



MONITORAMENTO DE TRIHALOMETANOS EM ÁGUAS DE ABASTECIMENTO - VIA PURGE AND TRAP / CG / ECD: QUANTIFICAÇÃO NA SAÍDA DAS ETAS E NA REDE DE DISTRIBUIÇÃO.

Audinei Silva da Rocha⁽¹⁾

Bacharel em Química e atualmente é agente técnico de saneamento III da SANASA Campinas, atuando principalmente na pesquisa e desenvolvimento de metodologias para o monitoramento de águas potáveis.

André Felipe de Oliveira

Químico e mestre em Tecnologia pelo programa de Pós-graduação FT-Unicamp. Atualmente é agente técnico de saneamento da SANASA Campinas, atuando principalmente na pesquisa e desenvolvimento de metodologias para o monitoramento de águas potáveis, bem como de produtos químicos utilizados no tratamento de água; utilizando técnicas como espectrofotometria, cromatografia gasosa, ICP-plasma e HPLC/MS.

Ivânio Rodrigues Alves

Bacharel em Química formado na UNICAMP, Coordenador de Análise e Controle da Empresa SANASA CAMPINAS desde 17/02/98, exercendo atividades de Gerenciamento do Controle de Qualidade de Água Potável e do Monitoramento dos Mananciais. Responsável Técnico do Controle de Qualidade (CAFT) da empresa perante CRQ IV.

Endereço⁽¹⁾: Rua Abolição, 2375 - Bairro Swif- Cidade Campinas – Estado São Paulo - CEP: 13045-750 - País - Tel: +55 (19) 37355409 - e-mail: laboratorio@sanasa.com.br.

RESUMO

As águas captadas de rios e lagos, quando utilizadas para abastecimento público, necessitam que sejam submetidas a um processo de desinfecção. A cloração (com cloro gasoso ou com hipoclorito de sódio) é o método mais utilizado na desinfecção de águas para fins de abastecimento público no Brasil. O cloro utilizado na desinfecção reage oxidando o material orgânico presente nas águas, formando uma série de subprodutos halogenados, dentre os quais os trihalometanos (THM). Assim um estudo sobre a monitorização e determinação da concentração destes produtos nas redes de abastecimento se faz necessário, por serem considerados carcinogênicos. Assim, adotou-se o método cromatográfico (CG-ECD) aplicado com extração via



PURGE AND TRAP, de alta frequência analítica, baixo limite de detecção para a determinação dos trihalometanos, triclorometano (CHCl_3), bromodiclorometano (CHBrCl_2), dibromoclorometano (CHBr_2Cl) e tribromometano (CHBr_3). Nesse trabalho avalia o uso da amônia-cloração combinada, método que possibilita reduzir a formação de subprodutos no processo. Consistiu do monitoramento, por um período de 12 meses, sendo uma única coleta mensal e tem por finalidade, avaliar e determinar a formação de trihalometanos em pontos da rede de distribuição e na saída das ETAs.

Palavras-chave: Trihalometanos, Tratamento de Água, Cloroamôniação, Cromatografia Gasosa.

INTRODUÇÃO/OBJETIVOS

As águas dos mananciais que abastecem os grandes centros consumidores, incluindo a região metropolitana de Campinas, tem por características a presença de material orgânico, nutrientes, oriundos de algas e de fontes poluidoras, fato que requer atenção constante no processo de tratamento de água. Estas águas, captadas para o processo de tratamento e abastecimento público, são submetidas ao processo de desinfecção. Os desinfetantes empregados no processo de tratamento de água, devem destruir ou inativar os organismos patogênicos, não devem ser tóxicos aos seres humanos e animais domésticos e também não devem causar cheiro ou sabor nas águas. Além disso, devem ser disponíveis a baixo custo e oferecer condições seguras de transporte, aplicação, manuseio e armazenamento. A determinação de suas concentrações em amostras de água deve ser obtida por meio de métodos analíticos simples e os desinfetantes devem produzir residuais persistentes na água, assegurando desse modo a qualidade da água contra eventuais contaminações nas diferentes partes do sistema de abastecimento. Desta forma a cloração (com cloro gasoso) é o método mais utilizado na desinfecção de águas para fins de abastecimento público no Brasil (DI BERNARDO, 2005).

No entanto, entre os agentes químicos utilizados na desinfecção, em geral, empregam-se oxidantes tais como: cal clorada, hipoclorito de sódio, hipoclorito de cálcio, cloraminas (cloração mais amônia), ácido peracético, dióxido de cloro, ozônio, permanganato de potássio e peróxido de hidrogênio; e dentre os agentes físicos destacam-se o calor e a radiação ultravioleta (WHITE, 1999).

A prática da cloração em águas de abastecimento introduzida no início do século XX vem gerando controvérsias desde o início de sua implantação, principalmente devido aos problemas relacionados a odor e sabor (WHITE, 1999).



A seguir são apresentadas algumas vantagens e desvantagens da utilização da cloração como processo de desinfecção de águas (DI BERNARDO, 2005).

Algumas vantagens:

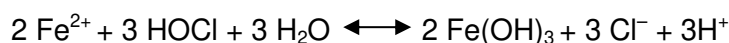
- Inativa larga gama de espécies patogênicas em água;
- Deixa residual na água que é facilmente mensurado e controlado;
- É econômico;
- É um produto conhecido dos operadores de estações quanto ao manuseio.

