

## **FORMAÇÃO DE TRIHALOMETANOS EM SOLUÇÕES SANIFICANTES UTILIZADAS NO PROCESSO DE DESINFECÇÃO DE INDÚSTRIAS DE ALIMENTAÇÃO**

**Formation of trihalomethanes in disinfection solutions used in food industries disinfection process.**

- \* **Macêdo, J. A. B.**
- \*\* **Andrade, N. J.**
- \*\*\* **Chaves, J. B. P.**
- \*\*\* **Araújo, J. M. A.**
- \*\* **Coelho Silva, M. T.**
- \*\*\*\* **Jordão, C. P.**

- \* Prof. Departamento. de Alimentos e Toxicologia / FFB / UFJF  
Prof. Centro Tecnológico / Instituto Laticínios Cândido Tostes  
Doctor Scientiae em Ciência e Tecnologia de Alimentos
- \*\* Prof. Departamento de Tecnologia de Alimentos/UFV  
Doctor Scientiae em Ciência e Tecnologia de Alimentos
- \*\*\* Prof. Departamento de Tecnologia de Alimentos/UFV  
Ph. D. Ciência de Alimentos
- \*\*\* Prof. Departamento de Química / UFV  
Ph. D. Química Analítica

Avaliou-se a formação de trihalometanos (THM) após três processos de desinfecção da água conduzidos na estação de tratamento de água (ETA) de Poços D'Antas, em Juiz de Fora: pré-cloração com hipoclorito de sódio(HPCS), pós-cloração com HPCS e dicloroisocianurato de sódio(DCIS). As amostras foram coletadas na caixa de partida da ETA e num ponto da rede (Panificadora/IA). A formação desses compostos também foi avaliada em soluções de DCIS em concentrações usadas no controle da microbiota de superfícies nas indústrias de alimentos (SA). Essas soluções foram preparadas usando-se água da ETA, coletada após diferentes processos de desinfecção. As concentrações de THM foram determinadas por cromatografia de fase gasosa em coluna capilar com procedimento de microextração em fase sólida (MEFS). Ocorreu a formação de THM na pré e na pós cloração com o HPCS, em níveis considerados relevantes nos dois pontos de amostragem. Na desinfecção por meio da pré-cloração com HPCS, a concentração total de trihalometano (TTHM) nas amostras da ETA e da

IA atingiram os valores de 117,52 e 220,94  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , respectivamente. Na desinfecção usando-se a pós-cloração com HPCS, as concentrações de TTHM para os pontos amostrados foram de 55,67 na ETA e 74,01  $\mu\text{g.L}^{-1}$  na IA. Os resultados do teste “t” indicam que em aproximadamente 90% das amostras analisadas o nível de triclorometano(TCM) encontrado é maior no ponto da rede tanto na pré como na pós-cloração com HPCS. Com relação ao bromodiclorometano (BDCM), os percentuais atingem 98% e 69%, respectivamente. As concentrações mais elevadas na panificadora são explicadas pela distância que a água percorre até o reservatório da IA, permitindo maior tempo de contato do sanificante com as substâncias húmicas. Os níveis mais elevados detectados na pré-cloração são devidos à maior concentração de substâncias húmicas na água bruta, o que mostra a importância da coagulação, etapa do tratamento convencional de água, no controle da formação de THM e outros subprodutos da cloração. Na desinfecção da água com DCIS detectaram-se apenas traços de THM tanto na ETA como na IA, e o TCM não foi encontrado. Com relação às soluções para uso em SA, os resultados encontrados mostram a tendência de se manterem constantes ou de reduzirem as concentrações de THM, independentemente dos níveis de DCIS. A ausência do material húmico, que já estaria completamente oxidado pela desinfecção prévia na ETA, explica esses resultados. Este trabalho confirma a viabilidade do uso do DCIS no processo de desinfecção na ETA e na IA, mas ressalta a necessidade da utilização de um produto com maior grau de pureza, já que foram detectadas substâncias desconhecidas.

## 1. Introdução

No processo de desinfecção da água para o abastecimento público ou para a indústria de alimentos com produtos à base de cloro, há possibilidade de formação de substâncias cancerígenas. Tais substâncias são denominadas subprodutos da cloração, dentre elas destacam-se os trihalometanos (THM), que se originam das reações entre o cloro e as substâncias orgânicas, os ácidos húmicos e fúlvicos, presentes na água. O triclorometano (TCM), bromodiclorometano (BDCM), dibromoclorometano (DBCM) e tribromometano (TBM) são os principais compostos oriundos dessas reações.

Em água para abastecimento público as substâncias, como cloro gasoso, hipoclorito de sódio e hipoclorito de cálcio, têm sido largamente utilizadas no processo de desinfecção. Este uso está ligado ao baixo custo da matéria-prima e por sua solubilidade em água, o que facilita a aplicação, os níveis utilizados, em geral, variam de 0,2 a 1 mg.L<sup>-1</sup> de cloro residual total (CRT). Em 1900, foi testado com sucesso o uso de um outro derivado clorado: o dióxido de cloro. Já os serviços de alimentação utilizam, em sua maioria, o diclororisocianurato de sódio em concentrações que variam de 7 a 210 mg.L<sup>-1</sup> de CRT.

A partir de 1974, quando nos EUA estudos mostraram pela primeira vez a correlação positiva entre águas de abastecimento público e câncer, várias pesquisas foram desenvolvidas, das quais se destaca aquela realizada pela U.S. Environmental Protection Agency (EPA) em 113 estações de tratamento d'água (ETA). Trihalometanos foram encontrados em todas as ETA's que utilizavam derivados clorados nos processos de desinfecção.

Em 1979 a EPA estabeleceu 100 µg.L<sup>-1</sup> como a concentração máxima total de trihalometano (TTHM) em água para abastecimento público.

Com a divulgação a partir de 1982 da presença de THM em refrigerantes e da confirmação da correlação entre câncer e THM, alguns países adotaram um valor máximo para TTHM em águas de abastecimento público, sendo o Canadá 350 µg.L<sup>-1</sup>, a Alemanha 25 µg.L<sup>-1</sup>, a Holanda 75 µg.L<sup>-1</sup> e a França 10 µg.L<sup>-1</sup>. No Brasil, somente a partir de 1990, pela Portaria nº 36, de 19 de janeiro de 1990, do Ministério da Saúde, ficou estabelecido que o valor máximo permitido (VMP) é

100  $\mu\text{g.L}^{-1}$ . Esta legislação ressalta ainda que este valor poderá ser revisto, em função de estudos toxicológicos em andamento.

A importância dos THM's em nível mundial prende-se ao fato de que, além de serem considerados carcinogênicos, são também indicadores da possível presença de outros compostos organoclorados (ácido acético clorado, haloacetoneitros, cloropicrin, clorofenóis, cloropropanonas), também resultantes do processo de cloração das águas e mais perigosos que os próprios THM's. Em função dos riscos, a EPA estabeleceu em dezembro de 1993 que 30 substâncias químicas são consideradas nocivas à saúde, dentre essas destacaram-se os THM's, cuja tolerância é zero.

Dada a carência de informações e de pesquisas nesta área no Brasil e sua importância para a saúde pública, este trabalho teve o objetivo de avaliar a formação de trihalometanos em sistema de abastecimento público e, principalmente, em sistema de desinfecção de hortigranjeiros nos serviços de alimentação. Em sistema de abastecimento público de água, avaliou-se o processo de pré-cloração com hipoclorito de sódio (HPCS) e pós-cloração com hipoclorito de sódio. Em relação aos serviços de alimentação, avaliou-se o uso do DCIS em concentrações que variaram entre 7 e 210  $\text{mg.L}^{-1}$  de cloro residual total (CRT).

## **2. Revisão bibliográfica**

### **2.1. Utilização do cloro**

O uso de derivados clorados, como gás cloro, hipoclorito de sódio, hipoclorito de cálcio, cloraminas orgânicas e dióxido de cloro, tem contribuído para o controle das doenças de origem hídrica e das chamadas toxinfecções alimentares de origem bacteriana (MORRIS, 1966; ODLAUG e PFLUG, 1976; LEITÃO, 1976; DYCHDALA, 1977; KATSUYAMA e STRACHAN, 1980; WEI et al., 1985; GUTHRIE, 1988; BLATCHLEY III, 1994; ANDRADE e MACÊDO, 1996).

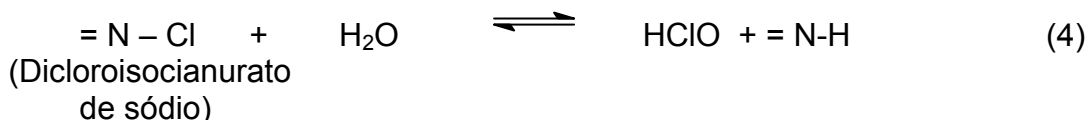
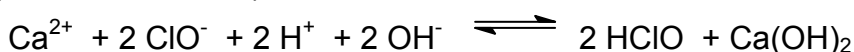
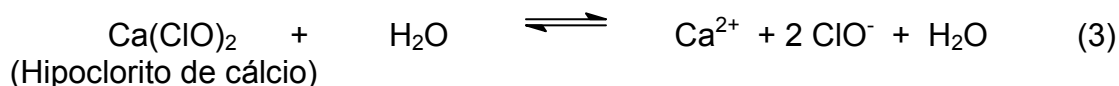
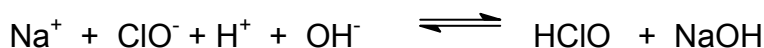
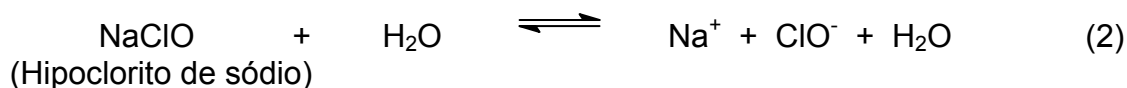
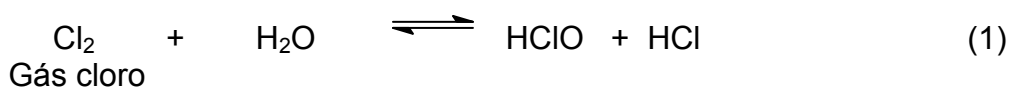
O uso contínuo do cloro só ocorreu a partir de 1902, na Bélgica, com o chamado refinamento da cloração, isto é, determinação das formas de cloro

combinado e livre e a cloração baseada em controles bacteriológicos (MEYER, 1994; LAUBUSCH, 1971; BLATCHEY III, et al., 1995).

