,43 to 16,87	Yes	****	<0,0001
SL:W 3 vs. ST:W 0	2,1	1,381 to 2,819	Yes	****	<0,0001
SL:W 3 vs. ST:W 7	-1,05	-1,769 to -0,3309	Yes	****	<0,0001
SL:W 3 vs. ST:W 14	1,8	1,081 to 2,519	Yes	****	<0,0001
SL:W 3 vs. ST:W 4 <sup>0</sup>	17,15	16,43 to 17,87	Yes	****	<0,0001
SL:W 7 vs. SL:W 14	1,7	0,9809 to 2,419	Yes	****	<0,0001
SL:W 7 vs. SL:W 4 <sup>0</sup>	17,4	16,68 to 18,12	Yes	****	<0,0001
SL:W 7 vs. SL:WC 0	2,7	1,981 to 3,419	Yes	****	<0,0001
SL:W 7 vs. SL:WC 3	1,15	0,4309 to 1,869	Yes	****	<0,0001
SL:W 7 vs. SL:WC 14	1,45	0,7309 to 2,169	Yes	****	<0,0001
SL:W 7 vs. SL:WC 4 <sup>0</sup>	17,25	16,53 to 17,97	Yes	****	<0,0001
SL:W 7 vs. ST:W 0	3,2	2,481 to 3,919	Yes	****	<0,0001
SL:W 7 vs. ST:W 3	0,85	0,1309 to 1,569	Yes	**	0,0043
SL:W 7 vs. ST:W 14	2,9	2,181 to 3,619	Yes	****	<0,0001
SL:W 7 vs. ST:W 4 <sup>0</sup>	18,25	17,53 to 18,97	Yes	****	<0,0001
SL:W 14 vs. SL:W 4 <sup>0</sup>	15,7	14,98 to 16,42	Yes	****	<0,0001
SL:W 14 vs. SL:WC 0	1	0,2809 to 1,719	Yes	***	0,0002
SL:W 14 vs. SL:WC 7	-1,45	-2,169 to -0,7309	Yes	****	<0,0001
SL:W 14 vs. SL:WC 4 <sup>0</sup>	15,55	14,83 to 16,27	Yes	****	<0,0001
SL:W 14 vs. ST:W 0	1,5	0,7809 to 2,219	Yes	****	<0,0001
SL:W 14 vs. ST:W 3	-0,85	-1,569 to -0,1309	Yes	**	0,0043
SL:W 14 vs. ST:W 7	-1,65	-2,369 to -0,9309	Yes	****	<0,0001
SL:W 14 vs. ST:W 14	1,2	0,4809 to 1,919	Yes	****	<0,0001
SL:W 14 vs. ST:W 4 <sup>0</sup>	16,55	15,83 to 17,27	Yes	****	<0,0001
SL:W 4 <sup>0</sup> vs. SL:WC 0	-14,7	-15,42 to -13,98	Yes	****	<0,0001
SL:W 4 <sup>0</sup> vs. SL:WC 3	-16,25	-16,97 to -15,53	Yes	****	<0,0001
SL:W 4 <sup>0</sup> vs. SL:WC 7	-17,15	-17,87 to -16,43	Yes	****	<0,0001
SL:W 4 <sup>0</sup> vs. SL:WC 14	-15,95	-16,67 to -15,23	Yes	****	<0,0001
SL:W 4 <sup>0</sup> vs. ST:W 0	-14,2	-14,92 to -13,48	Yes	****	<0,0001
SL:W 4 <sup>0</sup> vs. ST:W 3	-16,55	-17,27 to -15,83	Yes	****	<0,0001
SL:W 4 <sup>0</sup> vs. ST:W 7	-17,35	-18,07 to -16,63	Yes	****	<0,0001
SL:W 4 <sup>0</sup> vs. ST:W 14	-14,5	-15,22 to -13,78	Yes	****	<0,0001
SL:W 4 <sup>0</sup> vs. ST:W 4 <sup>0</sup>	0,85	0,1309 to 1,569	Yes	**	0,0043

SL:WC 0 vs. SL:WC 3	-1,55	-2,269 to -0,8309	Yes	****	<0,0001	
SL:WC 0 vs. SL:WC 7	-2,45	-3,169 to -1,731	Yes	****	<0,0001	
SL:WC 0 vs. SL:WC 14	-1,25	-1,969 to -0,5309	Yes	****	<0,0001	
SL:WC 0 vs. SL:WC 4 <sup>o</sup>	14,55	13,83 to 15,27	Yes	****	<0,0001	
SL:WC 0 vs. ST:WC 3	-2,75	-3,469 to -2,031	Yes	****	<0,0001	
SL:WC 0 vs. ST:WC 7	-2,35	-3,069 to -1,631	Yes	****	<0,0001	
SL:WC 0 vs. ST:WC 4 <sup>o</sup>	14,75	14,03 to 15,47	Yes	****	<0,0001	
SL:WC 3 vs. SL:WC 7	-0,9	-1,619 to -0,1809	Yes	**		0,0015
SL:WC 3 vs. SL:WC 4 <sup>o</sup>	16,1	15,38 to 16,82	Yes	****	<0,0001	
SL:WC 3 vs. ST:WC 0	1,05	0,3309 to 1,769	Yes	****	<0,0001	
SL:WC 3 vs. ST:WC 3	-1,2	-1,919 to -0,4809	Yes	****	<0,0001	
SL:WC 3 vs. ST:WC 7	-0,8	-1,519 to -0,08092	Yes	*		0,0116
SL:WC 3 vs. ST:WC 14	1,9	1,181 to 2,619	Yes	****	<0,0001	
SL:WC 3 vs. ST:WC 4 <sup>o</sup>	16,3	15,58 to 17,02	Yes	****	<0,0001	
SL:WC 7 vs. SL:WC 14	1,2	0,4809 to 1,919	Yes	****	<0,0001	
SL:WC 7 vs. SL:WC 4 <sup>o</sup>	17	16,28 to 17,72	Yes	****	<0,0001	
SL:WC 7 vs. ST:WC 0	1,95	1,231 to 2,669	Yes	****	<0,0001	
SL:WC 7 vs. ST:WC 14	2,8	2,081 to 3,519	Yes	****	<0,0001	
SL:WC 7 vs. ST:WC 4 <sup>o</sup>	17,2	16,48 to 17,92	Yes	****	<0,0001	
SL:WC 14 vs. SL:WC 4 <sup>o</sup>	15,8	15,08 to 16,52	Yes	****	<0,0001	
SL:WC 14 vs. ST:WC 0	0,75	0,03092 to 1,469	Yes	*		0,0292
SL:WC 14 vs. ST:WC 3	-1,5	-2,219 to -0,7809	Yes	****	<0,0001	
SL:WC 14 vs. ST:WC 7	-1,1	-1,819 to -0,3809	Yes	****	<0,0001	
SL:WC 14 vs. ST:WC 14	1,6	0,8809 to 2,319	Yes	****	<0,0001	
SL:WC 14 vs. ST:WC 4 <sup>o</sup>	16	15,28 to 16,72	Yes	****	<0,0001	
SL:WC 4 <sup>o</sup> vs. ST:WC 0	-15,05	-15,77 to -14,33	Yes	****	<0,0001	
SL:WC 4 <sup>o</sup> vs. ST:WC 3	-17,3	-18,02 to -16,58	Yes	****	<0,0001	
SL:WC 4 <sup>o</sup> vs. ST:WC 7	-16,9	-17,62 to -16,18	Yes	****	<0,0001	
SL:WC 4 <sup>o</sup> vs. ST:WC 14	-14,2	-14,92 to -13,48	Yes	****	<0,0001	
ST:E 0 vs. ST:E 3	-2,65	-3,369 to -1,931	Yes	****	<0,0001	
ST:E 0 vs. ST:E 7	-3	-3,719 to -2,281	Yes	****	<0,0001	
ST:E 0 vs. ST:E 4 <sup>o</sup>	10,45	9,731 to 11,17	Yes	****	<0,0001	
ST:E 0 vs. ST:EC 3	-2,55	-3,269 to -1,831	Yes	****	<0,0001	
ST:E 0 vs. ST:EC 7	-2,35	-3,069 to -1,631	Yes	****	<0,0001	
ST:E 0 vs. ST:EC 4 <sup>o</sup>	15,45	14,73 to 16,17	Yes	****	<0,0001	
ST:E 0 vs. ST:W 3	-2,55	-3,269 to -1,831	Yes	****	<0,0001	
ST:E 0 vs. ST:W 7	-3,35	-4,069 to -2,631	Yes	****	<0,0001	
ST:E 0 vs. ST:W 4 <sup>o</sup>	14,85	14,13 to 15,57	Yes	****	<0,0001	
ST:E 0 vs. ST:WC 0	-1,2	-1,919 to -0,4809	Yes	****	<0,0001	
ST:E 0 vs. ST:WC 3	-3,45	-4,169 to -2,731	Yes	****	<0,0001	
ST:E 0 vs. ST:WC 7	-3,05	-3,769 to -2,331	Yes	****	<0,0001	
ST:E 0 vs. ST:WC 4 <sup>o</sup>	14,05	13,33 to 14,77	Yes	****	<0,0001	
ST:E 3 vs. ST:E 14	2	1,281 to 2,719	Yes	****	<0,0001	
ST:E 3 vs. ST:E 4 <sup>o</sup>	13,1	12,38 to 13,82	Yes	****	<0,0001	
ST:E 3 vs. ST:EC 0	2,3	1,581 to 3,019	Yes	****	<0,0001	
ST:E 3 vs. ST:EC 14	2,35	1,631 to 3,069	Yes	****	<0,0001	
ST:E 3 vs. ST:EC 4 <sup>o</sup>	18,1	17,38 to 18,82	Yes	****	<0,0001	
ST:E 3 vs. ST:W 0	2,45	1,731 to 3,169	Yes	****	<0,0001	
ST:E 3 vs. ST:W 14	2,15	1,431 to 2,869	Yes	****	<0,0001	
ST:E 3 vs. ST:W 4 <sup>o</sup>	17,5	16,78 to 18,22	Yes	****	<0,0001	
ST:E 3 vs. ST:WC 0	1,45	0,7309 to 2,169	Yes	****	<0,0001	
ST:E 3 vs. ST:WC 3	-0,8	-1,519 to -0,08092	Yes	*		0,0116
ST:E 3 vs. ST:WC 14	2,3	1,581 to 3,019	Yes	****	<0,0001	
ST:E 3 vs. ST:WC 4 <sup>o</sup>	16,7	15,98 to 17,42	Yes	****	<0,0001	
ST:E 7 vs. ST:E 14	2,35	1,631 to 3,069	Yes	****	<0,0001	
ST:E 7 vs. ST:E 4 <sup>o</sup>	13,45	12,73 to 14,17	Yes	****	<0,0001	
ST:E 7 vs. ST:EC 0	2,65	1,931 to 3,369	Yes	****	<0,0001	
ST:E 7 vs. ST:EC 14	2,7	1,981 to 3,419	Yes	****	<0,0001	
ST:E 7 vs. ST:EC 4 <sup>o</sup>	18,45	17,73 to 19,17	Yes	****	<0,0001	
ST:E 7 vs. ST:W 0	2,8	2,081 to 3,519	Yes	****	<0,0001	

ST:E 7 vs. ST:W 14	2,5	1,781 to 3,219	Yes	****	<0,0001
ST:E 7 vs. ST:W 4 <sup>0</sup>	17,85	17,13 to 18,57	Yes	****	<0,0001
ST:E 7 vs. ST:WC 0	1,8	1,081 to 2,519	Yes	****	<0,0001
ST:E 7 vs. ST:WC 14	2,65	1,931 to 3,369	Yes	****	<0,0001
ST:E 7 vs. ST:WC 4 <sup>0</sup>	17,05	16,33 to 17,77	Yes	****	<0,0001
ST:E 14 vs. ST:E 4 <sup>0</sup>	11,1	10,38 to 11,82	Yes	****	<0,0001
ST:E 14 vs. ST:EC 3	-1,9	-2,619 to -1,181	Yes	****	<0,0001
ST:E 14 vs. ST:EC 7	-1,7	-2,419 to -0,9809	Yes	****	<0,0001
ST:E 14 vs. ST:EC 4 <sup>0</sup>	16,1	15,38 to 16,82	Yes	****	<0,0001
ST:E 14 vs. ST:W 3	-1,9	-2,619 to -1,181	Yes	****	<0,0001
ST:E 14 vs. ST:W 7	-2,7	-3,419 to -1,981	Yes	****	<0,0001
ST:E 14 vs. ST:W 4 <sup>0</sup>	15,5	14,78 to 16,22	Yes	****	<0,0001
ST:E 14 vs. ST:WC 3	-2,8	-3,519 to -2,081	Yes	****	<0,0001
ST:E 14 vs. ST:WC 7	-2,4	-3,119 to -1,681	Yes	****	<0,0001
ST:E 14 vs. ST:WC 4 <sup>0</sup>	14,7	13,98 to 15,42	Yes	****	<0,0001
ST:E 4 <sup>0</sup> vs. ST:EC 0	-10,8	-11,52 to -10,08	Yes	****	<0,0001
ST:E 4 <sup>0</sup> vs. ST:EC 3	-13	-13,72 to -12,28	Yes	****	<0,0001
ST:E 4 <sup>0</sup> vs. ST:EC 7	-12,8	-13,52 to -12,08	Yes	****	<0,0001
ST:E 4 <sup>0</sup> vs. ST:EC 14	-10,75	-11,47 to -10,03	Yes	****	<0,0001
ST:E 4 <sup>0</sup> vs. ST:EC 4 <sup>0</sup>	5	4,281 to 5,719	Yes	****	<0,0001
ST:E 4 <sup>0</sup> vs. ST:W 0	-10,65	-11,37 to -9,931	Yes	****	<0,0001
ST:E 4 <sup>0</sup> vs. ST:W 3	-13	-13,72 to -12,28	Yes	****	<0,0001
ST:E 4 <sup>0</sup> vs. ST:W 7	-13,8	-14,52 to -13,08	Yes	****	<0,0001
ST:E 4 <sup>0</sup> vs. ST:W 14	-10,95	-11,67 to -10,23	Yes	****	<0,0001
ST:E 4 <sup>0</sup> vs. ST:W 4 <sup>0</sup>	4,4	3,681 to 5,119	Yes	****	<0,0001
ST:E 4 <sup>0</sup> vs. ST:WC 0	-11,65	-12,37 to -10,93	Yes	****	<0,0001
ST:E 4 <sup>0</sup> vs. ST:WC 3	-13,9	-14,62 to -13,18	Yes	****	<0,0001
ST:E 4 <sup>0</sup> vs. ST:WC 7	-13,5	-14,22 to -12,78	Yes	****	<0,0001
ST:E 4 <sup>0</sup> vs. ST:WC 14	-10,8	-11,52 to -10,08	Yes	****	<0,0001
ST:E 4 <sup>0</sup> vs. ST:WC 4 <sup>0</sup>	3,6	2,881 to 4,319	Yes	****	<0,0001
ST:EC 0 vs. ST:EC 3	-2,2	-2,919 to -1,481	Yes	****	<0,0001
ST:EC 0 vs. ST:EC 7	-2	-2,719 to -1,281	Yes	****	<0,0001
ST:EC 0 vs. ST:EC 4 <sup>0</sup>	15,8	15,08 to 16,52	Yes	****	<0,0001
ST:EC 0 vs. ST:W 3	-2,2	-2,919 to -1,481	Yes	****	<0,0001
ST:EC 0 vs. ST:W 7	-3	-3,719 to -2,281	Yes	****	<0,0001
ST:EC 0 vs. ST:W 4 <sup>0</sup>	15,2	14,48 to 15,92	Yes	****	<0,0001
ST:EC 0 vs. ST:WC 0	-0,85	-1,569 to -0,1309	Yes	**	0,0043
ST:EC 0 vs. ST:WC 3	-3,1	-3,819 to -2,381	Yes	****	<0,0001
ST:EC 0 vs. ST:WC 7	-2,7	-3,419 to -1,981	Yes	****	<0,0001
ST:EC 0 vs. ST:WC 4 <sup>0</sup>	14,4	13,68 to 15,12	Yes	****	<0,0001
ST:EC 3 vs. ST:EC 14	2,25	1,531 to 2,969	Yes	****	<0,0001
ST:EC 3 vs. ST:EC 4 <sup>0</sup>	18	17,28 to 18,72	Yes	****	<0,0001
ST:EC 3 vs. ST:W 0	2,35	1,631 to 3,069	Yes	****	<0,0001
ST:EC 3 vs. ST:W 7	-0,8	-1,519 to -0,08092	Yes	*	0,0116
ST:EC 3 vs. ST:W 14	2,05	1,331 to 2,769	Yes	****	<0,0001
ST:EC 3 vs. ST:W 4 <sup>0</sup>	17,4	16,68 to 18,12	Yes	****	<0,0001
ST:EC 3 vs. ST:WC 0	1,35	0,6309 to 2,069	Yes	****	<0,0001
ST:EC 3 vs. ST:WC 3	-0,9	-1,619 to -0,1809	Yes	**	0,0015
ST:EC 3 vs. ST:WC 14	2,2	1,481 to 2,919	Yes	****	<0,0001
ST:EC 3 vs. ST:WC 4 <sup>0</sup>	16,6	15,88 to 17,32	Yes	****	<0,0001
ST:EC 7 vs. ST:EC 14	2,05	1,331 to 2,769	Yes	****	<0,0001
ST:EC 7 vs. ST:EC 4 <sup>0</sup>	17,8	17,08 to 18,52	Yes	****	<0,0001
ST:EC 7 vs. ST:W 0	2,15	1,431 to 2,869	Yes	****	<0,0001
ST:EC 7 vs. ST:W 7	-1	-1,719 to -0,2809	Yes	***	0,0002
ST:EC 7 vs. ST:W 14	1,85	1,131 to 2,569	Yes	****	<0,0001
ST:EC 7 vs. ST:W 4 <sup>0</sup>	17,2	16,48 to 17,92	Yes	****	<0,0001
ST:EC 7 vs. ST:WC 0	1,15	0,4309 to 1,869	Yes	****	<0,0001
ST:EC 7 vs. ST:WC 3	-1,1	-1,819 to -0,3809	Yes	****	<0,0001
ST:EC 7 vs. ST:WC 14	2	1,281 to 2,719	Yes	****	<0,0001
ST:EC 7 vs. ST:WC 4 <sup>0</sup>	16,4	15,68 to 17,12	Yes	****	<0,0001

ST:EC 14 vs. ST:EC 4 <sup>0</sup>	15,75	15,03 to 16,47	Yes	****	<0,0001
ST:EC 14 vs. ST:W 3	-2,25	-2,969 to -1,531	Yes	****	<0,0001
ST:EC 14 vs. ST:W 7	-3,05	-3,769 to -2,331	Yes	****	<0,0001
ST:EC 14 vs. ST:W 4 <sup>0</sup>	15,15	14,43 to 15,87	Yes	****	<0,0001
ST:EC 14 vs. ST:WC 0	-0,9	-1,619 to -0,1809	Yes	**	0,0015
ST:EC 14 vs. ST:WC 3	-3,15	-3,869 to -2,431	Yes	****	<0,0001
ST:EC 14 vs. ST:WC 7	-2,75	-3,469 to -2,031	Yes	****	<0,0001
ST:EC 14 vs. ST:WC 4 <sup>0</sup>	14,35	13,63 to 15,07	Yes	****	<0,0001
ST:EC 4 <sup>0</sup> vs. ST:W 0	-15,65	-16,37 to -14,93	Yes	****	<0,0001
ST:EC 4 <sup>0</sup> vs. ST:W 3	-18	-18,72 to -17,28	Yes	****	<0,0001
ST:EC 4 <sup>0</sup> vs. ST:W 7	-18,8	-19,52 to -18,08	Yes	****	<0,0001
ST:EC 4 <sup>0</sup> vs. ST:W 14	-15,95	-16,67 to -15,23	Yes	****	<0,0001
ST:EC 4 <sup>0</sup> vs. ST:WC 0	-16,65	-17,37 to -15,93	Yes	****	<0,0001
ST:EC 4 <sup>0</sup> vs. ST:WC 3	-18,9	-19,62 to -18,18	Yes	****	<0,0001
ST:EC 4 <sup>0</sup> vs. ST:WC 7	-18,5	-19,22 to -17,78	Yes	****	<0,0001
ST:EC 4 <sup>0</sup> vs. ST:WC 14	-15,8	-16,52 to -15,08	Yes	****	<0,0001
ST:EC 4 <sup>0</sup> vs. ST:WC 4 <sup>0</sup>	-1,4	-2,119 to -0,6809	Yes	****	<0,0001
ST:W 0 vs. ST:W 3	-2,35	-3,069 to -1,631	Yes	****	<0,0001
ST:W 0 vs. ST:W 7	-3,15	-3,869 to -2,431	Yes	****	<0,0001
ST:W 0 vs. ST:W 4 <sup>0</sup>	15,05	14,33 to 15,77	Yes	****	<0,0001
ST:W 0 vs. ST:WC 0	-1	-1,719 to -0,2809	Yes	***	0,0002
ST:W 0 vs. ST:WC 3	-3,25	-3,969 to -2,531	Yes	****	<0,0001
ST:W 0 vs. ST:WC 7	-2,85	-3,569 to -2,131	Yes	****	<0,0001
ST:W 0 vs. ST:WC 4 <sup>0</sup>	14,25	13,53 to 14,97	Yes	****	<0,0001
ST:W 3 vs. ST:W 7	-0,8	-1,519 to -0,08092	Yes	*	0,0116
ST:W 3 vs. ST:W 14	2,05	1,331 to 2,769	Yes	****	<0,0001
ST:W 3 vs. ST:W 4 <sup>0</sup>	17,4	16,68 to 18,12	Yes	****	<0,0001
ST:W 3 vs. ST:WC 0	1,35	0,6309 to 2,069	Yes	****	<0,0001
ST:W 3 vs. ST:WC 3	-0,9	-1,619 to -0,1809	Yes	**	0,0015
ST:W 3 vs. ST:WC 14	2,2	1,481 to 2,919	Yes	****	<0,0001
ST:W 3 vs. ST:WC 4 <sup>0</sup>	16,6	15,88 to 17,32	Yes	****	<0,0001
ST:W 7 vs. ST:W 14	2,85	2,131 to 3,569	Yes	****	<0,0001
ST:W 7 vs. ST:W 4 <sup>0</sup>	18,2	17,48 to 18,92	Yes	****	<0,0001
ST:W 7 vs. ST:WC 0	2,15	1,431 to 2,869	Yes	****	<0,0001
ST:W 7 vs. ST:WC 14	3	2,281 to 3,719	Yes	****	<0,0001
ST:W 7 vs. ST:WC 4 <sup>0</sup>	17,4	16,68 to 18,12	Yes	****	<0,0001
ST:W 14 vs. ST:W 4 <sup>0</sup>	15,35	14,63 to 16,07	Yes	****	<0,0001
ST:W 14 vs. ST:WC 3	-2,95	-3,669 to -2,231	Yes	****	<0,0001
ST:W 14 vs. ST:WC 7	-2,55	-3,269 to -1,831	Yes	****	<0,0001
ST:W 14 vs. ST:WC 4 <sup>0</sup>	14,55	13,83 to 15,27	Yes	****	<0,0001
ST:W 4 <sup>0</sup> vs. ST:WC 0	-16,05	-16,77 to -15,33	Yes	****	<0,0001
ST:W 4 <sup>0</sup> vs. ST:WC 3	-18,3	-19,02 to -17,58	Yes	****	<0,0001
ST:W 4 <sup>0</sup> vs. ST:WC 7	-17,9	-18,62 to -17,18	Yes	****	<0,0001
ST:W 4 <sup>0</sup> vs. ST:WC 14	-15,2	-15,92 to -14,48	Yes	****	<0,0001
ST:W 4 <sup>0</sup> vs. ST:WC 4 <sup>0</sup>	-0,8	-1,519 to -0,08092	Yes	*	0,0116
ST:WC 0 vs. ST:WC 3	-2,25	-2,969 to -1,531	Yes	****	<0,0001
ST:WC 0 vs. ST:WC 7	-1,85	-2,569 to -1,131	Yes	****	<0,0001
ST:WC 0 vs. ST:WC 14	0,85	0,1309 to 1,569	Yes	**	0,0043
ST:WC 0 vs. ST:WC 4 <sup>0</sup>	15,25	14,53 to 15,97	Yes	****	<0,0001
ST:WC 3 vs. ST:WC 14	3,1	2,381 to 3,819	Yes	****	<0,0001
ST:WC 3 vs. ST:WC 4 <sup>0</sup>	17,5	16,78 to 18,22	Yes	****	<0,0001
ST:WC 7 vs. ST:WC 14	2,7	1,981 to 3,419	Yes	****	<0,0001
ST:WC 7 vs. ST:WC 4 <sup>0</sup>	17,1	16,38 to 17,82	Yes	****	<0,0001
ST:WC 14 vs. ST:WC 4 <sup>0</sup>	14,4	13,68 to 15,12	Yes	****	<0,0001

Humidade

Tukey's multiple comparisons test	Mean Diff,	95,00% CI of diff,	Significant?	Summary	Adjusted P Value
SE:E 0 vs. SE:E 7	-0,09	-0,1577 to -0,02233	Yes	***	0,0005
SE:E 0 vs. SE:E 14	-0,11	-0,1777 to -0,04233	Yes	****	<0,0001
SE:E 0 vs. SE:E 4 <sup>0</sup>	-0,17	-0,2377 to -0,1023	Yes	****	<0,0001
SE:E 0 vs. SE:EC 7	-0,11	-0,1777 to -0,04233	Yes	****	<0,0001
SE:E 0 vs. SE:EC 14	-0,15	-0,2177 to -0,08233	Yes	****	<0,0001
SE:E 0 vs. SE:EC 4 <sup>0</sup>	-0,17	-0,2377 to -0,1023	Yes	****	<0,0001
SE:E 0 vs. SE:W 7	-0,09	-0,1577 to -0,02233	Yes	***	0,0005
SE:E 0 vs. SE:W 4 <sup>0</sup>	-0,17	-0,2377 to -0,1023	Yes	****	<0,0001
SE:E 0 vs. SE:WC 7	-0,09	-0,1577 to -0,02233	Yes	***	0,0005
SE:E 0 vs. SE:WC 14	-0,14	-0,2077 to -0,07233	Yes	****	<0,0001
SE:E 0 vs. SE:WC 4 <sup>0</sup>	-0,17	-0,2377 to -0,1023	Yes	****	<0,0001
SE:E 0 vs. SL:E 3	0,14	0,07233 to 0,2077	Yes	****	<0,0001
SE:E 0 vs. SL:E 7	0,12	0,05233 to 0,1877	Yes	****	<0,0001
SE:E 0 vs. SL:E 4 <sup>0</sup>	-0,14	-0,2077 to -0,07233	Yes	****	<0,0001
SE:E 0 vs. ST:E 3	0,12	0,05233 to 0,1877	Yes	****	<0,0001
SE:E 0 vs. ST:E 7	0,11	0,04233 to 0,1777	Yes	****	<0,0001
SE:E 0 vs. ST:E 4 <sup>0</sup>	-0,14	-0,2077 to -0,07233	Yes	****	<0,0001
SE:E 3 vs. SE:E 7	-0,09	-0,1577 to -0,02233	Yes	***	0,0005
SE:E 3 vs. SE:E 14	-0,11	-0,1777 to -0,04233	Yes	****	<0,0001
SE:E 3 vs. SE:E 4 <sup>0</sup>	-0,17	-0,2377 to -0,1023	Yes	****	<0,0001
SE:E 3 vs. SE:EC 7	-0,11	-0,1777 to -0,04233	Yes	****	<0,0001
SE:E 3 vs. SE:EC 14	-0,15	-0,2177 to -0,08233	Yes	****	<0,0001
SE:E 3 vs. SE:EC 4 <sup>0</sup>	-0,17	-0,2377 to -0,1023	Yes	****	<0,0001
SE:E 3 vs. SE:W 7	-0,09	-0,1577 to -0,02233	Yes	***	0,0005
SE:E 3 vs. SE:W 4 <sup>0</sup>	-0,17	-0,2377 to -0,1023	Yes	****	<0,0001
SE:E 3 vs. SE:WC 7	-0,09	-0,1577 to -0,02233	Yes	***	0,0005
SE:E 3 vs. SE:WC 14	-0,14	-0,2077 to -0,07233	Yes	****	<0,0001
SE:E 3 vs. SE:WC 4 <sup>0</sup>	-0,17	-0,2377 to -0,1023	Yes	****	<0,0001
SE:E 3 vs. SL:E 3	0,14	0,07233 to 0,2077	Yes	****	<0,0001
SE:E 3 vs. SL:E 7	0,12	0,05233 to 0,1877	Yes	****	<0,0001
SE:E 3 vs. SL:E 4 <sup>0</sup>	-0,14	-0,2077 to -0,07233	Yes	****	<0,0001
SE:E 3 vs. ST:E 3	0,12	0,05233 to 0,1877	Yes	****	<0,0001
SE:E 3 vs. ST:E 7	0,11	0,04233 to 0,1777	Yes	****	<0,0001
SE:E 3 vs. ST:E 4 <sup>0</sup>	-0,14	-0,2077 to -0,07233	Yes	****	<0,0001
SE:E 7 vs. SE:E 4 <sup>0</sup>	-0,08	-0,1477 to -0,01233	Yes	**	0,0043
SE:E 7 vs. SE:EC 0	0,1	0,03233 to 0,1677	Yes	****	<0,0001
SE:E 7 vs. SE:EC 3	0,1	0,03233 to 0,1677	Yes	****	<0,0001
SE:E 7 vs. SE:EC 4 <sup>0</sup>	-0,08	-0,1477 to -0,01233	Yes	**	0,0043
SE:E 7 vs. SE:W 0	0,09	0,02233 to 0,1577	Yes	***	0,0005
SE:E 7 vs. SE:W 3	0,1	0,03233 to 0,1677	Yes	****	<0,0001

