

# EVALUACIÓN IMPACTO AMBIENTAL DE TRATAMIENTOS PARA AGUAS FENÓLICAS

Guillermo A. Ontiveros<sup>1</sup> y Enrique A. Campanella<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Ingeniería Ambiental (FICH-FIQ-INTEC - Universidad Nacional del Litoral) Ruta Nacional N° 168 Km 472.4 Santa Fe – Argentina. Mail: aleguion@gmail.com

<sup>2</sup> INTEC - FICH (Universidad Nacional del Litoral – CONICET) Güemes 3450 Santa Fe – Argentina. Mail: tqunque@santafe-conicet.gov.ar

**Palabras claves:** Tratamiento aguas residuales, evaluación impacto ambiental, aguas fenólicas, WAR.

## RESUMEN

Se presenta la evaluación del diseño de procesos químicos que tratan una corriente residual contaminada con fenol. Para evaluar las distintas alternativas se tuvieron en cuenta diferentes índices de impacto tanto para el medio ambiente como para la salud. Las categorías de impacto ambiental consideradas incluyen temas de relevada importancia como toxicidad acuática, toxicidad humana, calentamiento global, formación de smog fotoquímico y lluvia ácida. Un diseño resulta benigno para el medio ambiente cuando los índices muestran valores negativos. En todos los casos se utilizó un simulador comercial de procesos para diseñar los equipos y seleccionar las condiciones de operación. La simulación de los procesos resultó fundamental para definir adecuadamente el comportamiento termodinámico y brindar la información necesaria a la metodología de tasación de impactos.

## INTRODUCCIÓN

El fenol es un compuesto químico muy utilizado en diversos procesos, y por tanto presente en un gran número de aguas residuales provenientes de industrias tales como las de refinación del petróleo, fabricación de resinas, telas sintéticas, fármacos. El fenol es altamente tóxico si se encuentra en altas concentraciones y tiene la propiedad de formar compuestos letales en presencia de cloro, los clorofenoles según la ATDSR [1]. En la actualidad existe la necesidad de reutilizar el agua a los fines de aprovechar al máximo un recurso valioso y últimamente escaso. Por lo tanto es importante tratar las aguas residuales a los efectos de conseguir una buena calidad de agua y recuperar la mayor cantidad de fenol para su posterior uso industrial.

En base a la existencia de la gran cantidad de tratamientos de aguas fenólicas y a las diferentes variantes que puede tener cada uno de ellos es necesario efectuar una evaluación de las diferentes alternativas, teniendo en cuenta la perspectiva ambiental y operacional, para así determinar cuál o cuáles son mejores. Por otro lado una tarea tan compleja puede ser simplificada mediante el uso de software ambiental (WAR, EPA - programa de tasación de potenciales impactos ambientales) y un software de simulación de procesos (HYSYS, Aspen – simulador comercial de procesos químicos). En este trabajo se evalúan distintos tratamientos para aguas fenólicas con la ayuda de HYSYS y WAR.

## METODOLOGÍA

Se estudiaron cuatro tratamientos diferentes: extracción líquido-líquido, extracción supercrítica, oxidación catalítica a baja temperatura, y oxidación en condiciones supercríticas. Para evaluar las características importantes de cada uno de los tratamientos propuestos se utilizó un procedimiento de tres pasos. Primero, se generaron a partir de un esquema básico del tratamiento, un número limitado de alternativas utilizando diferentes condiciones operativas. Luego se simuló distintos diseños utilizando un simulador de procesos químicos y, con los resultados obtenidos se eligió para cada tratamiento lo que se consideró las mejores condiciones operativas. Como último paso se pesó cualitativa y cuantitativamente la influencia de distintos índices medioambientales en cada uno de los tratamientos del agua contaminada con fenol utilizando la metodología WAR. Cabe destacar que los procesos se han diseñado para una misma corriente residual de 100 kg/h y con un contenido de fenol de 3% en peso.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Extracción líquido-líquido.

La extracción líquido-líquido (ELL) es una poderosa técnica de separación cuyo uso se ha acrecentado en los Procesos Químicos Industriales (PQI) para la resolución de dificultosos problemas ambientales, particularmente en la remoción de trazas de compuestos orgánicos en aguas residuales. La ELL usualmente es aplicada solo cuando otras técnicas convencionales, como el arrastre o la destilación, no son convenientes. Esto se debe a que el uso de la ELL usualmente implica la introducción de un nuevo componente en el proceso, el solvente, y éste tiene obviamente implicancias ambientales.

