



UFC

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

CENTRO DE CIÊNCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA

CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA

PATRICIA DE SOUSA QUEIROZ

**DETERMINAÇÃO DE TRIHALOMETANOS POR HS-GC-MS EM BEBEDOUROS
DO CENTRO DE CIÊNCIAS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ.**

FORTALEZA-CE

2025

PATRICIA DE SOUSA QUEIROZ

DETERMINAÇÃO DE TRIHALOMETANOS POR HS-GC-MS EM BEBEDOUROS DO
CENTRO DE CIÊNCIAS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ.

Monografia apresentada ao curso de Bacharelado em Química do Departamento de Química Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará como requisito parcial para a obtenção do Título de Bacharel em Química, com habilitação em Química Industrial.

Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento.

Fortaleza-CE

2025

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Sistema de Bibliotecas
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Q46d Queiroz, Patricia de Sousa.

Determinação de trihalometanos por HS-GC-MS em bebedouros do Centro de Ciências da Universidade Federal do Ceará / Patricia de Sousa Queiroz. – 2025.
52 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Curso de Química, Fortaleza, 2025.

Orientação: Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento.

1. Trihalometanos. 2. Headspace. 3. Cromatografia gasosa-espectrometria de massas. 4. Água potável.
5. Bebedouros. I. Título.

CDD 540

PATRÍCIA DE SOUSA QUEIROZ

DETERMINAÇÃO DE TRIHALOMETANOS POR HS-GC-MS EM BEBEDOUROS DO
CENTRO DE CIÊNCIAS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ.

Monografia apresentada ao curso de Bacharelado em Química do Departamento de Química Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará como requisito parcial para a obtenção do Título de Bacharel em Química.

Aprovada em: ____ / ____ / ____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dr. Ari Clecius Alves de Lima
Núcleo de Tecnologia e Qualidade Industrial do Ceará (NUTEC)

Ms. Joaquim Rodrigues de Vasconcelos Neto
Universidade Federal do Ceará (UFC)

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Maria Ivone e José Aldemir, e ao meu irmão, Pedro Henrique, por constituírem minha rede de apoio que possibilitou que eu viesse a Fortaleza e permanecesse para a conclusão desse curso.

Aos meus familiares e amigos em Quixadá, por compreenderem minha ausência nesses anos e por me apoiarem sempre. Em especial meus amigos Pedro Lucas, Daniel, Claudionísio, Karol, Gabriela e Magno, que me acompanharam em diversas etapas da vida.

Aos amigos e colegas de curso por todo o companheirismo ao longo da graduação, em especial Aparecida, Leonardo, Pedro Hilton, Débora, Leidiana.

Ao Prof. Dr. Ronaldo Nascimento pela orientação, pelas oportunidades, por todo o incentivo e toda a confiança depositada em mim.

Ao Ms. Joaquim Vasconcelos, a quem eu devo muito, pelo tempo, pela paciência, por todos os ensinamentos oferecidos desde a minha chegada ao grupo.

A Dra. Tatiana Sainara por todas as suas contribuições no desenvolvimento desse trabalho, pela disposição e preocupação em me ajudar no que fosse preciso.

A todos os colegas do Grupo LAT, que colaboraram direta e indiretamente para a realização dessa pesquisa. Em especial Lucas Alexandre por toda a ajuda na parte prática desse trabalho e pelo companheirismo no laboratório de cromatografia; Davi e Mário, do LabPOA, pela disponibilidade para me ajudar em experimentos nas vezes que precisei.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio e CAPES e Funcap pelo fomento dos projetos que fizeram com que esse trabalho fosse possível.

“Depois do medo, vem o mundo.”

Clarice Lispector

RESUMO

Trihalometanos (THMs) são uma das classes mais prevalentes de subprodutos de desinfecção (SPDs) presentes na água tratada. Quatro THMs são regulamentados por vários países em água potável: triclorometano (TCM), bromodíclorometano (BDCM), dibromoclorometano (DBCM) e tribromometano (TBM). Como esses compostos normalmente ocorrem juntos, eles foram regulados como um grupo de trihalometanos totais (TTHMs). No Brasil, o valor máximo permitido (VMP) para TTHMs para água potável é de $100 \mu\text{g L}^{-1}$, conforme estabelecido pela Portaria GM/MS nº 888, de 4 de maio de 2021, que define os padrões de potabilidade da água destinada ao consumo humano. Os THMs são espécies voláteis que podem ser facilmente determinadas por *headspace* (HS). Um método rápido e direto para a determinação simultânea dos quatro THMs em amostras de água usando HS acoplado com cromatografia gasosa-espectrometria de massas (GC-MS) foi aplicado. Os parâmetros da curva de calibração indicaram bom desempenho do método, com respostas lineares ($R > 0,99$ para todos os THMs), baixos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ), com LD variando entre 0,10 e 0,15 $\mu\text{g L}^{-1}$ e LQ entre 0,30 e 0,47 $\mu\text{g L}^{-1}$, demonstrando sensibilidade satisfatória, além de elevada seletividade confirmada por espectros de massas. O método foi aplicado em amostras de água de 18 bebedouros distribuídos no Centro de Ciências da Universidade Federal do Ceará. Os resultados revelaram que 50% das amostras analisadas apresentaram concentrações de TTHMs superior ao VMP. Em todas as amostras, o TCM foi o composto predominante. As concentrações mais elevadas de TTHMs ultrapassam o VMP em mais de 100%, evidenciando a importância do monitoramento desses compostos para garantir a segurança da água consumida pela comunidade acadêmica.

Palavras-chave: *Headspace*, cromatografia gasosa-espectrometria de massas, trihalometanos, água potável, bebedouros.

ABSTRACT

Trihalomethanes (THMs) are one of the most prevalent classes of disinfection byproducts (DBPs) present in treated water. Four THMs are regulated by several countries in drinking water: trichloromethane (TCM), bromodichloromethane (BDCM), dibromochloromethane (DBCM), and tribromomethane (TBM). Since these compounds often occur simultaneously, they are typically regulated as a group, known as total trihalomethanes (TTHMs). In Brazil, the maximum permitted value (MPV) for TTHMs in drinking water is $100 \mu\text{g L}^{-1}$, as established by Ordinance GM/MS No. 888, dated May 4, 2021, which defines water potability patterns for human consumption. THMs are volatile species that can be efficiently determined using the headspace (HS) technique. A fast and direct method for the simultaneous determination of the four THMs in water samples using HS coupled with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) was applied. The calibration curve parameters indicated good method performance, with linear responses ($R > 0.99$ for all THMs), low limits of detection (LD) and quantification (LQ), with LD ranging from 0.10 to $0.15 \mu\text{g L}^{-1}$ and LQ between 0.30 and $0.47 \mu\text{g L}^{-1}$, demonstrating satisfactory sensitivity and high selectivity confirmed by mass spectra. The method was applied to water samples from 18 drinking fountains located at the Science Center of the Federal University of Ceará. Results revealed that 50% of the samples analyzed exceeded the MPV for TTHMs. In all samples, the TCM was the predominant compound. The highest TTHMs concentrations exceed VMP by over 100%, highlighting the importance of monitoring these compounds to ensure water safety consumed by the academic community.

Keywords: Headspace, gas chromatography-mass spectrometry, trihalomethanes, drinking water, drinking fountains.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática das espécies formadas durante a desinfecção da água com cloro e seus derivados.....	21
Figura 2 – Estruturas moleculares dos principais THMs encontrados em água tratada.....	23
Figura 3 – Locais de amostragem (Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici).	34
Figura 4 – Comparação entre os cromatogramas obtidos no modo <i>full scan</i> (A) e no modo SIM (B) para um padrão de THMs por HS-GC-MS.	37
Figura 5 – Cromatogramas no modo SIM da solução padrão de THMs em água deionizada e de uma amostra real, onde (1) TR = 2,4 min: TCM, (2) TR= 3,5 min: BDCM, (3) TR = 5,40 min: DBCM, (4) TR = 6,5 min: 1,2-dibromopropano (P.I.), (5) TR = 7,0 min: TBM.	37
Figura 6 – Cromatograma no modo SIM do branco da amostra.	38
Figura 7 – Curvas analíticas dos THMs para a metodologia HS-GC-MS.	39

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Pontos de coleta das amostras analisadas.....	35
Tabela 2 – Características dos THMs estudados.	36
Tabela 3 – Parâmetros das equações de regressão linear das curvas analíticas dos THMs ($y = ax + b$) para a metodologia HS-GC-MS.	39
Tabela 4 – Resultado do teste de significância da regressão linear das curvas analíticas, considerando nível de significância de 95% para o valor de $F_{tabelado}$	40
Tabela 5 – Resultado do teste de significância estatística para os parâmetros das curvas de calibração.....	40
Tabela 6 – Limites de Detecção e Limites de Quantificação para os THMs para a metodologia HS-GC-MS.	41
Tabela 7 – Concentrações de THMs determinadas por HS-GC-MS em amostras de água de bebedouros.....	42

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	17
2.1 Objetivo Geral	17
2.1 Objetivos Específicos.....	17
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
3.1 Desinfecção das Águas	18
3.1.1 Cloração	18
3.1.2 Compostos Ativos do Cloro.....	19
3.1.3 Demanda de Cloro e Cloro Residual	20
3.2 Subprodutos de Desinfecção	21
3.3 Trihalometanos	22
3.3.1 Fontes de Exposição e Aspectos Toxicológicos	24
3.4 Técnicas de Extração de THMS	25
3.4.1 Injeção Aquosa Direta	25
3.4.2 Extração Líquido-Líquido	26
3.4.3 Técnicas de Headspace.....	26
3.4.4 Detectores	27
4 MATERIAIS E MÉTODOS	29
4.1 Reagentes e Soluções	29
4.2 Instrumento e Condições Cromatográficas.....	29
4.3 Método de Extração HS-GC-MS	29
4.4 Avaliação do Método	30
4.4.1 Seletividade	30
4.4.2 Curva Analítica e Linearidade	30
4.4.3 Limite de Detecção e Limite de Quantificação	32
4.5 Coleta das Amostras de Água	33
4.6 Procedimento das Análises.....	35
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1 Seletividade	36
5.2 Linearidade	38
5.3 Limite de Detecção e Limite de Quantificação	41
5.4 Análises das Amostras de Água	41
6 CONCLUSÃO.....	45
REFERÊNCIAS	46

1 INTRODUÇÃO

O crescimento acelerado da população global aumentou exponencialmente a demanda por água (DHANDA; KUMAR, 2025). O acesso adequado à água limpa e potável é essencial para reduzir doenças transmitidas pela água e promover a saúde pública, garantindo qualidade de vida (NGUEA, 2024). No entanto, a saúde pública é ameaçada pela presença de microrganismos patogênicos na água (WANG et al., 2025; XIE et al., 2024). Desde o século XX, infecções causadas por patógenos transmitidos pela água foram mitigadas pela implementação de sistemas de rede de abastecimento de água urbanos e estações centralizadas de tratamento de água (WANG et al., 2025). Ao desinfetar a água, poluentes secundários conhecidos como subprodutos de desinfecção (SPDs) podem ser formados (DHANDA; KUMAR, 2025; MOHAMMADPOUR et al., 2024; XIE et al., 2024). A formação de SPDs é um problema global, exigindo um equilíbrio entre a eliminação de patógenos com o monitoramento dos SPDs (DHANDA; KUMAR, 2025).

A cloração é amplamente utilizada para desinfecção da água devido à sua fácil disponibilidade, facilidade de uso, baixo custo, eficácia e persistência na rede de distribuição de água (JAFARI et al., 2024; WEI et al., 2024). No entanto, o cloro é produzido na água tratada como ácido hipocloroso (HOCl) ou íon hipoclorito (OCl^-), que podem interagir com a matéria orgânica natural (MON) presente, levando à formação de diferentes SPDs, como os trihalometanos (THMs) (JAFARI et al., 2024). Os THMs são compostos halogenados de um carbono (CHX_3) que podem conter vários halogênios, como flúor, cloro, bromo e iodo. Dos quais, são reconhecidos como poluentes na água potável THMs específicos, como clorofórmio (TCM, CHCl_3), bromodíclorometano (BDCM, CHBrCl_2), dibromoclorometano (DBCM, CHBr_2Cl) e bromofórmio (TBM, CHBr_3) (PÉREZ-LUCAS et al., 2022).

A concentração total de TCM, BDCM, DBCM e TBM é chamada de THMs totais (TTHMs) (MATEI et al., 2025; PÉREZ-LUCAS et al., 2022). As agências internacionais estabeleceram padrões e diretrizes para a presença de THMs na água potável. Os valores máximos permitidos de TTHMs na água potável recomendados pela União Europeia (EU) é $100 \mu\text{g mL}^{-1}$, enquanto na Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) é $80 \mu\text{g mL}^{-1}$, e o da Organização Mundial da Saúde (OMS) é $200 \mu\text{g mL}^{-1}$ (HERNÁNDEZ et al., 2025; MATEI et al., 2025). Embora a recomendação da USEPA seja a mais rigorosa, a recomendação da OMS é a mais antiga (1993). A diretriz da UE aconselha que os operadores de instalações de água potável devem se esforçar para atingir valores mais baixos sempre que possível (MATEI et al., 2025). A OMS também define níveis de orientação específicos para

TCM ($300 \mu\text{g mL}^{-1}$), BDCM ($100 \mu\text{g mL}^{-1}$), DBCM ($100 \mu\text{g mL}^{-1}$) e TBM ($60 \mu\text{g mL}^{-1}$) (HERNÁNDEZ et al., 2025).

A formação de THMs está fortemente relacionada à cloração da água (KOTHE et al., 2024). Assim, a água clorada pode conter concentrações significativas de THMs (MOHAMMADI et al., 2020; MOHAMMADPOUR et al., 2024). As concentrações de THMs na água tratada irá depender de fatores como a qualidade da água da fonte, concentração de cloro adicionada, temperatura, pH, tempo de contato do cloro, concentrações de precursores inorgânicos (íons iodeto e brometo), as concentrações e características dos precursores orgânicos (MON), processos de tratamento, condições ambientais (geográficos e climatológicos) e tipo e material das redes de distribuição de água (BAZIAR et al., 2025; JAFARI et al., 2024; MATEI et al., 2025).