SE:E 7 vs. SE:W 4°	-0,08	-0,1477 to -0,01233	Yes	**	0,0043
SE:E 7 vs. SE:WC 0	0,08	0,01233 to 0,1477	Yes	**	0,0043
SE:E 7 vs. SE:WC 3	0,11	0,04233 to 0,1777	Yes	****	<0,0001
SE:E 7 vs. SE:WC 4°	-0,08	-0,1477 to -0,01233	Yes	**	0,0043
SE:E 7 vs. SL:E 0	0,1	0,03233 to 0,1677	Yes	****	<0,0001
SE:E 7 vs. SL:E 3	0,23	0,1623 to 0,2977	Yes	****	<0,0001
SE:E 7 vs. SL:E 7	0,21	0,1423 to 0,2777	Yes	****	<0,0001
SE:E 7 vs. SL:E 14	0,07	0,002335 to 0,1377	Yes	*	0,0326
SE:E 7 vs. ST:E 3	0,21	0,1423 to 0,2777	Yes	****	<0,0001
SE:E 7 vs. ST:E 7	0,2	0,1323 to 0,2677	Yes	****	<0,0001
SE:E 7 vs. ST:E 14	0,09	0,02233 to 0,1577	Yes	***	0,0005
SE:E 14 vs. SE:EC 0	0,12	0,05233 to 0,1877	Yes	****	<0,0001
SE:E 14 vs. SE:EC 3	0,12	0,05233 to 0,1877	Yes	****	<0,0001
SE:E 14 vs. SE:W 0	0,11	0,04233 to 0,1777	Yes	****	<0,0001
SE:E 14 vs. SE:W 3	0,12	0,05233 to 0,1877	Yes	****	<0,0001
SE:E 14 vs. SE:WC 0	0,1	0,03233 to 0,1677	Yes	****	<0,0001
SE:E 14 vs. SE:WC 3	0,13	0,06233 to 0,1977	Yes	****	<0,0001
SE:E 14 vs. SL:E 0	0,12	0,05233 to 0,1877	Yes	****	<0,0001
SE:E 14 vs. SL:E 3	0,25	0,1823 to 0,3177	Yes	****	<0,0001
SE:E 14 vs. SL:E 7	0,23	0,1623 to 0,2977	Yes	****	<0,0001
SE:E 14 vs. SL:E 14	0,09	0,02233 to 0,1577	Yes	***	0,0005
SE:E 14 vs. ST:E 0	0,08	0,01233 to 0,1477	Yes	**	0,0043
SE:E 14 vs. ST:E 3	0,23	0,1623 to 0,2977	Yes	****	<0,0001
SE:E 14 vs. ST:E 7	0,22	0,1523 to 0,2877	Yes	****	<0,0001
SE:E 14 vs. ST:E 14	0,11	0,04233 to 0,1777	Yes	****	<0,0001
SE:E 4° vs. SE:EC 0	0,18	0,1123 to 0,2477	Yes	****	<0,0001
SE:E 4° vs. SE:EC 3	0,18	0,1123 to 0,2477	Yes	****	<0,0001
SE:E 4° vs. SE:W 0	0,17	0,1023 to 0,2377	Yes	****	<0,0001
SE:E 4° vs. SE:W 3	0,18	0,1123 to 0,2477	Yes	****	<0,0001
SE:E 4° vs. SE:W 7	0,08	0,01233 to 0,1477	Yes	**	0,0043
SE:E 4° vs. SE:W 14	0,11	0,04233 to 0,1777	Yes	****	<0,0001
SE:E 4° vs. SE:WC 0	0,16	0,09233 to 0,2277	Yes	****	<0,0001
SE:E 4° vs. SE:WC 3	0,19	0,1223 to 0,2577	Yes	****	<0,0001
SE:E 4° vs. SE:WC 7	0,08	0,01233 to 0,1477	Yes	**	0,0043
SE:E 4° vs. SL:E 0	0,18	0,1123 to 0,2477	Yes	****	<0,0001
SE:E 4° vs. SL:E 3	0,31	0,2423 to 0,3777	Yes	****	<0,0001
SE:E 4° vs. SL:E 7	0,29	0,2223 to 0,3577	Yes	****	<0,0001
SE:E 4° vs. SL:E 14	0,15	0,08233 to 0,2177	Yes	****	<0,0001
SE:E 4° vs. ST:E 0	0,14	0,07233 to 0,2077	Yes	****	<0,0001
SE:E 4° vs. ST:E 3	0,29	0,2223 to 0,3577	Yes	****	<0,0001
SE:E 4° vs. ST:E 7	0,28	0,2123 to 0,3477	Yes	****	<0,0001
SE:E 4° vs. ST:E 14	0,17	0,1023 to 0,2377	Yes	****	<0,0001

SE:EC 0 vs. SE:EC 7	-0,12	-0,1877 to -0,05233	Yes	****	<0,0001
SE:EC 0 vs. SE:EC 14	-0,16	-0,2277 to -0,09233	Yes	****	<0,0001
SE:EC 0 vs. SE:EC 4°	-0,18	-0,2477 to -0,1123	Yes	****	<0,0001
SE:EC 0 vs. SE:W 0	-0,01	-0,07767 to 0,05767	No	ns	>0,9999
SE:EC 0 vs. SE:W 3	0	-0,06767 to 0,06767	No	ns	>0,9999
SE:EC 0 vs. SE:W 7	-0,1	-0,1677 to -0,03233	Yes	****	<0,0001
SE:EC 0 vs. SE:W 14	-0,07	-0,1377 to -0,002335	Yes	*	0,0326
SE:EC 0 vs. SE:W 4°	-0,18	-0,2477 to -0,1123	Yes	****	<0,0001
SE:EC 0 vs. SE:WC 7	-0,1	-0,1677 to -0,03233	Yes	****	<0,0001
SE:EC 0 vs. SE:WC 14	-0,15	-0,2177 to -0,08233	Yes	****	<0,0001
SE:EC 0 vs. SE:WC 4°	-0,18	-0,2477 to -0,1123	Yes	****	<0,0001
SE:EC 0 vs. SL:EC 3	0,13	0,06233 to 0,1977	Yes	****	<0,0001
SE:EC 0 vs. SL:EC 7	0,11	0,04233 to 0,1777	Yes	****	<0,0001
SE:EC 0 vs. SL:EC 4°	-0,15	-0,2177 to -0,08233	Yes	****	<0,0001
SE:EC 0 vs. ST:EC 3	0,1	0,03233 to 0,1677	Yes	****	<0,0001
SE:EC 0 vs. ST:EC 7	0,1	0,03233 to 0,1677	Yes	****	<0,0001
SE:EC 3 vs. SE:EC 7	-0,12	-0,1877 to -0,05233	Yes	****	<0,0001
SE:EC 3 vs. SE:EC 14	-0,16	-0,2277 to -0,09233	Yes	****	<0,0001
SE:EC 3 vs. SE:EC 4°	-0,18	-0,2477 to -0,1123	Yes	****	<0,0001
SE:EC 3 vs. SE:W 7	-0,1	-0,1677 to -0,03233	Yes	****	<0,0001
SE:EC 3 vs. SE:W 14	-0,07	-0,1377 to -0,002335	Yes	*	0,0326
SE:EC 3 vs. SE:W 4°	-0,18	-0,2477 to -0,1123	Yes	****	<0,0001
SE:EC 3 vs. SE:WC 7	-0,1	-0,1677 to -0,03233	Yes	****	<0,0001
SE:EC 3 vs. SE:WC 14	-0,15	-0,2177 to -0,08233	Yes	****	<0,0001
SE:EC 3 vs. SE:WC 4°	-0,18	-0,2477 to -0,1123	Yes	****	<0,0001
SE:EC 3 vs. SL:EC 3	0,13	0,06233 to 0,1977	Yes	****	<0,0001
SE:EC 3 vs. SL:EC 7	0,11	0,04233 to 0,1777	Yes	****	<0,0001
SE:EC 3 vs. SL:EC 4°	-0,15	-0,2177 to -0,08233	Yes	****	<0,0001
SE:EC 3 vs. ST:EC 3	0,1	0,03233 to 0,1677	Yes	****	<0,0001
SE:EC 3 vs. ST:EC 7	0,1	0,03233 to 0,1677	Yes	****	<0,0001
SE:EC 7 vs. SE:W 0	0,11	0,04233 to 0,1777	Yes	****	<0,0001
SE:EC 7 vs. SE:W 3	0,12	0,05233 to 0,1877	Yes	****	<0,0001
SE:EC 7 vs. SE:WC 0	0,1	0,03233 to 0,1677	Yes	****	<0,0001
SE:EC 7 vs. SE:WC 3	0,13	0,06233 to 0,1977	Yes	****	<0,0001
SE:EC 7 vs. SL:EC 0	0,11	0,04233 to 0,1777	Yes	****	<0,0001
SE:EC 7 vs. SL:EC 3	0,25	0,1823 to 0,3177	Yes	****	<0,0001
SE:EC 7 vs. SL:EC 7	0,23	0,1623 to 0,2977	Yes	****	<0,0001
SE:EC 7 vs. SL:EC 14	0,08	0,01233 to 0,1477	Yes	**	0,0043
SE:EC 7 vs. ST:EC 0	0,09	0,02233 to 0,1577	Yes	***	0,0005
SE:EC 7 vs. ST:EC 3	0,22	0,1523 to 0,2877	Yes	****	<0,0001
SE:EC 7 vs. ST:EC 7	0,22	0,1523 to 0,2877	Yes	****	<0,0001
SE:EC 7 vs. ST:EC 14	0,14	0,07233 to 0,2077	Yes	****	<0,0001
SE:EC 7 vs. ST:EC 4°	0,12	0,05233 to 0,1877	Yes	****	<0,0001

SE:EC 14 vs. SE:W 0	0,15	0,08233 to 0,2177	Yes	****	<0,0001
SE:EC 14 vs. SE:W 3	0,16	0,09233 to 0,2277	Yes	****	<0,0001
SE:EC 14 vs. SE:W 14	0,09	0,02233 to 0,1577	Yes	***	0,0005
SE:EC 14 vs. SE:WC 0	0,14	0,07233 to 0,2077	Yes	****	<0,0001
SE:EC 14 vs. SE:WC 3	0,17	0,1023 to 0,2377	Yes	****	<0,0001
SE:EC 14 vs. SL:EC 0	0,15	0,08233 to 0,2177	Yes	****	<0,0001
SE:EC 14 vs. SL:EC 3	0,29	0,2223 to 0,3577	Yes	****	<0,0001
SE:EC 14 vs. SL:EC 7	0,27	0,2023 to 0,3377	Yes	****	<0,0001
SE:EC 14 vs. SL:EC 14	0,12	0,05233 to 0,1877	Yes	****	<0,0001
SE:EC 14 vs. ST:EC 0	0,13	0,06233 to 0,1977	Yes	****	<0,0001
SE:EC 14 vs. ST:EC 3	0,26	0,1923 to 0,3277	Yes	****	<0,0001
SE:EC 14 vs. ST:EC 7	0,26	0,1923 to 0,3277	Yes	****	<0,0001
SE:EC 14 vs. ST:EC 14	0,18	0,1123 to 0,2477	Yes	****	<0,0001
SE:EC 14 vs. ST:EC 4 <sup>0</sup>	0,16	0,09233 to 0,2277	Yes	****	<0,0001
SE:EC 4 <sup>0</sup> vs. SE:W 0	0,17	0,1023 to 0,2377	Yes	****	<0,0001
SE:EC 4 <sup>0</sup> vs. SE:W 3	0,18	0,1123 to 0,2477	Yes	****	<0,0001
SE:EC 4 <sup>0</sup> vs. SE:W 7	0,08	0,01233 to 0,1477	Yes	**	0,0043
SE:EC 4 <sup>0</sup> vs. SE:W 14	0,11	0,04233 to 0,1777	Yes	****	<0,0001
SE:EC 4 <sup>0</sup> vs. SE:WC 0	0,16	0,09233 to 0,2277	Yes	****	<0,0001
SE:EC 4 <sup>0</sup> vs. SE:WC 3	0,19	0,1223 to 0,2577	Yes	****	<0,0001
SE:EC 4 <sup>0</sup> vs. SE:WC 7	0,08	0,01233 to 0,1477	Yes	**	0,0043
SE:EC 4 <sup>0</sup> vs. SL:EC 0	0,17	0,1023 to 0,2377	Yes	****	<0,0001
SE:EC 4 <sup>0</sup> vs. SL:EC 3	0,31	0,2423 to 0,3777	Yes	****	<0,0001
SE:EC 4 <sup>0</sup> vs. SL:EC 7	0,29	0,2223 to 0,3577	Yes	****	<0,0001
SE:EC 4 <sup>0</sup> vs. SL:EC 14	0,14	0,07233 to 0,2077	Yes	****	<0,0001
SE:EC 4 <sup>0</sup> vs. ST:EC 0	0,15	0,08233 to 0,2177	Yes	****	<0,0001
SE:EC 4 <sup>0</sup> vs. ST:EC 3	0,28	0,2123 to 0,3477	Yes	****	<0,0001
SE:EC 4 <sup>0</sup> vs. ST:EC 7	0,28	0,2123 to 0,3477	Yes	****	<0,0001
SE:EC 4 <sup>0</sup> vs. ST:EC 14	0,2	0,1323 to 0,2677	Yes	****	<0,0001
SE:EC 4 <sup>0</sup> vs. ST:EC 4 <sup>0</sup>	0,18	0,1123 to 0,2477	Yes	****	<0,0001
SE:W 0 vs. SE:W 7	-0,09	-0,1577 to -0,02233	Yes	***	0,0005
SE:W 0 vs. SE:W 4 <sup>0</sup>	-0,17	-0,2377 to -0,1023	Yes	****	<0,0001
SE:W 0 vs. SE:WC 7	-0,09	-0,1577 to -0,02233	Yes	***	0,0005
SE:W 0 vs. SE:WC 14	-0,14	-0,2077 to -0,07233	Yes	****	<0,0001
SE:W 0 vs. SE:WC 4 <sup>0</sup>	-0,17	-0,2377 to -0,1023	Yes	****	<0,0001
SE:W 0 vs. SL:W 3	0,13	0,06233 to 0,1977	Yes	****	<0,0001
SE:W 0 vs. SL:W 7	0,12	0,05233 to 0,1877	Yes	****	<0,0001
SE:W 0 vs. SL:W 4 <sup>0</sup>	-0,13	-0,1977 to -0,06233	Yes	****	<0,0001
SE:W 0 vs. ST:W 3	0,11	0,04233 to 0,1777	Yes	****	<0,0001
SE:W 0 vs. ST:W 7	0,1	0,03233 to 0,1677	Yes	****	<0,0001
SE:W 0 vs. ST:W 4 <sup>0</sup>	-0,12	-0,1877 to -0,05233	Yes	****	<0,0001
SE:W 3 vs. SE:W 7	-0,1	-0,1677 to -0,03233	Yes	****	<0,0001
SE:W 3 vs. SE:W 14	-0,07	-0,1377 to -0,002335	Yes	*	0,0326
SE:W 3 vs. SE:W 4 <sup>0</sup>	-0,18	-0,2477 to -0,1123	Yes	****	<0,0001
SE:W 3 vs. SE:WC 7	-0,1	-0,1677 to -0,03233	Yes	****	<0,0001
SE:W 3 vs. SE:WC 14	-0,15	-0,2177 to -0,08233	Yes	****	<0,0001
SE:W 3 vs. SE:WC 4 <sup>0</sup>	-0,18	-0,2477 to -0,1123	Yes	****	<0,0001

SE:W 3 vs. SL:W 3	0,12	0,05233 to 0,1877	Yes	****	<0,0001
SE:W 3 vs. SL:W 7	0,11	0,04233 to 0,1777	Yes	****	<0,0001
SE:W 3 vs. SL:W 4 <sup>0</sup>	-0,14	-0,2077 to -0,07233	Yes	****	<0,0001
SE:W 3 vs. ST:W 3	0,1	0,03233 to 0,1677	Yes	****	<0,0001
SE:W 3 vs. ST:W 7	0,09	0,02233 to 0,1577	Yes	***	0,0005
SE:W 3 vs. ST:W 4 <sup>0</sup>	-0,13	-0,1977 to -0,06233	Yes	****	<0,0001
SE:W 7 vs. SE:W 4 <sup>0</sup>	-0,08	-0,1477 to -0,01233	Yes	**	0,0043
SE:W 7 vs. SE:WC 0	0,08	0,01233 to 0,1477	Yes	**	0,0043
SE:W 7 vs. SE:WC 3	0,11	0,04233 to 0,1777	Yes	****	<0,0001
SE:W 7 vs. SE:WC 4 <sup>0</sup>	-0,08	-0,1477 to -0,01233	Yes	**	0,0043
SE:W 7 vs. SL:W 0	0,11	0,04233 to 0,1777	Yes	****	<0,0001
SE:W 7 vs. SL:W 3	0,22	0,1523 to 0,2877	Yes	****	<0,0001
SE:W 7 vs. SL:W 7	0,21	0,1423 to 0,2777	Yes	****	<0,0001
SE:W 7 vs. ST:W 0	0,08	0,01233 to 0,1477	Yes	**	0,0043
SE:W 7 vs. ST:W 3	0,2	0,1323 to 0,2677	Yes	****	<0,0001
SE:W 7 vs. ST:W 7	0,19	0,1223 to 0,2577	Yes	****	<0,0001
SE:W 7 vs. ST:W 14	0,14	0,07233 to 0,2077	Yes	****	<0,0001
SE:W 14 vs. SE:W 4 <sup>0</sup>	-0,11	-0,1777 to -0,04233	Yes	****	<0,0001
SE:W 14 vs. SE:WC 3	0,08	0,01233 to 0,1477	Yes	**	0,0043
SE:W 14 vs. SE:WC 14	-0,08	-0,1477 to -0,01233	Yes	**	0,0043
SE:W 14 vs. SE:WC 4 <sup>0</sup>	-0,11	-0,1777 to -0,04233	Yes	****	<0,0001
SE:W 14 vs. SL:W 0	0,08	0,01233 to 0,1477	Yes	**	0,0043
SE:W 14 vs. SL:W 3	0,19	0,1223 to 0,2577	Yes	****	<0,0001
SE:W 14 vs. SL:W 7	0,18	0,1123 to 0,2477	Yes	****	<0,0001
SE:W 14 vs. SL:W 4 <sup>0</sup>	-0,07	-0,1377 to -0,002335	Yes	*	0,0326
SE:W 14 vs. ST:W 3	0,17	0,1023 to 0,2377	Yes	****	<0,0001
SE:W 14 vs. ST:W 7	0,16	0,09233 to 0,2277	Yes	****	<0,0001
SE:W 14 vs. ST:W 14	0,11	0,04233 to 0,1777	Yes	****	<0,0001
SE:W 4 <sup>0</sup> vs. SE:WC 0	0,16	0,09233 to 0,2277	Yes	****	<0,0001
SE:W 4 <sup>0</sup> vs. SE:WC 3	0,19	0,1223 to 0,2577	Yes	****	<0,0001
SE:W 4 <sup>0</sup> vs. SE:WC 7	0,08	0,01233 to 0,1477	Yes	**	0,0043
SE:W 4 <sup>0</sup> vs. SL:W 0	0,19	0,1223 to 0,2577	Yes	****	<0,0001
SE:W 4 <sup>0</sup> vs. SL:W 3	0,3	0,2323 to 0,3677	Yes	****	<0,0001
SE:W 4 <sup>0</sup> vs. SL:W 7	0,29	0,2223 to 0,3577	Yes	****	<0,0001
SE:W 4 <sup>0</sup> vs. SL:W 14	0,13	0,06233 to 0,1977	Yes	****	<0,0001
SE:W 4 <sup>0</sup> vs. ST:W 0	0,16	0,09233 to 0,2277	Yes	****	<0,0001
SE:W 4 <sup>0</sup> vs. ST:W 3	0,28	0,2123 to 0,3477	Yes	****	<0,0001
SE:W 4 <sup>0</sup> vs. ST:W 7	0,27	0,2023 to 0,3377	Yes	****	<0,0001
SE:W 4 <sup>0</sup> vs. ST:W 14	0,22	0,1523 to 0,2877	Yes	****	<0,0001
SE:WC 0 vs. SE:WC 7	-0,08	-0,1477 to -0,01233	Yes	**	0,0043
SE:WC 0 vs. SE:WC 14	-0,13	-0,1977 to -0,06233	Yes	****	<0,0001
SE:WC 0 vs. SE:WC 4 <sup>0</sup>	-0,16	-0,2277 to -0,09233	Yes	****	<0,0001
SE:WC 0 vs. SL:WC 3	0,15	0,08233 to 0,2177	Yes	****	<0,0001
SE:WC 0 vs. SL:WC 7	0,14	0,07233 to 0,2077	Yes	****	<0,0001
SE:WC 0 vs. SL:WC 4 <sup>0</sup>	-0,13	-0,1977 to -0,06233	Yes	****	<0,0001
SE:WC 0 vs. ST:WC 3	0,12	0,05233 to 0,1877	Yes	****	<0,0001
SE:WC 0 vs. ST:WC 7	0,12	0,05233 to 0,1877	Yes	****	<0,0001
SE:WC 0 vs. ST:WC 4 <sup>0</sup>	-0,1	-0,1677 to -0,03233	Yes	****	<0,0001

SE:WC 3 vs. SE:WC 7	-0,11	-0,1777 to -0,04233	Yes	****	<0,0001
SE:WC 3 vs. SE:WC 14	-0,16	-0,2277 to -0,09233	Yes	****	<0,0001
SE:WC 3 vs. SE:WC 4 <sup>0</sup>	-0,19	-0,2577 to -0,1223	Yes	****	<0,0001
SE:WC 3 vs. SL:WC 3	0,12	0,05233 to 0,1877	Yes	****	<0,0001
SE:WC 3 vs. SL:WC 7	0,11	0,04233 to 0,1777	Yes	****	<0,0001
SE:WC 3 vs. SL:WC 4 <sup>0</sup>	-0,16	-0,2277 to -0,09233	Yes	****	<0,0001
SE:WC 3 vs. ST:WC 3	0,09	0,02233 to 0,1577	Yes	***	0,0005
SE:WC 3 vs. ST:WC 7	0,09	0,02233 to 0,1577	Yes	***	0,0005
SE:WC 3 vs. ST:WC 4 <sup>0</sup>	-0,13	-0,1977 to -0,06233	Yes	****	<0,0001
SE:WC 7 vs. SE:WC 4 <sup>0</sup>	-0,08	-0,1477 to -0,01233	Yes	**	0,0043
SE:WC 7 vs. SL:WC 0	0,09	0,02233 to 0,1577	Yes	***	0,0005
SE:WC 7 vs. SL:WC 3	0,23	0,1623 to 0,2977	Yes	****	<0,0001
SE:WC 7 vs. SL:WC 7	0,22	0,1523 to 0,2877	Yes	****	<0,0001
SE:WC 7 vs. SL:WC 14	0,08	0,01233 to 0,1477	Yes	**	0,0043
SE:WC 7 vs. ST:WC 0	0,08	0,01233 to 0,1477	Yes	**	0,0043
SE:WC 7 vs. ST:WC 3	0,2	0,1323 to 0,2677	Yes	****	<0,0001
SE:WC 7 vs. ST:WC 7	0,2	0,1323 to 0,2677	Yes	****	<0,0001
SE:WC 7 vs. ST:WC 14	0,11	0,04233 to 0,1777	Yes	****	<0,0001
SE:WC 14 vs. SL:WC 0	0,14	0,07233 to 0,2077	Yes	****	<0,0001
SE:WC 14 vs. SL:WC 3	0,28	0,2123 to 0,3477	Yes	****	<0,0001
SE:WC 14 vs. SL:WC 7	0,27	0,2023 to 0,3377	Yes	****	<0,0001
SE:WC 14 vs. SL:WC 14	0,13	0,06233 to 0,1977	Yes	****	<0,0001
SE:WC 14 vs. ST:WC 0	0,13	0,06233 to 0,1977	Yes	****	<0,0001
SE:WC 14 vs. ST:WC 3	0,25	0,1823 to 0,3177	Yes	****	<0,0001
SE:WC 14 vs. ST:WC 7	0,25	0,1823 to 0,3177	Yes	****	<0,0001
SE:WC 14 vs. ST:WC 14	0,16	0,09233 to 0,2277	Yes	****	<0,0001
SE:WC 4 <sup>0</sup> vs. SL:WC 0	0,17	0,1023 to 0,2377	Yes	****	<0,0001
SE:WC 4 <sup>0</sup> vs. SL:WC 3	0,31	0,2423 to 0,3777	Yes	****	<0,0001
SE:WC 4 <sup>0</sup> vs. SL:WC 7	0,3	0,2323 to 0,3677	Yes	****	<0,0001
SE:WC 4 <sup>0</sup> vs. SL:WC 14	0,16	0,09233 to 0,2277	Yes	****	<0,0001
SE:WC 4 <sup>0</sup> vs. ST:WC 0	0,16	0,09233 to 0,2277	Yes	****	<0,0001
SE:WC 4 <sup>0</sup> vs. ST:WC 3	0,28	0,2123 to 0,3477	Yes	****	<0,0001
SE:WC 4 <sup>0</sup> vs. ST:WC 7	0,28	0,2123 to 0,3477	Yes	****	<0,0001
SE:WC 4 <sup>0</sup> vs. ST:WC 14	0,19	0,1223 to 0,2577	Yes	****	<0,0001
SL:E 0 vs. SL:E 3	0,13	0,06233 to 0,1977	Yes	****	<0,0001
SL:E 0 vs. SL:E 7	0,11	0,04233 to 0,1777	Yes	****	<0,0001
SL:E 0 vs. SL:E 4 <sup>0</sup>	-0,15	-0,2177 to -0,08233	Yes	****	<0,0001
SL:E 0 vs. SL:EC 3	0,13	0,06233 to 0,1977	Yes	****	<0,0001
SL:E 0 vs. SL:EC 7	0,11	0,04233 to 0,1777	Yes	****	<0,0001
SL:E 0 vs. SL:EC 4 <sup>0</sup>	-0,15	-0,2177 to -0,08233	Yes	****	<0,0001
SL:E 0 vs. SL:W 3	0,12	0,05233 to 0,1877	Yes	****	<0,0001
SL:E 0 vs. SL:W 7	0,11	0,04233 to 0,1777	Yes	****	<0,0001
SL:E 0 vs. SL:W 4 <sup>0</sup>	-0,14	-0,2077 to -0,07233	Yes	****	<0,0001
SL:E 0 vs. SL:WC 3	0,13	0,06233 to 0,1977	Yes	****	<0,0001
SL:E 0 vs. SL:WC 7	0,12	0,05233 to 0,1877	Yes	****	<0,0001
SL:E 0 vs. SL:WC 4 <sup>0</sup>	-0,15	-0,2177 to -0,08233	Yes	****	<0,0001

SL:E 0 vs. ST:E 3	0,11	0,04233 to 0,1777	Yes	****	<0,0001
SL:E 0 vs. ST:E 7	0,1	0,03233 to 0,1677	Yes	****	<0,0001
SL:E 0 vs. ST:E 4°	-0,15	-0,2177 to -0,08233	Yes	****	<0,0001
SL:E 3 vs. SL:E 14	-0,16	-0,2277 to -0,09233	Yes	****	<0,0001
SL:E 3 vs. SL:E 4°	-0,28	-0,3477 to -0,2123	Yes	****	<0,0001
SL:E 3 vs. SL:EC 0	-0,14	-0,2077 to -0,07233	Yes	****	<0,0001
SL:E 3 vs. SL:EC 14	-0,17	-0,2377 to -0,1023	Yes	****	<0,0001
SL:E 3 vs. SL:EC 4°	-0,28	-0,3477 to -0,2123	Yes	****	<0,0001
SL:E 3 vs. SL:W 0	-0,12	-0,1877 to -0,05233	Yes	****	<0,0001
SL:E 3 vs. SL:W 14	-0,18	-0,2477 to -0,1123	Yes	****	<0,0001
SL:E 3 vs. SL:W 4°	-0,27	-0,3377 to -0,2023	Yes	****	<0,0001
SL:E 3 vs. SL:WC 0	-0,14	-0,2077 to -0,07233	Yes	****	<0,0001
SL:E 3 vs. SL:WC 14	-0,15	-0,2177 to -0,08233	Yes	****	<0,0001
SL:E 3 vs. SL:WC 4°	-0,28	-0,3477 to -0,2123	Yes	****	<0,0001
SL:E 3 vs. ST:E 0	-0,17	-0,2377 to -0,1023	Yes	****	<0,0001
SL:E 3 vs. ST:E 14	-0,14	-0,2077 to -0,07233	Yes	****	<0,0001
SL:E 3 vs. ST:E 4°	-0,28	-0,3477 to -0,2123	Yes	****	<0,0001
SL:E 7 vs. SL:E 14	-0,14	-0,2077 to -0,07233	Yes	****	<0,0001
SL:E 7 vs. SL:E 4°	-0,26	-0,3277 to -0,1923	Yes	****	<0,0001
SL:E 7 vs. SL:EC 0	-0,12	-0,1877 to -0,05233	Yes	****	<0,0001
SL:E 7 vs. SL:EC 14	-0,15	-0,2177 to -0,08233	Yes	****	<0,0001
SL:E 7 vs. SL:EC 4°	-0,26	-0,3277 to -0,1923	Yes	****	<0,0001
SL:E 7 vs. SL:W 0	-0,1	-0,1677 to -0,03233	Yes	****	<0,0001
SL:E 7 vs. SL:W 14	-0,16	-0,2277 to -0,09233	Yes	****	<0,0001
SL:E 7 vs. SL:W 4°	-0,25	-0,3177 to -0,1823	Yes	****	<0,0001
SL:E 7 vs. SL:WC 0	-0,12	-0,1877 to -0,05233	Yes	****	<0,0001
SL:E 7 vs. SL:WC 14	-0,13	-0,1977 to -0,06233	Yes	****	<0,0001
SL:E 7 vs. SL:WC 4°	-0,26	-0,3277 to -0,1923	Yes	****	<0,0001
SL:E 7 vs. ST:E 0	-0,15	-0,2177 to -0,08233	Yes	****	<0,0001
SL:E 7 vs. ST:E 14	-0,12	-0,1877 to -0,05233	Yes	****	<0,0001
SL:E 7 vs. ST:E 4°	-0,26	-0,3277 to -0,1923	Yes	****	<0,0001
SL:E 14 vs. SL:E 4°	-0,12	-0,1877 to -0,05233	Yes	****	<0,0001
SL:E 14 vs. SL:EC 3	0,16	0,09233 to 0,2277	Yes	****	<0,0001
SL:E 14 vs. SL:EC 7	0,14	0,07233 to 0,2077	Yes	****	<0,0001
SL:E 14 vs. SL:EC 4°	-0,12	-0,1877 to -0,05233	Yes	****	<0,0001
SL:E 14 vs. SL:W 3	0,15	0,08233 to 0,2177	Yes	****	<0,0001
SL:E 14 vs. SL:W 7	0,14	0,07233 to 0,2077	Yes	****	<0,0001
SL:E 14 vs. SL:W 4°	-0,11	-0,1777 to -0,04233	Yes	****	<0,0001
SL:E 14 vs. SL:WC 3	0,16	0,09233 to 0,2277	Yes	****	<0,0001
SL:E 14 vs. SL:WC 7	0,15	0,08233 to 0,2177	Yes	****	<0,0001
SL:E 14 vs. SL:WC 4°	-0,12	-0,1877 to -0,05233	Yes	****	<0,0001
SL:E 14 vs. ST:E 3	0,14	0,07233 to 0,2077	Yes	****	<0,0001
SL:E 14 vs. ST:E 7	0,13	0,06233 to 0,1977	Yes	****	<0,0001
SL:E 14 vs. ST:E 4°	-0,12	-0,1877 to -0,05233	Yes	****	<0,0001
SL:E 4° vs. SL:EC 0	0,14	0,07233 to 0,2077	Yes	****	<0,0001
SL:E 4° vs. SL:EC 3	0,28	0,2123 to 0,3477	Yes	****	<0,0001
SL:E 4° vs. SL:EC 7	0,26	0,1923 to 0,3277	Yes	****	<0,0001
SL:E 4° vs. SL:EC 14	0,11	0,04233 to 0,1777	Yes	****	<0,0001