Porém, algumas preocupações surgem na utilização de cloro no processo de desinfecção, devido aos seguintes problemas:

- Pode formar produtos orgânicos clorados;
- Pode ocorrer acidente no manuseio de gás cloro, pertencente ao grupo de gases sufocantes, ele irrita e resseca as vias respiratórias;

Além da utilização do cloro como desinfetante, devido ao seu poder oxidante o mesmo é também aplicado para outras finalidades como, por exemplo:

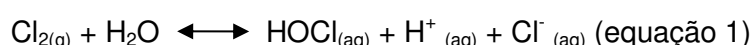
- Controle de odor e sabor;
- Prevenção do crescimento de algas;
- Aumento da duração da carreira dos filtros, pois os filtros demoram mais para saturar;
- Remoção do ferro, pois o cloro oxida-o tornando-o insolúvel e mais fácil de ser removido;



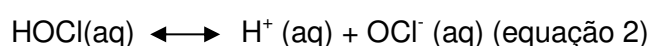
- Clarificação da água;
- Manutenção de residual evitando-se a formação de limo na rede de abastecimento ou nos reservatórios.

A eficiência da cloração é avaliada pelo potencial deste desinfetante em manter um residual adequado de cloro livre por um tempo de contato especificado. No Brasil, conforme o anexo XX da Portaria de Consolidação Nº 5 de 2017 (BRASIL, 2017), recomenda-se uma concentração mínima de 0,2 mg/L em qualquer ponto da rede de distribuição para quem emprega a técnica de cloro livre no seu processo de desinfecção, e máximo de 4 mg/L de cloramina total para os que utilizam a técnica de cloroamoniação.

Durante o processo de desinfecção, o cloro molecular em meio aquoso, forma o ácido clorídrico (HCl) e ácido hipocloroso (HOCl).

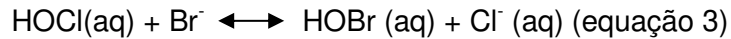


O ácido hipocloroso se dissocia para formar o ânion hipoclorito (OCl⁻) e o íon hidrogênio (H⁺).





A concentração das espécies desse ácido fraco (HOCl e OCl^-) depende do pH, da força iônica do meio e da temperatura. Se o ânion brometo estiver presente durante o processo de desinfecção, ele é oxidado, formando ácido hipobromoso (HBrO), conforme equação 3.

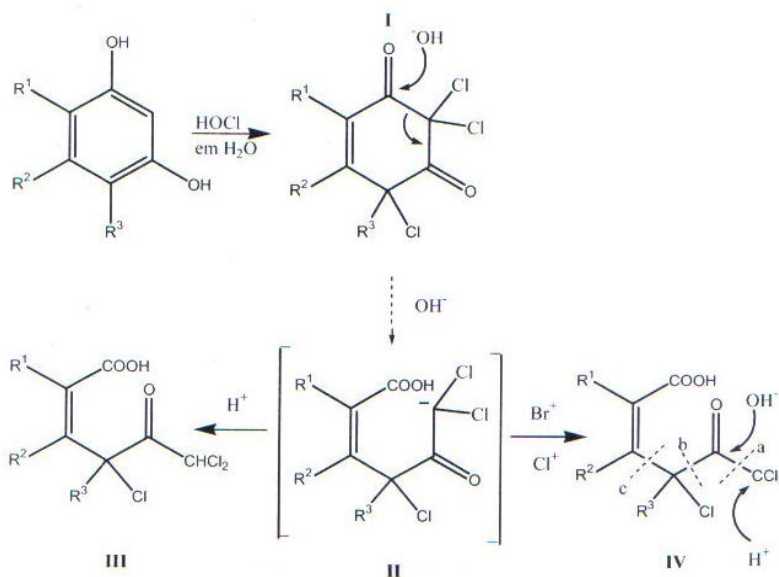


Os ácidos hipocloroso e hipobromoso reagem com material orgânico de origem natural, principalmente os ácidos húmicos, em água para formar subprodutos halogenados, dentre os quais os trialometanos (THM). As quatro espécies de trialometanos que são formadas em maior proporção são: triclorometano (CHCl_3), bromodiclorometano (CHBrCl_2), dibromoclorometano (CHBr_2Cl) e tribromometano (CHBr_3). A concentração total destes compostos é denominada TTHM - trialometanos totais (DI BERNARDO, 2005).

Uma proposta para ilustrar o mecanismo simplificado da reação de formação de trialometanos, sugere que uma parte da molécula de ácido húmico, com terminação fenólica (resorcinol) sofre o ataque do cloro na posição 2 do anel aromático, em seguida ocorrendo a clivagem da ligação na posição 2-3 do anel. Porém, sugere-se que outras estruturas (terminações nas moléculas de ácido húmico) como compostos fenólicos, β -dicetonas e ácidos carboxílicos podem também contribuir para a formação dos trialometanos (ROOK, 1977).

