



VIABILIDADE PRÁTICA E ECONÔMICA DO USO DO XISTO E CATALISADOR EXAURIDO DE FCC NA REMOÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS DE EFLUENTE LÍQUIDO INDUSTRIAL

R. STACHIW¹, F. NEVES JR.², C. C. VALÉRIO², L. M. ASSIS³, M. BERNARDES³, D. R. MENDES³, e H. M. TOYOFUKU³

¹Universidade Federal de Rondônia, Departamento de Engenharia Florestal
e-mail: rosalvo_stachiw@unir.br

²Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Departamento de Engenharia Elétrica
e-mail: neves@utfpr.edu.br

³Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Departamento Acadêmico de Química e Bioquímica
e-mail: livia@utfpr.edu.br

RESUMO – O objetivo deste estudo é analisar a viabilidade prática e econômica do xisto e do catalisador exaurido de FCC (*Fluid Catalytic Cracking*) na remoção de compostos orgânicos de efluentes industriais (efluentes da indústria de hidrocarbonetos). Os parâmetros termodinâmicos, cinéticos e de adsorção foram obtidos para a simulação do tratamento do efluente por adsorção em regime hidráulico por bateladas (inicia-se o tratamento após o tanque estar completamente cheio) utilizando o modelo HSDM (*Homogeneous Surface Diffusion Model*). Tal modelo foi inserido numa ferramenta computacional para a simulação do tratamento dos referidos efluentes por adsorção. Os resultados mostraram que o tratamento do efluente feito unicamente por adsorção com xisto ou catalisador exaurido de FCC é inviável. Isto é devido, principalmente, à baixa capacidade de adsorção dos materiais envolvidos e as elevadas doses necessárias destes adsorventes. Entretanto, o estudo mostrou que os materiais utilizados apresentam potencial de aplicação na redução da carga orgânica poluidora.

PALAVRAS-CHAVE: xisto; catalisador de FCC; adsorção; EBA; HSDM.

1. INTRODUÇÃO

Um dos fatores do crescente aumento do consumo de água tem sido a industrialização. Em termos percentuais, como abordado por Glazer e Nikaido (1995), as indústrias são responsáveis pelo consumo de 20 % de água doce disponível. No setor petroquímico, particularmente, as refinarias são grandes consumidoras de água, o que leva à geração de grandes quantidades de efluentes líquidos ricos nos mais diversos

tipos de poluentes, em especial, os compostos orgânicos refratários, por não serem facilmente degradados em sistemas biológicos convencionais.

Apesar de conhecida, a expressão da quantidade de poluentes gerados por quantidade de petróleo processado não pode ser generalizada para diferentes refinarias (Metcalf e Eddy, 2003), em contrapartida, refinarias completas e integradas geram efluentes que possuem maiores quantidades e



uma faixa maior de tipos de poluentes do que aquelas que possuem apenas unidades simples de destilação e craqueamento e que processam a mesma quantidade de matéria-prima que a anterior (Braile e Cavalcanti, 1993).

As observações feitas por Metcalf e Eddy (2003) a respeito da impossibilidade de generalização das características dos efluentes de refino de petróleo podem ser também estendidas às unidades produtoras de óleo de xisto, pois além de terem processos em comum, também trazem processos industriais específicos (como o processo PETROSIX, da PETROBRAS) para a obtenção de nafta, gás, enxofre, etc.

Bell e Krol (1990), Yu (2002) e Kamenev *et al.* (2003) demonstram que os efluentes líquidos produzidos no processo de obtenção do óleo de xisto apresentam grande complexidade e variam muito dependendo da composição química do xisto e do seu processamento. Estes efluentes são formados principalmente por uma mistura variada de compostos orgânicos polares (ácidos carboxílicos, compostos heterocíclicos, cetonas e compostos fenólicos).

Os efluentes líquidos provenientes do processo de extração de óleo de xisto (reservas Stuart – USA) apresentam pH fortemente alcalino (pH entre 10 e 12), alta concentração de cloretos e sulfatos, alto conteúdo de compostos fenólicos (acima de 500 mg/L), altas taxas de nitrogênio e ainda, a presença de compostos sulfurosos (Bel e Krol, 1990; Yu, 2002).

Kamenev *et al.* (2003) citam que os efluentes líquidos liberados com o processo KIVITER contém além de óleo, diferentes poluentes dissolvidos (fenóis, sais minerais), além de carreamento de sólidos. Uma caracterização realizada no efluente obtido pelo processo GALOTER apresentou alta

concentração de compostos fenólicos (1500 – 2000 mg/L), substâncias sulfurosas (186,7 mg/L) e de amônia (486 mg/L) além de ácidos voláteis e resíduos secos.

