

II-029 – AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE COAGULAÇÃO/FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO NA REMOÇÃO DE DQO DE EFLUENTE PETROQUÍMICO E DE LATICÍNIO

Diego Macedo Veneu⁽¹⁾

Engenheiro Ambiental pela Universidade Severino Sombra (USS). Mestre em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos (PUC-Rio). Professor na Universidade Severino Sombra (USS), Universidade Veiga de Almeida (UVA) e Centro Universitário Geraldo Di Biase (UGB). Doutorando em Processos Químicos e Bioquímicos (UFRJ).

Marcelo Paschoal Brandão

Engenheiro Ambiental e Sanitarista pela Universidade Severino Sombra (USS).

Natália dos Santos Vasconcellos

Engenheira Ambiental e Sanitarista pela Universidade Severino Sombra (USS).

Felipe Sombra dos Santos

Engenheiro Químico pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio). Mestre em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos (PUC-Rio). Especialista em Engenharia Sanitária e Ambiental (ENSP/FIOCRUZ). Coordenador/Professor do Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental (UGB) e Professor da Universidade Veiga de Almeida (UVA). Doutorando em Processos Químicos e Bioquímicos (UFRJ).

Lídia Yokoyama

Engenheira Química pela Universidade Federal do Pará (UFPA). Mestre em Engenharia Metalúrgica (PUC-Rio). Doutora em Química (PUC-Rio). Professora Associada II do Departamento de Processos Inorgânicos da Escola de Química (UFRJ).

Endereço⁽¹⁾: Av. Athos da Silveira Ramos, 149 - Ilha do Fundão Rio de Janeiro - RJ - CEP: 21941-909 - Brasil - Tel: (21) 2562-7346 - e-mail: diegomveneu@yahoo.com.br

RESUMO

Neste trabalho será avaliado por meio de ensaios realizados em escala de bancada, o desempenho do tratamento físico-químico por coagulação/flotação por ar dissolvido (FAD) na remoção de demanda química de oxigênio (DQO) de dois efluentes distintos, sendo um de indústrias petroquímicas e, outro proveniente de uma indústria de laticínios. As medições do potencial zeta das gotículas de óleo emulsionadas e das partículas lácteas foram avaliadas na faixa de pH de 3 a 11. Mediante os resultados obtidos, concluiu-se que a carga das partículas oleosas atingiram valores de - 40,7 mV a - 3,9 mV e das partículas lácteas se encontravam entre 14,1 mV a - 42,5 mV, com PIE em pH 4,3. O efeito da variação de concentração do coagulante avaliado variou entre 200 a 1.000 mg.L⁻¹. Para ambos efluentes, o melhor resultado obtido para remoção da DQO, foi no valor de concentração de 500 mg.L⁻¹ de coagulante, o qual correspondeu a 98,9% de remoção para o efluente petroquímico e 76% para o efluente de laticínio. O efeito da pressão de saturação no tratamento foi avaliado na faixa de 2 a 5 kgf.cm⁻². Na pressão de saturação de 3 e 4 kgf.cm⁻² foram obtidas as remoções da DQO de 96,1% para o efluente petroquímico e de 80,9% para o efluente de laticínio, respectivamente. O efeito da taxa de retorno foi avaliado em um intervalo de 10 a 50%. As taxas de retorno de 30% foram as que apresentaram os melhores percentuais de remoção da DQO, correspondendo a 98,3% para o efluente petroquímico e 78,9% para o efluente de laticínio. Os resultados mostraram que o processo de coagulação/flotação por ar dissolvido foi efetivo na remoção de DQO para os efluentes abordados nesse estudo.

PALAVRAS-CHAVE: Coagulação, Flotação por Ar Dissolvido, Efluente, Petroquímica, Laticínio.

INTRODUÇÃO

A flotação é uma operação unitária que tem sido utilizada com sucesso para o tratamento de águas residuárias de indústrias petroquímicas, óleos em ambas as formas emulsionados e não dissolvidos, curtumes, celulose e papel, laticínios, assim como águas de abastecimento para a remoção de partículas em suspensão de baixa densidade e para clarificação de águas com baixa turbidez e cor elevada onde partículas floculentas são produzidas, para concentração/espessamento de lodo e nas indústrias de mineração e metalúrgicas para

separação de partículas finas e ultrafinas, precipitados e íons (GREGORY e ZABEL, 1990 ; OFFRINGA, 1995 ; AL-SHAMRANI et al., 2002 ; COUTINHO, 2007 ; RODRIGUES e RUBIO, 2007).

