

Aplicação da técnica por cromatografia a gás para investigação da formação de sub produtos da desinfecção em água potável

Application of gas chromatographic technique for investigation of the formation of by products in drinking water disinfection

Cristina Filomêna Pereira Rosa Paschoalato

Engenheira Química. Mestre e Doutora em Engenharia Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo (EESC/USP) – São Carlos (SP), Brasil. Docente e pesquisadora da Universidade de Ribeirão Preto (UNAERP) – Ribeirão Preto (SP), Brasil.

Genuino Rosário

Aluno do Programa de Mestrado em Tecnologia Ambiental da UNAERP – Ribeirão Preto (SP), Brasil.

Carmen Silvia Gonçalves Lopes

Graduada em Química Industrial. Mestre em Química Orgânica pela Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo (FFCLRP/USP) – Ribeirão Preto (SP), Brasil. Doutoranda em Engenharia de Produção pela EESC/USP – São Carlos (SP), Brasil. Coordenadora e Docente do Curso de Engenharia Química da UNAERP – Ribeirão Preto (SP), Brasil.

Márcia Máisa Freitas Afonso

Graduada em Engenharia Química. Mestre em Química Orgânica e Doutora em Ciências pela FFCLRP/USP. Docente e Pesquisadora do Curso de Engenharia Química da UNAERP – Ribeirão Preto (SP), Brasil.

Bruno Moreira da Silva

Aluno de Iniciação Científica do Curso de Engenharia Química da UNAERP – Ribeirão Preto (SP), Brasil.

Talita Rafaella Silva Boldrin Dias

Aluna de Iniciação Científica do Curso de Engenharia Química da UNAERP – Ribeirão Preto (SP), Brasil.

Resumo

O uso do cloro para a desinfecção e/ou oxidação nas estações de tratamento de água favorece a formação de subprodutos orgânicos halogenados (SOH), muitos deles carcinogênicos. O objetivo desta pesquisa foi validar uma metodologia analítica proposta para a quantificação simultânea de 12 subprodutos da desinfecção por cromatografia a gás com detector de captura de elétrons (CG-DCE). O método apresentou linearidade ($r > 0,998$), repetibilidade menor que 0,15%, limites de detecção de 1 a 6 $\mu\text{g.L}^{-1}$ e de quantificação de 3 a 21 $\mu\text{g.L}^{-1}$, precisão (<10%), exatidão (93–120%) e recuperação (87–117%). Os resultados indicam que o método pode ser empregado para a investigação de SOH em água, garantindo confiabilidade analítica nos resultados.

Palavras-chave: compostos orgânicos halogenados; cromatografia a gás; outros subprodutos da desinfecção; subprodutos da desinfecção; trihalometanos.

Abstract

The use of chlorine for disinfection and/or oxidation at drinking water treatment plants favors the formation of halogenated organic by-products (HOB), many of them carcinogenic. The purpose of this research was to validate an analytical method for the simultaneous quantification of 12 HOB from disinfection by gas chromatograph with electrons capture detector (GC-ECD). The method provided linearity ($r > 0.998$), repeatability lower than 0.15%, limits of detection from 1 to 6 $\mu\text{g.L}^{-1}$ and of quantification from 3 to 21 $\mu\text{g.L}^{-1}$, precision (<10%), accuracy (93–120%) and recovery (87–117%). The results indicate that the method can be employed to investigate the formation of HOB in water, yielding analytically reliable results.

Keywords: halogenated organic compounds; gas chromatograph; other disinfection by-products; disinfection by-products; trihalometanes.

Endereço para correspondência: Cristina Filomêna Pereira Rosa Paschoalato – Rua do Professor, 536, apto. 123 – 14020-280 – Ribeirão Preto (SP), Brasil – E-mail: cpaschoa@unaerp.br

Recebido: 09/10/12 – Aceito: 21/06/13 – Reg. ABES: 653

Introdução

Os principais subprodutos da desinfecção que podem ser formados nos sistemas de tratamento de água potável são: trialometanos (THM), ácidos haloacéticos (AHA), haloacetoneitrilas, haletos cianogênicos, halopicrinas, haloacetonas, haloaldeídos, halofenóis, mx [3-cloro-4-(diclorometil)-5-hidroxi-2(5h)-furanona] (ROOK & EVANS, 1974), entre outros, não contemplados no padrão de potabilidade da Portaria MS nº 2.914 (BRASIL, 2011), que têm sido detectados em águas cloradas (PASCHOALATO; TRIMAILOVAS; DI BERNARDO, 2008; DANTAS *et al.*, 2008).