A toxicidade e a difícil degradação dos compostos orgânicos presentes nos efluentes líquidos de refinarias de petróleo e indústria de processamento do xisto dificultam o tratamento biológico (principalmente) dentro de um sistema de tratamento. Além disso, traz gastos extras ao tratamento terciário, tendo em vista o descarte do resíduo dentro das normas legais. Tais normas são regidas pelo CONAMA 357 de 17 de Março de 2005.

Dentro deste contexto, o presente trabalho buscou estudar a viabilidade prática e econômica do uso do xisto e catalisador exaurido de FCC (*Fluid Catalytic Cracking*) como adsorventes no tratamento e/ou na redução da carga orgânica de efluentes industriais (petroquímico e de processamento de xisto). Para isso, foram realizados diversos ensaios de adsorção (cinéticos e em bateladas) necessários à obtenção dos parâmetros para o modelo matemático. Uma nova técnica de obtenção dos parâmetros de adsorção para os adsorventes de xisto e catalisador foi desenvolvida para a adequação ao modelo HDSM. A modelagem matemática possibilitou a construção de um software de simulação.

1.1 Estado da arte: Xisto e Catalisador Exaurido de FCC

Nas reações do processo de craqueamento catalítico fluído, ou fluidizado, (FCC) o catalisador é utilizado para converter as moléculas pesadas do óleo em moléculas menores na escala do gás liquefeito do petróleo (GLP) e da gasolina. O catalisador, após alguns ciclos de regeneração, é descartado como resíduo, pois sua atividade catalítica está esgotada e “contaminada” ou “envenenada” por coque. Este material é



denominado catalisador gasto ou catalisador exaurido de FCC.

A produção mundial anual deste tipo de resíduo é em torno de 400 mil toneladas sendo que a maioria destes são solidificados e depositos em Landfills (Furimsky, 1996).

A principal utilização do catalisador exaurido de FCC tem sido na produção de material cerâmico (Chen *et al.*, 2004) e na pirólise catalítica de plásticos (Kahlow, 2007). No ramo da adsorção, a zeólita, componente do catalisador de FCC, tem sido utilizada principalmente como adsorvente para purificação de gases (Thomas e Crittenden, 1998). Já a potencialidade de utilização do catalisador exaurido de FCC no tratamento de efluentes líquidos industriais tem sido pouco explorada (Stachiw *et al.*, 2006).

O xisto tem sido extensamente estudado como material adsorvedor para poluentes orgânicos e inorgânicos (Fox *et al.*, 1980; Darwish *et al.*, 1996; Shawabkeh *et al.*, 2004; Stachiw, 2008).

2. METODOLOGIA

2.1 Materiais e métodos

As amostras de Xisto foram obtidas junto a SIX/PETROBRAS: (XC) Finos de Xisto; (XR) Xisto Retortado (subproduto do processo SIX). Já o Catalisador exaurido de FCC (CAT) foi fornecido pela PETROBRAS, unidade REPAR. Para controle interno de metodologia e de comparações de resultados foi incluído nos ensaios uma amostra de Carvão Ativado em Pó comercial (CAP).

Os Efluentes industriais utilizados foram: (i) **Petroquímico**: coletado após o separador água/óleo proveniente da Estação de Tratamento de Efluentes Industrial (ETEI)

da REPAR, Refinaria Presidente Getúlio Vargas, da PETROBRAS S.A. A coleta foi realizada pontualmente num volume total de 20 litros; (ii) **Efluente Fenólico**: coletado em uma das correntes de efluente líquido que é reutilizado no processo industrial PETROSIX/PETROBRAS. Foi realizada uma coleta composta que passou por um processo de homogeneização e *stripping* com ar comprimido.

A metodologia utilizada para os ensaios de adsorção em bateladas foi baseada em ASTM D2652/1976, Darwish *et al.* (1996) e Stachiw (2008). Esta metodologia consistiu em fixar a concentração inicial dos adsorvatos, ou seja, não fazer qualquer tipo de diluição no efluente, monitorando os fenóis totais e COT (Carbono Orgânico Total), e variar a dosagem dos adsorventes (base seca). Alíquotas de 50 mL do efluente foram submetidas ao agitador de fluxo orbital tipo Shaker, 150 rpm a 25 °C por 24 horas, sendo posteriormente filtradas em membranas de 0,45 µm.

O equipamento utilizado nos ensaios cinéticos de adsorção foi do tipo Jar-Test marca MILAN, modelo JT-102 do LAMEN (Laboratório de Análise de Materiais Energéticos) da UTFPR, sendo o tempo máximo de duração dos ensaios igual a 48 horas e a coleta das amostras realizadas em tempos variados, temperatura ambiente (25 °C) e a 150 rpm, sendo posteriormente filtradas em membranas de 0,45 µm.