SL:E 4 <sup>0</sup> vs. SL:W 0	0,16	0,09233 to 0,2277	Yes	****	<0,0001
SL:E 4 <sup>0</sup> vs. SL:W 3	0,27	0,2023 to 0,3377	Yes	****	<0,0001
SL:E 4 <sup>0</sup> vs. SL:W 7	0,26	0,1923 to 0,3277	Yes	****	<0,0001
SL:E 4 <sup>0</sup> vs. SL:W 14	0,1	0,03233 to 0,1677	Yes	****	<0,0001
SL:E 4 <sup>0</sup> vs. SL:WC 0	0,14	0,07233 to 0,2077	Yes	****	<0,0001
SL:E 4 <sup>0</sup> vs. SL:WC 3	0,28	0,2123 to 0,3477	Yes	****	<0,0001
SL:E 4 <sup>0</sup> vs. SL:WC 7	0,27	0,2023 to 0,3377	Yes	****	<0,0001
SL:E 4 <sup>0</sup> vs. SL:WC 14	0,13	0,06233 to 0,1977	Yes	****	<0,0001
SL:E 4 <sup>0</sup> vs. ST:E 0	0,11	0,04233 to 0,1777	Yes	****	<0,0001
SL:E 4 <sup>0</sup> vs. ST:E 3	0,26	0,1923 to 0,3277	Yes	****	<0,0001
SL:E 4 <sup>0</sup> vs. ST:E 7	0,25	0,1823 to 0,3177	Yes	****	<0,0001
SL:E 4 <sup>0</sup> vs. ST:E 14	0,14	0,07233 to 0,2077	Yes	****	<0,0001
SL:EC 0 vs. SL:EC 3	0,14	0,07233 to 0,2077	Yes	****	<0,0001
SL:EC 0 vs. SL:EC 7	0,12	0,05233 to 0,1877	Yes	****	<0,0001
SL:EC 0 vs. SL:EC 4 <sup>0</sup>	-0,14	-0,2077 to -0,07233	Yes	****	<0,0001
SL:EC 0 vs. SL:W 3	0,13	0,06233 to 0,1977	Yes	****	<0,0001
SL:EC 0 vs. SL:W 7	0,12	0,05233 to 0,1877	Yes	****	<0,0001
SL:EC 0 vs. SL:W 4 <sup>0</sup>	-0,13	-0,1977 to -0,06233	Yes	****	<0,0001
SL:EC 0 vs. SL:WC 3	0,14	0,07233 to 0,2077	Yes	****	<0,0001
SL:EC 0 vs. SL:WC 7	0,13	0,06233 to 0,1977	Yes	****	<0,0001
SL:EC 0 vs. SL:WC 4 <sup>0</sup>	-0,14	-0,2077 to -0,07233	Yes	****	<0,0001
SL:EC 0 vs. ST:EC 3	0,11	0,04233 to 0,1777	Yes	****	<0,0001
SL:EC 0 vs. ST:EC 7	0,11	0,04233 to 0,1777	Yes	****	<0,0001
SL:EC 3 vs. SL:EC 14	-0,17	-0,2377 to -0,1023	Yes	****	<0,0001
SL:EC 3 vs. SL:EC 4 <sup>0</sup>	-0,28	-0,3477 to -0,2123	Yes	****	<0,0001
SL:EC 3 vs. SL:W 0	-0,12	-0,1877 to -0,05233	Yes	****	<0,0001
SL:EC 3 vs. SL:W 14	-0,18	-0,2477 to -0,1123	Yes	****	<0,0001
SL:EC 3 vs. SL:W 4 <sup>0</sup>	-0,27	-0,3377 to -0,2023	Yes	****	<0,0001
SL:EC 3 vs. SL:WC 0	-0,14	-0,2077 to -0,07233	Yes	****	<0,0001
SL:EC 3 vs. SL:WC 14	-0,15	-0,2177 to -0,08233	Yes	****	<0,0001
SL:EC 3 vs. SL:WC 4 <sup>0</sup>	-0,28	-0,3477 to -0,2123	Yes	****	<0,0001
SL:EC 3 vs. ST:EC 0	-0,16	-0,2277 to -0,09233	Yes	****	<0,0001
SL:EC 3 vs. ST:EC 14	-0,11	-0,1777 to -0,04233	Yes	****	<0,0001
SL:EC 3 vs. ST:EC 4 <sup>0</sup>	-0,13	-0,1977 to -0,06233	Yes	****	<0,0001
SL:EC 7 vs. SL:EC 14	-0,15	-0,2177 to -0,08233	Yes	****	<0,0001
SL:EC 7 vs. SL:EC 4 <sup>0</sup>	-0,26	-0,3277 to -0,1923	Yes	****	<0,0001
SL:EC 7 vs. SL:W 0	-0,1	-0,1677 to -0,03233	Yes	****	<0,0001
SL:EC 7 vs. SL:W 14	-0,16	-0,2277 to -0,09233	Yes	****	<0,0001
SL:EC 7 vs. SL:W 4 <sup>0</sup>	-0,25	-0,3177 to -0,1823	Yes	****	<0,0001
SL:EC 7 vs. SL:WC 0	-0,12	-0,1877 to -0,05233	Yes	****	<0,0001
SL:EC 7 vs. SL:WC 14	-0,13	-0,1977 to -0,06233	Yes	****	<0,0001
SL:EC 7 vs. SL:WC 4 <sup>0</sup>	-0,26	-0,3277 to -0,1923	Yes	****	<0,0001
SL:EC 7 vs. ST:EC 0	-0,14	-0,2077 to -0,07233	Yes	****	<0,0001
SL:EC 7 vs. ST:EC 14	-0,09	-0,1577 to -0,02233	Yes	***	0,0005
SL:EC 7 vs. ST:EC 4 <sup>0</sup>	-0,11	-0,1777 to -0,04233	Yes	****	<0,0001
SL:EC 14 vs. SL:EC 4 <sup>0</sup>	-0,11	-0,1777 to -0,04233	Yes	****	<0,0001

SL:EC 14 vs. SL:W 3	0,16	0,09233 to 0,2277	Yes	****	<0,0001
SL:EC 14 vs. SL:W 7	0,15	0,08233 to 0,2177	Yes	****	<0,0001
SL:EC 14 vs. SL:W 4 <sup>0</sup>	-0,1	-0,1677 to -0,03233	Yes	****	<0,0001
SL:EC 14 vs. SL:WC 3	0,17	0,1023 to 0,2377	Yes	****	<0,0001
SL:EC 14 vs. SL:WC 7	0,16	0,09233 to 0,2277	Yes	****	<0,0001
SL:EC 14 vs. SL:WC 4 <sup>0</sup>	-0,11	-0,1777 to -0,04233	Yes	****	<0,0001
SL:EC 14 vs. ST:EC 3	0,14	0,07233 to 0,2077	Yes	****	<0,0001
SL:EC 14 vs. ST:EC 7	0,14	0,07233 to 0,2077	Yes	****	<0,0001
SL:EC 4 <sup>0</sup> vs. SL:W 0	0,16	0,09233 to 0,2277	Yes	****	<0,0001
SL:EC 4 <sup>0</sup> vs. SL:W 3	0,27	0,2023 to 0,3377	Yes	****	<0,0001
SL:EC 4 <sup>0</sup> vs. SL:W 7	0,26	0,1923 to 0,3277	Yes	****	<0,0001
SL:EC 4 <sup>0</sup> vs. SL:W 14	0,1	0,03233 to 0,1677	Yes	****	<0,0001
SL:EC 4 <sup>0</sup> vs. SL:WC 0	0,14	0,07233 to 0,2077	Yes	****	<0,0001
SL:EC 4 <sup>0</sup> vs. SL:WC 3	0,28	0,2123 to 0,3477	Yes	****	<0,0001
SL:EC 4 <sup>0</sup> vs. SL:WC 7	0,27	0,2023 to 0,3377	Yes	****	<0,0001
SL:EC 4 <sup>0</sup> vs. SL:WC 14	0,13	0,06233 to 0,1977	Yes	****	<0,0001
SL:EC 4 <sup>0</sup> vs. ST:EC 0	0,12	0,05233 to 0,1877	Yes	****	<0,0001
SL:EC 4 <sup>0</sup> vs. ST:EC 3	0,25	0,1823 to 0,3177	Yes	****	<0,0001
SL:EC 4 <sup>0</sup> vs. ST:EC 7	0,25	0,1823 to 0,3177	Yes	****	<0,0001
SL:EC 4 <sup>0</sup> vs. ST:EC 14	0,17	0,1023 to 0,2377	Yes	****	<0,0001
SL:EC 4 <sup>0</sup> vs. ST:EC 4 <sup>0</sup>	0,15	0,08233 to 0,2177	Yes	****	<0,0001
SL:W 0 vs. SL:W 3	0,11	0,04233 to 0,1777	Yes	****	<0,0001
SL:W 0 vs. SL:W 7	0,1	0,03233 to 0,1677	Yes	****	<0,0001
SL:W 0 vs. SL:W 4 <sup>0</sup>	-0,15	-0,2177 to -0,08233	Yes	****	<0,0001
SL:W 0 vs. SL:WC 3	0,12	0,05233 to 0,1877	Yes	****	<0,0001
SL:W 0 vs. SL:WC 7	0,11	0,04233 to 0,1777	Yes	****	<0,0001
SL:W 0 vs. SL:WC 4 <sup>0</sup>	-0,16	-0,2277 to -0,09233	Yes	****	<0,0001
SL:W 0 vs. ST:W 3	0,09	0,02233 to 0,1577	Yes	***	0,0005
SL:W 0 vs. ST:W 7	0,08	0,01233 to 0,1477	Yes	**	0,0043
SL:W 0 vs. ST:W 4 <sup>0</sup>	-0,14	-0,2077 to -0,07233	Yes	****	<0,0001
SL:W 3 vs. SL:W 14	-0,17	-0,2377 to -0,1023	Yes	****	<0,0001
SL:W 3 vs. SL:W 4 <sup>0</sup>	-0,26	-0,3277 to -0,1923	Yes	****	<0,0001
SL:W 3 vs. SL:WC 0	-0,13	-0,1977 to -0,06233	Yes	****	<0,0001
SL:W 3 vs. SL:WC 14	-0,14	-0,2077 to -0,07233	Yes	****	<0,0001
SL:W 3 vs. SL:WC 4 <sup>0</sup>	-0,27	-0,3377 to -0,2023	Yes	****	<0,0001
SL:W 3 vs. ST:W 0	-0,14	-0,2077 to -0,07233	Yes	****	<0,0001
SL:W 3 vs. ST:W 14	-0,08	-0,1477 to -0,01233	Yes	**	0,0043
SL:W 3 vs. ST:W 4 <sup>0</sup>	-0,25	-0,3177 to -0,1823	Yes	****	<0,0001
SL:W 7 vs. SL:W 14	-0,16	-0,2277 to -0,09233	Yes	****	<0,0001
SL:W 7 vs. SL:W 4 <sup>0</sup>	-0,25	-0,3177 to -0,1823	Yes	****	<0,0001
SL:W 7 vs. SL:WC 0	-0,12	-0,1877 to -0,05233	Yes	****	<0,0001
SL:W 7 vs. SL:WC 14	-0,13	-0,1977 to -0,06233	Yes	****	<0,0001
SL:W 7 vs. SL:WC 4 <sup>0</sup>	-0,26	-0,3277 to -0,1923	Yes	****	<0,0001

SL:W 7 vs. ST:W 0	-0,13	-0,1977 to -0,06233	Yes	****	<0,0001
SL:W 7 vs. ST:W 14	-0,07	-0,1377 to -0,002335	Yes	*	0,0326
SL:W 7 vs. ST:W 4 <sup>0</sup>	-0,24	-0,3077 to -0,1723	Yes	****	<0,0001
SL:W 14 vs. SL:W 4 <sup>0</sup>	-0,09	-0,1577 to -0,02233	Yes	***	0,0005
SL:W 14 vs. SL:WC 3	0,18	0,1123 to 0,2477	Yes	****	<0,0001
SL:W 14 vs. SL:WC 7	0,17	0,1023 to 0,2377	Yes	****	<0,0001
SL:W 14 vs. SL:WC 4 <sup>0</sup>	-0,1	-0,1677 to -0,03233	Yes	****	<0,0001
SL:W 14 vs. ST:W 3	0,15	0,08233 to 0,2177	Yes	****	<0,0001
SL:W 14 vs. ST:W 7	0,14	0,07233 to 0,2077	Yes	****	<0,0001
SL:W 14 vs. ST:W 14	0,09	0,02233 to 0,1577	Yes	***	0,0005
SL:W 14 vs. ST:W 4 <sup>0</sup>	-0,08	-0,1477 to -0,01233	Yes	**	0,0043
SL:W 4 <sup>0</sup> vs. SL:WC 0	0,13	0,06233 to 0,1977	Yes	****	<0,0001
SL:W 4 <sup>0</sup> vs. SL:WC 3	0,27	0,2023 to 0,3377	Yes	****	<0,0001
SL:W 4 <sup>0</sup> vs. SL:WC 7	0,26	0,1923 to 0,3277	Yes	****	<0,0001
SL:W 4 <sup>0</sup> vs. SL:WC 14	0,12	0,05233 to 0,1877	Yes	****	<0,0001
SL:W 4 <sup>0</sup> vs. ST:W 0	0,12	0,05233 to 0,1877	Yes	****	<0,0001
SL:W 4 <sup>0</sup> vs. ST:W 3	0,24	0,1723 to 0,3077	Yes	****	<0,0001
SL:W 4 <sup>0</sup> vs. ST:W 7	0,23	0,1623 to 0,2977	Yes	****	<0,0001
SL:W 4 <sup>0</sup> vs. ST:W 14	0,18	0,1123 to 0,2477	Yes	****	<0,0001
SL:WC 0 vs. SL:WC 3	0,14	0,07233 to 0,2077	Yes	****	<0,0001
SL:WC 0 vs. SL:WC 7	0,13	0,06233 to 0,1977	Yes	****	<0,0001
SL:WC 0 vs. SL:WC 4 <sup>0</sup>	-0,14	-0,2077 to -0,07233	Yes	****	<0,0001
SL:WC 0 vs. ST:WC 3	0,11	0,04233 to 0,1777	Yes	****	<0,0001
SL:WC 0 vs. ST:WC 7	0,11	0,04233 to 0,1777	Yes	****	<0,0001
SL:WC 0 vs. ST:WC 4 <sup>0</sup>	-0,11	-0,1777 to -0,04233	Yes	****	<0,0001
SL:WC 3 vs. SL:WC 14	-0,15	-0,2177 to -0,08233	Yes	****	<0,0001
SL:WC 3 vs. SL:WC 4 <sup>0</sup>	-0,28	-0,3477 to -0,2123	Yes	****	<0,0001
SL:WC 3 vs. ST:WC 0	-0,15	-0,2177 to -0,08233	Yes	****	<0,0001
SL:WC 3 vs. ST:WC 14	-0,12	-0,1877 to -0,05233	Yes	****	<0,0001
SL:WC 3 vs. ST:WC 4 <sup>0</sup>	-0,25	-0,3177 to -0,1823	Yes	****	<0,0001
SL:WC 7 vs. SL:WC 14	-0,14	-0,2077 to -0,07233	Yes	****	<0,0001
SL:WC 7 vs. SL:WC 4 <sup>0</sup>	-0,27	-0,3377 to -0,2023	Yes	****	<0,0001
SL:WC 7 vs. ST:WC 0	-0,14	-0,2077 to -0,07233	Yes	****	<0,0001
SL:WC 7 vs. ST:WC 14	-0,11	-0,1777 to -0,04233	Yes	****	<0,0001
SL:WC 7 vs. ST:WC 4 <sup>0</sup>	-0,24	-0,3077 to -0,1723	Yes	****	<0,0001
SL:WC 14 vs. SL:WC 4 <sup>0</sup>	-0,13	-0,1977 to -0,06233	Yes	****	<0,0001
SL:WC 14 vs. ST:WC 3	0,12	0,05233 to 0,1877	Yes	****	<0,0001
SL:WC 14 vs. ST:WC 7	0,12	0,05233 to 0,1877	Yes	****	<0,0001
SL:WC 14 vs. ST:WC 4 <sup>0</sup>	-0,1	-0,1677 to -0,03233	Yes	****	<0,0001
SL:WC 4 <sup>0</sup> vs. ST:WC 0	0,13	0,06233 to 0,1977	Yes	****	<0,0001
SL:WC 4 <sup>0</sup> vs. ST:WC 3	0,25	0,1823 to 0,3177	Yes	****	<0,0001
SL:WC 4 <sup>0</sup> vs. ST:WC 7	0,25	0,1823 to 0,3177	Yes	****	<0,0001
SL:WC 4 <sup>0</sup> vs. ST:WC 14	0,16	0,09233 to 0,2277	Yes	****	<0,0001

ST:E 0 vs. ST:E 3	0,15	0,08233 to 0,2177	Yes	****	<0,0001
ST:E 0 vs. ST:E 7	0,14	0,07233 to 0,2077	Yes	****	<0,0001
ST:E 0 vs. ST:E 4°	-0,11	-0,1777 to -0,04233	Yes	****	<0,0001
ST:E 0 vs. ST:EC 3	0,14	0,07233 to 0,2077	Yes	****	<0,0001
ST:E 0 vs. ST:EC 7	0,14	0,07233 to 0,2077	Yes	****	<0,0001
ST:E 0 vs. ST:W 3	0,14	0,07233 to 0,2077	Yes	****	<0,0001
ST:E 0 vs. ST:W 7	0,13	0,06233 to 0,1977	Yes	****	<0,0001
ST:E 0 vs. ST:W 14	0,08	0,01233 to 0,1477	Yes	**	0,0043
ST:E 0 vs. ST:W 4°	-0,09	-0,1577 to -0,02233	Yes	***	0,0005
ST:E 0 vs. ST:WC 3	0,14	0,07233 to 0,2077	Yes	****	<0,0001
ST:E 0 vs. ST:WC 7	0,14	0,07233 to 0,2077	Yes	****	<0,0001
ST:E 0 vs. ST:WC 4°	-0,08	-0,1477 to -0,01233	Yes	**	0,0043
ST:E 3 vs. ST:E 14	-0,12	-0,1877 to -0,05233	Yes	****	<0,0001
ST:E 3 vs. ST:E 4°	-0,26	-0,3277 to -0,1923	Yes	****	<0,0001
ST:E 3 vs. ST:EC 0	-0,14	-0,2077 to -0,07233	Yes	****	<0,0001
ST:E 3 vs. ST:EC 14	-0,09	-0,1577 to -0,02233	Yes	***	0,0005
ST:E 3 vs. ST:EC 4°	-0,11	-0,1777 to -0,04233	Yes	****	<0,0001
ST:E 3 vs. ST:W 0	-0,13	-0,1977 to -0,06233	Yes	****	<0,0001
ST:E 3 vs. ST:W 14	-0,07	-0,1377 to -0,002335	Yes	*	0,0326
ST:E 3 vs. ST:W 4°	-0,24	-0,3077 to -0,1723	Yes	****	<0,0001
ST:E 3 vs. ST:WC 0	-0,13	-0,1977 to -0,06233	Yes	****	<0,0001
ST:E 3 vs. ST:WC 14	-0,1	-0,1677 to -0,03233	Yes	****	<0,0001
ST:E 3 vs. ST:WC 4°	-0,23	-0,2977 to -0,1623	Yes	****	<0,0001
ST:E 7 vs. ST:E 14	-0,11	-0,1777 to -0,04233	Yes	****	<0,0001
ST:E 7 vs. ST:E 4°	-0,25	-0,3177 to -0,1823	Yes	****	<0,0001
ST:E 7 vs. ST:EC 0	-0,13	-0,1977 to -0,06233	Yes	****	<0,0001
ST:E 7 vs. ST:EC 14	-0,08	-0,1477 to -0,01233	Yes	**	0,0043
ST:E 7 vs. ST:EC 4°	-0,1	-0,1677 to -0,03233	Yes	****	<0,0001
ST:E 7 vs. ST:W 0	-0,12	-0,1877 to -0,05233	Yes	****	<0,0001
ST:E 7 vs. ST:W 4°	-0,23	-0,2977 to -0,1623	Yes	****	<0,0001
ST:E 7 vs. ST:WC 0	-0,12	-0,1877 to -0,05233	Yes	****	<0,0001
ST:E 7 vs. ST:WC 3	0	-0,06767 to 0,06767	No	ns	>0,9999
ST:E 7 vs. ST:WC 14	-0,09	-0,1577 to -0,02233	Yes	***	0,0005
ST:E 7 vs. ST:WC 4°	-0,22	-0,2877 to -0,1523	Yes	****	<0,0001
ST:E 14 vs. ST:E 4°	-0,14	-0,2077 to -0,07233	Yes	****	<0,0001
ST:E 14 vs. ST:EC 3	0,11	0,04233 to 0,1777	Yes	****	<0,0001
ST:E 14 vs. ST:EC 7	0,11	0,04233 to 0,1777	Yes	****	<0,0001
ST:E 14 vs. ST:W 3	0,11	0,04233 to 0,1777	Yes	****	<0,0001
ST:E 14 vs. ST:W 7	0,1	0,03233 to 0,1677	Yes	****	<0,0001
ST:E 14 vs. ST:W 4°	-0,12	-0,1877 to -0,05233	Yes	****	<0,0001
ST:E 14 vs. ST:WC 3	0,11	0,04233 to 0,1777	Yes	****	<0,0001
ST:E 14 vs. ST:WC 7	0,11	0,04233 to 0,1777	Yes	****	<0,0001
ST:E 14 vs. ST:WC 4°	-0,11	-0,1777 to -0,04233	Yes	****	<0,0001

ST:E 4° vs. ST:EC 0	0,12	0,05233 to 0,1877	Yes	****	<0,0001
ST:E 4° vs. ST:EC 3	0,25	0,1823 to 0,3177	Yes	****	<0,0001
ST:E 4° vs. ST:EC 7	0,25	0,1823 to 0,3177	Yes	****	<0,0001
ST:E 4° vs. ST:EC 14	0,17	0,1023 to 0,2377	Yes	****	<0,0001
ST:E 4° vs. ST:EC 4°	0,15	0,08233 to 0,2177	Yes	****	<0,0001
ST:E 4° vs. ST:W 0	0,13	0,06233 to 0,1977	Yes	****	<0,0001
ST:E 4° vs. ST:W 3	0,25	0,1823 to 0,3177	Yes	****	<0,0001
ST:E 4° vs. ST:W 7	0,24	0,1723 to 0,3077	Yes	****	<0,0001
ST:E 4° vs. ST:W 14	0,19	0,1223 to 0,2577	Yes	****	<0,0001
ST:E 4° vs. ST:WC 0	0,13	0,06233 to 0,1977	Yes	****	<0,0001
ST:E 4° vs. ST:WC 3	0,25	0,1823 to 0,3177	Yes	****	<0,0001
ST:E 4° vs. ST:WC 7	0,25	0,1823 to 0,3177	Yes	****	<0,0001
ST:E 4° vs. ST:WC 14	0,16	0,09233 to 0,2277	Yes	****	<0,0001
ST:EC 0 vs. ST:EC 3	0,13	0,06233 to 0,1977	Yes	****	<0,0001
ST:EC 0 vs. ST:EC 7	0,13	0,06233 to 0,1977	Yes	****	<0,0001
ST:EC 0 vs. ST:W 3	0,13	0,06233 to 0,1977	Yes	****	<0,0001
ST:EC 0 vs. ST:W 7	0,12	0,05233 to 0,1877	Yes	****	<0,0001
ST:EC 0 vs. ST:W 14	0,07	0,002335 to 0,1377	Yes	*	0,0326
ST:EC 0 vs. ST:W 4°	-0,1	-0,1677 to -0,03233	Yes	****	<0,0001
ST:EC 0 vs. ST:WC 3	0,13	0,06233 to 0,1977	Yes	****	<0,0001
ST:EC 0 vs. ST:WC 7	0,13	0,06233 to 0,1977	Yes	****	<0,0001
ST:EC 0 vs. ST:WC 4°	-0,09	-0,1577 to -0,02233	Yes	***	0,0005
ST:EC 3 vs. ST:EC 14	-0,08	-0,1477 to -0,01233	Yes	**	0,0043
ST:EC 3 vs. ST:EC 4°	-0,1	-0,1677 to -0,03233	Yes	****	<0,0001
ST:EC 3 vs. ST:W 0	-0,12	-0,1877 to -0,05233	Yes	****	<0,0001
ST:EC 3 vs. ST:W 4°	-0,23	-0,2977 to -0,1623	Yes	****	<0,0001
ST:EC 3 vs. ST:WC 0	-0,12	-0,1877 to -0,05233	Yes	****	<0,0001
ST:EC 3 vs. ST:WC 14	-0,09	-0,1577 to -0,02233	Yes	***	0,0005
ST:EC 3 vs. ST:WC 4°	-0,22	-0,2877 to -0,1523	Yes	****	<0,0001
ST:EC 7 vs. ST:EC 14	-0,08	-0,1477 to -0,01233	Yes	**	0,0043
ST:EC 7 vs. ST:EC 4°	-0,1	-0,1677 to -0,03233	Yes	****	<0,0001
ST:EC 7 vs. ST:W 0	-0,12	-0,1877 to -0,05233	Yes	****	<0,0001
ST:EC 7 vs. ST:W 4°	-0,23	-0,2977 to -0,1623	Yes	****	<0,0001
ST:EC 7 vs. ST:WC 0	-0,12	-0,1877 to -0,05233	Yes	****	<0,0001
ST:EC 7 vs. ST:WC 14	-0,09	-0,1577 to -0,02233	Yes	***	0,0005
ST:EC 7 vs. ST:WC 4°	-0,22	-0,2877 to -0,1523	Yes	****	<0,0001
ST:EC 14 vs. ST:W 3	0,08	0,01233 to 0,1477	Yes	**	0,0043
ST:EC 14 vs. ST:W 7	0,07	0,002335 to 0,1377	Yes	*	0,0326
ST:EC 14 vs. ST:W 4°	-0,15	-0,2177 to -0,08233	Yes	****	<0,0001
ST:EC 14 vs. ST:WC 3	0,08	0,01233 to 0,1477	Yes	**	0,0043
ST:EC 14 vs. ST:WC 7	0,08	0,01233 to 0,1477	Yes	**	0,0043
ST:EC 14 vs. ST:WC 4°	-0,14	-0,2077 to -0,07233	Yes	****	<0,0001
ST:EC 4° vs. ST:W 3	0,1	0,03233 to 0,1677	Yes	****	<0,0001
ST:EC 4° vs. ST:W 7	0,09	0,02233 to 0,1577	Yes	***	0,0005
ST:EC 4° vs. ST:W 4°	-0,13	-0,1977 to -0,06233	Yes	****	<0,0001
ST:EC 4° vs. ST:WC 3	0,1	0,03233 to 0,1677	Yes	****	<0,0001
ST:EC 4° vs. ST:WC 7	0,1	0,03233 to 0,1677	Yes	****	<0,0001
ST:EC 4° vs. ST:WC 4°	-0,12	-0,1877 to -0,05233	Yes	****	<0,0001

