



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE REMOÇÃO DA UREIA EM ÁGUA POR OXIDAÇÃO COM HIPOBROMITO

GIULIA PIETA PEREZ
ENGENHEIRA QUÍMICA

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA
E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Porto Alegre

Março, 2016



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE REMOÇÃO DA UREIA EM ÁGUA POR OXIDAÇÃO COM HIPOBROMITO

GIULIA PIETA PEREZ
ENGENHEIRA QUÍMICA

ORIENTADOR: PROF. DR. MARÇAL JOSÉ RODRIGUES PIRES

Dissertação de Mestrado realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre/Doutor em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

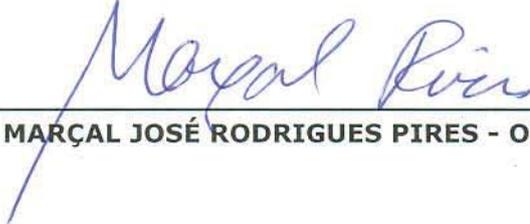
Porto Alegre
Março, 2016



AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE REMOÇÃO DA UREIA EM ÁGUA POR OXIDAÇÃO COM HIPOBROMITO

CANDIDATA: GIULIA PIETA PEREZ

Esta Dissertação de Mestrado foi julgada para obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.



DR. MARÇAL JOSÉ RODRIGUES PIRES - ORIENTADOR

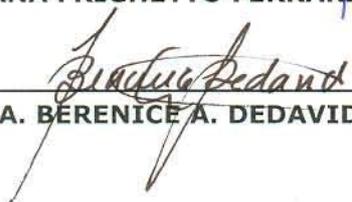
BANCA EXAMINADORA



**DR. MARCO ANTÔNIO SIQUEIRA RODRIGUES - INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
E TECNOLÓGICAS - UNIVERSIDADE FEEVALE**



DRA. SUZANA FRIGHETTO FERRARINI - BOLSISTA PÓS DOC -FIX - PUCRS



DRA. BERENICE A. DEDAUID - DO PGETEMA/FENG - PUCRS

*“Enfrente seus obstáculos e faça
alguma coisa em relação a eles.
Você descobrirá que eles não têm
metade da força que você
pensava que eles tinham ”
(Norman Vincent Peale)*

DEDICATÓRIA

Decido este trabalho à minha eterna e melhor amiga, a minha maior admiração, meu amor infinito, minha mãe, Maria Cecilia Pieta Perez. Por acreditar em mim, por todo carinho, zelo e valores ensinados que herdo e fazem parte do que sou.

Ao homem que cruzou em minha vida e tornou meus dias mais radiantes, que me faz sentir a mulher mais amada deste mundo, Leonardo De Nes Giacomini.

AGRADECIMENTOS

Ao meu amor, Leonardo De Nes Giacomini, pelo incentivo e fé na minha capacidade. Por me instigar nas conquistas, pelo apoio irrestrito, amor, amizade, bom humor e muita paciência durante todas as etapas deste trabalho.

À minha mãe, a quem eu não mediria esforços tornar a pessoa mais feliz. Agradeço por todo afeto e atenção que recebi, por me orientar na busca da felicidade e me apoiar em todos momentos difíceis. Por ser a pessoa mais batalhadora que conheço, e a quem sigo como exemplo de perseverança.

Ao meu pai, que desde sempre me incentivou intensamente nos estudos. Por toda sua cobrança e estímulo em batalhar.

Ao meu irmão, Vinicius Pieta Perez, pela amizade, conselhos e tranquilidade em todos os momentos de dificuldade.

Um agradecimento em especial ao meu colega e amigo, Jacques Lara Bidone Filho, por toda a sua colaboração no desenvolvimento deste trabalho e pela amizade que será para o resto da vida. Também ao companheirismo e disposição em descontrair nos momentos de falta de inspiração.

Ao meu orientador Marçal José Rodrigues Pires, em me aceitar como orientanda. Por toda a sua disposição, preocupação, compressão e ideias, indispensáveis para a elaboração deste trabalho.

Agradeço aos meus colegas de trabalho, pela oportunidade e apoio para a execução deste trabalho.

Aos meus amigos e primos: Caroline, Cristian, Marcelo, Tamara. Por todos os conselhos, abraços, risadas e por comemorem junto cada conquista.

A Coordenação do Programa de Pós-graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais pela oportunidade de realizar este trabalho.

À CAPES, pela oportunidade e concessão de bolsa de estudo.

A todas as pessoas que de alguma maneira fizeram parte do desenvolvimento desta dissertação.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	4
AGRADECIMENTOS	5
SUMÁRIO	7
LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE TABELAS	11
LISTA DE SIMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS	12
RESUMO	13
ABSTRACT	14
1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVOS	18
2.1. Objetivos específicos	18
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
3.1. Contaminação de ureia em água ultrapura.....	21
3.2. Formação do íon hipobromito.....	26
3.3. Reação do hipobromito com a ureia	29
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	32
4.1. Testes de remoção.....	33
4.2. Métodos Analíticos.....	35
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	37
5.1. Influência dos padrões e reagentes	37
5.2. Tempo de formação do hipobromito	38
5.3. Variação do pH da solução e tempo de oxidação da ureia	39
5.4. Remoção da ureia em diferentes concentrações de hipobromito.....	41
5.5. Balanço de massa de ureia	43
5.6. Variabilidade dos resultados	45
6. CONCLUSÕES	47
7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	49

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	50
ANEXO 1	55
ANEXO 2.....	57
ANEXO 2.....	60
ANEXO 3.....	61
ANEXO 4.....	63

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 Estrutura química dos principais contaminantes da água ultrapura (Wilcox D. 2012).	19
Figura 3.2 Fluxograma do processo de produção de água ultrapura adaptado de DeGenova, 1999.	20
Figura 3.4 Fluxograma de planta de produção de água ultrapura para semicondutores como fonte de abastecimento água potável, localizada em Porto Alegre - RS	22
Figura 3.5 Valores do nível do Lago Guaíba e de COT na água ultrapura durante o período de 01/10/13 a 28/02/14.	24
Figura 3.6 Valores do nível do Lago Guaíba e do índice pluviométrico na região metropolitana durante o período de 01/10/13 a 28/02/14.	24
Figura 3.8 Monômero da poliamida.....	25
Figura 3.9 Molécula de ureia.....	25
Figura 3.9 Curva de equilíbrio entre ácido hipobromoso e íon hipobromito a 25°C e concentração de bromo de 4 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 10 mgL^{-1} de cloro livre. (Jolley, 1982).	29
Figura 5.1 Resultados dos valores finais de COT (mg L^{-1}) para água AUP (à direita) e água potável (à esquerda) do ensaio com variação no tempo de formação do hipobromito, concentração inicial de 0,24 mg L^{-1} para AUP e 2,4 mg L^{-1} para AP.	39
Figura 5.2 Resultados dos valores finais de COT (mg L^{-1}) para água ultrapura (AUP) (à direita) e água potável (AP) (à esquerda) do ensaio com variação no tempo de oxidação da ureia, concentração inicial de 0,24 mg L^{-1} para AUP e 2,4 mg L^{-1} para AP.....	39
Figura 5.3 Resultados dos valores de remoção de COT em porcentagem para água ultrapura (AUP) e água potável (AP) do ensaio com variação no pH da solução, concentração inicial de 0,24 mg L^{-1} para AUP e 2,4 mg L^{-1} para AP.	40
Figura 5.4 Valores de remoção de COT (%) para diferentes concentrações de hipobromito em AUP e AP.	42

Figura 5.5 Resultados da remoção dos valores de COT para diferentes concentrações de brometo de sódio utilizados na reação de formação do hipobromito em AUP e AP, a concentração constante de hipoclorito ($0,00416 \text{ molL}^{-1}$).....	43
Figura 4.1 Modelo de analisador de COT utilizado para os testes – Sievers 900 GE (manual do equipamento).	55
Figura 4.2 Esquema interno do analisador de COT GE Sievers 900 (Manual do equipamento).	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 Reações, constante de equilíbrio e constante de velocidade das principais reações entre compostos de bromo e de cloro em água, $\mu = 1$ M, 25 °C (Heeb, 2013).	26
Tabela 4.1 Principais propriedades físico-químicas das águas utilizadas nos testes de remoção de ureia.	33
Tabela 4.2 Condições experimentais utilizadas para a remoção de ureia, na concentração inicial da solução de $1,67 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ , por hipobromito gerado in situ.....	34
Tabela 4.3 Concentrações dos reagentes e padrões para verificação de suas interferências nos resultados de COT para água AUP e AP.	35
Tabela 5.1 Resultados preliminares dos valores de COT relativo as interferências dos reagentes e padrões em amostra de 1 litro de água potável (AP) e água ultrapura (AUP) de acordo com os testes realizados na Tabela 4.3.37	
Tabela 5.2 Valores de COT (mgL ⁻¹) inicial e final para ensaios com variação do pH da solução com ureia.	41
Tabela 5.3 Balanço de massa da ureia para ensaio com variação da concentração de hipobromito usando como base de cálculo os valores de COT finais das amostras.....	44
Tabela 5.4 Desvios padrões dos resultados finais de COT para os ensaios com variação da concentração de hipobromito de AUP e AP.	45
Tabela 5.5 Desvios padrões dos resultados finais de COT para os ensaios com variação da concentração de brometo de AUP e AP.	45
Tabela 5.6 Desvios padrões dos resultados finais de COT para os ensaios com variação do pH de reação do hipobromito com a ureia de AUP e AP....	45
Tabela 5.7 Desvios padrões dos resultados finais de COT para os ensaios com variação no tempo de oxidação da ureia para AUP e AP.	46
Tabela 5.8 Desvios padrões dos resultados finais de COT para os ensaios com variação no tempo de formação do íon hipobromito para AUP e AP.....	46

LISTA DE SIMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS

AP	Água Potável
ASTM	<i>American Society for Testing and Material</i>
DMAE	Departamento Municipal de Água e Esgoto de Porto Alegre
DUV	<i>Deep ultraviolet</i>
IC	Carbono inorgânico
IC-MS	Cromatografia iônica com detecção por espectrometria de massa
LC-OCD-OND	Cromatografia líquida de detecção de carbono orgânico e detecção de nitrogênio orgânico
NOM	<i>Nom Organic Matter</i> (Sigla em inglês de material orgânico de ocorrência natural)
pKa	logaritmo da constante de dissociação de ácido
SIA	Semiconductor Industry Association
TC	<i>Total Carbon</i> (Sigla em inglês de carbono total)
TFC	<i>Thin film composite</i> (Sigla em inglês de compósito de fina película)
COT	Carbono Orgânico Total
AUP	Água ultrapura
UV	Radiação Ultravioleta

RESUMO

PEREZ, Giulia. **Avaliação da Capacidade de Remoção da Ureia Dissolvida em Água por Oxidação com Hipobromito**. Porto Alegre. 2015. Dissertação/Tese. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

A ureia é um contaminante orgânico na produção de água ultrapura para semicondutores, sua remoção é difícil devido as suas características de não-volatilidade, difícil oxidação, caráter não iônico, altamente solúvel em água e baixa massa molar. Nesse trabalho foi estudada a remoção da ureia dissolvida em água através da oxidação do íon hipobromito, formado *in situ* pela reação de brometo de sódio e hipoclorito de sódio. Na parte experimental foi avaliada a formação do íon hipobromito através da variação do tempo de formação do mesmo, e analisada a remoção de ureia através dos valores de COT (carbono orgânico total), neste caso foram alterados os valores de concentração de hipobromito, concentração de brometo final, tempo de oxidação com a ureia e pH da reação. Foram observadas que, tanto o pH como o tempo de formação de hipobromito não interferem na eficiência de remoção da ureia, ao contrário da concentração de hipobromito e concentração de brometo utilizado. Verificou-se que hipobromito é capaz de remover quase completamente a ureia presente em água quando em ausência de NOM (material orgânico de ocorrência natural). Os melhores resultados obtidos foram com água ultrapura e concentração de 3 mgL^{-1} de hipobromito.

Palavras-Chaves: ureia, água ultrapura, COT, hipobromito, semicondutor.

ABSTRACT

PEREZ, Giulia. **Evaluate of Reduction Urea Dissolved in Water by Oxidation from Hypobromite**. Porto Alegre. 2015. Master/PhD Thesis. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF Rio Grande do Sul.

Urea is an organic contaminant on ultrapure water production for semiconductors, remove it is hard due to its molecular characteristics of non-volatile, tough oxidation, non-ionic, high soluble and low molecular weight. This paper had been studied the dissolved urea oxidation by hypobromite, formed *in situ* from reaction between sodium bromide and sodium hypochlorite. The experimental tests evaluated the hypobromite formation through the time of hypobromite formation, the urea removal was quantified by TOC data (total organic carbon), on this case were performed different conditions of hypobromite concentrations, pH of solution containing urea, time of urea oxidation and bromate concentration. Either the pH, as the time of hypobromite formation do not affect the amount of urea reduced. Otherwise, the hypobromite concentration and bromide sodium concentration interfered its results. The hypobromite is capable to reduce main part of urea dissolved in water when in absence of others *NOM* (*natural organic matter*). The best results on this study were achieved with ultrapure water used as solvent, hypobromite concentration of 3 mgL⁻¹.

Key-words: urea, água ultrapure, TOC, hypobromite, semicondutor.

1. INTRODUÇÃO

Os semicondutores estão tão presentes em nossas vidas de forma que nem são observados mais. Estes materiais são encontrados nos celulares, automóveis, aviões, computadores, videogames, televisões, e muitos outros aparelhos que fazem parte do nosso cotidiano. Cabe destacar que, tais aparelhos foram aperfeiçoados e tiveram seu custo reduzido devido ao crescimento e avanço de tecnologia da indústria de semicondutores (SIA - *Semiconductor Industry Association*, 2015). Segunda a SIA os maiores progressos da tecnologia ainda estão por vir e toda a cadeia evoluirá em conjunto.

De acordo com a Lei de Moore, que ainda vigora na indústria de semicondutores, aproximadamente a cada 18 meses dobra-se o número de transistores em um microprocessador. Esta alteração está vinculada à procura de tecnologias que garantam maior velocidade e confiabilidade nas utilidades necessárias para a fabricação do semicondutor (Knap et al., 2010).

Uma das principais dificuldades encontradas para a fabricação dos semicondutores está ligada a produção de água ultrapura. A fabricação de semicondutores carece de água de ótima qualidade, alta resistividade e baixa matéria orgânica para os processos de: limpeza, deposição, afinamento, corte, entre outras. Desde a década de 70 estudos têm sido realizados a fim de encontrar tecnologias que removam com mais eficiência os poluentes e aumentem a qualidade final de água. Vivemos um momento de crescente interesse em métodos de remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos na água ultrapura (Knap et al., 2010).

Um dos principais personagens envolvidos nestas discussões é o COT (carbono orgânico total) (Drew, 1992; Shadman 2013), que originalmente entra no sistema de tratamento vindo do decaimento de matéria orgânica como ácidos húmicos, ácido fúlvico, aminas e ureia de fertilizantes, dejetos de animais e processos químicos (Hope et al, 1994). As formas sintéticas podem vir de tratamentos incompletos de efluentes domésticos ou residenciais, pesticidas, herbicidas e trihalometanos, que se formam na adição de cloro nas estações de tratamento de água entre outros. Há também a contribuição interna de COT, que podem decorrer da degradação das resinas de troca iônica, tubulações e conexões, resíduos de atividade microbiana ou inadequação de design ou operação da planta de produção de água ultrapura (Knap et al, 1010; Drew, 1992).

Sendo a soma de elementos que possuem um ou mais átomos de carbono na sua estrutura molecular, o COT é uma medida não específica. O conhecimento da matriz orgânica que chega e que passa pelo sistema de tratamento de água ultrapura é fundamental para a implementação de melhorias na planta. Entre alguns dos principais contaminantes a ureia, já reconhecida há mais de 20 anos, é o contaminante persistente aos sistemas de tratamento de água ultrapura (Godec, 2002, Rydzewsk, 2003).

O que ocorre com inúmeras plantas de produção de água ultrapura que recebem águas de redes municipais, é uma forte variação qualitativa e quantitativa dos valores de COT. De acordo com Rydzewski (2002), no Japão algumas unidades de água ultrapura apresentam potenciais a desenvolver problemas com COT devido ao agente utilizado no derretimento da neve nas estradas, a ureia, ao invés de sal por questões ambientais. A ureia misturada com a neve derretida vai para os rios onde é captada pelos pontos de coleta de água municipais e acaba indo para as indústrias.