A análise de fenóis totais foi realizada nos filtrados conforme metodologia recomendada pelo Standard Methods for Examination of Water & Wastewater (2005). O parâmetro COT foi determinado nos filtrados em equipamento TOC-VCSN, marca SHIMADZU, modelo 5000A, no CENPES/PETROBRAS.



2.2 Obtenção dos parâmetros de adsorção e modelagem matemática

O Modelo de Difusão por Superfície Homogênea - HSDM (*Homogeneous Surface Diffusion Model*), dado pela Equação 1 descreve a taxa (velocidade) de mudança da concentração na superfície do material adsorvedor com tempo a uma distância qualquer do centro da partícula do adsorvente durante a adsorção.

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D_s \left(\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (1)$$

O coeficiente difusional (D_s) representa a taxa de difusão do adsorvato em estudo ao longo da superfície do adsorvente (Skelland, 1974). Este modelo foi proposto por Crittenden (1976) para descrever o processo cinético da adsorção e utilizado por diversos autores com o mesmo propósito (Valério *et al.*, 2008; Stachiw, 2008).

Considerando o modelo CSTR (*Continuous-Stirred Tank Reactor*) para representar o comportamento hidráulico do sistema adsorvedor, a Equação 1 torna-se a Equação 2.

$$C_0 - C_{ef} - D_{ca} K C_{ef}^n \left[1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_i \frac{1}{i^2 \left(1 - \frac{D_s i^2 \pi^2 t_h}{R^2} \right)} \right] = 0 \quad (2)$$

Esta equação descreve a redução da concentração do adsorvato em função do tempo e das características do material adsorvente, onde C_0 é a concentração inicial de poluente, C_{ef} a concentração no tempo t_h , D_{ca} a dose de material adsorvedor, K , n são os coeficientes da isoterma de Freundlich (Equação 3), D_s é uma constante característica do adsorvente, e R o raio da partícula do adsorvedor. A partir do cálculo de D_s a simulação do processo de adsorção pode ser realizada.

$$q = KC^n \quad (3)$$

O procedimento do cálculo de D_s a partir dos dados da isoterma de Freundlich e dos ensaios cinéticos foi empregado apenas para o carvão ativado em pó (CAP). Para os adsorventes de xisto e CAT os parâmetros foram calculados a partir dos dados cinéticos de adsorção, uma vez que houve grande divergência dos dados obtidos com os ensaios de adsorção em bateladas e cinéticos.

A dificuldade de obter o D_s que representasse bem os dados laboratoriais a partir da Equação (2) provém do fato de que as constantes de adsorção encontradas nos estudos de equilíbrio (Equação 3) proporcionavam um coeficiente difusional que era incapaz de atender à condição de similaridade com a curva original do ensaio cinético. Isto porque as constantes de adsorção não se apresentavam como parâmetros confiáveis.

Assim, optou-se por estimar tanto D_s quanto os próprios parâmetros de adsorção K e n , que agora serão denominados por K' e n' a partir dos ensaios cinéticos de adsorção, utilizando-se a Equação (2). Para isso, tomam-se como parâmetros de entrada a concentração inicial do ensaio cinético (C_0) (fenóis totais ou COT), o tempo de tratamento (t_h), além de parâmetros característicos de cada adsorvente, como diâmetro, dose, etc. As únicas variáveis a serem ajustadas são K' , n' e D_s .

O método dos Mínimos Quadrados Não Linear e os algoritmos Bisseção e Newton-Rapson (MATLAB, 2007) foram utilizados para fazer os ajustes das constantes, sendo o critério de escolha de K' , n' e D_s , a adequação dos dados cinéticos simulados aos reais.



Para realizar as simulações utilizou-se o aplicativo, desenvolvido em linguagem C# utilizando o ambiente de desenvolvimento Visual Studio 2005 (Stachiw, 2008; Valério *et al*, 2008).

2.3 Configuração das Simulações

A configuração da simulação do tratamento dos efluentes industriais foi definida tendo em vista o perfil de vazão e concentração dos poluentes (fenóis e COT) durante um determinado intervalo de tempo, conforme descrito na Tabela 1.