A flotação por ar dissolvido (FAD), flotação por pressão ou flotação com microbolhas é o processo que gera bolhas por uma redução da pressão da água pré-saturada com ar a pressões mais elevadas do que a atmosférica. A água supersaturada é forçada a passar por uma válvula agulha ou por orifícios especiais, e nuvens de bolhas de 30-100 μm de diâmetro são produzidas apenas a jusante da constricção (RUBIO et al., 2002). À medida que o excesso de ar é liberado sob a forma de microbolhas no interior da coluna de água, as partículas e ou poluentes aderem-se às bolhas e elevam-se para a superfície formando uma camada flotada que pode ser removida por uma escumadeira (TANSEL e PASCUAL, 2004).

Das técnicas de flotação existentes, a flotação por ar dissolvido (FAD) vem sendo aplicada industrialmente, com algumas vantagens, sobre a sedimentação ou filtração (OLIVEIRA et al., 2010). Dentre as vantagens desse processo, pode-se destacar a rápida operação, baixos requisitos de espaço para a configuração do equipamento, alta eficiência de remoção, flexibilidade para aplicação em vários poluentes e variadas escalas com um baixo custo de operação (WATCHARASING et al., 2008).

Segundo LEPPINEN (2000), as cargas elétricas das partículas e bolhas são importantes, ou seja, o pré-tratamento químico é um requisito essencial para a alta eficiência na FAD. EDZWALD (2006) descreve que os processos de coagulação e floculação são utilizados como pré-tratamento para a produção de partículas, ou flocos com baixas forças de repulsão, entre as partículas e as microbolhas de ar, de modo que a adesão das microbolhas nos flocos possam ocorrer. Destaca-se também a importância na determinação de dosagens corretas de coagulantes e floculantes no emprego da FAD. Dosagens menores que a requerida prejudicam a formação dos flocos, enquanto que dosagens excessivas formam flocos densos e de maior tamanho, que possuem a tendência de sedimentar, ao invés de flotar, indicando que a flotação requer dosagens de coagulantes menores comparadas as utilizadas na sedimentação (REALI, 1991).

Neste trabalho será avaliado por meio de ensaios realizados em escala de bancada, o desempenho do tratamento físico-químico por coagulação/flotação por ar dissolvido (FAD), na remoção da demanda química de oxigênio (DQO) de dois tipos de efluentes distintos, sendo um de indústrias petroquímicas e, outro de uma indústria de laticínios.

MATERIAIS E MÉTODOS

Procedência dos Efluentes

O efluente de indústrias petroquímicas foi obtido, após o tratamento primário utilizado na separação de água/óleo (Separador API), no qual a fase oleosa do sobrenadante é enviada para tanques de armazenamento de óleo e, a fase aquosa é encaminhada para tanques de armazenamento, que alimentam a Estação de Tratamento de Efluentes (ETE), de onde foram retiradas as amostras em três campanhas distintas, apresentando uma DQO na faixa entre 2.748 a 3.055 mg.L^{-1} . O efluente da indústria de laticínios é proveniente do processo de produção de queijo frescal e iogurte. As fontes de descarte do efluente identificadas no laticínio estão relacionadas com a lavagem de utensílios utilizados na fabricação como tanques, formas e mesa de descanso e descarte de soro. Nas três campanhas de amostragem, a DQO do efluente se apresentou na faixa entre 1.661 a 1.908 mg.L^{-1} .