ST:W 0 vs. ST:W 3	0,12	0,05233 to 0,1877	Yes	****	<0,0001
ST:W 0 vs. ST:W 7	0,11	0,04233 to 0,1777	Yes	****	<0,0001
ST:W 0 vs. ST:W 4 <sup>0</sup>	-0,11	-0,1777 to -0,04233	Yes	****	<0,0001
ST:W 0 vs. ST:WC 3	0,12	0,05233 to 0,1877	Yes	****	<0,0001
ST:W 0 vs. ST:WC 7	0,12	0,05233 to 0,1877	Yes	****	<0,0001
ST:W 0 vs. ST:WC 4 <sup>0</sup>	-0,1	-0,1677 to -0,03233	Yes	****	<0,0001
ST:W 3 vs. ST:W 4 <sup>0</sup>	-0,23	-0,2977 to -0,1623	Yes	****	<0,0001
ST:W 3 vs. ST:WC 0	-0,12	-0,1877 to -0,05233	Yes	****	<0,0001
ST:W 3 vs. ST:WC 14	-0,09	-0,1577 to -0,02233	Yes	***	0,0005
ST:W 3 vs. ST:WC 4 <sup>0</sup>	-0,22	-0,2877 to -0,1523	Yes	****	<0,0001
ST:W 7 vs. ST:W 4 <sup>0</sup>	-0,22	-0,2877 to -0,1523	Yes	****	<0,0001
ST:W 7 vs. ST:WC 0	-0,11	-0,1777 to -0,04233	Yes	****	<0,0001
ST:W 7 vs. ST:WC 14	-0,08	-0,1477 to -0,01233	Yes	**	0,0043
ST:W 7 vs. ST:WC 4 <sup>0</sup>	-0,21	-0,2777 to -0,1423	Yes	****	<0,0001
ST:W 14 vs. ST:W 4 <sup>0</sup>	-0,17	-0,2377 to -0,1023	Yes	****	<0,0001
ST:W 14 vs. ST:WC 4 <sup>0</sup>	-0,16	-0,2277 to -0,09233	Yes	****	<0,0001
ST:W 4 <sup>0</sup> vs. ST:WC 0	0,11	0,04233 to 0,1777	Yes	****	<0,0001
ST:W 4 <sup>0</sup> vs. ST:WC 3	0,23	0,1623 to 0,2977	Yes	****	<0,0001
ST:W 4 <sup>0</sup> vs. ST:WC 7	0,23	0,1623 to 0,2977	Yes	****	<0,0001
ST:W 4 <sup>0</sup> vs. ST:WC 14	0,14	0,07233 to 0,2077	Yes	****	<0,0001
ST:WC 0 vs. ST:WC 3	0,12	0,05233 to 0,1877	Yes	****	<0,0001
ST:WC 0 vs. ST:WC 7	0,12	0,05233 to 0,1877	Yes	****	<0,0001
ST:WC 0 vs. ST:WC 4 <sup>0</sup>	-0,1	-0,1677 to -0,03233	Yes	****	<0,0001
ST:WC 3 vs. ST:WC 14	-0,09	-0,1577 to -0,02233	Yes	***	0,0005
ST:WC 3 vs. ST:WC 4 <sup>0</sup>	-0,22	-0,2877 to -0,1523	Yes	****	<0,0001
ST:WC 7 vs. ST:WC 14	-0,09	-0,1577 to -0,02233	Yes	***	0,0005
ST:WC 7 vs. ST:WC 4 <sup>0</sup>	-0,22	-0,2877 to -0,1523	Yes	****	<0,0001
ST:WC 14 vs. ST:WC 4 <sup>0</sup>	-0,13	-0,1977 to -0,06233	Yes	****	<0,0001

### Anexo III -Quadros da análise estatística da degradação

T3

Tukey's multiple comparisons test	Mean Diff,	95,00%CI of dii	Significant?	Summary	Adjusted P Value
SMX_SE-EC vs. CBZ_SE-EC	57	32 to 82	Yes	****	<0,0001
SMX_SE-EC vs. Oxy_SE-EC	48	23 to 73	Yes	****	<0,0001
SMX_SE-EC vs. TCS_SE-EC	44	19 to 69	Yes	****	<0,0001
SMX_SE-EC vs. E2_SE-EC	-58	-83 to -33	Yes	****	<0,0001
CBZ_SE-EC vs. DCF_SE-EC	-35	-60 to -10	Yes	****	<0,0001
CBZ_SE-EC vs. BPA_SE-EC	-76	-101 to -51	Yes	****	<0,0001
CBZ_SE-EC vs. E2_SE-EC	-115	-140 to -90	Yes	****	<0,0001
CBZ_SE-EC vs. EE2_SE-EC	-39	-64 to -14	Yes	****	<0,0001
CBZ_SE-EC vs. IBU_SE-EC	-63	-88 to -38	Yes	****	<0,0001

DCF_SE-EC vs. Oxy_SE-EC	26	1,4 to 51	Yes	*	0,0218
DCF_SE-EC vs. BPA_SE-EC	-41	-66 to -16	Yes	****	<0,0001
DCF_SE-EC vs. E2_SE-EC	-80	-105 to -55	Yes	****	<0,0001
DCF_SE-EC vs. IBU_SE-EC	-28	-53 to -3,4	Yes	**	0,006
Oxy_SE-EC vs. BPA_SE-EC	-67	-92 to -42	Yes	****	<0,0001
Oxy_SE-EC vs. E2_SE-EC	-106	-131 to -81	Yes	****	<0,0001
Oxy_SE-EC vs. EE2_SE-EC	-30	-55 to -5,4	Yes	**	0,0014
Oxy_SE-EC vs. IBU_SE-EC	-54	-79 to -29	Yes	****	<0,0001
Oxy_SE-EC vs. Oxy_ST-EC	-27	-52 to -2,4	Yes	*	0,0116
TCS_SE-EC vs. BPA_SE-EC	-63	-88 to -38	Yes	****	<0,0001
TCS_SE-EC vs. E2_SE-EC	-102	-127 to -77	Yes	****	<0,0001
TCS_SE-EC vs. EE2_SE-EC	-26	-51 to -1,4	Yes	*	0,0218
TCS_SE-EC vs. IBU_SE-EC	-50	-75 to -25	Yes	****	<0,0001
BPA_SE-EC vs. E2_SE-EC	-39	-64 to -14	Yes	****	<0,0001
BPA_SE-EC vs. EE2_SE-EC	37	12 to 62	Yes	****	<0,0001
BPA_SE-EC vs. BPA_ST-EC	33	8,4 to 58	Yes	***	0,0001
E2_SE-EC vs. EE2_SE-EC	76	51 to 101	Yes	****	<0,0001
E2_SE-EC vs. IBU_SE-EC	52	27 to 77	Yes	****	<0,0001
IBU_SE-EC vs. IBU_ST-EC	33	8,4 to 58	Yes	***	0,0001
SMX_SE-WC vs. CBZ_SE-WC	58	33 to 83	Yes	****	<0,0001
SMX_SE-WC vs. Oxy_SE-WC	52	27 to 77	Yes	****	<0,0001
SMX_SE-WC vs. TCS_SE-WC	58	33 to 83	Yes	****	<0,0001
SMX_SE-WC vs. E2_SE-WC	-60	-85 to -35	Yes	****	<0,0001
SMX_SE-WC vs. EE2_SE-WC	31	6,4 to 56	Yes	***	0,0007
CBZ_SE-WC vs. DCF_SE-WC	-37	-62 to -12	Yes	****	<0,0001
CBZ_SE-WC vs. BPA_SE-WC	-68	-93 to -43	Yes	****	<0,0001
CBZ_SE-WC vs. E2_SE-WC	-118	-143 to -93	Yes	****	<0,0001
CBZ_SE-WC vs. EE2_SE-WC	-27	-52 to -2,4	Yes	*	0,0116
CBZ_SE-WC vs. IBU_SE-WC	-56	-81 to -31	Yes	****	<0,0001
CBZ_SE-WC vs. CBZ_SL-WC	-28	-53 to -3,4	Yes	**	0,006
CBZ_SE-WC vs. CBZ_ST-WC	-41	-66 to -16	Yes	****	<0,0001
DCF_SE-WC vs. Oxy_SE-WC	31	6,4 to 56	Yes	***	0,0007
DCF_SE-WC vs. TCS_SE-WC	37	12 to 62	Yes	****	<0,0001
DCF_SE-WC vs. BPA_SE-WC	-31	-56 to -6,4	Yes	***	0,0007
DCF_SE-WC vs. E2_SE-WC	-81	-106 to -56	Yes	****	<0,0001
Oxy_SE-WC vs. BPA_SE-WC	-62	-87 to -37	Yes	****	<0,0001
Oxy_SE-WC vs. E2_SE-WC	-112	-137 to -87	Yes	****	<0,0001
Oxy_SE-WC vs. IBU_SE-WC	-50	-75 to -25	Yes	****	<0,0001

Oxy_SE-WC vs. Oxy_SL-WC	-26	-51 to -1,4	Yes	*	0,0218
Oxy_SE-WC vs. Oxy_ST-WC	-51	-76 to -26	Yes	****	<0,0001
TCS_SE-WC vs. BPA_SE-WC	-68	-93 to -43	Yes	****	<0,0001
TCS_SE-WC vs. E2_SE-WC	-118	-143 to -93	Yes	****	<0,0001
TCS_SE-WC vs. EE2_SE-WC	-27	-52 to -2,4	Yes	*	0,0116
TCS_SE-WC vs. IBU_SE-WC	-56	-81 to -31	Yes	****	<0,0001
TCS_SE-WC vs. TCS_ST-WC	-47	-72 to -22	Yes	****	<0,0001
BPA_SE-WC vs. E2_SE-WC	-50	-75 to -25	Yes	****	<0,0001
BPA_SE-WC vs. EE2_SE-WC	41	16 to 66	Yes	****	<0,0001
E2_SE-WC vs. EE2_SE-WC	91	66 to 116	Yes	****	<0,0001
E2_SE-WC vs. IBU_SE-WC	62	37 to 87	Yes	****	<0,0001
EE2_SE-WC vs. IBU_SE-WC	-29	-54 to -4,4	Yes	**	0,003
SMX_SL-EC vs. CBZ_SL-EC	43	18 to 68	Yes	****	<0,0001
SMX_SL-EC vs. DCF_SL-EC	29	4,4 to 54	Yes	**	0,003
SMX_SL-EC vs. Oxy_SL-EC	45	20 to 70	Yes	****	<0,0001
SMX_SL-EC vs. TCS_SL-EC	48	23 to 73	Yes	****	<0,0001
SMX_SL-EC vs. E2_SL-EC	-48	-73 to -23	Yes	****	<0,0001
CBZ_SL-EC vs. BPA_SL-EC	-29	-54 to -4,4	Yes	**	0,003
CBZ_SL-EC vs. E2_SL-EC	-91	-116 to -66	Yes	****	<0,0001
CBZ_SL-EC vs. IBU_SL-EC	-30	-55 to -5,4	Yes	**	0,0014
DCF_SL-EC vs. E2_SL-EC	-77	-102 to -52	Yes	****	<0,0001
Oxy_SL-EC vs. BPA_SL-EC	-31	-56 to -6,4	Yes	***	0,0007
Oxy_SL-EC vs. E2_SL-EC	-93	-118 to -68	Yes	****	<0,0001
Oxy_SL-EC vs. IBU_SL-EC	-32	-57 to -7,4	Yes	***	0,0003
TCS_SL-EC vs. BPA_SL-EC	-34	-59 to -9,4	Yes	****	<0,0001
TCS_SL-EC vs. E2_SL-EC	-96	-121 to -71	Yes	****	<0,0001
TCS_SL-EC vs. EE2_SL-EC	-25	-50 to -0,41	Yes	*	0,0396
TCS_SL-EC vs. IBU_SL-EC	-35	-60 to -10	Yes	****	<0,0001
BPA_SL-EC vs. E2_SL-EC	-62	-87 to -37	Yes	****	<0,0001
E2_SL-EC vs. EE2_SL-EC	71	46 to 96	Yes	****	<0,0001
E2_SL-EC vs. IBU_SL-EC	61	36 to 86	Yes	****	<0,0001
EE2_SL-EC vs. EE2_ST-EC	27	2,4 to 52	Yes	*	0,0116
SMX_SL-WC vs. CBZ_SL-WC	35	10 to 60	Yes	****	<0,0001
SMX_SL-WC vs. DCF_SL-WC	29	4,4 to 54	Yes	**	0,003
SMX_SL-WC vs. Oxy_SL-WC	31	6,4 to 56	Yes	***	0,0007
SMX_SL-WC vs. TCS_SL-WC	45	20 to 70	Yes	****	<0,0001
SMX_SL-WC vs. E2_SL-WC	-56	-81 to -31	Yes	****	<0,0001

CBZ_SL-WC vs. BPA_SL-WC	-28	-53 to -3,4	Yes	**	0,006
CBZ_SL-WC vs. E2_SL-WC	-91	-116 to -66	Yes	****	<0,0001
DCF_SL-WC vs. E2_SL-WC	-85	-110 to -60	Yes	****	<0,0001
Oxy_SL-WC vs. E2_SL-WC	-87	-112 to -62	Yes	****	<0,0001
Oxy_SL-WC vs. Oxy_ST-WC	-25	-50 to -0,41	Yes	*	0,0396
TCS_SL-WC vs. BPA_SL-WC	-38	-63 to -13	Yes	****	<0,0001
TCS_SL-WC vs. E2_SL-WC	-101	-126 to -76	Yes	****	<0,0001
TCS_SL-WC vs. EE2_SL-WC	-25	-50 to -0,41	Yes	*	0,0396
TCS_SL-WC vs. IBU_SL-WC	-33	-58 to -8,4	Yes	***	0,0001
TCS_SL-WC vs. TCS_ST-WC	-29	-54 to -4,4	Yes	**	0,003
BPA_SL-WC vs. E2_SL-WC	-63	-88 to -38	Yes	****	<0,0001
E2_SL-WC vs. EE2_SL-WC	76	51 to 101	Yes	****	<0,0001
SMX_ST-EC vs. CBZ_ST-EC	48	23 to 73	Yes	****	<0,0001
SMX_ST-EC vs. DCF_ST-EC	44	19 to 69	Yes	****	<0,0001
SMX_ST-EC vs. TCS_ST-EC	45	20 to 70	Yes	****	<0,0001
SMX_ST-EC vs. E2_ST-EC	-54	-79 to -29	Yes	****	<0,0001
SMX_ST-EC vs. EE2_ST-EC	43	18 to 68	Yes	****	<0,0001
SMX_ST-EC vs. IBU_ST-EC	30	5,4 to 55	Yes	**	0,0014
CBZ_ST-EC vs. BPA_ST-EC	-31	-56 to -6,4	Yes	***	0,0007
CBZ_ST-EC vs. E2_ST-EC	-102	-127 to -77	Yes	****	<0,0001
DCF_ST-EC vs. BPA_ST-EC	-27	-52 to -2,4	Yes	*	0,0116
DCF_ST-EC vs. E2_ST-EC	-98	-123 to -73	Yes	****	<0,0001
Oxy_ST-EC vs. E2_ST-EC	-78	-103 to -53	Yes	****	<0,0001
TCS_ST-EC vs. BPA_ST-EC	-28	-53 to -3,4	Yes	**	0,006
TCS_ST-EC vs. E2_ST-EC	-99	-124 to -74	Yes	****	<0,0001
BPA_ST-EC vs. E2_ST-EC	-71	-96 to -46	Yes	****	<0,0001
BPA_ST-EC vs. EE2_ST-EC	26	1,4 to 51	Yes	*	0,0218
E2_ST-EC vs. EE2_ST-EC	97	72 to 122	Yes	****	<0,0001
E2_ST-EC vs. IBU_ST-EC	84	59 to 109	Yes	****	<0,0001
SMX_ST-WC vs. CBZ_ST-WC	32	7,4 to 57	Yes	***	0,0003
SMX_ST-WC vs. DCF_ST-WC	25	0,41 to 50	Yes	*	0,0396
SMX_ST-WC vs. TCS_ST-WC	26	1,4 to 51	Yes	*	0,0218
SMX_ST-WC vs. E2_ST-WC	-44	-69 to -19	Yes	****	<0,0001
SMX_ST-WC vs. EE2_ST-WC	28	3,4 to 53	Yes	**	0,006
CBZ_ST-WC vs. E2_ST-WC	-76	-101 to -51	Yes	****	<0,0001
DCF_ST-WC vs. E2_ST-WC	-69	-94 to -44	Yes	****	<0,0001
Oxy_ST-WC vs. E2_ST-WC	-60	-85 to -35	Yes	****	<0,0001

TCS_ST-WC vs. E2_ST-WC	-70	-95 to -45	Yes	****	<0,0001
BPA_ST-WC vs. E2_ST-WC	-53	-78 to -28	Yes	****	<0,0001
E2_ST-WC vs. EE2_ST-WC	72	47 to 97	Yes	****	<0,0001
E2_ST-WC vs. IBU_ST-WC	52	27 to 77	Yes	****	<0,0001

## T7

Tukey's multiple comparisons test	Mean Diff,	95,00% CI of diff,	Significant?	Summary	Adjusted P Value
SMX_SE-EC vs. CBZ_SE-EC	59	32 to 87	Yes	****	<0,0001
SMX_SE-EC vs. Oxy_SE-EC	28	0,25 to 55	Yes	*	0,0442
SMX_SE-EC vs. TCS_SE-EC	48	20 to 75	Yes	****	<0,0001
CBZ_SE-EC vs. DCF_SE-EC	-66	-93 to -38	Yes	****	<0,0001
CBZ_SE-EC vs. Oxy_SE-EC	-31	-59 to -4	Yes	**	0,0054
CBZ_SE-EC vs. BPA_SE-EC	-67	-94 to -39	Yes	****	<0,0001
CBZ_SE-EC vs. E2_SE-EC	-68	-95 to -40	Yes	****	<0,0001
CBZ_SE-EC vs. EE2_SE-EC	-61	-88 to -33	Yes	****	<0,0001
CBZ_SE-EC vs. IBU_SE-EC	-68	-95 to -40	Yes	****	<0,0001
CBZ_SE-EC vs. CBZ_SL-EC	33	5,6 to 60	Yes	**	0,002
DCF_SE-EC vs. Oxy_SE-EC	34	6,6 to 62	Yes	***	0,001
DCF_SE-EC vs. TCS_SE-EC	54	27 to 82	Yes	****	<0,0001
Oxy_SE-EC vs. BPA_SE-EC	-35	-63 to -7,9	Yes	***	0,0004
Oxy_SE-EC vs. E2_SE-EC	-37	-64 to -9,1	Yes	***	0,0002
Oxy_SE-EC vs. EE2_SE-EC	-29	-57 to -1,9	Yes	*	0,0178
Oxy_SE-EC vs. IBU_SE-EC	-37	-64 to -9,1	Yes	***	0,0002
Oxy_SE-EC vs. Oxy_SL-EC	38	11 to 66	Yes	****	<0,0001
TCS_SE-EC vs. BPA_SE-EC	-56	-83 to -28	Yes	****	<0,0001
TCS_SE-EC vs. E2_SE-EC	-57	-84 to -29	Yes	****	<0,0001
TCS_SE-EC vs. EE2_SE-EC	-50	-77 to -22	Yes	****	<0,0001
TCS_SE-EC vs. IBU_SE-EC	-57	-84 to -29	Yes	****	<0,0001
TCS_SE-EC vs. TCS_SL-EC	39	12 to 66	Yes	****	<0,0001
SMX_SE-WC vs. CBZ_SE-WC	73	46 to 101	Yes	****	<0,0001
SMX_SE-WC vs. Oxy_SE-WC	34	6,7 to 62	Yes	***	0,001
SMX_SE-WC vs. TCS_SE-WC	46	18 to 73	Yes	****	<0,0001
CBZ_SE-WC vs. DCF_SE-WC	-79	-107 to -52	Yes	****	<0,0001
CBZ_SE-WC vs. Oxy_SE-WC	-39	-66 to -12	Yes	****	<0,0001
CBZ_SE-WC vs. TCS_SE-WC	-28	-55 to -0,054	Yes	*	0,0487
CBZ_SE-WC vs. BPA_SE-WC	-82	-109 to -54	Yes	****	<0,0001
CBZ_SE-WC vs. E2_SE-WC	-84	-111 to -56	Yes	****	<0,0001
CBZ_SE-WC vs. EE2_SE-WC	-71	-98 to -43	Yes	****	<0,0001
CBZ_SE-WC vs. IBU_SE-WC	-84	-111 to -56	Yes	****	<0,0001

DCF_SE-WC vs. Oxy_SE-WC	40	13 to 68	Yes	****	<0,0001
DCF_SE-WC vs. TCS_SE-WC	52	24 to 79	Yes	****	<0,0001
DCF_SE-WC vs. TCS_ST-WC	33	5,6 to 61	Yes	**	0,0019
Oxy_SE-WC vs. BPA_SE-WC	-43	-70 to -15	Yes	****	<0,0001
Oxy_SE-WC vs. E2_SE-WC	-45	-72 to -17	Yes	****	<0,0001
Oxy_SE-WC vs. EE2_SE-WC	-32	-59 to -4,5	Yes	**	0,004
Oxy_SE-WC vs. IBU_SE-WC	-45	-72 to -17	Yes	****	<0,0001
TCS_SE-WC vs. BPA_SE-WC	-54	-82 to -27	Yes	****	<0,0001
TCS_SE-WC vs. E2_SE-WC	-56	-83 to -29	Yes	****	<0,0001
TCS_SE-WC vs. EE2_SE-WC	-43	-71 to -16	Yes	****	<0,0001
TCS_SE-WC vs. IBU_SE-WC	-56	-83 to -29	Yes	****	<0,0001
TCS_SE-WC vs. TCS_SL-WC	31	3,2 to 58	Yes	**	0,0084
SMX_SL-EC vs. CBZ_SL-EC	90	62 to 117	Yes	****	<0,0001
SMX_SL-EC vs. Oxy_SL-EC	64	36 to 91	Yes	****	<0,0001
SMX_SL-EC vs. TCS_SL-EC	84	57 to 112	Yes	****	<0,0001
CBZ_SL-EC vs. DCF_SL-EC	-91	-118 to -63	Yes	****	<0,0001
CBZ_SL-EC vs. BPA_SL-EC	-94	-122 to -67	Yes	****	<0,0001
CBZ_SL-EC vs. E2_SL-EC	-101	-128 to -74	Yes	****	<0,0001
CBZ_SL-EC vs. EE2_SL-EC	-85	-112 to -57	Yes	****	<0,0001
CBZ_SL-EC vs. IBU_SL-EC	-101	-128 to -74	Yes	****	<0,0001
CBZ_SL-EC vs. CBZ_ST-EC	-30	-57 to -2,4	Yes	*	0,014
DCF_SL-EC vs. Oxy_SL-EC	65	37 to 92	Yes	****	<0,0001
DCF_SL-EC vs. TCS_SL-EC	86	58 to 113	Yes	****	<0,0001
Oxy_SL-EC vs. BPA_SL-EC	-68	-96 to -41	Yes	****	<0,0001
Oxy_SL-EC vs. E2_SL-EC	-75	-102 to -47	Yes	****	<0,0001
Oxy_SL-EC vs. EE2_SL-EC	-59	-86 to -31	Yes	****	<0,0001
Oxy_SL-EC vs. IBU_SL-EC	-75	-102 to -47	Yes	****	<0,0001
Oxy_SL-EC vs. Oxy_ST-EC	-50	-78 to -23	Yes	****	<0,0001
TCS_SL-EC vs. BPA_SL-EC	-89	-117 to -62	Yes	****	<0,0001
TCS_SL-EC vs. E2_SL-EC	-96	-123 to -68	Yes	****	<0,0001
TCS_SL-EC vs. EE2_SL-EC	-79	-107 to -52	Yes	****	<0,0001
TCS_SL-EC vs. IBU_SL-EC	-96	-123 to -68	Yes	****	<0,0001
TCS_SL-EC vs. TCS_ST-EC	-58	-86 to -31	Yes	****	<0,0001
SMX_SL-WC vs. CBZ_SL-WC	81	54 to 109	Yes	****	<0,0001
SMX_SL-WC vs. Oxy_SL-WC	48	20 to 75	Yes	****	<0,0001
SMX_SL-WC vs. TCS_SL-WC	71	44 to 98	Yes	****	<0,0001

CBZ_SL-WC vs. DCF_SL-WC	-90	-118 to -63	Yes	****	<0,0001
CBZ_SL-WC vs. Oxy_SL-WC	-33	-61 to -5,9	Yes	**	0,0016
CBZ_SL-WC vs. BPA_SL-WC	-91	-119 to -64	Yes	****	<0,0001
CBZ_SL-WC vs. E2_SL-WC	-97	-124 to -69	Yes	****	<0,0001
CBZ_SL-WC vs. EE2_SL-WC	-86	-113 to -59	Yes	****	<0,0001
CBZ_SL-WC vs. IBU_SL-WC	-97	-124 to -69	Yes	****	<0,0001
DCF_SL-WC vs. Oxy_SL-WC	57	30 to 85	Yes	****	<0,0001
DCF_SL-WC vs. TCS_SL-WC	80	53 to 108	Yes	****	<0,0001
Oxy_SL-WC vs. BPA_SL-WC	-58	-86 to -31	Yes	****	<0,0001
Oxy_SL-WC vs. E2_SL-WC	-64	-91 to -36	Yes	****	<0,0001
Oxy_SL-WC vs. EE2_SL-WC	-53	-80 to -25	Yes	****	<0,0001
Oxy_SL-WC vs. IBU_SL-WC	-64	-91 to -36	Yes	****	<0,0001
Oxy_SL-WC vs. Oxy_ST-WC	-39	-66 to -11	Yes	****	<0,0001
TCS_SL-WC vs. BPA_SL-WC	-81	-109 to -54	Yes	****	<0,0001
TCS_SL-WC vs. E2_SL-WC	-87	-114 to -59	Yes	****	<0,0001
TCS_SL-WC vs. EE2_SL-WC	-76	-103 to -48	Yes	****	<0,0001
TCS_SL-WC vs. IBU_SL-WC	-87	-114 to -59	Yes	****	<0,0001
TCS_SL-WC vs. TCS_ST-WC	-49	-77 to -22	Yes	****	<0,0001
SMX_ST-EC vs. CBZ_ST-EC	68	40 to 95	Yes	****	<0,0001
SMX_ST-EC vs. TCS_ST-EC	34	6,3 to 61	Yes	**	0,0012
CBZ_ST-EC vs. DCF_ST-EC	-68	-96 to -41	Yes	****	<0,0001
CBZ_ST-EC vs. Oxy_ST-EC	-46	-74 to -19	Yes	****	<0,0001
CBZ_ST-EC vs. TCS_ST-EC	-34	-61 to -6,5	Yes	**	0,0011
CBZ_ST-EC vs. BPA_ST-EC	-68	-96 to -41	Yes	****	<0,0001
CBZ_ST-EC vs. E2_ST-EC	-71	-99 to -44	Yes	****	<0,0001
CBZ_ST-EC vs. EE2_ST-EC	-64	-92 to -37	Yes	****	<0,0001
CBZ_ST-EC vs. IBU_ST-EC	-71	-99 to -44	Yes	****	<0,0001
DCF_ST-EC vs. TCS_ST-EC	34	6,7 to 62	Yes	***	0,0009
TCS_ST-EC vs. BPA_ST-EC	-34	-62 to -6,7	Yes	***	0,0009
TCS_ST-EC vs. E2_ST-EC	-37	-65 to -9,8	Yes	***	0,0001
TCS_ST-EC vs. EE2_ST-EC	-30	-58 to -3	Yes	**	0,0094
TCS_ST-EC vs. IBU_ST-EC	-37	-65 to -9,8	Yes	***	0,0001
SMX_ST-WC vs. CBZ_ST-WC	68	40 to 95	Yes	****	<0,0001
SMX_ST-WC vs. TCS_ST-WC	34	6,3 to 61	Yes	**	0,0012
CBZ_ST-WC vs. DCF_ST-WC	-68	-96 to -41	Yes	****	<0,0001
CBZ_ST-WC vs. Oxy_ST-WC	-46	-74 to -19	Yes	****	<0,0001
CBZ_ST-WC vs. TCS_ST-WC	-34	-61 to -6,5	Yes	**	0,0011
CBZ_ST-WC vs. BPA_ST-WC	-68	-96 to -41	Yes	****	<0,0001

CBZ_ST-WC vs. E2_ST-WC	-71	-99 to -44	Yes	****	<0,0001
CBZ_ST-WC vs. EE2_ST-WC	-64	-92 to -37	Yes	****	<0,0001
CBZ_ST-WC vs. IBU_ST-WC	-71	-99 to -44	Yes	****	<0,0001
DCF_ST-WC vs. TCS_ST-WC	34	6,7 to 62	Yes	***	0,0009
TCS_ST-WC vs. BPA_ST-WC	-34	-62 to -6,7	Yes	***	0,0009
TCS_ST-WC vs. E2_ST-WC	-37	-65 to -9,8	Yes	***	0,0001
TCS_ST-WC vs. EE2_ST-WC	-30	-58 to -3	Yes	**	0,0094
TCS_ST-WC vs. IBU_ST-WC	-37	-65 to -9,8	Yes	***	0,0001

T14

<b>Tukey's multiple comparisons test</b>	<b>Mean Diff</b>	<b>95,00% CI of diff</b>	<b>Significant?</b>	<b>Summary</b>	<b>Adjusted P Value</b>
SMX_SE-EC vs. CBZ_SE-EC	59	32 to 87	Yes	****	<0,0001
SMX_SE-EC vs. Oxy_SE-EC	28	0,25 to 55	Yes	*	0,0442
SMX_SE-EC vs. TCS_SE-EC	48	20 to 75	Yes	****	<0,0001
CBZ_SE-EC vs. DCF_SE-EC	-66	-93 to -38	Yes	****	<0,0001
CBZ_SE-EC vs. Oxy_SE-EC	-31	-59 to -4	Yes	**	0,0054
CBZ_SE-EC vs. BPA_SE-EC	-67	-94 to -39	Yes	****	<0,0001
CBZ_SE-EC vs. E2_SE-EC	-68	-95 to -40	Yes	****	<0,0001
CBZ_SE-EC vs. EE2_SE-EC	-61	-88 to -33	Yes	****	<0,0001
CBZ_SE-EC vs. IBU_SE-EC	-68	-95 to -40	Yes	****	<0,0001
CBZ_SE-EC vs. CBZ_SL-EC	33	5,6 to 60	Yes	**	0,002
DCF_SE-EC vs. Oxy_SE-EC	34	6,6 to 62	Yes	***	0,001
DCF_SE-EC vs. TCS_SE-EC	54	27 to 82	Yes	****	<0,0001
Oxy_SE-EC vs. BPA_SE-EC	-35	-63 to -7,9	Yes	***	0,0004
Oxy_SE-EC vs. E2_SE-EC	-37	-64 to -9,1	Yes	***	0,0002
Oxy_SE-EC vs. EE2_SE-EC	-29	-57 to -1,9	Yes	*	0,0178
Oxy_SE-EC vs. IBU_SE-EC	-37	-64 to -9,1	Yes	***	0,0002
Oxy_SE-EC vs. Oxy_SL-EC	38	11 to 66	Yes	****	<0,0001
TCS_SE-EC vs. BPA_SE-EC	-56	-83 to -28	Yes	****	<0,0001
TCS_SE-EC vs. E2_SE-EC	-57	-84 to -29	Yes	****	<0,0001
TCS_SE-EC vs. EE2_SE-EC	-50	-77 to -22	Yes	****	<0,0001
TCS_SE-EC vs. IBU_SE-EC	-57	-84 to -29	Yes	****	<0,0001
TCS_SE-EC vs. TCS_SL-EC	39	12 to 66	Yes	****	<0,0001
SMX_SE-WC vs. CBZ_SE-WC	73	46 to 101	Yes	****	<0,0001
SMX_SE-WC vs. Oxy_SE-WC	34	6,7 to 62	Yes	***	0,001
SMX_SE-WC vs. TCS_SE-WC	46	18 to 73	Yes	****	<0,0001