O composto utilizado na modelagem foi o resorcinol, pois é o que melhor ilustraria a formação dos trihalometanos, justamente devido à clivagem na posição 2. Portanto, a terminação com resorcinol, componente da molécula dos ácidos húmicos é uma via que permite ilustrar um possível mecanismo de formação dos trihalometanos em águas. Na Figura 1, é mostrado o mecanismo sugerido para explicar a formação de THM proposto por ROOK (1977).

Figura 1 – Mecanismo ilustrativo de formação dos trihalometanos.





Na etapa IV da Figura 1, é apresentado parte do mesmo mecanismo, onde é ilustrada também a formação de outros subprodutos a partir do resorcinol (estes subprodutos são ácidos haloacéticos, halocetonas e trihalometanos) formados durante a cloração das águas.

O mecanismo se dá pela oxidação pelo ácido hipocloroso (HOCl) que permite a halogenação e uma abertura do ciclo aromático. Depois disso, ocorre clivagem da molécula em “a” formando os trihalometanos. A clivagem de “b” pela inserção de uma hidroxila permite a formação de um ácido haloacético e quando ocorre a clivagem em “c” se dá a formação das halocetonas.

As águas naturais contêm misturas de substâncias húmicas e não-húmicas. A MON, matéria orgânica de origem natural pode ser subdividida na fração hidrofóbica, composta principalmente de material húmico que incluem os ácidos húmicos, estes por sua característica como precursores da formação de trihalometanos, conforme figura 2 e a hidrofílica, composta principalmente de ácidos fúlvicos, conforme a figura 3. A formação de subprodutos da desinfecção aumenta com o aumento das concentrações de matéria orgânica de origem natural.

Figura 2 – Molécula do ácido húmico.

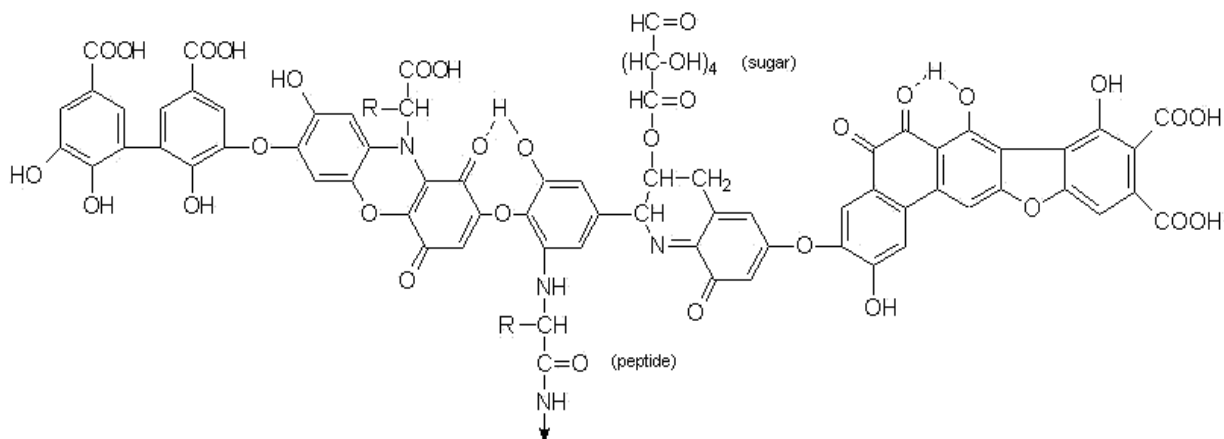
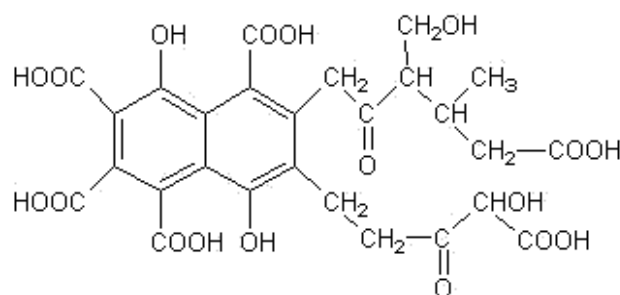


Figura 3 – Molécula do ácido fúlvicos.





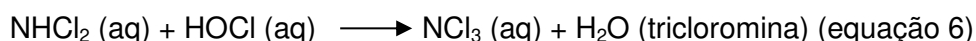
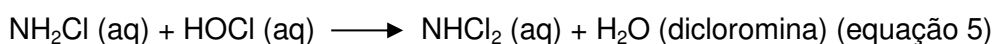
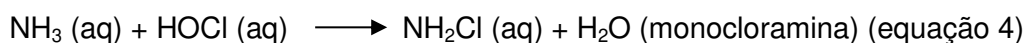
Além do controle da qualidade da água bruta e sua matéria orgânica natural, outras medidas estão sendo adotadas para minimizar a formação de subprodutos como a utilização de cloraminas um desinfetante alternativo ou em paralelo ao cloro.

Neste contexto, observa-se o potencial desinfetante das cloraminas que foi identificado ainda no início do século XX. Estes compostos são formados pela reação de amônia com cloro e inicialmente foram usados para o controle de odor e sabor. Logo se percebeu que estes compostos eram mais estáveis que o cloro livre no sistema de distribuição e efetivamente tinham um poder desinfetante para o controle de recrescimento de microrganismos na rede evitando-se a formação de biofilmes. Como resultado, foram usados regularmente nas décadas de 1930 e de 1940, para desinfecção e, em seguida, o processo foi pouco utilizado. Após a descoberta da presença de trihalometanos nas redes de abastecimento verificou-se que a aplicação da amônia em conjunto com o cloro reduzia a formação destes compostos (WHITE, 1999).