A *United States Environmental Protection Agency* (USEPA) aprovou e publicou os primeiros métodos analíticos para quantificação dos subprodutos orgânicos halogenados (SOH) por meio da cromatografia a gás com detector de captura de elétrons (CG-DCE) (KRASNER *et al.*, 1989; FAIR & BOLYARD, 1991). Posteriormente, ABNT (1995), APHA, AWWA e WEF (2005) e Xie (2003) publicaram métodos analíticos para determinação de trialometanos e outros subprodutos.

A técnica analítica de CG-DCE, principalmente para quantificação de THM, vem sendo utilizada com sucesso para controle, redução e remoção de subprodutos da desinfecção (FERREIRA FILHO; HESPANHOL; PIVELI, 2003; PASCHOALATO, 2005; DANTAS *et al.*, 2008; ALVARENGA, 2010; CARVALHO, 2010; AGRIZZI, 2011).

Considerando-se a importância da investigação e do controle de compostos carcinogênicos, faz-se necessário um estudo analítico, por meio da validação de uma metodologia por CG-DCE, para quantificação simultânea de outros subprodutos da desinfecção, possíveis de serem encontrados em águas de abastecimento.

Metodologia

O procedimento analítico foi baseado nas recomendações do método 551.1 (USEPA, 1995). O equipamento utilizado foi um cromatógrafo a gás modelo 3600 CX (Varian) com detector de captura de elétrons (CG-DCE). A aquisição de dados foi realizada por um microcomputador com o *software* para cromatografia Galaxie WS Ver. 1.9. O gás de arraste foi o nitrogênio 5.0 DCE (White Martins) e o sistema injetor foi do tipo *slit/splitless* acoplado a uma coluna DB-1, com 30 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e 5 µm de filme (Agilent J&W Scientific).

Para a calibração, foram adquiridas as seguintes soluções: padrão misto de trialometanos (48140-U, Supelco); padrão misto de halogenados voláteis para haloacetoneitrilas, cloropicrina e haloacetonas (EPA 551B 4-8046, Supelco) e padrão puro de cloro hidratado (47335-U, Supelco). O composto utilizado como padrão interno (PI) foi o diclorometano grau cromatográfico (J.T. Baker) e o solvente utilizado na extração foi o metil terc-butílico éter (MTBE) com grau de pureza cromatográfica. Para a diluição dos padrões, foi preparada uma água ultrapura,

obtida por purificador da marca Milli-Q e submetida a fervura por 10 minutos, exposição à radiação UV por 1 minuto, borbulhamento de nitrogênio por 5 minutos e resfriamento, sendo finalmente acondicionada em frasco de vidro escuro e conservada a 4°C, para garantir a isenção de compostos voláteis, cloro residual e matéria orgânica.

As soluções-padrão foram diluídas em acetona de pureza grau cromatográfico (J.T. Baker), exceto o padrão de cloro hidratado, que foi diluído em metanol para evitar degradação (USEPA, 1995). A partir dessas soluções, foram preparadas diferentes soluções de padrões diluídas em água ultrapura, obtendo-se concentrações crescentes em balões volumétricos de 10 mL.

Para as análises de compostos orgânicos por cromatografia a gás, são necessários procedimentos de extração. A USEPA (1995) recomenda a técnica de extração do tipo líquido-líquido com uso de MTBE; já outras fontes recomendam o uso de n-pentano (ABNT, 1995) ou hexano (APHA; AWWA; WEF, 2005). Alternativamente outras técnicas de extração podem ser empregadas, tais como: injeção aquosa direta, microextração em fase líquida, técnicas de *headspace* (estático, microextração em fase sólida e *purge and trap*) e técnicas de extração usando membranas (PAVÓN *et al.*, 2008; GOLFINOPOULOS; LEKKAS; NIKOLAOU, 2001; TOR & AYDIN, 2006; CHO; KONG; OH, 2003).