A ureia tem sido um grande vilão para indústria de semicondutores devido às suas características de não volatilidade, difícil oxidação, caráter não iônico, altamente solúvel em água e baixa massa molar (Lee, 2001, Ozaki, 2002). Os altos níveis de ureia nos rios têm sido observados nos últimos anos devido ao aumento

populacional e o conseqüente rejeito dos excretos nos rios, mas principalmente ao crescente aumento de fertilizantes a base de nitrogênio na agricultura que mira o cultivo máximo por hectare plantado (Rydzewski 2002).

Portanto, neste trabalho pretende-se avaliar a capacidade de oxidação da ureia em água como uma etapa na produção de água ultrapura para uso na fabricação de semicondutores.

2. OBJETIVOS

Este estudo tem como objetivo examinar a formação do íon hipobromito *in situ* através da reação de brometo de sódio e hipoclorito de sódio, e a sua capacidade de oxidar a ureia presente em água em até $1,5 \times 10^{-3} \text{ mgL}^{-1}$ para planta de água ultrapura localizada em Porto Alegre-RS.

2.1. Objetivos específicos

- Otimizar a formação do íon hipobromito *in situ* por meio da reação de brometo de sódio e hipoclorito.
- Avaliar a remoção de COT da amostra.
- A influência da oxidação da ureia por hipobromito em solventes de características diferentes: água ultrapura e água potável.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Em seus estudos, Wilcox (2012) observou os contaminantes orgânicos típicos de água ultrapura nos Estados Unidos, seus resultados identificaram centenas de compostos que são considerados contaminantes. Entretanto oito espécies apresentam maior recorrências (Figura 3.1).

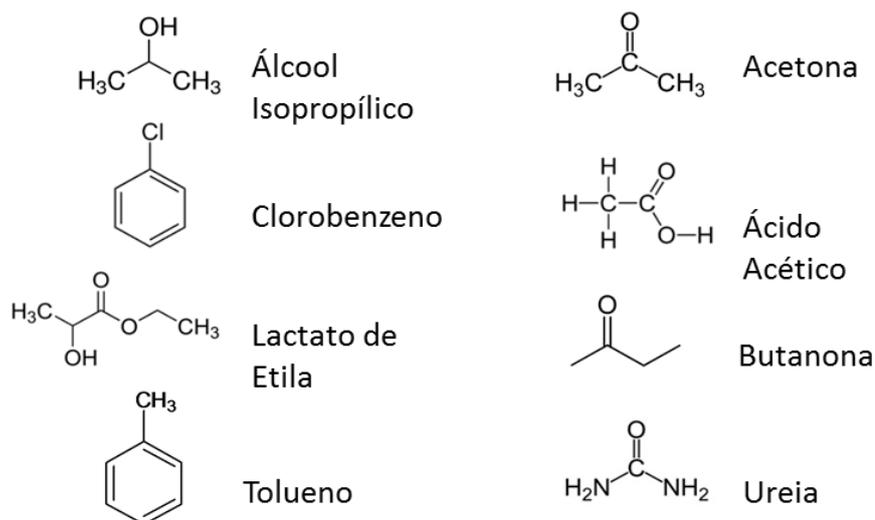


Figura 3.1 Estrutura química dos principais contaminantes da água ultrapura (Wilcox D. 2012).

Grande parte das plantas de produção de água ultrapura não possuem sistemas que reduzem especificamente a ureia. Em geral essas plantas possuem sistemas de carvão ativado, osmose reversa, troca iônica, esterilização por ultravioleta e ultrafiltração. A Figura 3.2 representa o fluxograma do processo de produção de uma planta de água ultrapura comum para indústrias de semicondutores (DeGenova, 1999).

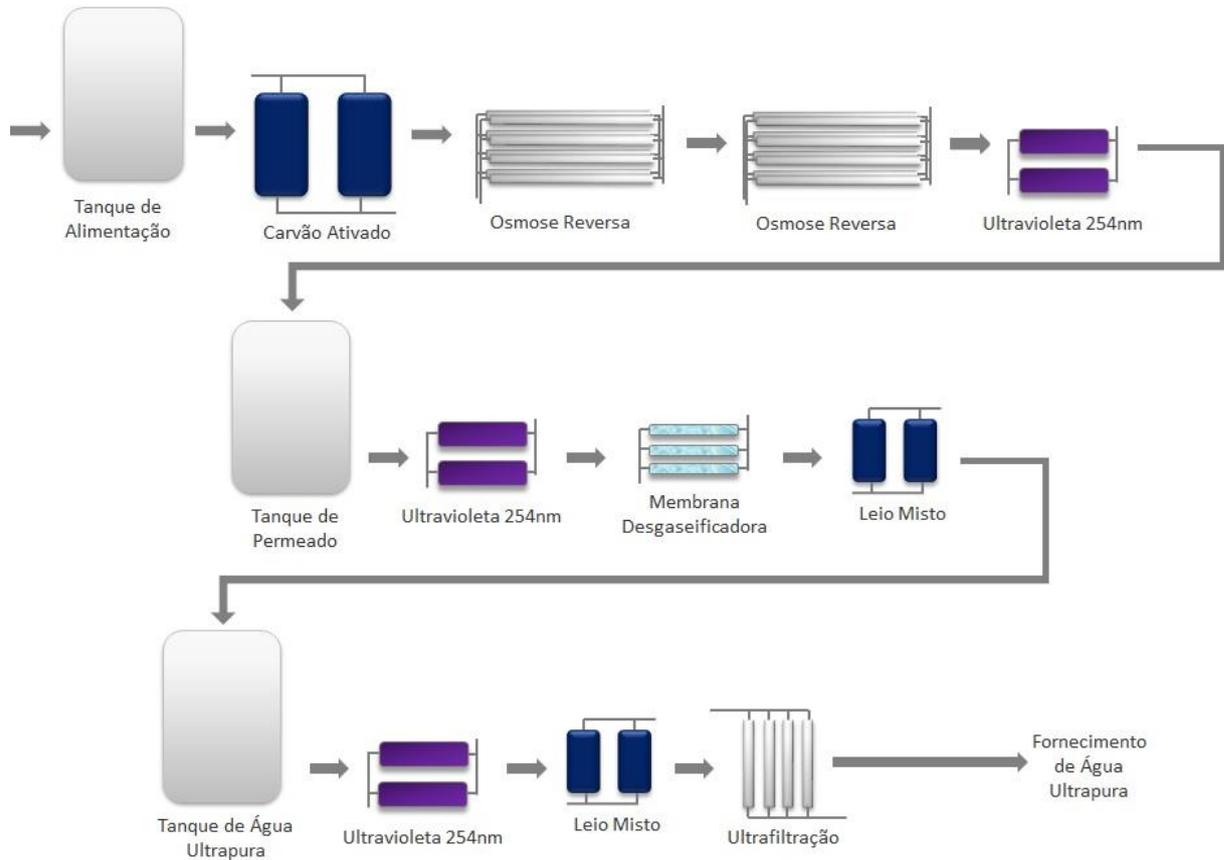


Figura 3.2 Fluxograma do processo de produção de água ultrapura adaptado de DeGenova, 1999.

Para a planta ilustrada acima a água de alimentação é tipicamente da rede municipal. Este tipo de água já sofre um tratamento na estação da concessionária (DMAE). Geralmente coagulação, floculação e cloração, o que resulta em uma água de alimentação de boa qualidade, baixa turbidez, incolor e isenta de material suspenso.

O carvão ativado remove por adsorção grande parte da matéria orgânica presente na água (Huang et al, 2009), já osmose reversa é o método de separação por membranas mais utilizada na indústria de semicondutores. Este equipamento é capaz de remover sais, moléculas de baixo peso molecular, íons, cor, vírus, bactérias, metais dissolvidos (Ozaki et al, 2002).

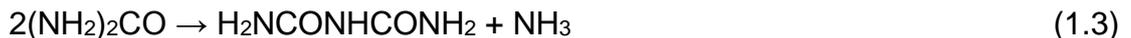
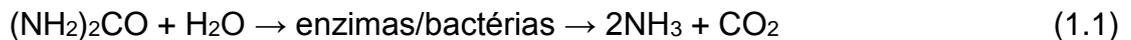
A água permeada passa através do sistema de esterilização por ultravioleta com a capacidade de eliminar micro-organismos. Neste processo algumas

moléculas são oxidadas e transformadas em carbono inorgânico (CO₂) que em pH neutro se apresenta na forma de bicarbonato (HCO₃⁻) que é posteriormente removido pelo mecanismo de troca iônica. A troca iônica retém moléculas com cargas, tanto catiônica como aniônica, e libera íons hidrogênio e íons hidroxila que juntos formam água (Cheremisenoff, 2002).

Enquanto isso, a membrana desgaseificadora tem por função a remoção de espécies voláteis da água através da Lei de Henry (trihalometanos, clorofórmio, dióxido de carbono, etc.) (Schwarz, 2000).

3.1. Contaminação de ureia em água ultrapura

Na produção de semicondutores a ureia pode ser considerada um contaminante crítico, pois se decompõe em amônia conforme Equações 1.1, 1.2 e 1.3.



A formação de amônia como produto final pode afetar diretamente a etapa de *deep UV* (DUV), também conhecida como litografia de imersão. A pequena quantidade de aminas orgânicas e amônia pode neutralizar os ácidos usados nesta etapa de forma que resulte em deformação ou perda do semicondutor (Rydzewski et al, 2012).

O controle do parâmetro de COT na água é realizado por analisadores que monitoram a presença do carbono através da diferença de condutividade da água. A metodologia para quantificar a ureia na água, usualmente envolve cromatografia iônica, porém caso haja a garantia de que todo, ou grande parte, do carbono de uma amostra de água provem da ureia, pode-se então, correlacionar o resultado do valor de COT em valores de ureia.

A Figura 3.4 apresenta o fluxograma de uma planta de produção de água ultrapura que utiliza como alimentação a rede de abastecimento de água potável municipal (DMAE - Porto Alegre). Este sistema possui similaridade com o esquema da Figura 3.2, e não possui tecnologia de remoção de ureia.

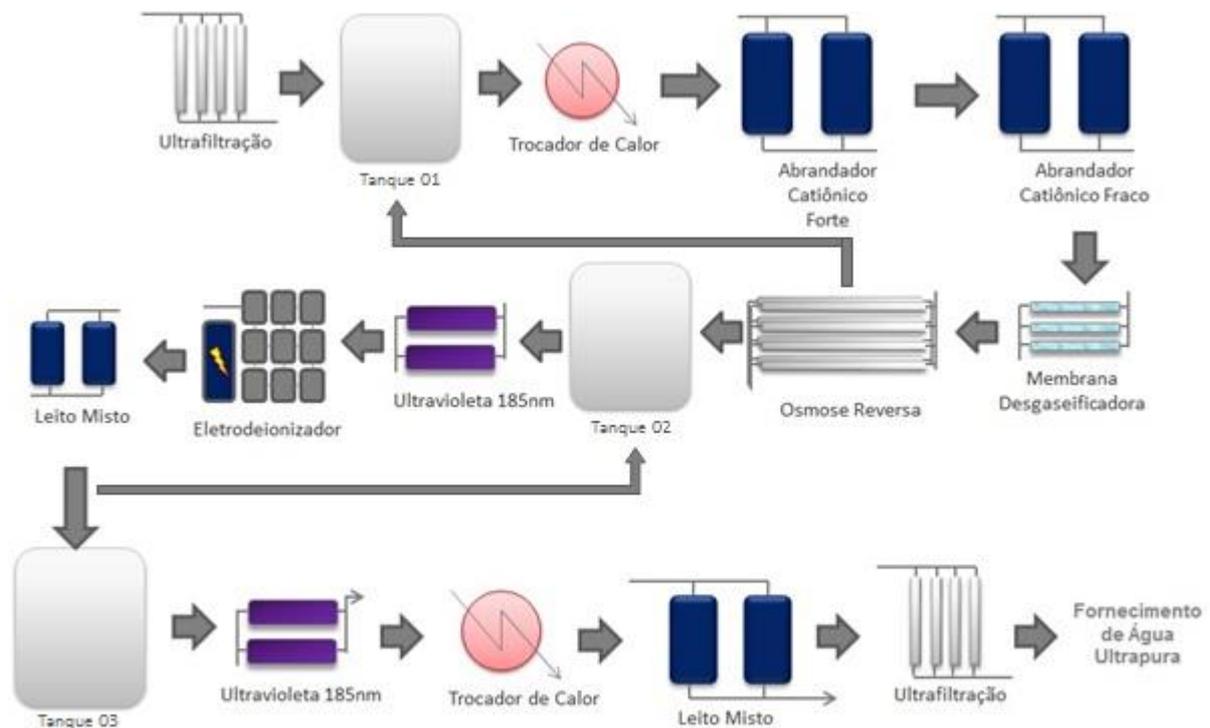


Figura 3.3 Fluxograma de planta de produção de água ultrapura para semicondutores como fonte de abastecimento água potável, localizada em Porto Alegre - RS

As diferenças entre os fluxogramas das plantas ilustradas estão na ultrafiltração do início do processo, as resinas catiônicas, ultravioleta 185 nm e eletrodeionizador. A ultrafiltração prevê a remoção de substâncias particuladas com diâmetro maior de 20 μm . Os vasos ablandadores de resina catiônica forte e de resina catiônica fraca não removem o COT, mas trabalham em conjunto com a membrana desgaseificadora e a adição de ácido clorídrico. Juntos eles removem a dureza e alcalinidade presentes da água. Nesta configuração, a osmose reversa pode operar com menor espaço físico e pH alcalino. Este pH favorece a rejeição de boro (Prats et al, 2000), sílica e COT, o peso molecular de compostos orgânicos aumenta devido a hidratação das moléculas (Knap, 2010). O valor médio para COT

na alimentação da osmose reversa é $2,2 \text{ mgL}^{-1}$ no permeado desta osmose reversa de duplo passo é $30 \text{ } \mu\text{gL}^{-1}$ e pH de 10.

A luz ultravioleta de 185 nm possui energia maior quando comparado ao sistema de 254 nm . Este sistema gera radicais livres com elevada energia ($\text{OH}\cdot$) que são capazes de quebrar algumas ligações de carbono dos contaminantes que passaram pelos equipamentos anteriores. O EDI (eletrodeionização) é capaz de remover qualquer tipo de sais que estejam presentes na água através da aplicação de carga elétrica em seu conjunto de resinas e membranas.

Problemas de COT começaram a surgir na planta ilustrada na Figura 3.4 assim que se iniciou a produção de água ultrapura no ano de 2011. Originalmente este sistema seria capaz de produzir COT menor que $1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, porém os valores sempre se apresentaram maiores, e em raríssimas vezes alcançaram abaixo do limite máximo de $1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$.

Por meio de análises de água em laboratórios especializados, descobriu-se que o principal contaminante da água produzida nesta planta de água ultrapura se trata de ureia (Libman, 2013). As análises foram realizadas por duas metodologias diferentes IC-MS (cromatografia iônica acoplada a um detector de massa) e LC-OCD-OND (cromatografia líquida com detecção de carbono e ligação de nitrogênio) (Huber et al, 2011). Os resultados comprovam que mais de 95% do COT presente na água ultrapura é causado pela presença de ureia, assim como no permeado da osmose reversa a ureia representa mais do 60% do COT (Anexos 1, 2 e 3).

Nesta mesma planta foi constatado que em períodos chuvosos, como no inverno, os valores de COT eram muito mais elevados quando comparados a épocas de seca. Na Figura 3.5 percebe-se uma correlação entre o nível do Lago Guaíba, fonte de abastecimento da água municipal, e a concentração de COT da água ultrapura produzida. Os altos valores de TOC no Lago Guaíba estão relacionados com o índice pluviométrico da região, dados fornecidos pela Metroclima, ilustrado na Figura 3.6.