O monitoramento destes produtos nas redes de abastecimento se faz necessário, por serem considerados produtos carcinogênicos (HILDESHEIM, 1998).

No Brasil, conforme o anexo XX da Portaria de Consolidação Nº 5 de 2017 (BRASIL, 2017), o limite é de 100 µg/L para trihalometanos totais e uma grande parte da população brasileira está exposta aos subprodutos da cloração de águas. Nas estações de tratamento de água da SANASA Campinas /SP, que utiliza a cloramina como agente desinfetante e neste processo de tratamento, se forma uma série de subprodutos halogenados, dentre os quais os trihalometanos (THM).

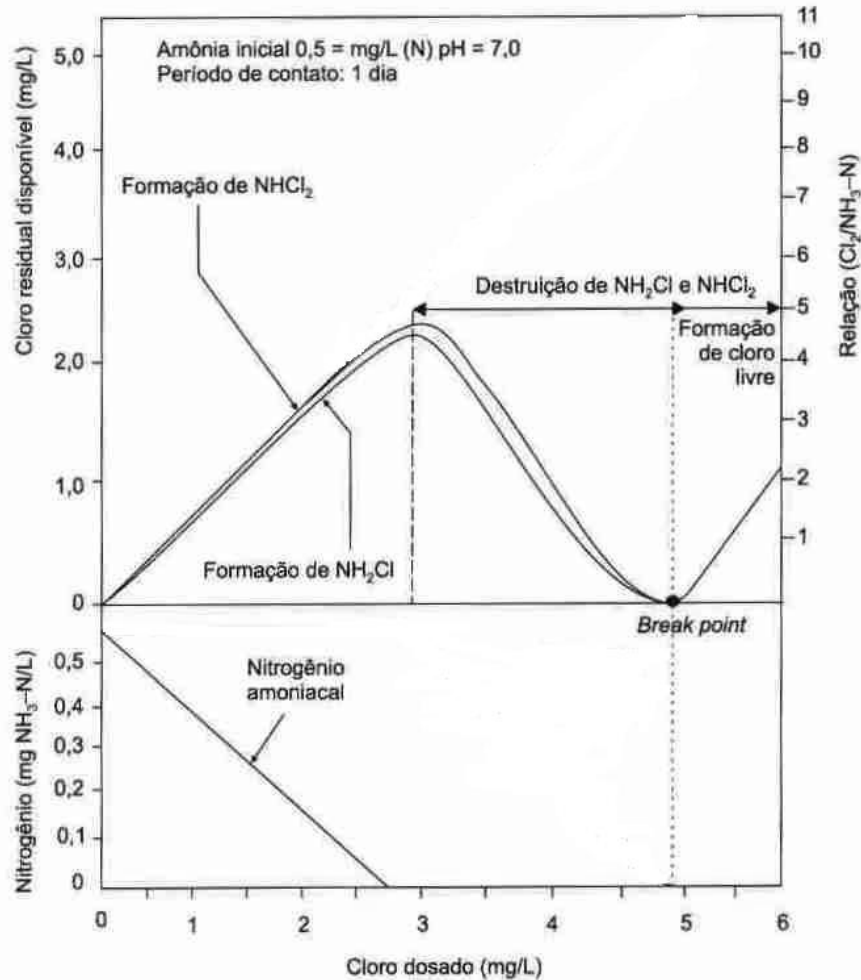
Essa dosagem de cloro como pré-cloração, para qual ocorreria a oxidação de toda amônia disponível é denominada dosagem ao *Break Point*. Até atingir o *breakpoint*, todo cloro está na forma de cloro combinado, isto é, está ligado à molécula de nitrogênio. O cloro se combina com amônia e compostos orgânicos nitrogenados formando compostos denominados cloraminas. O cloro ao reagir com estes compostos não estará na forma livre e sim como cloro combinado. As cloraminas são formadas pela reação do ácido hipocloroso e amônia, de acordo com as equações:



Ao se aumentar o teor de cloro dosado na presença de amônia, serão formadas as cloraminas e o ponto máximo da curva ocorre quando toda amônia reagiu com o cloro para a formação das mesmas conforme exemplificado pela figura 4, (DI BERNARDO, 2005).



Figura 4 – Variação das concentrações de compostos de cloro (cloraminas e cloro livre) em função da dosagem de cloro aplicada em água contendo amônia.



A amoniacloração é um método que possibilita reduzir a formação de subprodutos no processo, embora a cloração combinada possibilite reduzir a formação de THM, sabe-se que o desejável formado seja de monocloramias, e que estas apresentam menor poder de desinfecção.

Nesse trabalho foi feito o monitoramento por 12 meses, com coleta mensal de amostras da rede de distribuição e das saídas das ETAs, permitindo determinar e avaliar a formação de trialometanos após a utilização da cloroamoniação para a desinfecção da água tratada. Utiliza-se da técnica analítica Cromatografia Gasosa (CG) com extração via PURGE AND TRAP para a determinação da concentração dos THM.



