

sisippa 89

INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON INTEGRATED APPROACHES
TO WATER POLLUTION PROBLEMS
SYMPOSIUM INTERNATIONAL SUR DES SOLUTIONS INTÉGRÉES
POUR DES PROBLÈMES DE POLLUTION DE L'EAU
SIMPÓSIO INTERNACIONAL SOBRE SOLUÇÕES INTEGRADAS
PARA PROBLEMAS DE POLUIÇÃO DA ÁGUA

MÉTODO ESPECTROFOTOMÉTRICO PARA ANÁLISE
DE TRIHALOMETANOS EM ÁGUA DE
ABASTECIMENTO PÚBLICO

SPECTROPHOTOMETRIC METHOD TO ANALYSE
TRIHALOMETHANES IN
WATER SUPPLY

Adriene M. S. PEREIRA⁽¹⁾ ; Sergio J. DE LUCA⁽²⁾

RESUMO

A utilização da cloração em estações de tratamento de água pode gerar uma série de substâncias, devido a combinação do cloro com a matéria orgânica presente em águas de abastecimento público. Muitas destas substâncias formadas, enquadram-se na denominação de trihalometanos, compostos que são tóxicos e podem ser prejudiciais à saúde humana.

Realizou-se um estudo de utilização do método espectrofotométrico, proposto por HUANG & SMITH (1984), para a determinação da concentração total de trihalometanos (CT-THMs), uma vez que o método por cromatografia gasosa, requer treinamento altamente especializado inviabilizando seu uso em estações de tratamento de água com laboratórios pouco equipados.

Os resultados obtidos demonstram que o método espectrofotométrico é um método semi-quantitativo que pode proporcionar às estações de tratamento de água a análise e o controle operacional dos trihalometanos.

PALAVRAS-CHAVE: trihalometanos, método espectrofotométrico, cloração.

ABSTRACT

The use of chlorination in water treatment plants may generate a series of substances, due to combination with the organic matter present in water supply. Many of the substances formed are included among the trihalomethanes, compounds which are toxic and harmful to human health.

A study was made of the use of the spectrophotometric method proposed by HUANG & SMITH (1984), to determine the total concentration of trihalomethanes (CT-THMs), since the method using gas chromatography requires highly specialized training, which renders its use unfeasible in water treatment stations with ill-equipped laboratories.

⁽¹⁾ Engenheiro Químico, Mestre em Engenharia Sanitária, Gerente de Projetos II do DMAE-Porto Alegre, Professora do Departamento de Engenharia Química-PUG-RS

⁽²⁾ Eng^o Civil, Doutor em Engenharia Sanitária, Professor da UFRGS-IPH, Brasil

The results obtained show that the spectrophotometric method is a semi-quantitative method which can provide water treatment plants with operational detection and control of trihalomethanes.

KEY WORDS: trihalomethanes, spectrophotometric method, chlorination.

1 - INTRODUÇÃO

Durante os anos setenta a importância dos micropoluentes em águas de abastecimento começou a ser fonte de muita especulação, principalmente pelo fato de que baixos níveis destes compostos orgânicos causam efeitos danosos à saúde humana, tais como teratogênese, mutações e eventualmente carcinomas.

Experimentos recentes têm demonstrado que os compostos encontrados nas águas de abastecimento, mais significativos em termos de concentração e possíveis riscos à saúde, são gerados no próprio tratamento da água. Dos compostos assim gerados, os trihalometanos (THMs) se destacam e, particularmente, o clorofórmio, pois é o trihalometano que ocorre em maior concentração que os outros, tendo sido apontado pela OMS como cancerígeno para animais. Estes compostos são produzidos durante a cloração, quer como pré-cloração ou desinfecção da água.

Em 1984, HUANG & SMITH pesquisaram um método espectrofotométrico para determinação da concentração total de trihalometanos (CT-THMs) nas águas potáveis.

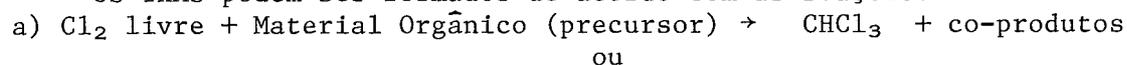
O objetivo deste estudo foi verificar a viabilidade da utilização deste método para a determinação da concentração total de THMs, uma vez que o método por cromatografia gasosa requer treinamento altamente especializado inviabilizando seu uso corriqueiro em estações de tratamento de água.