As indústrias de alimentos rapidamente aderiram ao uso do cloro para melhorar a qualidade da água que utilizavam e, também, na sanificação de pisos, paredes e utensílios. Em 1939, quando o United States Milk Ordenance and Code recomendou o cloro como agente de sanificação de equipamentos, sua utilização já era uma prática totalmente difundida (CHAMBERS, 1956; DYCHDALA, 1977; PORETTI, 1990).

## 2.2. Reações do cloro na água

A hidrólise dos principais derivados clorados é representada pelas equações 1, 2, 3 e 4 (DYCHDALA, 1977; TCHOBANOGLOUS e BURTON, 1991; BLOCK, 1991; MEYER, 1994; MARRIOT, 1995; ANDRADE e MACÊDO, 1996).



A ação oxidante e sanificante do cloro é controlada pelo ácido hipocloroso (HClO), que é um produto da hidrólise da substância clorada (equações 1,2,3 e 4). O dióxido de cloro (ClO<sub>2</sub>) é derivado clorado que não hidrolisa em solução aquosa, sendo que sua ação sanificante é associada somente à sua molécula

(TCHOBANOGLIOUS e BURTON, 1991; TARQUINI e RITTMANN, 1992; RITTMANN, 1997; AMBERGER e BAUMGÄRTNER, 1995).

### **2.3. O processo de cloração nas estações de tratamento de água (ETA)**

Quando um derivado clorado é adicionado à água ocorre, em primeiro lugar, a reação de oxidação da matéria orgânica, que recebe o nome de “demanda de cloro”. Satisfeita a demanda, o derivado clorado reage com a amônia, formando as cloraminas inorgânicas, que são denominadas de “cloro residual combinado”. Após a formação das cloraminas inorgânicas, tem-se a presença do chamado “cloro livre”, que é constituído do ácido hipocloroso e do íon hipoclorito (Figura 1).

O cloro residual total (CRT) é a soma das concentrações do cloro residual livre (CRL) e do cloro residual combinado (CRC).

Há basicamente três métodos de aplicação de cloro: a cloração simples, a amônia cloração e a cloração ao “break-point” ou “ponto de quebra”.

Na cloração simples não existe a preocupação de satisfazer a demanda, simplesmente aplica-se o derivado clorado, que ao fim de determinado tempo de contato o residual esteja entre 0,1 e 0,2 mg.L<sup>-1</sup>, que é considerado suficiente para garantia da qualidade microbiológica da água (RICHTER e AZEVEDO NETTO, 1991).

Se o conceito da cloração simples for mal aplicado em águas poluídas, o cloro não apresentará efeito bactericida adequado, já que o derivado clorado será rapidamente consumido.

A amônia-cloração corresponde à adição de amônia e do derivado clorado simultaneamente. É o processo utilizado em águas que contêm matéria orgânica na forma de fenóis, evitando a formação dos chamados clorofenóis, que são responsáveis por odores e sabores. A escolha deste processo baseia-se no menor poder oxidante das cloraminas inorgânicas, bem como na sua maior estabilidade, conseguindo manter um residual na rede de distribuição, evitando contaminações no interior das canalizações (RICHTER e AZEVEDO NETTO, 1991; SANTOS FILHO, 1985).

Já a cloração ao “break-point” ocorre sob condições controladas, adicionando cloro até que a demanda seja satisfeita. O cloro continua a ser adicionado até que os compostos cloro-nitrogenados (cloraminas inorgânicas) também sejam oxidados, pois estes compostos são os responsáveis por sabor e odor característicos dos derivados clorados.

O ponto em que o cloro adicionado libera somente HClO e ClO<sup>-</sup>, com a finalidade somente de desinfecção, é denominado ponto de quebra ou “break-point” (SANTOS FILHO, 1985; TCHOBANOGLOUS e BURTON, 1991) (Figura 2).

O processo de desinfecção com a cloração ao “break point” pode ser aplicado na pré-cloração, ou na pós-cloração. Na pré-cloração a adição do derivado clorado faz-se antes de qualquer tratamento, ou seja, logo após a captação da água do manancial. Na pós-cloração o derivado clorado é aplicado após o processo de filtração, neste caso o consumo de cloro é menor, pois grande quantidade de matéria orgânica é retirada pelo processo de clarificação (sedimentação com agentes floculantes), reduzindo a demanda de cloro.

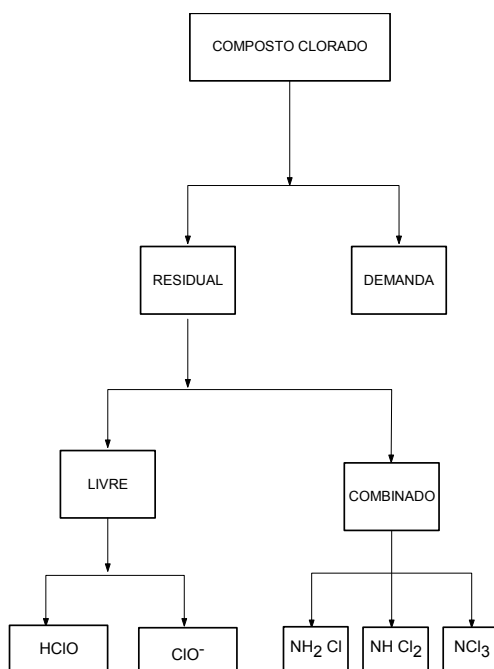


Figura 1 – Adição de derivado clorado em água que possui compostos orgânicos e amônia.

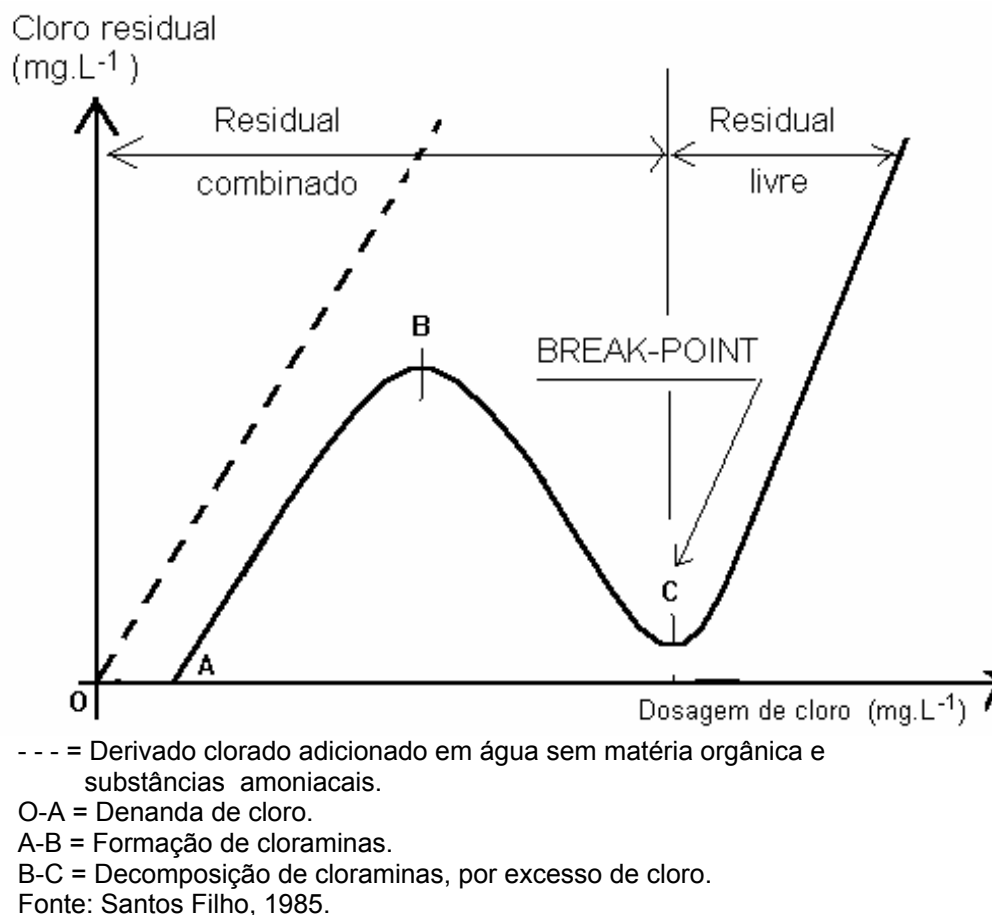


Figura 2 - Cloração acima do ponto de quebra.

A Portaria 36 do Ministério da Saúde (BRASIL, 1990), que regulamenta as normas e os padrões de potabilidade da água destinada ao consumo humano, especifica como concentração mínima de CRL em qualquer ponto da rede de distribuição o valor de 0,2 mg.L<sup>-1</sup>. No entanto, esta portaria não estabelece o valor máximo permitido (VMP) para o CRL, acima do qual a água não é considerada potável.

A Organização Mundial de Saúde (OMS), na revisão dos valores-guia para água potável em 1993, indica 5 mg.L<sup>-1</sup> para CRT como o valor considerado não perigoso para a saúde, ressaltando, ainda, que para ocorrer a desinfecção efetiva o residual de cloro livre deverá ser maior que 0,5 mg.L<sup>-1</sup>, após 30 minutos de contato, a pH < 8,0 (GRAY, 1994).

## 2.4. Processo de desinfecção na indústria de alimentos por derivados clorados

Na indústria de alimentos, os derivados clorados têm sido utilizados principalmente no processo de desinfecção das águas de resfriamento, superfícies de alimentos, tubulações, equipamentos, ambientes, pisos e paredes. A desinfecção têm como objetivo eliminar microrganismos patogênicos e reduzir o número de alteradores a níveis considerados seguros (GIESE, 1991; HOBBS e GILBERT, 1986; WEI et al., 1985; KATSUYAMA e STRACHAN, 1980).

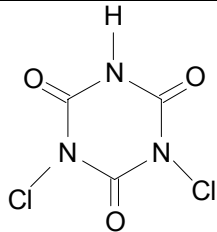
O Quadro 1 relaciona os principais compostos clorados inorgânicos e orgânicos (cloraminas orgânicas) disponíveis para o processo de desinfecção na indústria de alimentos, assinalando as % de CRT, enquanto o Quadro 2 mostra as respectivas estruturas químicas (DYCHDALA, 1977).