Nesta metodologia, foi utilizada a extração líquido-líquido. O procedimento iniciou-se com a adição de 10 µL de padrão interno diclorometano 1% p/v em metanol, em balões volumétricos contendo 10 mL de solução padrão de diferentes concentrações, inclusive em um branco. Em seguida, transferiu-se o conteúdo total dos balões para um frasco de vidro com tampa. A extração foi processada com adição de 10 mL de MTBE a 4°C em cada frasco, submetidos a agitação (100 rpm) por 30 minutos, seguida de resfriamento a 4°C, obtendo-se a separação de duas fases; 5 mL da fase orgânica foi retirado e transferido para um frasco de vidro, onde se adicionou aproximadamente 1 mg de sulfato de sódio anidro para adsorção de umidade. Em seguida, os frascos contendo os extratos foram acondicionados em *freezer* (-4°C), para posterior injeção de 1 µL no CG-DCE.

Na aplicação da metodologia para investigação dos subprodutos da desinfecção em amostras de água (matriz real), deve-se adotar o mesmo procedimento analítico de extração, considerando-se o volume de amostra igual ao da solução padrão (10 mL). No caso de água clorada, é necessária a prévia descloração com adição de, aproximadamente, 6 mg de ácido ascórbico por 100 mL de amostra (USEPA, 1995) ou, alternativamente, tiosulfato de sódio ou sulfito de sódio (APHA; AWWA; WEF, 2005). No procedimento utilizado para a validação, foram avaliadas a seletividade, a linearidade, a repetibilidade, o limite de detecção e o limite de quantificação, recuperação, precisão e exatidão (LANÇAS, 2004; INMETRO, 2007).

A seletividade do método foi obtida por meio da otimização das seguintes condições analíticas: fase móvel; temperatura da coluna; fase estacionária; rampa de aquecimento; temperatura do injetor e

detector e fluxo de gases; já a linearidade foi obtida por curvas analíticas de calibração com concentrações crescentes, utilizando-se as soluções provenientes do procedimento de extração. Esses resultados possibilitam um tratamento estatístico por regressão linear para a obtenção do coeficiente de correlação (r), sendo satisfatório que o mesmo seja maior que 0,99 (ANVISA, 2003).

A repetibilidade ($r\%$) representa a fidelidade quando as condições operacionais forem realizadas pelo mesmo analista, no mesmo equipamento e em um curto intervalo de tempo (LANÇAS, 2004). O parâmetro utilizado foi o tempo de retenção de cada analito. Foram efetuadas seis injeções sucessivas de uma mesma solução de água fortificada com adição de padrão, onde a mesma passou pelo procedimento. A partir de um tratamento estatístico, calculou-se o valor de $r\%$, utilizando-se a Equação 1 e considerando-se como aceitáveis os valores menores que 1% (ANVISA, 2003).

$$r\% = t \times S_r \times \sqrt{2} \quad (1)$$

onde:

$r\%$: repetibilidade;

t : valor obtido da tabela de Student;

S_r : desvio padrão da repetibilidade.

O limite de detecção (LD) corresponde à menor quantidade detectada de um analito, porém não necessariamente quantificada como um valor exato. O limite de quantificação (LQ) é a menor quantidade de analito que pode ser quantificada com exatidão e com uma fidelidade determinada. O LD e o LQ foram obtidos a partir dos resultados de linearidade, considerando-se a estatística de regressão linear de cinco curvas analíticas de calibração, obtidas para cada composto, conforme as Equações 2 e 3, respectivamente.

$$LD = \frac{DP_a \times 3}{IC} \quad (2)$$

$$LQ = \frac{DP_a \times 10}{IC} \quad (3)$$

onde:

DP_a : desvio padrão da interceptação com o eixo y ;

IC : inclinação da reta obtida da curva analítica de calibração (LANÇAS, 2004).