2 - TRIHALOMETANOS

Em 1974, os trihalometanos foram detectados na água potável pela primeira vez nos Estados Unidos da América (SYMONS et alii, 1981). Isto deve-se ao fato de que antes desta data as técnicas de análise para medir conteúdo orgânico não os detectavam.

O nível máximo de trihalometanos (NM-THMs) é de 100 µg/l segundo The Trihalomethane Regulation, 29 de novembro de 1979, EPA-US. Na Alemanha o nível máximo de THMs é de 25,0 µg/l, na Holanda o NM-THMs é de 75,00 µg/l, no Canadá este nível é bem mais alto, 350 µg/l (GRAHAM, N. 1988).

Os THMs podem ser formados de acordo com as reações:



ou



O Material Orgânico Precursor, ou simplesmente Precursor, é basicamente constituído de substâncias húmicas aquáticas (ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e ácidos himatomelânicos). Dados de laboratório (HOEHN et alii, 1980; TRIHALOMETHANES IN WATER SEMINAR, 1980) demonstram que as algas verde e as algas verde-azul (biomassa de algas e seus produtos extracelulares), reagem também com o cloro produzindo THMs.

3 - DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO TOTAL DE TRIHALOMETANOS

3.1 - Método espectrofotométrico

HUANG & SMITH (1984) propõem uma análise espectrofotométrica para a determinação da CT-THMs em águas potáveis. Deve-se salientar que este método determina a concentração total de THMs e não os trihalometanos em sepa-

rado, como o método por cromatografia gasosa.

Neste método é usada uma extração por solvente (n-pentano) e a quantificação química é baseada na reação clássica de Fujiwara (DAVISON; VARDERWERF ; BOATRICH, 1974; HUANG & SMITH, 1984; LEIBMAN & HINDMAN, 1964; LUGG, 1966 ; MANTEL; MOLCO; STILLER, 1963; REITH; DITMARSCH; RUITER, 1974).

Em 1914, Fujiwara descobriu que soluções contendo clorofórmio e outros compostos orgânicos halogenados adicionados a uma mistura de solução de hidróxido de sódio e piridina produziam uma coloração rosa-vermelha, quando aquecidas. No seu procedimento, Fujiwara transferiu 3 ml de uma solução aquosa a 10 por cento de hidróxido de sódio e 2 ml de piridina num tubo teste, aqueceu a mistura em banho-Maria, adicionou 1 ml da solução teste e misturou os conteúdos do tubo por agitação. A formação da cor rosa-vermelha na camada de piridina em poucos segundos indica a presença de clorofórmio, tricloroacetaldéido, bromofórmio, iodofórmio, 1-2 dicloroetano ou ácido tricloroacético. Soluções saturadas de iodo também produzem esta cor (REITH; DITMARSCH; RUITER, 1974). Este processo tem sido modificado por vários autores, que identificam a cor na camada de piridina como: rosa-vermelho (pink), vermelha ou púrpura (HUANG & SMITH, 1984; LEIBMAN & HINDMAN, 1964; MANTEL; MOLCO; STILER, 1963 ; REITH; DITMARSCH; RUITER, 1974).

3.2 - Determinação das condições ótimas

Na determinação das condições ótimas para análise dos THMs deve-se investigar os seguintes parâmetros:

A) Efeito do tempo no pico de absorvância: a coloração vermelha do complexo piridina-THMs decai com o tempo (MANTEL; MOLCO; STILLER, 1963).

B) Tempo de aquecimento: o prolongado aquecimento faz com que a reação seja menos sensível.

c) Concentração de hidróxido de sódio: concentrações de NaOH menores que 6% em massa, não produzem a cor a $\lambda = 530$ nm, nem absorvância (MANTEL; MOLCO ; STILLER, 1963). Com concentrações maiores do que 6% em massa, há a coloração característica da reação de Fujiwara. A absorvância na camada de piridina aumenta com o aumento da concentração de NaOH, enquanto que na fase aquosa decresce. A absorvância máxima da camada de piridina é encontrada para uma solução de NaOH a 40 % em massa, onde praticamente nenhuma absorvância é notada na camada aquosa.