Como puede observarse en la Figura N° 1 la corriente acuosa residual (1) entra directamente al extractor (T-100) y se pone en contacto con la corriente de solvente (7). Un extractor de 10 platos fue usado para la simulación, las condiciones de operación del extractor son: 1 atm y 25 °C. Como resultado de la extracción se obtiene una corriente acuosa virtualmente libre de fenol y con una baja cantidad de solvente remanente (4); mientras que por otro lado la corriente principalmente compuesta de solvente (3) abandona el extractor removiéndolo todo el fenol de la corriente acuosa residual. Para poder reciclar el solvente, se utiliza una columna de destilación de 20 platos para la separación del fenol y el solvente (T-101); las especificaciones usadas para su funcionamiento fueron: una relación de reflujo molar igual a 3 y una recuperación de solvente del 98.1 % en la corriente a reciclar (5). Por otro lado, una corriente de bajo caudal compuesta por fenol y solvente casi en la misma proporción (6) abandona la columna de destilación y puede ser usada para futuros procesos, alternativamente puede considerarse una corriente de desecho. Un enfriador se utiliza para reducir la temperatura del solvente reciclado (E-100) hacia el extractor, y además es necesaria una corriente de solvente (Backup) para satisfacer las pérdidas que se producen al no tener una perfecta separación en la columna de destilación.

Los mejores resultados desde el punto de vista ambiental se han obtenido usando como solvente el compuesto isopentilacetato ( $C_7H_{14}O_2$  – CAS N° 123-92-2) cuya performance también es recomendada por Pinto y otros [2]. En la Tabla N° 1 pueden observarse los valores obtenidos en la simulación del proceso de extracción líquido-líquido con isopentilacetato.

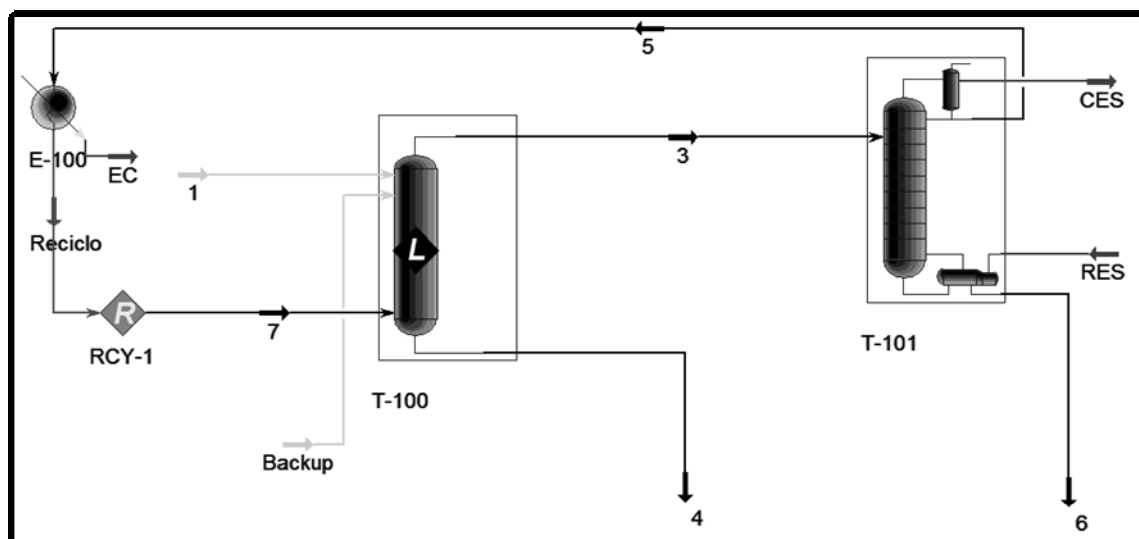


Figura N° 1. Diagrama de flujo del proceso de extracción líquido-líquido.

Tabla N° 1. Resultados obtenidos en la simulación de la extracción líquido-líquido.