Medições de Potencial Zeta

As medições de potencial zeta das partículas oleosas e das provenientes da precipitação da proteína láctea, contidas nos efluentes foram realizadas antes do tratamento, usando um equipamento denominado Zetasizer Nano (Nano-ZS), acoplado a um titulador multiuso (MPT-2), ambos do fabricante Malver. Os valores das cargas das partículas apresentadas no presente estudo foram obtidas por média aritmética de 100 medições para cada valor de pH, visando a obtenção do pH no qual a carga das partículas atingiam o ponto isoelétrico (PIE), ou que apresentava a carga mais próxima do PIE. Na determinação do potencial zeta, empregou-se como eletrólito indiferente uma solução de 0,1 mM de NaCl preparada com água deionizada. A suspensão coloidal foi preparada na concentração de 0,5 % (m/V) . Foram feitas soluções independentes de 0,1 M de HCl, 0,01 M de NaOH e 0,1 M de NaOH, para o ajuste de pH, através do titulador automático.

Ensaio de Coagulação/Flotação por Ar Dissolvido

Os ensaios de coagulação/flotação por ar dissolvido dos efluentes foram realizados com um kit FAD que consiste de um vaso saturador com volume útil de 3,5 L e um sistema de despressurização da água saturada (placa de orifício), adaptado a uma célula de flotação de acrílico com volume útil de 2,0 L. Inicialmente a câmara de saturação era preenchida com água até o volume desejado, em seguida, era iniciado o processo de pressurização da água (saturação) até atingir a pressão desejada durante 30 minutos. Cada ensaio foi realizado com 1,0 L de efluente, que era introduzido na célula de flotação conectada ao vaso saturador, e o pH ajustado com as soluções mencionadas anteriormente. Após esta etapa, era introduzido o coagulante $Al_2(SO_4)_3$ nas concentrações pré determinadas sobre uma agitação mecânica de 150 rpm. Ao término do tempo de coagulação estabelecido (1 min), a válvula de saída de água saturada, era aberta para a aplicação da água saturada com ar, para as diferentes taxas de retorno. As amostras de efluente tratado eram em seguida coletadas, após aproximadamente um tempo de 10 minutos na câmara de flotação. A determinação da eficiência do tratamento foi determinada, pelas análises de demanda química de oxigênio dos efluentes, antes e após o tratamento. Todas as análises foram realizadas em triplicata de acordo com os métodos analíticos descritos no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*.

RESULTADOS

Potencial Zeta dos Efluentes

A Figura 1 mostra as curvas de potencial zeta em função do pH para as partículas provenientes dos efluentes em estudo na faixa de pH de 3 a 11. Estes resultados mostram que a carga superficial das partículas oleosas é negativa em toda faixa de pH não apresentando ponto isoelétrico (PIE). No pH 10, foi observado o valor menos negativo (- 40,7 mV). O valor mais negativo foi observado no pH 7, correspondendo ao valor de - 53,9 mV. AL-SHAMRANI et al., 2002 observou que as gotículas de óleo emulsionadas são carregadas negativamente ao longo da faixa de pH de 5 a 10, apresentando um valor de - 60 mV em pH 5 e de - 106 mV em pH 9 (valor mais negativo). CAÑIZARES et al. (2008) observaram que os valores iniciais do potencial zeta das gotículas de óleo emulsionadas eram negativos (cerca de - 60 mV), e com a adição de alumínio estes valores aproximaram-se do PIE no estado estacionário.