Os THMs são voláteis e podem evaporar da água, representando riscos potenciais por ingestão, inalação ou sorção pela pele durante atividades como beber, cozinhar ou lavar pratos (JAFARI et al., 2024). Os THMs são SPDs considerados perigosos, sendo crucial seu monitoramento para a proteção da saúde da população (KOTHE et al., 2024; MOHAMMADPOUR et al., 2024). A exposição aos THMs pode resultar em vários problemas de saúde, incluindo doenças do sistema nervoso, hepáticas, renais e cardíacas, bem como riscos de câncer de colôn, do estômago e de bexiga. Além de resultados adversos durante a gravidez, como baixo peso ao nascer, deficiências congênitas, anomalias de desenvolvimento, natimorto e aborto (BAZIAR et al., 2025; MOHAMMADPOUR et al., 2024).

O monitoramento regular dos THMs costuma ser realizado usando diferentes tipos de extrações e cromatografia gasosa (GC). Dentre elas, destaca-se a técnica *purge and trap* com cromatografia gasosa acoplada com detecção por captura de elétrons (GC-ECD) (HERNÁNDEZ et al., 2025; JIN et al., 2023). Outras abordagens incluem a técnica de *headspace* com cromatografia gasosa acoplada com espectrometria de massas (HS-GC-MS), e técnicas de microextração em fase sólida (SPME) ou microextração em fase líquida (LPME), valiosas por sua simplicidade e baixo consumo de solvente quando combinadas com GC-ECD ou GC-MS (HERNÁNDEZ et al., 2025; JIN et al., 2023; ROUHI et al., 2023). Dado o baixo ponto de ebulição dos THMs, a injeção *headspace* e o *purge and trap* podem ser usados (GUOSHEN et al., 2022).

O método HS-GC-MS evita o uso de solventes e a produção de resíduos (NIKOLAOU et al., 2002). Além disso, a principal vantagem das técnicas de *headspace* é que elas permitem que os voláteis das amostras sejam analisados sem a interferência da matriz não volátil, visto que a manipulação da amostra é mínima, reduzindo assim os erros. As técnicas de *headspace*

são consideradas técnicas de preparação automática confiáveis, com as quais é possível alcançar alta repetibilidade e altas recuperações de extração (PAVÓN et al., 2008).

O monitoramento da qualidade de suprimentos públicos de água potável de fácil acesso, como bebedouros, pode melhorar a compreensão do risco associado à presença de THMs na água potável (GARRIDO et al., 2024; KALAN et al., 2022). Os bebedouros são dispositivos públicos mais frequentemente vistos em instituições de ensino, parques infantis e parques públicos. Os bebedouros internos modernos geralmente incorporam filtros para remover impurezas da água (FAKOUR; LO; LIN, 2016). Normalmente, os bebedouros possuem filtros instalados que são parcialmente projetados para remover o cloro (RICHARD et al., 2021). Muitas pessoas escolhem bebedouros públicos porque acreditam que são mais seguros do que a água da torneira, mas não há muitas evidências sólidas para apoiar este pensamento. Além disso, a literatura fornece poucos estudos dos níveis de SPDs presentes na água de bebedouros, especialmente sob condições climáticas extremas (FAKOUR; LO; LIN, 2016).

Embora países desenvolvidos tenham conseguido reduzir parcialmente a concentração de THM na água potável, países em desenvolvimento ainda necessitam de medidas significativas para reduzir a alta concentração de THM existente (KOTHE et al., 2024). Como vários fatores podem influenciar a formação de THMs na água potável, é fundamental monitorar a formação dos THMs para prevenir e controlar efetivamente os riscos à saúde (JAFARI et al., 2024). Neste contexto, este trabalho visa a determinação de THMs em águas dos bebedouros do Centro de Ciências da Universidade Federal do Ceará utilizando *headspace* com cromatografia gasosa acoplada com espectrometria de massas (HS-GC-MS), com o intuito de verificar a presença destes contaminantes ao consumir água potável deste tipo de fonte.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Determinar os THMs (clorofórmio, bromodiclorometano, dibromoclorometano e bromofórmio) em águas para consumo por *headspace* com cromatografia gasosa acoplada com espectrometria de massas (HS-GC-MS).

2.1 Objetivos Específicos

- Aplicar o método HS-GC-MS para verificar a presença de THMs em águas dos bebedouros do Centro de Ciências da Universidade Federal do Ceará;
- Identificar e quantificar THMs presentes;
- Correlacionar as concentrações estimadas nas amostras com os limites máximos estabelecidos na legislação;
- Comparar os resultados obtidos neste estudo com outros da literatura;

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Desinfecção das Águas

A desinfecção representa a etapa final do tratamento de água para abastecimento público e consiste no emprego de agentes físicos ou químicos – denominados desinfetantes – com o objetivo de inativar microrganismos patogênicos que possam transmitir doenças através deste meio (LAPOLLI et al., 2005; MCDONALD; KOMULAINEN, 2005). Essa etapa é essencial para garantir a qualidade sanitária da água distribuída à população e assegurar a sua potabilidade, e deve ser conduzida segundo critérios rigorosos. Um fator de grande importância é a escolha do agente desinfetante, o qual deve ser eficiente no combate a todos os agentes patogênicos, não oferecer riscos a seres humanos ou animais nas concentrações aplicadas, garantir a presença de um residual ativo que proteja a água de contaminações ao longo da rede de distribuição, apresentar baixo custo de aquisição e aplicação, entre outros requisitos (DAVIS; CORNWELL, 1998).

Dentre os desinfetantes químicos amplamente empregados na produção de água potável, podem ser citados o cloro (Cl_2), o hipoclorito de sódio ou de cálcio, cloraminas, o ozônio (O_3), o dióxido de cloro, o permanganato de potássio (KMnO_4), peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e o íon ferrato (FeO_4^{2-}) (DANIEL et al., 2001). Além disso, também podem ser utilizados processos físicos na desinfecção, como o calor e a radiação ultravioleta (UV). No entanto, a aplicação de calor no tratamento de água para abastecimento público é considerada inviável, devido ao elevado consumo de energia necessário para o aquecimento de uma grande quantidade de água. Por outro lado, o processo utilizando radiação ultravioleta já tem sido utilizado para desinfecção o de água em larga escala (MACÊDO, 2000).

3.1.1 Cloração

O cloro foi descoberto em 1808 por Humphrey Davy e teve suas propriedades demonstradas experimentalmente por Koch, em 1881. Em 1886, seu uso como desinfetante foi aprovado pela *American Public Health Association* (APHA), e sua aplicação teve início em 1908, em Nova Jersey, nos Estados Unidos (IVANNENKO; ZOGORSKI, 2006). A partir do início do século XIX, algumas regiões dos Estados Unidos já empregavam o cloro no processo de desinfecção de águas destinadas ao abastecimento público (MORAN et al., 2023).

O gás cloro pode ser obtido por diferentes processos, dentre eles a eletrólise da água salgada ou

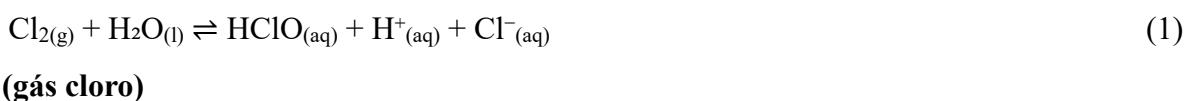
do ácido clorídrico, a reação entre cloreto de sódio e ácido nítrico, ou ainda por oxidação do ácido clorídrico. Por se tratar de uma substância relativamente estável, pode ser produzida fora do local de uso e transportado sob forma de gás liquefeito pressurizado até o local de aplicação (USEPA, 1999).

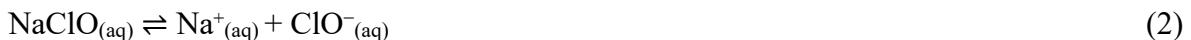
A maior parte das cidades do Brasil e do mundo utiliza o cloro, em suas diversas formas, como agente químico no processo de desinfecção nas estações de tratamento de água (ETA) (KIM et al., 2002). Essa preferência se deve ao seu baixo custo operacional, à facilidade de aplicação, à elevada eficiência na inativação de vírus e bactérias nocivas em temperatura ambiente e em tempo relativamente curto de contato (CHARROIS; HRUDEY, 2007; SANCHES; SILVA; VIEIRA, 2003). Sua concentração em água pode ser facilmente determinada, sendo considerada segura ao ser humano nas dosagens usualmente empregadas. Outro aspecto relevante é a capacidade do cloro residual de proteger a água de contaminações posteriores ao longo da rede de distribuição. Além da ação desinfetante, o cloro contribui para a melhoria das características físico-químicas da água, promovendo a remoção de ferro, manganês, cor, redução de gosto e odor dos efluentes tratados (AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION, 1990).

A desinfecção da água via cloração é considerada um dos maiores avanços em saneamento básico e saúde pública, tendo proporcionado benefícios significativos à população. Este processo contribui para a redução da incidência de doenças de veiculação hídrica, como a febre tifoide e outras infecções intestinais (RICHARDSON et al., 2007; SYMONS, 2006). Os riscos associados ao processo de cloração da água não estão relacionados diretamente ao uso do cloro, mas à formação de subprodutos de desinfecção (SPDs), resultantes da reação do cloro livre com a matéria orgânica presente na água bruta. Esses compostos são considerados indesejáveis e, em muitos casos, potencialmente tóxicos (DANIEL et al., 1990).

3.1.2 Compostos Ativos do Cloro

O cloro empregado na desinfecção tem sido utilizado comercialmente de três formas: cloro líquido ou gasoso, hipoclorito de sódio e hipoclorito de cálcio. Quando adicionado à água, o cloro (Cl_2) e seus derivados clorados produzem o ácido hipocloroso (HClO) ou o íon hipoclorito (ClO^-), como mostram as equações 1, 2 e 3 (MEYER, 1994).





(hipoclorito de sódio)



(hipoclorito de cálcio)

O ácido hipocloroso (HOCl) é um ácido fraco, que em solução aquosa se dissocia em íon hidrogênio e o íon hipoclorito, conforme a equação 4 (WHITE, 1992).

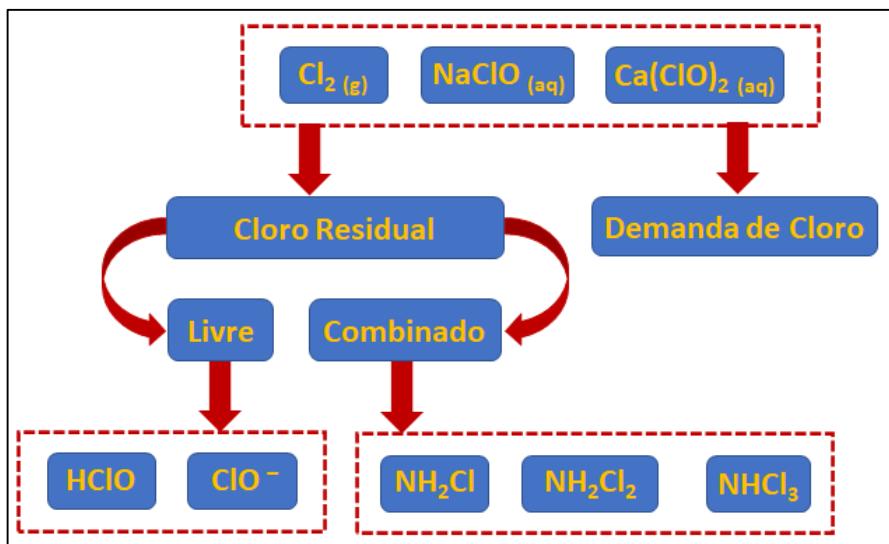


No intervalo de pH entre 6,5 e 8,5, a dissociação do ácido hipocloroso (HOCl) é parcial e as duas espécies, HOCl e OCl^- , estão presentes em baixas concentrações (WHITE, 1992). Em pH inferior a 6,5, o HOCl permanece predominantemente na forma molecular não dissociada, enquanto em pH superior a 8,5 todo ácido se dissocia ao íon OCl^- . O HClO é mais eficiente no combate a agentes patogênicos do que o íon ClO^- (USEPA, 1999), portanto, a desinfecção é mais efetiva em meio ácido. Outros fatores, tais como a temperatura da água, concentração de cloro e tempo de contato, alteram a eficiência da cloração em uma relação direta (USEPA, 1999).

3.1.3 Demanda de Cloro e Cloro Residual

Quando um derivado clorado é adicionado à água, ocorre inicialmente a oxidação da matéria orgânica presente, que recebe o nome de “demanda de cloro”. Após o consumo dessa demanda, o cloro remanescente constitui o cloro residual, fração ativa capaz de exercer ação desinfetante e oxidante. Parte do cloro residual pode reagir com compostos nitrogenados, como a amônia, formando as cloraminas, denominadas “cloro residual combinado”. Após a formação das cloraminas, tem-se a presença do chamado “cloro residual livre”, composto por ácido hipocloroso (HOCl) e íon hipoclorito (OCl^-), conforme ilustrado na Figura 1 (MACÊDO, 2000).

Figura 1 – Representação esquemática das espécies formadas durante a desinfecção da água com cloro e seus derivados.



Fonte: Adaptado de Macêdo (2000).

A portaria 888/2021 do Ministério da Saúde, que regulamenta as normas e os padrões de potabilidade da água destinada ao consumo humano, estabelece que, após a desinfecção, a água deve conter um teor mínimo de cloro residual livre de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$, sendo obrigatória a manutenção de, no mínimo, $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ em toda a extensão da rede de distribuição. O teor máximo de cloro residual livre recomendado por esta portaria é de $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ em todo o sistema de abastecimento (BRASIL, 2021).