Corriente	1	7	4	3	5	6	Reciclo	Backup
Flujo (kg/h)	100,00	152,41	97,07	158,33	152,41	5,92	152,41	3,00
Temp. (°C)	25,00	25,00	25,00	25,00	99,80	190,47	25,00	25,00
Presión (kPa)	101,32	101,32	101,32	101,32	101,32	101,32	101,32	101,32
Fracciones molares de cada componente								
Agua	0,9941	0,0753	0,9999	0,0722	0,0753	4,67E-24	0,0753	0
Fenol	0,0059	1,00E-30	1,89E-31	0,0244	1,00E-30	0,5871	1,00E-30	0
Isopentil	0	0,9247	0,0001	0,9034	0,9247	0,4129	0,9247	1,0000

### Extracción supercrítica.

La tecnología de fluidos supercríticos tiene un campo de aplicación extenso abarcando reacciones, separaciones y procesos de formación de materiales. Los principales factores que impulsan el interés en los fluidos supercríticos son: procesos ambientalmente benignos (el CO<sub>2</sub> es un solvente supercrítico inocuo), gran capacidad de ajuste de las propiedades termodinámicas de los fluidos supercríticos y las altas velocidades de transporte y de reacción.

Puede visualizarse en la Figura N° 2 que la corriente residual (1) es comprimida y calentada para llegar al rango de valores a los cuales se trabaja en el extractor (T-100) y donde el dióxido de carbono trabaja en condiciones supercríticas como solvente (12). Del extractor se obtienen dos corrientes, una de las cuales presenta carácter acuoso con una pequeña cantidad de CO<sub>2</sub> y virtualmente concentraciones nulas de fenol (3), y la otra corriente básicamente se compone de CO<sub>2</sub> en estado supercrítico con el fenol removido de la corriente de agua y una baja proporción de agua (2). Esta última y otras dos corrientes (3 y 8) son sometidas a un proceso de separación de fases, previa descompresión y enfriamiento, para obtener corrientes compuestas esencialmente por CO<sub>2</sub> (6, 4 y 10) que puedan ser. La corriente acuosa obtenida del proceso virtualmente no contiene fenol y una mínima cantidad de CO<sub>2</sub> disuelto (16), siendo ésta el resultado de la extracción supercrítica y separación de fases (V-2). Por otro lado, la otra corriente resultante de la extracción (2) atraviesa una separación de fases (V-1) de la cual una se somete a un proceso de separación (5) en una columna de destilación (T-101) de 10 platos. La especificación utilizada para el modelado fue el flujo de la corriente superior (8) con un valor de 0.193 kgmol/h. Por otro lado, la corriente del fondo (9) es descomprimida y enfriada obteniéndose una corriente compuesta por fenol en estado de alta pureza, es decir que puede utilizarse como producto para cualquier proceso que la requiera. Fue necesaria una corriente de CO<sub>2</sub> (Backup) para satisfacer las pérdidas de solvente en el proceso.

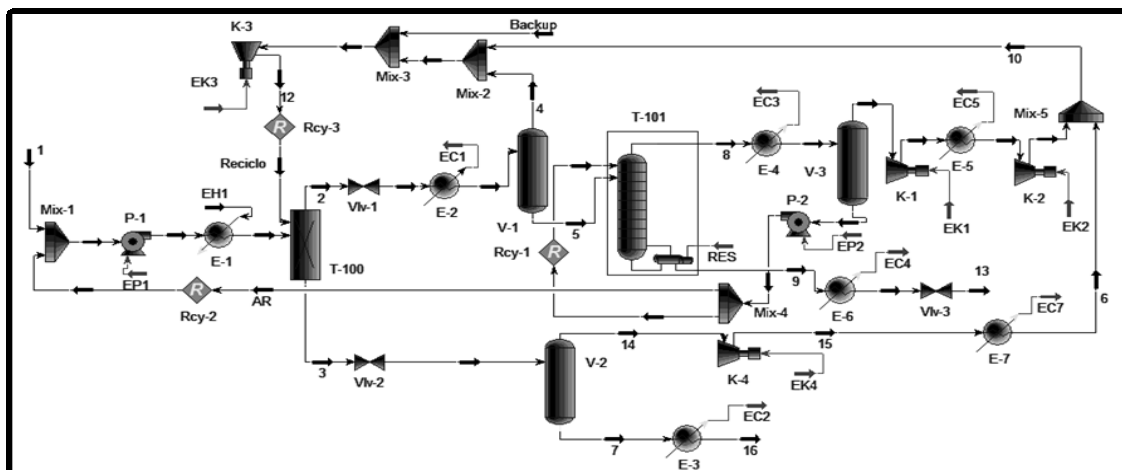


Figura N° 2. Diagrama de flujo del proceso de extracción supercrítica.