Tabela 1 – Configuração da simulação do tratamento dos efluentes industriais

Efluente Fenólico			
Tempo(h)	Vazão(m ³)	Fenóis(mg/L)	COT(mg/L)
0	30	300	1100
5	40	250	800
10	50	300	850
12,5	20	350	1200
15	40	220	850
20	20	350	800
23	30	300	900
24	30	200	850
Efluente Petroquímico			
Tempo(h)	Vazão(m ³)	Fenóis(mg/L)	COT(mg/L)
0	360	40	80
5	400	30	75
10	380	50	100
15	390	45	90
17	410	30	70
20	400	35	85
22	390	40	90
24	400	35	70

Foram realizadas duas simulações para cada efluente industrial no sistema de tratamento, a primeira considerando que o efluente deve atender aos padrões CONAMA 357 (Fenóis <1 mg/L e COT < 10 mg/L) e a outra, considerando a redução de 50 % da

concentração dos compostos monitorados. A dimensão do reator considerada foi de 100 m³ e o tempo de residência igual a 6 h.

3. RESULTADOS

A caracterização química do efluente fenólico mostrou uma maior complexidade e toxicidade do efluente fenólico em relação ao petroquímico. A concentração de Fenóis para o Efluente Fenólico foi de 289,7 ± 21,0 mg/L e COT = 1114,7 ± 47,8 mg/L. Para o efluente Petroquímico, os Fenóis somam 33,7 ± 1,2 mg/L e COT igual a 71,3 ± 9,6 mg/L.

Os coeficientes difusionais e as constantes de adsorção (K , K' , n e n') calculados para os efluentes industriais Fenólico e Petroquímico, respectivamente, estão apresentadas nas Tabelas 2 e 3 e foram utilizados nas simulações da viabilidade do emprego dos adsorventes em estudo no tratamento do efluente industrial.

Os coeficientes de correlação, R^2 , mostrados na Tabelas 4 demonstram que os dados foram relativamente bem representados pelos parâmetros calculados, pois além das amostras serem subprodutos industriais, o efluente neste caso é real, complexo e de difícil tratamento, principalmente o Efluente Fenólico.

Os valores obtidos de D_s mostram que os adsorvatos estudados têm maior difusividade no CAT do que no xisto. Isto por que houve uma maior eficiência na redução da concentração dos poluentes do que os observados para os adsorventes de xisto.

As Figuras 1 e 2 são exemplos da simulação do decréscimo da concentração de fenóis e COT em relação ao tempo, mostrando a eficiência do modelo matemático e a qualidade dos parâmetros de adsorção e coeficiente difusional obtidos.



A extrapolação de valores resultantes do coeficiente difusional e das constantes K' e n' determinados a partir dos dados cinéticos de adsorção envolvendo os adsorventes de xisto e CAT deve ser interpretadas com cautela, pois estes parâmetros, a exemplo das constantes de adsorção calculadas pela técnica da isoterma de adsorção, são válidos apenas para o intervalo de dados compreendido nos ensaios laboratoriais. Por isso, devem ser vistos como estimativas.

Tabela 2 - Parâmetros de adsorção calculados para o efluente industrial Fenólico.

Ads	Fenóis			COT		
	$Ds.10^{-8}$ (cm^2/min)	K' (mg/g)	n'	$Ds.10^{-8}$ (cm^2/min)	K' (mg/g)	n'
XC	1,21	$6,6e^{-6}$	2,72	4,21	$2,2e^{-13}$	4,86
XR	0,64	$1,9e^{-8}$	3,80	2,87	$1,3e^{-7}$	2,83
CAT	19,85	$1,9e^{-3}$	1,58	27,36	$1,3e^{-7}$	2,94
	$Ds.10^{-8}$	K	n	$Ds.10^{-8}$	K	n
CAP	0,91	36,7	0,34	0,36	0,03	1,52

Tabela 3 - Parâmetros de adsorção calculados para o efluente industrial Petroquímico.

Ads	Fenóis			COT		
	$Ds.10^{-8}$ (cm^2/min)	K' (mg/g)	n'	$Ds.10^{-8}$ (cm^2/min)	K' (mg/g)	n'
XC	0,86	$7,1e^{-4}$	2,20	1,22	2,21	0,51
XR	1,15	2,96	0,02	0,47	0,02	1,89
CAT	0,33	0,04	1,67	5,49	3,78	0,22
	$Ds.10^{-8}$	K	n	$Ds.10^{-8}$	K	N
CAP	0,001	179,90	0,47	0,005	4,31	1,57

Tabela 4 - R^2 das simulações para o Efluente Fenólico e Petroquímico.