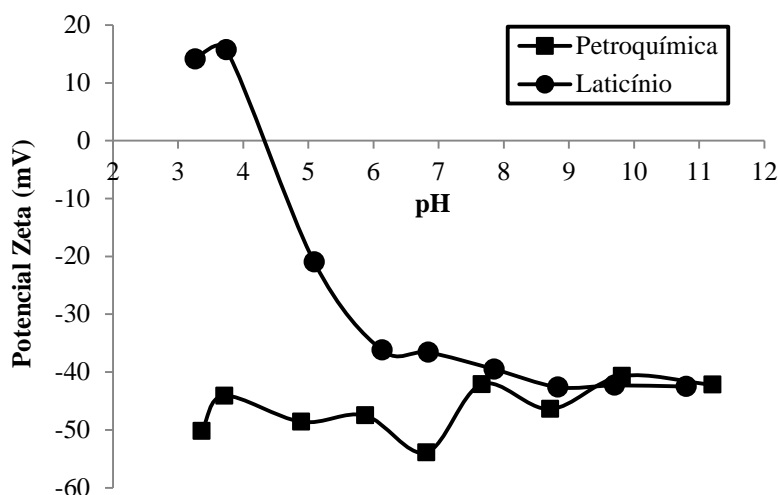


Figura 1: Potencial zeta das partículas dos efluentes

Para as partículas lácteas, a carga mostra-se positiva para pH 3 e 4, correspondendo aos valores de 14,1 mV e 15,7 mV, respectivamente. O PIE foi observado no pH 4,3, a partir desse valor, houve um decréscimo acentuado até o pH 6, onde sua carga chegou a medir - 36,2 mV, deste valor de pH até o pH 11 houve uma pequena oscilação entre - 36,6 mV a - 42,5 mV. Segundo VILAR (2009), o ponto isoelétrico do efluente é o valor de pH onde as moléculas contidas na amostra apresentam carga elétrica líquida igual a zero, ou seja, onde há equilíbrio entre as cargas negativas e positivas dos seus grupamentos iônicos. Este mesmo autor,

trabalhando com flotação de um efluente lácteo, observou que o PIE correspondeu a um valor de pH igual a 4,0. Já COUTO et al. (2003), tratando um efluente sintético de leite pela FAD, observaram que o PIE desse efluente era obtido em pH 4,6.

Efeito da Concentração de Coagulante

Segundo TANSEL e PASCUAL (2004) o processo de coagulação envolve a adição de um coagulante para o fluido seguida pela rápida mistura para desestabilizar os colóides na mistura, e a desestabilização inicial de partículas ocorre devido à redução do potencial zeta, que é uma medida da carga das partículas coloidais. Um alto valor de potencial zeta provoca maiores forças de repulsão entre os colóides, resultando em suspensões coloidais estáveis. No processo de desestabilização química, é usual a adição de sais metálicos de Fe^{3+} ou Al^{3+} como reagentes coagulantes. Antes de considerar o desempenho da FAD, vale a pena lembrar que a química da solução aquosa depende da natureza das espécies coagulantes formadas, pela quantidade de coagulante adicionado, do pH da solução e da força iônica (STEPHENSON e DUFF, 1996). A incapacidade de controlar a polimerização de tais espécies de coagulantes a base de sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) é considerada uma grande desvantagem no processo de desestabilização e/ou neutralização de cargas (JIANG e GRAHAM, 1997).

Na Figura 2 pode-se observar, que a remoção da DQO para o efluente petroquímico aumenta acentuadamente de 47,7% para 98,9%, à medida que a concentração de sulfato de alumínio é incrementada de 200 mg.L^{-1} para 500 mg.L^{-1} , respectivamente. A partir da concentração de 500 mg.L^{-1} a remoção de DQO decresce gradativamente, obtendo um valor de remoção de 87,6% na concentração de 1000 mg.L^{-1} . De acordo com DI BERNARDO e DANTAS (2005), para valores de pH entre 6 e 8, com dosagens elevadas de sulfato de alumínio, tende a ocorrer a formação excessiva de precipitados de hidróxido de alumínio, de forma que as partículas coloidais são aprisionadas nos mesmos, caracterizando o mecanismo de varredura. Esse mecanismo têm sido adotado quando se opta pela técnica de flotação em substituição a sedimentação.