A recuperação visa avaliar a eficiência do processo de extração do analito considerando-se a matriz na qual se encontra, neste caso, a água. Uma solução de concentração conhecida da mistura de todos os analitos foi preparada em meio aquoso (C1) e em meio orgânico com MTBE (C2). A mistura em meio aquoso foi extraída e, em seguida, ambas foram injetadas no CG-DCE. A eficiência da recuperação na extração foi calculada pela Equação 4, sendo que os valores aceitos encontram-se na faixa de 70 a 120% (LANÇAS, 2004).

$$\text{Recuperação (\%)} = \frac{C1}{C2} \times 100 \quad (4)$$

A precisão demonstra a dispersão entre os resultados analíticos obtidos repetidamente de uma mesma solução padrão e a exatidão expressa pela concordância entre o valor encontrado e o valor aceito como verdadeiro ou como referência e está sempre associado a valores de precisão (LANÇAS, 2004). A precisão foi determinada pelo cálculo do desvio padrão relativo (DPR) e da exatidão, por meio da relação entre a concentração média experimental (CME) e a concentração teórica (CT), previamente conhecida, conforme as Equações 5 e 6, respectivamente. Foram preparadas três soluções de padrão em diferentes concentrações – contendo a mistura de todos os analitos – dissolvidas em água. Cada uma delas foi extraída e injetada seis vezes ($n=6$) no CG-DCE.

$$DPR = \frac{DP}{CME} \times 100 \quad (5)$$

onde:

DP: desvio padrão

$$\text{Exatidão} = \frac{CME}{CT} \times 100 \quad (6)$$

Resultados e discussão

As condições operacionais cromatográficas que resultaram na separação e na identificação de 12 analitos e do padrão interno foram: fluxo do gás de arraste de 3,6 mL.min⁻¹, pressão de 15 psi; injetor na temperatura de 160°C e detector a 290°C; razão de divisão de fluxo (*split*) de 2:1; temperatura do forno da coluna a 40°C por 1 minuto, com rampas de aquecimento de 5°C.min⁻¹ até 125°C e de 20°C.min⁻¹ até 180°C, permanecendo por 5 minutos. A Figura 1 mostra o cromatograma de uma água ultrapura com uma mistura dos padrões, obtendo-se estabilidade da linha de base, identificação do padrão interno e dos 12 analitos de interesse, todos com tempo de retenção não coincidentes e áreas bem definidas.

Na Tabela 1, apresentam-se os valores das faixas de concentrações dos analitos, os valores de coeficiente linear (r), dos limites de detecção e de quantificação em µg.L⁻¹, além dos resultados de recuperação, sendo um inferior (P2), um intermediário (P4) e um superior (P6).

As diferentes faixas de concentração de padrões mistos, conforme a Tabela 1, apresentaram valores de coeficiente linear de 0,9984 a 0,9997, demonstrando linearidade adequada. Os limites de detecção e de quantificação foram obtidos por meio dos cálculos das regressões lineares aplicados às Equações 2 e 3.

Os valores obtidos entre 87 e 117% para a recuperação satisfizeram a recomendação de 70 a 120%, demonstrando que a técnica empregada de extração foi eficiente e confiável. O mesmo aconteceu