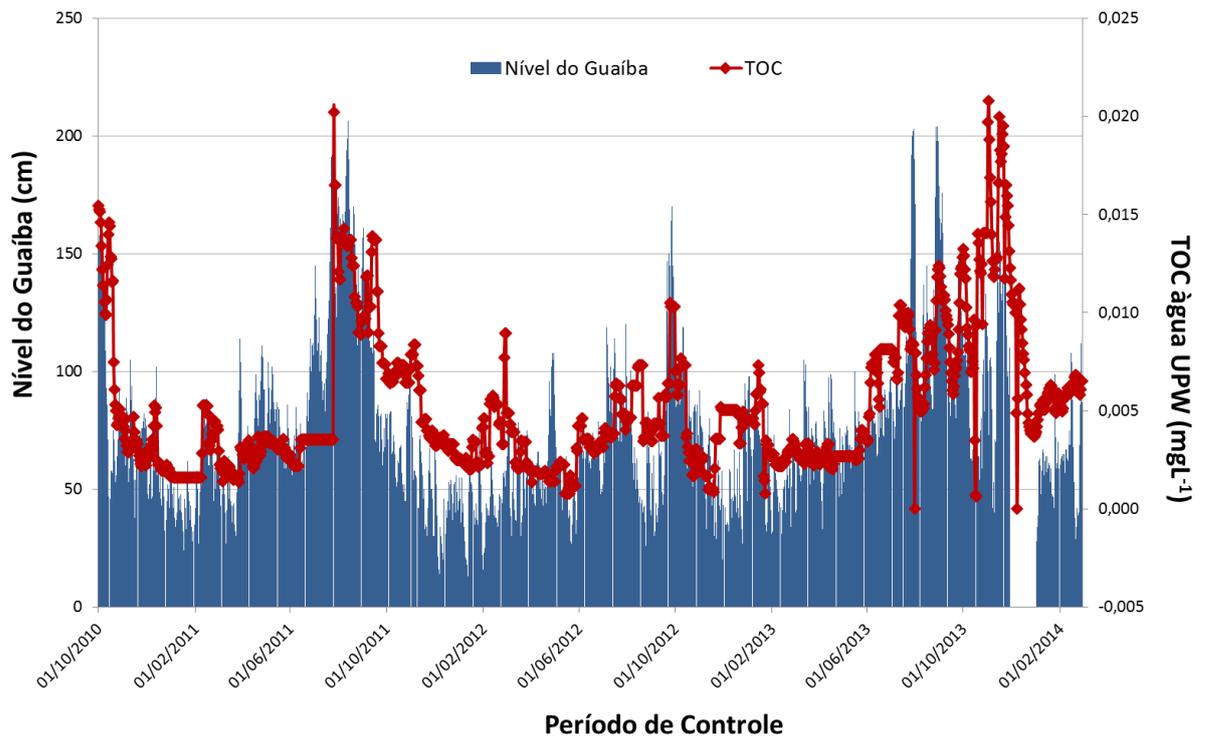


Figura 3.4 Valores do nível do Lago Guaíba e de COT na água ultrapura durante o período de 01/10/13 a 28/02/14.

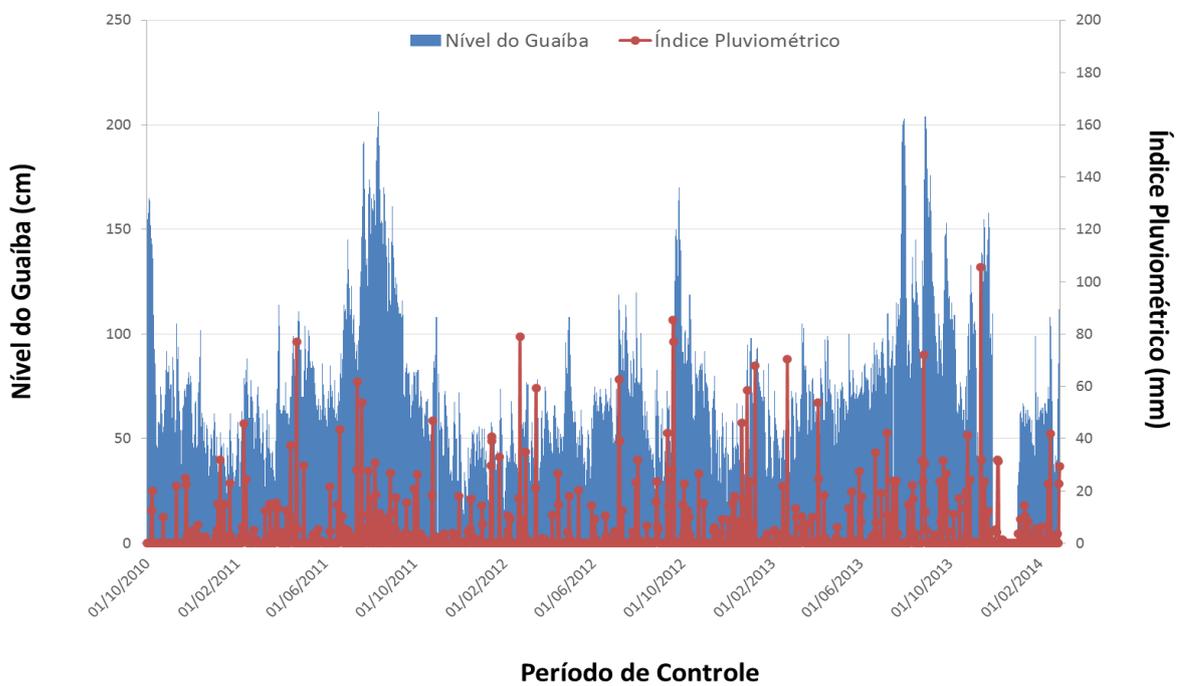


Figura 3.5 Valores do nível do Lago Guaíba e do índice pluviométrico na região metropolitana durante o período de 01/10/13 a 28/02/14.

Segundo os autores Knap (2010), Lee(2001) e Benitez (2009) o método que possui maior eficiência de remoção de compostos orgânicos é a osmose reversa e mesmo assim é capaz de remover apenas 25% da ureia presente na água, isso devido ao material utilizado nas membranas. Em geral são manufaturadas em poliamidas TFC (*Thin Film Composite*) compostas de monômeros de amida que possuem afinidades, forma similar e caráter neutro semelhantes a molécula de ureia conforme Figura 3.7 (Shanguo et al, 2001). Como já citado, a ureia (Figura 3.8) é uma molécula neutra, de pequeno volume espacial e muito estável.

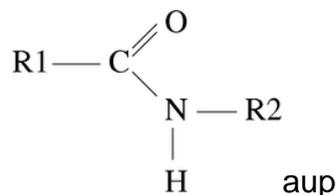


Figura 3.6 Monômero da poliamida.

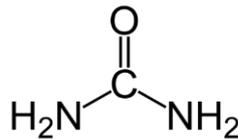


Figura 3.7 Molécula de ureia.

Estudos para remoção da ureia por processos biológicos e processos de oxidação avançada (AOP) foram realizados e apresentaram sucessos em seus resultados como a combinação UV/persulfato, UV/peróxido, UV/ozônio. (Fang, 2012). Em geral, as soluções com altos percentuais de sucesso envolvem investimentos elevados ou de alta complexidade.

Rydzewski (2002) e Kolios (2010) conduziram experimentos de remoção da ureia através da oxidação por hipobromito em plantas de água ultrapura e comprovam a capacidade de oxidação da ureia. Kolios (2010) trabalhou com a reação do hipoclorito e sal de bromo para produzir hipobromito, enquanto Rydzewski (2002) utilizou o ozônio como agente oxidante para oxidar o bromo. A reação entre ureia e hipobromito já é abordada desde o início do século XX em pesquisas da

área médica, o principal objetivo é a quantificação de ureia no sangue humano (Chinard, 1948). Os bons resultados apresentados nas pesquisas de Rydzewski (2002) e Kolios (2010) combinados aos baixos custos de reagentes e do investimento envolvido, facilidade de adaptação ao sistema existente, tornou esta alternativa atrativa para aplicação no processo industrial.

3.2. Formação do íon hipobromito

Compostos de bromo estão presentes em todas as fontes de água potável geralmente em baixas concentrações ($\mu\text{g L}^{-1}$) e a cloração os oxida dando origem a diferentes compostos de uma matriz complexa, conforme Tabela 3.1. O processo de cloração da água ainda pode causar a formação de cloroaminas, entretanto na presença de NOM (*Natural Organic Matter*) esta reação é desfavorecida (Heeb, 2013).

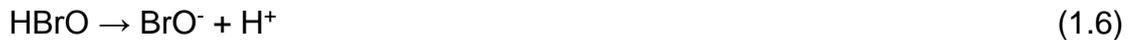
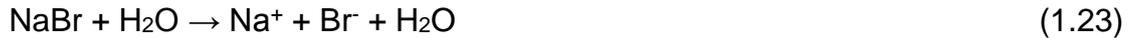
Tabela 3.1 Reações, constante de equilíbrio e constante de velocidade das principais reações entre compostos de bromo e de cloro em água, $\mu = 1 \text{ M}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (Heeb, 2013).

Equação	Reação	Constante de Equilíbrio	Constante de Velocidade
1.4	$\text{HOCl} \leftrightarrow \text{OCl}^- + \text{H}^+$	$pK_a = 7,47$	
1.5	$\text{HOCl} + \text{Br}^- \leftrightarrow \text{HOBr} + \text{Cl}^-$	$1,5 \times 10^5$	$k_{1,5} = 1,55 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
1.6	$\text{HOBr} \leftrightarrow \text{OBr}^- + \text{H}^+$	$pK_a = 8,8; 2,1 \times 10^{-9}$	
1.7	$\text{OCl}^- + \text{Br}^- \leftrightarrow \text{OBr}^- + \text{Cl}^-$		$k_{1,7} = 9 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
1.8	$\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HOBr} + \text{Br}^- + \text{H}^+$	$6,1 \times 10^{-9} \text{ M}^2$	$k_{1,8} = 9,7 \times 10^1 \text{ s}^{-1}$ $k_{-1,8} = 1,6 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
1.9	$\text{Br}_2 + \text{Br}^- \leftrightarrow \text{Br}_3^-$	$1,61 \times 10^1 \text{ M}^{-1}$	$k_{1,9} = 9,6 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ $k_{-1,9} = 5,5 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$
1.10	$2\text{HOBr} \leftrightarrow \text{Br}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$6,31 \text{ M}^{-1}$	
1.11	$\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HOCl} + \text{Cl}^- + \text{H}^+$	$1,04 \times 10^{-3} \text{ M}^2$	$k_{1,11} = 2,23 \times 10^1 \text{ s}^{-1}$ $k_{-1,11} = 2,14 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

1.12	$BrCl + H_2O \leftrightarrow HOBr + Cl^- + H^+$	$1,3 \times 10^{-4} M^2$	$k_{1,12} = 3,0 \times 10^6 s^{-1}$
1.13	$BrCl + H_2O \leftrightarrow HOCl + Br^- + H^+$	$8,7 \times 10^{-10} M^2$	$k_{1,12} = 3,0 \times 10^6 s^{-1}$
1.14	$2BrCl \leftrightarrow Cl_2 + Br_2$	$7,6 \times 10^{-3}$	
1.15	$BrCl + Cl^- \leftrightarrow Cl_2 + Br^-$	$9,1 \times 10^{-7}$	
1.16	$Cl_2 + Cl^- \leftrightarrow Cl_3$	$1,8 \times 10^{-1} M^{-1}$	
1.17	$Cl_2 + Br^- \leftrightarrow BrCl_2^-$	$4,2 \times 10^6 M^{-1}$	$k_{1,17} = 7,7 \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$
1.18	$BrCl + Cl^- \leftrightarrow BrCl_2^-$	$3,8 M^{-1}$	
1.19	$Br_2 + Cl^- \leftrightarrow Br_2Cl^-$	$1,3 M^{-1}$	
1.20	$BrCl + Br^- \leftrightarrow Br_2Cl^-$	$1,8 \times 10^4 M^{-1}$	$k_{1,20} > 10 M^{-1} s^{-1}$
1.21	$HOBr + HOCl \leftrightarrow BrOCl + H_2O$	$3,47 \times 10^{-1} M^{-1}$	
1.22	$2HOCl \leftrightarrow Cl_2O + H_2O$	$1,51 \times 10^{-2} M^{-1}$	

Em processos oxidativos o brometo pode ser oxidado por ozônio, cloramina e oxidantes a base de cloro. Hoigné e Bader (1994) concluíram que o dióxido de cloro e a cloramina oxidam o brometo em uma taxa de reação muito lenta. Heeb (2013) descreve que a reação com o ácido hipocloroso é dez vezes mais rápida comparada ao ozônio. A formação de hipobromito pode ser alcançada através da reação de um agente oxidante com um sal de bromo (Abdullin, 1997).

Uma das maneiras de obter o íon hipobromito é através da reação do sal de bromo (por exemplo: brometo de sódio) e ozônio, conforme Equação 1.23, 1.24 e 1.25 (Rydzewsky, 2002). Neste caso é necessário tomar os devidos cuidados de forma a evitar a formação de bromato (Equação 1.25), um produto indesejável. Para isso o pH da água onde ocorre a reação de formação do hipobromito deverá ser mantido entre 5,9 e 6,3.



Conforme Rydzewski (2002), que conduziu estudo de oxidação da ureia com o uso de hipoclorito, individualmente o ozônio ou o íon brometo não reagem com a ureia. Porém a formação do hipobromito induz a remoção da concentração de ureia de forma satisfatória. Em seu trabalho, Rydzewski concluiu que é necessária $20 \mu\text{gL}^{-1}$ de hipobromito para a remoção de $25 \mu\text{gL}^{-1}$ a $5 \mu\text{gL}^{-1}$ de ureia. O percentual máximo de remoção de ureia foi de 94,1%. O melhor rendimento, quando comparado as quantidades de brometo de sódio e ozônio utilizadas, esteve entre os valores de 73,8% e 91,8% de remoção de ureia com $30 \mu\text{gL}^{-1}$ de NaBr e 15 minutos de injeção de ozônio. O autor não faz referência da concentração e pureza do ozônio utilizado em seus testes.

De outra maneira, Kolios (2010) descreve a formação de hipobromito através da reação de um agente oxidante, podendo ser o hipoclorito de sódio que é comercialmente mais acessível, com um sal de bromo, no caso o brometo de sódio. As Equações 1.26 e 1.4 descrevem a dissociação do hipoclorito de sódio em água e a formação do ácido hipocloroso e hidróxido de sódio. O NaOH é uma base de caráter forte enquanto HOCl é um ácido fraco ($\text{pK}_a = 7,47$), o resultado é uma solução de pH alcalino. Quando o hipoclorito está na presença dos íons bromo, ocorre uma reação de oxidação para ácido hipobromoso e dissociação em íon hipobromito (Farkas, 1949), conforme Equações 1.27, 1.5 e 1.6.





De acordo com as constantes de reação e o equilíbrio termodinâmico (Tabela 3.1), a formação do hipobromito está ligada mais à presença do ácido hipocloroso e não do íon hipoclorito. A formação do ácido hipobromoso também é favorecida devido à ordem de grandeza das suas constantes de equilíbrio e de velocidade de formação, comparadas as possíveis reações durante a oxidação do bromo (Heeb et al, 2013; Kumar et al, 1987). O íon hipobromito está presente em maior quantidade na solução em pH alcalino, comparado ao ácido hipobromoso ($\text{pK}_a = 8,8$), Figura 3.9 (Heeb et al, 2013, Jolley et al, 1982).

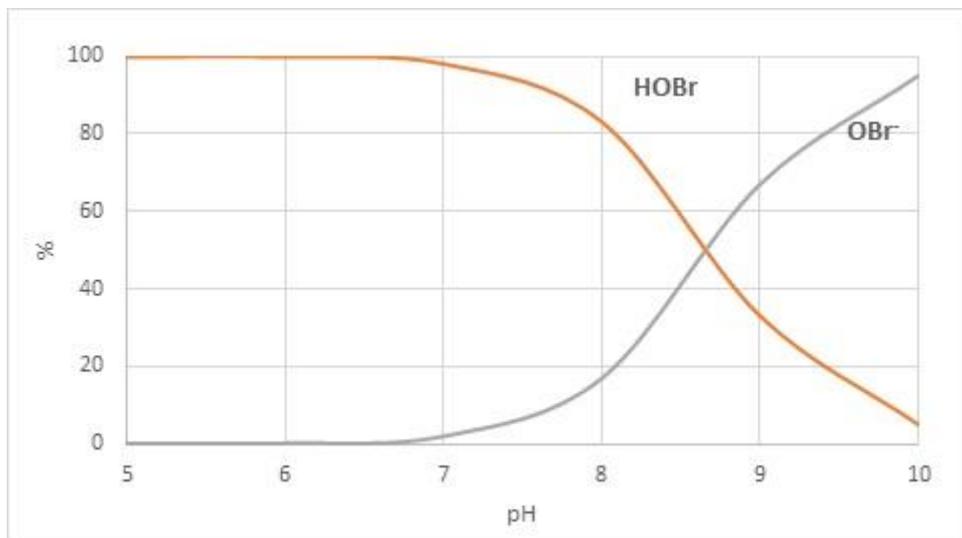
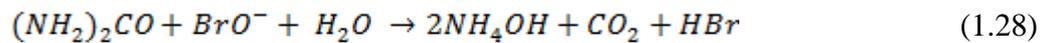


Figura 3.8 Curva de equilíbrio entre ácido hipobromoso e íon hipobromito a 25°C e concentração de bromo de 4 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 10 mgL^{-1} de cloro livre. (Jolley, 1982).