MATERIAL E MÉTODOS

Durante um o período de janeiro de 2017 a dezembro de 2017, foram realizadas mensalmente coletas de água tratada nas saídas das estações de tratamentos da SANASA (ETA 1/2, ETA 3/4 e ETA Capivari) e em pontos da rede de distribuição, com o objetivo de avaliar a formação dos subprodutos durante a reservação e distribuição. Os pontos de rede escolhidos são abastecidos exclusivamente por cada ETA separadamente, sendo:

- Ponto 1: Rua Beato Marcelino Champagnato, 187, Jd São Vicente (ETA 1/2).
- Ponto 2: Rua Hermantino Coelho, 758, Mansões Sto Antônio (ETA 3/4).
- Ponto 3: Av. Suassuna, 325, Vila Aeroporto (ETA Capivari).

A coleta das amostras seguiu as recomendações do Standard Methods (AWWA, 2012), realizadas no período da manhã, utilizando-se de garrafas plásticas PTFE com tampas rosqueáveis de capacidade de 500mL, contendo agente desclorante: ácido ascórbico (1g) e tiosulfato de sódio (0,1g).

Para determinar THM em amostras de água adotou-se a extração por Via Purge & Trap, injetando o volume de 5mL no extrator "Purge and Trap". Neste processo, um gás inerte (nitrogênio) é borbulhado através da amostra de água, causando a remoção dos compostos voláteis da água. Estes compostos voláteis são trapeados num tubo com material adsorvente, fixado numa câmara de dessorção que está equipada com um mecanismo que, quando ativado, permite a dessorção/liberação dos compostos para a análise por cromatográfica gasosa.

Na cromatografia gasosa (CG), a amostra é vaporizada e injetada no topo de uma coluna cromatográfica e baseia-se na partição do anárito entre uma fase móvel gasosa e uma fase imobilizada líquida na superfície de um sólido inerte. (SKOOG 2006). Neste experimento foi utilizado o Cromatógrafo Gasoso (CG) Varian, modelo CP 3800 (figura 5), com detector de captura de elétrons com emissão ^{63}Ni (ECD). A análise procedeu em uma coluna capilar VA-5 (filme de $0,25\ \mu\text{m}$ com 5 % de fenil e 95% polimetilsiloxana) com dimensões 30 m x 0,25 mm, trabalhando com fluxo de 0,5 mL/min de nitrogênio ultra puro e com programação de temperatura da coluna: iniciar com $35\ ^\circ\text{C}$ durante 10 min; com rampa de $4\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ até $110\ ^\circ\text{C}$; em seguida com rampa de $20\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ até $175\ ^\circ\text{C}$. A temperatura do injetor permaneceu em $275\ ^\circ\text{C}$ e a do detector em $300\ ^\circ\text{C}$. Cada análise tem um tempo de duração de 32 minutos. Este método utilizado foi uma adaptação do Standard Methods (AWWA, 2012).

Também foi aplicado a técnica de curva de calibração com padrões de concentrações conhecidas dos analitos de interesse (THM), introduzidos no instrumento CG e a resposta instrumental é registrada. Os dados resultantes são então plotados em um gráfico de resposta do instrumento



versus a concentração do analito, gerando a curva de calibração que depende muito da exatidão com que são conhecidas as concentrações dos padrões (SKOOG *et al.*, 2006).

Na preparação desta curva de calibração externa, foram adotados padrões certificados Accustandard M-501-10X-PAK (2.0 mg/mL), posteriormente diluído em água milli-q nas concentrações: 2ppb, 4ppb, 8ppb, 16ppb, 24ppb e 32ppb dos constituintes.

Figura 5 – Cromatógrafo Gasoso (CG/ ECD) Varian, modelo CP 3800 com extrator via PURGE AND TRAP



RESULTADOS/DISCUSSÃO

Numa primeira etapa, obtém-se a resposta instrumental em função das concentrações dentro da faixa de interesse e linearidade. Pode ser observado através da figura 6 que, apresenta os cromatogramas sobrepostos obtidos com os padrões utilizados para a preparação da curva de calibração externa.

Na figura 7 e figura 8, estão as curvas resposta de calibração de cada THM (Clorodibromometano, Clorofórmio, Bromodiclorometano e Bromofórmio) e os respectivos coeficientes de determinação (R^2) e os desvios padrões, observando a sensibilidade e a robustez do método.