D) Efeito da presença de água na camada de piridina: a cor é reduzida pela presença de água (LUGG, 1966).

3.3 - Teste de Feigl

O complexo piridina-THMs pode ser reidentificado por um teste "SPOT" proposto por FEIGL (1966) através da adição de ácido acético na solução vermelha tornando a cor para amarelada, e subsequentemente adicionando-se uma amina aromática primária, por exemplo, benzidina, resulta um precipitado ou solução violeta. Este teste levou LEIBMAN & HINDMAN (1964) a introduzirem modificações na reação de Fujiwara para determinação de compostos orgânicos polihalogenados, onde a leitura é feita após a aplicação do teste de Feigl.

4 - MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 - Preparo da solução padrão

A solução padrão deve, sempre que possível, apresentar uma porcentagem de cada um dos quatro THMs que perfazem a concentração total de THMs (clorofórmio - CHCl_3 , diclorobromometano - CHCl_2Br , dibromoclorometano - CHClBr_2 e bromofórmio - CHBr_3) numa proporção adequada. HUANG & SMITH (1984), para águas brutas cloradas, sugerem: 89,7% - 90,1% de CHCl_3 ; 9,0% - 9,6% de

CHCl_2Br ; 0,6% - 0,8% de CHClBr_2 e 0,0% de CHBr_3 . Como os compostos dicloro-bromometano e dibromoclorometano não são disponíveis no mercado brasileiro de reagentes químicos p.a., e pelas dificuldades de importação, decidiu-se que a Solução Padrão de THMs seria feita somente com clorofórmio, uma vez que é o THM que se encontra em maior porcentagem. O bromofórmio não foi utilizado.

Devido ao clorofórmio ser levemente solúvel na água a Solução Padrão foi feita com metanol, onde o clorofórmio é solúvel.

Solução Padrão de CHCl_3 : pipetou-se 100 μl de CHCl_3 p.a. co, pipeta automática e diluiu-se em balão volumétrico de 100 ml com metanol p.a.; obteve-se, então, uma solução de CHCl_3 em metanol que possuía 1,483 mg CHCl_3 / ml CH_3OH .

Diluições (a partir da solução padrão de CHCl_3): para a construção da curva padrão de THMs, seis concentrações diferentes de CHCl_3 em água destilada deionizada, passada pelo sistema Mili-Q® (Reagen-System-Milli-Pore) e livre de THMs (testada pelo método espectrofotométrico, não apresentando formação do complexo rosa piridina-THMs) foram utilizadas a partir da solução padrão de CHCl_3 . As concentrações escolhidas foram entre 14,83 μg CHCl_3 /l a 192,79 μg CHCl_3 /l .

4.2 - Reagentes

Todos os reagentes utilizados foram de grau p.a.:

- pentano: o n-pentano foi o solvente utilizado para extrair os THMs da amostra de água. Antes do uso, o n-pentano era purificado através da passagem em uma coluna contendo 30 g de alumina ativada (Al_2O_3) p.a., os dois primeiros volumes de leito foram descartados, antes de obter-se o n-pentano purificado (livre de água).

- solução de NaOH 50% em massa: 100g de NaOH p.a. foram dissolvidas em 100 ml de água deionizada, livre de THMs.

- solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ para redução do cloro residual: dissolveu-se 600 mg de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ p.a. em 1000 ml de água deionizada, livre de THMs.

4.3 - Descrição do método espectrofotométrico

Primeiramente é feita a extração dos THMs da água através de extração líquido-líquido, adicionando-se 10 ml de n-pentano p.a. a 100 ml da amostra, em funil de separação do tipo pera de 250 ml, com torneira de teflon, da marca Pyrex, agitando-se manualmente por 3 minutos, abrindo-se algumas vezes a torneira para liberar a pressão devido à agitação do n-pentano.

Duas camadas são desenvolvidas, uma de material orgânico (solvente n-pentano) e outra de água. Aguarda-se 15 min para a separação das fases.