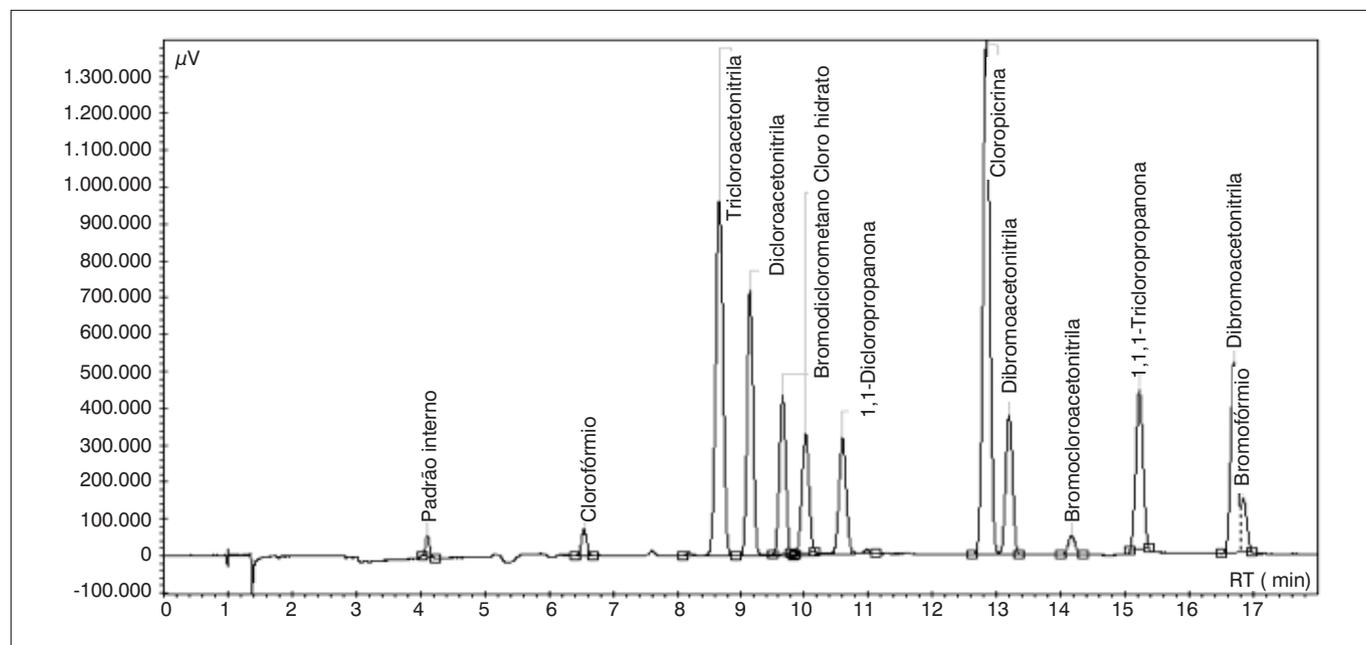


Figura 1 – Cromatograma de uma água ultrapura fortificada com mistura de padrões e padrão interno nas condições otimizadas.

Tabela 1 – Faixas de concentração das curvas analíticas, resultados de coeficiente linear, limites de detecção, limite de quantificação e recuperação para os pontos P2, P4 e P6.

Analito	Faixa ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Coeficiente linear (r)	Limites		Recuperação		
			Deteção ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Quantificação ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	P2 (%)	P4 (%)	P6 (%)
Clorofórmio	2,5 a 100	0,9995	4	13	108	101	98
Tricloroacetoneitrila	2,5 a 120	0,9992	2	7	98	91	97
Dicloroacetoneitrila	2,5 a 120	0,9993	2	6	112	88	90
Bromodichlorometano	2,5 a 100	0,9984	3	9	101	93	87
Cloro hidratado	2,5 a 100	0,9994	5	17	101	100	106
1,1-Dicloropropanona	2,5 a 120	0,9993	1	4	104	105	107
Cloropicrina	2,5 a 120	0,9997	2	7	106	89	98
Dibromoclorometano	2,5 a 100	0,9990	3	11	104	93	89
Bromocloroacetoneitrila	2,5 a 120	0,9992	1	3	113	117	96
1,1,1-Tricloropropanona	2,5 a 120	0,9993	5	17	110	93	109
Dibromoacetoneitrila	2,5 a 120	0,9992	2	7	113	93	103
Bromofórmio	2,5 a 100	0,9993	6	21	104	94	95

com os valores de repetibilidade entre 0,02 e 0,14%, que estão de acordo com o valor aceitável, que é menor que 1%.

A Tabela 2 contém os resultados da repetibilidade em função do tempo de retenção, com média de seis injeções, desvio padrão e valor de percentual de repetibilidade obtidos para três pontos da curva: início (P1), intermediário (P4) e final (P7).

A precisão e a exatidão foram avaliadas em três diferentes pontos da curva de calibração e os resultados estão representados na Tabela 3.

Os valores de precisão, expressos pelo DPR, ficaram entre 2 e 13%. Já para a exatidão, os resultados ficaram entre 93 e 117%. O método mostrou-se preciso e exato, visto que a literatura recomenda desvio máximo de 20% (ANVISA, 2003).