3.2 Subprodutos de Desinfecção

Os subprodutos de desinfecção (SPDs) são formados durante o tratamento de água como resultado de reações entre desinfetantes químicos (cloro, dióxido de cloro, cloraminas, etc.) e precursores presentes em muitas fontes de água, como matéria orgânica natural (MON) e íons halogenados, como brometo e iodeto (FRANCIS; SMALL; VANBRIESEN, 2009; RICHARDSON, 2010). A MON constitui a principal classe de precursores desses subprodutos e compreende uma complexa mistura de compostos derivados da decomposição de vegetação e matéria animal (HUA; YEATS, 2010), incluindo substâncias húmicas (ácidos fúlvicos e húmicos) e substâncias não húmicas (carboidratos, ácidos carboxílicos, ácidos hidrofilicos e aminioácidos) (KARNIK et al., 2005; THURMAN, 1985). Substâncias húmicas apresentam maior reatividade com desinfetantes e, portanto, contribuem em maior escala para a formação

dos SPDs (ICHIHASHI; TERANISHI; ICHIMURA, 1999), enquanto as substâncias não húmicas são geralmente mais biodegradáveis (MOGREN, 1990).

Os principais SPDs associados a riscos à saúde são compostos orgânicos halogenados, como os trihalometanos (THMs) e ácidos halocéticos (HAAs), derivados da adição de cloro e hipoclorito. Em sistemas de abastecimento que utilizam cloração, os THMs podem corresponder a mais de 85% do total de SPDs, enquanto os HAAs representam cerca de 14% (LOPEZ-AVILA et al., 2003). Esses compostos foram identificados como mutagênicos e genotóxicos, com potencial toxicidade para organismos aquáticos e seres humanos (ZHANG et al., 2025). Estudos epidemiológicos associam a exposição prolongada a SPDs halogenados ao aumento no risco de câncer de bexiga e cólon, bem como efeitos adversos no sistema reprodutivo, como malformações embrionárias, partos prematuros e natimortalidade (BOVE; ROGERSON; VENA, 2007; VILLANUEVA et al., 2007). Além disso, estudos toxicológicos em animais evidenciam o desenvolvimento de tumores hepáticos, renais e intestinais em decorrência da ingestão de água clorada (RICHARDSON et al., 2007).

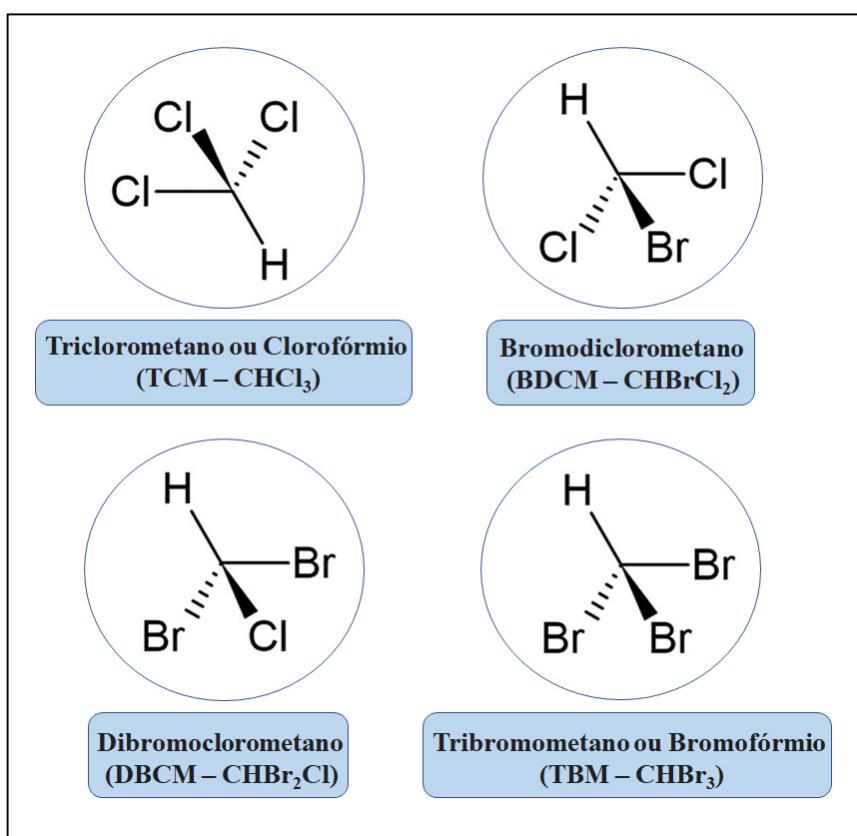
Com base na literatura, sabe-se que a formação de SPDs em água tratada depende das propriedades físico-químicas da água de origem (WANG et al., 2007; YAN; KORSHIN; CHANG, 2014), do tipo de tratamento adotado (CHEN et al., 2008; LEBEL; BENOIT; WILLIAMS, 1997) e de fatores climáticos (RITSON et al., 2014; TANG et al., 2013). Considerando que a desinfecção é, geralmente, a etapa final do processo em estações de tratamento de água (ETA), a formação de SPDs também pode ocorrer nas tubulações do sistema de distribuição e, uma vez formados, esses compostos podem chegar à torneira do consumidor. Diversos processos ao longo da rede de distribuição contribuem para a transformação dos SPDs, incluindo hidrólise (CHEN, 2011), biodegradação (WANG et al., 2013) e reações de oxirredução (GAN et al., 2013). Esses mecanismos são influenciados por variáveis ambientais, como temperatura, pH, potencial redox e força iônica (HUA; RECKHOW, 2008), o que resulta em variações significativas na especiação e nas concentrações dos SPDs entre a saída da estação de tratamento e o ponto de uso final.

3.3 Trihalometanos

Trihalometanos (THMs) são um grupo de compostos orgânicos voláteis (COVs) pertencentes à classe dos SPDs. Foram identificados pela primeira vez por Rook (1974). Sua

fórmula geral é CHX_3 , em que X representa um ou mais átomos de halogênios (STACK et al., 2000). Embora a definição inclua qualquer halogênio, na prática o termo é usado para se referir apenas aos compostos que contém cloro ou bromo, pois esses são os mais comumente detectados em água clorada: clorofórmio, TCM; bromodíclorometano, BDCM; dibromoclorometano, DBCM; e bromofórmio, TBM. As representações geométricas destes compostos estão apresentadas na Figura 2.

Figura 2 – Estruturas moleculares dos principais THMs encontrados em água tratada.



Fonte: Adaptado de Badaró et al. (2021).

A formação de THMs corre através da reação entre o ácido hipocloroso, gerado a partir da cloração, e a matéria orgânica natural presente na água (principalmente ácidos húmicos e fúlvicos), que forma o clorofórmio (GIBBONS; LAHA, 1999). Quando íons brometo estão presentes na água, estes são oxidados pelo cloro a ácido hipobromoso que, por sua vez, reage com a matéria orgânica formando os THMs bromados (BDCM, DBCM, TBM) (USEPA, 1999). A coexistência destes dois halogênios na água provoca uma competição para a substituição dos hidrogênios no carbono ativo da matéria orgânica, levando a uma produção de SPDs que contém cloro, bromo ou ambos (NOKES; FENTON; RANDALL, 1999). Em águas com concentrações

significativas de brometo, os THMs bromados são as espécies mais abundantes formadas durante o processo de cloração, representando 60-80% do total de THMs, enquanto em águas contendo uma quantidade insignificante de brometo, o clorofórmio é o principal THM, respondendo por 60-80% do total de THMs (PAVELIC et al., 2005).

3.3.1 Fontes de Exposição e Aspectos Toxicológicos

Após a constatação da presença de THMs em águas destinadas ao consumo humano, diversos estudos vêm sendo realizados a fim de correlacionar o consumo de água tratada com desinfetantes clorados e a ocorrência de câncer entre os consumidores. Na década de 1970, eventos científicos que discutiam a presença de substâncias químicas na água apresentaram dados estatísticos sugerindo taxas mais elevadas de mortalidade por câncer em comunidades que utilizavam cloro no processo de desinfecção da água (CALDERON, 2000). Em decorrência desses estudos, a Agência Internacional de Pesquisa sobre Câncer (IARC) classificou o TCM e o BDCM como possíveis carcinógenos para humanos (Grupo 2B) com base em evidências limitadas de carcinogenicidade em humanos, mas evidências suficientes de carcinogenicidade em animais experimentais. O DBCM e o TBM pertencem ao Grupo 3 (não classificável quanto à sua carcinogenicidade para humanos), com base na carcinogenicidade inadequada em humanos e na carcinogenicidade inadequada ou limitada em experimentos com animais (USEPA, 2005, 2025; WHO, 2004). Silva et al. (1999) demonstraram que THMs administrados isoladamente em ratos são metabolizados mais rapidamente do que quando os mesmos são administrados em conjunto. Este estudo sugere que a presença de um THM interfere no metabolismo do outro, assim, a exposição à mistura de THMs pode ser mais maléfica do que a exposição a estes compostos isoladamente.

São três as vias de contaminação por THMs: ingestão, inalação e absorção dérmica (AGGAZZOTTI et al., 1998). Desde a descoberta dessas substâncias, tem-se verificado que a ingestão da água de abastecimento clorada não constitui a única forma de exposição, uma vez que os THMs, devido à sua volatilidade e lipossolubilidade (BLOEMEN; BUM, 1993), também podem ser absorvidos durante atividades rotineiras que utilizam a água tratada, como banho, lavagem de roupas e louça, além do preparo de alimentos. Águas recreativas, como piscinas, é uma outra importante fonte de exposição aos THMs, devido ao alto nível de matéria orgânica presente nesses ambientes e ao emprego de uma maior quantidade de cloro para desinfecção dos mesmos (STACK et al., 2000). Lee et al. (2004) calcularam os riscos de câncer e o índice

de risco de THMs por meio dessas diferentes vias de exposição à água da torneira em Hong Kong e relataram que a exposição por ingestão oral apresentou maior risco do que por absorção dérmica e inalação. Resultado semelhante foi relatado por Tokmak et al. (2004), que concluiu que o maior risco era proveniente da exposição ao clorofórmio por ingestão oral.

Com o objetivo de proteger a saúde pública dos possíveis efeitos cancerígenos de tais substâncias, a Agência de Proteção Ambiental dos EUA (USEPA) estabeleceu um nível máximo de contaminante (MCL) para os quatro THMs. Como esses compostos normalmente ocorrem juntos, eles foram regulados como um grupo de trihalometanos totais (TTHMs). Nos Estados Unidos, desde 1979, foi estabelecido pela legislação $100 \mu\text{g L}^{-1}$ como nível máximo permitido de TTHM em água potável (USEPA, 1999). Posteriormente as legislações de outros países adotaram essa medida. No Brasil, o valor máximo permitido para TTHMs para água potável também é de $100 \mu\text{g L}^{-1}$, conforme estabelecido pela Portaria GM/MS nº 888, de 4 de maio de 2021, que define os padrões de potabilidade da água destinada ao consumo humano (BRASIL, 2021).

3.4 Técnicas de Extração de THMs

Os principais métodos analíticos empregados na determinação de THMs incluem injeções aquosas diretas, técnicas de extração como extração líquido-líquido (CARDADOR; SERRANO; GALLEGO, 2008; USEPA, 1979) e extração em fase sólida (ALEXANDROU et al., 2015), microextração em fase sólida (CHO; KONG; OH, 2003), técnicas de *headspace* dinâmico (*purge and trap*) (ZOCCOLILLO et al., 2005) e outras técnicas de *headspace* (CAMMANN; HÜBNER, 1993). A análise de THMs em água potável é geralmente realizada pelo Método 551.1 da EPA dos EUA (USEPA, 1995), com base em uma extração líquido-líquido (LLE) ou, às vezes, com pequenas modificações (NIKOLAOU et al., 2002).

3.4.1 Injeção Aquosa Direta

A injeção aquosa direta constitui uma das abordagens mais simples e rápidas para a análise de amostras aquosas em sistemas de cromatografia gasosa (GC). Nessa técnica, não há etapa prévia de pré-concentração dos analitos, o que minimiza perdas por volatilização e reduz o risco de contaminação durante a manipulação. Adicionalmente, evita-se o uso de solventes orgânicos, que são tóxicos e causam impacto negativo no meio ambiente. No entanto, a injeção

direta de água em colunas cromatográficas é, em geral, indesejável, pois pode degradar os revestimentos internos das mesmas devido a presença de compostos não voláteis ou sais presentes nas amostras. Além disso, existe uma limitação de sensibilidade decorrente do pequeno volume de amostra que pode ser introduzido no sistema (PAVÓN et al., 2008).

3.4.2 Extração Líquido-Líquido

A extração líquido-líquido é comumente utilizada na preparação de amostras em análises de água. Nikolaou et al. (2002) aplicaram essa técnica em vários estudos para a determinação de THMs em água, utilizando, na maioria dos casos, várias uma modificação do método EPA 551.1 (USEPA, 1995), que inclui extração líquido-líquido (LLE) com éter metil-terc butílico (MTBE), após a adição de sulfato de sódio anidro. O sulfato de sódio foi adicionado para aumentar a força iônica da solução, aumentando a extração dos compostos pelo efeito de *salting-out*. Apesar de sua simplicidade e versatilidade, a LLE tende a ser muito demorada e necessitar de extensa manipulação de amostras, de modo que pode ocorrer uma perda dos analitos voláteis. Além disso, solventes orgânicos, que são altamente poluentes, são necessários. Recentemente, surgiram modificações da técnica; elas permitem que o problema do uso de grandes quantidades de solventes orgânicos seja contornado. Elas foram denominadas técnicas de microextração de solvente (SME) ou microextração em fase líquida (LPME). Uma dessas técnicas envolve a miniaturização de LLE em uma microgota, e é conhecida como microextração de gota única (SDME), que consiste na suspensão de uma microgota de solvente na ponta de uma microsseringa inserida em uma amostra aquosa vedada. Após o equilíbrio, a gota é transferida diretamente para o sistema GC. A SDME é rápida, econômica e consume volumes mínimos de solvente, e tem como vantagem a integração da extração, concentração e introdução da amostra em uma única etapa. No entanto, sua aplicabilidade ainda é limitada pela instabilidade da gota e baixa sensibilidade do método (JEANNOT; CANTWELL, 1996, 1997).