Quadro 1- Relação dos principais compostos clorados inorgânicos e orgânicos (cloraminas orgânicas).

Compostos clorados	% de cloro residual total
Inorgânicos	
Hipoclorito de sódio	1 - 10
Ácido dicloroisocianúrico *	65

\* Disponível na formas de sais de sódio e potássio.

Quadro 2 - Estruturas químicas dos principais compostos clorados

Compostos clorados inorgânicos	Fórmulas
Hipoclorito de sódio	NaClO
Ácido dicloro isocianúrico	

## 2.5. Trihalometanos (THM)

Dentre os organoclorados, os THM destacam-se em função da sua veiculação realizar-se através da água, que é um líquido indispensável à vida.

Estudos realizados a partir de 1974, nos EUA, apresentaram as primeiras indicações de correlação entre a água de abastecimento, os trihalometanos e o câncer. Estas pesquisas foram realizadas em Nova Orleans, onde a taxa de mortalidade por câncer é uma das mais altas dos EUA (BELLAR et al., 1974; BUN et al., 1975; STEVENS et al., 1976; BALSTER e BORZELLECA, 1982; MELNICK, 1987; MELNICK, 1989; MACÊDO, et al., 1995).

Em 1977, os resultados desses estudos foram publicados pela U. S. Environmental Protection Agency (EPA). As pesquisas realizadas em 113 sistemas de abastecimento listaram 27 compostos orgânicos suspeitos de causar problemas à saúde da população. Dentre esses, quatro eram os trihalometanos, presentes em todas as águas que recebiam cloro para desinfecção, eles apresentavam concentração superior aos demais contaminantes organo-sintéticos (CANTOR et al., 1978; CANTOR, 1982; BOWMAN et al., 1978; SANTOS, 1988).

Em 1976, O National Institute of Occupational Safety and Health recomendou que o valor máximo permitido, em água potável, para o triclorometano fosse de  $2.000 \mu\text{g.L}^{-1}$ , e a Food and Drug Administration (FDA) proíbe que esta substância seja utilizada em drogas, cosméticos e embalagens de alimentos, em função dos riscos serem maiores que os benefícios (ABDEL-RAHMAN, 1982). Ainda em 1976, a National Academy's Safe Drinking Water Committee levantou a hipótese de que a ingestão de água contendo THM na concentração de  $20 \mu\text{g.L}^{-1}$ , durante a vida, provoca um caso a mais de câncer que o normal em cada 33.333 habitantes (ABDEL-RAHMAN, 1982).

Em 1979, a EPA estabeleceu a concentração máxima de  $100 \mu\text{g.L}^{-1}$  de TTHM (total de trihalometano) na água para abastecimento público nos Estados Unidos (JOHNSON e JENSEN, 1983). Essa concentração de TTHM é também o VMP (valor máximo permissível) para a água potável no Brasil, segundo a Portaria nº 36, de 19 de janeiro de 1990, que estabeleceu normas e padrão de potabilidade da água destinada ao consumo humano (BRASIL, 1990).

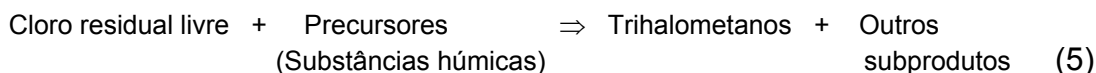
Em 1982, ainda nos Estados Unidos, uma pesquisa revelou a presença de TCM e BDCM em refrigerantes. Essas substâncias foram encontradas nas bebidas Coca-cola, Pepsi-cola, Sprite, 7 UP, Tab e Dr Pepper. Os níveis encontrados situaram-se entre  $3,1$  e  $43,9 \mu\text{g.L}^{-1}$  para o TCM e  $0,9$  a  $3,3 \mu\text{g.L}^{-1}$

para o BDCM (ABDEL-RAHMAN, 1982). Em 1995, outros pesquisadores (McNEAL et al., 1995) confirmaram estes resultados e ainda detectaram a presença em algumas amostras do DBCM.

Trabalho publicado em 1992 ressalta que a ingestão de 1,96 L/dia de água clorada durante 40 anos aumenta em 70% a possibilidade de uma pessoa desenvolver um câncer na bexiga, quando comparada com quem não ingeriu água clorada. Este índice passa a 100% quando se alcança os 60 anos (CANTOR, 1992).

### 2.5.1. Formação de trihalometanos

A formação de trihalometanos durante o processo de cloração ocorre em razão das reações do cloro livre às substâncias húmicas naturalmente presentes nos mananciais que são resultantes da degradação de vegetais. A formação é representada esquematicamente pela equação 5 (CARSWELL et al., 1977; PERRY, 1982).



As Figuras 3 e 4 apresentam as fórmulas estruturais dos principais trihalometanos possíveis de serem encontrados nas águas de ETA's que utilizam no processo de desinfecção derivados clorados (SYMONS et al., 1981; SYMONS, 1976).

No Brasil, em pesquisa realizada em São Paulo pela Companhia de Saneamento Básico (SABESP), no período de 1985-1988, chegou-se à conclusão de que dos dez possíveis compostos formados pela combinação dos átomos de C, H, Br, I e Cl apenas quatro ocorrem de modo significativo: o triclorometano (TCM), bromodiclorometano (BDCM), dibromoclorometano (DBCM) e o tribromometano (TBM) (Figuras 3 e 4).

Em aproximadamente 70% das ETA's, o TCM representa 80% da concentração total de trihalometano (TTHM). Entretanto, o tribromometano é raramente detectado, e o dibromoclorometano nunca contribuiu com mais de 3% (RUOCCO JÚNIOR et al., 1981; MACÊDO et al., 1983; SANTOS, 1988).

O Quadro 3 apresenta os subprodutos do processo de cloração que foram incluídos nas diretrizes da água potável de 1993 pela Organização Mundial de Saúde (GRAY, 1994).

Quadro 3 - Subprodutos do processo de desinfecção, com derivados clorados, dióxido de cloro e cloraminas, encontrados em água potável

Cloro
Trihalometanos
Triclorometano (TCM)
Tribromometano (TBM)
Bromodiclorometano (BDCM)
Dibromoclorometano (DBCM)
Outros trihalometanos: ácido acético clorado
Ácido monocloroacético (MCA)
Ácido dicloroacético (DCA)
Ácido tricloroacético (TCA)
Outros trihalometanos: haloacetoneitros
Dicloroacetoneitros (DCAN)
Dibromoacetoneitros (DBAN)
Bromocloroacetoneitros (BCAN)
Tricloroacetoneitros (TCAN)
Outros
Cloral hidratado
3-cloro-4-(diclorometil)5-hidroxi-2(5H)-furanona (MX)
Cloropicrin
Clorofenóis
Cloropropanonas
Dióxido de cloro
Clorito
Clorato
Cloraminas
Cloreto de cianogênio

Fonte: GRAY, 1994.

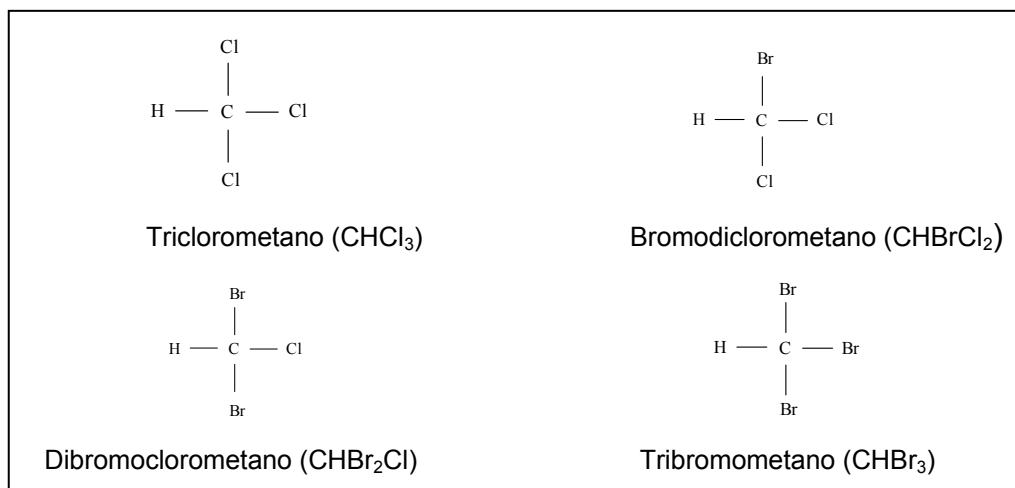


Figura 3 – Trihalometanos que ocorrem de modo mais freqüente em águas de abastecimento público.

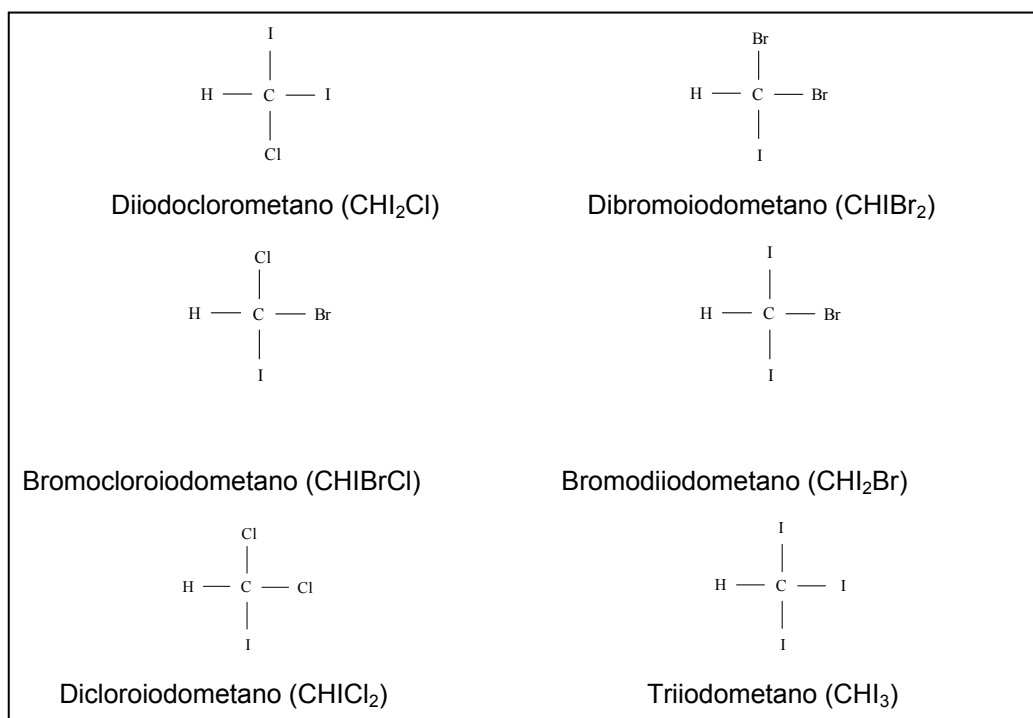


Figura 4 – Trihalometanos que ocorrem de modo menos freqüente em águas de abastecimento público.