CBZ_SE-WC vs. DCF_SE-WC	-79	-107 to -52	Yes	****	<0,0001
CBZ_SE-WC vs. Oxy_SE-WC	-39	-66 to -12	Yes	****	<0,0001
CBZ_SE-WC vs. TCS_SE-WC	-28	-55 to -0,054	Yes	*	0,0487
CBZ_SE-WC vs. BPA_SE-WC	-82	-109 to -54	Yes	****	<0,0001
CBZ_SE-WC vs. E2_SE-WC	-84	-111 to -56	Yes	****	<0,0001
CBZ_SE-WC vs. EE2_SE-WC	-71	-98 to -43	Yes	****	<0,0001
CBZ_SE-WC vs. IBU_SE-WC	-84	-111 to -56	Yes	****	<0,0001
DCF_SE-WC vs. Oxy_SE-WC	40	13 to 68	Yes	****	<0,0001
DCF_SE-WC vs. TCS_SE-WC	52	24 to 79	Yes	****	<0,0001
Oxy_SE-WC vs. BPA_SE-WC	-43	-70 to -15	Yes	****	<0,0001
Oxy_SE-WC vs. E2_SE-WC	-45	-72 to -17	Yes	****	<0,0001
Oxy_SE-WC vs. EE2_SE-WC	-32	-59 to -4,5	Yes	**	0,004
Oxy_SE-WC vs. IBU_SE-WC	-45	-72 to -17	Yes	****	<0,0001
TCS_SE-WC vs. BPA_SE-WC	-54	-82 to -27	Yes	****	<0,0001
TCS_SE-WC vs. E2_SE-WC	-56	-83 to -29	Yes	****	<0,0001
TCS_SE-WC vs. EE2_SE-WC	-43	-71 to -16	Yes	****	<0,0001
TCS_SE-WC vs. IBU_SE-WC	-56	-83 to -29	Yes	****	<0,0001
TCS_SE-WC vs. TCS_SL-WC	31	3,2 to 58	Yes	**	0,0084
SMX_SL-EC vs. CBZ_SL-EC	90	62 to 117	Yes	****	<0,0001
SMX_SL-EC vs. Oxy_SL-EC	64	36 to 91	Yes	****	<0,0001
SMX_SL-EC vs. TCS_SL-EC	84	57 to 112	Yes	****	<0,0001
CBZ_SL-EC vs. DCF_SL-EC	-91	-118 to -63	Yes	****	<0,0001
CBZ_SL-EC vs. BPA_SL-EC	-94	-122 to -67	Yes	****	<0,0001
CBZ_SL-EC vs. E2_SL-EC	-101	-128 to -74	Yes	****	<0,0001
CBZ_SL-EC vs. EE2_SL-EC	-85	-112 to -57	Yes	****	<0,0001
CBZ_SL-EC vs. IBU_SL-EC	-101	-128 to -74	Yes	****	<0,0001
CBZ_SL-EC vs. CBZ_ST-EC	-30	-57 to -2,4	Yes	*	0,014
DCF_SL-EC vs. Oxy_SL-EC	65	37 to 92	Yes	****	<0,0001
DCF_SL-EC vs. TCS_SL-EC	86	58 to 113	Yes	****	<0,0001
Oxy_SL-EC vs. BPA_SL-EC	-68	-96 to -41	Yes	****	<0,0001
Oxy_SL-EC vs. E2_SL-EC	-75	-102 to -47	Yes	****	<0,0001
Oxy_SL-EC vs. EE2_SL-EC	-59	-86 to -31	Yes	****	<0,0001
Oxy_SL-EC vs. IBU_SL-EC	-75	-102 to -47	Yes	****	<0,0001
Oxy_SL-EC vs. Oxy_ST-EC	-50	-78 to -23	Yes	****	<0,0001
TCS_SL-EC vs. BPA_SL-EC	-89	-117 to -62	Yes	****	<0,0001
TCS_SL-EC vs. E2_SL-EC	-96	-123 to -68	Yes	****	<0,0001
TCS_SL-EC vs. EE2_SL-EC	-79	-107 to -52	Yes	****	<0,0001
TCS_SL-EC vs. IBU_SL-EC	-96	-123 to -68	Yes	****	<0,0001
TCS_SL-EC vs. TCS_ST-EC	-58	-86 to -31	Yes	****	<0,0001

SMX_SL-WC vs. CBZ_SL-WC	81	54 to 109	Yes	****	<0,0001
SMX_SL-WC vs. Oxy_SL-WC	48	20 to 75	Yes	****	<0,0001
SMX_SL-WC vs. TCS_SL-WC	71	44 to 98	Yes	****	<0,0001
CBZ_SL-WC vs. DCF_SL-WC	-90	-118 to -63	Yes	****	<0,0001
CBZ_SL-WC vs. Oxy_SL-WC	-33	-61 to -5,9	Yes	**	0,0016
CBZ_SL-WC vs. BPA_SL-WC	-91	-119 to -64	Yes	****	<0,0001
CBZ_SL-WC vs. E2_SL-WC	-97	-124 to -69	Yes	****	<0,0001
CBZ_SL-WC vs. EE2_SL-WC	-86	-113 to -59	Yes	****	<0,0001
CBZ_SL-WC vs. IBU_SL-WC	-97	-124 to -69	Yes	****	<0,0001
DCF_SL-WC vs. Oxy_SL-WC	57	30 to 85	Yes	****	<0,0001
DCF_SL-WC vs. TCS_SL-WC	80	53 to 108	Yes	****	<0,0001
Oxy_SL-WC vs. BPA_SL-WC	-58	-86 to -31	Yes	****	<0,0001
Oxy_SL-WC vs. E2_SL-WC	-64	-91 to -36	Yes	****	<0,0001
Oxy_SL-WC vs. EE2_SL-WC	-53	-80 to -25	Yes	****	<0,0001
Oxy_SL-WC vs. IBU_SL-WC	-64	-91 to -36	Yes	****	<0,0001
Oxy_SL-WC vs. Oxy_ST-WC	-39	-66 to -11	Yes	****	<0,0001
TCS_SL-WC vs. BPA_SL-WC	-81	-109 to -54	Yes	****	<0,0001
TCS_SL-WC vs. E2_SL-WC	-87	-114 to -59	Yes	****	<0,0001
TCS_SL-WC vs. EE2_SL-WC	-76	-103 to -48	Yes	****	<0,0001
TCS_SL-WC vs. IBU_SL-WC	-87	-114 to -59	Yes	****	<0,0001
TCS_SL-WC vs. TCS_ST-WC	-49	-77 to -22	Yes	****	<0,0001
SMX_ST-EC vs. CBZ_ST-EC	68	40 to 95	Yes	****	<0,0001
SMX_ST-EC vs. TCS_ST-EC	34	6,3 to 61	Yes	**	0,0012
CBZ_ST-EC vs. DCF_ST-EC	-68	-96 to -41	Yes	****	<0,0001
CBZ_ST-EC vs. Oxy_ST-EC	-46	-74 to -19	Yes	****	<0,0001
CBZ_ST-EC vs. TCS_ST-EC	-34	-61 to -6,5	Yes	**	0,0011
CBZ_ST-EC vs. BPA_ST-EC	-68	-96 to -41	Yes	****	<0,0001
DCF_ST-EC vs. TCS_ST-EC	34	6,7 to 62	Yes	***	0,0009
TCS_ST-EC vs. BPA_ST-EC	-34	-62 to -6,7	Yes	***	0,0009
TCS_ST-EC vs. E2_ST-EC	-37	-65 to -9,8	Yes	***	0,0001
TCS_ST-EC vs. EE2_ST-EC	-30	-58 to -3	Yes	**	0,0094
TCS_ST-EC vs. IBU_ST-EC	-37	-65 to -9,8	Yes	***	0,0001
SMX_ST-WC vs. CBZ_ST-WC	68	40 to 95	Yes	****	<0,0001
SMX_ST-WC vs. TCS_ST-WC	34	6,3 to 61	Yes	**	0,0012
CBZ_ST-WC vs. DCF_ST-WC	-68	-96 to -41	Yes	****	<0,0001
CBZ_ST-WC vs. Oxy_ST-WC	-46	-74 to -19	Yes	****	<0,0001
CBZ_ST-WC vs. TCS_ST-WC	-34	-61 to -6,5	Yes	**	0,0011
CBZ_ST-WC vs. BPA_ST-WC	-68	-96 to -41	Yes	****	<0,0001

CBZ_ST-WC vs. E2_ST-WC	-71	-99 to -44	Yes	****	<0,0001
CBZ_ST-WC vs. EE2_ST-WC	-64	-92 to -37	Yes	****	<0,0001
CBZ_ST-WC vs. IBU_ST-WC	-71	-99 to -44	Yes	****	<0,0001
DCF_ST-WC vs. TCS_ST-WC	34	6,7 to 62	Yes	***	0,0009
TCS_ST-WC vs. BPA_ST-WC	-34	-62 to -6,7	Yes	***	0,0009
TCS_ST-WC vs. E2_ST-WC	-37	-65 to -9,8	Yes	***	0,0001
TCS_ST-WC vs. EE2_ST-WC	-30	-58 to -3	Yes	**	0,0094
TCS_ST-WC vs. IBU_ST-WC	-37	-65 to -9,8	Yes	***	0,0001

T14/4°

Tukey's multiple comparisons test	Mean Diff, 95,00% CI of diff,	Significant?	Summary	Adjusted P Value	
CBZ_SE-EC vs. E2_SE-EC	-87	-149 to -25	Yes	****	<0,0001
CBZ_SE-EC vs. CAF_SL-EC	-90	-152 to -28	Yes	****	<0,0001
CBZ_SE-EC vs. E2_SL-EC	-85	-147 to -23	Yes	****	<0,0001
DCF_SE-EC vs. E2_SE-EC	-65	-127 to -2,7	Yes	*	0,0268
Oxy_SE-EC vs. E2_SE-EC	-81	-143 to -19	Yes	***	0,0003
TCS_SE-EC vs. E2_SE-EC	-73	-135 to -11	Yes	**	0,0034
E2_SE-EC vs. EE2_SE-EC	64	1,7 to 126	Yes	*	0,0339
E2_SE-EC vs. IBU_SE-EC	72	9,7 to 134	Yes	**	0,0044
CBZ_SE-WC vs. E2_SE-WC	-74	-136 to -12	Yes	**	0,0026
Oxy_SE-WC vs. E2_SE-WC	-74	-136 to -12	Yes	**	0,0026
TCS_SE-WC vs. E2_SE-WC	-73	-135 to -11	Yes	**	0,0034
BPA_SE-WC vs. BPA_SL-WC	78	16 to 140	Yes	***	0,0008
E2_SE-WC vs. EE2_SE-WC	63	0,71 to 125	Yes	*	0,0426
E2_SE-WC vs. IBU_SE-WC	65	2,7 to 127	Yes	*	0,0268
CBZ_SL-EC vs. E2_SL-EC	-93	-155 to -31	Yes	****	<0,0001
DCF_SL-EC vs. E2_SL-EC	-75	-137 to -13	Yes	**	0,0019
Oxy_SL-EC vs. E2_SL-EC	-96	-158 to -34	Yes	****	<0,0001
TCS_SL-EC vs. E2_SL-EC	-79	-141 to -17	Yes	***	0,0006
BPA_SL-EC vs. E2_SL-EC	-89	-151 to -27	Yes	****	<0,0001
E2_SL-EC vs. IBU_SL-EC	71	8,7 to 133	Yes	**	0,0058
SMX_SL-WC vs. TCS_SL-WC	66	3,7 to 128	Yes	*	0,0211
CBZ_SL-WC vs. E2_SL-WC	-105	-167 to -43	Yes	****	<0,0001
DCF_SL-WC vs. E2_SL-WC	-104	-166 to -42	Yes	****	<0,0001
Oxy_SL-WC vs. E2_SL-WC	-117	-179 to -55	Yes	****	<0,0001

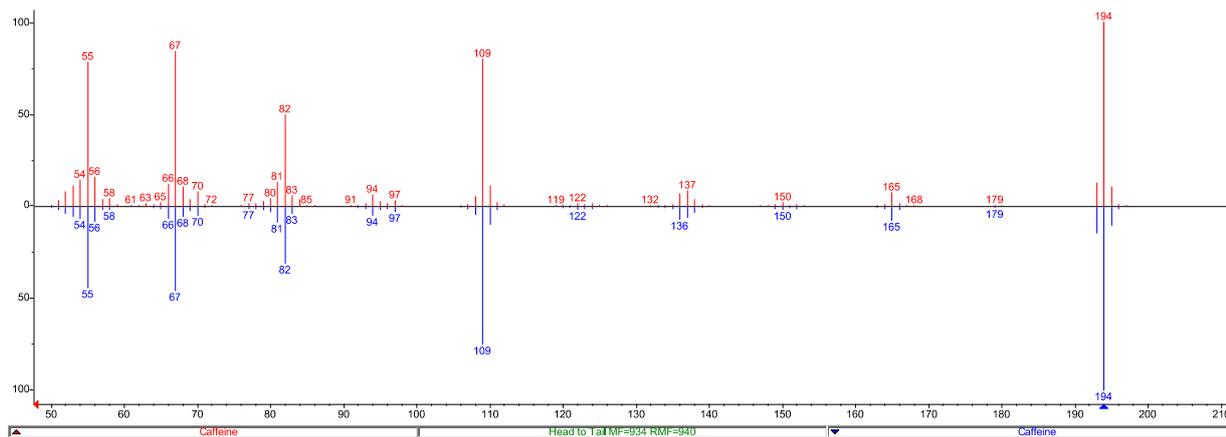
TCS_SL-WC vs. E2_SL-WC	-123	-185 to -61	Yes	****	<0,0001
TCS_SL-WC vs. TCS_ST-WC	-84	-146 to -22	Yes	***	0,0001
BPA_SL-WC vs. E2_SL-WC	-119	-181 to -57	Yes	****	<0,0001
E2_SL-WC vs. EE2_SL-WC	85	23 to 147	Yes	****	<0,0001
E2_SL-WC vs. IBU_SL-WC	79	17 to 141	Yes	***	0,0006
SMX_ST-EC vs. TCS_ST-EC	72	9,7 to 134	Yes	**	0,0044
CBZ_ST-EC vs. E2_ST-EC	-93	-155 to -31	Yes	****	<0,0001
DCF_ST-EC vs. E2_ST-EC	-92	-154 to -30	Yes	****	<0,0001
Oxy_ST-EC vs. E2_ST-EC	-94	-156 to -32	Yes	****	<0,0001
TCS_ST-EC vs. E2_ST-EC	-122	-184 to -60	Yes	****	<0,0001
BPA_ST-EC vs. E2_ST-EC	-86	-148 to -24	Yes	****	<0,0001
E2_ST-EC vs. EE2_ST-EC	81	19 to 143	Yes	***	0,0003
CBZ_ST-WC vs. E2_ST-WC	-71	-133 to -8,7	Yes	**	0,0058
DCF_ST-WC vs. E2_ST-WC	-69	-131 to -6,7	Yes	**	0,0099
Oxy_ST-WC vs. E2_ST-WC	-67	-129 to -4,7	Yes	*	0,0165
BPA_ST-WC vs. E2_ST-WC	-67	-129 to -4,7	Yes	*	0,0165

# Anexo IV - Cromatogramas de análise em GC-TOFMS dos compostos estudados

## SE EC tO

### • Caffeine

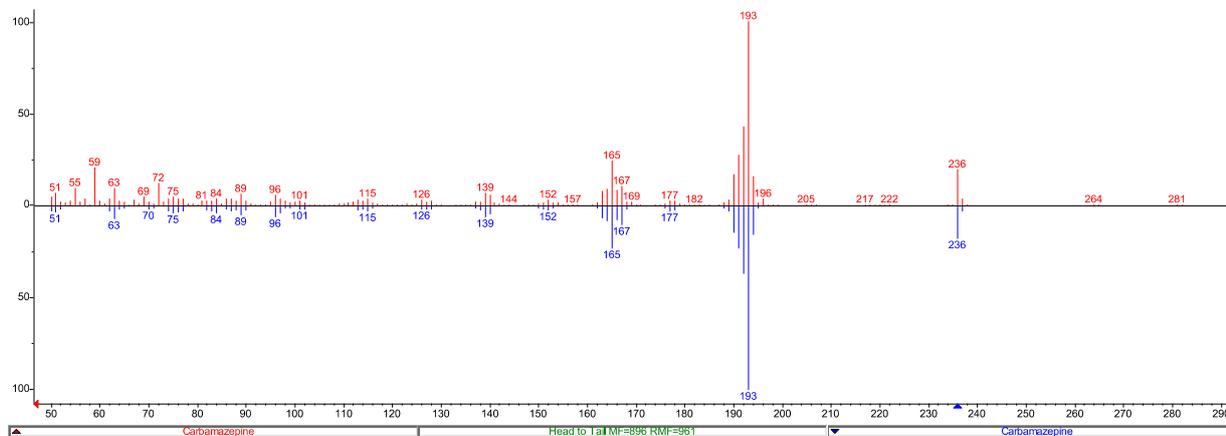
- RT (s): 2285.1
- RI sample (iu): 1841.9
- RI NIST (iu): 1760 (DB-1, 30m)



## SE EC tO

### • Carbamazepine

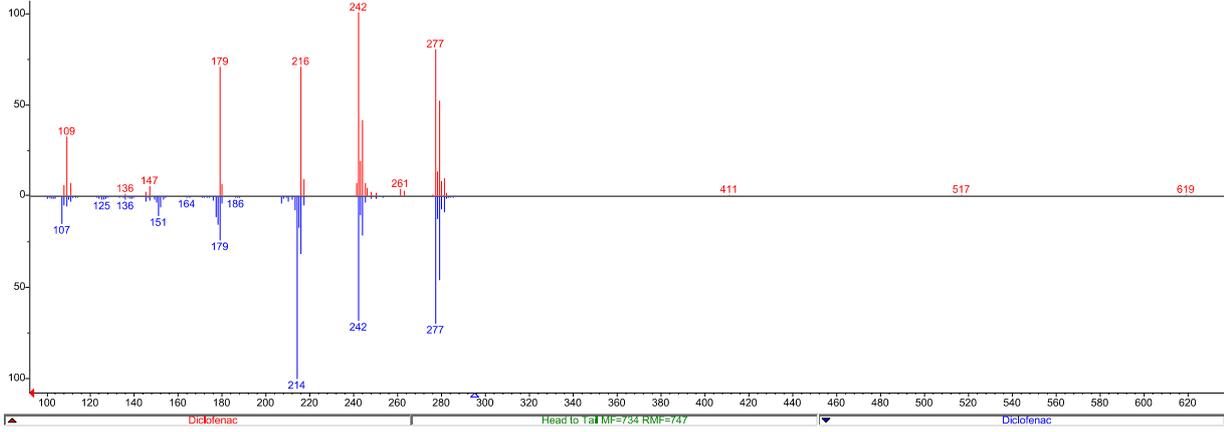
- RT (s): 2981.92
- RI sample (iu): 2320.7
- RI NIST (iu): 2296 (SPB-1, 30m)



SE EC t0

• Diclofenac

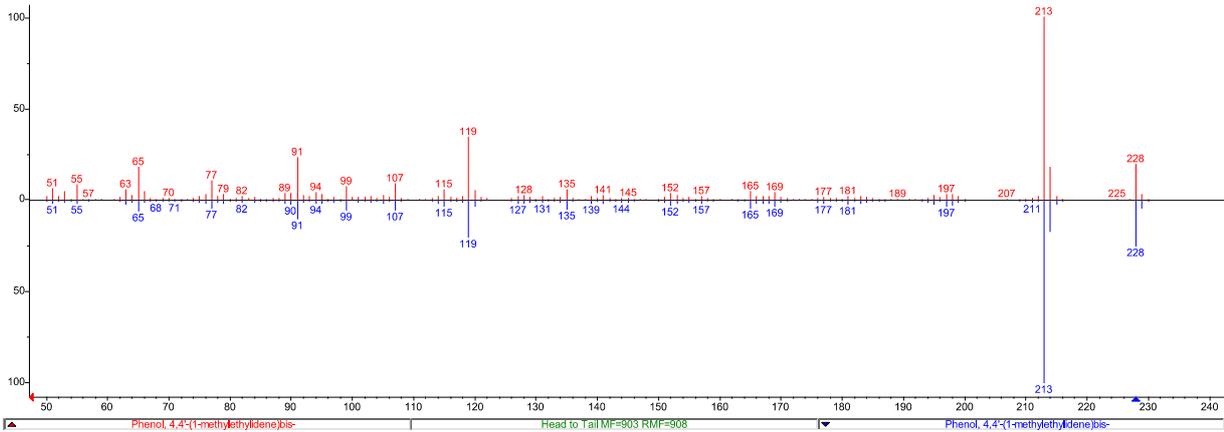
- RT (s): 2746.03
- RI sample (iu): 2157.7
- RI NIST (iu): 2265 (non-polar)



SE EC t0

• Bisphenol A

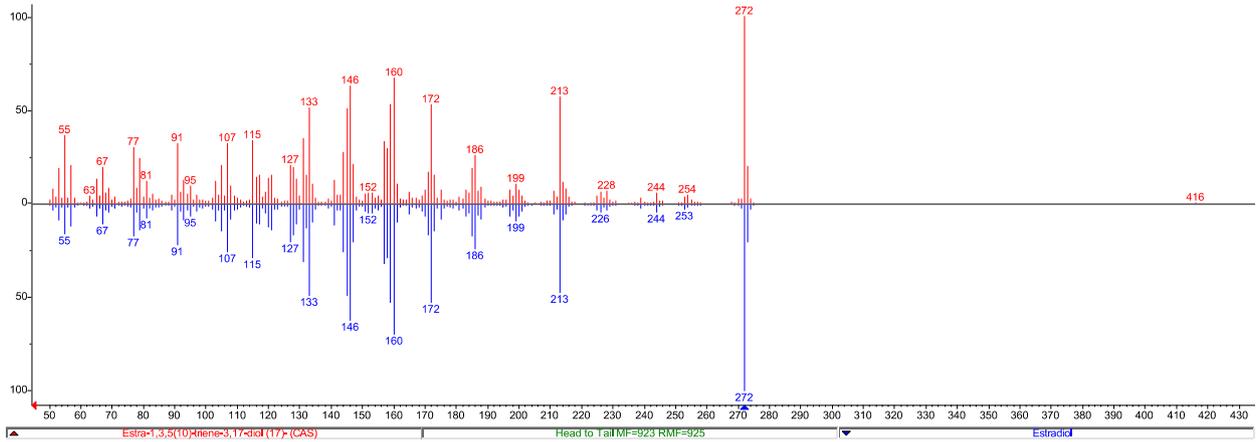
- RT (s): 2749.54
- RI sample (iu): 2160.2
- RI NIST (iu): 2108 (OV-101, 15m)



## SE EC tO

### • Oestradiol

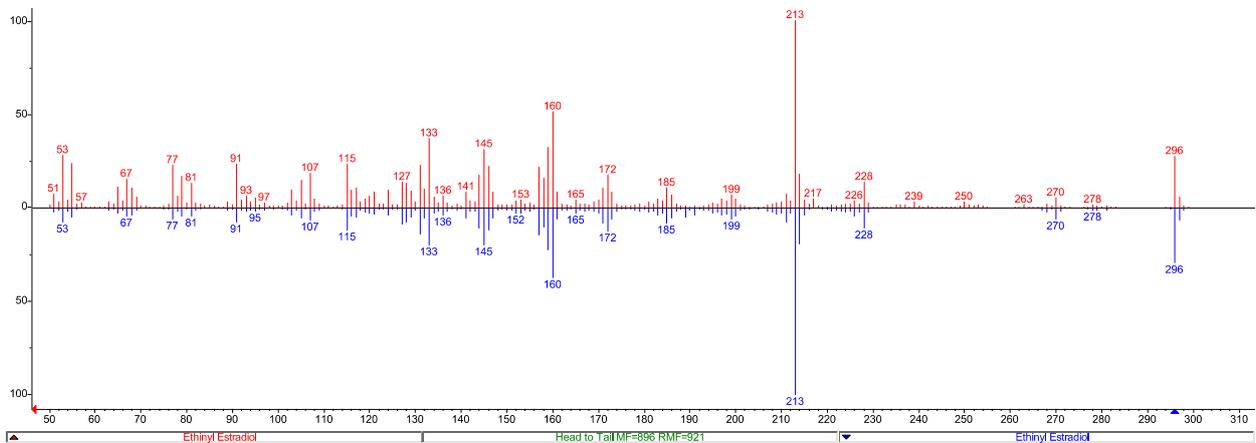
- RT (s): 3299.19
- RI sample (iu): 2539.9
- RI NIST (iu): 2668 (non-polar)



## SE EC tO

### • Ethinyl Estradiol

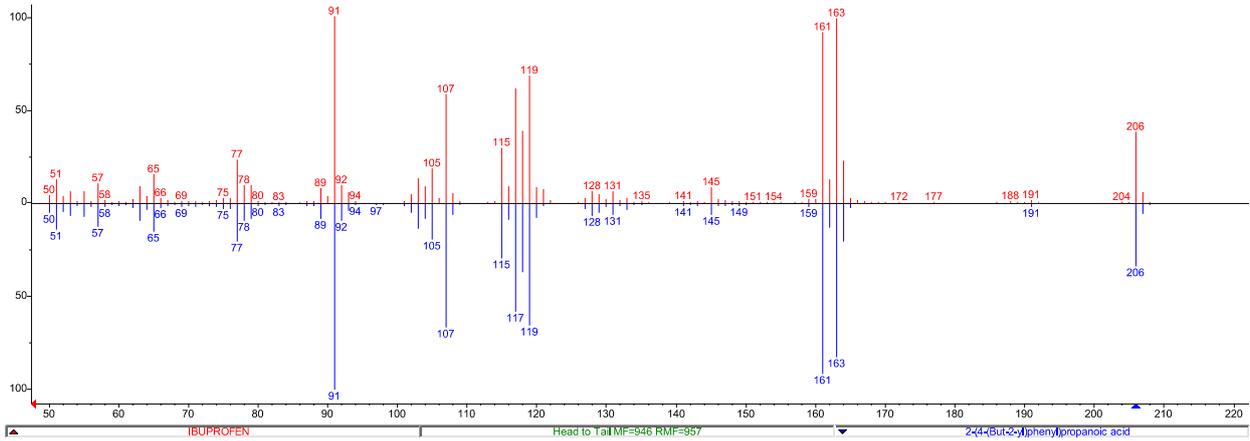
- RT (s): 3361.49
- RI sample (iu): 2583.0
- RI NIST (iu): 2719 (non-polar)



SE EC to

• Ibuprofen

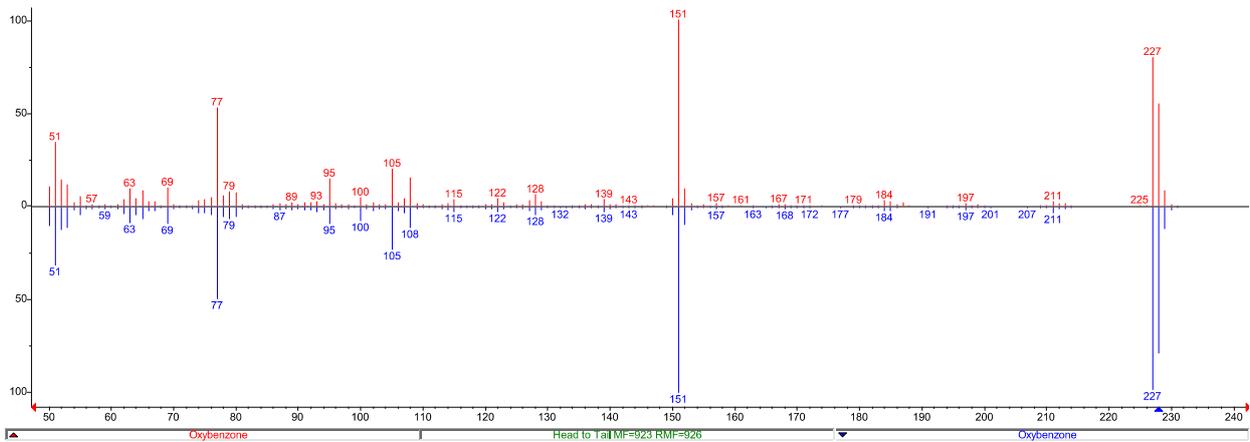
- RT (s): 1929.68
- RI sample (iu): 1620.4
- RI NIST (iu): 1632 (non-polar)



SE EC to

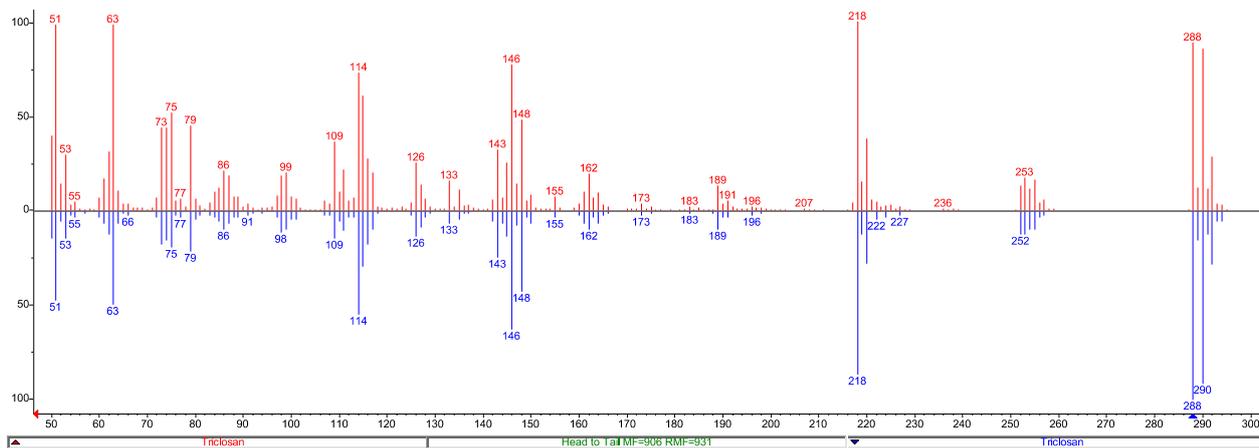
• Oxybenzone

- RT (s): 2556.13
- RI sample (iu): 2026.5
- RI NIST (iu): 2012 (non-polar)