3.4.3 Técnicas de Headspace

As técnicas de *headspace* têm sido amplamente utilizadas na determinação de THMs e outros compostos voláteis em amostras de água. No modo de *headspace* estático (*headspace* de uma etapa), uma alíquota da fase gasosa, em equilíbrio com a amostra líquida, é introduzida no fluxo de gás transportador, que a transporta para a coluna. Modificações desse método incluem o acomplamento de armadilhas de adsorção para pré-concentrar os analitos de interesse. Dentre

estes, o mais amplamente utilizado é a microextração em fase sólida no modo *headspace* (HS-SPME), desenvolvida por Belardi e Pawliszyn (BELARDI; PAWLISZYN, 1989). O HS-SPME passou por desenvolvimentos progressivos desde sua introdução na década de 1990 (ARTHUR; PAWLISZYN, 1990) e agora é uma técnica firmemente estabelecida. Nessa técnica, uma fibra de sílica fundida recoberta com material polimérico, é exposta no espaço livre do frasco contendo a amostra. Após o equilíbrio, a fibra com os voláteis adsorvidos é introduzida na câmara de vaporização do injetor do cromatógrafo a gás e os analitos são transferidos para a coluna cromatográfica por dessorção térmica.

O *headspace* dinâmico com *purge and trap*, descrito pela primeira vez por Swinnerton e Linnenbom em 1962 (SWINNERTON; LINNENBOM; CHEEK, 1962) e desenvolvida por Bellar e Liechtenberg (BELLAR; LICHTENBERG; KRONER, 1974), tornou-se um método valioso e amplamente aceito para a análise de COVs em água, figurando entre os métodos recomendados pela EPA para determinação de THMs (USEPA, 1995). Nessa técnica, os analitos são removidos continuamente da amostra por fluxo de gás inerte e concentrados em uma armadilha geralmente com materiais adsorventes ou resfriada, antes de serem transferidos para a coluna cromatográfica por dessorção térmica (ALLONIER et al., 2000). A técnica *purge and trap* acoplada com GC-ECD oferece alta precisão e sensibilidade (HERNÁNDEZ et al., 2025). Uma desvantagem associada a esta metodologia é o vapor de água excessivo que é extraído com os voláteis, que pode causar distorções nos picos do cromatograma, especialmente nas regiões iniciais (PANKOW, 1991).

As microextrações em fase sólida (SPME), embora eficazes, são geralmente percebidas como semiquantitativas. As técnicas de *headspace* dinâmico são o método mais amplamente utilizado, mas também consomem mais tempo do que outros métodos, além de serem altamente dependentes da configuração específica do equipamento. Uma alternativa é o uso de uma técnica de *headspace* direto. Isso elimina a necessidade de uma fibra de SPME otimizada, baseando-se, em vez disso, na volatilidade dos analitos alvo. Este método aumenta o tempo total de análise, pois requer um período de agitação/aquecimento, mas esta etapa pode ser automatizada e acoplada com o sistema cromatográfico, e o método como um todo requer preparação e manipulação mínima da amostra, de modo que os potenciais erros são reduzidos. Isso significa que pode fornecer uma análise rápida e simples, porém precisa, a partir de uma amostra bruta, sem interferência da matriz não volátil (ALEXANDROU et al., 2017).

3.4.4 Detectores

A cromatografia gasosa (GC) é uma técnica amplamente reconhecida por sua versatilidade, sensibilidade e eficiência, sendo adequada tanto para análises qualitativas quanto quantitativas de compostos orgânicos voláteis (COVs) (JIN et al., 2023). Quando acoplada à espectrometria de massas (GC-MS), torna-se uma ferramenta eficaz para a detecção, separação e identificação de componentes em matrizes complexas. No contexto da análise de THMs, diferentes tipos de detectores de espectrometria de massas têm sido empregados, com destaque para o espectrômetro de massas de quadrupolo único (Q-MS), o mais comumente utilizado. A aplicação da MS como detector confere elevada seletividade e sensibilidade ao método, além de minimizar interferências provenientes da matriz (ALLARD et al., 2012). Alguns artigos foram publicados nos quais um acoplamento de um *headspace* estático direto com um espectrômetro de massa foi usado para determinação de THMs (MONTESINOS; GALLEGOS, 2012; SERRANO; GALLEGOS, 2007).

Além da espectrometria de massas, a cromatografia gasosa pode ser acoplada a diversos outros detectores na determinação de trihalometanos (THMs). Dentre eles, destacam-se o detector de captura de elétrons (ECD) (CALDERÓN-PRECIADO; BAYONA, 2015; MAIA et al., 2014; RIGHI et al., 2014), o detector de ionização em chama (FID) (DUARTE et al., 2010; GONZÁLEZ-HERNÁNDEZ et al., 2017) e o detector de captura de elétrons por descarga pulsada (PDECD) (EMMERT et al., 2006; JIN et al., 2023). O ECD é altamente seletivo e sensível a compostos eletronegativos, como os halogenados, sendo amplamente utilizado para quantificação de THMs oriundos de diferentes fontes. Rajabi e Nikserasht (2018) desenvolveram um método por GC-ECD para a detecção de THMs e metanos halogenados em amostras de água, demonstrando sua aplicabilidade na análise de água potável. Visando reduzir a contaminação dos eletrodos, foi introduzido o microdetector de captura de elétrons (μ ECD), uma versão aprimorada do ECD com câmara de ionização reduzida e alterações estruturais na fiação, que oferece alta velocidade analítica e maior sensibilidade. Alexandrou et al. (2017) propuseram um método HS-GC- μ ECD para a determinação de THMs em amostras de água da torneira.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes e Soluções

Uma solução padrão mix de THMs ($2000 \mu\text{g mL}^{-1}$, em metanol) adquirida da Supelco (Bellefort, PA, USA), contendo uma mistura de clorofórmio (CHCl_3), bromodíclorometano (CHBrCl_2), dibromoclorometano (CHBr_2Cl) e bromofórmio (CHBr_3), foi usada para preparar uma solução estoque de $100 \mu\text{g mL}^{-1}$. A partir da solução estoque foram preparadas as soluções de trabalho nas concentrações adequadas. O padrão interno, 1,2-dibromopropano 97% ($\text{C}_3\text{H}_6\text{Br}_2$), também foi adquirido da Sigma-Aldrich. Os sais utilizados – sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4 , P.A.) e sulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, P.A.) – foram fornecidos pelas empresas Dinâmica (Indaiatuba, SP, Brasil) e Neon (Suzano, SP, Brasil), respectivamente.

4.2 Instrumento e Condições Cromatográficas

A determinação dos THMs foi realizada em um instrumento GC-MS (Thermo Scientific), consistindo de um cromatógrafo gasoso TRACE 1300 equipado com um amostrador de *headspace* estático automático TriPlus RSH e um espectrômetro de massas ISQ 7000. Uma coluna DB-5 ($30 \text{ m} \times 0,25 \text{ mm de diâmetro interno} \times 0,25 \mu\text{m de espessura de filme}$; Agilent Technologies) revestida com uma fase estacionária de 5%-fenil-95%-metilpolissiloxano foi utilizada com hélio como gás de arraste ($1,0 \text{ mL min}^{-1}$) temperatura inicial do forno de GC foi ajustada para 40°C por 4 min. Em seguida, a temperatura foi elevada a $16^\circ\text{C min}^{-1}$ até 120°C e imediatamente aumentada em $30^\circ\text{C min}^{-1}$ até 270°C , sendo mantida por 2 min. Tempo de corrida cromatográfica, 16,00 min. Foi utilizada uma razão de split de 1:5. As temperaturas do injetor, da fonte de íons e da linha de transferência foram mantidas a 220, 250 e 275°C , respectivamente. O espectrômetro de massas foi operado no modo de ionização por elétrons (IE) a 70 eV.

4.3 Método de Extração HS-GC-MS

As extrações por *headspace* foram realizadas utilizando frascos de vidro de $20,0 \text{ mL}$ com tampa de rosca metálica magnética (Supelco, Bellefonte, PA, EUA), selada com septo de PTFE/silicone de 18 mm. Os frascos foram inseridos no carrossel do amostrador automático (TriPlus RSH), de onde, por meio de um braço robótico, foram transferidos para o forno do

sistema do *headspace* estático. As condições operacionais do sistema foram: aquecimento a 50 °C, com agitação mecânica durante 20 minutos, para promover o equilíbrio entre as fases líquida e gasosa e permitir a volatilização dos analitos. Após esse período de agitação e aquecimento, o espaço livre do frasco foi amostrado com uma seringa aquecida (também a 50 °C) de 2,5 mL, sendo um volume de 0,5 mL injetado automaticamente no sistema GC-MS.

4.4 Avaliação do Método

4.4.1 Seletividade

A seletividade de um método analítico é definida como sendo a capacidade desse método em quantificar de modo exato a espécie química de interesse na amostra analítica (matriz), na presença de potenciais interferentes (NASCIMENTO et al., 2018). A seletividade foi avaliada pela comparação entre os sinais (resposta instrumental) do analito de interesse na amostra processada e em solvente puro (aquoso ou orgânico) (MAPA, 2015). Também foi feita pela comparação entre os sinais do composto de interesse na matriz sem a presença do analito, com a resposta obtida na matriz com uma quantidade conhecida do analito (padrão) (MAPA, 2015). As análises cromatográficas foram inicialmente realizadas no modo *full scan*, com faixa de varredura 80 a 250 m/z, resultando em cromatogramas de íons totais (TIC). Posteriormente, os principais fragmentos do espectro de massas de cada THM foram selecionados para obtenção de cromatogramas no modo de monitoramento de íons selecionados (SIM). O processamento de dados foi realizado pelo software Xcalibur (Thermo Fisher Scientific Inc.).

4.4.2 Curva Analítica e Linearidade

Curvas de calibração para a quantificação de TCM, BDCM, DBCM e TBM, bem como para o estudo de linearidade do método por HS-GC-MS, foram preparadas em triplicata ($n = 3$), a partir de uma solução estoque em metanol. Diluições sucessivas foram realizadas em água ultrapura para obtenção de seis íveis de concentrações ($p = 6$): 1,0; 25,0; 50,0; 100,0; 200,0 e 300,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. A cada solução foi adicionado o padrão interno 1,2-dibromopropano na concentração constante de 200,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. Após as análises cromatográficas, as curvas analíticas foram construídas plotando as razões da área do pico do analito e do padrão interno em relação à concentração do analito. Abaixo, está a representação genérica da equação de curva de calibração linear (Equação 5) (NASCIMENTO et al., 2018):

$$y = ax + b \quad (5)$$

Em que:

y = sinal analítico (área do pico cromatográfico);

x = concentração do analito;

a = inclinação (coeficiente angular);

b = intercepto (coeficiente linear).

A avaliação da linearidade foi realizada por meio da análise gráfica das curvas de calibração, com base na equação de regressão linear estimada pelo método dos mínimos quadrados (MMQ) (DANZER; CURRIE, 1998; INMETRO, 2025; NASCIMENTO et al., 2018). Comumente, o coeficiente de correlação R é um parâmetro interpretado como uma medida do grau de linearidade da calibração, de maneira que, quanto mais o valor de R aproxima-se de 1, mais considera-se que a equação de regressão é um modelo matemático adequado para a estimativa da concentração do analito na amostra (INMETRO, 2025; NASCIMENTO et al., 2018; RAVICHANDRAN et al., 2010). Adicionalmente, foram realizados testes estatísticos para avaliar a significância da regressão linear e dos parâmetros obtidos na calibração. Os cálculos envolveram os desvios padrão associados ao coeficiente angular (a) e linear (b), e aos desvios verticais (no eixo y), conforme as equações (6), (7) e (8) (SKOOG et al., 2006):

$$s^2a = \frac{s^2y n}{D} \quad (6)$$

$$s^2b = \frac{s^2y \sum(x^2i)}{yD} \quad (7)$$

$$s^2y = \frac{\sum(d^2i)}{n - 2} \quad (8)$$

Onde:

sa = Desvio padrão do coeficiente angular;

sb = Desvio padrão do coeficiente linear;

sy = Desvio padrão no eixo y ;

xi = Valores individuais de x ;

n = número total de pontos da curva;

di = Desvio vertical de cada ponto;

D = Determinante calculada da seguinte forma:

$$\left| \frac{\sum (x_i^2) - \frac{\sum x_i}{n}}{\sum x_i} \right|$$

Após a obtenção dos valores dos desvios, o teste F foi calculado para a análise da regressão linear com o auxílio da ferramenta PROJ.LIN do Microsoft Excel®. O teste t de Student foi aplicado aos coeficientes da curva para avaliar a significância estatística dos parâmetros da calibração, através das equações (9) e (10) (ALCÂNTARA et al., 2018; FERNANDES et al., 2020; SKOOG et al., 2006). Para avaliar a significância estatística dos coeficientes de regressão linear (inclinação a e intercepto b) obtidos experimentalmente para as curvas de calibração, deve-se compará-los com valores teoricamente esperados, sendo $\alpha = 1$ para a inclinação e $\beta = 0$ para o intercepto (DANZER; CURRIE, 1998; LIGIERO et al., 2009). A comparação é feita com valores de t tabelados, considerando um nível de confiança de 95% e graus de liberdade como $(p - 2)$, onde p é o número de níveis de concentração utilizados na calibração. Se $t_{calculado} < t_{tabelado}$, o valor do parâmetro não difere significativamente do valor teórico e, portanto, não é estatisticamente significante. Se $t_{calculado} > t_{tabelado}$, conclui-se que o parâmetro difere significativamente do valor teórico esperado sendo considerado estatisticamente significante. Quando não há significância estatística, recomenda-se considerar na equação os valores teóricos ideais ($\alpha = 1$ e/ou $\beta = 0$), em vez dos coeficientes estimados experimentalmente (NASCIMENTO et al., 2018).

$$t_{calc, a} = \frac{a - \alpha}{sa} \quad (9)$$

$$t_{calc, b} = \frac{b - \beta}{sb} \quad (10)$$

4.4.3 Limite de Detecção e Limite de Quantificação

O limite de detecção (LD) de um método analítico representa a menor concentração do analito na amostra que o método é capaz de detectar, mas não necessariamente quantificar com precisão e exatidão aceitáveis. Está relacionado com a sensibilidade do método, sendo especialmente relevante em análises de contaminante em níveis traço, nas quais se deseja a menor detecção possível. Já o limite de quantificação (LQ) corresponde à menor concentração

do analito que pode ser determinada com exatidão e precisão adequadas. Este parâmetro é essencial em métodos desenvolvidos para a determinação de analitos dos quais se espera que estejam presentes em baixas concentrações (ABRAHAM, 2010; CANTWELL, 2025). Para a estimativa dos limites de detecção e quantificação, utilizou-se o método baseado no desvio padrão da resposta e na inclinação das curvas de calibração, através das equações (5) e (6) (ANVISA, 2025). A inclinação da curva de calibração foi obtida diretamente da equação de regressão das curvas analíticas e o desvio padrão dos interceptos das linhas de regressão foram aplicados como desvio padrão da resposta (ABRAHAM, 2010).

$$LD = \frac{3.3 \times Sb}{m} \quad (11)$$

$$LQ = \frac{10 \times Sb}{m} \quad (12)$$

Onde:

Sb = Desvio padrão da resposta;

m = Inclinação da curva de calibração.