### **3. Material e Métodos**

O presente trabalho foi realizado no laboratório de análises físico-químicas da Companhia de Saneamento e Pesquisa do Meio Ambiente (CESAMA) de Juiz de Fora/MG e no Laboratório de Cromatografia do Departamento de Tecnologia de Alimentos da UFV.

#### **3.1. Amostras de água**

##### **3.1.1. Amostras da estação de tratamento (ETA)**

Amostras de água foram coletadas na ETA, situada no bairro Poço D'Antas, em Juiz de Fora-MG, que utiliza como manancial duas represas intercomunicantes e em níveis diferentes.

A ETA é compacta, constituída por três floco-decantadores com capacidade nominal de  $11 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$  por decantador; três filtros sob pressão constituídos de camadas de pedregulho e areia, com taxa de filtração de  $475 \text{ m}^3/\text{m}^2/24 \text{ h}$ .

A ETA de Poço D'Antas abastece os bairros de Lourdes, Tiguera e Santo Antônio, com volume aduzido de  $2.850 \text{ m}^3/24 \text{ h}$ , com 1.339 economias (hidrômetros), abastecendo uma população aproximada de 7.000 pessoas.

Solução de sulfato de alumínio ferroso líquido foi usada como agente coagulante. Como auxiliar de coagulação e também na correção do pH utilizou-se o  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

A água foi fluoretada por meio do sistema de cones, com fluossilicato de sódio. A ETA de Poço D'Antas apresenta flexibilidade operacional, podendo utilizar o HPCS (hipoclorito de sódio) na pré (Figura 5) ou pós-cloração (Figura 6). O DCIS (dicloroisocianurato de sódio) é aplicado somente na pós-cloração.

A pré-cloração com DCIS não é realizada, pois o custo da operação onera o preço final da água para o consumidor.

A coleta da amostra na ETA foi realizada no reservatório de partida (Figuras 5 e 6).

Essas amostras foram transportadas aos laboratórios em frascos mantidos em caixa de isopor até o momento de se efetuarem as análises físico-químicas.

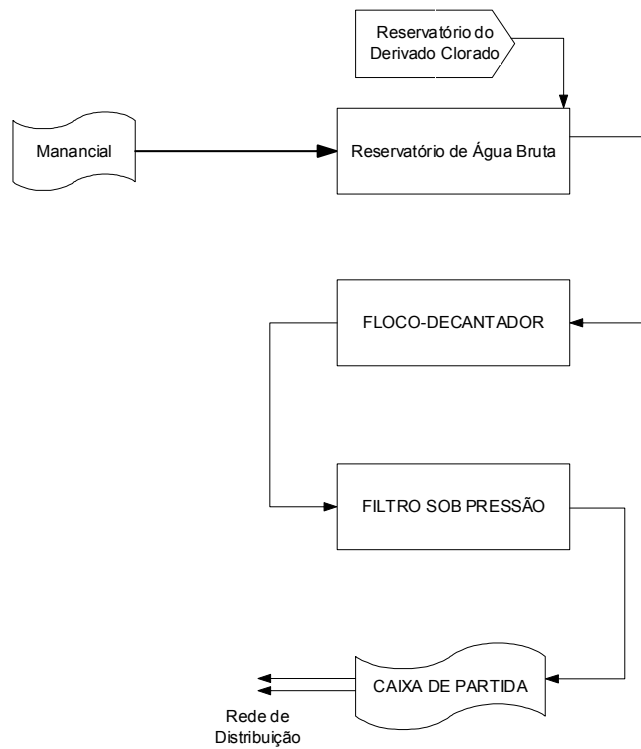


Figura 5 - Esquema da pré-cloração.

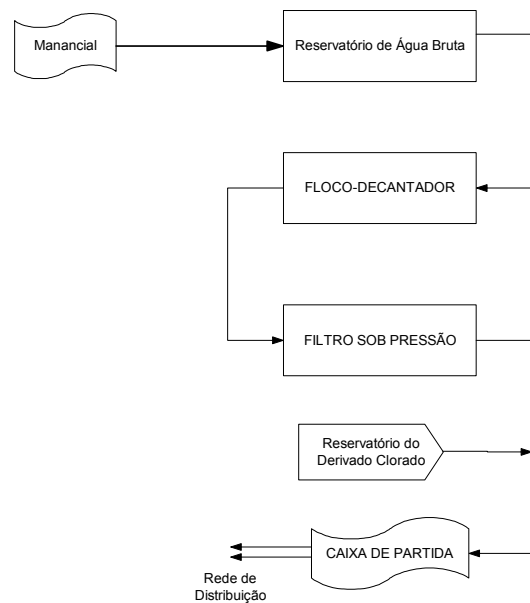


Figura 6 - Esquema da pós-cloração.

### **3.1.2. Amostras da indústria de alimentos (IA)**

Amostras de água foram coletadas na Padaria Estrela Dalva, situada à Rua Francisco Pereira, 207, bairro Santo Antônio, em Juiz de Fora-MG. Esta panificadora possui reservatório com capacidade de 5.000 L. Sua produção diária de pães, bolos e doces abastece 200 a 300 pessoas.

As amostras foram coletadas em torneira ligada diretamente à rede de distribuição, sendo transportadas para os laboratórios em caixa de isopor.

## **3.2. Análise físico-química da água**

Amostras de água da ETA e da Panificadora (IA) foram analisadas quanto às concentrações de trihalometanos (THM), o objetivo central desta pesquisa. Além disso, as amostras da ETA e da panificadora, bem como as soluções sanificantes, foram avaliadas quanto a outras propriedades (OP): pH, cor, turbidez, cloro residual total (CRT), cianeto e cloreto.

### **3.2.1. Preparo das soluções sanificantes de dicloroisocianurato de sódio (DCIS) com água da indústria de alimentos (IA)**

No preparo das soluções sanificantes foi utilizado produto comercial, cuja matéria ativa é o DCIS, que é uma cloramina orgânica, com 45% (450.000 mg de DCIS/kg do produto).

Com as massas previamente pesadas de 0,4; 4,0; 8,0; e 12,0 mg do produto comercial, preparam-se 25 mL de soluções com concentrações de 7, 70, 140 e 210 mg de CRT.L<sup>-1</sup>.

### **3.2.2. Análise quantitativa e qualitativa dos trihalometanos (THM)**

Para quantificar as concentrações de THM nas amostras utilizou-se a cromatografia de fase gasosa, com o método da adição do padrão interno (PI) (ARAÚJO, 1995).

Foi preparada uma solução do PI (diclorometano - DCM) grau cromatográfico MERCK, com pureza mínima de 99,5%. Para isso, adicionaram-se 10 µL do PI em balão volumétrico de 25 mL, completando o volume com metanol grau cromatográfico Merck, com pureza mínima de 99,8%. Esta solução contém 0,398 µg de DCM.µL<sup>-1</sup> de metanol.

A solução-padrão de THM foi preparada a partir de uma mistura de padrões que continha bromodiclorometano (BDCM), dibromoclorometano (DBCM), tribromometano (TBM) e triclorometano (TCM) (SUPELCO, 1995d). A concentração de cada padrão na mistura foi de aproximadamente 200 µg/mL (Quadro 4). Assim, adicionaram-se 4 µL da mistura de padrões e 4 µL do PI em balão volumétrico de 25 mL e completou-se o volume com a água da ETA sem cloro residual total (CRT).

Quadro 4 - Características dos padrões de trihalometanos - SUPELCO

Trihalometanos	Porcentagem de pureza	Concentração analítica (µg.mL <sup>-1</sup> )	Desvio-padrão (±)
Bromodiclorometano	96,7	195,0	5,9
Dibromoclorometano	97,9	196,8	5,3
Tribromometano	99,0	201,0	2,3
Triclorometano	98,8	195,3	3,6

Fonte: SUPELCO, 1995d.

As amostras de água da ETA-Poços D'Antas, da panificadora e das soluções para desinfecção de hortigranjeiros em serviços de alimentação foram adicionadas em balão volumétrico de 25 mL que já continha 4 µL do PI e completou-se o volume com a água a ser analisada.

Para extração dos THM e do PI das amostras foi utilizado o procedimento de microextração em fase sólida (MEFS) com fase estacionária polydimethylsiloxane (100 µm). Condicionou-se a MEFS à temperatura de 230°C por uma hora e utilizou-se o tempo de cinco minutos para extração (SUPELCO, 1995a; SUPELCO, 1995b; SUPELCO, 1995c; SUPELCO, 1995e; SUPELCO, 1991; HUANG, et al., 1997; PAGE e LACROIX, 1997; ARTHUR, et al., 1992).

A desorção dos THM e PI baseou-se em referências bibliográficas (SUPELCO, 1995e; SUPELCO, 1991; PAGE e LACROIX, 1993; PAGE e LACROIX, 1997) e em experimentação inicial, e concluiu-se que o tempo de seis minutos foi suficiente para a completa dessorção dos THM e PI.

O cromatógrafo utilizado foi o da marca Hewlett Packard, modelo 5080A, sob as seguintes condições cromatográficas:

- Coluna capilar: Vocol™ - 60 m x 0,53 mm DI, filme de 3,0 µm.
- Temperatura da coluna: Isoterma de 50°C.
- Gás de arraste: H<sub>2</sub>, 4,2 mL/min.
- Pressão na cabeça da coluna: 10,5 psi.
- Detector: FID, 250°C.
- Injetor: 220°C, "Splitless".
- Aquisição de dados: ChemStation-HP, com software HP-3365 series II - versão A.03.21.