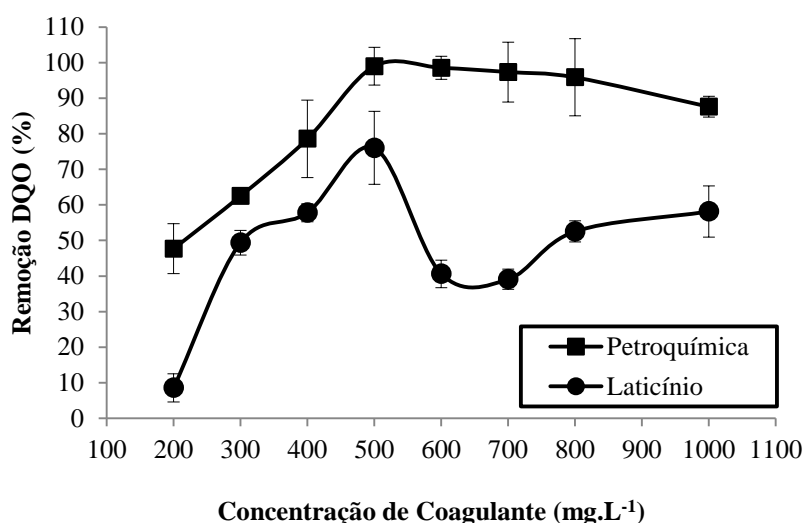


Figura 2: Efeito da concentração de coagulante

Estudos realizados por CAÑIZARES et al. (2007), mostraram que o pH no estado de equilíbrio tem uma forte influência sobre a remoção de DQO, uma vez que a desestabilização da emulsão só é alcançada para valores de pH no intervalo de 5 a 9. No presente estudo, o pH inial da coagulação foi fixado no valor de 10, uma vez que neste pH as gotículas de óleo apresentavam a carga elétrica menos negativa (- 40,7 mV), após a adição do sulfato de alumínio a partir da concentração de 500 mg.L^{-1} , o pH final da coagulação manteve-se no intervalo de 6 a 8,5. As espécies predominantes nesta faixa de pH são cátions poliméricos de hidroxialumínio, especialmente o tridecamero (Al_{13}) e o precipitado de hidróxido de alumínio amorfo, promovendo assim, a quebra de emulsão (DUAN e GREGORY, 2003; GREGORY e DUAN, 2001). No entanto, em pH muito elevado, pode ocorrer a reversão de carga devido a formação de precipitados negativamente carregados a partir da adsorção de ânions da solução (CAÑIZARES et al., 2008).

AL-SHAMRANI et al., 2002 observaram em seus estudos de remoção de óleo em água pela FAD que os melhores resultados de remoção de óleo foram observados em pH 7 e 8. Em pH 7, uma concentração de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ de apenas 20 mg.L^{-1} foi responsável pela redução da concentração de óleo de 1630 mg.L^{-1} para 82 mg.L^{-1} (remoção de 95%). Já em pH 8, uma concentração maior (100 mg.L^{-1}) foi necessária para uma remoção de 99,3% da concentração de óleo, correspondendo a um residual de $11,4 \text{ mg.L}^{-1}$.

Para o efluente de laticínio, o comportamento mostra-se semelhante, a medida que as concentrações são incrementadas de 200 a 500 mg.L^{-1} , as remoções de DQO aumentam acentuadamente, obtendo o melhor resultado na concentração de 500 mg.L^{-1} (76%). A partir desta concentração, as remoções de DQO diminuem, obtendo valores de 39 a 58% na faixa de concentração de 600 a 1000 mg.L^{-1} . DI BERNARDO et al. (1982) relataram que a concentração de 250 mg.L^{-1} de sulfato de alumínio foi ideal para a coagulação do efluente de uma indústria láctea, sendo que além do sulfato de alumínio, os referidos autores utilizaram também a concentração de 250 mg.L^{-1} de cal como auxiliar na coagulação.

Efeito da Pressão de Saturação

A dissolução do ar é a etapa que determina qual a quantidade disponível de ar na flotação, e é dada pela lei de Henry. Esta lei estabelece que a solubilidade de um gás em um líquido é proporcional à pressão a qual está submetido o líquido (VENEU, 2010). Segundo EDZWALD et al. (1992), para produção de microbolhas no tanque de flotação é recomendado pressões de saturação de 4 a 6 kgf.cm^{-2} . A produção de microbolhas é considerada como uma importante etapa da flotação uma vez que estas tem uma velocidade ascensional menor do que bolhas de maiores dimensões, assegurando assim, um tempo de residência, permitindo mais oportunidades para as colisões entre bolhas/partículas.