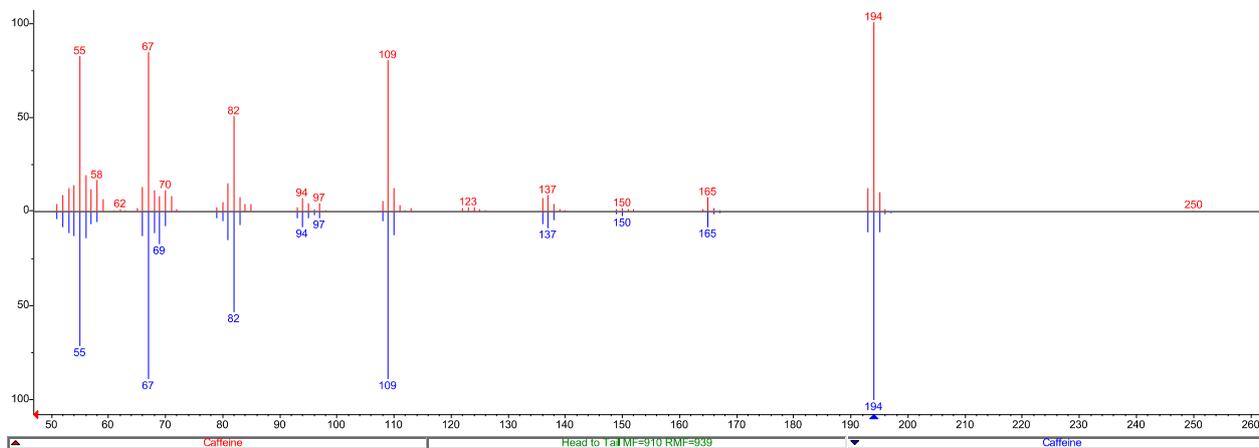
## SE EC t0

- **Triclosan**
  - RT (s): 2658.53
  - RI sample (iu): 2097.3
  - RI NIST (iu): 2114 (DB-5, 30m)



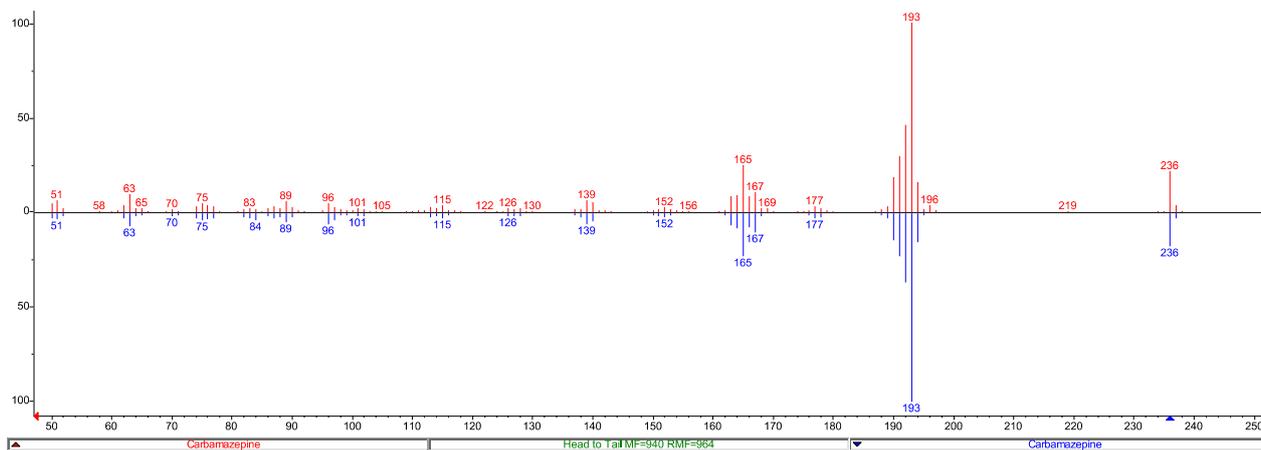
## SE EC t14

- **Caffeine**
  - RT (s): 2284.98
  - RI sample (iu): 1841.8
  - RI NIST (iu): 1760 (DB-1, 30m)



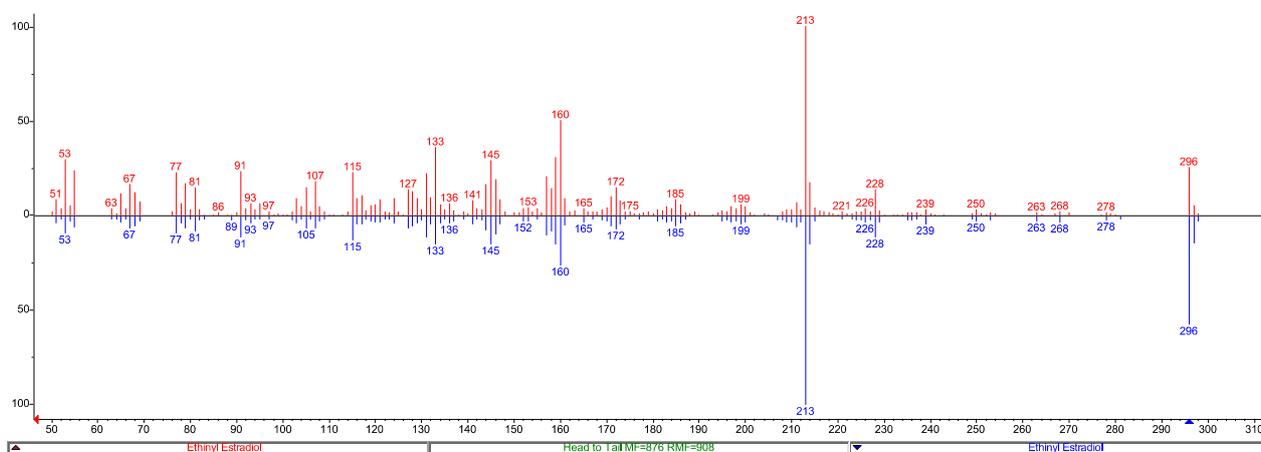
## SE EC t14

- Carbamazepine
  - RT (s): 2980.56
  - RI sample (iu): 2319.8
  - RI NIST (iu): 2296 (SPB-1, 30m)



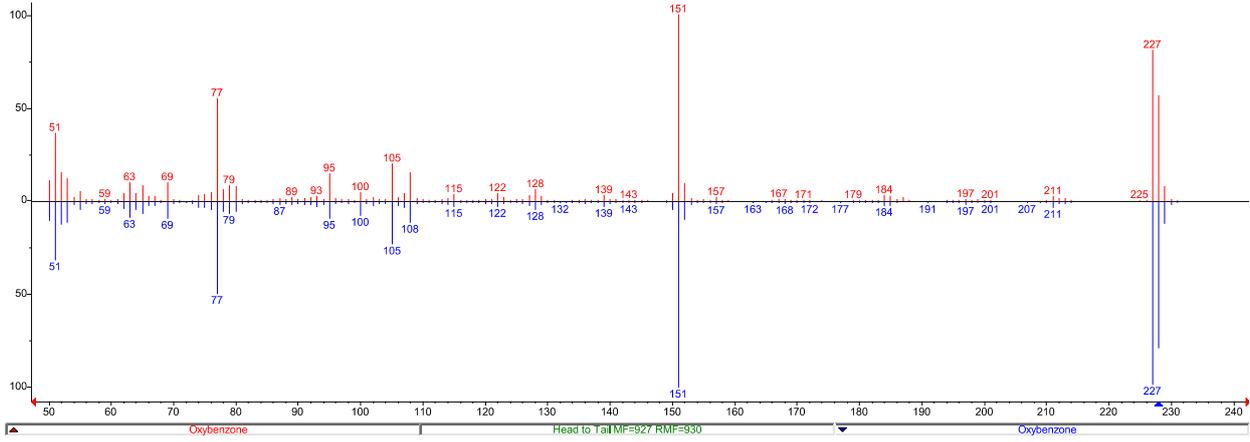
## SE EC t14

- Ethinyl Estradiol
  - RT (s): 3360.96
  - RI sample (iu): 2582.6
  - RI NIST (iu): 2719 (non-polar)



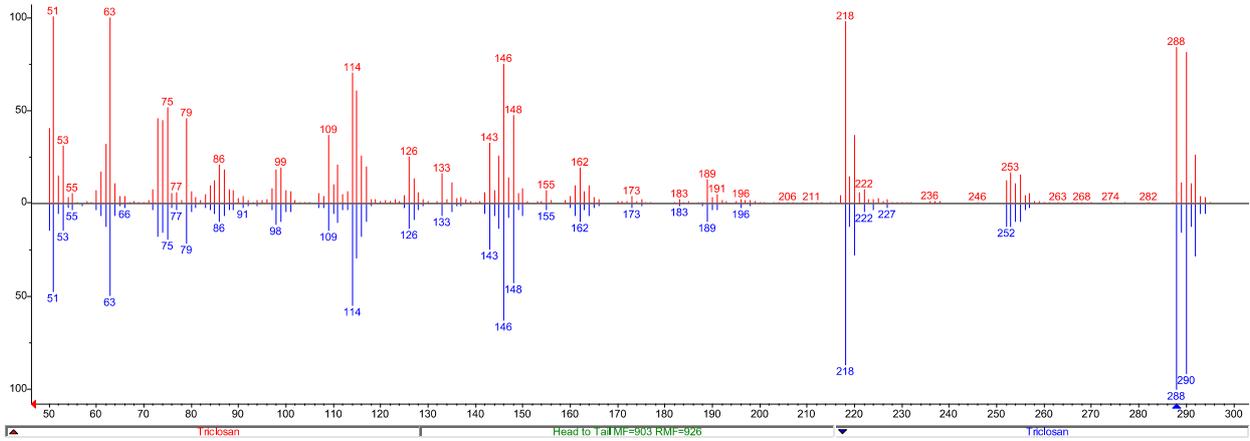
SE EC t14

- Oxybenzone
  - RT (s): 2555.59
  - RI sample (iu): 2026.2
  - RI NIST (iu): 2012 (non-polar)



SE EC t14

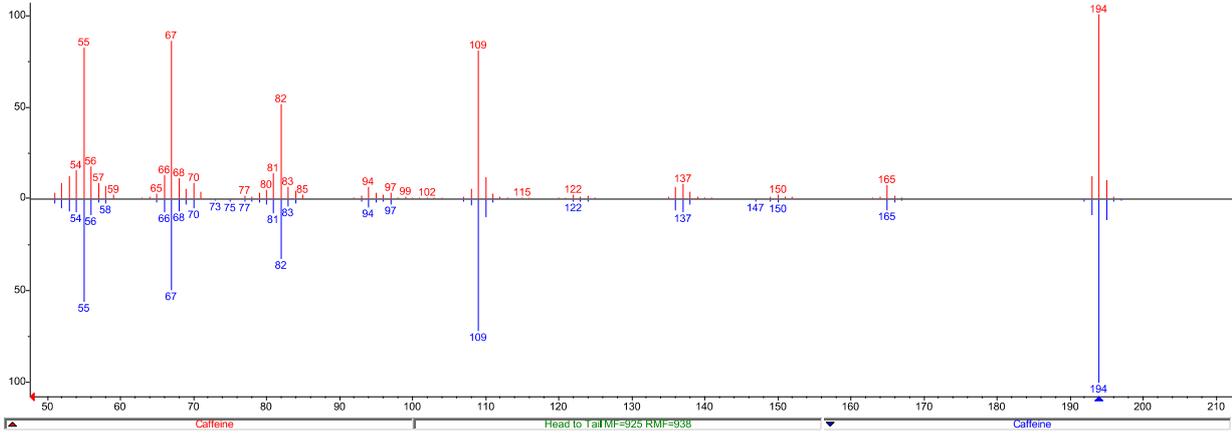
- Triclosan
  - RT (s): 2658.22
  - RI sample (iu): 2097.1
  - RI NIST (iu): 2114 (DB-5, 30m)



## SL EC t0

### • Caffeine

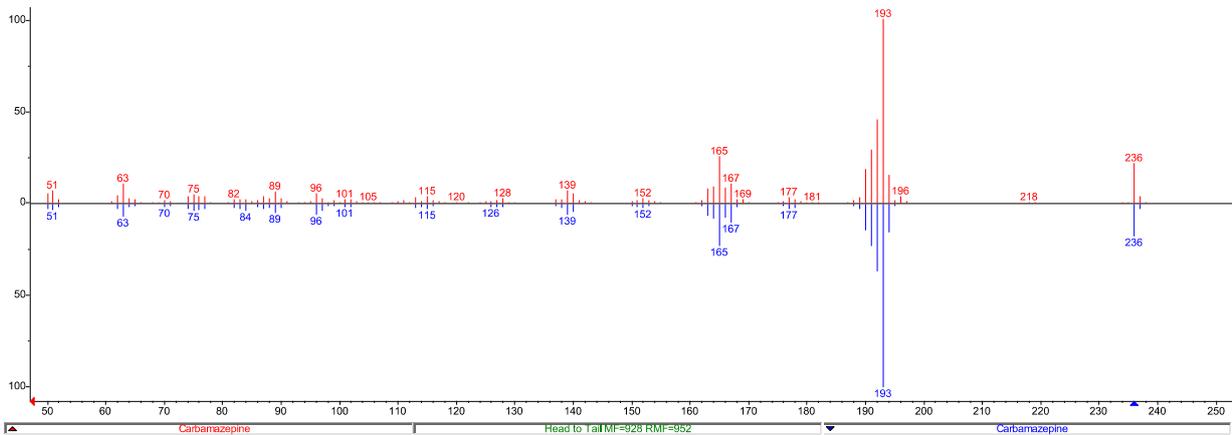
- RT (s): 2287
- RI sample (iu): 1843.1
- RI NIST (iu): 1760 (DB-1, 30m)



## SL EC t0

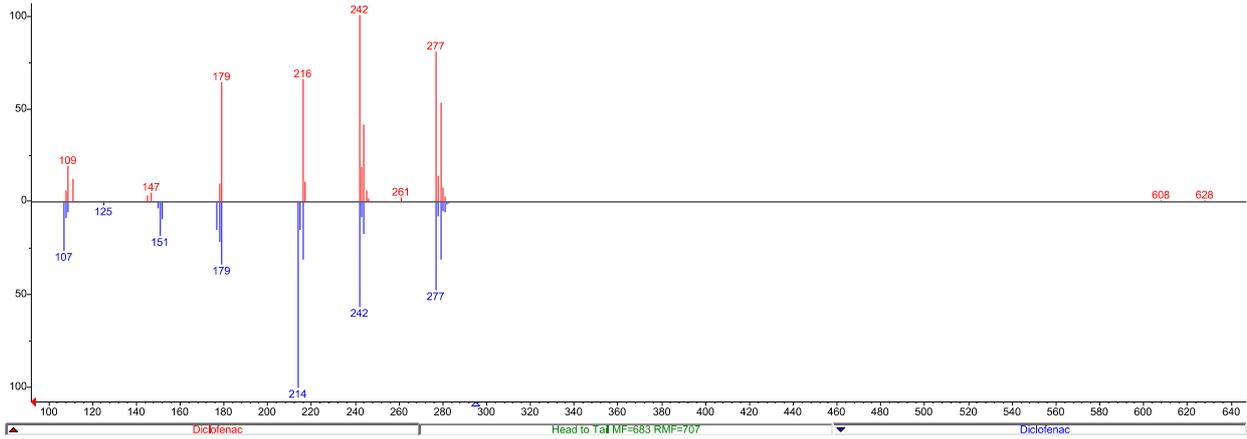
### • Carbamazepine

- RT (s): 2982.53
- RI sample (iu): 2321.1
- RI NIST (iu): 2296 (SPB-1, 30m)



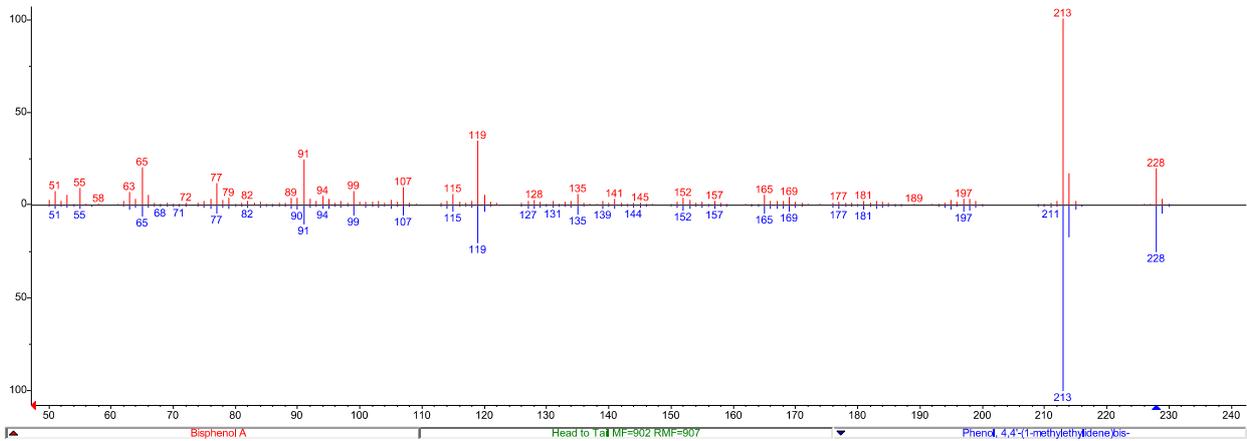
SL EC t0

- Diclofenac
  - RT (s): 2748.07
  - RI sample (iu): 2159.2
  - RI NIST (iu): 2265 (non-polar)



SL EC t0

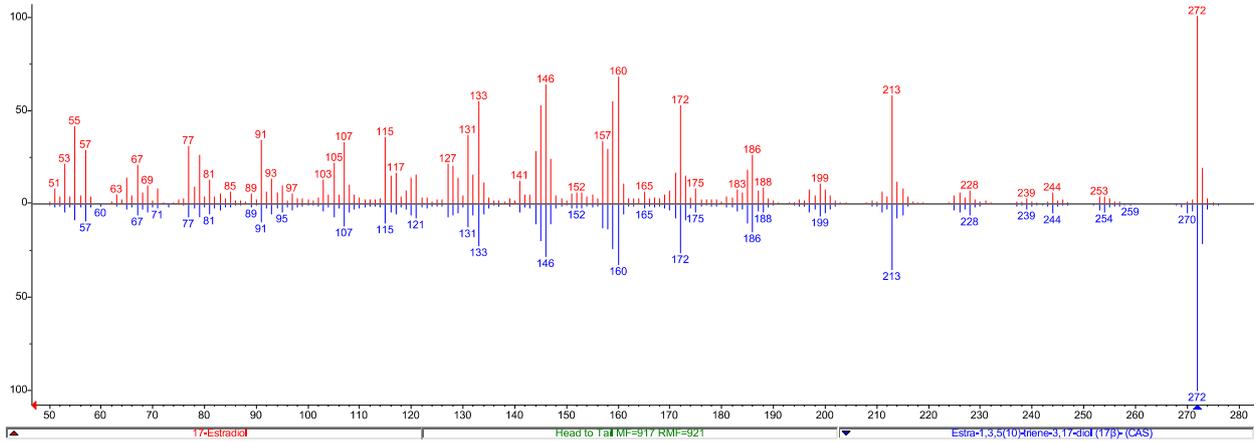
- Bisphenol A
  - RT (s): 2750.96
  - RI sample (iu): 2161.1
  - RI NIST (iu): 2108 (OV-101, 15m)



## SL EC t0

### • Oestradiol

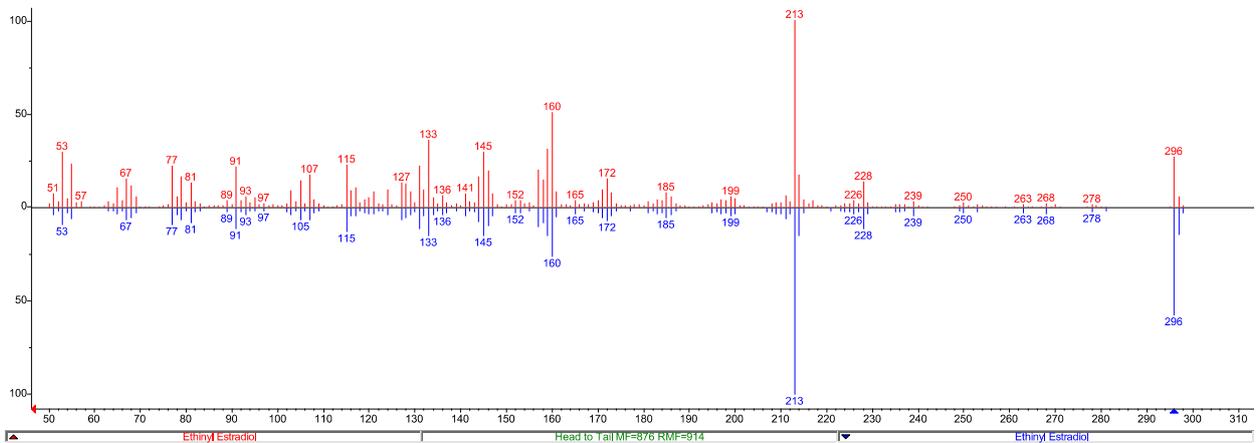
- RT (s): 3300.75
- RI sample (iu): 2541.0
- RI NIST (iu): 2668 (non-polar)



## SL EC t0

### • Ethinyl Estradiol

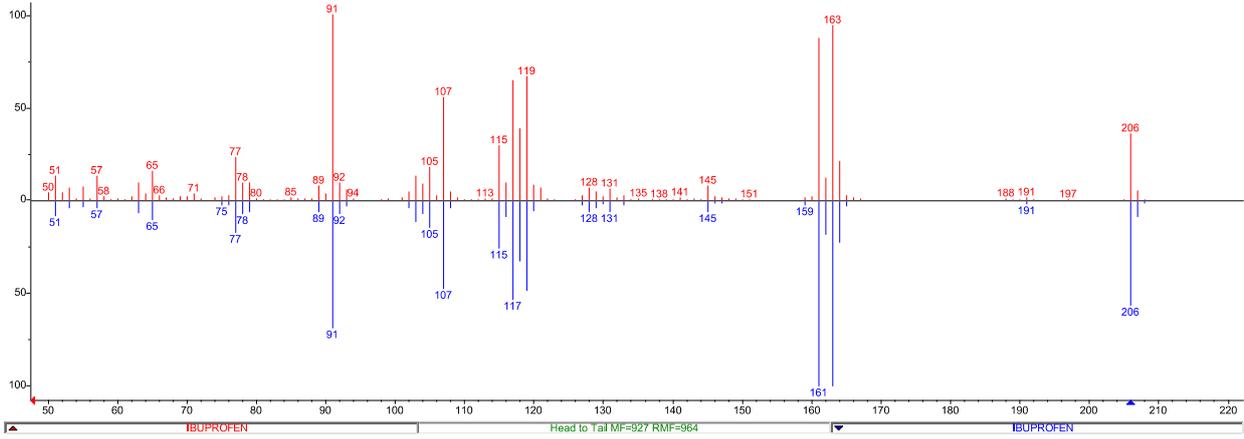
- RT (s): 3362.98
- RI sample (iu): 2584.0
- RI NIST (iu): 2719 (non-polar)



SL EC t0

• Ibuprofen

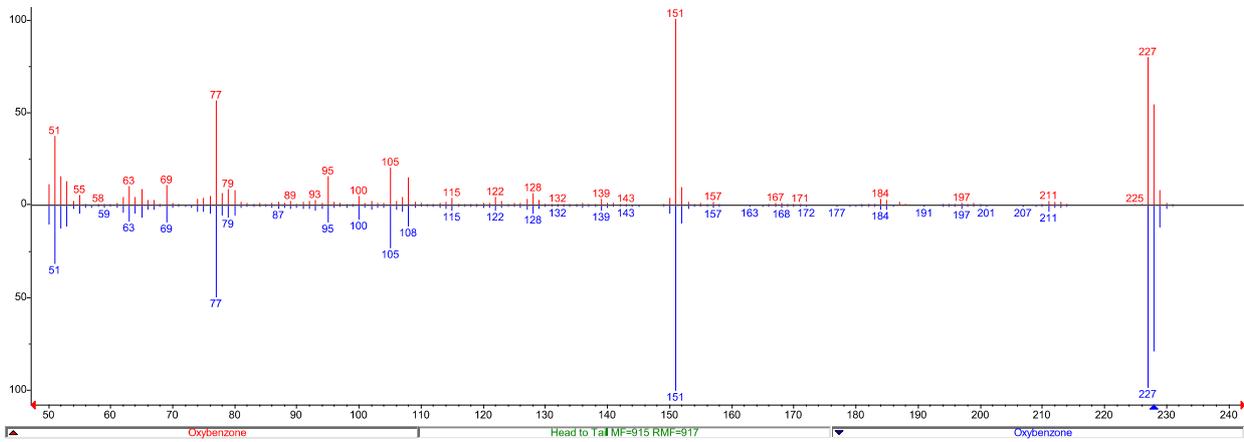
- RT (s): 1928.45
- RI sample (iu): 1619.6
- RI NIST (iu): 1632 (non-polar)



SL EC t0

• Oxybenzone

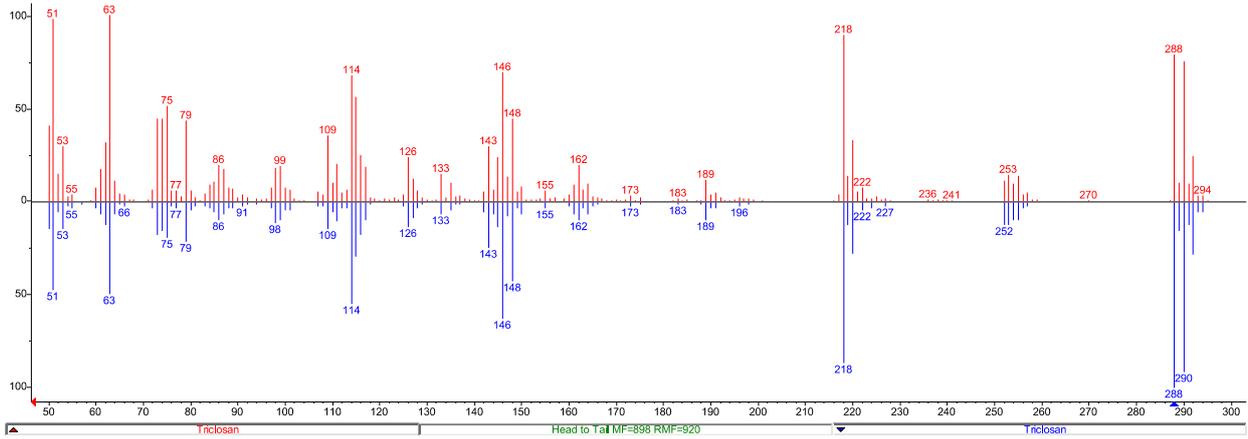
- RT (s): 2557.66
- RI sample (iu): 2027.6
- RI NIST (iu): 2012 (non-polar)



## SL EC t0

### • Triclosan

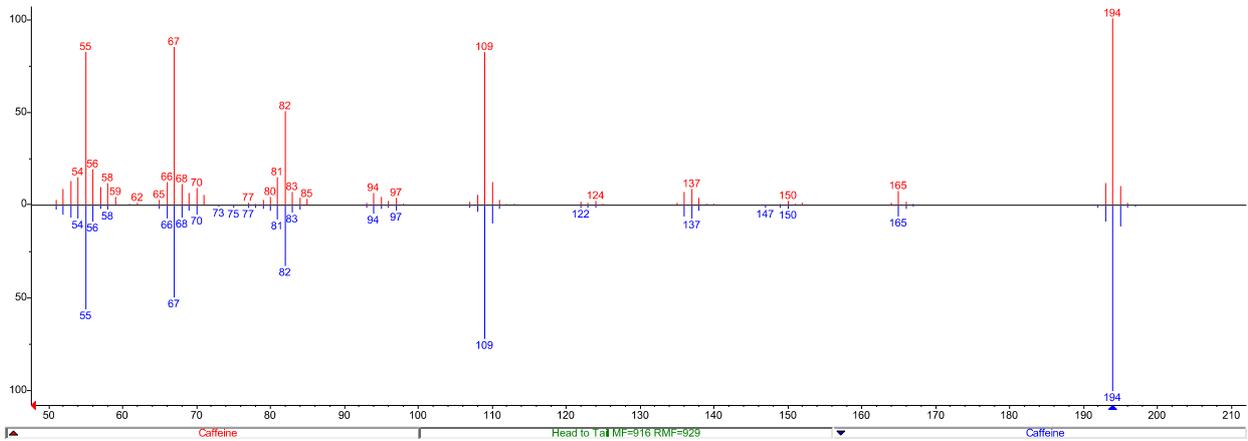
- RT (s): 2660.36
- RI sample (iu): 2098.6
- RI NIST (iu): 2114 (DB-5, 30m)