### **3.2.3. Cloro residual total (CRT)**

Utilizaram-se o Photometer SQ 300 Merck e o Kit Spectroquant<sup>R</sup> 14.828 MERCK que avaliam concentrações de CRT entre 0,008-12 mg de Cl<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup>.

O processo baseia-se na oxidação do dialquil-p-fenilenediamina pelo gás cloro, HClO e hipocloritos para a forma semi-quinoidal de cor vermelho-violeta (MERCK, 199...a).

Em 5 mL da amostra, foram adicionadas uma medida padronizada do reagente Cl<sub>2</sub>-1A e duas gotas do reagente Cl<sub>2</sub>-2A. Após 1 min determinou-se a concentração do CRT a 557 nm (MERCK, 199...a).

### **3.2.4. Cianeto**

Utilizaram-se o Photometer SQ 300 Merck Kit Spectroquant<sup>R</sup> 14.800 MERCK, que avalia concentrações de cianeto entre 0,005-0,5 mg.L<sup>-1</sup>, expressas em CN<sup>-</sup>.

O método baseia-se na reação entre o cloro e o cianeto. Ocorre a formação de cloro-cianogênio, que imediatamente reage com a piridina, originando o glutacona dialdeído, que condensa com 1,3 - ácido dimetil

barbitúrico. Forma-se um produto colorido, denominado polimethine violeta (MERCK, 199...c).

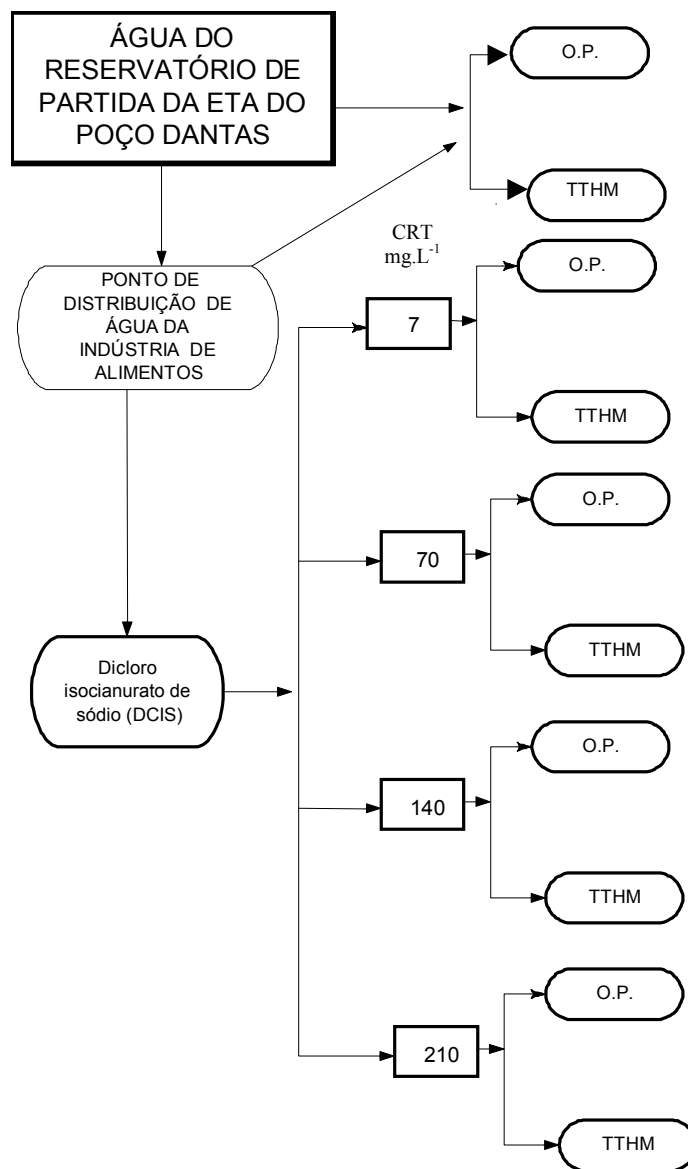
Em um tubo contendo 5 mL da amostra de água adicionou-se uma medida do reagente CN-1A. Fechou-se o tubo e agitou até completa dissolução. Em seguida, adicionou-se uma medida do reagente CN-2A, fechou-se o tubo e agitou até completa dissolução. Finalmente, adicionaram-se três gotas do reagente CN-3A, fechou o tubo e agitou até completa homogeneização. Aguardaram-se 5 min e determinaram as concentrações de cianeto, que foram determinadas a 585 nm (MERCK, 199...c).

### **3.3. Fluxograma do delineamento experimental**

A Figura 7 representa o delineamento experimental, sendo repetido por três vezes para cada um dos processos de desinfecção: i) pré-cloração com hipoclorito de sódio (HPCS); ii) pós-cloração com HPCS; e iii) pós-cloração com dicloroisocianurato de sódio (DCIS).

Cada processo de desinfecção, citado anteriormente, foi utilizado na ETA por sete dias. Dentro deste prazo e com uma diferença de 24 horas entre cada amostragem, na caixa de partida da ETA e na Panificadora (IA), coletaram-se amostras de água, em frascos de um litro. Estas amostras ficavam armazenadas no frasco de coleta por 24 horas, à temperatura ambiente. Após este período, foram realizadas análises físico-químicas das outras propriedades (OP) e de THM.

Para comparar as médias dos resultados obtidos na ETA com os da IA, em relação a valores de THM, com processos de pré e pós-cloração, utilizando-se o HPCS, aplicou o teste de "t", utilizando o programa estatístico SAEG-UFV.



TTHM = Total de trihalometano.  
O.P. = Outras propriedades (cloro residual total, cianeto).  
CRT = Cloro residual total.

Figura 7 – Fluxograma do delineamento experimental.

#### 4. Resultados e discussão

##### 4.1. Análise físico-química de água da estação de tratamento (ETA) e da panificadora (IA), em relação a cloro residual total (CRT) e cianetos.

O Quadro 5 apresenta os resultados das análises físico-químicas referentes a cloro residual total (CRT) e cianeto nas amostras de águas coletadas na ETA-Poços D'Antas e na Panificadora quando se utilizou o hipoclorito de sódio na pré ou pós-cloração.

**Quadro 5 – Características físico-químicas da água coletada na ETA e na IA após a pré ou pós-cloração com HPCS (hipoclorito de sódio) . (Média de três repetições)**

	Pré-Cloração	
	CRT (mg.L <sup>-1</sup> )	Cianeto (mg.L <sup>-1</sup> )
ETA	1,61	0,010
IA	0,60	0,009
Pós-cloração		
ETA	0,66	0,007
IA	0,30	0,007

CRT = Cloro residual total.

ETA = Estação de tratamento de água. IA = Indústria de alimentos.

A redução da concentração CRT da ETA para a IA justifica-se pela reação do cloro com a matéria orgânica presente na rede de distribuição. O aumento do tempo de contato permite a formação de concentrações mais elevadas de THM, diminuindo, portanto, o valor do CRT (SANTOS, 1988; MORAES et al., 1979).

Em relação à concentração de cianeto, observou-se que os valores situaram-se abaixo de 0,1 mg.L<sup>-1</sup> recomendado pela legislação vigente (BRASIL, 1990). A característica química cianeto, classificada pela legislação como componente inorgânico que afeta a saúde, foi incorporada neste trabalho com a

função de avaliar a liberação de cianeto em solução aquosa pelo DCIS (dicloroisocianurato de sódio), o que, com certeza, iria inviabilizar tal produto em abastecimento público e na indústria de alimentos.

#### 4.2. Análise físico-química das soluções sanificantes

O Quadro 6 apresenta os resultados da análise físico-química referente a cloro residual total (CRT) e cianeto nas soluções sanificantes preparadas a partir do dicloroisocianurato de sódio (DCIS), nas concentrações usadas para desinfecção de hortifrutigranjeiros em serviços de alimentação. As águas utilizadas para preparo dessas soluções eram provenientes da ETA-Poços D'antas com três processos de desinfecção diferentes: i) pré-cloração com hipoclorito de sódio (HPCS), ii) pós-cloração com HPCS, e iii) pós-cloração com DCIS. Sendo as amostras coletadas na panificadora (IA).

**Quadro 6 – Características físico-químicas das soluções sanificantes de DCIS preparadas com água da ETA-Poços D'antas, provenientes de diferentes processos de desinfecção, amostras coletadas na IA. Média de três repetições**

SS (mg CRT.L <sup>-1</sup> )	Pré-cloração (HPCS)	
	CRT (mg.L <sup>-1</sup> )	Cianeto (mg.L <sup>-1</sup> )
7	6,98	0,009
70	69,94	0,009
140	139,35	0,009
210	210,11	0,009
Pós-cloração (HPCS)		
7	7,05	0,007
70	69,25	0,007
140	139,03	0,007
210	210,46	0,007

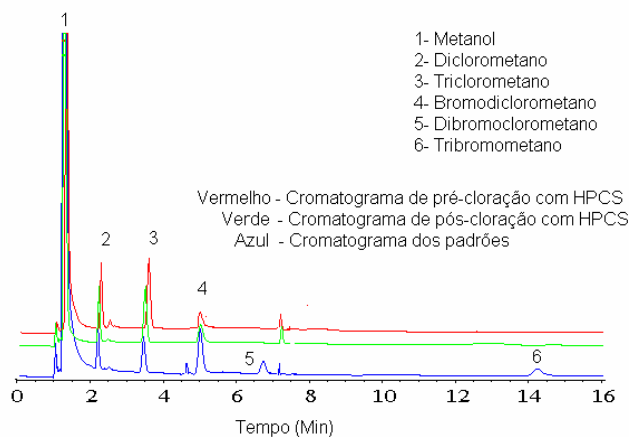
HPCS = Hipoclorito de sódio. CRT = Cloro residual total. SS = Solução sanificante.

As concentrações de cianeto permaneceram em níveis baixos quando se elevou a concentração do cloro residual total (CRT) até 210 mg.L<sup>-1</sup>, independentemente do sanificante e do processo de desinfecção utilizado na ETA. Estes resultados eliminam dúvidas quanto ao uso desse agente no processo de sanificação na indústria de alimentos.