4.5 Coleta das Amostras de Água

Para aplicação do método em amostras reais, foram analisadas amostras de água obtidas em diferentes pontos de distribuição localizados no Centro de Ciências da Universidade Federal do Ceará (UFC), Campus do Pici. A amostragem foi realizada em bebedouros de uso coletivo distribuídos entre diversos blocos didáticos da unidade acadêmica. Os locais de amostragem podem ser vistos na Figura 3.

Figura 3 – Locais de amostragem (Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici).



Fonte: UFC (2017).

A Tabela 1 apresenta a descrição dos locais de coleta. Para a coleta, foram utilizadas garrafas de vidro âmbar de 100 mL com tampas de rosca revestidas com PTFE. Antes da coleta, a água da torneira do bebedouro foi deixada correr por mais de 1 minuto. As garrafas, contendo 1,28 g de sulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, P.A.), reagente neutralizante do cloro residual, foram completamente preenchidas para evitar a evaporação dos compostos voláteis. Por fim, as amostras foram armazenadas sob refrigeração e analisadas em até 24 horas após a coleta.

Tabela 1 – Pontos de coleta das amostras analisadas.

Amostras		
Local	Descrição	Data de coleta
Bloco 924	Unidade didática do Departamento de Física	04/06/25
Bloco 928	Gabinete dos professores do Departamento de Física	04/06/25
Bloco 951	Unidade didática do Centro de Ciências	04/06/25
Bloco 919	Unidade didática do Departamento de Matemática	09/06/25
Bloco 915	Unidade didática do Departamento de Estatística/Computação	09/06/25
Bloco 914	Departamento de Matemática (Pós Graduação)	09/06/25
Bloco 911	Departamento de Geografia	09/06/25
Bloco 913	Departamento de Geologia	09/06/25
Bloco 904	Unidade didática do Departamento de Biologia	11/06/25
Bloco 907	Departamento de Bioquímica e Biologia Molecular	11/06/25
Bloco 909	Departamento de Biologia	11/06/25
Bloco 937	Departamento de Química Analítica e Físico-Química	16/06/25
Bloco 938	Departamento de Química Analítica e Físico-Química	16/06/25
Bloco 932	Departamento de Química Orgânica e Inorgânica	16/06/25
Bloco 950	Departamento de Química Orgânica e Inorgânica	16/06/25
Bloco 953	Unidade de Apoio à Pesquisa e Pós Graduação do Centro de Ciências	21/07/25
Bloco 910	Departamento de Estatística e Matemática Aplicada	21/07/25
Bloco 926	Departamento de Física	21/07/25

Fonte: Autor (2025).

4.6 Procedimento das Análises

Um volume de 9,960 mL de cada amostra foi transferido para um vial de 20,0 mL contendo 2,0 g sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4 , P.A.). Em seguida, foram adicionados 40,0 μL de 1,2-dibromopentano (padrão interno), totalizando 10,0 mL de solução líquida e mantendo 10,0 mL de espaço livre no vial, necessário para a análise por *headspace*. Os frascos foram então inseridos no carrossel do amostrador automático e processados conforme as condições operacionais descritas anteriormente.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Seletividade

Inicialmente, os cromatogramas de íons totais (TIC) obtidos em modo *full scan* permitiram a determinação dos tempos de retenção de cada THM a partir da análise dos padrões analíticos. A partir do TIC, também foi possível a seleção dos principais fragmentos do espectro de massas para a obtenção de cromatogramas no modo de monitoramento de íons (SIM). A Tabela 2 mostra os tempos de retenção e os fragmentos característicos de cada analito, assim como, suas respectivas massas molares. Posteriormente, os cromatogramas obtidos no modo SIM apresentaram melhora na razão sinal/ruído, assegurando a seletividade na etapa de quantificação dos analitos. A comparação entre os modos scan e SIM (Figura 4) reforça a vantagem do monitoramento seletivo.

A comparação entre o cromatograma da solução padrão preparada em solvente puro (água deionizada) e o de uma amostra real (Figura 5) revelou tempos de retenção coincidentes para os quatro THMs, sem indícios de interferência da matriz (MAPA, 2011). Adicionalmente, a análise do branco da amostra (Figura 6), sob as mesmas condições cromatográficas, não apresentou sinais nos tempos de retenção dos analitos, evidenciando a ausência de compostos interferentes. Esses resultados confirmam a seletividade adequada do método proposto (MAPA, 2011).

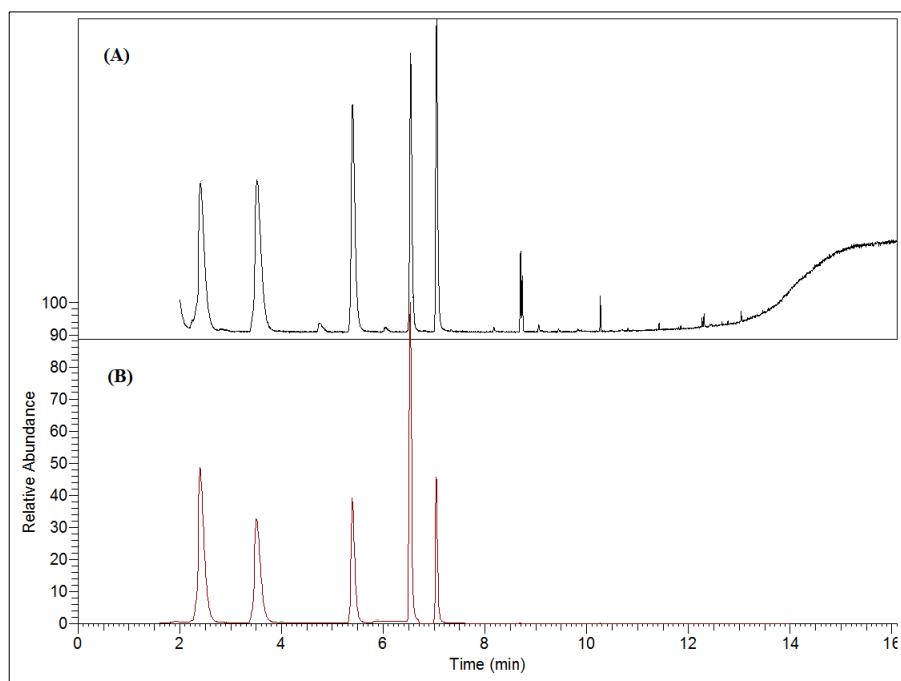
Tabela 2 – Características dos THMs estudados.

Analito	Massa molar (g mol ⁻¹)	Ponto de ebulição (°C)	Tempo de retenção (min)	Fragmentos (m/z)
TCM	119,378	61,2	2,40	83, 85, 87
BDCM	163,800	90,0	3,50	83, 85, 47
DBCM	208,279	119,0	5,40	129, 127, 131
TBM	252,730	149,1	7,00	173, 171, 175

Tempo de retenção e fragmentos m/z do 1,2-dibromopropano (P.I.), respectivamente: 6,53 min, 88, 94, 102.

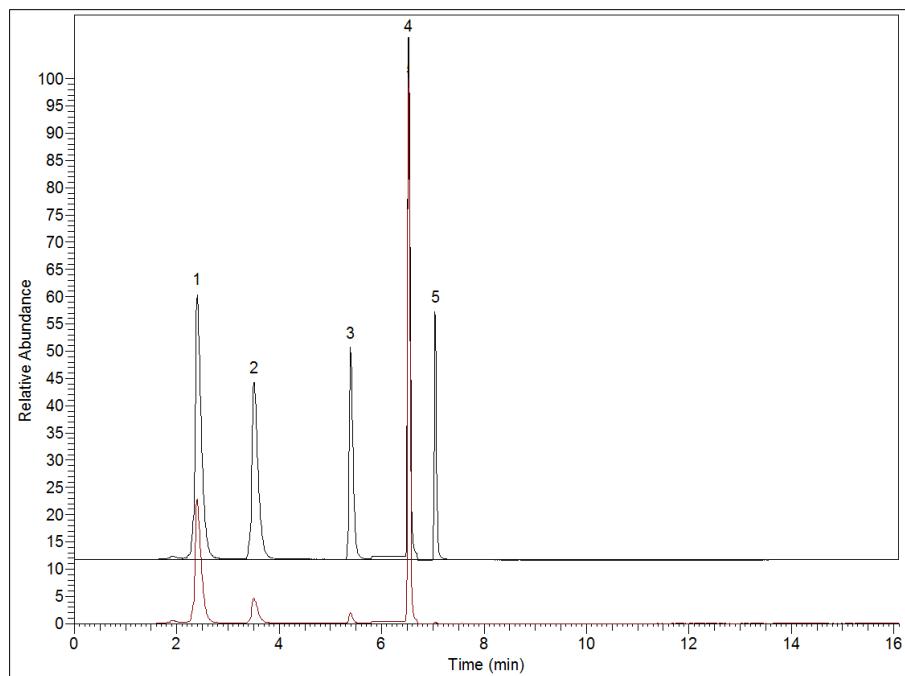
Fonte: Autor (2025).

Figura 4 – Comparação entre os cromatogramas obtidos no modo *full scan* (A) e no modo SIM (B) para um padrão de THMs por HS-GC-MS.



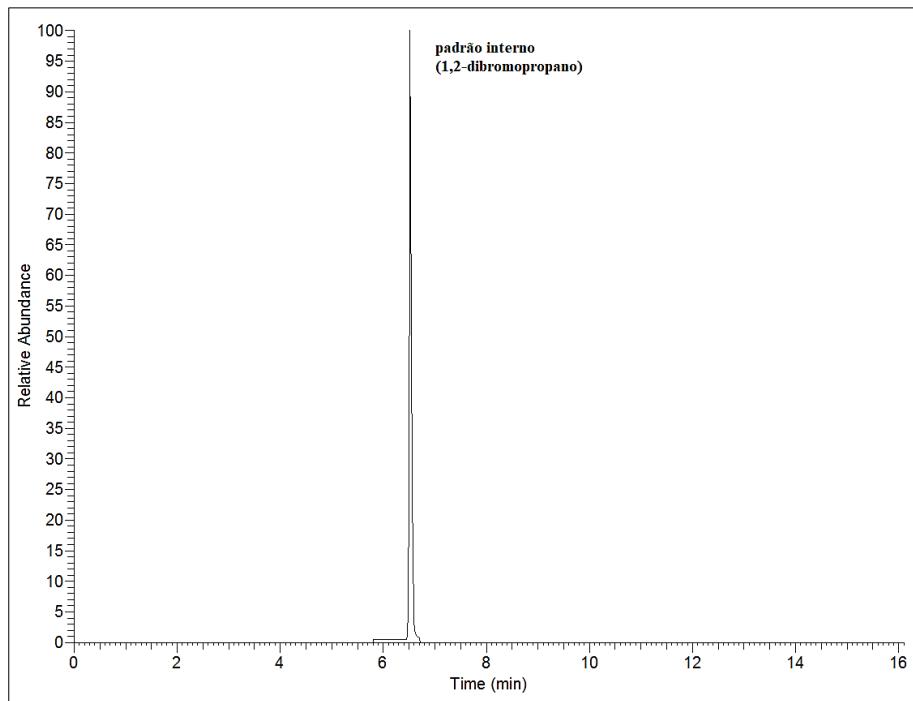
Fonte: Autor (2025).

Figura 5 – Cromatogramas no modo SIM da solução padrão de THMs em água deionizada e de uma amostra real, onde (1) TR = 2,4 min: TCM, (2) TR= 3,5 min: BDCM, (3) TR = 5,40 min: DBCM, (4) TR = 6,5 min: 1,2-dibromopropano (P.I.), (5) TR = 7,0 min: TBM.



Fonte: Autor (2025).

Figura 6 – Cromatograma no modo SIM do branco da amostra.

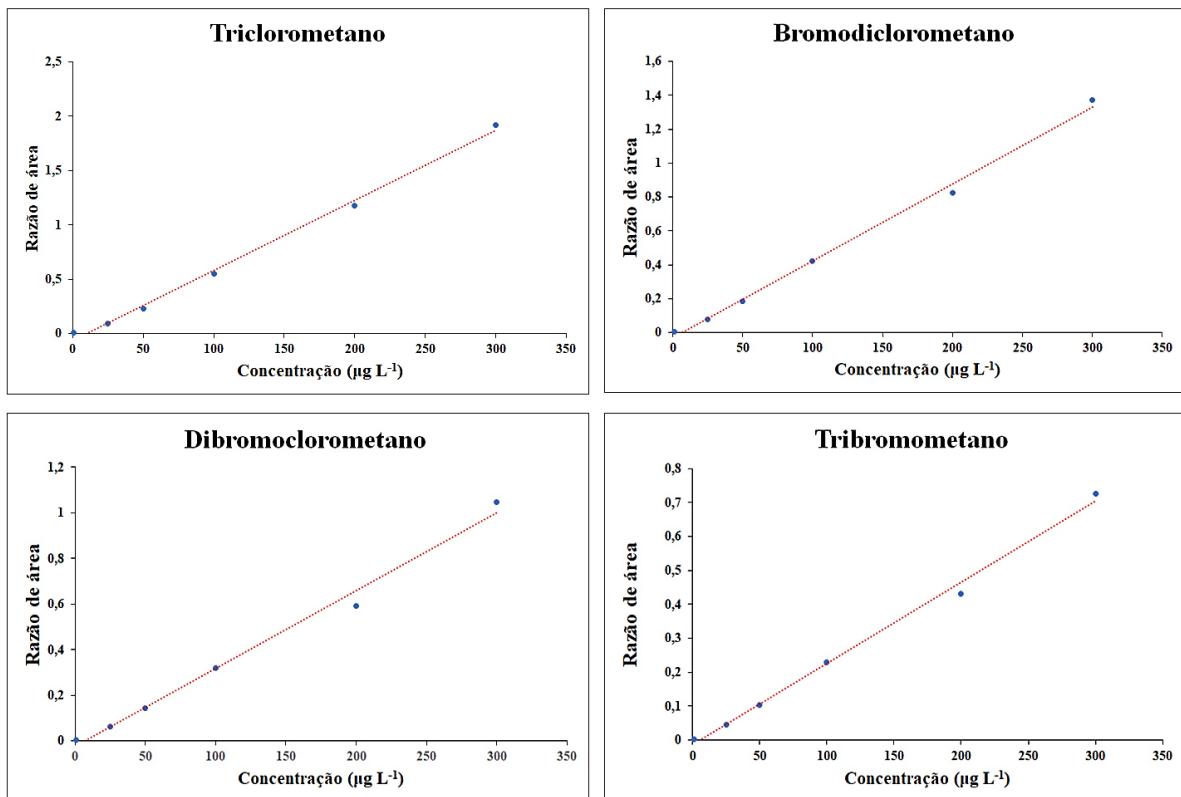


Fonte: Autor (2025).