A camada superior de solvente (10 ml de n-pentano) é removida e adicionada a um tubo de ensaio de 18 ml com tampa de vidro, contendo 2 ml de solução de NaOH 50% em massa e 3 ml de piridina p.a. . Faz-se uma mistura por vortex manual para homogeneizar a fase orgânica (piridina + n-pentano). Se toda a água não foi removida, na extração, um leve nublado aparece na fase orgânica; este nublado desaparece a medida que a água é absorvida pela camada de NaOH (camada inferior).

O tubo aberto é colocado em um banho-Maria, com ajuste de temperatura de 20 a 100°C , a 45°C por 30 min. Esta baixa temperatura concentra os THMs através da evaporação do n-pentano sem perda de THMs, uma vez que o ponto de ebulição do CHCl_3 é de 61°C e do n-pentano é de 36°C.

Depois dos 30 min, a temperatura do banho-Maria é levada lentamente a 55°C e mantida assim por 45 min. Subsequentemente, a temperatura é elevada a 95°C por mais 45 min.

Após estes procedimentos, uma coloração rosa indica o complexo piridina-THMs, que tem um ponto de ebulição superior a 95°C.

Um aquecimento leve previne a volatilização dos THMs da solução, enquan-

to a completa volatilização do n-pentano está ocorrendo.

HUANG & SMITH (1984) notaram que o ar interfere no desenvolvimento da cor, para contornar esta interferência, a camada de NaOH é retirada com auxílio de uma pipeta de Mohr de 1 ml, ainda quando o tubo de ensaio encontra-se no banho-Maria.

Então, o tubo é removido do banho-Maria e resfriado numa temperatura de 17°C, por 15 min (este procedimento mantém o complexo mais estável para leitura em espectrofotômetros que não possuem controle de temperatura). Após o conteúdo do tubo (3 ml) é imediatamente transferido para uma cubeta de vidro e lido em um espectrofotômetro, num comprimento de onda de 550 nm, que é o pico de máxima absorvância para o complexo piridina-clorofórmio. O clorofórmio apresenta-se em maior porcentagem na CT-THMs sendo assim, este comprimento de onda pode ser utilizado na leitura dos THMs. O método espectrofotométrico foi aplicado para cada concentração total de THMs, das concentrações escolhidas, construindo-se, assim, a Curva Padrão (CT-THMs versus Absorvância) para o método.

A constante agitação da mistura durante o desenvolvimento da coloração pode valorizar a renovação da interface OH⁻ - piridina, maximizando a quantidade de base disponível para a formação do complexo orgânico.

- Prova em branco: coloca-se diretamente no tubo de ensaio de 18 ml, 2 ml de solução de NaOH 50% em massa, 3 ml de piridina e 10 ml de n-pentano, levando ao aquecimento.

- Interferentes: dois compostos que poderiam interferir no método foram investigados por HUANG & SMITH (1984): tetracloreto de carbono (CCl₄) e 1,2 dicloroetano (CHCl=CHCl). Na solução de THMs acrescida de 1,2 dicloroetano não houve variação na absorvância em relação à absorvância da solução de THMs pura. Na solução de THMs, acrescida de tetracloreto de carbono, um leve incremento na absorvância em relação à solução de THMs pura, foi observado. Parece que estes dois compostos são mais estáveis que os THMs em fase aquosa alcalina e não reagem com a piridina e o hidróxido de sódio. Por consequência, a interferência de espécies cloradas é mínima ou negligenciável.

As substâncias que usualmente estão presentes nas águas potáveis, tais como ferro, manganês e sulfato, não se espera interferirem neste método, pois elas não são extraídas pelo n-pentano durante a preparação da amostra.

4.4 - Coleta das amostras no sistema de distribuição de água de Porto Alegre

As amostras de água foram coletadas em vidro âmbar, lavado com ácido nítrico e água deionizada, aquecido por 1 h a 100°C. Para análise de THM Instantâneo, reduziu-se qualquer cloro residual pela adição, de no mínimo, 5 mg/l de Na₂S₂O₃.

As amostras, quando não analisadas no mesmo dia da coleta, foram armazenadas a 4°C.

Na figura 1 apresenta-se os locais de coleta de amostras em Porto Alegre, bem como a que estação de tratamento de água pertence o ponto amostrado. Para as coletas feitas no sistema de distribuição de água de Porto Alegre coletou-se para cada ponto três volumes de 170 ± 2 ml.