Tabla N° 2. Resultados obtenidos en la simulación de la extracción supercrítica.

Corriente	1	2	3	4	5	6	7	8	Backup
Flujo (kg/h)	100,00	536,86	104,84	523,81	13,05	11,14	93,70	11,58	0,10
Temp. (°C)	25,00	80,80	80,81	45,00	45,00	64,00	78,75	231,36	45,00
Presión (kPa)	100,00	11025,00	11025,00	6500,00	6500,00	6500,00	400,00	700,00	6500,00
Fracciones molares de cada componente									
Agua	0,9870	0,0044	0,9555	0,0020	0,1602	0,1162	0,9994	0,3039	0
Fenol	0,0130	0,0097	2,15E-12	0,0003	0,6223	5,15E-13	2,23E-12	0,4765	0
CO <sub>2</sub>	0	0,9859	0,0445	0,9978	0,2175	0,8838	0,0006	0,2196	1

Corriente	9	10	11	12	13	14	15	16	AR
Flujo (kg/h)	6,44	12,80	536,71	536,71	6,44	11,14	11,14	93,70	4,96
Temp. (°C)	267,12	64,26	44,67	93,21	60,24	78,75	419,21	45,00	25,08
Presión (kPa)	700,00	6500,00	6500,00	11025,00	101,32	400,00	6500,00	101,32	1000,00
Fracciones molares de cada componente									
Agua	1,40E-06	0,1026	0,0045	0,0045	1,40E-06	0,1162	0,1162	0,9994	0,3767
Fenol	1,0000	8,95E-06	2,51E-04	0,0003	1,0000	5,15E-13	5,15E-13	2,23E-12	0,5923
CO <sub>2</sub>	2,13E-14	0,8974	0,9952	0,9952	2,13E-14	0,8838	0,8838	0,0006	0,0310

El compuesto elegido como solvente en condiciones supercríticas fue el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub> – CAS N° 124-38-9), según lo recomienda la literatura de Ghonasi y otros [3]. En la Tabla N° 2 pueden observarse los resultados obtenidos en la simulación.

### Oxidación catalítica a baja temperatura.

A baja temperatura, la oxidación catalítica heterogénea en fase acuosa es un método para la remediación de aguas residuales. La reacción se opera en condiciones moderadas de presión y temperatura con la ayuda de un catalizador bimetalico noble sobre un soporte de alta área de carbón activado (Pt-Ru/C); situación que difiere de la oxidación acuosa supercrítica y de la oxidación mediante aire húmedo. Otra ventaja de este método es que no está limitado por los requerimientos de energía, el costo de los equipos necesarios para altas presiones de operación y las extremas medidas de seguridad; ya que no necesita de condiciones extremas para que ocurra la remediación. La reacción global para la completa oxidación de fenol a productos inorgánicos es:



En un rango adecuado de presión y temperatura, la reacción se lleva a cabo en el reactor alimentado por un lado con el agua residual contaminada con fenol y por el otro con el oxidante, que puede ser oxígeno molecular o aire. La temperatura más baja a la cual se ha demostrado que la reacción tiene lugar es 35 °C según lo reportado por Atwater y otros [4], mientras que el reactor debe ser presurizado para mantener el O<sub>2</sub> en solución y el flujo líquido en una sola fase.