Adsorvato	Efluente Fenólico			
	XC	XR	CAT	CAP
Fenol	0,96	0,79	0,86	0,75
COT	0,93	0,72	0,74	0,43
Adsorvato	Efluente Petroquímico			
	XC	XR	CAT	CAP
Fenol	0,86	0,92	0,90	0,90
COT	0,73	0,68	0,92	0,95

O maior ou menor valor de K e n , e neste caso K' e n' , não deve ser relacionado unicamente com a capacidade de adsorção, mas também com a complexidade do efluente tratado e a superfície do material adsorvedor (Cheremisinoff e Ellerbusch, 1978).

Os resultados da Tabela 5 mostram os resultados das simulados, pelo software de simulação, de acordo com a Tabela 1, para um horizonte de 24 horas de operação do sistema de tratamento de Efluentes. O objetivo do tratamento foi atender a resolução CONAMA 357 e a redução de 50 % da carga orgânica poluidora do efluente. O perfil de vazão resultou em 815,00 m³ de efluente fenólico tratado e de 9.290,00 m³ de efluente petroquímico.

O CAP foi o único adsorvente capaz de reduzir a carga orgânica em 50 % e atender para todas as simulações a resolução CONAMA 357.

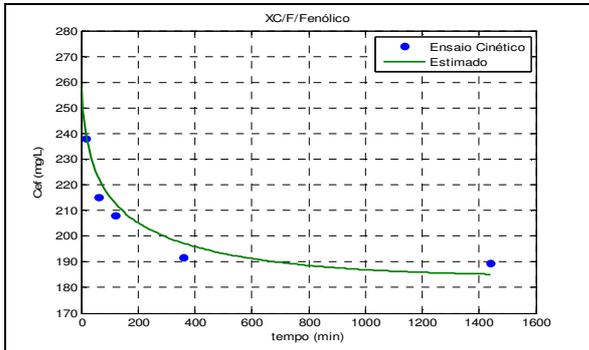
Tabela 5 - Resultados das simulações para o tratamento dos efluentes industriais.

Meta	Efluente	Quant. de adsorvente (t)				
		XC	XR	CAT	CAP	
CONAMA 357	Fenólico	Fenóis	NE	NE	NE	6,9
		COT	NE	NE	NE	765,7
	Petroquímico	Fenóis	NE	176	22.771,0	6,9
		COT	141,3	812	115,2	8,0
Redução de 50 %	Fenólico	Fenóis	31,06	60,65	22,2	0,6
		COT	71,94	44,38	20,5	0,7
	Petroquímico	Fenóis	554,95	82,39	76,2	0,8
		COT	41,64	35,21	50,4	0,5

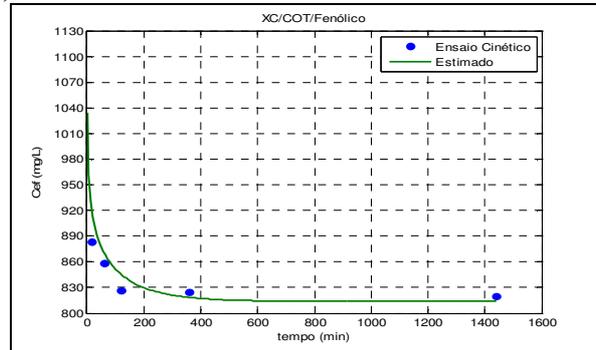
NE: Não Eficiente para fazer o tratamento por adsorção em uma dose de até 5 kg de adsorvente por Litro do efluente.