A Figura 3 mostra o efeito da pressão de saturação no processo de coagulação/flotação por ar dissolvido. No efluente petroquímico observa-se que na pressão de saturação de 2 kgf.cm^{-2} e de 5 kgf.cm^{-2} foram verificados os menores valores de remoção de DQO, correspondendo aos valores de 85,3% e 83%, respectivamente. Já na pressão de 3 kgf.cm^{-2} foi observada a melhor remoção de DQO (96%). Na pressão de 4 kgf.cm^{-2} houve um pequeno decréscimo em relação a pressão de 3 kgf.cm^{-2} (92% de remoção de DQO). Já para o efluente de laticínio, pode-se observar que a eficiência na remoção de DQO do processo de coagulação/flotação cresce gradativamente a partir de 2 kgf.cm^{-2} , atingindo sua máxima remoção (80,9%) na pressão de saturação de 4 kgf.cm^{-2} . A partir desta pressão de saturação, a remoção de DQO sofre um decréscimo acentuado, atingindo o menor percentual de remoção (36,4%), correspondendo a pressão de saturação de 5 kgf.cm^{-2} . Resultado similar foi obtido por COUTO et al. (2002), que observou um ponto máximo de remoção de partículas suspensas com pressão de 4 atm para um efluente da indústria láctea.

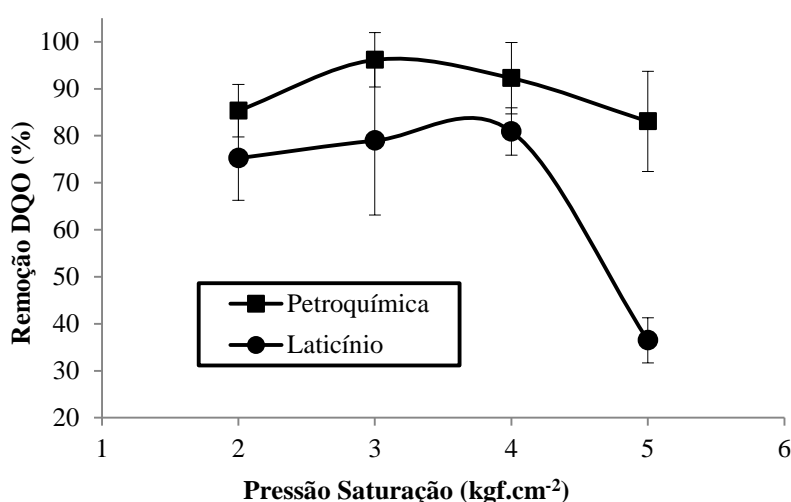


Figura 3: Efeito da pressão de saturação na remoção de DQO

Efeito da Taxa de Retorno

A concentração das bolhas de ar fornecidas, resultantes da mistura do fluxo da taxa de retorno, ou do fluxo de água saturada com a alimentação do efluente, afeta as colisões entre bolhas e partículas e, consequentemente, a remoção do agregado bolha/partícula. Esta é considerada uma importante concepção e um parâmetro operacional fundamental no processo de FAD (EDZWALD, 1995). O ar fornecido para as aplicações do processo de FAD pode ser descrito em termos de uma taxa de retorno, ou seja, a concentração em massa do ar disponível na flotação, a concentração em volume de bolhas de ar, e a concentração em número de bolhas de ar (EDZWALD et al., 1992).

Na Figura 4 observa-se a variação da taxa de retorno em relação a remoção da DQO para os efluentes na faixa de 10% a 50%. Para o efluente petroquímico, verificou-se uma remoção de DQO de aproximadamente 90% para as taxas de 10% e 20%, na taxa de 30% foi observado o melhor resultado de remoção (98,3%). A partir desta taxa de retorno, a medida que esta era incrementada, os percentuais de remoção de DQO decrescem para os valores de 81,9% (taxa de retorno de 30%) e 64,1% (taxa de retorno de 50%). Resultados semelhantes foram obtidos por AL-SHAMRANI et al. (2002), que utilizaram uma unidade de flotação de bancada para estudar os efeitos da dosagem de sulfato férrico, uma máxima remoção (99%), ocorreu para um pH de 7,0, concentração de coagulante de 120 mg.L⁻¹, pressão de saturação de 551,2 kPa e taxa de reciclo de 10%.

Para o efluente de laticínio, as remoções de DQO aumentam acentuadamente à medida que as taxas de retorno são incrementadas, evoluindo de uma remoção de DQO de 15% (taxa de retorno de 10%) para uma remoção de 78,9% (taxa de retorno de 30%). As taxas de retorno de 40 e 50% apresentaram remoções inferiores a de 30%, correspondendo aos percentuais de 34 e 37%, respectivamente. DI BERNARDO (1982) obteve resultados satisfatórios com taxas de retorno superiores a 50% para efluente da indústria láctea.