5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Primeiramente verificou-se o comprimento de onda para o pico de máxima absorvância. Assim como no método proposto por HUANG & SMITH (1984), o comprimento de onda de 550 nm apresentou o pico de máxima absorvância entre os comprimentos de onda analisados.

Determinou-se a curva Padrão de THMs, pelo método espectrofotométrico, que foi utilizada para a leitura das amostras coletadas em diferentes pontos, dos diversos sistemas de distribuição de água de Porto Alegre.

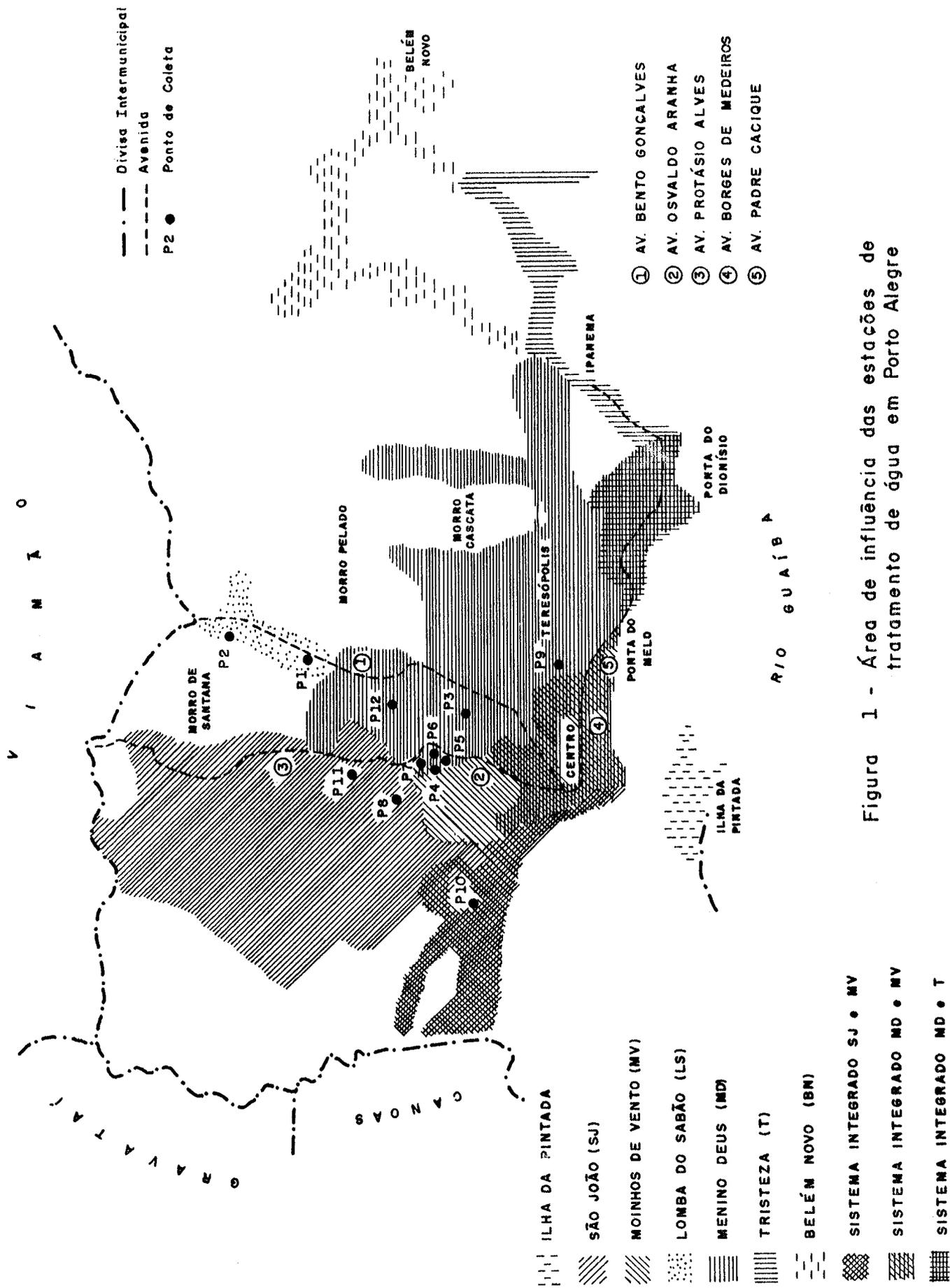


Figura 1 - Área de influência das estações de tratamento de água em Porto Alegre

Quadro 1 - Dados da Curva Padrão de THMs

CHCl ₃ (μ g/l)	T (%) (tempo de leitura = 1 min)	A
14,83	95,2	0,0214
14,83	95,8	0,0186
29,66	93,5	0,0292
29,66	94,5	0,0245
59,32	76,7	0,1152
59,32	77,4	0,1112
74,15	75,1	0,1244
74,15	75,5	0,1220
148,30	57,9	0,2373
148,30	57,9	0,2373
192,79	49,1	0,3089
192,79	50,9	0,2933

Aplicou-se regressão linear e obteve-se a seguinte equação:

$$\hat{Y} = 0,0016 X - 0,0015 \quad (1)$$

onde: X = CT-THMs (μg/l)

\hat{Y} = absorvância esperada

O coeficiente de correlação R = 99,21 %. O erro padrão da estimativa de y foi determinado por um nível de significância de 1 %. As equações dos dois limites para 99% de probabilidade ficam:

$$\hat{y} + t \text{ Ep} \quad \text{e} \quad \hat{y} - t \text{ Ep}$$

onde: t : é o valor tabelado na distribuição t-Student

E : erro padrão da estimativa de y

Estes dados levaram a construção da figura 2.