5.2 Linearidade

As curvas analíticas do TCM, BDCM, DBCM e TBM estão apresentadas na Figura 7. Os respectivos coeficientes de regressão linear (Tabela 3) indicam que existe uma boa resposta linear do método HS-GC-MS para os quatro THMs na faixa de concentração estudada (1,0 a 300,0 $\mu\text{g L}^{-1}$), com coeficientes de correlação (R) superiores a 0,99 em todos os casos. Esses valores atendem às exigências dos principais órgãos certificadores, como a ANVISA (2025), que estabelece como critério valores de R maiores que 0,99 para validação de métodos analíticos. As equações de regressão obtidas foram utilizadas para o cálculo das concentrações dos analitos em amostras reais.

Figura 7 – Curvas analíticas dos THMs para a metodologia HS-GC-MS.



Fonte: Autor (2025).

Tabela 3 – Parâmetros das equações de regressão linear das curvas analíticas dos THMs ($y = ax + b$) para a metodologia HS-GC-MS.

Analito	Equação linear	Coeficiente de correlação (R)	Número de pontos da curva
TCM	$y = 0,0064x - 0,063$	0,9980	6
BDCM	$y = 0,0046x - 0,0316$	0,9979	6
DBCM	$y = 0,0034x - 0,0237$	0,9954	6
TBM	$y = 0,0024x - 0,0132$	0,9975	6

Fonte: Autor (2025).

A Tabela 4 mostra os valores referentes ao teste F aplicado nas curvas de calibração. Como $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$, com 95% de confiança, conclui-se que há uma relação linear estatisticamente significativa entre as variáveis x e y para todos os analitos. De forma geral,

quando a regressão é significativa, observa-se um valor elevado de $F_{calculado}$, já que a variabilidade explicada pelo modelo tende a ser maior que a variabilidade residual (soma dos desvios ou erros entre os valores observados e os previstos) (SKOOG et al., 2006).

Tabela 4 – Resultado do teste de significância da regressão linear das curvas analíticas, considerando nível de significância de 95% para o valor de $F_{tabelado}$.

Analito	$F_{calculado}$	$F_{tabelado}$	teste- F
TCM	1051,9	6,39	Significante
BDCM	1003,1	6,39	Significante
DBCM	403,55	6,39	Significante
TBM	819,18	6,39	Significante

Fonte: Autor (2025).

A aplicação do teste t de Student aos coeficientes da curva indicou que os coeficientes lineares não apresentam significância estatística, uma vez que os valores de t calculado ($t_{calc,b}$) foram inferiores aos valores críticos ($t_{crítico}$). Diante disso, o parâmetro b foi excluído da equação de regressão ($y = ax + b$) para o cálculo das concentrações dos analitos, proporcionando, assim, resultados mais confiáveis (GOMES et al., 2017; GUEDES et al., 2016; HARRIS, 2015; LIGIERO et al., 2009). Os valores obtidos no test t , bem como as equações ajustadas das curvas de calibração, estão apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 – Resultado do teste de significância estatística para os parâmetros das curvas de calibração.

Analito	$t_{calc,a}$	$t_{calc,b}$	GL	$t_{GL;95\%}$	teste t	Curva de calibração corrigida
TCM	4998,5133	2,052311	4	2,776	$t_{calc,a} > t_{crítico}$ $t_{calc,b} < t_{crítico}$	$y = 0,0064x$
BDCM	6924,0178	1,423375	4	2,776	$t_{calc,a} > t_{crítico}$ $t_{calc,b} < t_{crítico}$	$y = 0,0046x$
DBCM	6088,7900	0,937221	4	2,776	$t_{calc,a} > t_{crítico}$ $t_{calc,b} < t_{crítico}$	$y = 0,0034x$
TBM	11948,355	1,022540	4	2,776	$t_{calc,a} > t_{crítico}$ $t_{calc,b} < t_{crítico}$	$y = 0,0024x$

Fonte: Autor (2025).

5.3 Limite de Detecção e Limite de Quantificação

Os limites de detecção (LD) e limites de quantificação (LQ) obtidos (Tabela 6) para os THMs indicam que o método HS-GC-MS é sensível e apropriado para determinar esses compostos em baixas concentrações. Todos os analitos apresentaram LD entre 0,10 e 0,15 $\mu\text{g L}^{-1}$ e LQ entre 0,30 e 0,47 $\mu\text{g L}^{-1}$, possibilitando a identificação e quantificação mesmo em níveis muito inferiores ao valor máximo permitido (VMP). Em comparação, o método de Alexandrou et al. (2017), que utilizou HS-GC com detecção por microcaptura de elétrons (μECD), obteve LDs e LQs um pouco mais altos para alguns compostos, como TCM e TBM (LD = 0,14 $\mu\text{g L}^{-1}$; LQ = 0,47 $\mu\text{g L}^{-1}$). Isso demonstra que o método aplicado neste trabalho, baseado na espectrometria de massas, apresenta desempenho analítico compatível.

Tabela 6 – Limites de Detecção e Limites de Quantificação para os THMs para a metodologia HS-GC-MS.

Analito	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)
TCM	0,10	0,30
BDCM	0,10	0,31
DBCM	0,15	0,47
TBM	0,15	0,34

Fonte: Autor (2025).

5.4 Análises das Amostras de Água

As análises realizadas pelo método HS-GC-MS permitiram a quantificação dos quatro THMs (TCM, BDCM, DBCM e TBM) em amostras de água coletadas em 18 bebedouros localizados no Centro de Ciências da Universidade Federal do Ceará. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 7. A avaliação foi feita com base nos limites estabelecidos pela Portaria GM/MS nº 888/2021, a qual fixa o Valor Máximo Permitido (VMP) para a soma dos trihalometanos totais (TTHMs) em 100 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Observou-se que 9 dos 18 pontos amostrados (50%) apresentaram valores de TTHMs superiores ao VMP, evidenciando não conformidade com a legislação brasileira vigente. Dentre essas amostras, destacam-se os blocos 913 (234,3 $\mu\text{g L}^{-1}$), 919 (211,9 $\mu\text{g L}^{-1}$), 924 (201,1 $\mu\text{g L}^{-1}$) e 907 (193,7 $\mu\text{g L}^{-1}$), que exibiram concentrações particularmente elevadas, superando o

limite permitido em 100%. Além desses 9 pontos, vale destacar as amostras dos blocos 914 e 938, que apresentam concentrações de TTHMs muito próximas ao VMP (95,79 e 93,76 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente). O TCM teve uma maior contribuição para os valores de TTHMs, apresentando concentrações que variam de 24,6 a 154,9 $\mu\text{g L}^{-1}$, seguido de BDCM e DBCM, em concentrações moderadas. O TBM apresentou os menores valores; todos inferiores a 2,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. Embora todos os bebedouros contassem com sistema de filtração no ponto de uso (POU), a presença de THMs foi detectada em todas as amostras.

Tabela 7 – Concentrações de THMs determinadas por HS-GC-MS em amostras de água de bebedouros.

Locais	Concentração dos analitos ($\mu\text{g L}^{-1}$)				
	TCM	BDCM	DBCM	TBM	TTHM
Bloco 924	142,1	48,17	10,30	0,425	201,1
Bloco 928	48,31	13,18	4,342	0,471	66,31
Bloco 951	60,91	16,79	4,660	0,629	83,00
Bloco 914	75,67	16,46	3,420	0,231	95,79
Bloco 915	59,75	1,689	0,282	0,025	61,75
Bloco 919	152,4	48,41	10,69	0,381	211,9
Bloco 911	94,82	16,46	6,160	0,882	118,3
Bloco 913	154,9	59,46	18,36	1,564	234,3
Bloco 904	79,38	24,46	8,945	0,986	113,7
Bloco 907	136,3	44,19	12,45	0,674	193,7
Bloco 909	77,85	7,039	1,826	0,181	86,90
Bloco 937	24,62	4,646	1,433	0,834	31,53
Bloco 938	66,46	20,15	6,665	0,474	93,76
Bloco 950	90,63	30,76	9,835	0,904	132,1
Bloco 953	71,80	22,17	8,556	0,516	103,1
Bloco 910	49,56	10,92	4,914	0,936	66,34
Bloco 932	99,54	28,52	9,394	1,135	138,6
Bloco 926	44,04	17,39	4,903	0,295	66,64

Fonte: Autor (2025).

O sistema de POU's pode melhorar a qualidade da água e garantir a segurança biológica

e química da água da torneira devido aos seus diversos filtros. Os filtros de carvão ativado granular (CAG), presentes na maioria dos bebedouros da amostragem, podem remover eficazmente cloro residual, matéria orgânica, odores, sabores e patógenos da água (GU; ZHAI; CHENG, 2021; KOROTTA-GAMAGE; SATHASIVAN, 2017; PANG et al., 2022; SCHURER et al., 2023), bem como THMs e HAAs (GIL et al., 2019; KIM; KANG, 2008; WANG et al., 2019). No entanto, existem alguns problemas relacionados ao uso de POU, que podem justificar as concentrações de THMs encontradas. Os filtros CAG tendem a desenvolver biofilmes devido à filtragem e adsorção de micropoluentes da água. Dentro dos purificadores, o carvão ativado está em contato com água parada contendo impurezas. Os poros do carvão ativado favorecem a adesão de microrganismos e a matéria orgânica adsorvida pode ser usada como fonte de nutrientes, promovendo assim a formação desses biofilmes (LIU et al., 2017, 2016). Os filtros com biofilmes aderidos reduzem a qualidade da água filtrada. Gu, Zhai e Cheng (2021), identificaram que alguns purificadores de água aumentaram os níveis de antibióticos e Genes de Resistência a Antibióticos (ARGs) nos efluentes. Esses resultados indicam que sob certas circunstâncias operacionais, poluentes emergentes adsorvidos podem se acumular dentro dos purificadores de água e potencialmente ser liberados nos efluentes. Isso levanta preocupações sobre a eficácia dos purificadores de água no fornecimento de água potável segura, pois a lixiviação dos poluentes no efluente pode representar riscos à saúde humana (CHEN et al., 2021a, 2021b; WANG; ZHU; ENGEL, 2019; ZHAO et al., 2023).

Além disso, Shi et al. (2023) estudaram o efeito da frequência de substituição dos filtros e do tempo de uso na remoção de SPDs durante a operação dos filtros. Nesse estudo, foi demonstrado que a eficiência de remoção de THMs diminuiu com o aumento do tempo de uso dos filtros; as porcentagens de remoção de THMs e HAAs apresentarem tendências continuamente decrescentes. A remoção melhorava significativamente após a substituição dos filtros. A diminuição da remoção pode ser atribuída à perda da capacidade de adsorção de SPDs com a deterioração dos filtros CAG (WANG; CHEN; ZHANG, 2018). Geralmente, quanto menor o volume de água que passa pelo filtro, maior a capacidade de tratamento retida pelo filtro. Portanto, a eficiência de remoção pode estar relacionada tanto ao tempo de uso dos filtros quanto ao volume de água tratada.

Em relação aos bebedouros analisados neste estudo, a detecção de THMs em todas as amostras, mesmo com a presença de filtros, pode indicar que os dispositivos estão em fim de vida útil ou que a manutenção preventiva (substituição dos filtros) não está sendo realizada adequadamente. A formação de biofilmes nos filtros, conforme indicado pelos estudos citados,

pode ter contribuído para a formação adicional de THMs, especialmente em condição de estagnação da água nos reservatórios dos bebedouros. Portanto, os resultados obtidos sugerem que, embora os filtros possam contribuir para a melhoria da qualidade da água, seu desempenho depende da frequência de manutenção e do tempo de uso. Assim, a simples presença dos mesmos não garante a remoção efetiva dos THMs, reforçando a importância do monitoramento desses compostos para garantir a segurança da água consumida pela comunidade acadêmica e a conformidade com a legislação.

6 CONCLUSÃO

O método HS-GC-MS desenvolvido neste trabalho demonstrou ser adequada para a determinação simultânea de quatro THMs (TCM, BDCM, DBCM e TBM) em amostras de água potável. Os parâmetros de avaliação indicaram bom desempenho do método, com respostas lineares ($R > 0,99$ para todos os casos), baixos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ), com LD variando entre $0,10$ e $0,15 \mu\text{g L}^{-1}$ e LQ entre $0,30$ e $0,47 \mu\text{g L}^{-1}$, demonstrando sensibilidade satisfatória, além de elevada seletividade confirmada por espectros de massas. A aplicação do método a amostras de água de 18 bebedouros distribuídos no Centro de Ciências da Universidade Federal do Ceará revelou que 50% das amostras analisadas apresentaram concentrações de TTHMs superior ao VMP. Em todas as amostras, o TCM foi o composto predominante. As concentrações mais elevadas de TTHMs ultrapassam o VMP em mais de 100%. Os resultados demonstram que a presença de filtros de ponto de uso nos bebedouros amostrados não garante a remoção efetiva dos THMs, devido a possibilidade da formação de biofilmes na superfície do carvão ativado, fazendo com que poluentes adsorvidos se acumulem dentro dos purificadores e sejam potencialmente liberados nos efluentes. Além disso, a deterioração dos filtros com o passar do tempo pode diminuir a capacidade de remoção desses compostos.