Figura 6 – Cromatogramas sobrepostos obtidos na preparação da curva de calibração dos THM's:

Figura 7 – Resposta do CG versus concentração para gerar a curva de calibração: Clorodibromometano e Clorofórmio:

Calibration Curve - clorodibromometano

ca thms 110917.mth: 3800.44.Middle: clorodibromometano
External Standard Analysis Resp. Fact. RSD: 28.49%
Curve Type: Linear Coeff. Det.(r²): 0.996013
Origin: Force
y = +2.3241e+005x

Replicates	1	1	1	1	1	1
Peak Size	~1000000	~2000000	~3500000	~5500000	~7500000	~8000000

Peak Name: 3. clorodibromometano

Origin: Include Ignore Force

Curve Fit: Linear Quadratic Cubic

Curve Only XY Cursor

Calibration Curve - clorofórmio

ca thms 110917.mth: 3800.44.Middle: clorofórmio
External Standard Analysis Resp. Fact. RSD: 5.316%
Curve Type: Linear Coeff. Det.(r²): 0.997544
Origin: Force
y = +3.9417e+004x

Replicates	1	1	1	1	1	1
Peak Size	~100000	~200000	~350000	~600000	~900000	~1200000

Peak Name: 1. clorofórmio

Origin: Include Ignore Force

Curve Fit: Linear Quadratic Cubic

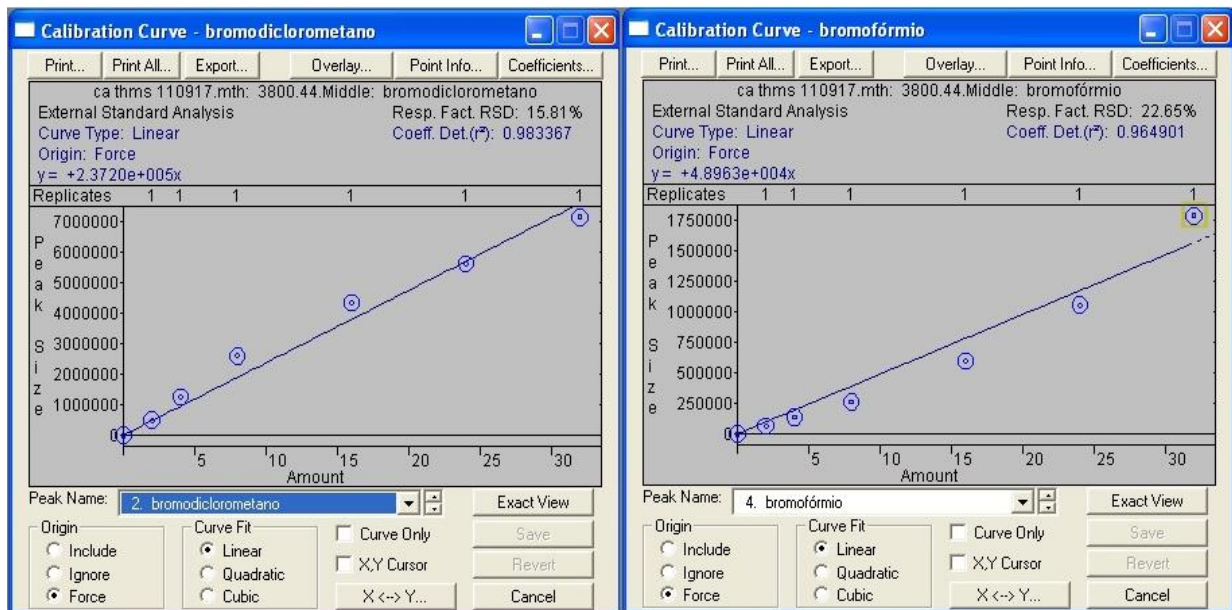
Curve Only XY Cursor

Associação Nacional dos Serviços Municipais de Saneamento

203



Figura 8 – Resposta do CG versus concentração para gerar a curva de calibração: Bromodiclorometano e Bromofórmio:



Na tabela 1 estão apresentados os tempos de retenção dos analitos abordados no decorrer da corrida cromatográfica. Eluindo estes analitos em aproximadamente 17 minutos, concluindo a corrida em 32 minutos para certificar a limpeza de toda coluna de outros possíveis compostos organoclorados não mensurados.

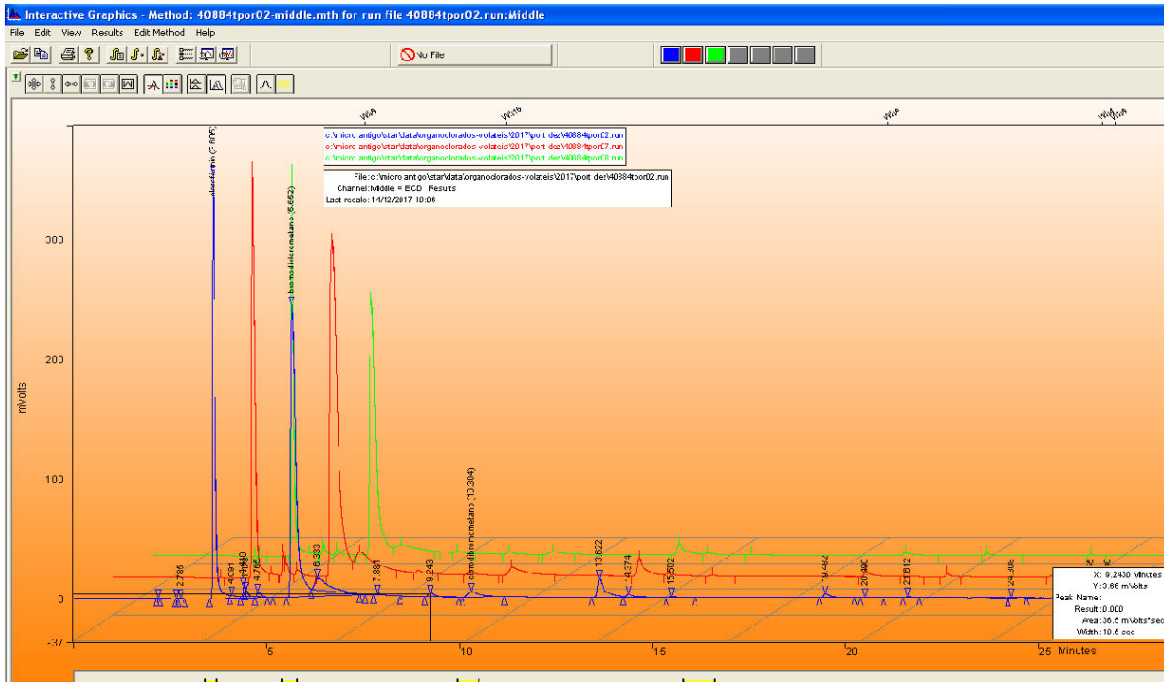
Tabela 1 – Condição cromatográfica dos THMs