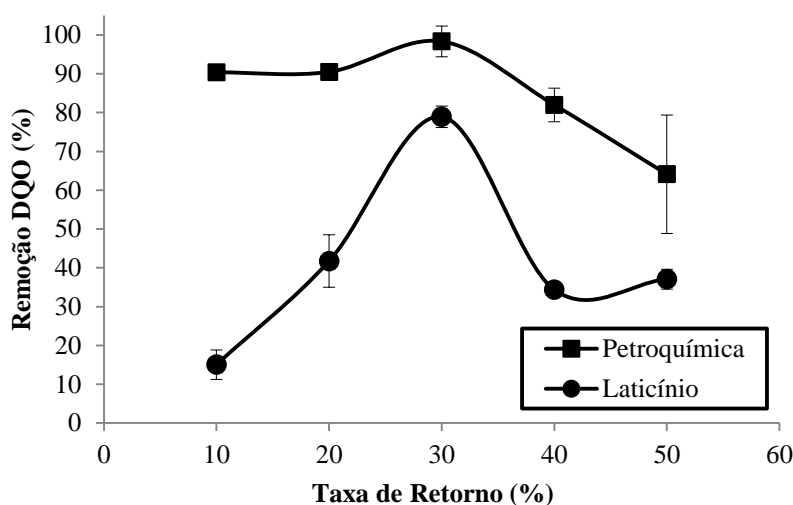


Figura 4: Efeito da taxa de retorno na remoção de DQO

CONCLUSÕES

Mediante os resultados obtidos, conclui-se que a carga das partículas oleosas atingia valores de - 40,7 mV a - 3,9 mV e das partículas lácteas atingia valores de 14,1 mV a - 42,5 mV, com PIE em pH 4,3. Nos ensaios de coagulação com sulfato de alumínio, para ambos efluentes, o melhor resultado de remoção da DQO foi obtido na concentração de 500 mg.L⁻¹ que correspondeu a 98,9% para o efluente petroquímico e 76% para o efluente de laticínio. Na pressão de saturação de 3 kgf.cm⁻² e 4 kgf.cm⁻² foram obtidas remoções da DQO de 96,1% para o efluente petroquímico e de 80,9% para o efluente de laticínio, respectivamente. As taxas de retorno de 30% foram as que apresentaram os melhores percentuais de remoção da DQO, correspondendo a 98,3% para o efluente petroquímico e 78,9% para o efluente de laticínio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AL-SHAMRANI, A.A., JAMES, A., XIAO, H. Destabilisation of oil-water emulsions and separation by dissolved air flotation. *Water Research*, v.36, p.1503–1512, 2002.
2. CAÑIZARES, P., MARTÍNEZ, F., JIMÉNEZ, C., SÁEZ, C., Rodrigo, M.A. Coagulation and electrocoagulation of oil-in-water emulsions. *Journal of Hazardous Materials*, v.151, p.44–51, 2008.
3. CAÑIZARES, P., MARTÍNEZ, F., LOBATO, J., RODRIGO, M. A. Break-up of oil-in-water emulsions by electrochemical techniques. *Journal of Hazardous Materials*, v.145, p.233–240, 2007.
4. COUTINHO, W. Emprego da flotação a ar dissolvido no tratamento de cursos d'água - Avaliação de Desempenho da Estação de Tratamento dos Córregos Ressaca e Sarandi Afluentes à Represa da Pampulha. Belo Horizonte. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia da UFMG, 118 p., 2007.
5. COUTO, H. J. B., MELO, M. V., MASSARANI, G. Tratamento de Efluentes da Indústria Láctea Através da Flotação por Ar Dissolvido. In: XXX ENEMP – Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, 9 p., 2002.
6. COUTO, H. J. B., MELO, M. V., MASSARANI, G. Treatment of milk industry effluent by dissolved air flotation. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 21(1), p.83-91, 2004.
7. DI BERNARDO, L., DANTAS, A. D. B. Métodos e técnicas de tratamento de água. São Carlos, RiMa, 2ed., v.2, 1565p, 2005.
8. DI BERNARDO, L., RAZABONI, J. D., DE RESENDE, R. J. Emprego de flotação por ar dissolvido para tratamento de despejos líquidos Industriais Provenientes de Laticínios. *Revista DAE*, v.42(130), p.4-53, 1982.
9. DUAN, J., GREGORY, J. Coagulation by hydrolysing metal salts. *Advanced in Colloid and Interface Science*, v.100–102, p.475–502, 2003.
10. EDZWALD, J. K. Dissolved air flotation in drinking water treatment. In: *Interface Science in Drinking Water Treatment*. Newcombe, G.; Dixon, D. Elsevier Ltda, p.1-19, 2006.
11. EDZWALD, J. K. Principles and applications of dissolved air flotation. *Water Science Technology*, v.31, p.3–4, 1995.