Os dados de absorvância obtidos na Curva Padrão de THMs diferem dos de HUANG & SMITH (1984). Deve-se salientar que eles trabalharam com leituras a quente e estavam numa faixa de absorvância que admite um erro maior (faixa de absorvância média de 0,008 a 0,055, que corresponde a uma faixa de transmitância de 98,11 a 88, 10%, respectivamente), se comparada com a obtida neste trabalho, 95,8 a 49,1 %. A curva de erro de análise em função da transmitância (OHLWEILER, 1968) mostra que o erro é praticamente constante dentro da região compreendida entre 20 e 60 %.

O quadro 2 apresenta os resultados das análises nos diferentes sistemas de distribuição de água de Porto Alegre e em água subterrânea. Analisando os diversos dados deste quadro verificou-se que as concentrações encontradas estão abaixo do limite da EPA-US. Os dados do quadro 2, tomados em termos de absorvância e analisados através de dois testes não paramétricos: Kruskal - Walis e Wilcoxon , evidenciaram a menor concentração de THMs em águas subterrâneas e que o sistemas Menino Deus e Lomba do Sabão são os que apresentam maior concentração total de THMs, para os dados coletados.

O abastecimento à ETA do sistema Lomba do Sabão é feito através de reservatório artificial a céu aberto, com razoável proliferação de algas (material precursor de THMs) o que explicaria a concentração média de THMs neste sistema.

A captação da ETA do sistema Menino Deus é efetuada a jusante do Arroio Dilúvio, que recebe uma carga de esgoto cloacal, tal fato pode expli-