3.3. Reação do hipobromito com a ureia

Em geral a reação do HOBr é lenta com amidas devido a desativação do nitrogênio pelo grupo carbonil adjacente (Heeb, 2013). Em contraste algumas amidas, como as de segunda ordem, apresentam taxas de reação elevadas com o hipobromito (Heeb, 2013). Segundo Emmet (1969) a ureia é completamente oxidada em 10 minutos pelo hipobromito em soluções alcalinas.

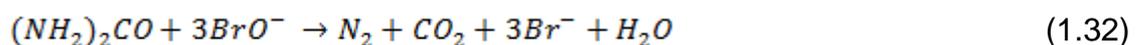
A oxidação da ureia com o reagente hipobromito se dá através da Equação 1.28, também conhecida como Reação de Degradação de Hoffman, onde as amidas reagem com bromo, cloro ou hidróxido de sódio para a formação de aminas primárias.



O ácido hipobromoso reage rapidamente com a amônia formando bromoaminas conforme Equações 1.29, 1.30 e 1.31. A dibromoamina é predominante, enquanto monobromoamina e tribromoamina são presentes somente em pH alcalino. As reações de formação de bromoaminas são muito mais rápidas, analogamente aos mecanismos de formação de cloroaminas (Jolley, 1982).



Kolios (2010), Abdullin (1997) e Chinard (1948) mencionam que a ureia pode reagir com hipobromito de forma diferente, se for aumentada a quantidade de reagente oxidante (Equação 1.32 e 1.33). Os produtos desta reação podem facilmente serem removidos da água em processos com troca iônica e eletrodeionização.





A reação de formação do íon hipobromito possui algumas propriedades a serem adotadas para formação máxima do produto final: ao menos um brometo inorgânico deverá reagir com uma molécula de um agente oxidante em meio aquoso; a razão mínima de oxidação da ureia é 3 mols de hipobromito para cada mol de ureia na solução; o pH da reação com a ureia deveria ser maior que 8, preferivelmente entre 8 e 11, onde segundo Kolios (2010), há o favorecimento da quebra de compostos nitrogenados, também neste pH o equilíbrio beneficia a formação do íon hipobromito.

A reação do hipobromito com a ureia é desejada na alimentação do sistema de água ultrapura. O Tanque 01 da Figura 3.4 apresenta pH alcalino devido a recirculação de água permeada da osmose reversa, que opera com pH próximo a 10,5. Desta forma não é necessário ajuste de pH para reação do hipobromito com a ureia. O sistema posterior é capaz de remover os sais inseridos do sistema devido ao brometo de sódio e hipoclorito na formação de hipobromito.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para os experimentos foram preparadas soluções com água ultrapura (Resistividade $\geq 18,2 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$, COT $< 5 \mu\text{g L}^{-1}$, CFU $< 5\text{L}^{-1}$), ureia PA, hidróxido de sódio PA, brometo de sódio PA da Synth®. O hipoclorito de sódio (6%) PA e bissulfito de sódio PA utilizados foram da Vetec®. Foram preparadas as soluções mães: $0,0083 \text{ molL}^{-1}$ de brometo de sódio; $0,016 \text{ molL}^{-1}$ de ureia; $0,0083 \text{ molL}^{-1}$ de hipoclorito de sódio; $0,167 \text{ molL}^{-1}$ de bissulfito de sódio, $0,1 \text{ molL}^{-1}$ de hidróxido de sódio. O bissulfito de sódio foi utilizado como agente redutor para cessar a reação de bromo livre, e a solução de hidróxido de sódio foi utilizada para correção do pH das amostras de água. A concentração de ureia nas amostras de água foi sempre mantida em $1,6 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$. Assumiu-se a concentração de ureia nas amostras maiores que os valores encontrados na água potável para avaliar o pior cenário.

Para analisar a oxidação da ureia com o hipobromito foram utilizados dois tipos de água como solvente: ultrapura (AUP) e potável (AP- rede pública de abastecimento). As principais características físico-químicas dessas águas estão indicadas na Tabela 4.1. A água ultrapura foi considerada para avaliar as melhores condições de oxidação da ureia, enquanto a água potável o comportamento da reação quando em presença de outros compostos. A água potável utilizada já clarificada e pré-clorada pela concessionária (conforme Portaria Nº 2914/2011), foi clorada novamente (tricloroisocianúrico, 90% cloro ativo, Hidrodomi) a concentração $2,5 \text{ mgL}^{-1}$ de cloro livre residual durante 72 horas referente ao tempo de residência no tanque de abastecimento. Após, foi ultrafiltrada (X-flow 55 Aquaflex Pentair, poro nominal $0,02 \mu\text{m}$), o cloro residual presente foi $0,5 \text{ mg L}^{-1}$. Devido à ultrafiltração, podemos considerar a amostra como livre de partículas, colóides, vírus, bactérias e biopolímeros (Tian, 2010, Antón et al, 2015), e quanto ao tempo de cloração prolongado (72 h) podemos inferir que a ureia originária da concessionária foi consideravelmente reduzida conforme Blatchley (2010).

Tabela 4.1 Principais propriedades físico-químicas das águas utilizadas nos testes de remoção de ureia.

Propriedade	Unidade	Água Ultrapura AUP	Água Potável AP
pH		6,8	6,9
Alcalinidade	mg CaCO ₃ L ⁻¹	0	10,9
COT	mg C L ⁻¹	<0,01	2,2
Cloreto	mg L ⁻¹	<5 x 10 ⁻⁶	14,6
Cloro Livre	mg L ⁻¹	<5 x 10 ⁻⁶	0,5
Dureza Total	mg CaCO ₃ L ⁻¹	<2 x 10 ⁻⁶	26
Fluoretos	mg L ⁻¹	<10 x 10 ⁻⁶	0,6
Nitratos	mg L ⁻¹	<5 x 10 ⁻⁶	1
Silica	mg L ⁻¹	<0,5 x 10 ⁻³	8
Turbidez	NTU	<0,1	0,2
Sulfato	mg L ⁻¹	<10 x 10 ⁻⁶	29
Alumínio	mg L ⁻¹	<1 x 10 ⁻⁶	0,06
Bário	mg L ⁻¹	<0,5 x 10 ⁻⁶	<1 x 10 ⁻³
Estrôncio	mg L ⁻¹	<0,2 x 10 ⁻⁶	<1 x 10 ⁻³
Ferro	mg L ⁻¹	<2 x 10 ⁻⁶	<1 x 10 ⁻³
Manganês	mg L ⁻¹	<0,5 x 10 ⁻⁶	<0,5 x 10 ⁻³

4.1. Testes de remoção

Os testes de remoção da ureia foram realizados em duas etapas. A primeira consistiu na produção *in situ* de hipobromito a partir de soluções de brometo de sódio e hipoclorito de sódio. Inicialmente as soluções de brometo de sódio e

hipoclorito foram misturadas em um erlenmeyer de vidro de 50mL, sem agitação e temperatura de 25 °C onde a reação de formação do hipobromito ocorreu. O tempo de reação foi monitorado conforme indicado na Tabela 4.2.

A segunda etapa ocorreu imediatamente após, quando a solução contendo hipobromito recém-formado foi adicionada a amostra de água (1 L) contendo $1,6 \times 10^{-5}$ mol (1 ureia mg L⁻¹ : 0,2 C mg L⁻¹) de ureia a qual teve seu pH previamente corrigido (com solução NaOH 0,1 mol L⁻¹). Após, a reação foi finalizada com adição 1 mL da solução de bissulfito de sódio (0,167 mol L⁻¹). As alterações de volume devido a adição da solução de hipobromito e bissulfito foram desconsideradas para efeitos de diluição da amostra, visto que a variação máxima foi de 1 %.

Os parâmetros avaliados na primeira etapa estão relacionados a formação do íon hipobromito (tempo de formação de hipobromito e concentração de brometo de sódio), a segunda etapa do experimento analisou parâmetros da reação do hipobromito com a ureia (tempo de reação do hipobromito com a ureia, o pH de oxidação da solução de ureia e a concentração de hipobromito na solução de ureia). A Tabela 4.2 mostra um sumário das condições experimentais utilizadas.

Tabela 4.2 Condições experimentais utilizadas para a remoção de ureia, na concentração inicial da solução de $1,67 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, por hipobromito gerado in situ.

Teste	1ª etapa		Tempo de reação (s)	2ª etapa		
	Brometo (mol L ⁻¹)	Hipoclorito (mol L ⁻¹)		Hipobromito Formado* (mol L ⁻¹)	pH	Tempo de Reação Ureia (min)
1	0,00417	0,00416	180	$3,13 \times 10^{-5}$	10,0	30
2	0,00417	0,00416	300	$3,13 \times 10^{-5}$	10,0	30
3	0,00417	0,00416	420	$3,13 \times 10^{-5}$	10,0	30
4	0,00556	0,00277	300	$3,13 \times 10^{-5}$	10,0	30
5	0,00625	0,00208	300	$3,13 \times 10^{-5}$	10,0	30
6	0,00417	0,00416	300	$3,13 \times 10^{-5}$	10,0	30
7	0,00417	0,00416	300	$3,13 \times 10^{-5}$	10,0	30

8	0,00417	0,00416	300	$3,13 \times 10^{-5}$	10,0	30
9	0,00417	0,00416	300	$3,13 \times 10^{-5}$	10,0	30
10	0,00417	0,00416	300	$3,13 \times 10^{-5}$	10,0	60
11	0,00417	0,00416	300	$3,13 \times 10^{-5}$	10,0	90
12	0,00417	0,00416 ⁵	300	$3,13 \times 10^{-5}$	10,5	30
13	0,00417	0,00416	300	$3,13 \times 10^{-5}$	11,0	30

*Calculado considerando uma conversão estequiométrica.

Para avaliar se possíveis contaminações nos reagentes teriam alguma interferência no sistema, foram realizados testes em ambas águas AUP e AP (Tabela 4.3). No ensaio E3 foi considerado que o brometo de sódio isolado não reagiria com compostos orgânicos, visto que não se trata de um agente oxidante e em água comporta-se como um sal comum dissociando-se. Todos os ensaios deste trabalho foram realizados em triplicata, e o valor considerado foi a média aritmética dos resultados.

Tabela 4.3 Concentrações dos reagentes e padrões para verificação de suas interferências nos resultados de COT para água AUP e AP.

Teste	Ureia (mol L ⁻¹)	Brometo de Sódio (mol L ⁻¹)	Hipoclorito (mol L ⁻¹)
E1	0,00	0	0
E2	$1,67 \times 10^{-5}$	0	0
E3	0,00	0,0833	0
E4	$1,67 \times 10^{-5}$	0	0,0833
E5	0,00	0,0833	0,0833

4.2. Métodos Analíticos

A ureia pode ser quantificada por diferentes métodos analíticos como cromatografias líquidas, iônicas, quimiluminescência (Francis, 2004), oxidação eletroquímica (Patzner, 1990) e espectrofotometria (Emmet, 1969). Dentre estas

técnicas o limite de detecção é elevado, ou quando não, o investimento necessário é alto. Procurou-se por uma metodologia de análise que pudesse fornecer resultados confiáveis quanto a variação de ureia nos testes, visando a aplicabilidade na indústria. Desta forma, a ureia foi quantificada como COT.

A forma de quantificação do carbono orgânico total geralmente se faz pela diferença entre o carbono total subtraído pelo carbono inorgânico, conforme a Equação 1.31.

$$TOC = TC - IC \quad (1.31)$$

Ao adicionarmos o padrão de ureia em uma amostra, a qual já tenha valor de COT previamente conhecido, o incremento no valor de COT estará diretamente correlacionado ao carbono presente na molécula de ureia. Devido a massa de carbono presente na molécula de ureia (12g C:60g (NH₂)₂CO) o valor de COT deverá ser multiplicado por cinco para a concentração de ureia.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Influência dos padrões e reagentes

Observa-se na Tabela 5.1 os valores encontrados de COT para as amostras de controle e os ensaios nas soluções de reagentes examinados individualmente. Similiar para o caso da água potável como água ultrapura, a adição de 1 mg de ureia em 1 litro de amostra resultou em $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ de COT, os resultados obtidos foram coerentes quanto ao valor esperado. Percebeu-se claramente que o hipoclorito não possui capacidade de oxidar a ureia no período considerado. Como dito antes, a oxidação da ureia através da ação do cloro livre é uma reação muito lenta, necessitaria de aproximadamente 24h para oxidar a ureia em nitratos ou cloroaminas (Blatchley, 2010).

Tabela 5.1 Resultados preliminares dos valores de COT relativo as interferências dos reagentes e padrões em amostra de 1 litro de água potável (AP) e água ultrapura (AUP) de acordo com os testes realizados na Tabela 4.3.

Amostra	Ureia (mol L^{-1})	Brometo de Sódio (mol L^{-1})	Hipoclorito (mol L^{-1})	AUP (mg L^{-1})	AP (mg L^{-1})
E1	0,00	0	0	$0,04 \pm 1\%$	$2,2 \pm 0,3\%$
E2	$1,67 \times 10^{-5}$	0	0	$0,24 \pm 2\%$	$2,4 \pm 0,2\%$
E3	0,00	0,0833	0	$0,16 \pm 4\%$	$1,47 \pm 2\%$
E4	$1,67 \times 10^{-5}$	0	0,0833	$0,24 \pm 1\%$	$2,4 \pm 0,3\%$
E5	0,00	0,0833	0,0833	$0,04 \pm 13\%$	$1,10 \pm 0,5\%$

Observou-se na Tabela 5.1 um valor inesperado de COT quando somente brometo de sódio foi adicionado a amostra contendo ureia (E3). Neste caso não

houve a prévia formação de hipobromito. Para a amostra de água ultrapura o COT foi acrescido em $0,12 \text{ mgL}^{-1}$, enquanto na água potável ocorreu uma remoção na ordem $0,93 \text{ mgL}^{-1}$. Segundo Heeb (2013), pode-se inferir no caso da água potável que a presença do cloro residual do pré-tratamento ($0,5 \text{ mgL}^{-1}$) provocou a formação do hipobromito na amostra. Ao contrário no resultado de água ultrapura, o acréscimo do valor de COT pode ter sido resultado de traços de contaminantes na solução de brometo de sódio ou no manuseio das amostras, combinado com a ausência de qualquer tipo de oxidante. Os valores de COT para amostra de AUP (E1) são muito pequenos e podem ser facilmente contaminados. De acordo com o fabricante do analisador e dos *vials* de amostragem, o processo de manuseio da água ultrapura acresce no mínimo $0,01 \text{ mgL}^{-1}$, desta forma pode-se considerar que o valor $0,04 \text{ mgL}^{-1}$ no resultado da amostra E1 representa um acréscimo normal do sistema.

No teste em que foi adicionado hipobromito em água AUP (E5), sem adição de ureia, não houve modificação no COT inicial. Esta informação reafirma que para o ensaio E3 em AUP o incremento do valor pode ser causado por contaminação externa. Por outro lado, no ensaio E5 para a água potável, os valores exibem significativa remoção de COT (1 mgL^{-1}). Este resultado indica que o hipobromito é capaz de oxidar outras espécies de compostos orgânicos. Partículas orgânicas, de tamanho menor que o poro da membrana de ultrafiltração, estarão presentes na água potável, por exemplo ácido fúlvicos, ácido húmicos, herbicidas, pesticidas e corantes sintéticos (Lowe, 2008). Comparando estes resultados percebe-se que o hipobromito oxida estas espécies orgânicas enquanto o hipoclorito não, confirmando que o hipobromito apresenta maior capacidade de oxidação (Kumar, 1987).