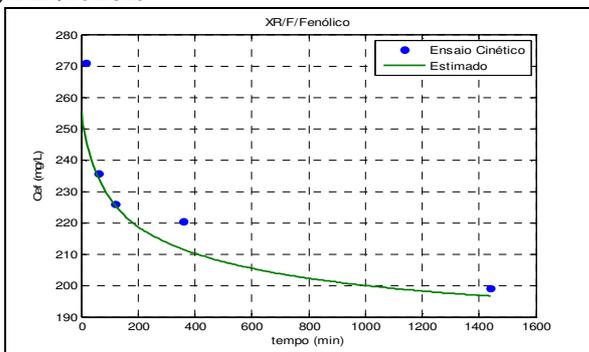
a) XC/fenóis



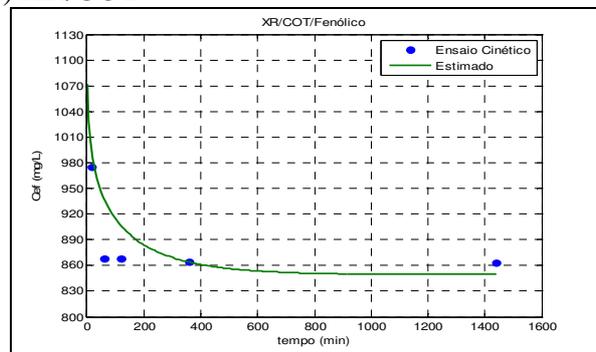
b) XC COT



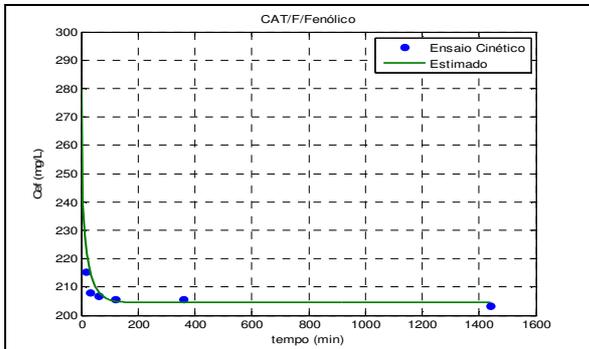
c) XR/fenóis



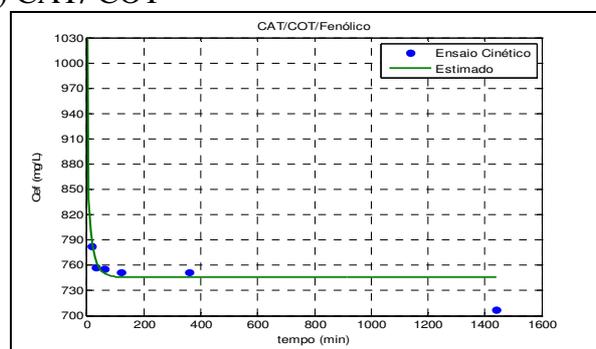
d) XR/COT



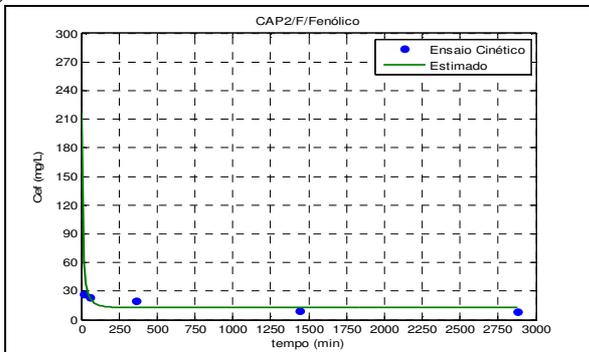
e) CAT/fenóis



f) CAT/ COT



g) CAP/fenóis



h) CAP/ COT

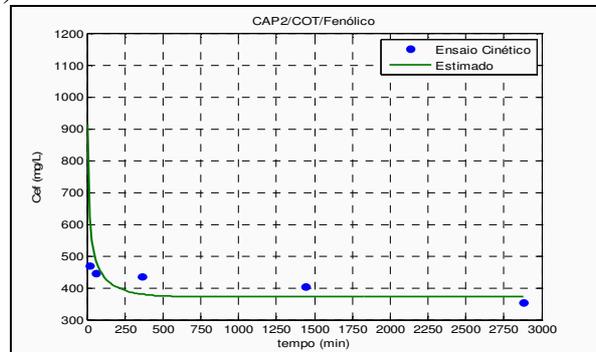


Figura 1- Eficiência do modelo matemático na simulação do decréscimo da concentração de poluentes em relação ao tempo (real e calculado através do Ds): (a) XC/fenóis, (b) XC/COT, (c) XR/fenóis, (d) XR/COT, (e) CAT/fenóis, (f) CAT/COT, (g) CAP/Fenóis e (h) CAP/COT



3.1 Tratamento do efluente fenólico

Dentre as simulações de tratamento dos efluentes por adsorção utilizando o CAP mostrado na Tabela 5, destaca-se a grande quantidade de adsorvente necessária na redução da concentração de COT.

Os resultados da Tabela 5 mostram que a concentração de COT com tratamento por CAP passou de 1100 mg/L para < 10 mg/L (CONAMA 357) necessitando em torno de 766 toneladas de adsorvente, com dose média de 940 g/L. Isto quer dizer que para cada litro de efluente foi necessário 940 gramas de adsorvente para o atendimento da legislação em vigor. Este valor de dose foi obtido dividindo-se a quantidade de adsorvente (766 toneladas) pelo volume de efluente tratado (815 m³).

Os adsorventes de xisto e CAT não conseguiram atingir a remoção necessária imposta pelo CONAMA 357 na simulação do tratamento de efluente, com dose máxima de até 5 kg/L, o que seria impraticável em um sistema real. Isto quer dizer que mesmo adicionando até 5 Kg de adsorventes de xisto ou CAT para cada Litro de efluente, a concentração efluente imposta após o processo de adsorção não seria atingida, embora ficasse muito próxima (fenóis: 10 a 20 mg/L e COT: 15 a 25 mg/L).