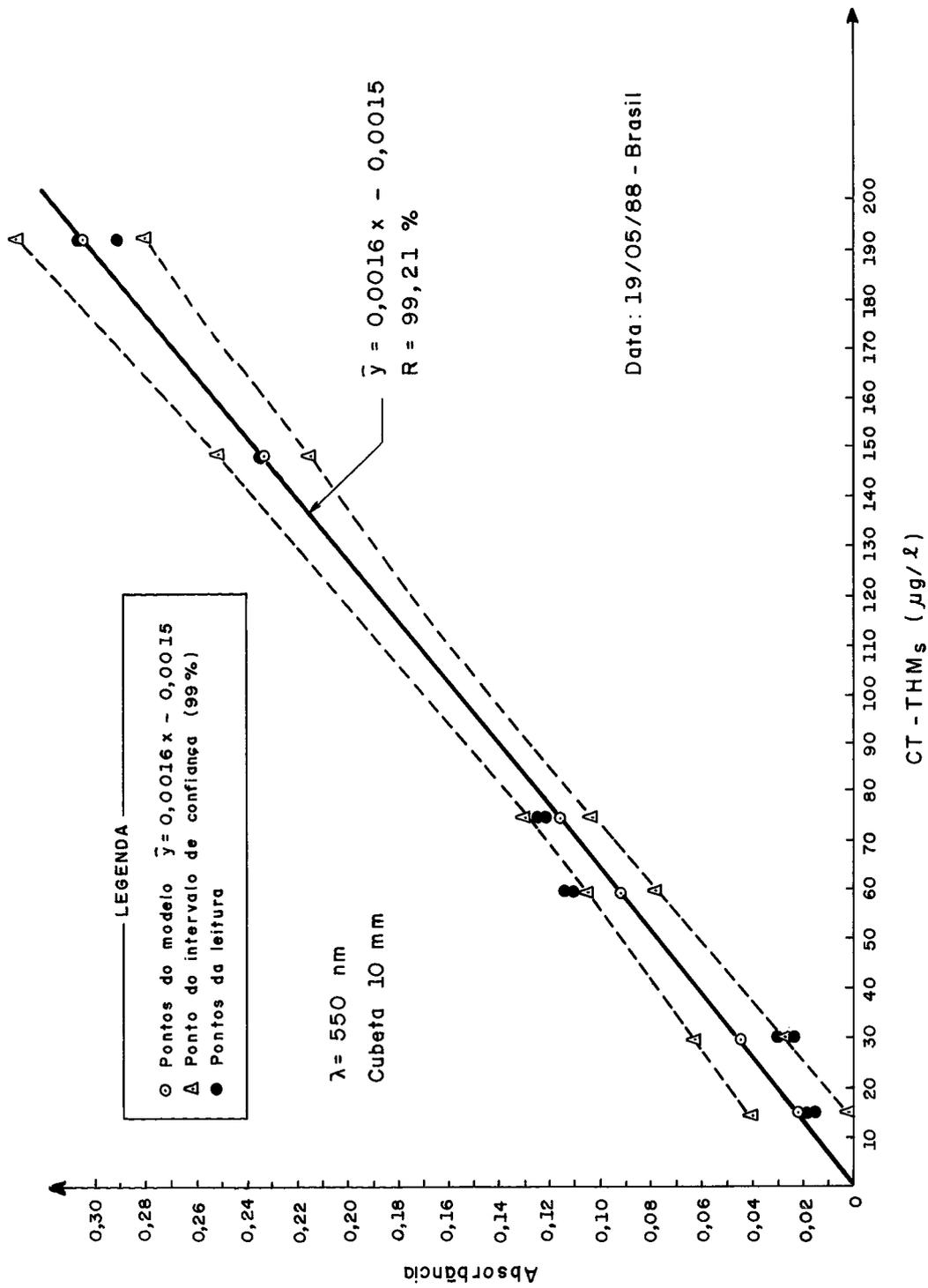


Figura 2 - Curva padrão de THMs para o método espectrofotométrico

car a concentração de THMs neste sistema.

Deve-se salientar, contudo, que todos os sistemas analisados de Porto Alegre apresentaram, em média, uma CT-THMs abaixo do nível máximo permitido na Alemanha, na Holanda, nos EUA e no Canadá. Este fato evidencia a qualidade da água tratada de Porto Alegre para o nível máximo de trihalometanos.

Quadro 2 - Concentração total de trihalometanos nos diferentes sistemas de distribuição de água de Porto Alegre e em água subterrânea

Concentração Total de Trihalometanos (μ g/l)				
Água Subterrânea	Sistema Lomba do Sabão	Sistema Menino Deus	Sistema São João	Sistema Integrado do Moinhos de Vento-São João
< 14,83* (P12)	46,31 (P1)	<14,83 (P3)	<14,83 (P8)	35,00 (P10)
< 14,83 (P12)	<14,83 (P1)	<14,83 (P4)	<14,83 (P8)	<14,83 (P10)
ND (P12)	<14,83 (P1)	15,44 (P5)	<14,83 (P8)	
ND (P12)	15,44 (P1)	25,06 (P6)	<14,83 (P11)	
	16,56 (P1)	40,31 (P7)	<14,83 (P11)	
	<14,83 (P2)	<14,83 (P7)		
	<14,83 (P2)	28,00 (P9)		
	59,81 (P2)	<14,83 (P9)		
	36,88 (P2)	<14,83 (P9)		

* : cor rosa antes do resfriamento, depois do resfriamento incolor, mas considerou-se 14,83 g/l

ND : Não Detectado

(P1) : Ponto analisado

6 - CONCLUSÕES

O método espectrofotométrico de análise da concentração total de trihalometanos se comparado com a cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons é menos sensível e menos eficiente, mas é um método semi-quantitativo que proporcionará as estações de tratamento de água que não possuem um cromatógrafo o acompanhamento da CT-THMs.