Análitos	Fórmula estrutural	Tempo de retenção (min)
Triclorometano (Clorofórmio)	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{Cl} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	3,55
Bromodiclorometano	$\begin{array}{c} \text{Br} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{Cl} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	5,59
Dibromoclorometano	$\begin{array}{c} \text{Br} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{Cl} \\ \\ \text{Br} \end{array}$	10,20
Tribromometano (Bromofórmio)	$\begin{array}{c} \text{Br} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{Br} \\ \\ \text{Br} \end{array}$	16,23

A figura 9 apresenta cromatogramas sobrepostos obtidos na análise de amostras de água tratada coletadas nas saídas de ETAs e rede de distribuição.



Figura 9 – Cromatogramas sobrepostos obtidos na análise de amostras tratada:



Na tabela 2 estão apresentados os resultados das amostras coletadas mensalmente para avaliar o teor de TTHM, nas saídas das estações de tratamento da SANASA quanto na rede de distribuição: ponto 1 abastecido pela ETA 1/2; ponto 2 abastecido pela ETA 3/4 e ponto 3 abastecido pela ETA Capivari.

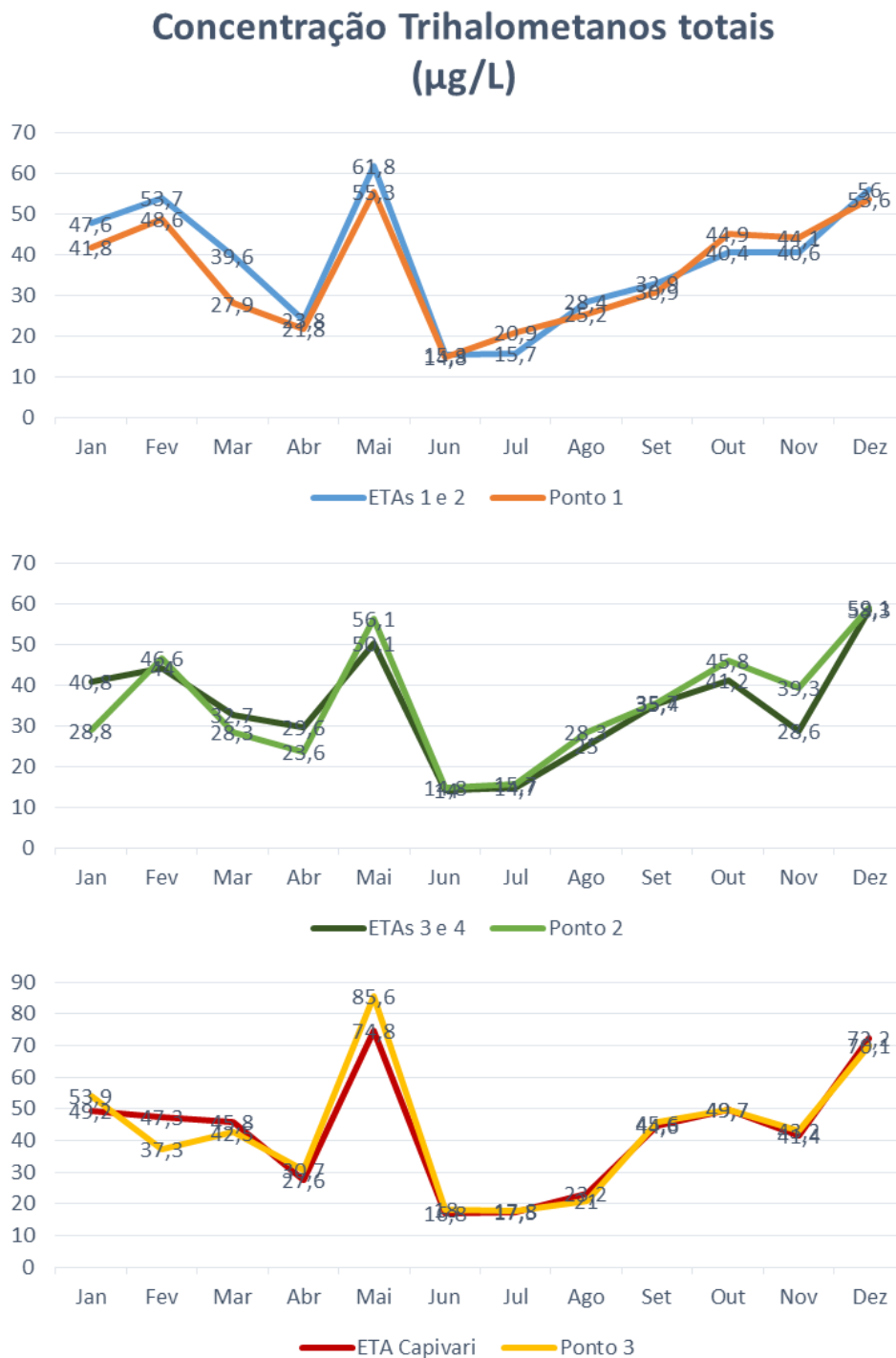
Tabela 2 – Resultados de TTHM no ano de 2017