Os resultados obtidos para o CRT são previsíveis: o aumento da concentração de DCIS resulta num proporcional aumento da concentração do cloro residual total.

#### 4.3. Análise de trihalometano (THM) nas amostras de água da ETA e IA

Pelos resultados apresentados na Figura 8, constatou-se a ocorrência do triclorometano (TCM) e do bromodiclorometano (BDCM) nas amostras de águas coletadas na caixa de partida da ETA, na pré e na pós-cloração com hipoclorito de sódio (HPCS), quando se superpõem os cromatogramas dessas amostras e o cromatograma dos padrões.



HPCS = Hipoclorito de sódio

Figura 8 - Superposição de cromatogramas dos padrões e os cromatogramas de amostras de água pré-clorada ou pós-clorada com HPCS, coletadas na caixa de partida da ETA.

A água, que recebeu o tratamento de pré-cloração e cujas amostras foram coletadas na ETA, apresentou concentrações de TCM que variaram entre 46,72 e 145,24  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , com média de 107,93  $\mu\text{g.L}^{-1}$ . Já as concentrações de BDCM encontravam-se entre 8,24 e 11,64  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , com média de 9,59  $\mu\text{g.L}^{-1}$ .

Quando o tratamento foi pós-cloração e as amostras foram coletadas na ETA, as concentrações de TCM situaram-se entre 46,64 e 50,84  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , com média de 48,97  $\mu\text{g.L}^{-1}$ . Já as concentrações de BDCM, de 4,97 a 11,18  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , com média de 7,70  $\mu\text{g.L}^{-1}$ .

A água coletada na panificadora (IA), representando uma indústria de alimentos e cujo processo de desinfecção na ETA foi a pré-cloração, continha concentrações de TCM entre 87,08 e 344,48  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , com a média no valor de 209,55  $\mu\text{g.L}^{-1}$  e concentrações de BDCM assumindo valores que variaram de 9,77 a 13,11  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , com média de 11,39  $\mu\text{g.L}^{-1}$ . Assim, a concentração média do total de trihalometano (TTHM) foi de 220,94  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , bem acima do valor encontrado na ETA, ou seja, 117,52  $\mu\text{g.L}^{-1}$ . O maior tempo de contato do cloro existente na água com substâncias húmicas nas tubulações que transportam água entre a ETA e o reservatório da panificadora explica esse aumento nos teores do triclorometano (SANTOS, 1988).

As análises da água coletada na panificadora, mas sendo a pós-cloração o processo de desinfecção efetuado na ETA, mostraram concentrações de TCM entre 49,64 e 77,56  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , com média de 65,32  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , e de BDCM entre 8,06 e 9,19  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , com média de 8,69  $\mu\text{g.L}^{-1}$ .

Como era de se esperar, a concentração de TTHM encontrada para o processo de pós-cloração, valor médio de 74,01  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , é inferior àquela determinada quando o processo de desinfecção da água foi a pré-cloração, valor médio de 220,94  $\mu\text{g.L}^{-1}$ .

Este fato pode ser justificado, pois no período em que a pós-cloração foi o processo de desinfecção da água utilizado na ETA não ocorreu precipitação pluviométrica intensa na região, conforme informações do Departamento de Geociências da UFJF. A precipitação pluviométrica foi de 10 mm no dia anterior à coleta. Por outro lado, sabe-se que o processo de coagulação reduz de maneira

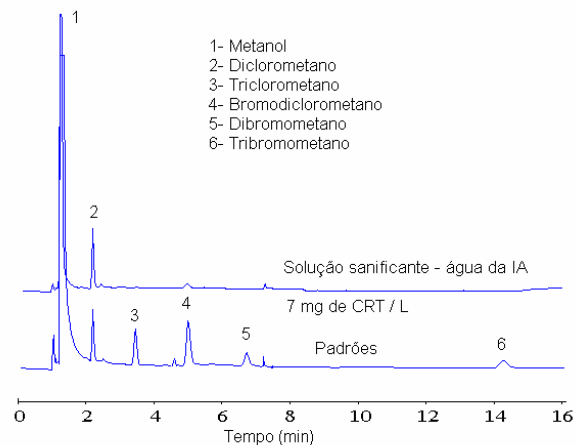
significativa o material húmico, que é precursor da formação de THM (BATALHA, 1979; SANTOS, 1988).

Constata-se, portanto, que pontos da rede de distribuição apresentarão níveis maiores de THM para ambos os processos de desinfecção, pré ou pós-cloração com HPCS. Pesquisas têm demonstrado resultados semelhantes (SANTOS, 1988).

#### **4.4. Análise de trihalometanos (THM) nas soluções sanificantes preparadas com dicloroisocianurato de sódio (DCIS), em níveis de 7, 70, 140 e 210 mg de CRT.L<sup>-1</sup>**

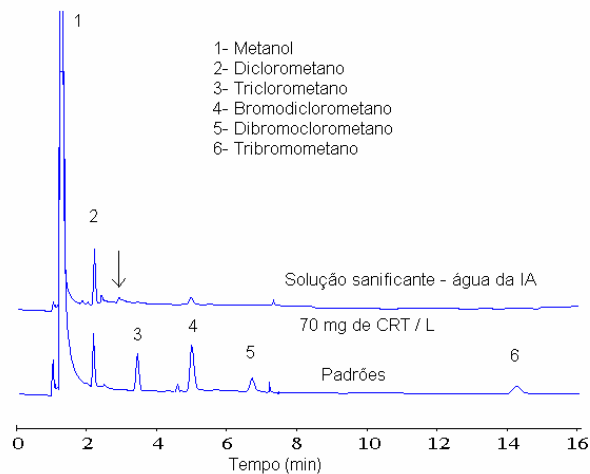
Este trabalho avaliou também a formação de trihalometanos em soluções de DCIS preparadas em concentrações similares àquelas usadas na indústria de alimentação. Nessas concentrações, as soluções sanificantes reduzem a microbiota alteradora e eliminam os patógenos das superfícies de equipamentos, pisos, paredes e superfícies de alimentos. Esta cloramina orgânica tem sido amplamente usada nos serviços de alimentação no Brasil.

A superposição de cromatogramas nas Figuras 9, 10, 11 e 12 mostra a formação de trihalometanos em soluções do dicloroisocianurato de sódio preparadas com água coletada na panificadora (IA) e que foi previamente pós-clorada com DCIS na ETA. Neste caso, foram detectados apenas traços de bromodiclorometano (BDCM) nas soluções de 7, 70 e 140. Já na solução com 210 mg.L<sup>-1</sup>, foram observados, além do BDCM, traços de dibromoclorometano (DBCM) e tribromometano (TBM).



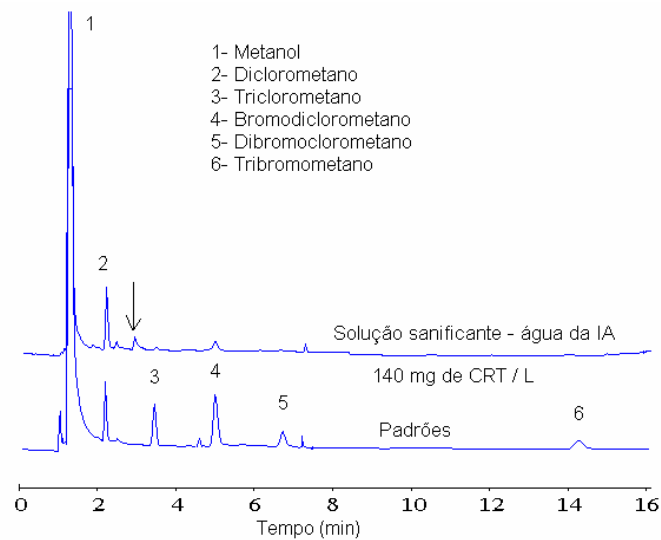
IA = Indústria de alimentos.  
CRT = Cloro residual total.  
DCIS = Dicloroisocianurato de sódio.

Figura 9 - Superposição do cromatograma dos padrões e da solução sanitizante com 7 mg de CRT.L<sup>-1</sup>, com água da IA pós-clorada na ETA com DCIS.



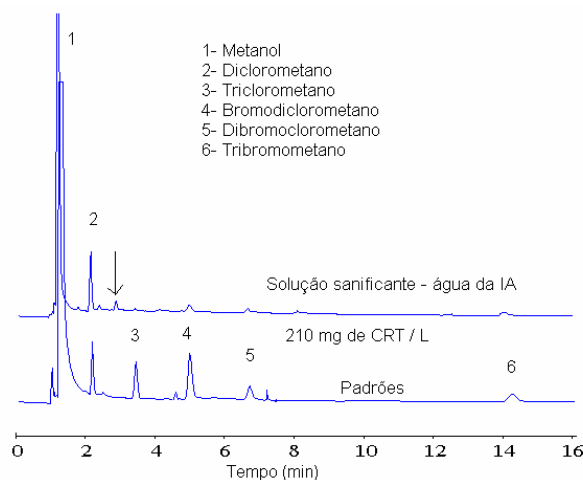
IA = Indústria de alimentos.  
CRT = Cloro residual total.  
DCIS = Dicloroisocianurato de sódio.

Figura 10 – Superposição do cromatograma dos padrões e da solução sanitizante com 70 mg de CRT.L<sup>-1</sup>, com água da IA pós-clorada na ETA com DCIS.



IA = Indústria de alimentos.  
CRT = Cloro residual total.  
DCIS = Dicloroisocianurato de sódio.

Figura 11 - Superposição do cromatograma dos padrões e da solução sanificante com 140 mg de CRT.L<sup>-1</sup>, com água da IA pós-clorada na ETA com DCIS.



IA = Indústria de alimentos.  
CRT = Cloro residual total.  
DCIS = Dicloroisocianurato de sódio.

Figura 12 - Superposição do cromatograma dos padrões e da solução sanitizante com 210 mg de CRT.L<sup>-1</sup>, com água da IA pós-clorada na ETA com DCIS.

A provável origem destes compostos está na presença de bromo como contaminante do DCIS ou dos coadjuvantes que entram na composição deste produto comercial. A não-detecção do TCM nas soluções de DCIS reforça esta explicação. Sabe-se que o TCM contribui com mais de 80% da concentração total de trihalometanos (TTHM) em águas. Além disso, no Brasil não se detectou a presença de tribrometano (TBM) nas águas analisadas em diferentes locais (RUOCCO JÚNIOR et al., 1981; SANTOS, 1988).