5.2. Tempo de formação do hipobromito

Na Figura 5.1 estão indicados os resultados dos valores de COT para as alterações do tempo de formação do hipobromito – testes 1, 2, 3 (Tabela 4.2). Os valores indicam que o tempo ótimo de formação do hipobromito para maior remoção do COT na AUP são 300 segundos, enquanto na água potável a variação foi

indiferente. Este resultado não é surpreendente, pois de acordo com Kolios (2010) o tempo ideal está entre 120 e 300 segundos.

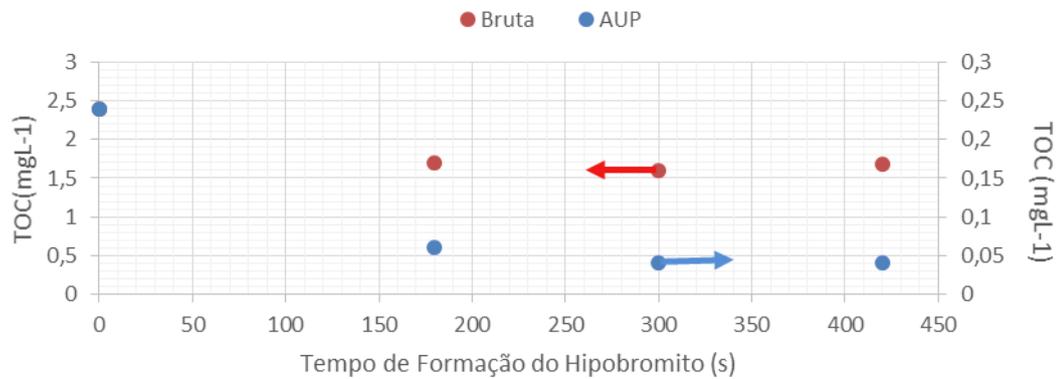


Figura 5.1 Resultados dos valores finais de COT (mg L^{-1}) para água AUP (à direita) e água potável (à esquerda) do ensaio com variação no tempo de formação do hipobromito, concentração inicial de $0,24 \text{ mg L}^{-1}$ para AUP e $2,4 \text{ mg L}^{-1}$ para AP.

5.3. Variação do pH da solução e tempo de oxidação da ureia

Os resultados para os ensaios com variação no tempo de oxidação da ureia – testes 2, 10, 11 (Tabela 4.2) são ilustrados na Figura 5.2. Para os testes de tempo de oxidação da ureia, no caso da água ultrapura, o tempo de 30 minutos reduziu cerca de 85% do COT, entre 60 e 90 minutos o sistema ingressava em estado estacionário. Já para os resultados de água potável não houveram modificações perceptíveis, o que pode estar relacionado as diferentes concentrações de compostos orgânicos em cada tipo de água.

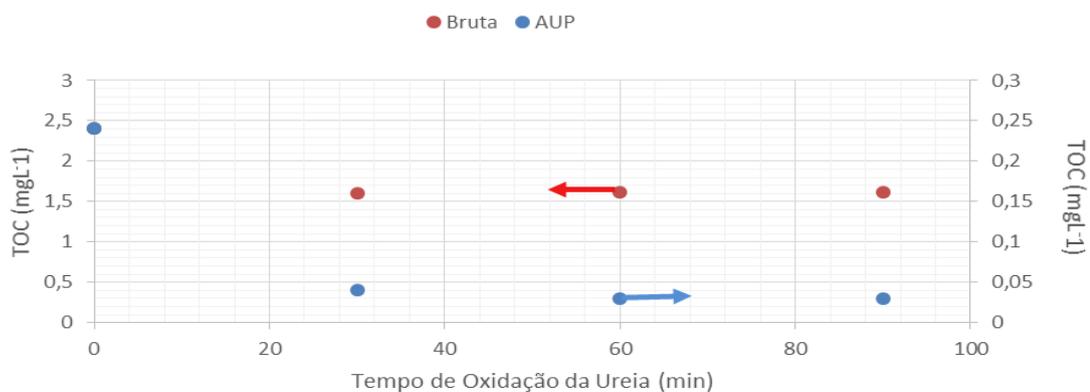


Figura 5.2 Resultados dos valores finais de COT (mg L^{-1}) para água ultrapura (AUP) (à direita) e água potável (AP) (à esquerda) do ensaio com variação no tempo de oxidação da ureia, concentração inicial de $0,24 \text{ mg L}^{-1}$ para AUP e $2,4 \text{ mg L}^{-1}$ para AP.

Observa-se na Figura 5.3 os resultados dos ensaios com alteração no pH da solução de ureia – testes 2, 12, 13 (Tabela 4.2). Em relação ao pH da solução onde ocorreu a oxidação da ureia, ambos resultados de água AUP e potável estão em acordo. O pH ótimo para a oxidação da ureia analisado foi de 10.

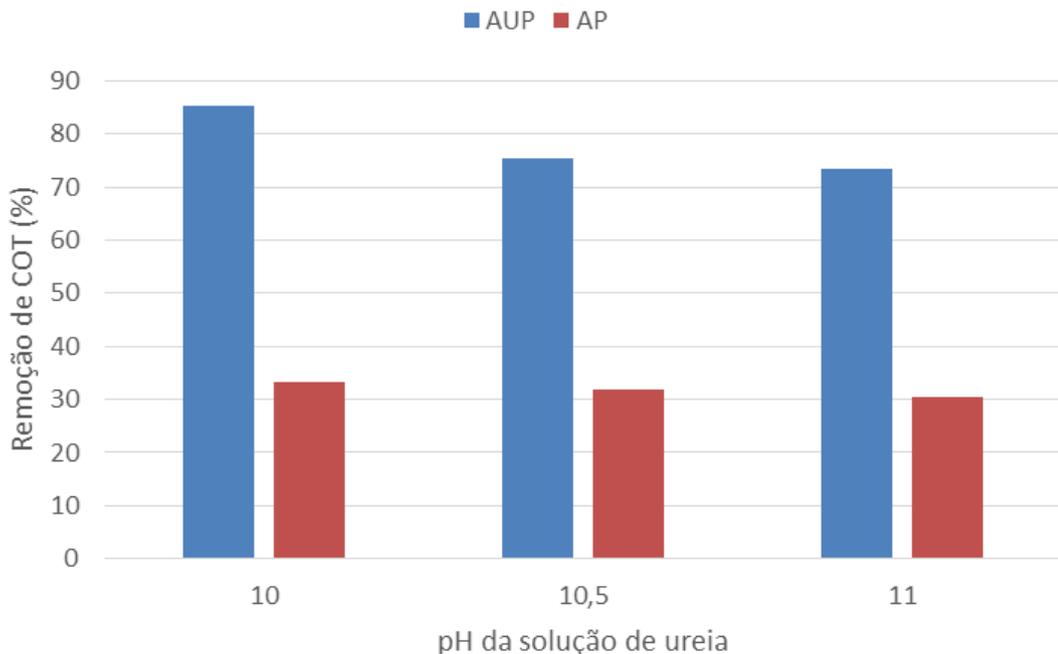


Figura 5.3 Resultados dos valores de remoção de COT em porcentagem para água ultrapura (AUP) e água potável (AP) do ensaio com variação no pH da solução, concentração inicial de $0,24 \text{ mg L}^{-1}$ para AUP e $2,4 \text{ mg L}^{-1}$ para AP.

De acordo com a Tabela 5.2, mesmo com resultados melhores a influência do pH é baixa com variação máxima de $0,02 \text{ mgL}^{-1}$ para água AUP e $0,07 \text{ mgL}^{-1}$ quando comparados os valores finais de COT para diferentes pH. Segundo Jolley (1982), Rydzewski (2013) e Kolios (2010) o íon OBr^- reage em maiores proporções quando em pH acima de 8,7. De acordo com a Figura 3.9, em pH 9 o bromo presente na solução estará em aproximadamente 67% na forma de OBr^- , enquanto no pH 10 estará em 95%. Por esta razão não foram realizados testes abaixo de pH 10.

Tabela 5.2 Valores de COT (mgL⁻¹) inicial e final para ensaios com variação do pH da solução com ureia.

Água Potável		
pH	COT inicial (mg L ⁻¹)	COT final (mg L ⁻¹)
10	2,4	1,60
10,5	2,4	1,64
11	2,4	1,67
Água Ultrapura		
pH	COT inicial (mg L ⁻¹)	COT final (mg L ⁻¹)
10	0,24	0,035
10,5	0,24	0,040
11	0,24	0,064

5.4. Remoção da ureia em diferentes concentrações de hipobromito

Os resultados para as concentrações testadas de hipobromito (testes 2, 6, 7, 8 e 9) estão compilados na Figura 5.4. É notório que em água ultrapura o íon hipobromito possui capacidade de reagir com a ureia comprovando as pesquisas de Kolios (2010) e Rydzewski (2003), neste estudo isso pode ser deduzido devido a remoção do COT. Porém ainda no cenário água ultrapura, a oxidação da ureia é influenciada pela concentração do hipobromito, quando acima de $3,12 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ a remoção da ureia é minimizada. Uma hipótese para este fenômeno pode estar ligada a formação de bromoaminas através da presença de amônia, a qual é produto da oxidação da ureia. Nas equações 1.29, 1.30 e 1.31 estão as equações de reação para formação de bromoaminas por ácido hipobromoso. Mesmo em menores quantidades em pH alcalino, o ácido hipobromoso é reativo.

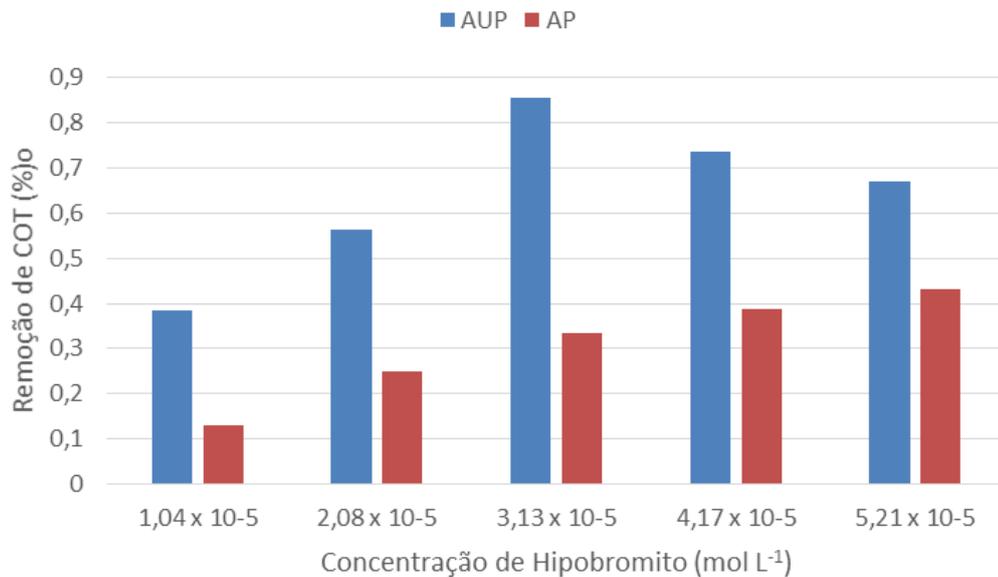


Figura 5.4 Valores de remoção de COT (%) para diferentes concentrações de hipobromito em AUP e AP.

Enquanto isso, percebe-se que quanto maior a concentração de hipobromito na solução maior a remoção do COT. Este acontecimento já foi relatado por Fang (2012) e pode ser esclarecido devido a presença de compostos orgânicos na água da potável, de acordo com os resultados previamente descritos.

Na Figura 5.5 são apontados os valores para os testes de variação da concentração de brometo de sódio, afim de formar hipobromito. Neste ensaio a foi utilizado um excesso de brometo (2:1 e 3:1 Br⁻/HOCl) na amostra de AUP. Para as amostras de água ultrapura os valores finais de COT apresentaram valores próximos. A diferença máxima da concentração final de carbono orgânico nos ensaios de AUP foi 0,009 mgL⁻¹. Notou-se que a maior concentração de brometo ocasionou leve remoção de COT da amostra, este valor reafirma uma possível contaminação no manuseio da solução mãe de brometo de sódio.

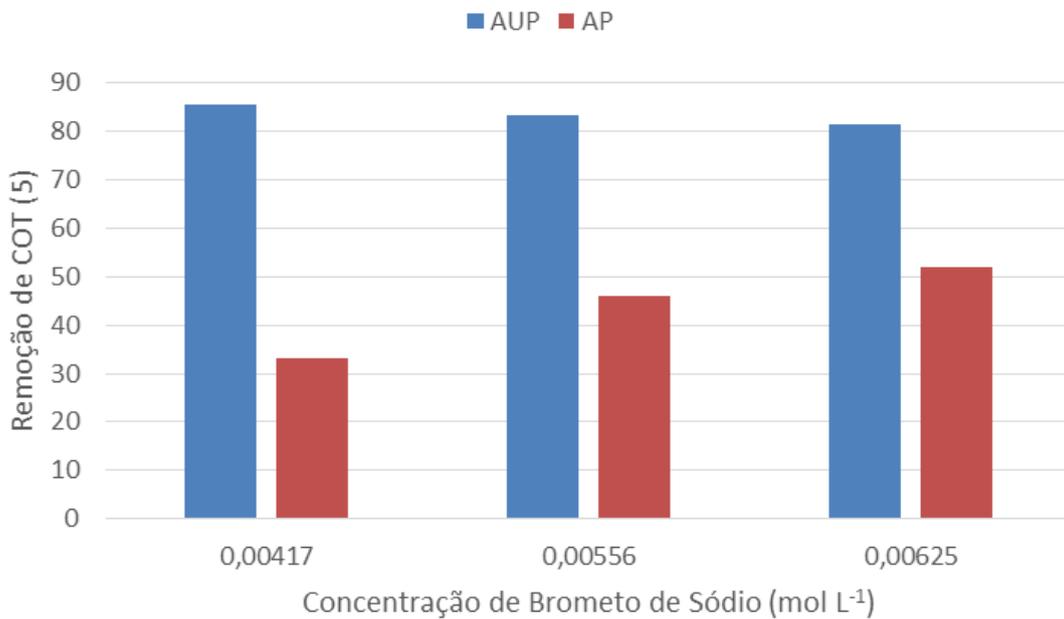


Figura 5.5 Resultados da remoção dos valores de COT para diferentes concentrações de brometo de sódio utilizados na reação de formação do hipobromito em AUP e AP, a concentração constante de hipoclorito (0,00416 molL⁻¹).

Diferentemente da , os resultados para este ensaio com água potável indicam que os valores finais de COT foram menores quanto maior foi a quantidade de brometo utilizado. Esse comportamento vai de encontro aos resultados anteriores, onde foi utilizada água potável sem adição de hipoclorito e ocorreu remoção do COT devido a presença de cloro livre na amostra. Deste modo, é possível inferir que o íon OBr também foi gerado na segunda etapa do estudo.

5.5. Balanço de massa de ureia

Para as amostras de água ultrapura podemos inferir um balanço de massa sob a consideração de que toda a remoção de COT é referente a oxidação da ureia. A Tabela 5.3 contém o balanço de massa da ureia para o ensaio com variação da concentração de hipobromito. Por meio destes valores é possível indicar que este estudo alcançou a remoção máxima de 99,9% da ureia em uma determinada condição para amostra AUP. O ensaio que apresentou este resultado utilizou a concentração de $3,12 \times 10^{-5}$ molL⁻¹ de hipobromito, $1,67 \times 10^{-5}$ molL⁻¹ de ureia inicial, e a reação percorreu pelo intervalo de 30 minutos em pH 10.

Os resultados encontrados na literatura reportam uma remoção máxima de 94,1% da ureia com o mesmo tipo de solvente. As condições relatadas para este resultado utilizam ozônio como agente oxidante para formação do hipobromito. Os ensaios foram conduzidos sob a condição de concentração de 417:1 (mol de hipobromito:mol de ureia), período de 60 minutos para reação entre ureia e hipobromito e concentração inicial em massa de ureia na solução de 0,108 mgL⁻¹ (Kolios, 2010).

Tabela 5.3 Balanço de massa da ureia para ensaio com variação da concentração de hipobromito usando como base de cálculo os valores de COT finais das amostras.