Como puede apreciarse en la Figura N° 3 la corriente acuosa contaminada con fenol (2) se comprime y calienta para combinarse con la corriente oxidante (1) y entrar dentro del rango de operación dentro del reactor (PFR-100), donde la solubilidad del oxígeno es considerable. Del mismo modo la corriente oxidante (1) necesita ser comprimida para caer dentro del mismo rango. La mezcla entre las corrientes anteriores da como resultado una que entra al reactor (6). Un reactor de flujo pistón con un volumen de 60 lt (L = 1 m, D = 0.27 m) se usó en la simulación. En el mismo se fijó la reacción global de oxidación mencionada anteriormente, configurándola según lo reportado por Atwater y otros [4] como del tipo cinética de pseudo-primer orden respecto de la concentración de fenol, siendo los parámetros cinéticos obtenidos: A = 61700 mol/lt s<sup>-1</sup> y E = 33.8 KJ/mol. Como resultado de la reacción se obtiene una corriente acuosa, virtualmente libre de fenol y con fracciones pequeñas de CO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> (7). Luego de pasar por una válvula y un enfriador, la corriente es sometida a un proceso de separación de fases, donde el CO<sub>2</sub> y proporciones de O<sub>2</sub> y vapor (9) son separadas, en fase gaseosa, del agua que se encuentra en estado líquido (10). La Tabla N° 3 presenta los números obtenidos al simular la oxidación.

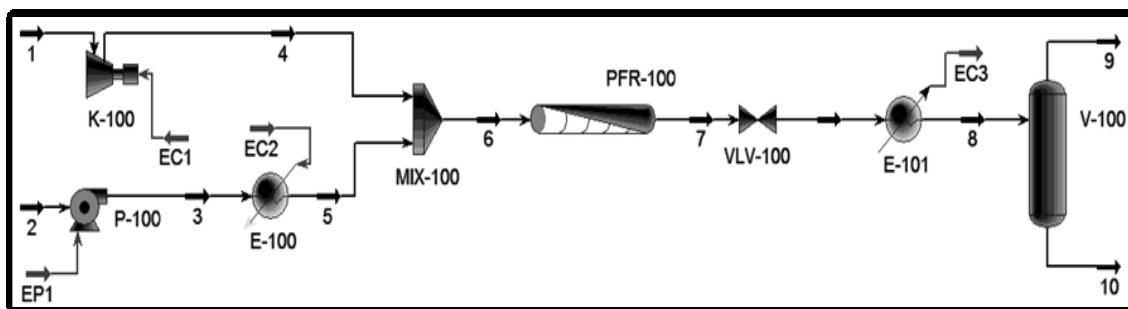


Figura N° 3. Diagrama de flujo del proceso de oxidación catalítica a baja temperatura.

Tabla N° 3. Resultados obtenidos en la simulación de la oxidación catalítica.

Corriente	1	2	3	4	5	6	8	9	10
Flujo (kg/h)	7,50	100,00	100,00	7,50	100,00	107,50	107,50	8,86	98,64
Temp. (°C)	20,00	20,00	20,00	102,91	74,96	71,01	30,00	30,00	30,00
Presión (kPa)	101,00	101,00	234,00	200,00	200,00	200,00	101,32	101,32	101,32
Fracciones molares de cada componente									
Agua	0,0000	0,9941	0,9941	0	0,9941	9,53E-01	0,9644	0	1
O2	1,0000	0	0	1,0000	0	0,0415	1,97E-03	0	0
CO2	0	0	0,0000	0	0	0	0,0337	0,9050	0,0003
Fenol	0	0,0059	0,0059	0	0,0059	0,0056	1,00E-40	0	0

### Oxidación en condiciones supercríticas del agua.

El proceso de oxidación en condición supercrítica del agua (SCWO) se ha convertido en los últimos años en una tecnología de destrucción viable, económica y ecológicamente, para tratar aguas contaminadas con compuestos orgánicos tóxicos no posibles de biodegradar. El contaminante orgánico reacciona con  $O_2$  en ambiente acuoso en condiciones más allá del punto crítico del agua ( $T_c = 374\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_c = 218\text{ bar}$ ) para dar  $CO_2$  y  $H_2O$  como productos. El agua en condición supercrítica facilita la disolución de los compuestos orgánicos y del oxígeno molecular, de este modo se crea una fase homogénea para llevar a cabo la oxidación. Si bien el requerimiento de energía y los costos de seguridad pueden ser una limitante económica importante, es posible comparar los costos del SCWO a los costos del catalizador necesario en el caso de una oxidación catalítica, pero este análisis comparativo dependerá de las dimensiones del reactor. Es necesario destacar que Thornton y otros [5] identificaron muchos productos no deseados (como dibenzofurano, 2- y 4-fenoxifenol, dibenzo-p-dioxina y 2,2'-bisfenol) de la oxidación de fenol en agua supercrítica a  $380\text{ }^\circ\text{C}$ . En respuesta al estudio anterior, Swallow y Killilea [6] informaron que entre  $600$  y  $630\text{ }^\circ\text{C}$  el proceso SCWO logró una eficiencia de destrucción de  $99.99\%$  de una mezcla de dioxinas y furanos. En resumen, muchos autores afirmaron que las dioxinas y furanos no se forman a partir de sus precursores a altas temperaturas; en referencia a esto Golapan y Savage [7] tomaron para sus investigaciones temperaturas mayores a  $480\text{ }^\circ\text{C}$ . La reacción global para la completa oxidación de fenol es igual que en la oxidación catalítica a baja temperatura:



Pero a diferencia de la oxidación catalítica, en el proceso SCWO el agua cumple la función de catalizador. Como el agua está en condiciones supercríticas, elevada presión y temperatura, el requerimiento de energía y los costos de equipos y seguridad toman un papel importante en el proceso. Como puede observarse en la Figura N° 4, en este procedimiento el agua contaminada con fenol (2) se comprime y calienta a elevados rangos donde el agua alcanza condiciones supercríticas, del mismo modo la corriente oxidante (1) debe ser comprimida y enfriada, debido a que la temperatura obtenida en su compresión supera ampliamente el rango en el que se encuentra la corriente 2. Ambas corrientes se mezclan antes de ingresar al reactor de flujo pistón (PFR-100) que tiene un volumen de  $50\text{ lt}$  ( $L = 2\text{ m}$  y  $D = 0.18\text{ m}$ ), y en el cual se ha configurado una reacción del tipo cinética de acuerdo a la expresión de la velocidad de reacción obtenida por Golapan y Savage [7], donde  $A = 10^{2.34}\text{ M}^{-0.77}\text{ s}^{-1}$  y  $E = 12.4\text{ KCal/mol}$ .

$$\text{vel de reacción} = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right) \cdot [\text{phenol}]^{0.85} \cdot [O_2]^{0.50} \cdot [H_2O]^{0.42}$$

Como resultado de la oxidación en condiciones supercríticas del agua se obtiene una corriente con un contenido de fenol virtualmente nulo (8) pero con concentraciones de  $O_2$  y  $CO_2$  que pueden ser aisladas parcialmente del agua a través de un dispositivo de separación de fases (V-100); donde se obtiene una corriente acuosa con bajo contenido de  $CO_2$  y  $O_2$  (10) y por otro lado una corriente gaseosa con mayor contenido de  $O_2$  y  $CO_2$ , trazas de vapor y fenol (9).

El compuesto elegido como oxidante es el oxígeno de acuerdo a la reacción de oxidación y bajo determinados rangos de presión y temperatura ( $420, 440, 460$  y  $480\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $250\text{ atm}$ ), la cual ha sido planteada y ensayada por Gopalan y Savage [7]. En la Tabla N° 4 pueden observarse los valores obtenidos en la simulación del proceso.

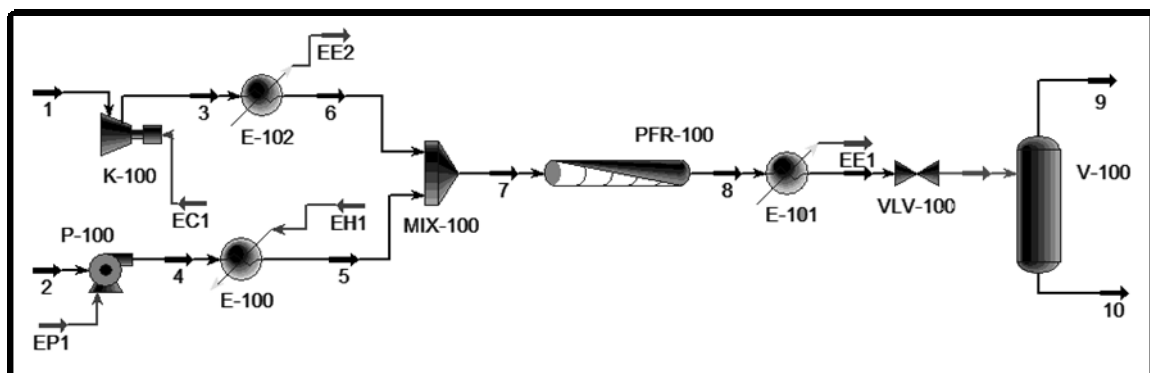


Figura N° 4. Diagrama de flujo del proceso de oxidación en condiciones supercríticas del agua.