Pontos de coleta	Concentração Trihalometanos totais (µg/L)											
	16 Jan	16 Feb	14 Ma	04 Abr	23 Mai	20 Jun	18 Jul	15 Ago	19 Set	24 Out	21 Nov	12 Dez
ETAs 1 e 2	47,6	53,7	39,6	23,8	61,8	15,3	15,7	28,4	32,9	40,4	40,6	56,0
Ponto 1	41,8	48,6	27,9	21,8	55,3	14,8	20,9	25,2	30,9	44,9	44,1	53,6
ETAs 3 e 4	40,8	44,0	32,7	29,6	50,1	14,0	14,7	25,0	35,4	41,2	28,6	58,3
Ponto 2	28,8	46,6	28,3	23,6	56,1	14,8	15,7	28,3	35,7	45,8	39,3	59,1
ETA Capivari	49,2	47,3	45,8	27,6	74,8	16,8	17,5	23,2	44,6	49,7	41,4	72,2
Ponto 3	53,9	37,3	42,5	30,7	85,6	18,0	17,8	21,0	45,6	49,7	43,2	70,1

Estes valores de TTHM da tabela 2 foram plotados em gráficos para melhor visualização da variação da concentração no decorrer do ano de 2017 (figura 10). Os resultados encontrados na saída de ETA e o ponto de rede referente a mesma estão apresentados de forma a pareada nos respectivos meses, constatando-se que os teores sofrem pouca variação durante a reservação e distribuição.



Figura 10 – Resultados de THMs totais no ano de 2017



Observou-se também uma variação significativa nas proporções de TTHM formados no decorrer do ano, devido a variação de material orgânico presente nos mananciais captados. Houve um aumento na concentração TTHM principalmente nos meses chuvosos (estação quente), fato atribuído a lixiviação de material orgânico na calha dos mananciais. Dado o maior volume hídrico na calha do manancial, promovendo também a suspensão de material orgânico sedimentado.



CONCLUSÃO

Através dos resultados obtidos no monitoramento do teor de TTHM na água tratada, conclui-se que o processo de desinfecção por cloroamoniação proporciona uma formação de THM dentro do VMP estabelecido no anexo XX da Portaria de Consolidação N.º 5 de 2017. Cabe ressaltar que os valores encontrados, tanto nas estações de tratamento da SANASA quanto na rede, durante a distribuição de água, não apresentaram valores de THM acima do permitido nesta Portaria, para o qual é de 100µg/L de TTHM.

O método cromatográfico (CG/ECD) aplicado com extração via PURGE AND TRAP, com calibração externa com padrões certificados foi considerado eficiente na identificação dos TTHM. Este método é aplicado mensalmente nas rotinas de análises no Laboratório Central da SANASA para avaliação do padrão de qualidade da água tratada e distribuída.

REFERÊNCIAS

- AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA). Standard Methods for the examination of Water and Wastewater. 22^a ed. Washington: American Public Health Association, 2012.
- BRASIL, Ministério da Saúde, Portaria de Consolidação n.º5 de 2017- Ações e Serviços de Saúde - Seção II do Capítulo V, Art.129 (Anexo XX – Do Controle e da Vigilância da Qualidade da Água para o Consumo Humano e seu Padrão de Potabilidade – Origem: Portaria MS/GM 2.914/2011.
- HILDESHEIM, M. E. et al. Drinking water source and chlorination by-products II. Risk of colon and rectal cancers. *Epidemiology*, 1998 v.9, n.1, 29-35.
- SKOOG, D. A; HOLLER, F. J; NIEMAN, T. A. (2006) Princípios de análise instrumental, [Porto Alegre], Bookman, 2006
- DI BERNARDO, L; DANTAS, A.D.B.; (2005) Métodos e técnicas de tratamento de água. [São Carlos]: v. 2, RIMA, 2000, p.1151-1312.
- LANÇAS, F.M.; Validação de métodos cromatográficos de análise, [São Carlos], RIMA, 2004, p. 18-31.
- ROOK, J.J. Chlorination reactions of fulvic acids in natural waters. *Environmental Science and Technology*, 1997, v.11, n.5, p. 478-482.
- WHITE, G. C. Handbook of chlorination and alternative disinfectants. Van Nostrand Company, New York, NY, 4th ed, 1999.