Concentração de Hipobromito	Concentração Inicial			Concentração Final			Remoção da Ureia
	mg L ⁻¹	mgC L ⁻¹	mgUreia L ⁻¹	mol L ⁻¹	mgC L ⁻¹	mgUreia L ⁻¹	
0	0,20	1	0,0167	0,20	1,00	0,01667	0%
1	0,20	1	0,0167	0,12	0,58	0,00958	42,5%
2	0,20	1	0,0167	0,07	0,36	0,00597	64,2%
3	0,20	1	0,0167	0,00	0,001	0,00002	99,9%
4	0,20	1	0,0167	0,03	0,15	0,00246	85,2%
5	0,20	1	0,0167	0,05	0,23	0,00378	77,3%

Para os resultados com água potável como solvente não é possível estimar um balanço de massa, já que carga orgânica presente na água potável possui uma matriz de compostos muito complexa. Nos ensaios de água potável grande parte dos resultados apresentaram valores de oxidação de COT maiores que a massa de ureia em carbono adicionada (0,2 mgC L⁻¹). Desta forma não é possível estimar a quantidade de ureia foi oxidada devido a presença de hipobromito. De qualquer maneira, os resultados para os ensaios com AUP são promissores quando a capacidade do hipobromito oxidar a ureia.

5.6. Variabilidade dos resultados

Outro parâmetro relevante de ser analisado é a variabilidade nos resultados encontrados. As Tabelas 5.4, Tabela 5,5, Tabela 5,6, Tabela 5.7 e Tabela 5.8 apresentam os valores de desvio padrão para os todos os testes realizados com amostras de água ultrapura e água potável.

Tabela 5.4 Desvios padrões dos resultados finais de COT para os ensaios com variação da concentração de hipobromito de AUP e AP.

Concentração de Hipobromito (mgL ⁻¹)	Desvio Padrão (%)	
	AUP	AP
1	0,00	0,28
2	5,41	0,32
3	0,43	0,96
4	3,96	0,78
5	4,28	0,85

Tabela 5.5 Desvios padrões dos resultados finais de COT para os ensaios com variação da concentração de brometo de AUP e AP.

Concentração de Brometo (molL ⁻¹)	Desvio Padrão (%)	
	AUP	AP
5,00E-05	0,00	0,96
1,00E-04	0,25	0,45
1,50E-04	8,16	1,02

Tabela 5.6 Desvios padrões dos resultados finais de COT para os ensaios com variação do pH de reação do hipobromito com a ureia de AUP e AP.

pH	Desvio Padrão (%)	
	AUP	AP
10	0,00	0,96
10,5	5,00	1,54
11	2,00	0,00

Tabela 5.7 Desvios padrões dos resultados finais de COT para os ensaios com variação no tempo de oxidação da ureia para AUP e AP.

Tempo de Oxidação da Ureia (min)	Desvio Padrão (%)	
	AUP	AP
30	0,00	0,96
60	4,80	1,56
90	5,81	0,36

Tabela 5.8 Desvios padrões dos resultados finais de COT para os ensaios com variação no tempo de formação do íon hipobromito para AUP e AP.

Tempo de Formação do Hipobromito (s)	Desvio Padrão (%)	
	AUP	AP
120	3,52	0,68
300	0,00	0,96
420	1,68	1,19

Neste trabalho era utilizado dois solventes com concentração de compostos orgânicos diferentes, para água ultrapura os valores trabalhados foram na ordem de 0,24 a 0,04 mgL⁻¹ enquanto para água potável os números encontravam-se entre 2,4 e 1,4 mgL⁻¹. Desta forma esperava-se que os desvios padrões para cada tipo de solvente utilizado tenham apresentado valores de magnitude diferentes.

A análise dos resultados para a AUP indica que o desvio padrão é maior para água AUP do que para AP. A maior variação para água ultrapura foi 8,16% enquanto que para AP o desvio padrão máximo foi 1,56%. Este valor torna-se coerente pois os valores trabalhados para AUP são 10 vezes menores quando comparados a AP. De maneira geral, a variabilidade dos valores obtidos foi pequena o que torna os resultados deste trabalho mais confiáveis.

6. CONCLUSÕES

Diante dos resultados obtidos pode-se concluir que a formação do íon hipobromito *in situ* através da formação por hipoclorito e brometo de sódio foi alcançada. O hipobromito é capaz de oxidar a ureia presente na água em até 99,9% quando os ensaios foram realizados com água ultrapura.

Para água potável a remoção do carbono orgânico total foi maior que os valores esperados, este motivo pode ser relacionado a presença de diversas cadeias orgânicas que também são oxidadas por hipobromito. Mesmo com ótimos resultados, o valor mínimo de COT obtido foi $0,035 \text{ mgL}^{-1}$ sendo superior ao valor esperado neste trabalho. É difícil afirmar a seletividade do hipobromito em oxidar preferencialmente a ureia devido ao método de análise escolhido. Porém, o resultado nos experimentos em água ultrapura torna evidente que o hipobromito reduz intensamente a ureia.

Os resultados indicam que o pH, assim como tempo de formação do hipobromito, possuem pouca influência na remoção do COT tanto para água ultrapura como água potável. O tempo que a ureia leva para ser oxidada pelo íon hipobromito é próximo a 30 minutos, após a reação entra em estado estacionário.

A presença de cloro livre na água potável pode ter causado uma maior quantidade de íon hipobromito formado quando o sal de bromo foi adicionado em excesso à amostra. Notou-se uma relação em qual a maior concentração de brometo de sódio ocasionou maior remoção do COT. Entretanto para as amostras de água ultrapura os resultados foram contrários, o aumento da concentração de brometo gerou leve incremento no COT possivelmente causado por contaminação no manuseio das amostras.

Para o sistema ilustrado na Figura 3.4 não seria possível a adição de hipobromito no Tanque 01 como previamente analisado. Devido a oxidação de diversos compostos orgânicos, seria necessária a adição de grande quantidade de hipobromito. Porém, um ponto apropriado de aplicação desta solução deverá estar onde a ureia for a fonte de carbono orgânico total predominante, como o caso do permeado da osmose reversa. Portanto o Tanque 02 da Figura 3.4, que também possui pH alcalino devido ao permeado da osmose reversa, torna-se interessante para aplicação do hipobromito.

Devido aos bons resultados obtidos, esta solução pode ser atrativa para escala industrial em indústrias de semicondutores que necessitam um elevado grau de pureza na água ultrapura.

7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar análise e caracterização dos compostos orgânicos oxidados, além da ureia nos ensaios de água potável e verificar a capacidade de oxidação por hipobromito.
- Analisar a quantidade de hipobromito que pode ser formado, quando em água potável, há presença de cloro livre residual.
- Projetar e executar testes em escala piloto com os melhores resultados obtidos para formação do hipobromito e oxidação da ureia.
- Avaliar o ponto mais adequado de aplicação dos resultados obtidos em sistema industrial.
- Realizar teste outras diversidades de sal de bromo para avaliar se há formação do íon hipobromito.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDULLIN, I.F. Electrochemical Generation of Hypohalogenite ions and its Application to Determining Pharmaceuticals, **Journal of Analytical Chemistry**, 52, 1997, p. 264-268.

ANTÓN, Enrique; Álvarez, José. R.; Palacio, Laura; Prádanos, Pedro; Hernández, Antonio; Pihlajamaki, Arto; Luque, Susana. Ageing of polyethersulfone ultrafiltration membranes under long-term exposures to alkaline and acidic cleaning solutions. **Chemical Engineering Science**, 134, 2015, p. 178-195.

BENITEZ, Javier F.; Acero, Juan L.; Real, Francisco J.; Garcia, Carolina. Removal of phenyl-urea herbicides in ultrapure water by ultrafiltration and nanofiltration processes. **Water Research**, 43, 2009, p. 267-276.

BLATCHLEY, Ernest R.; Cheng, Mingming. Reaction Mechanism for Chlorination of Urea. **Environmental Science & Technology**, 44, 2010, p. 8529–8534.

BRASIL. Portaria MS Nº 2914 de 12 dezembro de 2011.

CHEREMISINOFF, N.P. **Handbook of water and wastewater treatment technology**. Woburn, MA, Butterworth-Heinemann, 2002, p. 576.

CHINARD, Francis P. Use of the hypobromite reaction for the estimation of ammonia plus urea nitrogen in urines containing large amounts of protein; the reaction of alkaline hypobromite with proteins. **Journal of Biological Chemistry**, 176, 1948, p. 14449-1497.

DEGENOVA, Jonh. **Ultrapure Water Production**. Department of Chemical and Environmental Engineering University of Arizona. 1999, Board of Regents for the University of Arizona.

DREW, S.; Total organic carbon reduction in ultrapure water processing. **Solid State Technology**, March, 1992.

DUIRK, Stephen E.; Valentine, Richard L. Bromide Oxidation and Formation of Dihaloacetic Acids in Chloraminated Wate., **Environmental Science & Technology**, 41, 2007, p. 7047-7053.

EMMET, Robert T. Spectrophotometric determination of urea natural waters with hypochlorite and phenol. Annapolis, Maryland: Naval Ship Research and Development Laboratory, 1969. Research and Development Report, 2663.

FARKAS, L, Lewin M, Bloch R. The reaction between hypochlorite and bromides. **Journal of the American Chemical Society**, vol 71, 1949, p. 1988–1991.

FANG, Jing-Yun; Shang, Chii. Bromate Formation from Bromide Oxidation by the UV/Persulfate Process. **Environmental Science & Technoogy**, 46, 2012, p. 8976–8983.

FRANCIS, Paul S.; Barnett, Neil W.; Lewis, Simon W.; Lim, Kieran F. Chemiluminescence from the oxidation of urea and ammonia with hypobromite and N-bromosuccinimide. **Talanta**, 64, 2004, p.283–289.

GODEC, R. Measurement and Removal of trace Levels of Urea in semiconductor High-Purity Water, **Ultrapure Water Conference: 2002**, Amsterdam, The Netherlands, 2002.

GRIGORIOS KOLIOS, Lorrach (DE), JOrgen Johann, Monique Bissen, Andreas Muller. Treatment Of Water With Hypobromite Solution. Int CI C02F 9/08, C02F 1/42, C02F 1/44. US 2010/0187175 A1, Jun. 10, 2008, Jul. 29, 2010. United States Patent Application Publication.

HEEB, Michèle B.; Criquet, Justine; Zimmermann-Steffens, Saskia G.; Gunten, Urs von. Oxidative treatment of bromide-containing waters: Formation of bromine and its reactions with inorganic and organic compounds - A critical review. **Water Research**, 48, 2014, p. 15-42.

HOIGNÉ, Jurg; Bader, Heinz. Kinetics of reactions of chlorine dioxide (OCIO) in water- I. Rate constants for inorganic and organic compounds. **Water Research**, 28, 1994, p. 45–55.

HOPE, D.; Billett, M. F.; Cresser, M.S. A review of the export of carbon in river water: Fluxes and processes. **Environmental Pollution**, 84, 1994, p. 301–324.

HUBER, Stefan A.; Balz, Andreas; Abert, Michael. New method for urea analysis in surface and tap waters with LC-OCD-OND (liquid chromatography–organic carbon detection–organic nitrogen detection). **Journal of Water Supply: Research and Technology – Aqua**, 60.3, 2011, p. 159 -166.

HUNG, Haiou; Schwab, Kellogg; Jacangelo, Joseph. Pretreatment for Low Pressure membranes in Water Treatment: A Review, **Environmental Science & Technology**, vol. 43, n° 9, 2009, p. 3011-3019.

JOLLEY, R. L.; Carpenter, J. H **Aqueous chemistry of chlorine: chemistry, analysis, and environmental fate of reactive oxidant species**. Oak Ridge, Tennessee: 1982. Oak Ridge National Laboratory.

KNAP, A; Thomas, G. Critical Ultrapure Water Applications for the Semiconductor Industry. **Ultrapure Water Journal**, vol 27, n° 5, 2010.

KUMAR, Krishan; Margerum, Dale W. Kinetics and Mechanism of General-Acid-Assisted Oxidation of Bromide by Hypochlorite and Hypochlorous Acid. **Inorganic Chemistry**, vol. 26, n°. 16, 1987, p. 2706-2711.

LEE, S.; Lueotow, R. Membrane Rejection of Nitrogen Compounds, **Environmental Science & Technology**, 35, 2001, p. 3008-3018.

LIBMAN, Slava. **Technical Director**, Air Liquide. Contato pessoal realizado em 10 de outubro de 2013.

LOWE, J.; Hossain, Md. M. Application of ultrafiltration membranes for removal of humic acid from drinking water. **Desalination**, 218, 2008, p. 343–354.

OZAKI, H.; Li, H. Rejection of organic compounds by ultra-lowpressure reverse osmosis membrane. **Water Research**, nº 36, 2002, p.123–130.

PATZER, John. F.; Wolfson, S. K.; Yao, S. J. Reactor control and reaction kinetics for electrochemical urea oxidation. **Chemical Engineering Science**, vol. 45, nº 8, 1990, p. 2777-2784.

PRATS, D.; Chillon-Arias, M. F.; Rodriguez-Pastor, M. Analysis of the influence of pH and pressure on the elimination of boron in reverse osmosis. **Desalination**, 128, 2000, p. 269-27.

RYDZEWSKI, John H.; Godec, R. Undetectable TOC in UPW Can Influence DUV Photolithography Processes. **Semiconductor Pure Water and Chemicals Conference**: 2002, Santa Clara, CA. Semiconductor Pure Water and Chemicals Conference 2002, p. 30-48.

RYDZEWSKI, John H.; Identification of Critical Contaminants by Applying an Understanding of Different COT Measuring Technologies. **Ultrapure Water Journal**, vol. 19, 2002, p. 20-27.

RYDZEWSKI, John H.; Carr, Gregory. Advanced Organics Oxidation – Removing Urea from High-purity Water. **Ultrapure Water Journal**, vol. 20, nº 11, 2003, p. 20-26.

SCHWARZ, D. COT Reduction Using Membrane Technology. **Ultrapure Water**, 2000, p. 60-63.

SHADMAN, F. In: Recovery and Recycling of Industrial Wastewater by Hibrid Processes. In: **Economic Sustainability and Environmental Protection in Mediterranean Countries through Clean Manufacturing Methods**. Science for Peace and Security Series C: Environmental Security, Springer Science Business Media Dordrecht, 2013, p. 19-27.

SHANGUO, L; Lueptow, R. M.; Membrane Rejection of Nitrogen Compounds. **Environmental Science Technology**, 35, 2001, p. 3008-3018.

SIA. Semiconductors Improve our Lives. Disponível em: http://www.semiconductors.org/semiconductors/semiconductors_improve_our_lives/. Acesso em: 14 de outubro de 2015.

TIAN, Jia-yu; Xu, Yong-peng; Chen, Zhong-lin.; Li, Gui-bai. Air bubbling for alleviating membrane fouling of immersed hollow-fiber membrane for ultrafiltration of river water. **Desalination**, 260, 2010, p. 225–230.

WILCOX, D. Organics contamination in UPW Systems. **Ultrapure Water Journal**, vol. 30, nº 1, 2013.

ANEXO 1

Os analisadores de COT têm como principal ação a oxidação de todos os compostos orgânicos presentes da amostra de água em CO_2 , seja por decomposição térmica, ou ultravioleta, combinados ainda com agentes oxidantes. A análise do COT é uma medida indireta pois é realizada através da comparação da condutividade da água, ou absorvância de um gás, antes e depois da oxidação dos compostos orgânicos.

O analisador de COT utilizado foi o modelo Sievers 900 GE (Figura 4.1) foi o mesmo em todos os experimentos, com calibração atualizada. Este analisador possui limite de detecção de $0,03 \mu\text{gL}^{-1}$ de COT e o método de análise é através pela condutividade da água.



Figura 6.1 Modelo de analisador de COT utilizado para os testes – Sievers 900 GE (manual do equipamento).

Este equipamento pode receber a amostra de água em modo *online* (coleta instantânea em sistema sob pressão) e *grab* (vials esterilizados). Os experimentos neste estudo foram analisados em modo *grab*, já que a parte experimental foi realizada em bancada. Assim que entra no analisador é a separa em duas

correntes. Uma corrente segue diretamente para a membrana seletiva de CO_2 , onde é quantificado o IC da amostra. A outra corrente segue para a oxidação, via ultravioleta, e posteriormente para outra membrana seletiva de CO_2 onde então é quantificado o TC, conforme Figura 4.2.