Conclusão

A metodologia proposta apresentou resultados que atendem às normas de validação analítica, podendo ser empregada com confiabilidade na investigação da formação de trihalometanos e também de outros subprodutos da oxidação com cloro e seus derivados em água, que, mesmo não estando contemplados no atual padrão de potabilidade brasileiro, podem apresentar risco à saúde e potencializar a formação de trihalometanos e ácidos haloacéticos. Nesse sentido, a referida metodologia deverá auxiliar pesquisadores e técnicos do setor de tratamento de água, visto que possibilita a quantificação simultânea de 12 subprodutos, de maneira simples e rápida, por meio de um único equipamento de CG-DCE.

Tabela 2 – Resultados de repetibilidade em função do tempo de retenção das amostras de água ultrapura fortificada com diferentes concentrações (P1, P4 e P7), com média (n=6) e desvio padrão.

Analito	P1			P4			P7		
	Média (min)	S _r	(r%)	Média (min)	S _r	(r%)	Média (min)	S _r	(r%)
Diclorometano (PI)	4,11	0,0133	0,0376	4,11	0,0151	0,043	4,10	0,0084	0,024
Clorofórmio	6,55	0,0293	0,0828	6,55	0,0315	0,089	6,53	0,0137	0,039
Tricloroacetoneitrila	8,68	0,0279	0,0788	8,68	0,0349	0,099	8,66	0,0152	0,043
Dicloroacetoneitrila	9,16	0,0293	0,0828	9,16	0,0349	0,099	9,13	0,0155	0,044
Bromodiclorometano	9,67	0,0301	0,0852	9,66	0,0372	0,105	9,64	0,0137	0,039
Cloro hidrato	10,02	0,0310	0,0876	10,02	0,0422	0,119	9,99	0,0137	0,039
1,1-Dicloropropanona	10,61	0,0321	0,0908	10,60	0,0392	0,111	10,57	0,0155	0,044
Cloropicrina	12,85	0,0394	0,1114	12,84	0,0450	0,127	12,81	0,0167	0,047
Dibromoclorometano	13,20	0,0360	0,1018	13,20	0,0432	0,122	13,16	0,0163	0,046
Bromocloroacetoneitrila	14,17	0,0392	0,1109	14,17	0,0512	0,145	14,13	0,0147	0,042
1,1,1-Tricloropropanona	15,23	0,0418	0,1182	15,23	0,0524	0,148	15,19	0,0110	0,031
Dibromoacetoneitrila	16,70	0,0450	0,1273	16,70	0,0504	0,142	16,66	0,0151	0,043
Bromofórmio	16,86	0,0467	0,1320	16,85	0,0496	0,140	16,81	0,0155	0,044

r%: repetibilidade; S_r: desvio padrão de repetibilidade.**Tabela 3** – Resultados de precisão e exatidão obtidos para os pontos P1, P4 e P7 da curva de calibração.

Analito	P1		P4		P7	
	Precisão (DPR)	Exatidão (%)	Precisão (DPR)	Exatidão (%)	Precisão (DPR)	Exatidão (%)
Clorofórmio	9	96	2	99	13	93
Tricloroacetoneitrila	7	117	3	102	1	100
Dicloroacetoneitrila	6	115	3	104	3	101
Bromodiclorometano	6	104	3	105	3	104
Cloro Hidrato	6	101	9	114	10	111
1,1-Dicloropropanona	7	112	3	105	3	102
Cloropicrina	7	116	2	102	2	101
Dibromoclorometano	6	105	2	104	3	105
Bromocloroacetoneitrila	11	110	3	104	6	101
1,1,1-Tricloropropanona	7	117	10	107	4	110
Dibromoacetoneitrila	7	116	3	103	1	102
Bromofórmio	7	106	5	103	2	102

DPR: desvio padrão relativo.