A quantidade de xisto e CAT necessárias à redução da carga orgânica deste efluente são elevadas, com especial destaque ao XC na redução de COT. Isto devido à natureza dos parâmetros K' excepcionalmente baixo, e n obtidos (XC: $K' = 2,2e^{-13}$ mg/g e $n = 4,86$) e o coeficiente difusional de $4,21e^{-8}$ cm²/min, fazendo com que a quantidade de adsorvente fosse bem superior.

A dose média do XC, melhor adsorvente de xisto para remoção de fenóis,

ficou em torno 38 g/L. O XR apresentou o melhor desempenho dentre as amostras de xisto para a redução de COT, em torno dos 54 g/L.

Dentre os resultados de redução de carga orgânica apresentadas para o efluente fenólico o que mais chamou a atenção foi o bom desempenho do CAT, que para atingir a redução de 50 % de fenóis e COT utilizou doses em média de 27 e 25 g/L, respectivamente. A quantidade de carvão ativado em pó para esta mesma redução de carga orgânica é bem inferior quando comparada aos outros adsorventes, ficando em média de 0,72 a 0,81 g/L, respectivamente para fenóis e COT.

3.2 Efluente Petroquímico

De acordo com as simulações realizadas (Tabela 5), pode-se verificar que o grande volume de efluente líquido gerado em uma refinaria de petróleo inviabiliza o uso da adsorção como único método de tratamento deste efluente, justamente pela grande quantidade de resíduos gerados e o custo desta tecnologia. Por isso, os resultados da simulação apresentadas na Tabela 5 mostram-se apenas como um guia de desempenho dos adsorventes em relações a padrões CONAMA 357, caso fosse necessário, sendo que o XC foi o único adsorvente que não atingiu a remoção de fenóis necessária (< 1 mg/L).

O conjunto de parâmetros obtidos de acordo com a metodologia empregada resultou em altos valores de adsorventes necessários ao tratamento do efluente (CAT (22.771,0 toneladas). O melhor desempenho observado para a redução de fenóis totais foi o CAT (76,17 toneladas e dose média de 8 g/L) e para a redução do COT foi o XR (35,21 toneladas e dose média de 3,8 g/L). Na remoção de COT, o CAT nesta simulação necessitou de 50,4 toneladas para atingir os



mesmos resultados, com dose média de 5 g/L.

A grande quantidade de adsorventes necessárias para fazer a redução de 50 % da carga orgânica no efluente Petroquímico é função do grande volume de efluente líquido a ser tratado, 9.290 m³ em 24 horas. A escolha do perfil de vazão que resultou neste volume foi baseada em possíveis perfis existentes na ETDI da REPAR.

4. CONCLUSÃO

De acordo com as simulações realizadas através do software de simulação pôde-se verificar que existe viabilidade do emprego dos adsorventes de xisto e CAT na redução da carga orgânica de todos os efluentes estudados. Entretanto, o tratamento unicamente por adsorção em xisto ou CAT tendo em vista a ao cumprimento da legislação em vigor (Resolução CONAMA 357) para o descarte de efluente em corpos receptores é inviável. Isto porque a quantidade de adsorvente requerida é muito elevada, além de que, no caso do efluente Fenólico, os adsorventes simplesmente não conseguiram atingir os padrões necessários.

A viabilidade técnica econômica do emprego dos subprodutos industriais na redução da carga orgânica dos efluentes industriais deve ser vista conjuntamente com aspectos relacionados à sua aplicação, tais como: tamanho de reatores, área requerida, redução de granulometria, no caso do xisto retornado, transportes dos subprodutos, etc., pois grandes quantidades de subprodutos precisariam ser utilizadas. Por questões relacionadas ao custo com transporte de material, é indicado que cada subproduto industrial seja utilizado na própria indústria que lhe deu origem. Ou seja, o CAT é indicado para o tratamento do efluente Petroquímico e os adsorventes de xisto para o Fenólico.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro da ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis e da Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) através do programa de desenvolvimento de recursos humanos para o setor de petróleo e gás natural - UTFPR/PRH10. A REPAR/PETROBRAS e SIX/PETROBRAS pelo fornecimento do catalisador exaurido de FCC e amostras de xisto, respectivamente. Além de amostras dos efluente industriais estudados.

6. REFERÊNCIAS

ASTM - American Society for Testing and Materials: Standard Terminology Relating to Activated - ASTM 2652, 1976

BELL, P. F.; KROL, A. A. Characterization of Leachates from Mine Waste Solids and Shale Ash from the Stuart Resource and Design of a Retort Water Treatment Cell. *Fuel*, v. 69, n. 9, p. 1086-1090, 1990.