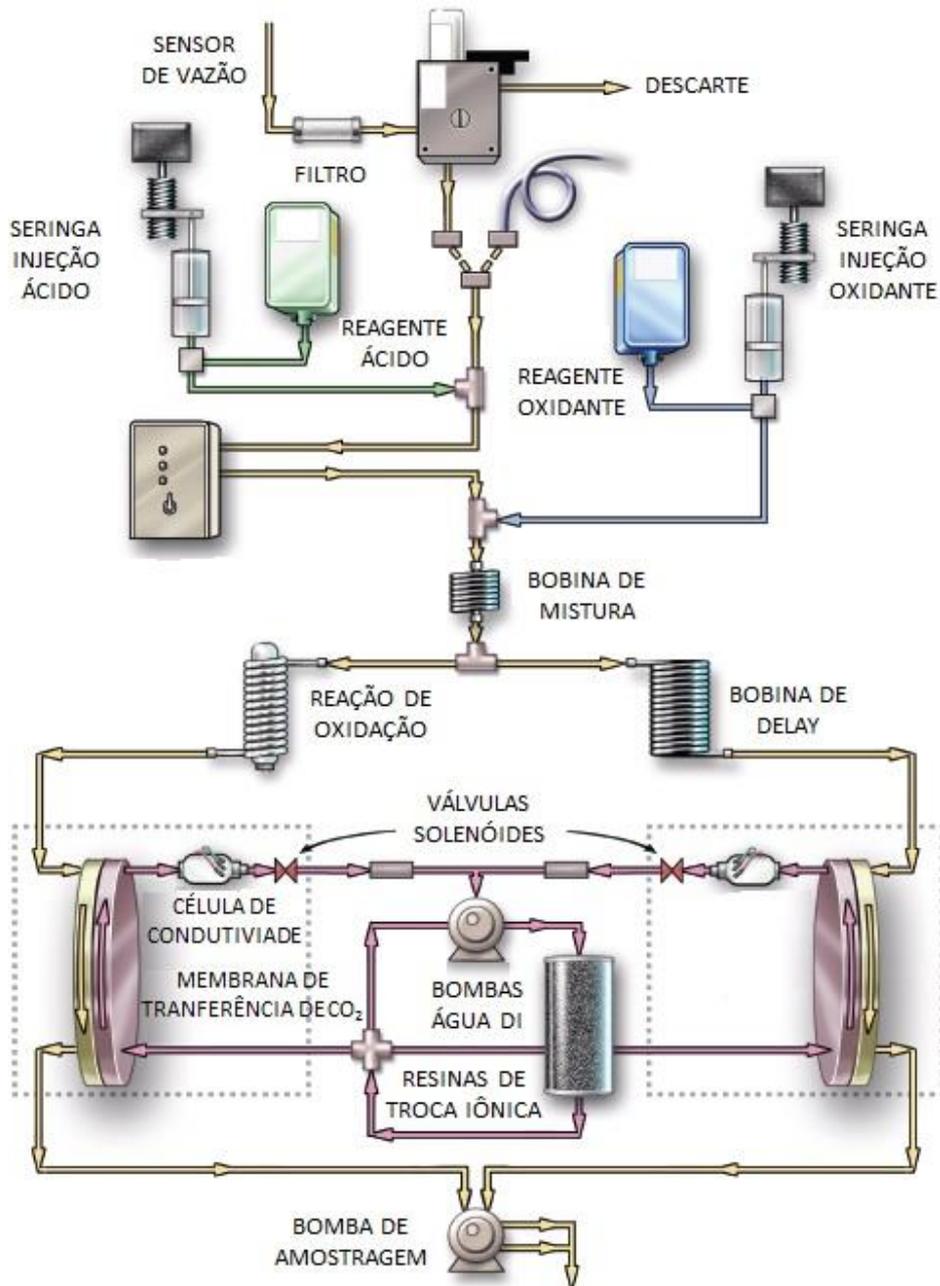


Figura 6.2 Esquema interno do analisador de COT GE Sievers 900 (Manual do equipamento).

ANEXO 2



Organic Speciation Using LC-OCD

WO# 13-06677

Sampling Site:	Veolia Water / Cotia-Sao Paulo
Sampling date:	2013-SEP-30
Incoming date:	2013-OCT-04
Measuring date:	2013-OCT-04-06
Date of Report:	2013-OCT-07

Technical note: LC-OCD stands for "Liquid Chromatography – Organic Carbon Detection". Separation is based on size-exclusion chromatography (SEC) followed by multidetection with organic carbon (OCD), UV-absorbance at 254 nm (UVD) and organic bound nitrogen (OND).

Literature:

Huber, S.A.; Balz, A.; Abert, M., Pronk, W.: Characterisation of aquatic humic and non-humic matter with size-exclusion chromatography - Organic Carbon Detection - Organic Nitrogen Detection (LC-OCD-OND). Water Research 45 (2011), 879-885.

Huber, S.A., Balz, A., Abert, M.: New method for urea analysis in surface and tap waters with LCOCD-OND (liquid chromatography-organic carbon detection-organic nitrogen detection). Aqua, 60.3, (2011), 159-165.

LMW = low-molecular weight

n.q. = not quantifiable (< 30 ppt; signal-to-noise ratio)

n.m. = not measured

Comments based on our interpretation of the data:

The tested water samples are typical for city water originated from the surface source and treated by RO in terms of both concentrations and the composition.

- As typical most of the organics have been removed by RO, while urea was not effectively rejected
- The level of urea is unusually high. Please note that the urea reported here as carbon. The actual urea concentration is much higher.
- Please note that the units for the treated water samples are in parts per trillion.
- Presence of Biopolymers after 2nd pass RO may indicate bio-activity on the low pressure side of the membrane.

This report, including any attachments, has been reviewed and approved by:

Water Lab Director

Silvia Libman

These results were obtained using sole source sub-contracted laboratory and equipment developed for the research purpose. The results are only representative of the samples as received by the laboratory. The liability of AIR LIQUIDE - BALAZS ANALYTICAL SERVICES ("Balazs") shall not exceed the amount paid for this report. In no event shall Balazs be liable for special or consequential damages. Client agrees not to use Balazs' name in reporting results obtained from tests performed by Balazs without first obtaining Balazs written consent as to such use. Report shall not be reproduced except in full, without the written approval of Balazs.



Table 1. Organic Speciation Details

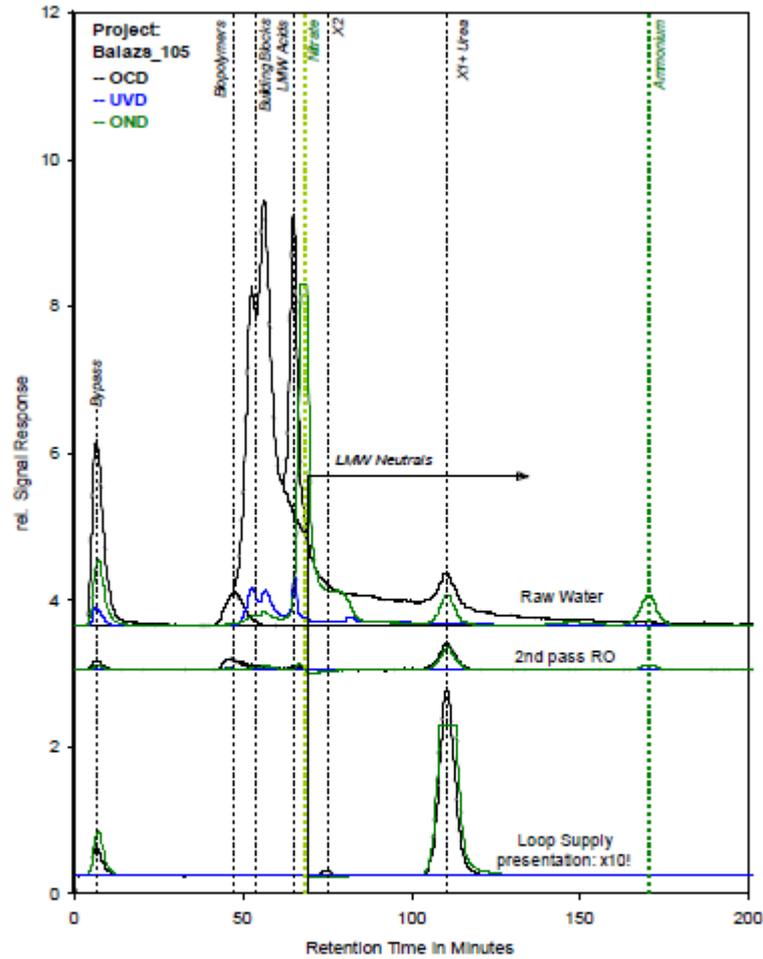
RESULTS					
/ Balazs_106 (A9774)					
Sample		Raw Water	2nd pass RO	Loop Supply	
	ppb			ppt	
DOC	ppb-C	1942	67	ppt-C	28889
HOC*	ppb-C	12	4	ppt-C	< 1
CDOC (*chrom.DOC)	ppb-C	1930	63	ppt-C	28889
Biopolymers (NOM)	ppb-C	52	12	ppt-C	<5
DON (Biopolymers)	ppb-N	1	n.q.	ppt-N	n.q.
Humic Substances + Building Blocks (NOM)	ppb-C	1114	6	ppt-C	68
LMW Acids (NOM)	ppb-C	209	n.q.	ppt-C	<5
LMW Neutrals(NOM)	ppb-C	499	3	ppt-C	33
Urea (NOM or SOM)	ppb-C	56	42	ppt-C	28295
X2 (SOM)	ppb-C	< 1	< 1	ppt-C	518
retention time	min	76	76	min	75
					no match in our library no N, very low UV absorption
DN	ppb-N	1216	72	ppt-N	38895
CDON	ppb-N	79	57	ppt-N	29729
NO3-	ppb-N	785	< 1	ppt-N	< 2
NH4+	ppb-N	79	15	ppt-N	169
LMW = low-molecular weight n.q. = not quantifiable (< 30 ppt; signal-to-noise ratio) n.m. = not measured *gray colour in HOC; significance unclear					

This report, including any attachments, has been reviewed and approved by:
 Water Lab Director
 Slava Libman

These results were obtained using sole source sub-contracted laboratory and equipment developed for the research purpose. The results are only representative of the samples as received by the laboratory. The liability of AIR LIQUIDE - BALAZS ANALYTICAL SERVICES ("Balazs") shall not exceed the amount paid for this report. In no event shall Balazs be liable for special or consequential damages. Client agrees not to use Balazs' name in reporting results obtained from tests performed by Balazs without first obtaining Balazs written consent as to such use. Report shall not be reproduced except in full, without the written approval of Balazs.



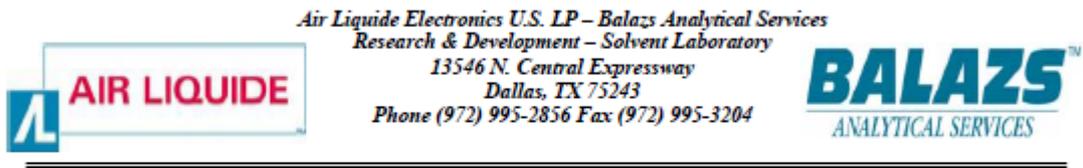
Figure 1: Chromatogram of the Organic Speciation Results



This report, including any attachments, has been reviewed and approved by:
 Water Lab Director
 Slava Libman

These results were obtained using sole source sub-contracted laboratory and equipment developed for the research purpose. The results are only representative of the samples as received by the laboratory. The liability of AIR LIQUIDE - BALAZS ANALYTICAL SERVICES ("Balazs") shall not exceed the amount paid for this report. In no event shall Balazs be liable for special or consequential damages. Client agrees not to use Balazs' name in reporting results obtained from tests performed by Balazs without first obtaining Balazs written consent as to such use. Report shall not be reproduced except in full, without the written approval of Balazs.

ANEXO 2



<u>CUSTOMER INFORMATION:</u>	<u>REPORT INFORMATION:</u>
Attn: Giulia Pieta Perez VEOLIA WATER BRAZIL Rodovia Raposo Tavares 27530-Km 27,5 ; Cotia/SP Brazil Phone : 55 51 89141246 Email : Giulia.Perez@veoliawater.com	Report Date : 10/07/13 Order Date : Date Tested : 10/04/13 Purchase # Order

SOLVENT RESEARCH LAB TEST RESULTS

Should you have any questions regarding the results and/or the analysis, please contact:

Abul Azad, PhD
Research Chemist

Phone: (972) 995-7548
E-mail: abul.azad@airliquide.com

Description of Request: Customer requested measurement of urea in three water samples.

RESEARCH LAB TEST RESULTS

Method of Analysis: IC/MS in SIM for Urea

Sample description	Date	Lab LIMS#	Date Sampled	Reporting limit as urea (ppb W/W)	Urea (ppb W/W)
CEITEC (Raw Water)	10/03/13	859450	09/30/13	0.5	155.0
CEITEC (2 nd pass RO)	10/03/13	859451	09/30/13	0.5	147.0
CEITEC (LOOP supply)	10/03/13	859452	09/30/13	0.5	120.0

This report, including any attachments, has been reviewed and approved by:

Page 1 of 1

Abul Azad, PhD

Research Chemist, R&D Laboratory

These results were obtained by following standard laboratory procedures and are only representative of the samples as received by the laboratory. The liability of Air Liquide-Balazs Analytical Services ("Air Liquide-Balazs") shall not exceed the amount paid for this report. In no event shall Air Liquide-Balazs be liable for special or consequential damages. Client agrees not to use Air Liquide-Balazs' name in reporting results obtained from tests performed by Air Liquide-Balazs without first obtaining our written consent as to such use. This report shall not be reproduced except in full, without the written approval of Air Liquide-Balazs.

ANEXO 3

DOC-LABOR DR. HUBER		WWW.DOC-LABOR.DE
---------------------	---	------------------

DOC characterisation of UPW (Ceitec Brasil)

Your proj.-ID/ our proj.-ID: / GE-infra_3b (A 2532b)
 Project Partner/ contact: Darrell Wark / darrell.wark@gmail.com
 # and type of samples: 1 (water)
 Measuring conditions: column: 50712 / 015 flows: 1.0 / Ø / Ø buffer: STD

Sampling date: 2011-Feb-15 STD MC
 Incoming date: 2011-Feb-14 report: Y N
 Measuring date: 2011-Feb-14-15 data processing: Dipl.-Ing. A. Balz
 Date of Report: 2011-Feb-15 report: Dipl.-Ing. A. Balz

Disclaimer: We guarantee the correctness of analytical data according to the actual state or standard of science and technology. All interpretations are based on the assumption that samples are representative for a situation under investigation. We do not take responsibility for any action that is taken on the basis of our reports, irrespective of whether such action has been recommended by us or not. Reports are treated confidentially and are exclusive property of customer. Anonymized data may be used for scientific purposes if no additional agreements are made.

Technical note: LC-OCD stands for "Liquid Chromatography – Organic Carbon Detection". Separation is based on size-exclusion chromatography (SEC) followed by multidetection with organic carbon (OCD), UV-absorbance at 264 nm (UVD) and organic bound nitrogen (OND). All concentration values refer to mass of organic bound carbon (OC). As a "rule-of-thumb" compound mass is about twice (for acids threefold) the value of OC. Chromatograms are processed on the basis of area integration using the program ChromCALC. In many samples the acid fraction contains low-molecular mass humic acids which are subtracted by ChromRES on the basis of SAC/OC ratio for HS. Thus, despite the visible presence of an acid peak there may no LMW acids be present.

SUMMARIC PARAMETERS:

DOC (Dissolved OC): Determined in the column bypass after in-line 0.45 µm filtration.

HOC (Hydrophobic OC): Difference DOC minus CDOC, thus all OC retained on the column is defined as „hydrophobic“. This could be natural hydrocarbons or sparingly soluble "humins" of the humic substances family.

INORGANIC COLLOIDS (respond only in UV-Chromatograms): Negatively charged inorganic polyelectrolytes, polyhydroxides and oxyhydrates of Fe, Al, S or Si are detected by UV light-scattering (Rayleigh-effect).

CDOC (Chromatographic DOC): This is the OC value obtained by area integration of the total chromatogram. Chromatographic subfractions of CDOC are:

ROM = Refractory Organic Matter:

A: **Humics (HS):** In LC-OCD measurements there is a tight definition for HS based on retention time, peak shape and SAC. Calibration on the basis of „Suwannee River“ Standard IHSS-FA and IHSS-HA. In addition, statistical data are given, like number-averaged molecular mass (Mn) and aromaticity (SAC/OC).