Referências

- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas (1995) *Norma Brasileira Regulamentadora NBR-13407. Água - Determinação de trihalometanos em água tratada para abastecimento por extração líquido/líquido*. Rio de Janeiro: ABNT.
- AGRIZZI, A.D. (2011) Avaliação da formação de trihalometanos considerando o uso de cloro e permanganato de potássio como pré-oxidante em água de abastecimento Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Espírito Santo, Fundo de apoio da Ciência e Tecnologia de Vitória, Vitória.
- ALVARENGA, J.A. (2010) Avaliação da formação de subprodutos da cloração em água para consumo humano. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.
- ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária (2003) *Resolução (RE) n° 899, de 29 de maio de 2003. Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos*. Brasil: Ministério da Saúde.
- APHA – American Public Health Association; AWWA – American Water Works Association; WEF – Water Environment Federation (2005) *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 21st ed. Washington DC: APHA, AWWA, WEF.
- BRASIL. Ministério da Saúde (2011) *Portaria MS n° 2.914, de 12 de dezembro de 2011*. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Ministério da Saúde: Brasília.
- CARVALHO, R.P.M. (2010) Remoção de saxitoxina por meio de oxidação com cloro livre. Tese (Doutorado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos) – Universidade de Brasília, Brasília.
- CHO, D.H.; KONG, S.H.; OH, S.G. (2003) Analysis of trihalomethanes in drinking water using headspace-SPME technique with gas chromatography *Water Research*, v. 37, p. 402.
- DANTAS, A.B.; PASCHOALATO, C.F.P.R.; MONTANHA, W.A.A.; TRIMAILOVAS, M.R. (2008) Influência da pré-oxidação com

- cloro e dióxido de cloro de água contendo substâncias húmicas aquáticas na coagulação-filtração e na formação de subprodutos orgânicos halogenados. *Revista DAE*, v. 22, p. 178.
- FAIR, P.S. & BOLYARD, M. (1991) Status of disinfectant/disinfection by-product methods in relation to the disinfection by-products rules. In: *Water Quality Technology Conference*, Orlando: American Water Works Association (AWWA). p. 399-407.
- FERREIRAFILHO, S.S.; HESPANHOL, I.; PIVELI, R.P. (2003) Aplicabilidade do Dióxido de Cloro no Tratamento de Águas de Abastecimento. In: *Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, 22 Anais... Joinville: ABES.
- GOLFINOPOULOS, S.K.; LEKKAS, T.D.; NIKOLAOU, A.D. (2001) Comparison of methods for determination of volatile organic compounds in drinking water. *Chemosphere*, v. 45, p. 275.
- INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (2007). *Orientação sobre validação de métodos de ensaios químicos*. DOQ-CGCRE-008. Revisão 2. São Paulo.
- KRASNER, S.W.; MCGUIRE, M.J.; JACANGELO, J.G.; PATANIA, N.L.; REAGAN, K.M.; AIETA, M.E. (1989) The occurrence of disinfection by-products in U.S. drinking water. *Journal American Water Works Association*, v. 81, p. 41-53.
- LANÇAS, F. (2004) *Validação de métodos cromatográficos de análises*. São Carlos: RiMa.
- PASCHOALATO, C.F.P.R. (2005) Efeito da pré-oxidação, coagulação, filtração e pós-cloração na formação de subprodutos orgânicos halogenados em águas contendo substâncias húmicas. Tese (Doutorado) – Engenharia civil. Área de concentração Hidráulica e Saneamento. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.
- PASCHOALATO, C.F.P.R.; TRIMAILOVAS, M.R.; DI BERNARDO, L. (2008) Formação de subprodutos orgânicos halogenados nas operações de pré-oxidação com cloro, ozônio e peroxônio e pós-cloração em água contendo substância húmica. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 13, p. 313.
- PAVÓN, J.L.P.; MARTÍN, S.H.; PINTO, C.G.; CORDERO, B.M. (2008) Determination of trihalomethanes in water samples. *Analytica Chimica Acta*, v. 6, p. 629.
- ROOK, J. & EVANS, S. (1974) Removal of trihalometanos precursors from surface waters using weak resins. *Journal American Water Works Association*, v. 9, p. 520-524.
- TOR, A. & AYDIN, M.E. (2006) Application of liquid-phase microextraction to the analysis of trihalomethanes in water. *Analytica Chimica Acta*, v. 138, p. 575.
- USEPA – United States Environmental Protection Agency (1995) *Method 551.1. Determination of chlorination disinfection byproducts, chlorinated solvents, and halogenated pesticides/herbicides in drinking water by liquid-liquid extraction and gas chromatography with electron-capture detection*. Revisão 1. Ohio: USEPA. CD-ROM.
- XIE, Y.F. (2003) *Disinfection byproducts in drinking water: formation, analysis, and control*. Florida: CRC Press.