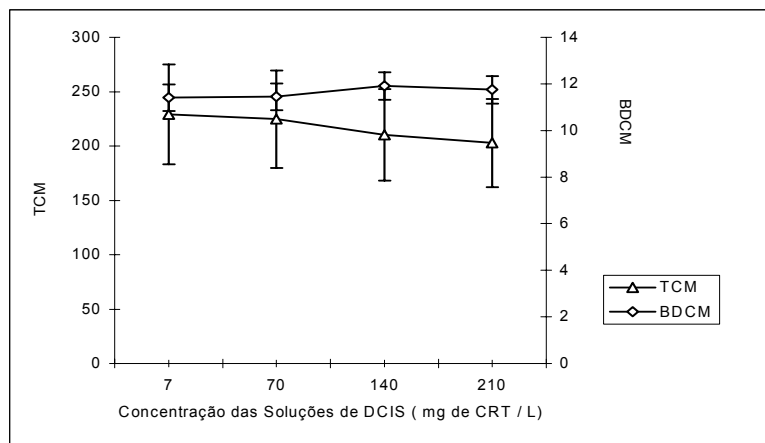
As Figuras 13 e 14 mostram os gráficos das concentrações médias de TCM e BDCM nas soluções de DCIS preparadas com água coletada na panificadora a partir de água pré-clorada ou pós-clorada na ETA com HPCS.

Verifica-se a tendência de manutenção ou diminuição das concentrações dos THM, mesmo aumentando a concentração de DCIS. Pode-se considerar esses resultados normais, pois os precursores de THM, ou seja, as substâncias

húmicas, já estariam completamente oxidados no processo de desinfecção a que a água foi submetida na ETA. Isto torna-se claro quando se observou que a água na panificadora apresentava um residual de cloro, significando que a matéria orgânica na água, responsável pela demanda, já havia reagido com o cloro.

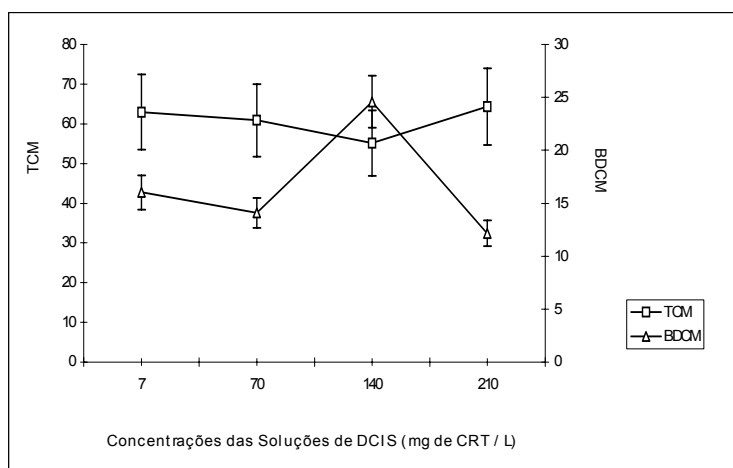
Quando o processo de desinfecção foi a pré-cloração, elevadas concentrações de THM foram determinadas. As concentrações de TCM atingiram valores médios de 229,15; 224,76; 210,36; e 202,81  $\mu\text{g.L}^{-1}$  para soluções contendo 7, 70, 140 e 210 mg de CRT.L<sup>-1</sup>. Com relação ao BDCM, valores médios de 11,41; 11,45; 11,91; e 11,75  $\mu\text{g.L}^{-1}$ .

No processo de desinfecção de pós-cloração, os níveis médios de TCM foram de 62,96; 60,89; 55,12; e 64,37  $\mu\text{g.L}^{-1}$  para as concentrações de 7, 70, 140 e 210 mg de CRT.L<sup>-1</sup>. Para o BDCM, foram determinadas concentrações de 16,02; 14,11; 24,59; e 12,16  $\mu\text{g.L}^{-1}$ .



TCM = Triclorometano ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ). BDCM = Bromodiclorometano ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ).  
CRT = Cloro residual total.  
DCIS = Dicloroisocianurato de sódio.

Figura 13 – Concentrações médias de TCM e BDCM em soluções de DCIS preparadas a partir de água coletada na IA e pré-clorada com HPSCS na ETA.



TCM = Triclorometano (  $\mu\text{g.L}^{-1}$  ). BDCM = Bromodiclorometano (  $\mu\text{g.L}^{-1}$  ).  
CRT = Cloro residual total.  
DCIS = Dicloroisocianurato de sódio.

Figura 14 – Concentrações médias de TCM e BDCM em soluções de DCIS preparadas a partir de água coletada na IA e pós-clorada com HPCS na ETA.

Outro aspecto importante a ser considerado no preparo de soluções para desinfecção de hortifrutigranjeiros é o tempo envolvido no preparo da solução até o momento da desinfecção. Nos serviços de alimentação, as soluções são preparadas antes do início do processo de desinfecção. Neste trabalho, as soluções foram mantidas à temperatura ambiente por três horas, como forma de simular as condições reais das indústrias de alimentação. Geralmente, admite-se que este tempo é curto para a formação de THM (AWWA, 1982).

Finalmente, pelos resultados, constatou-se um pico de substância desconhecida em tempo de retenção menor ao do TCM nos cromatogramas referentes às soluções de DCIS. Esse pico pode ser observado nas soluções sanitificantes de 70, 140 e 210  $\text{mg.L}^{-1}$ , preparadas a partir da água desinfetada pelo processo de pós-cloração com DCIS. Sua área é visualmente crescente com o aumento da concentração de DCIS. Tais picos estão marcados por setas nas Figuras 26, 27 e 28.

## 5. CONCLUSÕES

Com relação à concentração de TTHM, o DCIS mostrou-se viável para o preparo de soluções mais concentradas usadas no processo de desinfecção nas indústrias de alimentos. As concentrações de TTHM apresentaram tendência de manutenção ou de redução, independentemente do processo de desinfecção utilizado na ETA e do aumento da concentração de DCIS.

Além disso, constatou-se que cianetos liberados em solução pelo DCIS é irrelevante no aspecto de saúde pública. A legislação vigente indica como valor máximo permitido (VMP) dessa substância na água potável 0,1 mg de CN<sup>-</sup>.L<sup>-1</sup>.

A ocorrência de picos a níveis de traços de substâncias desconhecidas nos cromatogramas das soluções de DCIS sugere pesquisas adicionais para se estudar a possibilidade de formação de outros subprodutos da cloração, como os derivados de ácido acético clorado, haloacetoneitrilos, cloral hidratado, cloropicrin, clorofenóis e 3-cloro-4-(diclorometil)5-hidroxi-2(5H)-furanona (MX), em função da sua importância para a saúde pública.

## ABSTRACT

The formation of trihalomethanes (THM) was evaluated after using three processes of water disinfection at Poços D'antas in Juiz de Fora water supply station (WSS): pre-chlorination with sodium hypochlorite (HPCS), post-chlorination with HPCS and dichlorisocyanurate (DCIS). Water samples were collected in a reservoir as well as in a site of the distribution net (Food Industry/FI). The formation of these compounds was also evaluated in solutions of DCIS at concentration levels used in the microbial control of vegetable surfaces from food service distribution (FD). The solutions were prepared using water from WSS, collected after disinfection. The concentrations of THM were measured by gas chromatography using a capillary column and microextraction in solid phase (SPME). It was observed the formation of THM in both pre and post-chlorination with HPCS, in high levels at the sampling sites. In pre-chlorination with HPCS, the concentrations of total trihalomethane (TTHM) at samples of WSS and FI reached the values of 117,52 and 220,94  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , respectively. On the other hand, after the disinfection using post-chlorination with HPCS, the concentrations of TTHM in the sampling sites were 55,67 for WSS and 74,01  $\mu\text{g.L}^{-1}$  for FI. The Test "t" results showed that the level of trichloromethane (TCM) attained maximum at the distribution net, in both pre and post-chlorination, for approximately 90% of the analyzed samples. When using bromochloromethane (BDCM) it was reached 98% and 69%, respectively. The higher levels at FI were explained by the distance between the water supply box and the distribution site at FI, which allows longer contact of the sanitizer with humic substances. The higher levels detected in pre-chlorination were due to the larger amount of humic substances in the untreated water, showing the importance of the coagulation step in conventional water treatment to control THM formation and other by-products of chlorination. The disinfection of water with DCIS only traces of THM were detected for both WSS and FI, but TCM was not found. When solutions were used in FD water, the results showed trend to keep constant or to reduce the concentration of THM, independent of DCIS levels. The absence of humic material in this water which was completely oxidized by previous disinfection in the WSS, explain these results. This work confirm the value using DCIS in the disinfection of WSS and FI, but although is better to use a product with high degree of purity, since it was also detected unknown substances.

## 6. BIBLIOGRAFIA

- ABDEL-RAHMAN, M. S. The presence of trihalomethanes in soft drinks. *Journal of Applied Toxicology*, v.2, n.3, p.165-166, 1982.
- AMBERGER, K., BAUMGÄRTNER, B. Generation and metering of chlorine dioxide in drinking water and industrial water treatment applications. *Wägen + Dosieren*, v.1, p.1-8, 1995.
- AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION-AWWA. **Treatment techniques for controlling trihalomethanes in drinking water**. Washington, D.C.: 1982. 293p.
- ANDRADE, N. J., MACÊDO, J. A. B. *Higienização na indústria de alimentos*. São Paulo: Varela, 1996. 182p.
- ARAÚJO, J. M. A. *Química de alimentos - teoria e prática*. Viçosa: UFV, Imprensa Universitária, 1995. 335p.
- ARTHUR, C. L., POTTER, D. W., BUCHHOLZ, K.D. et al. Solid-phase microextraction for the direct analysis of water: theory and practice. *The Magazine of Separation Science*, v.10, n.9, p.656-661, Sept. 1992.
- BALSTER, R. L., BORZELLECA, J. F. Behavioral toxicity of trihalomethane contaminants of drinking water in mice. *Environmental Health Perspectives*, v.46, p.127-136, 1982.
- BATALHA, B. L. A presença do clorofórmio e outros trihalometanos na água de consumo humano. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA AMBIENTAL, 10, 1979, Manaus. *Anais...Manaus: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental - ABES*, 1979. p.1-45.
- BELLAR, T.A., LICHTENBERG, J. J., KRONER, R. C. The occurrence of organohalides in chlorinated drinking waters. *Journal American Water Works Association*, v.66, n.12; p.703-706, Dec. 1974
- BLATCHLEY III, E. R., XIE, Y. Disinfection and antimicrobial processes. *Water Environment Research*, v.67, n.4, p.475-481, 1995
- BLATCHLEY III, E. R., Disinfection and antimicrobial processes. *Water Environment Research*, v.66, n.4, p.361-368, 1994.
- BLOCK, S. S. (Ed.) *Disinfection sterilization and preservation*, 4.ed. Philadelphia: Lea e Febiger, 1991. 1162p.