É um método relativamente simples que poderá ser usado pelas estações que possuem laboratórios pouco equipados.

É de fundamental importância para o método o estabelecimento da temperatura de resfriamento, bem como, do tempo de resfriamento.

Todos os pontos analisados nos diferentes sistemas de distribuição de Porto Alegre apresentaram CT-THMs menor que o nível máximo permitido da EPA US.

SIMBOLOGIA

CT-THMs : Concentração Total de Trihalometanos

ETA: Estação de Tratamento de Água

NM-THMs : Nível Máximo de Trihalometanos

THMs : Trihalometanos

A : Absorbância

T : Transmitância

X : CT-THMs

\hat{y} : absorvância esperada

t : valor tabelado na distribuição t-Student

Ep : erro padrão da estimativa de y

BIBLIOGRAFIA

- BELLAR, T.A.; LICHTENBERG, J.J. ; KRONER, R.C. 1974. The occurrence of organohalides in chlorination drinking water. Journal American Water Association. New York, 66 (12) 703-6, Dec.
- CARLO, G. L. & METTLIN, C.J. 1980. Lancer incidence and trihalomethane concentration in public drinking water system. American Journal of Public Health, Washington, 70 (5): 523-5, May.
- DANIEL, Wayne W. 1978. Applied Nonparametric statistics. Dallas. Georgia State University, p.205-6.
- DAVISON, A. W.; VANDERWERF, C. A.; BOATRIGTH, L.G. 1974. Compound formation between pyridine and polyhalogenate methanes. Journal American Chemical Society. 69: 3045-7, Dec.
- DORE, M. et alii. 1982. Reactivity of halogens with aqueous micropollutants: a mechanism for the formation of trihalomethanes. Journal American Water Works Association, New York, 74(2): 103-7, Feb.
- FEIGL, Fritz. 1963. Spot testes in organic analysis. 7 ed. Amsterdam, Elsevier. p.172-3.
- GRAHAM, N. 1988. Micropoluentes aquáticos: ocorrência, transformações e detecção. Porto Alegre, Instituto de Pesquisas Hidráulicas da UFRGS. np. Apostilas do curso de curta duração.
- HOEHN; Robert C. et alii. 1977. Trihalomethanes and viruses in a water supply. Journal of the Environmental Engineering Division, New York, 103(5): 803-14, Oct.
- HUANG, Jerry Y. C. & Smith, Gary C. 1984. Spectrophotometric determination of total trihalomethanes in finished waters. Journal American Water Works Association, New York, 76(4):168-71, Apr.
- LEIBMAN, K. & HINDMAN, J. 1964. Modification of Fujiwara reaction for determination of polyhalogenated compounds. Analytical Chemistry , Washington, 36(2): 348-51, Feb.
- LUGG G. 1966. Fujiwara reaction and determination of carbon tetrachloride, chloroform, tetrachloroethane, and trichloroethylene in air . Analytical Chemistry, Washington, 38(11): 1532-6, Oct.
- MANTEL, M. ; MOLCO, M. ; STILLER, M. 1963. Improved spectrophotometric method for determination of small amounts of chloroform. Analytical Chemistry, Washington, 35(11): 1737-40, Oct.
- OHLWEILLER, Otto Alcides. 1980 Química analítica quantitativa. 2.ed. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos. v.3 p.682-6.
- REITH, J. ; DITMARSH, W. ; RUITER, T. 1974. An improved procedure for application of the Fujiwara reaction in determination of organic halides. Analyst: The analytical Division of the Royal Society, London, 99: 652-6, Oct.
- TRihalomethanes IN WATER SEMINAR, Buckinghamshire, 1980. Papers and proceedings. Medmenham Laboratory. 250p.
- TRUSSEL, R. Rhodes & UMPHRES, Mark D. 1978. The formation of trihalomethanes. Journal American Water Works Association, New York, 70(11): 604-12, Nov.