B: **Building Blocks (BB):** The HS-fraction is accompanied by shoulders, shape, concentration and UV-activity varies. This are sub-units of HS with molecular weights of 300-450 g/mol. Building Blocks are considered to be natural breakdown products of humics. They cannot be removed in flocculation processes.

BOM = Biogenic Organic Matter:

C: **Biopolymers (BP):** This fraction is very high in molecular weight (100.000 - 2 Mio. g/mol), hydrophilic, not UV-absorbing. BP are typically polysaccharides but may also contain proteinic matter (this is quantified on basis of OND). BP exist only in surface waters.

D: **LMW Organic Acids (OA):** In this fraction all aliphatic, low-molecular weight (LMW) organic acids co-elute due to an ion chromatographic effect. A small amount of HS may fall into this fraction and is subtracted on the basis of SAC/OC ratios.

E: **LMW Neutrals (NEU):** Low-molecular weight (LMW) weakly or uncharged hydrophilic or slightly hydrophobic ("amphiphilic") compounds appear in this fraction. This includes alcohols, aldehydes, ketones and amino acids. The hydrophobic character increases with retention time, e. g. pentanol appears at 120 min, octanol at 240 min. NEU may be in part refractory.

SOM = Synthetic Organic Matter

With LC-OCD all water-soluble synthetic organic compounds can be quantified and identified (after comparison with model compound) down to the low ppb-range. However, chromatographic resolution in SEC is moderate (about 15000 theoretical plates/metre). Typical examples for SOM are flocculant polymers, antiscalants, org. additives like amines, resin leaching products like polysulfonic acids (PSS) or trimethyl amine (TMA).

Inorganic Colloids (only visible in UV-detection): Inorganic colloidal or particulate matter eluting slightly before the biopolymer fraction becomes visible by Rayleigh light scattering. This material could be iron oxide hydrates or colloidal sulfur.

SUVA (SAC/DOC): Additional parameter derived from the ratio of DOC and SAC.

**Discussion**

DOC in UPW is 3.19 ppb C. Main part of DOC can be related to Natural Organic Matter (NOM, 2.16 ppb C) which breaks through treatment line.

Sample contains Urea with 5.17 ppb as mass (about 1 ppb C). Compared to the raw water (29.3 ppb Urea) 82% of Urea are removed by water treatment.

TMA was not detectable (below detection limit; < 100 ppt C).

End of Report

ANEXO 4

DOC-LABOR DR. HUBER		WWW.DOC-LABOR.DE
---------------------	---	------------------

DOC characterisation of Raw water (Ceitec Brasil)

Your proj.-ID/ our proj.-ID: / GE-Infra_3 (A 2532)
Project Partner/ contact: Darrell Wark / darrell.wark@gmail.com
and type of samples: 1 (water)
Measuring conditions: column: 50712 / 015 flows: 1.0 / Ø / Ø buffer: STD

Sampling date: 2011-Feb-03 **STD** **MC**
Incoming date: 2011-Feb-07 **report:** Y N
Measuring date: 2011-Feb-07 **data processing:** Dr. M. Abert
Date of Report: 2011-Feb-08 **report:** Dr. M. Abert

***Disclaimer:** We guarantee the correctness of analytical data according to the actual state or standard of science and technology. All interpretations are based on the assumption that samples are representative for a situation under investigation. We do not take responsibility for any action that is taken on the basis of our reports, irrespective of whether such action has been recommended by us or not. Reports are treated confidentially and are exclusive property of customer. Anonymized data may be used for scientific purposes if no additional agreements are made.*

***Technical note:** LC-OCD stands for "Liquid Chromatography – Organic Carbon Detection". Separation is based on size-exclusion chromatography (SEC) followed by multidetection with organic carbon (OCD), UV-absorbance at 254 nm (UVD) and organic bound nitrogen (OND). All concentration values refer to mass of organic bound carbon (OC). As a "rule-of-thumb" compound mass is about twice (for acids threefold) the value of OC. Chromatograms are processed on the basis of area integration using the program ChromCALC. In many samples the acid fraction contains low-molecular mass humic acids which are subtracted by ChromRES on the basis of SAC/OC ratio for HS. Thus, despite the visible presence of an acid peak there may no LMW acids be present.*

SUMMARIC PARAMETERS:

DOC (Dissolved OC): Determined in the column bypass after in-line 0.45 µm filtration.

HOC (Hydrophobic OC): Difference DOC minus CDOC, thus all OC retained on the column is defined as „hydrophobic“. This could be natural hydrocarbons or sparingly soluble "humins" of the humic substances family.

INORGANIC COLLOIDS (respond only in UV-Chromatograms): Negatively charged Inorganic polyelectrolytes, polyhydroxides and oxyhydrates of Fe, Al, S or Si are detected by UV light-scattering (Rayleigh-effect).

CDOC (Chromatographic DOC): This is the OC value obtained by area integration of the total chromatogram. Chromatographic subfractions of CDOC are:

ROM = Refractory Organic Matter:
A: Humics (HS): In LC-OCD measurements there is a tight definition for HS based on retention time, peak shape and SAC. Calibration on the basis of „Suwannee River“ Standard IHSS-FA and IHSS-HA. In addition, statistical data are given, like number-averaged molecular mass (Mn) and aromaticity (SAC/OC).
B: Building Blocks (BB): The HS-fraction is accompanied by shoulders, shape, concentration and UV-activity varies. This are sub-units of HS with molecular weights of 300-450 g/mol. Building Blocks are considered to be natural breakdown products of humics. They cannot be removed in flocculation processes.

ROM = Biogenic Organic Matter:
C: Biopolymers (BP): This fraction is very high in molecular weight (100.000 - 2 Mio. g/mol), hydrophilic, not UV-absorbing. BP are typically polysaccharides but may also contain proteinic matter (this is quantified on basis of OND). BP exist only in surface waters.
D: LMW Organic Acids (OA): In this fraction all aliphatic, low-molecular weight (LMW) organic acids co-elute due to an ion chromatographic effect. A small amount of HS may fall into this fraction and is subtracted on the basis of SAC/OC ratios.
E: LMW Neutrals (NEU): Low-molecular weight (LMW) weakly or uncharged hydrophilic or slightly hydrophobic ("amphiphilic") compounds appear in this fraction. This includes alcohols, aldehydes, ketones and amino acids. The hydrophobic character increases with retention time, e. g. pentanol appears at 120 min, octanol at 240 min. NEU may be in part refractory.

SOM = Synthetic Organic Matter
 With LC-OCD all water-soluble synthetic organic compounds can be quantified and identified (after comparison with model compound) down to the low ppb-range. However, chromatographic resolution in SEC is moderate (about 15000 theoretical plates/metre). Typical examples for SOM are flocculent polymers, antiscalants, org. additives like amines, resin leaching products like polysulfonic acids (PSS) or trimethyl amine (TMA).

Inorganic Colloids (only visible in UV-detection): Inorganic colloidal or particulate matter eluting slightly before the biopolymer fraction becomes visible by Rayleigh light scattering. This material could be iron oxid hydrates or colloidal sulfur.

SIVA (SAC/DOC): Additional parameter derived from the ratio of DOC and SAC.



Results

Table 1

Project	DOC			HOC*			CDOC			Approx. Molecular Weights in g/mol										Inorg. Colloid. (SAC) (m ⁻¹)	SUVA (SAC/DOC) (L/mg/m)
	ppb-C	% DOC	ppb-C	ppb-C	% DOC	ppb-C	% DOC	>> 20,000	1000-9000 (see separate HS-Diagram)	300-500	<350	<350	Building Blocks	LMW Neutrals	LMW Acids	n.q.	n.q.	2.36			
GE-Infra_3	1523	1	1522	1	1522	99.9%	76	15	0.19	57	534	27	0.04	2.75	546	A	430	382	n.q.	n.q.	2.36
Raw water	1523	1	1522	1	1522	99.9%	76	15	0.19	57	534	27	0.04	2.75	546	A	430	382	n.q.	n.q.	2.36
Catcac Brasil	100%	0.1%	99.9%	5.0%	—	—	5.0%	—	—	—	41.6%	—	—	—	—	—	28.2%	25.1%	—	—	—

LMW = low-molecular weight

DON = Dissolved organic nitrogen

n.q. = not quantifiable (< 1ppb; signal-to-noise ratio)

n.n. = not measured

*Grey colour in HOC: significance unclear

**under the presumption that all org. N in the Biopolymer fraction originates from proteins

***pale green: cross sensitivity inferred



Sample	Raw water – Ceiteo Brazil 03-02-2011
Treatment Scheme	Raw Water
DOC	1523 ppb
Humics (HS) quantitative	634 ppb C or 42 % of DOC.
Humics (HS) qualitative	Character of aquagenic Fulvic Acids.
Building Blocks (BB)	430 ppb C or 28 % of DOC.
Biopolymers (BP)	76 ppb C or 5 % of DOC. Calculated protein content is 57 %.
Neutrals (NEU)	382 ppb C or 25 % of DOC.
LMW Acids	All LMW Acids can be assigned to (LMW) HS.
Other Compounds	Nitrate found (not quantified) and Urea (29.3 ppb as mass, see fig. 4 with different analytical set-up).
Comments	See below.

(Void boxes = no peculiarities)

Discussion

Raw water is a surface water, which contains BP (76 ppb C). This concentration of BP may lead to a long term fouling problem, when membrane processes are used for water purification. Especially, N-containing high molecular weight compounds (e. g. proteins) are known to have a high fouling potential. These compounds have an elevated percentage here.

Ratio of HS to BB indicate a flocculation process, wherein high molecular mass HS are removed preferentially. Remaining HS show a character of aquagenic FA (compare fig. 2) and flocculation of HS is nearly exhaustive (a further decrease of HS concentration by flocculation cannot be reached).

End of Report

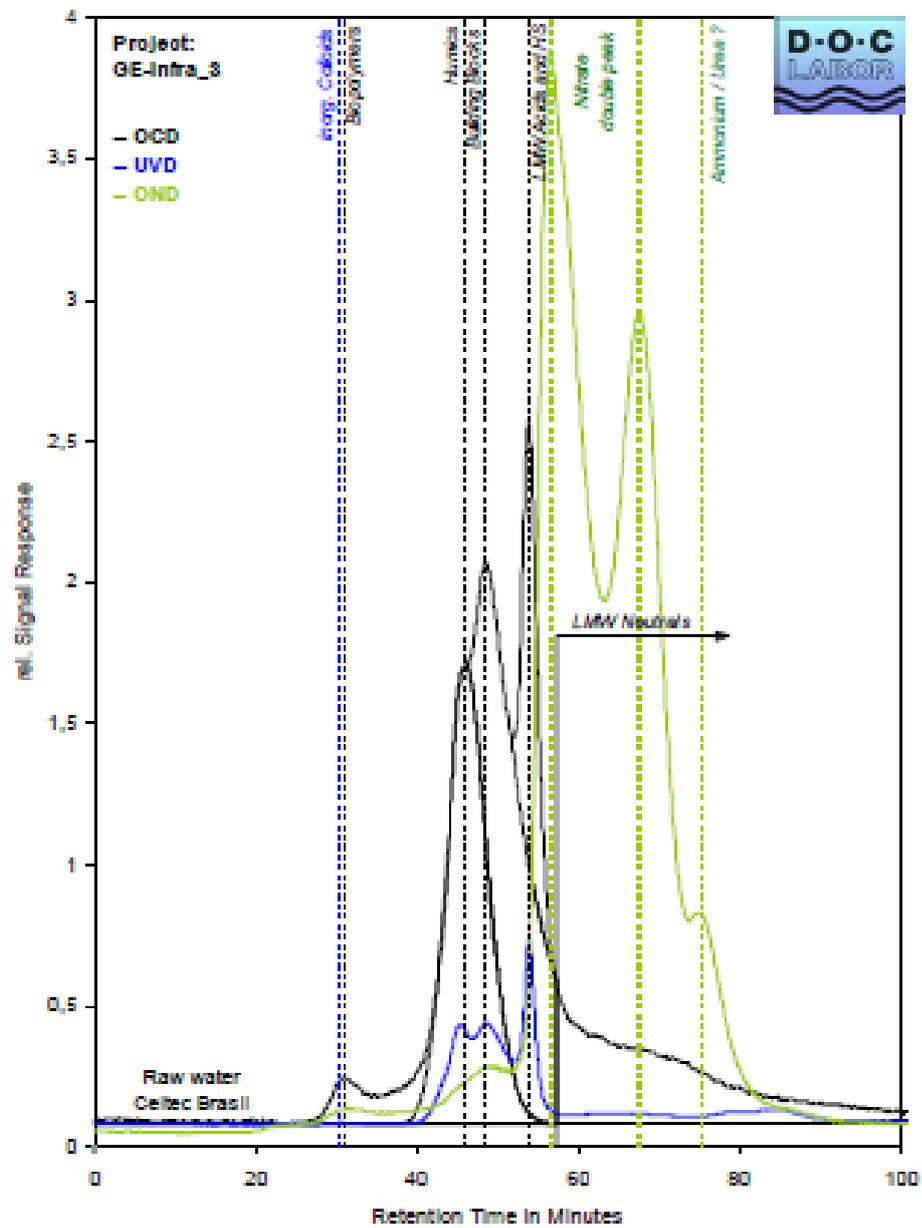


Fig. 1: LC-OCD chromatograms

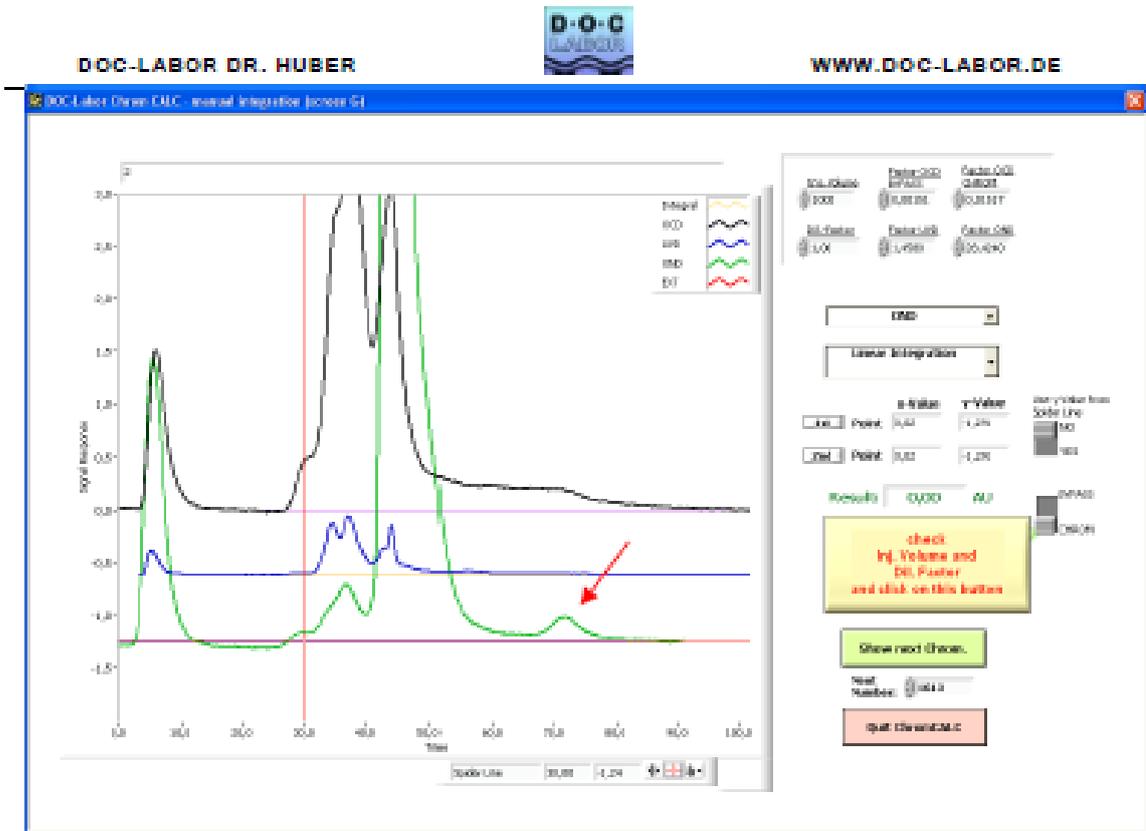


Fig .3: Sample contains urea with 29.3 ppb as mass