## SL EC t14

### • Caffeine

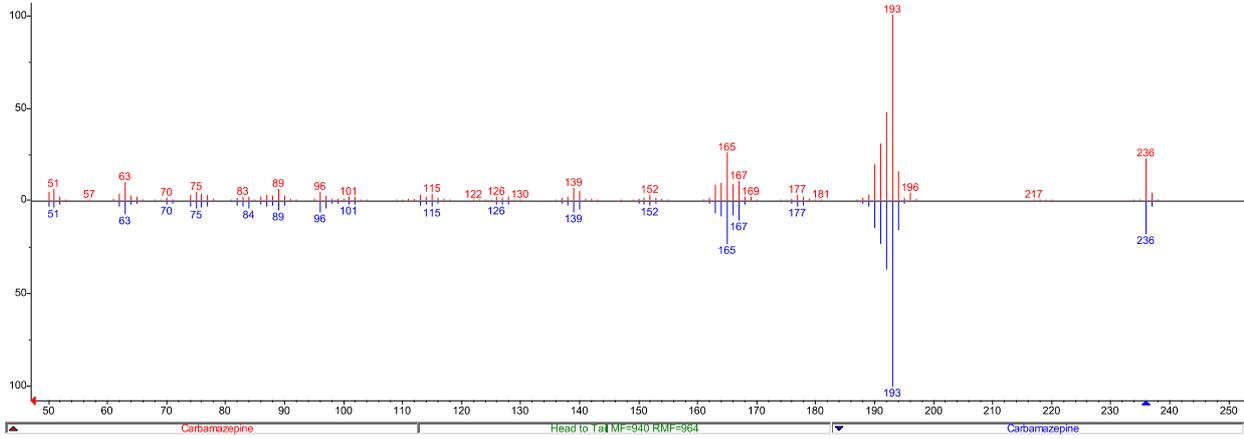
- RT (s): 2285.07
- RI sample (iu): 1841.9
- RI NIST (iu): 1760 (DB-1, 30m)



SL EC t14

• Carbamazepine

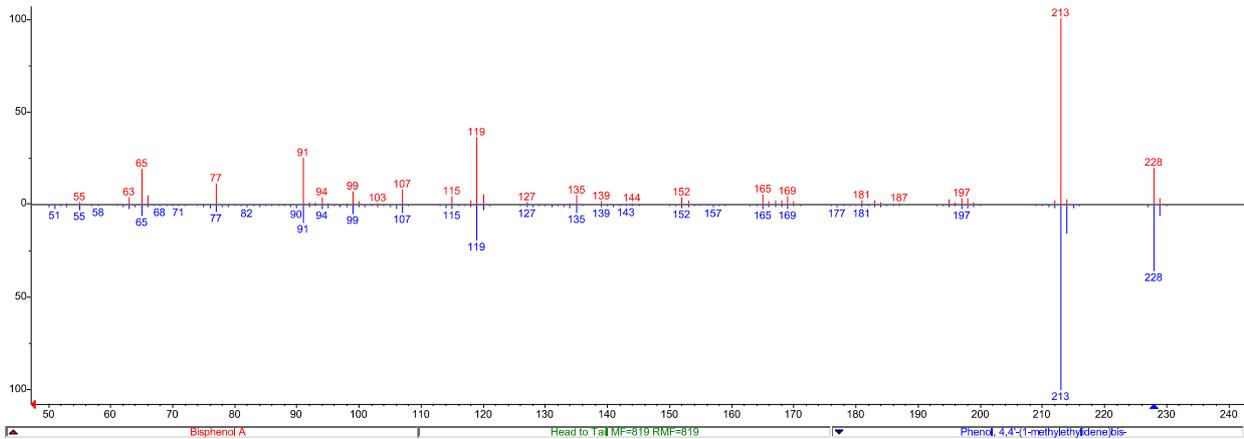
- RT (s): 2980.32
- RI sample (iu): 2319.6
- RI NIST (iu): 2296 (SPB-1, 30m)



SL EC t14

• Bisphenol A

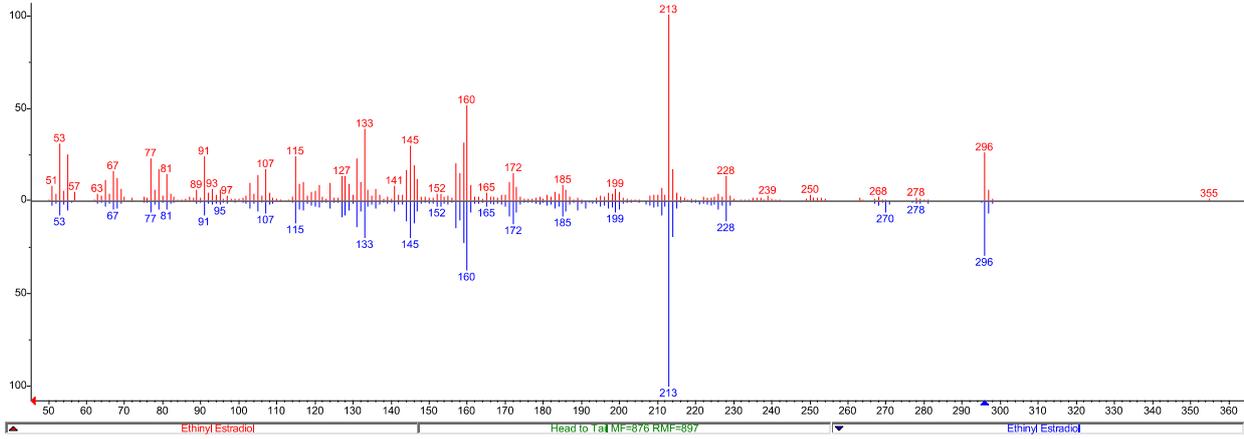
- RT (s): 2749.86
- RI sample (iu): 2160.4
- RI NIST (iu): 2108 (OV-101, 15m)



SL EC t14

• Ethinyl Estradiol

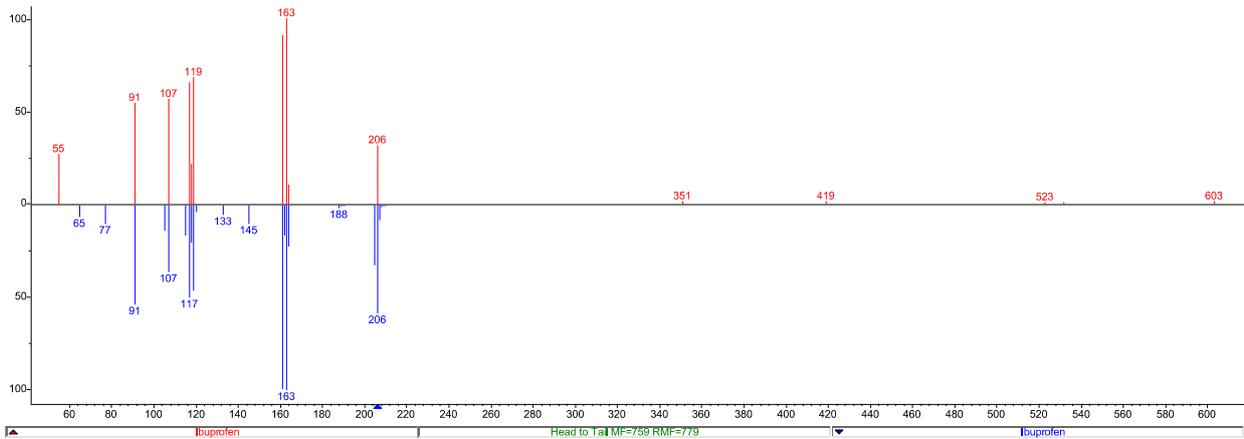
- RT (s): 3360.99
- RI sample (iu): 2582.6
- RI NIST (iu): 2719 (non-polar)



SL EC t14

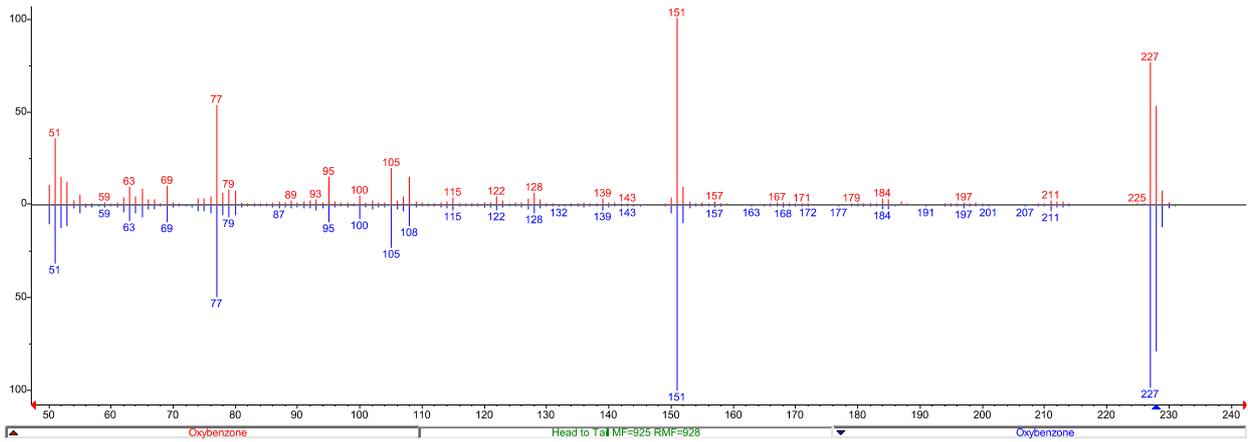
• Ibuprofen

- RT (s): 1928.24
- RI sample (iu): 1619.5
- RI NIST (iu): 1632 (non-polar)



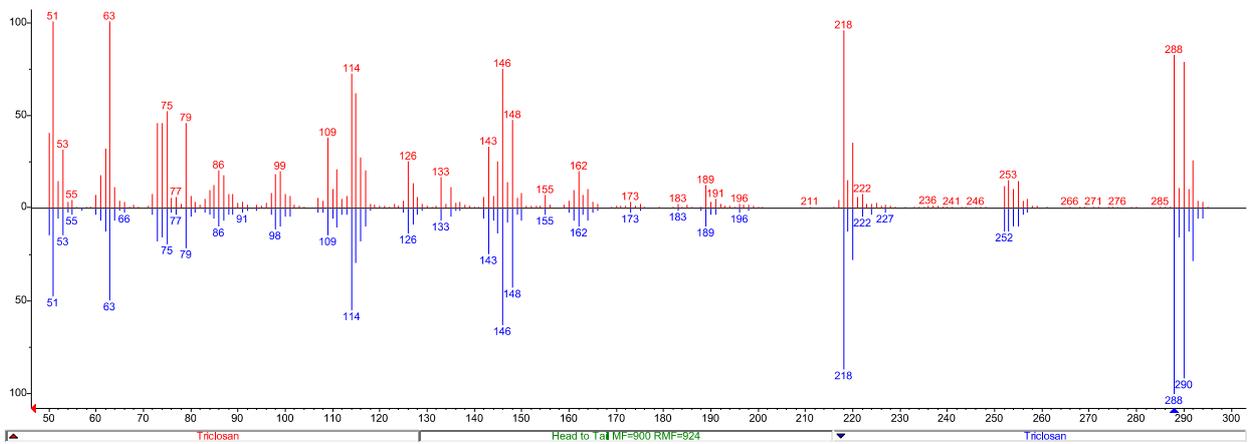
## SL EC t14

- Oxybenzone
  - RT (s): 2555.61
  - RI sample (iu): 2026.2
  - RI NIST (iu): 2012 (non-polar)



## SL EC t14

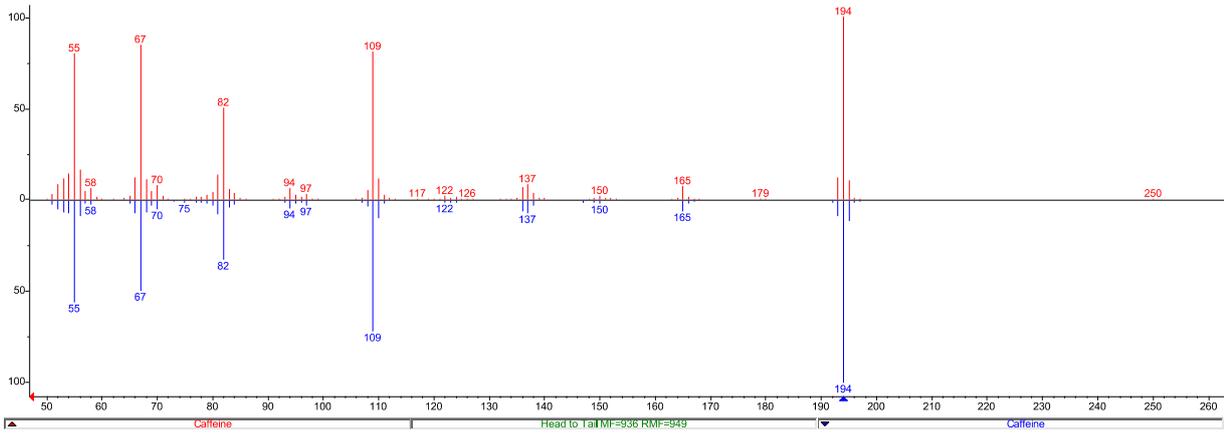
- Triclosan
  - RT (s): 2658.24
  - RI sample (iu): 2097.1
  - RI NIST (iu): 2114 (DB-5, 30m)



## SE WC t0

### • Caffeine

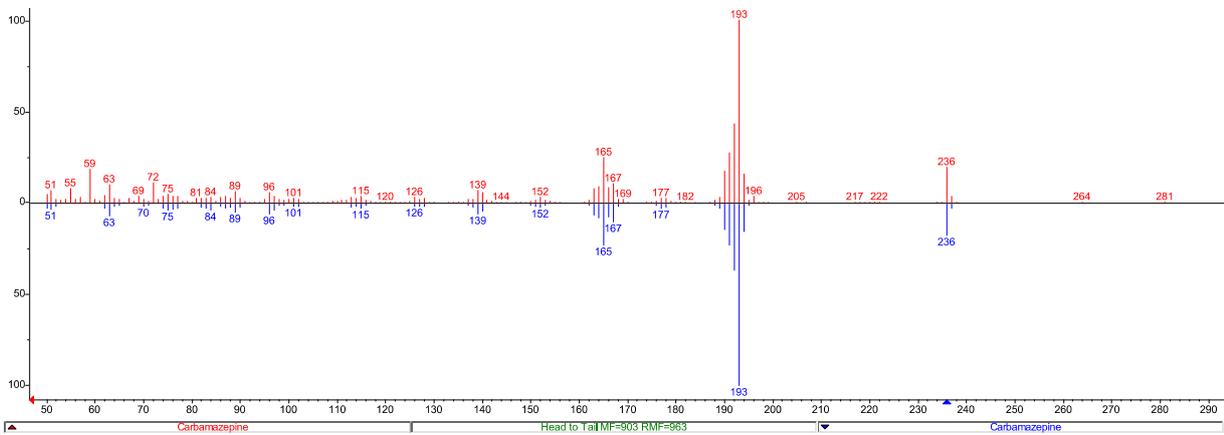
- RT (s): 2284.84
- RI sample (iu): 1841.7
- RI NIST (iu): 1760 (DB-1, 30m)



## SE WC t0

### • Carbamazepine

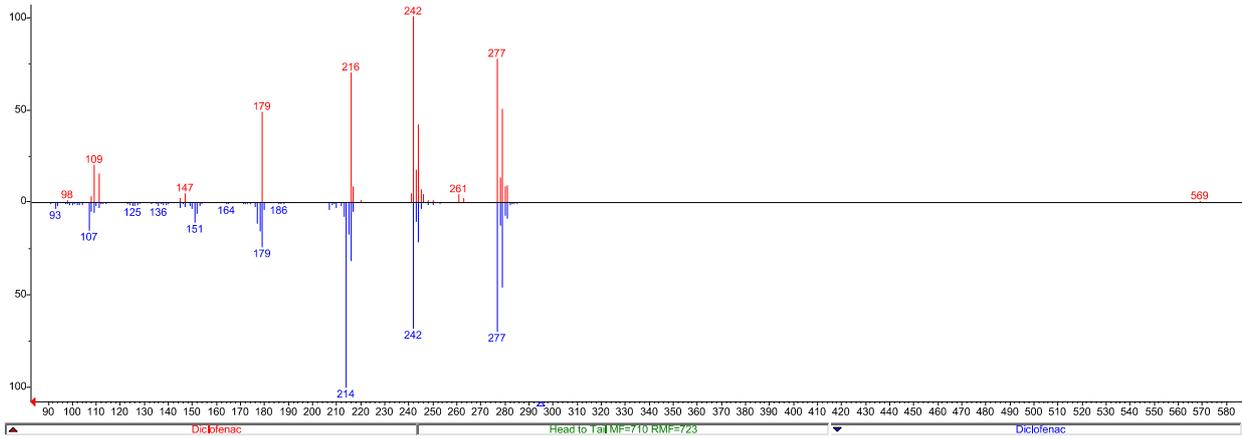
- RT (s): 2981.53
- RI sample (iu): 2320.5
- RI NIST (iu): 2296 (SPB-1, 30m)



## SE WC t0

### • Diclofenac

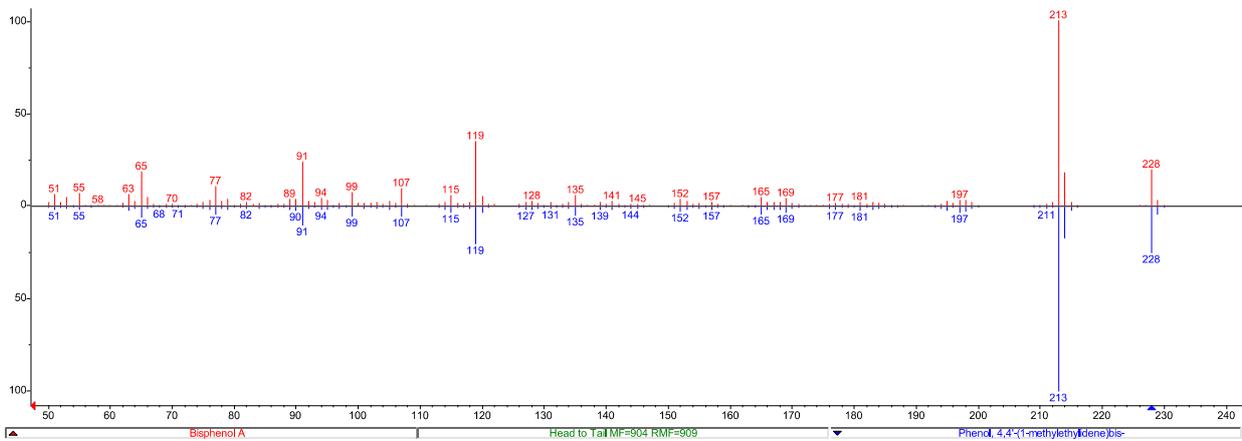
- RT (s): 2746.1
- RI sample (iu): 2157.8
- RI NIST (iu): 2265 (non-polar) 2495 (non-polar estimated)



## SE WC t0

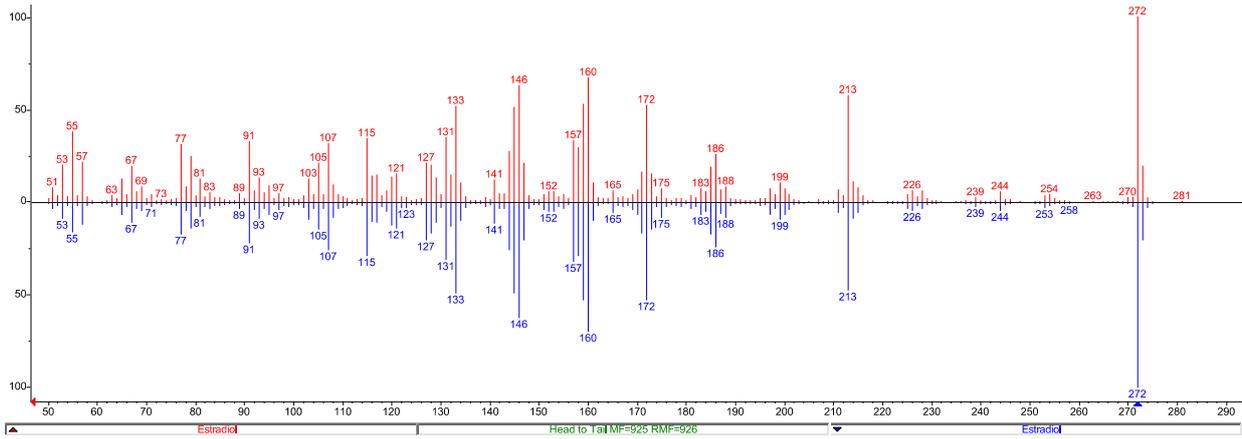
### • Bisphenol A

- RT (s): 2749.42
- RI sample (iu): 2160.1
- RI NIST (iu): 2108 (OV-101, 15m)



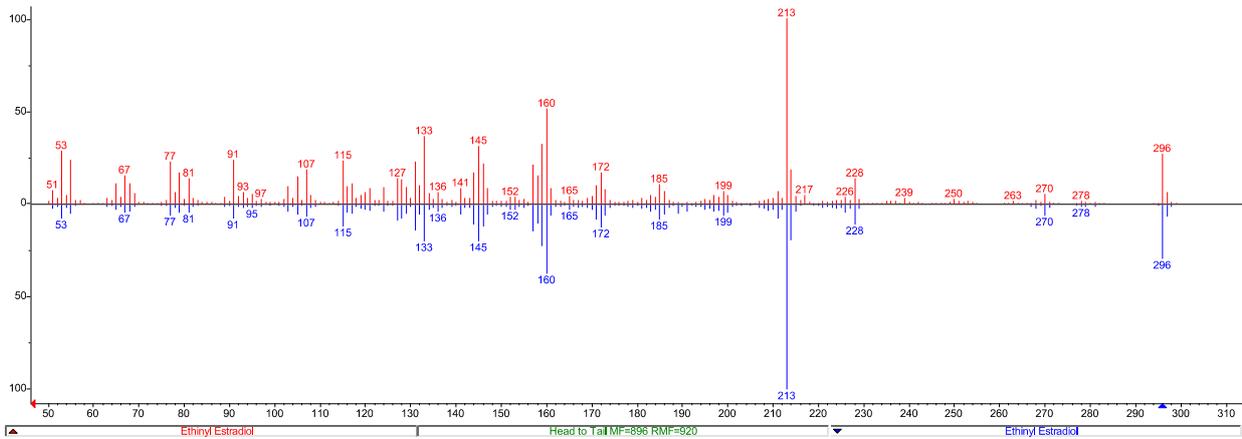
SE WC t0

- Oestradiol
  - RT (s): 3299.01
  - RI sample (iu): 2539.8
  - RI NIST (iu): 2668 (non-polar)



SE WC t0

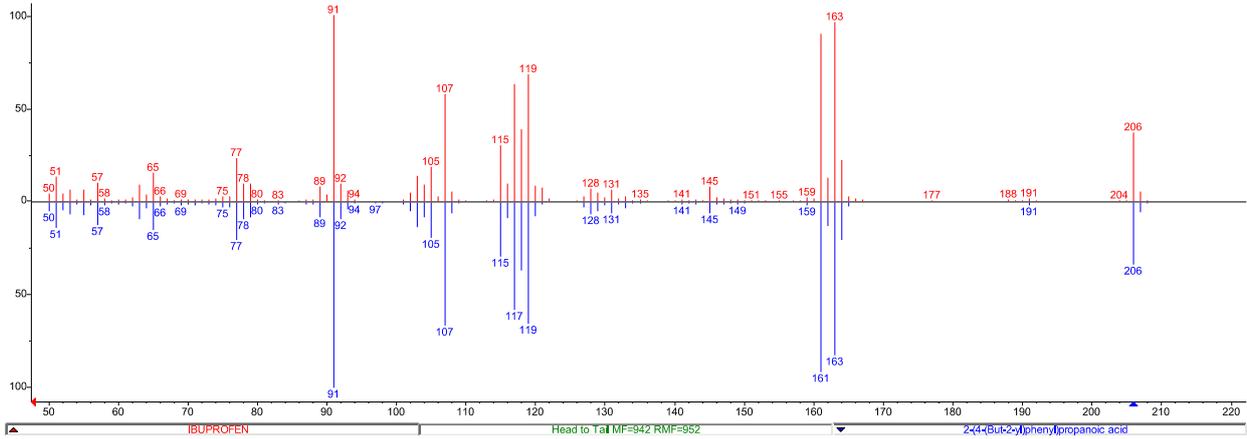
- Ethinyl Estradiol
  - RT (s): 3361.33
  - RI sample (iu): 2582.9
  - RI NIST (iu): 2719 (non-polar)



## SE WC t0

### • Ibuprofen

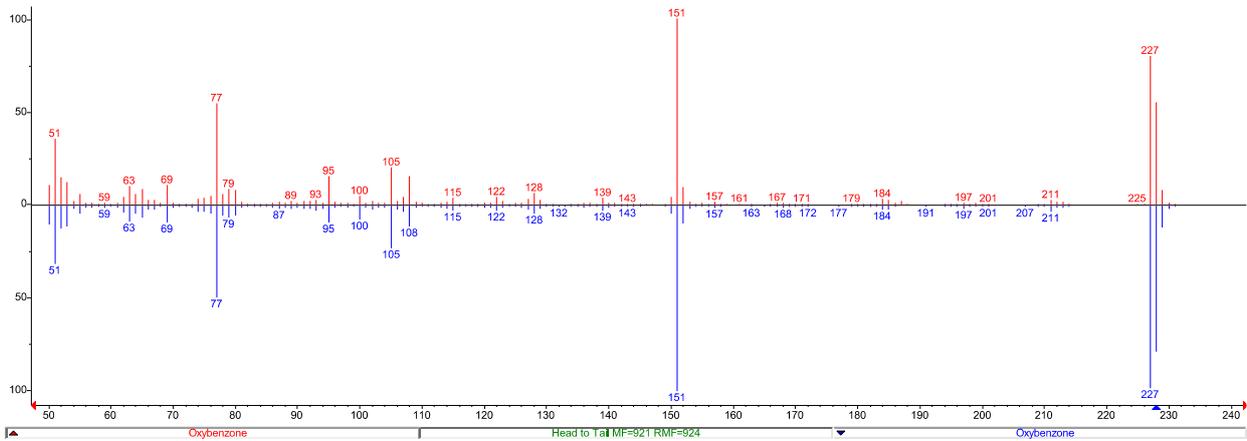
- RT (s): 1928.5
- RI sample (iu): 1619.7
- RI NIST (iu): 1632 (non-polar)



## SE WC t0

### • Oxybenzone

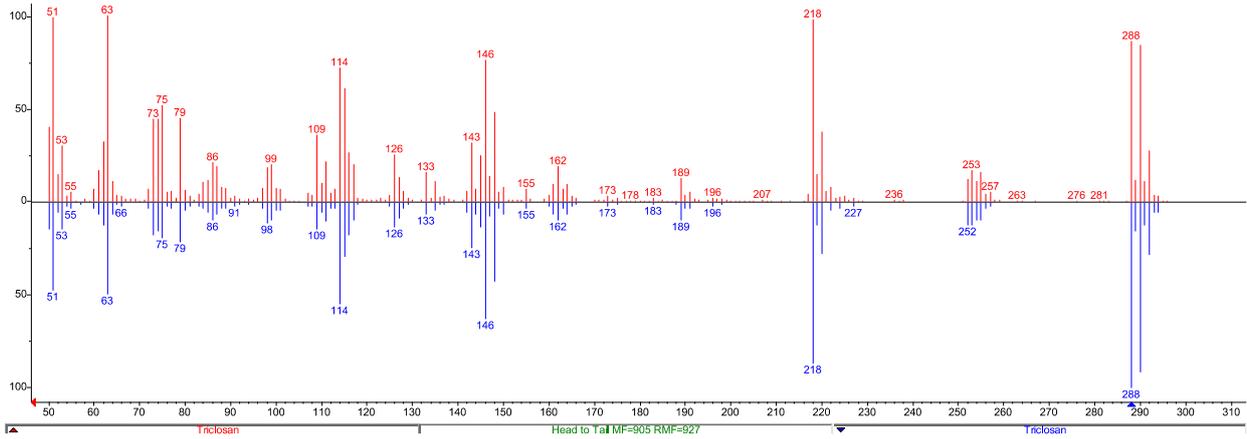
- RT (s): 2555.93
- RI sample (iu): 2026.4
- RI NIST (iu): 2012 (non-polar)



## SE WC t0

### • Triclosan

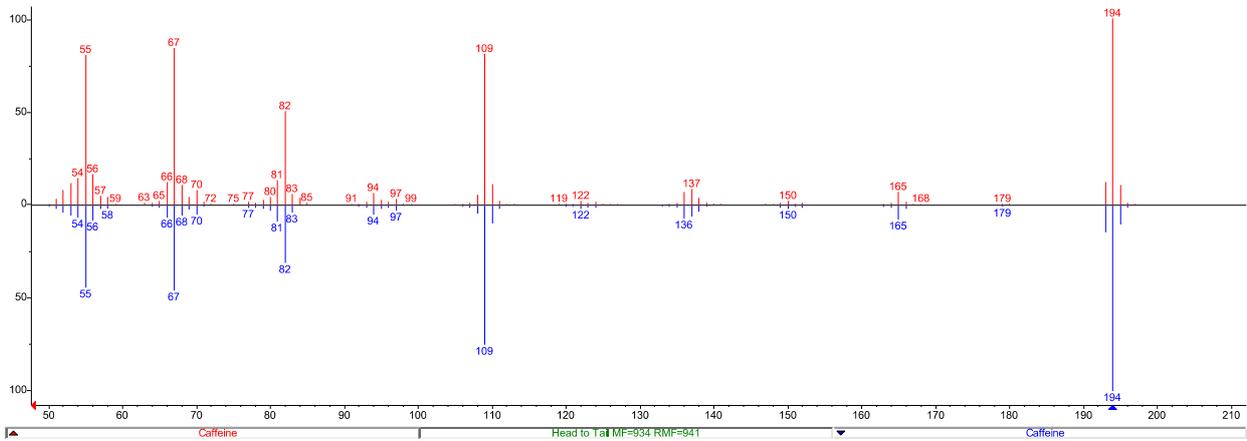
- RT (s): 2658.46
- RI sample (iu): 2097.2
- RI NIST (iu): 2114 (DB-5, 30m)