BRAILE, P.M.; CAVALCANTI, J.E.W.A Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais. CETESB, São Paulo, 1993.

CHEN, H-L., TSENG, Y-S.; HSU, K-C. Spent FCC Catalyst as a Pozzolanic Material for High-Performance Mortars. *Cement & Concrete Composites* n. 26, p. 657-664, 2004.

CHEREMISINOFF, N.P. e ELLERBUSCH, F. Carbon Adsorption Handbook. Ed. Ann Arbor Science, Michigan, USA, 1978, 1054p.

CONAMA: Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 17 de Março de 2005. Brasília, 2005, 23p

CRITTENDEN, J.C. Mathematical Modeling of Adsorber Dynamics: Single Components and Multicomponents. Doctoral thesis. University of Michigan, Ann Arbor, 1976.



DARWISH N.; HALHOULI, K.; AL-DHOON. Adsorption of Phenol from Aqueous Systems onto Spent Oil Shale. *Sep. Science and Tech.* v. 31, n. 5, pp. 705-714, 1996.

FOX, J.P.; JACKSON, D.E.; SAKAJI R.H. Potential Uses of Spent Shale in the Treatment of Oil Shale Retort Water. *Proceeding 13th Oil Shale Symposium, Colorado School of Mines, Golden, Colorado*, pp. 311-320, 1980.

FURIMSKY, E. Review of Spent Refinery Catalysts: Environment, Safety and Utilization. *Catal. Today*, v. 4, n. 30, p. 223-286, 1996.

GLAZER, A.N.; NIKAIDO, H. Environmental Applications in Microbial Biotechnology. W.H. Freeman & Co, New York, 1995.

KAHLOW, S. Pirólise de Polipropileno Pós-Consumo Visando a Obtenção de Novos Produtos. Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Brasil, 2007.

KAMENEV, I. MUNTER, R., PIKKOV, L.; KEKISHEVA, L. Wastewater Treatment in Oil Shale Chemical Industry. *Oil Shale*, v. 20, n. 4, p. 443-459, 2003.

METCALF e EDDY. Wastewater Engineering: Treatment and Reuse. McGraw-Hill, 4th edition, Boston, 2003.

MATLAB Optimization Toolbox 3: User's Guide and Curve Fitting Toolbox 1: User's Guide, 2007.

SHAWABKEH, R.A. Synthesis and Characterization of Activated Carbo-Aluminosilicate Material from Oil Shale. *Microp. and Mesoporous Mat.* v.75, p. 107-114, 2004.

SKELLAND, A.H.P. Diffusional Mass Transfer. John Wiley & Sons, New York, 1974.

STACHIW, R.; NEVES, Jr. F.; ARRUDA, L.V.R.; ASSIS, L.M. Modeling and Simulation

of Organic Compounds Adsorption Process in Brazilian Oil Shale. *17th European Symposium on Computer Aided Process Engineering – ESCAPE17*, Romênia, 2007.

STACHIW, R.; NEVES JUNIOR, F.; ASSIS, L. M.; VALERIO, C. C. BERNARDES, M.; MENDES, D.; MATIE, H. Caracterização e Uso do Catalizador Exaurido de FCC na Remoção de Fenol em Soluções Aquosas. *7º Encontro Brasileiro sobre Adsorção*, 2008.

STACHIW, R.; NEVES, Jr. F.; ARRUDA, L.V.R.; ASSIS, L.M.; VALÉRIO, C.C. Modelagem e Simulação do Processo de Adsorção de Corantes e Fenol em Xisto. *XVII COBEQ: Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, 2008.

STACHIW, R. Modelagem e simulação do processo de adsorção de compostos orgânicos em xisto, catalisador exaurido de FCC e carvão ativado em pó. Tese de Doutorado, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2008.

Standard Methods for the examination of water & wastewater. 21st ed. Washington, DC: American Public Health Association, 2005.

THOMAS, W.J.; CRITTENDEN, B. Adsorption Technology and Design. Reed Educational and Professional Publishing Ltd., 1998. 270 p.

VALÉRIO, C.C.; STACHIW, R.; NEVES, Jr. F. Simulação de Sistemas Adsorvedores Operando Em Bateladas. *Rio Oil & Gas Expo and Conference*, 2008.

YU, M.M.N. Treatment of Sour Water in a Sequencing Batch Reactor and the Effects of Shale Ash Solids. Doctoral thesis. University of Queensland. Department of Chemical Engineering, 2002.