12. EDZWALD, J. K.; WALSH, J. P.; KAMINSKI, G. S.; DUNN, H. J. Flocculation and air requirements for dissolved air flotation. *Journal of the American Water Works Association*, v.84, p.92–100, 1992.
13. GREGORY, J., DUAN, J. Hydrolyzing metal salts as coagulants. *Pure Applied Chemistry*, v.73, p.2017–2026, 2001.
14. GREGORY, R., ZABEL, T. In: Pontius FW, *Water quality and treatment*, 4th ed. New York: McGraw-Hill, p. 367–453, 1990.
15. JIANG, J., GRAHAM, N. J. D. Observations of the comparative hydrolysis/precipitation behaviour of polyferric sulphate (PFS) and ferric sulphate (FS). *Water Research*, v.32(3), p.930–935, 1997.
16. LEPPINEN, D.M. A kinetic model of dissolved air flotation including the effects of interparticle forces. *Journal of Water Supply: Research & Technology - Aqua*, v.49(5), p.258–259, 2000.
17. OFFRINGA, G. Dissolved air flotation in Southern Africa. *Water Science and Technology*, v.31(3–4), p.159–72, 1995.
18. OLIVEIRA, C., RODRIGUES, R. T., RUBIO, J. A new technique for characterizing aerated flocs in a flocculation–microbubble flotation system. *International Journal of Mineral Processing*, v. 96, p. 36–44, 2010.
19. REALI, M. A. P. Avaliação de um sistema original compacto para clarificação de águas de abastecimento utilizando o processo de flotação e filtração com taxa declinante. São Carlos. Tese de Doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo, 373p., 1991.
1. RODRIGUES, R. T., RUBIO, J. DAF–dissolved air flotation: Potential applications in the mining and mineral processing industry. *International Journal of Mineral Processing*, v.82, p.1–13, 2007.
2. RUBIO, J., SOUZA, M.L., SMITH, R.W. Overview of flotation as a wastewater treatment technique. *Minerals Engineering*, v.15, p.139–155, 2002.
20. STEPHENSON, R. J., DUFF, S. J. B. Coagulation and precipitation of a mechanical pulping effluent-I. Removal of carbon, colour and turbidity. *Water Research*, v.30(4), p.781–92, 1996.
21. TANSEL, B., PASCUAL, B. Factorial evaluation of operational variables of a DAF process to improve PHC removal efficiency. *Desalination*, v.169, p.1–10, 2004.
22. VENEU, D. M. Tratamento de Soluções Aquosas Contendo Zinco, Cobre e Cádmio por Processo de Biossorção/Bioflotação. Rio de Janeiro. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia de Materiais. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 224 p., 2010.

23. VILAR, A. C. Utilização da Flotação em Coluna para o Tratamento de Efluente da Indústria Láctea. Recife. Dissertação de Mestrado. Mestrado em Desenvolvimento de Processos Ambientais – Universidade de Pernambuco, 75p., 2009.
24. WATCHARASING, S., ANGKATHUNYAKUL, P., CHAVADEJ, S. Diesel oil removal from water by froth flotation under low interfacial tension and colloidal gas aphron conditions. Separation and Purification Technology, v.62, p.118–127, 2008.