## SE WC t14

### • Caffeine

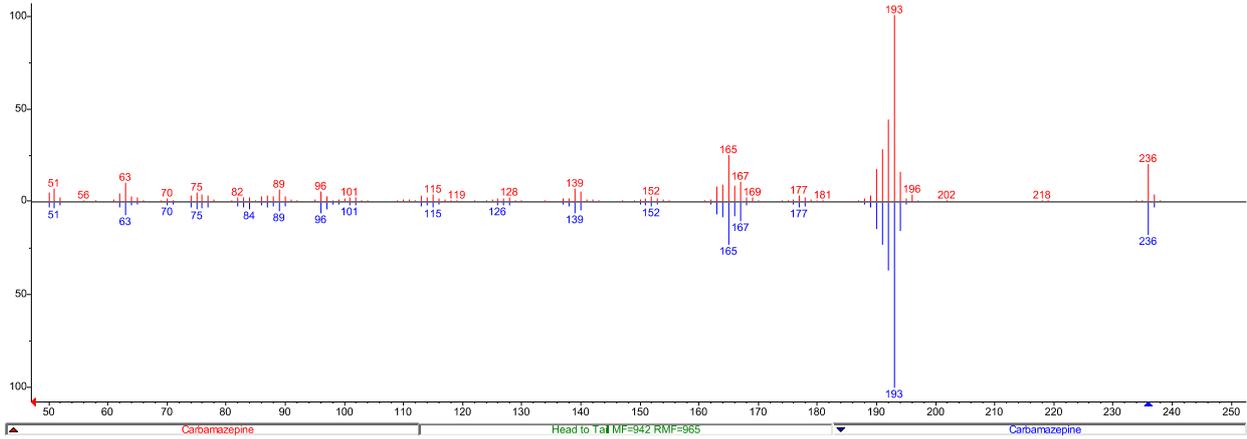
- RT (s): 2284.83
- RI sample (iu): 1841.7
- RI NIST (iu): 1760 (DB-1, 30m)



## SE WC t14

### • Carbamazepine

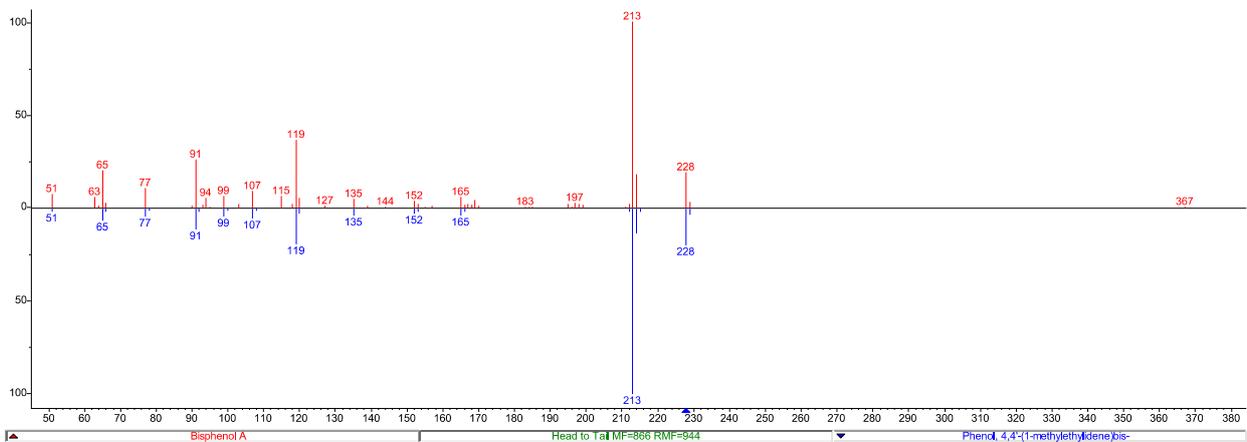
- RT (s): 2980.5
- RI sample (iu): 2319.7
- RI NIST (iu): 2296 (SPB-1, 30m)



## SE WC t14

### • Bisphenol A

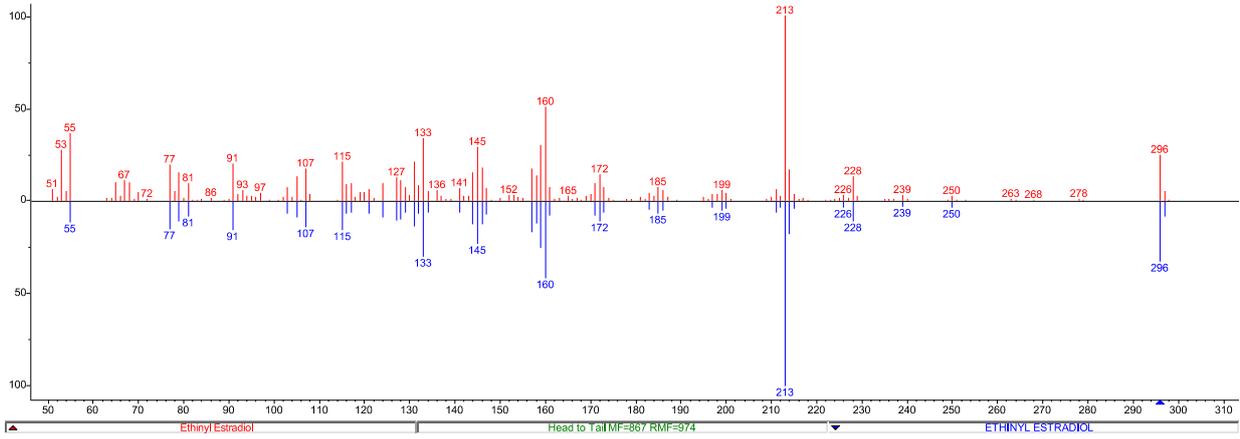
- RT (s): 2749.92
- RI sample (iu): 2160.4
- RI NIST (iu): 2108 (OV-101, 15m)



SE WC t14

Ethinyl Estradiol

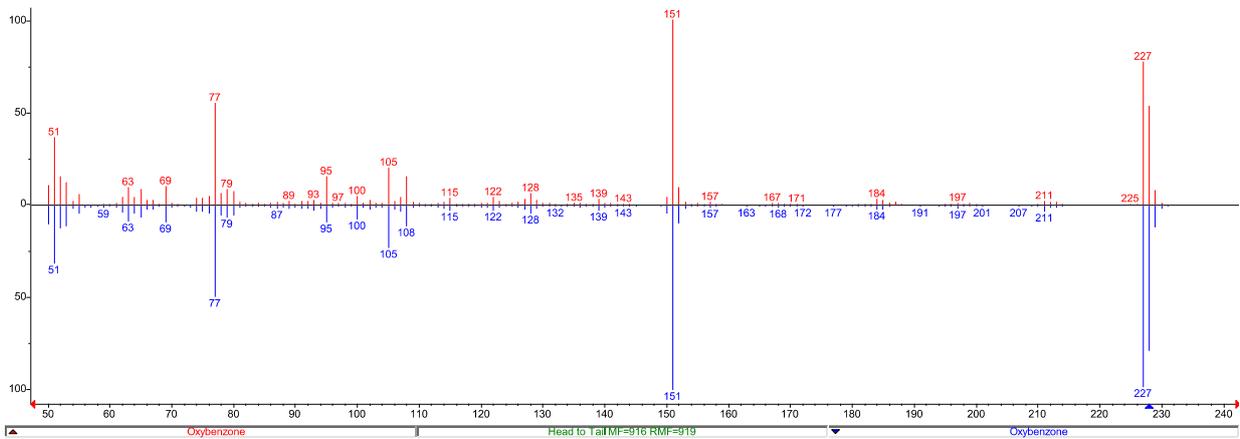
- RT (s): 3361.03
- RI sample (iu): 2582.7
- RI NIST (iu): 2719 (non-polar)



SE WC t14

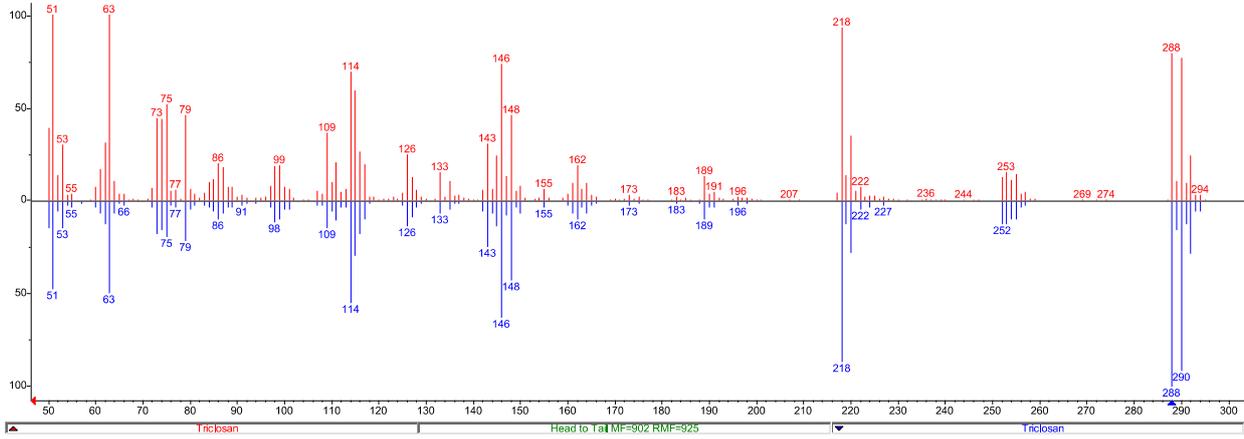
Oxybenzone

- RT (s): 2555.71
- RI sample (iu): 2026.2
- RI NIST (iu): 2012 (non-polar)



SE WC t14

- Triclosan
  - RT (s): 2658.45
  - RI sample (iu): 2097.2
  - RI NIST (iu): 2114 (DB-5, 30m)

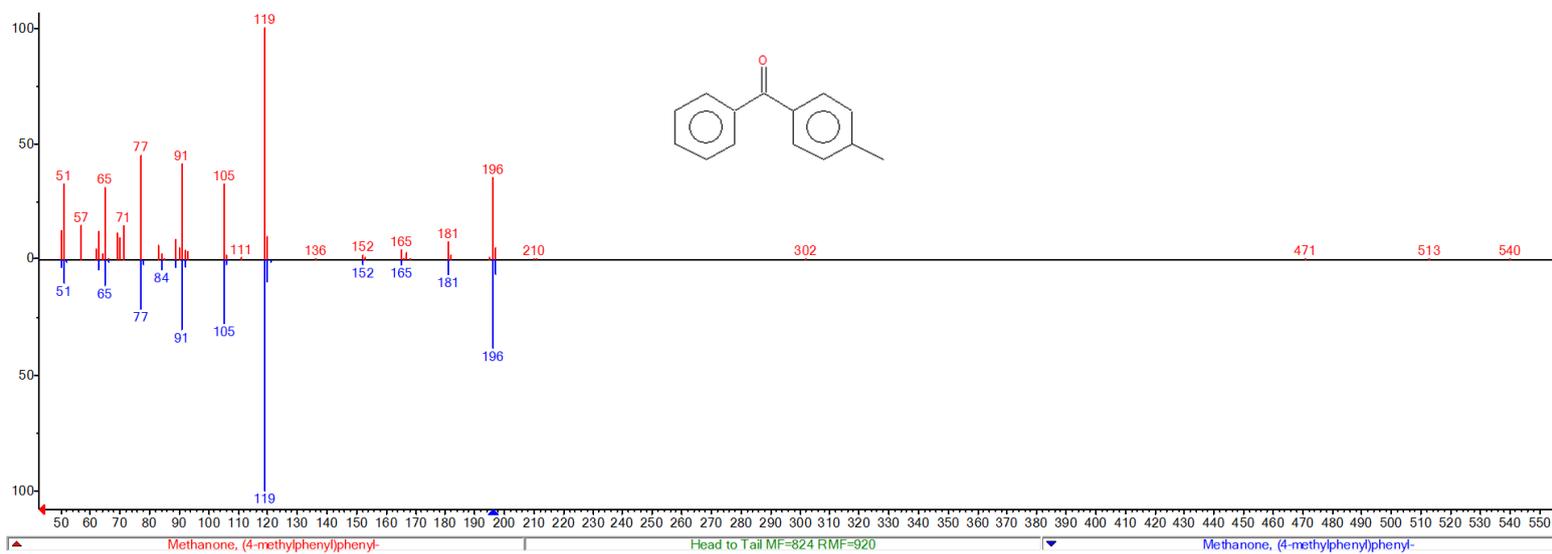




## Anexo VII - Cromatogramas dos produtos de degradação encontrados através de GC-TOFMS

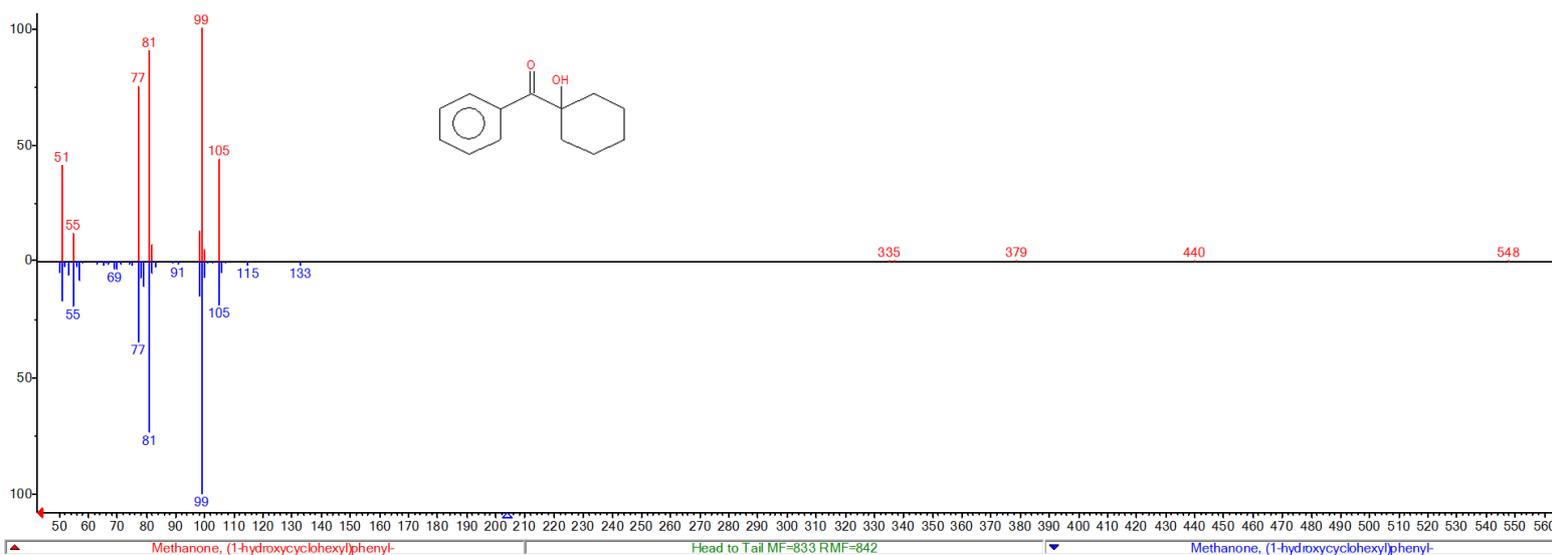
### • 4-Methylbenzophenone

- RT (s): 2151.5
- RI sample (iu): 1755.8
- RI NIST (iu): 1694 (non-polar)



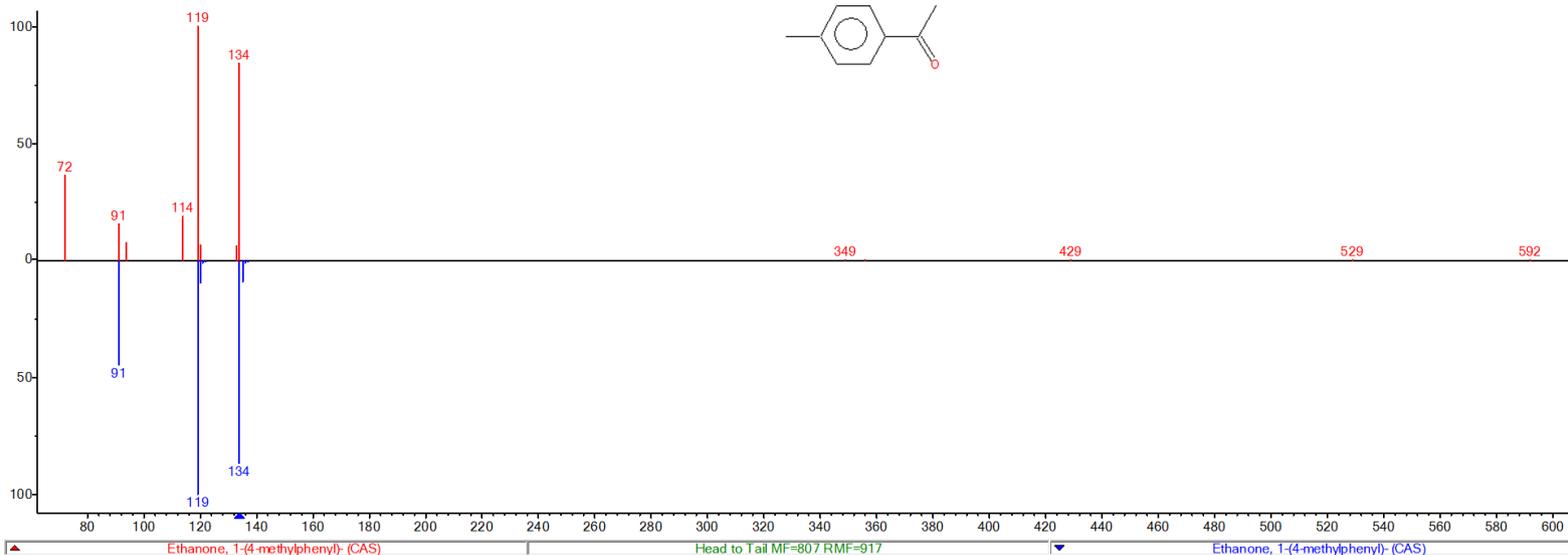
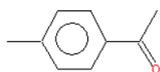
### • (1-hydroxycyclohexyl)phenyl-Methanone

- RT (s): 2042.08
- RI sample (iu): 1687.6
- RI NIST (iu): 1687 (non-polar)



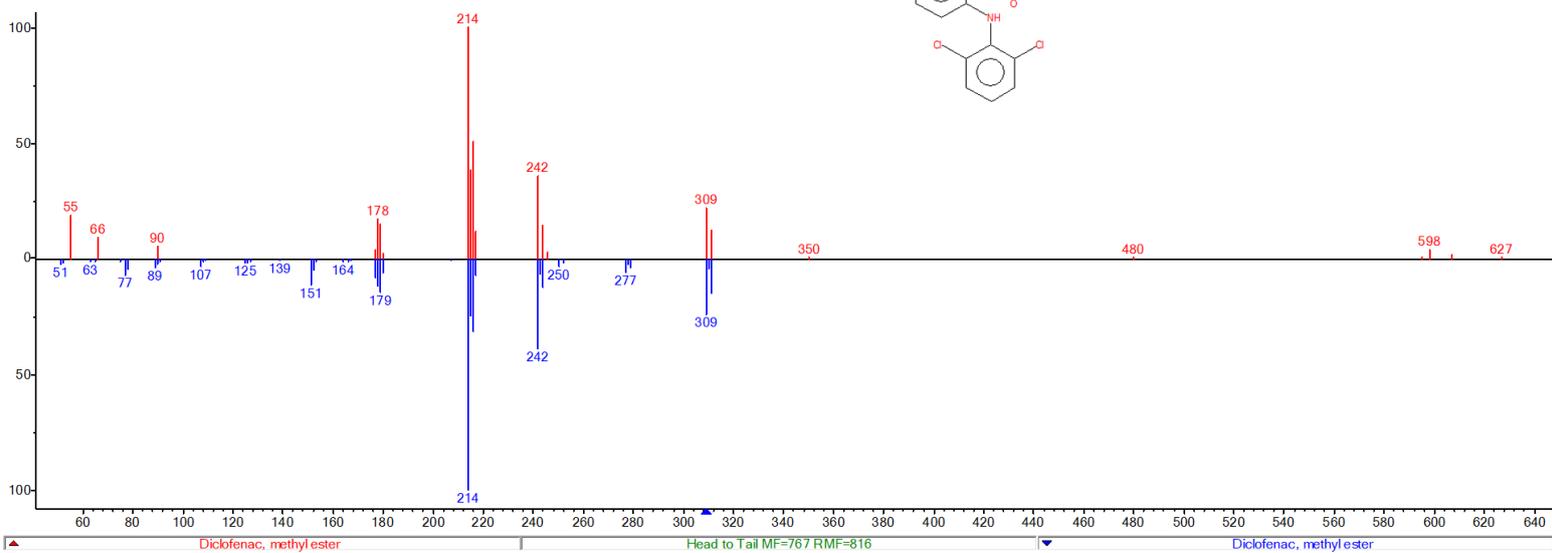
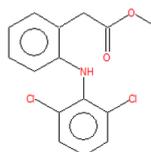
• Ethanone, 1-(4-methylphenyl)-

- RT (s): 1341.09
- RI sample (iu): 1301.5
- RI NIST (iu): 1157 (DB-1, 30m) - estimated 1142(non-polar)



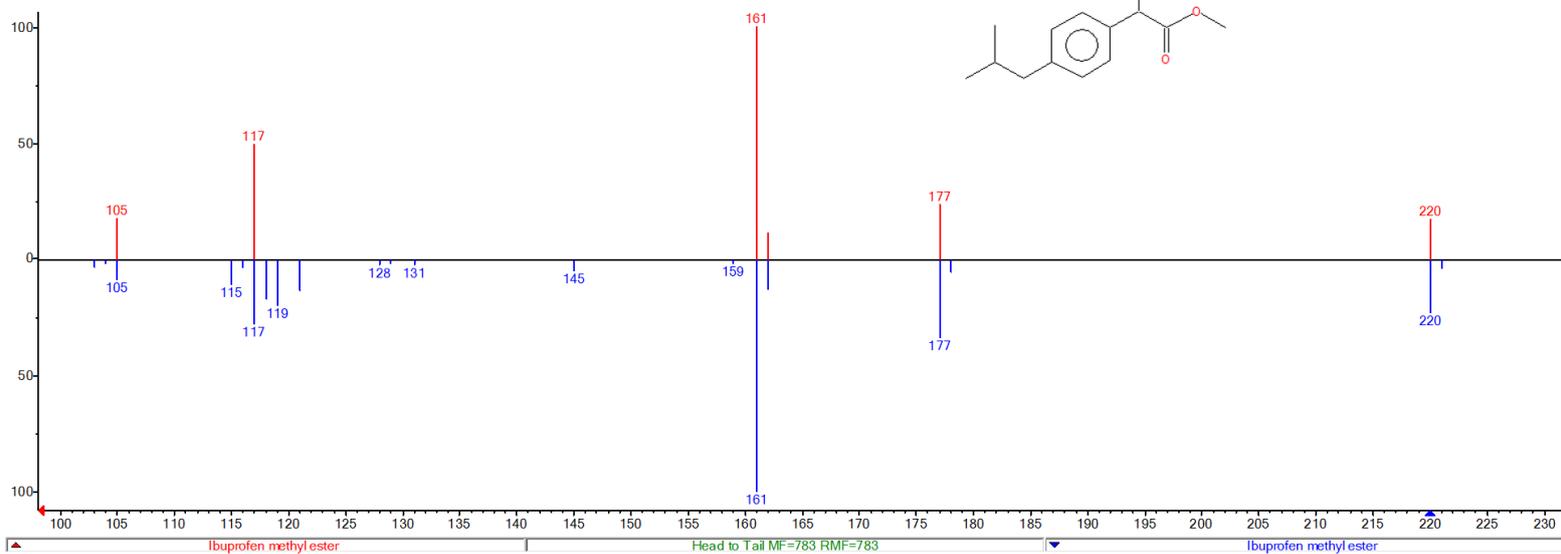
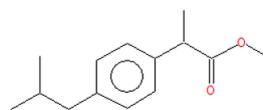
• Diclofenac, methyl ester

- RT (s): 2818.62
- RI sample (iu): 2207.9
- RI NIST (iu): 2200 (non-polar)



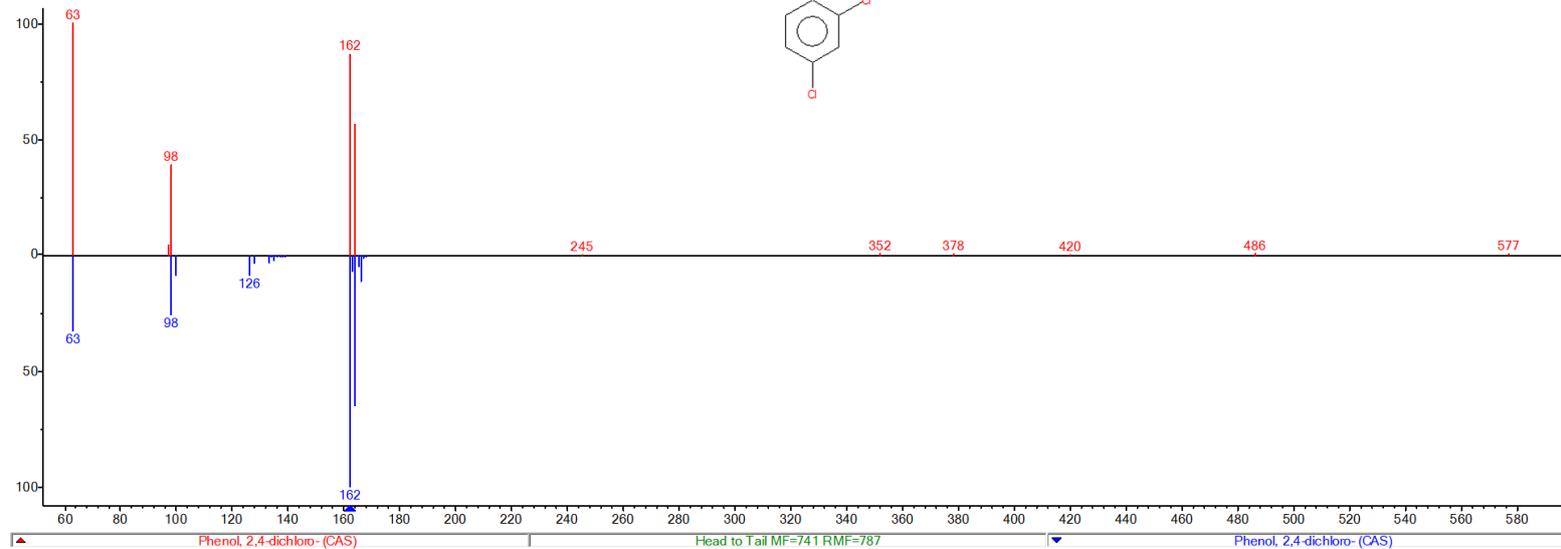
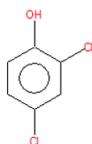
• Ibuprofen methyl ester

- RT (s): 1790.35
- RI sample (iu): 1540.1
- RI NIST (iu): 1515 (non-polar)



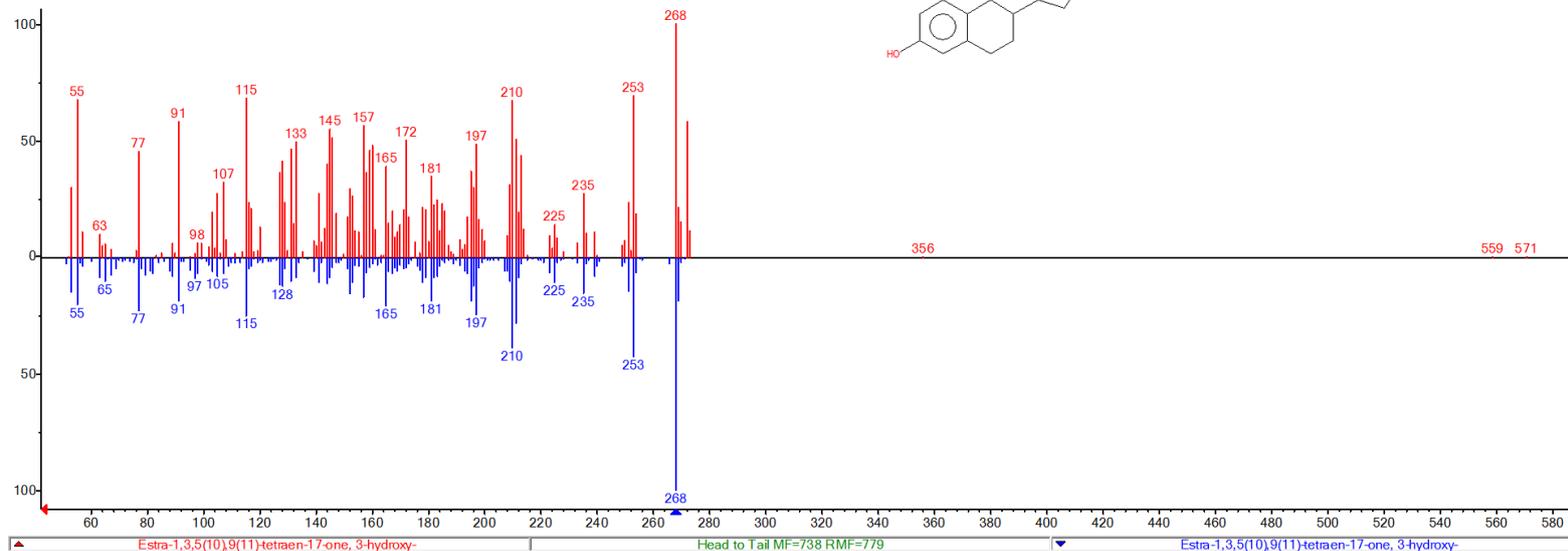
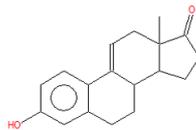
• 2,4-Ddichlorophenol

- RT (s): 1055.8
- RI sample (iu): 1164.8
- RI NIST (iu): 1148 (DB-1, 30m) - estimated 1261 (non-polar)



• Estradiol

- RT (s): 3299.38
- RI sample (iu): 2540.1
- RI NIST (iu): 1148 (DB-1, 30m) - estimated 1261 (non-polar)



• Estrone

- RT (s): 3288.55
- RI sample (iu): 2532.6
- RI NIST (iu): 2152 (standard non polar)