BRASIL. Leis, decretos, etc... Portaria n 36, de 19 de janeiro de 1990, Normas e padrão de potabilidade da água destinada ao consumo humano. *Diário Oficial* [da República Federativa do Brasil], Brasília, v.128, n.16, p.1651-1654, 23 jan. 1990. Secção 1.

BOWMAN, F. J., BORZELLECA, J. F., MUNSON, A. E. The toxicity of some halomethanes in mice. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v.44, n.1, p.213-215, 1978.

BUN, W. W., HAAS, B. B., DEANE, E. R. et al. Formation of trihalomethanes by chlorination of surface water, *Environmental Letters*, v.10, n.3, p.205-213, 1975.

CANTOR, K. P., HOOVER, R., MASON, T. J. et al. J. Associations of cancer mortality with halomethanes in drinking water. **Journal National Cancer Institute**, v.61, n.4, p.979-985, Oct. 1978.

CANTOR, K. P. Epidemiological evidence of carcinogenicity of chlorinated organics in drinking water. **Environmental Health Perspectives**, v.46, n.12, p.187-195, 1982.

CARSWELL, J. K., CLARK, M. R., DORSEY, P. et al. Ozone, chlorine dioxide and chloramines as alternatives to chlorine for disinfection of drinking water. In: CONFERENCE ON WATER CHLORINATION: Environmental Impact and Health Effects, 2, 1977, Gatlinburg. *Anais...* Gatlinburg: Office of Research and Development U. S. Environmental Protection Agency - EPA, 1977. p.1-84.

CHAMBERS, C. W. A procedure for evaluating the efficiency of bactericidal agents. **J. Milk Food Technol.**, v.19, n.17, p.183-187, 1956.

DYCHDALA, G. R. - Chlorine and chlorine compounds. In: BLOCH, S. S. (Ed.) *Disinfection, sterilization and preservation*, 2.ed. Philadelphia: Lea & Febiger, 1977. p. 167-195.

GIESE, J. H. Sanitation: the key to food safety and public health. **Food Technology**. v.45, n.12, p.73-80, 1991.

GRAY, N. F. *Calidad del agua potable*. Zaragoza: Acribia, 1994. 365p.

GUTHRIE, R. K. **Food sanitation**. 3. ed. New York: AVI, 1988. 327p.

HUANG, S., TING, C. Y., LIN, C. Determination of haloethers in water by solid-phase microextraction. **Journal of Chromatography A**, v.769, p-239-246, 1997.

JOHNSON, J. D., JENSEN, J. THM and toxicity formation - routes, rates and precursors. In: AWWA SEMINAR PROCEEDINGS - STRATEGIES FOR THE CONTROL OF TRIHALOMETHANES, 1983, Las Vegas. *Anais...* Las Vegas: American Waters Works Association - AWWA, 1983. p.1-21.

KATSUYAMA, A. M., STRACHAN, J. P. **Principles of food processing sanitation**. Washington, D.C.: The Food Processors Institute, 1980. 301p.

LAUBUSCH, E. J., **Clorination and other disinfection processes**. In: Water quality and treatment: a handbook of public water supplies (American Water Works Association - AWWA), New York: McGraw-Hill, 1971. p.158-224.

LEITÃO, M. F. F. *Controle de sanificação na indústria de alimentos*. Campinas: ITAL, 1976. 71p.(Instruções Técnicas, 11).

MACÊDO, L. H. H., NOGUTI, M., ABE, H. Y. Estudos dos trihalometanos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA AMBIENTAL, 12, 1983, Balneário de Camboriú, *Anais...* Balneário de Camboriú- SC: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária, 1983. p.1-20.

MACÊDO, J. A. B., ANDRADE, N. J., Formação de Trihalometanos em águas cloradas para abastecimento público e indústrias de alimentos. In: CONGRESSO NACIONAL DE LATICÍNIOS, 13, 1995, Juiz de Fora, **Anais...** Juiz de Fora-MG: Centro de Pesquisa e Ensino Instituto Cândido Tostes, 1995. 324p. p.45-48.

MACNEAL, T. P., HOLLIFIELD, H. C., DIACHENKO, G. W., Survey of trihalomethanes and other volatile chemical contaminants in processed foods by purge-and-trap capillary gas chromatography with mass selective detection. *Journal of AOAC International*, v.78, n.2, p.391-397, 1995.

MARRIOT, N. G. *Principles of food microbiology*. New York: Chapman & Hall, 1995. 421p.

MELNICK, R. L. *Toxicology and carcinogenesis studies or bromodichloromethane*. Washington, D.C.: U.S. Department of Health and Human Services, 1987. 182p.

MELNICK, R. L. *Toxicology and carcinogenesis studies or tribromethane (bromofórmio)*. Washington, D.C.: U.S. Department of Health and Human Services, 1989. 194p.

MERCK, **Chlorine**, Spectroquant 14828. Darmstadt: [199\_a]. (folder)

MERCK, **Cyanide**, Spectroquant 14800. Darmstadt: [199\_c]. (folder)

MEYER, S. T. O uso do cloro na desinfecção de águas, a formação de trihalometanos e os riscos potenciais à saúde pública. *Caderno Saúde Pública*, v.10, n.1, p.99-110, Jan/mar. 1994.

MORAES, S., AIBA, C. J., SUZUKI, M. **Trihalometanos - estudo e método de determinação na água para consumo**. São Paulo: CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 1979. (Manual Técnico da Divisão de Análises Especiais).

MORRIS, J. C. - The acid ionization constant to HOCl from 5 to 30° C. **Journal Physical Chemistry**, v.70, n.12, p-3798-3805, 1966.

ODLAUG, T. E., PFLUG., I. J. Sporicidal properties of chlorine compounds: applicability to cooling water for canned foods. *J. Milk Food Technol.* v.39, n.7, p.493-498, 1976.

PAGE, B. D., LACROIX, G. Application of solid-phase microextraction to the headspace gas chromatographic analysis of halogenated volatiles in selected foods. *Journal of Chromatography*, v.648, p.199-211, 1993.

PAGE, B. D., LACROIX, G. Application of solid-phase microextraction to the headspace gas chromatographic analysis of semi-volatile organochlorine contaminants in aqueous matrices. *Journal of Chromatography A*, v.757, p-173-182, 1997.

PERRY, R. Aspects of the chemistry and analysis of substances of concern in the water cycle. In: POLLUTION: causes, effects and control. London: Roy M. Harrison. 1982. p.33-50.

PORETTI, M., Quality control of water as raw material in the food industry. **Food Control**, v.1, n.3, p.79-93, 1990.

RICHTER, C. A., AZEVEDO NETTO, J. M. *Tratamento de água*. São Paulo: Edgard Blucher, 1991. 332p.

RITTMANN, D. "Can you have cake and eat it too" with chlorine dioxide? *WATER/Engineering & Management*, v. 4, p.30-35, Apr. 1997.

RUOCCO JÚNIOR, J., SUZUKI, M., AIBA, C. J. Trihalometanos em águas para consumo humano, incidência e estudos de potencial de formação. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 11, 1981, Fortaleza. *Anais.....* Fortaleza: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental - ABES, 1981. p.2-29.

SANTOS, C. L. *O controle de trihalometanos (THM) nas águas de abastecimento público*. São Paulo: USP, 1988. 217p. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública). Universidade de São Paulo, 1988.

SANTOS FILHO, D. F. S. *Tecnologia de tratamento de água*. São Paulo: Nobel, 1985. 251p.

STEVENS, A. A., SLOCUM, C. J., SEEGER, D. R. et al. Chlorination of organics in drinking water. **Journal American Water Works Association**, v.68, n.11, p.615- 620, Nov. 1976.

SUPELCO. *Solid phase microextraction fiber assemblies*. Bellefonte: 1995a.

SUPELCO. *Solid phase microextraction of volatile compounds in US EPA Method 524.2*. Bellefonte: 1995b. (Application note, 11)

SUPELCO. *Fast analysis of volatile organic compounds by solid phase microextraction/capillary GC*. Bellefonte: 1995c. (Application note, 56)

SUPELCO. *Certificate of analysis*. Bellefonte: 1995d. (Folder)

SUPELCO. *Solid phase microextraction: solventless sample preparation for monitoring flavor and fragrance compounds by capillary gas chromatography*, Bellefonte: 1995e. (Bulletin, 869)

SUPELCO. *EPA Procedures for water pollution analyses - capillary methods GC*, Bellefonte: 1991. (Bulletin, 872b)

SUPELCO. *Fast screening for chlorinated pesticides by solid phase microextraction/capillary GC*, Bellefonte, 1994a.

SUPELCO. *Polyacrilate film fiber for solid phase microextraction of polar semivolatiles from water*, Bellefonte, 1994b.

SYMONS, J. M., STEVENS, A. A., CLARK, R. M. et al., *Treatment techniques for controlling trihalomethanes in drinking water*. Cincinnati: U.S. Environmental Protection Agency, 1981. 289p.

SYMONS, J. M. *Interim treatment guide for the control of chloroform and other trihalomethanes*. Cincinnati: Office of Research and Development, 49p. 1976.

TARQUIN, A., RITTMANN, D. D., Can chlorine dioxide and activated carbon control THM ? *Water/ Engineering & Management*, v.6, p.16-17, June 1992.

TCHOBANOGLIOUS, G., BURTON, F. L. *Wastewater engineering - treatment, disposal and reuse*. 3.ed. New York: McGraw Hill, 1991. 1335p.

WEI, C., COOK, D. L., KIRK, J. R. Use of chlorine compounds in the food industry. **Food Technology**, v.39, n.1, p.107-115, 1985.