REFERÊNCIAS

- ABRAHAM, J. International conference on harmonisation of technical requirements for registration of pharmaceuticals for human use. In: CARTWRIGHT, A. C.; MATTHEWS, B. R. (Eds.). **Handbook of transnational economic governance regimes**. 1. ed. Brill Nijhoff: CRC Press, 2010. p. 1–786.
- AGGAZZOTTI, G. et al. Blood and breath analyses as biological indicators of exposure to trihalomethanes in indoor swimming pools. **Science of the Total Environment**, v. 217, n. 1–2, p. 155–163, 11 Jun. 1998.
- ALCÂNTARA, D. B. et al. Organophosphorus pesticide in sapodilla (*Manilkara Zapota*) fruit. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 29, n. 10, p. 2180–2188, 2018.
- ALEXANDROU, L. D. et al. Micro versus macro solid phase extraction for monitoring water contaminants: A preliminary study using trihalomethanes. **Science of the Total Environment**, v. 512–513, p. 210–214, 15 Apr. 2015.
- ALEXANDROU, L. D. et al. A new method for the fast analysis of trihalomethanes in tap and recycled waters using headspace gas chromatography with micro-electron capture detection. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 14, n. 5, p. 527, 15 May 2017.
- ALLARD, S. et al. Simultaneous analysis of 10 trihalomethanes at nanogram per liter levels in water using solid-phase microextraction and gas chromatography mass-spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1238, p. 15–21, 18 May 2012.
- ALLONIER, A. S. et al. Determination of trihalomethanes in chlorinated sea water samples using a purge-and-trap system coupled to gas chromatography. **Talanta**, v. 51, n. 3, p. 467–477, 6 Mar. 2000.
- AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION. **Water quality and treatment: a handbook of community water supplies**. 4. ed. New York: McGraw-Hill, 1990.
- ANVISA. **Resolução RE nº 899, de 29 de maio de 2003: Determina a publicação do guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos**. Disponível em: <https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2003/res0899_29_05_2003.html>. Acesso em: 15 jul. 2025.
- ARTHUR, C. L.; PAWLISZYN, J. Solid Phase Microextraction with Thermal Desorption Using Fused Silica Optical Fibers. **Analytical Chemistry**, v. 62, n. 19, p. 2145–2148, 1 Oct. 1990.
- BADARÓ, J. P. M. et al. Multivariate analysis of the distribution and formation of

- trihalomethanes in treated water for human consumption. **Food Chemistry**, v. 365, p. 130469, 15 Dec. 2021.
- BAZIAR, M. et al. Machine learning-based Monte Carlo hyperparameter optimization for THMs prediction in urban water distribution networks. **Journal of Water Process Engineering**, v. 73, p. 107683, 1 May 2025.
- BELARDI, R. P.; PAWLISZYN, J. B. Application of chemically modified fused silica fibers in the extraction of organics from water matrix samples and their rapid transfer to capillary columns. **Water Pollution Research Journal of Canada**, v. 24, n. 1, p. 179–191, 1 Feb. 1989.
- BELLAR, T. A.; LICHTENBERG, J. J.; KRONER, R. C. OCCURRENCE OF ORGANOHALIDES IN CHLORINATED DRINKING WATERS. **Journal / American Water Works Association**, v. 66, n. 12, p. 703–706, 1 Dec. 1974.
- BLOEMEN, H. J. T.; BUM, J. **Chemistry and analysis of volatile organic compounds in the environment**. 1. ed. London: UK: Blackie Academic & Professional, 1993.
- BOVE, G. E.; ROGERSON, P. A.; VENA, J. E. Case control study of the geographic variability of exposure to disinfectant byproducts and risk for rectal cancer. **International Journal of Health Geographics**, v. 6, n. 1, p. 1–12, 29 May 2007.
- BRASIL. PORTARIA GM/MS Nº 888, DE 4 DE MAIO DE 2021. **Ministério da Saúde**, p. 69, 2021.
- CALDERÓN-PRECIADO, D.; BAYONA, J. M. Development of an Analytical Procedure for the Determination of Trihalomethanes in Leafy Vegetable by Headspace-SPME Followed by GC-ECD Determination. **Food Analytical Methods**, v. 8, n. 5, p. 1093–1100, 10 Apr. 2015.
- CALDERON, R. L. The epidemiology of chemical contaminants of drinking water. **Food and Chemical Toxicology**, v. 38, n. SUPPL.1, p. S13–S20, 1 Apr. 2000.
- CAMMANN, K.; HÜBNER, K. False results in headspace-gas chromatographic analysis of trihalomethanes in swimming pool water due to elevated headspace temperatures. **Journal of Chromatography A**, v. 648, n. 1, p. 294–298, 1 Oct. 1993.
- CANTWELL, H. **Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics**. 3. ed. Teddington, Middlesex, UK: Eurachem, 2025.
- CARDADOR, M. J.; SERRANO, A.; GALLEGOS, M. Simultaneous liquid-liquid microextraction/methylation for the determination of haloacetic acids in drinking waters by headspace gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1209, n. 1–2, p. 61–69, 31 Oct. 2008.

- CHARROIS, J. W. A.; HRUDEY, S. E. Breakpoint chlorination and free-chlorine contact time: Implications for drinking water N-nitrosodimethylamine concentrations. **Water Research**, v. 41, n. 3, p. 674–682, 1 Feb. 2007.
- CHEN, B. Hydrolytic stabilities of halogenated disinfection byproducts: Review and rate constant quantitative structure-property relationship analysis. **Environmental Engineering Science**, v. 28, n. 6, p. 385–394, 1 Jun. 2011.
- CHEN, B. et al. Roles and Knowledge Gaps of Point-of-Use Technologies for Mitigating Health Risks from Disinfection Byproducts in Tap Water: A Critical Review. **Water Research**, v. 200, p. 117265, 15 Jul. 2021a.
- CHEN, C. et al. Disinfection by-products and their precursors in a water treatment plant in North China: Seasonal changes and fraction analysis. **Science of the Total Environment**, v. 397, n. 1–3, p. 140–147, 1 Jul. 2008.
- CHEN, Z. et al. Occurrence of high-risk mcr-1 gene and blaNDM-1 positive superbug in the reverse osmosis filter cartridges of the household water purifiers. **Journal of Hazardous Materials Letters**, v. 2, p. 100011, 1 Nov. 2021b.
- CHO, D. H.; KONG, S. H.; OH, S. G. Analysis of trihalomethanes in drinking water using headspace-SPME technique with gas chromatography. **Water Research**, v. 37, n. 2, p. 402–408, 1 Jan. 2003.
- DANIEL, F. B. et al. Comparative subchronic toxicity studies of three disinfectants. **Journal of American Water Works Association**, v. 82, n. 10, p. 61–69, 1 Oct. 1990.
- DANIEL, L. A. et al. **Processos de desinfecção e desinfetantes alternativos na produção de água potável**. 2. ed. São Paulo: Rima Artes e Textos, 2001.
- DANZER, K.; CURRIE, L. A. Guideline for calibration in analytical chemistry— Part 1. Fundamentals and single component calibration. **Pure and Applied Chemistry**, v. 70, n. 4, p. 993–1014, 1998.
- DAVIS, M.; CORNWELL, D. Introduction to environmental engineering. In: 3. ed. Singapore: McGraw-Hill, 1998. p. 919.
- DHANDA, N.; KUMAR, S. Water disinfection and disinfection by products. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 197, n. 4, p. 1–35, 25 Mar. 2025.
- DUARTE, A. P. et al. ZnO-coated glass fibers for the analysis of trihalomethanes by headspace-solid phase microextraction-gas chromatography. **Talanta**, v. 83, n. 2, p. 549–552, 15 Dec. 2010.
- EMMERT, G. L. et al. Supported capillary membrane sampling-gas chromatography on a valve with a pulsed discharge photoionization detector. **Analytica Chimica Acta**, v. 560, n.

- 1–2, p. 197–206, 23 Feb. 2006.
- FAKOUR, H.; LO, S. L.; LIN, T. F. Impacts of Typhoon Soudelor (2015) on the water quality of Taipei, Taiwan. **Scientific Reports**, v. 6, n. 1, p. 1–11, 29 Apr. 2016.
- FERNANDES, T. S. M. et al. Matrix effect evaluation and method validation of organophosphorus pesticide residues in bell peppers (*Capsicum annuum* L.) by GC–MS determination. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 100, n. 15, p. 1691–1706, 7 Dec. 2020.
- FRANCIS, R. A.; SMALL, M. J.; VANBRIESEN, J. M. Multivariate distributions of disinfection by-products in chlorinated drinking water. **Water Research**, v. 43, n. 14, p. 3453–3468, 1 Aug. 2009.
- GAN, W. et al. The occurrence of disinfection by-products in municipal drinking water in China's Pearl River Delta and a multipathway cancer risk assessment. **Science of the Total Environment**, v. 447, p. 108–115, 1 Mar. 2013.
- GARRIDO, M. C. A. et al. Trihalomethane Levels in Municipal Drinking Water of Madrid (Spain) and Health Risk Assessment for Oral Exposure. **Exposure and Health**, v. 16, n. 4, p. 911–924, 1 Aug. 2024.
- GIBBONS, J.; LAHA, S. Water purification systems: A comparative analysis based on the occurrence of disinfection by-products. **Environmental Pollution**, v. 106, n. 3, p. 425–428, 1 Sep. 1999.
- GIL, M. I. et al. Disinfection by-products generated by sodium hypochlorite and electrochemical disinfection in different process wash water and fresh-cut products and their reduction by activated carbon. **Food Control**, v. 100, p. 46–52, 1 Jun. 2019.
- GOMES, C. L. et al. Allergenic fragrances analysis in brazilian perfumes by headspace solid phase microextraction and gas chromatography-mass detector (HS-SPME-GC-MS). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 28, n. 11, p. 2136–2145, 1 Nov. 2017.
- GONZÁLEZ-HERNÁNDEZ, P. et al. Monitoring trihalomethanes and nitrogenous disinfection by-products in blending desalinated waters using solid-phase microextraction and gas chromatography. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 38, n. 7, p. 911–922, 3 Apr. 2017.
- GU, X.; ZHAI, H.; CHENG, S. Fate of antibiotics and antibiotic resistance genes in home water purification systems. **Water Research**, v. 190, p. 116762, 15 Feb. 2021.
- GUEDES, J. A. C. et al. Matrix effect in guava multiresidue analysis by QuEChERS method and gas chromatography coupled to quadrupole mass spectrometry. **Food Chemistry**, v. 199, p. 380–386, 15 May 2016.

- GUOSHEN, H. et al. Determination of four trihalomethanes in ship ballast water by gas chromatography-negative chemical ionization-mass spectrometry. **Chinese Journal of Chromatography (Se Pu)**, v. 40, n. 6, p. 584–589, 1 Jun. 2022.
- HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2015.
- HERNÁNDEZ, B. et al. Determination of the Occurrence of Trihalomethanes in the Drinking Water Supply of the City of Cuenca, Ecuador. **Water (Switzerland)**, v. 17, n. 4, p. 591, 1 Feb. 2025.
- HUA, G.; RECKHOW, D. A. DBP formation during chlorination and chloramination: Effect of reaction time, pH, dosage, and temperature. **Journal of American Water Works Association**, v. 100, n. 8, p. 82–95, 1 Aug. 2008.
- HUA, G.; YEATS, S. Control of Trihalomethanes in Wastewater Treatment. **Florida Water Resources Journal**, v. 6, n. April, p. 9–12, 2010.
- ICHIHASHI, K.; TERANISHI, K.; ICHIMURA, A. Brominated trihalomethane formation in halogenation of humic acid in the coexistence of hypochlorite and hypobromite ions. **Water Research**, v. 33, n. 2, p. 477–483, 1 Feb. 1999.
- INMETRO. **DOQ-CGCRE-008 Revisão 09 — ORIENTAÇÃO SOBRE VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS**. Disponível em: <<https://www.gov.br/cdtn/pt-br/assuntos/documentos-cgcre-abnt-nbr-iso-iec-17025/doq-cgcre-008/view>>. Acesso em: 21 jul. 2025.
- IVANNENKO, T.; ZOGORSKI, J. S. Sources and Occurrence of Chloroform and Other Trihalomethanes in Drinking-Water Supply Wells in the United States , 1986 – 2001. **U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2006-5015**, p. 13, 2006.
- JAFARI, N. et al. Analysis of THM formation potential in drinking water networks: Effects of network age, health risks, and seasonal variations in northwest of Iran. **Helion**, v. 10, n. 14, p. 2405–8440, 30 Jul. 2024.
- JEANNOT, M. A.; CANTWELL, F. F. Solvent microextraction into a single drop. **Analytical Chemistry**, v. 68, n. 13, p. 2236–2240, 1 Jul. 1996.
- JEANNOT, M. A.; CANTWELL, F. F. Mass Transfer Characteristics of Solvent Extraction into a Single Drop at the Tip of a Syringe Needle. **Analytical Chemistry**, v. 69, n. 2, p. 235–239, 1997.
- JIN, M. et al. Trihalomethanes in water samples: Recent update on pretreatment and detection methods. **Chemosphere**, v. 341, p. 140005, 1 Nov. 2023.
- KALAN, D. et al. A case study: Comparison of disinfection by-product formations between LEED-certified and non-certified buildings. **Developments in the Built Environment**, v. 12,

- p. 100100, 1 Dec. 2022.
- KARNIK, B. S. et al. The effects of combined ozonation and filtration on disinfection by-product formation. **Water Research**, v. 39, n. 13, p. 2839–2850, 1 Aug. 2005.
- KIM, J. et al. Chlorination by-products in surface water treatment process. **Desalination**, v. 151, n. 1, p. 1–9, 2 Jan. 2002.
- KIM, J.; KANG, B. DBPs removal in GAC filter-adsorber. **Water Research**, v. 42, n. 1–2, p. 145–152, 1 Jan. 2008.
- KOROTTA-GAMAGE, S. M.; SATHASIVAN, A. A review: Potential and challenges of biologically activated carbon to remove natural organic matter in drinking water purification process. **Chemosphere**, v. 167, p. 120–138, 1 Jan. 2017.
- KOTHE, A. et al. Trihalomethanes in developed and developing countries. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 196, n. 1, p. 1–22, 1 Jan. 2024.
- LAPOLLI, F. R. et al. Desinfecção de efluentes sanitários através de dióxido de cloro. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 10, n. 3, p. 200–208, Sep. 2005.
- LEBEL, G. L.; BENOIT, F. M.; WILLIAMS, D. T. A one-year survey of halogenated disinfection by-products in the distribution system of treatment plants using three different disinfection processes. **Chemosphere**, v. 34, n. 11, p. 2301–2317, 1 Jun. 1997.
- LEE, S. C. et al. Multipathway risk assessment on disinfection by-products of drinking water in Hong Kong. **Environmental Research**, v. 94, n. 1, p. 47–56, 1 Jan. 2004.
- LIGIERO, C. B. P. et al. Comparison of quantification methods in gas chromatography: An experiment for chemistry courses. **Química Nova**, v. 32, n. 5, p. 1338–1341, 2009.
- LIU, C. et al. The control of disinfection byproducts and their precursors in biologically active filtration processes. **Water Research**, v. 124, p. 630–653, 1 Nov. 2017.
- LIU, S. et al. Understanding, monitoring, and controlling biofilm growth in drinking water distribution systems. **Environmental Science and Technology**, v. 50, n. 17, p. 8954–8976, 6 Sep. 2016.
- LOPEZ-AVILA, V. et al. Separation of haloacetic acids in water by capillary zone electrophoresis with direct UV detection and contactless conductivity detection. **Journal of Chromatography A**, v. 993, n. 1–2, p. 143–152, 18 Apr. 2003.
- MACÊDO, J. A. B. **Águas & águas: métodos laboratoriais de análises físico-químicas e microbiológicas**. 1. ed. Juiz de Fora: Ortofarma – Laboratório de Controle de Qualidade, 2000.
- MAIA, R. et al. Optimization of HS-SPME analytical conditions using factorial design for trihalomethanes determination in swimming pool water samples. **Microchemical Journal**, v.

112, p. 164–171, 1 Jan. 2014.

MAPA. Manual de Garantia da Qualidade Analítica - Áreas de Identidade e Qualidade de Alimentos e de Insumos. Brasília: MAPA, 2015.

MATEI, A. S. et al. The Influence of Some Physicochemical Parameters of Surface Waters on the Formation of Trihalomethanes During the Drinking Water Treatment Process. **Molecules** **2025, Vol. 30, Page 2983**, v. 30, n. 14, p. 2983, 16 Jul. 2025.

MCDONALD, T. A.; KOMULAINEN, H. Carcinogenicity of the chlorination disinfection by-product MX. **Journal of Environmental Science and Health - Part C Environmental Carcinogenesis and Ecotoxicology Reviews**, v. 23, n. 2, p. 163–214, 2005.

MEYER, S. T. O uso de cloro na desinfecção de águas, a formação de trihalometanos e os riscos potenciais à saúde pública. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 10, n. 1, p. 99–110, Mar. 1994.

MOGREN, E. M. Measurement of biodegradable dissolved organic carbon in drinking water. 1990.

MOHAMMADI, A. et al. Comparing THMs level in old and new water distribution systems; seasonal variation and probabilistic risk assessment. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 192, 1 Apr. 2020.

MOHAMMADPOUR, A. et al. Trihalomethanes in chlorinated drinking water: Seasonal variations and health risk assessment in southern Iran. **Groundwater for Sustainable Development**, v. 27, p. 101342, 1 Nov. 2024.

MONTESINOS, I.; GALLEGOS, M. Headspace gas chromatography-mass spectrometry for rapid determination of halonitromethanes in tap and swimming pool water. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 402, n. 7, p. 2315–2323, 8 Mar. 2012.

MORAN, V. et al. Evolution of Water Treatment in the Greater Boston Area. **Civil Engineering Practice**, v. 31, n. 1, p. 19–26, 2023.

NASCIMENTO, R. F. et al. **Cromatografia gasosa: aspectos teóricos e práticos**. 1. ed. Fortaleza: Ceará, Imprensa Universitária da Universidade Federal do, 2018.

NGUEA, S. M. Uncovering the linkage between sustainable development goals for access to electricity and access to safely managed drinking water and sanitation services. **Social Science and Medicine**, v. 345, p. 116687, 1 Mar. 2024.

NIKOLAOU, A. D. et al. Application of different analytical methods for determination of volatile chlorination by-products in drinking water. **Talanta**, v. 56, n. 4, p. 717–726, 11 Mar. 2002.

NOKES, C. J.; FENTON, E.; RANDALL, C. J. Modelling the formation of brominated

- trihalomethanes in chlorinated drinking waters. **Water Research**, v. 33, n. 17, p. 3557–3568, 1 Dec. 1999.
- PANG, L. et al. Reductions of human enteric viruses in 10 commonly used activated carbon, polypropylene and polyester household drinking-water filters. **Water Research**, v. 213, p. 118174, 15 Apr. 2022.
- PANKOW, J. F. Technique for Removing Water from Moist Headspace and Purge Gases Containing Volatile Organic Compounds. Application in the Purge with Whole-Column Cryotrapping (P/WCC) Method. **Environmental Science and Technology**, v. 25, n. 1, p. 123–126, 1 Jan. 1991.
- PAVELIC, P. et al. Fate of disinfection by-products in groundwater during aquifer storage and recovery with reclaimed water. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 77, n. 1–2, p. 119–141, 1 Mar. 2005.
- PAVÓN, J. L. P. et al. Determination of trihalomethanes in water samples: A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 629, n. 1–2, p. 6–23, 23 Nov. 2008.
- PÉREZ-LUCAS, G. et al. Removal assessment of disinfection by-products (DBPs) from drinking water supplies by solar heterogeneous photocatalysis: A case study of trihalomethanes (THMs). **Journal of Environmental Management**, v. 321, p. 115936, 1 Nov. 2022.
- RAJABI, S. K.; NIKSERASHT, A. Investigation of directly suspended droplet micro extraction method for extraction of trihalomethane and halomethane in water samples. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 27, n. 2, p. 195–199, 1 Jun. 2018.
- RAVICHANDRAN, V. et al. Validation of analytical methods—strategies & importance. **International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Science**, v. 2, n. 3, p. 18–2, 2010.
- RICHARD, R. et al. Physical, Chemical, and Microbiological Water Quality Variation between City and Building and within Multistory Building. **ACS ES and T Water**, v. 1, n. 6, p. 1369–1379, 11 Jun. 2021.
- RICHARDSON, S. D. et al. Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: A review and roadmap for research. **Mutation Research - Reviews in Mutation Research**, v. 636, n. 1–3, p. 178–242, 1 Nov. 2007.
- RICHARDSON, S. D. Environmental mass spectrometry: Emerging contaminants and current issues. **Analytical Chemistry**, v. 82, n. 12, p. 4742–4774, 15 Jun. 2010.
- RIGHI, E. et al. Bromate, chlorite, chlorate, haloacetic acids, and trihalomethanes occurrence in indoor swimming pool waters in Italy. **Microchemical Journal**, v. 113, p. 23–29, 1 Mar.

2014.

RITSON, J. P. et al. Simulated climate change impact on summer dissolved organic carbon release from peat and surface vegetation: Implications for drinking water treatment. **Water Research**, v. 67, p. 66–76, 15 Dec. 2014.

ROOK, J. J. Formation of halogens during the chlorination of natural water. **Water Treatment Examination**, v. 23, n. 2, p. 234–243, 1974.

ROUHI, H. et al. Point-of-need quantitative detection of trihalomethanes in environmental water samples using a highly sensitive and selective fiber-based preconcentration system. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 140, n. 2, p. e53294, 10 Jan. 2023.

SANCHES, S. M. ; SILVA, C. H. T. P. ; VIEIRA, E. M. Alternative disinfectant agents for water treatment. **Química Nova na Escola**, n. 17, p. 8–12, 2003.

SCHURER, R. et al. Advanced drinking water production by 1 kDa hollow fiber nanofiltration – Biological activated carbon filtration (HFNF – BACF) enhances biological stability and reduces micropollutant levels compared with conventional surface water treatment. **Chemosphere**, v. 321, p. 138049, 1 Apr. 2023.

SERRANO, A.; GALLEGOS, M. Rapid determination of total trihalomethanes index in drinking water. **Journal of Chromatography A**, v. 1154, n. 1–2, p. 26–33, 22 Jun. 2007.

SHI, X. et al. Challenges of point-of-use devices in purifying tap water: The growth of biofilm on filters and the formation of disinfection byproducts. **Chemical Engineering Journal**, v. 462, p. 142235, 15 Apr. 2023.

SILVA, M. L. et al. Influence of oral administration of a quaternary mixture of trihalomethanes on their blood kinetics in the rat. **Toxicology Letters**, v. 106, n. 1, p. 49–57, 20 May 1999.

SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos de Química Analítica**. 8. ed. São Paulo: Thomson, Tradução da 8^a edição Norte Americana, 2006.

STACK, M. A. et al. Measurement of trihalomethanes in potable and recreational waters using solid phase micro extraction with gas chromatography-mass spectrometry. **Chemosphere**, v. 41, n. 11, p. 1821–1826, 1 Dec. 2000.

SWINNERTON, J. W.; LINNENBOM, V. J.; CHEEK, C. H. Determination of Dissolved Gases in Aqueous Solutions by Gas Chromatography. **Analytical Chemistry**, v. 34, n. 4, p. 483–485, 1 Apr. 1962.

SYMONS, G. E. Water treatment through the ages. **Journal of American Water Works Association**, v. 98, n. 3, p. 87–97, 2006.

TANG, R. et al. Assessment of potential climate change impacts on peatland dissolved

- organic carbon release and drinking water treatment from laboratory experiments. **Environmental Pollution**, v. 173, p. 270–277, 1 Feb. 2013.
- THURMAN, E. M. **Organic Geochemistry of Natural Waters**. 1. ed. Dordrecht: Springer Netherlands, 1985.
- TOKMAK, B. et al. Trihalomethanes and associated potential cancer risks in the water supply in Ankara, Turkey. **Environmental Research**, v. 96, n. 3, p. 345–352, 1 Nov. 2004.
- USEPA. **Method 501.2: Analysis of trihalomethanes in drinking water by liquid/liquid extraction**. Schenectady: NY: Genium Publishing Corporation, 1979.
- USEPA. **EPA Method 551.1: Determination of Chlorination Disinfection Byproducts. Chlorinated Solvents, and Halogenated Pesticides/Herbicides in Drinking Water by Liquid-Liquid Extraction and Gas Chromatography with Electron-Capture Detection - Revision 1.0**. 1. ed. Cincinnati, OH: Office of Water, Technical Support Center, 1995.
- USEPA. **Alternative disinfectants and oxidants: guidance manual**. 1. ed. Washington, DC, USA: EPA 815-R-99-014, 1999.
- USEPA. **Drinking water criteria document for brominated trihalomethanes. EPA-822-R-05-011**. Washington DC: Office of Water, 2005.
- USEPA. **Integrated Risk Information System US EPA**. Disponível em: <<https://www.epa.gov/iris>>. Acesso em: 7 jul. 2025.
- VILLANUEVA, C. M. et al. Bladder cancer and exposure to water disinfection by-products through ingestion, bathing, showering, and swimming in pools. **American Journal of Epidemiology**, v. 165, n. 2, p. 148–156, 15 Jan. 2007.
- WANG, J. et al. Silver single atoms and nanoparticles on floatable monolithic photocatalysts for synergistic solar water disinfection. **Nature Communications**, v. 16, n. 1, p. 1–12, 24 Jan. 2025.
- WANG, J. J. et al. Disinfection byproduct formation from chlorination of pure bacterial cells and pipeline biofilms. **Water Research**, v. 47, n. 8, p. 2701–2709, 15 May 2013.
- WANG, L. et al. A one-year long survey of temporal disinfection byproducts variations in a consumer's tap and their removals by a point-of-use facility. **Water Research**, v. 159, p. 203–213, 1 Aug. 2019.
- WANG, L.; CHEN, B.; ZHANG, T. Predicting hydrolysis kinetics for multiple types of halogenated disinfection byproducts via QSAR models. **Chemical Engineering Journal**, v. 342, p. 372–385, 15 Jun. 2018.
- WANG, W. et al. Risk assessment on disinfection by-products of drinking water of different water sources and disinfection processes. **Environment International**, v. 33, n. 2, p. 219–

225, 2007.

WANG, Y.; ZHU, G.; ENGEL, B. Health risk assessment of trihalomethanes in water treatment plants in Jiangsu Province, China. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 170, p. 346–354, 15 Apr. 2019.

WEI, Y. et al. Comparative analysis of chlorine-resistant bacteria after chlorination and chloramination in drinking water treatment plants. **Journal of Hazardous Materials**, v. 469, p. 134075, 5 May 2024.

WHITE, G. C. **Handbook of chlorination and alternative disinfectants**. 3. ed. Nova York: Van Nostrand Reinhold, 1992.

WHO. **Guidelines for drinking-water quality**. 3. ed. Geneva: [s.n.].

XIE, Z. et al. Advances in toxicity assessment of drinking water disinfection byproducts. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 172, p. 117545, 1 Mar. 2024.

YAN, M.; KORSHIN, G. V.; CHANG, H. S. Examination of disinfection by-product (DBP) formation in source waters: A study using log-transformed differential spectra. **Water Research**, v. 50, p. 179–188, 1 Mar. 2014.

ZHANG, T. et al. Effects of production wastewater reuse from drinking water treatment plants on organic matter changes and disinfection by-product formation. **Journal of Environmental Sciences**, 15 Jul. 2025.

ZHAO, S. et al. Health risk assessment of heavy metals and disinfection by-products in drinking water in megacities in China: A study based on age groups and Monte Carlo simulations. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 262, p. 115330, 1 Sep. 2023.

ZOCCOLILLO, L. et al. Improved analysis of volatile halogenated hydrocarbons in water by purge-and-trap with gas chromatography and mass spectrometric detection. **Journal of Chromatography A**, v. 1077, n. 2, p. 181–187, 10 Jun. 2005.