Tabla N° 4. Resultados obtenidos en la simulación de la oxidación supercrítica.

Corriente	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Flujo (kg/h)	24,00	100,00	24,00	100,00	100,00	24,00	124,00	124,00	25,77	98,23
Temp. (°C)	20,00	20,00	1229,88	21,50	430,18	400,00	402,13	683,52	28,55	28,55
Presión (kPa)	100,00	101,00	25000,00	25000,00	25000,00	25000,00	25000,00	25000,00	100,00	100,00
Fracciones molares de cada componente										
Agua	0	0,9941	0	0,9941	0,9941	0	0,8732	0,8841	0,0386	0,9999
Fenol	0	0,0059	0	0,0059	0,0059	0	0,0052	1,36E-15	2,37E-16	1,51E-15
CO <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0,0309	0,2556	0,0001
O <sub>2</sub>	1	0	1	0	0	1	0,1216	0,0850	0,7058	1,72E-06

### Evaluación de la performance de los procesos.

Establecidas las condiciones óptimas de operación para cada tratamiento y con los resultados de la simulación (flujos máxicos de entrada y salida, requerimientos de energía) se utilizó el software WAR (Sikdar y Hilaly [8], Cabezas y otros [9]). En el apéndice A se describe la metodología WAR. Los resultados obtenidos se presentan en las figuras N° 5 a N° 8. Las gráficas presentan la velocidad de generación del proceso de Impacto Ambiental Potencial ( $I_{gen}$  de PEI, ver anexo A) para cada categoría considerada: Potencial intoxicación humana por ingestión (HTPI), Potencial intoxicación humana por exposición dérmica o inhalación, Potencial toxicidad acuática (ATP), Potencial toxicidad terrestre (TTP), Potencial calentamiento global (GWP), Potencial destrucción de ozono (ODP), Potencial de acidificación (AP), Potencial formación de smog fotoquímico (PCOP).

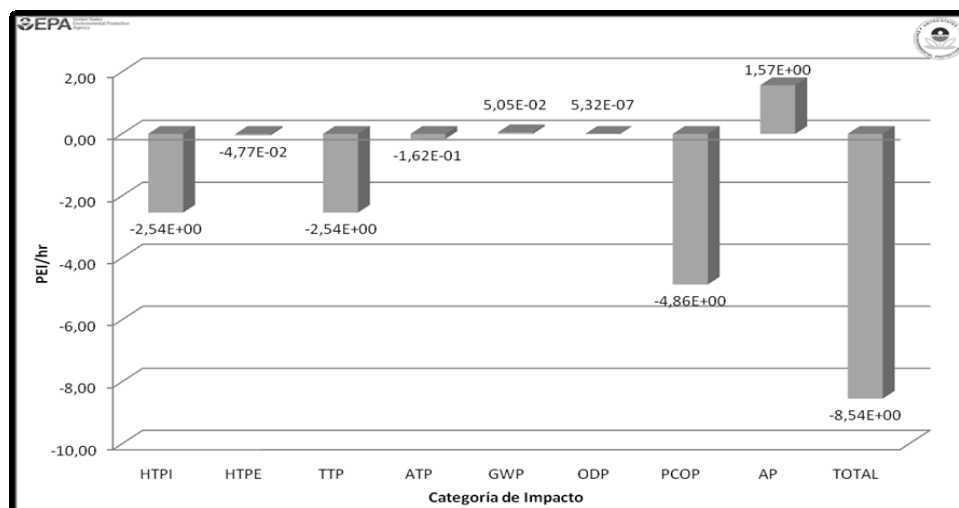


Figura N° 5. Índice de impacto ambiental para cada categoría para el proceso de extracción líquido-líquido.

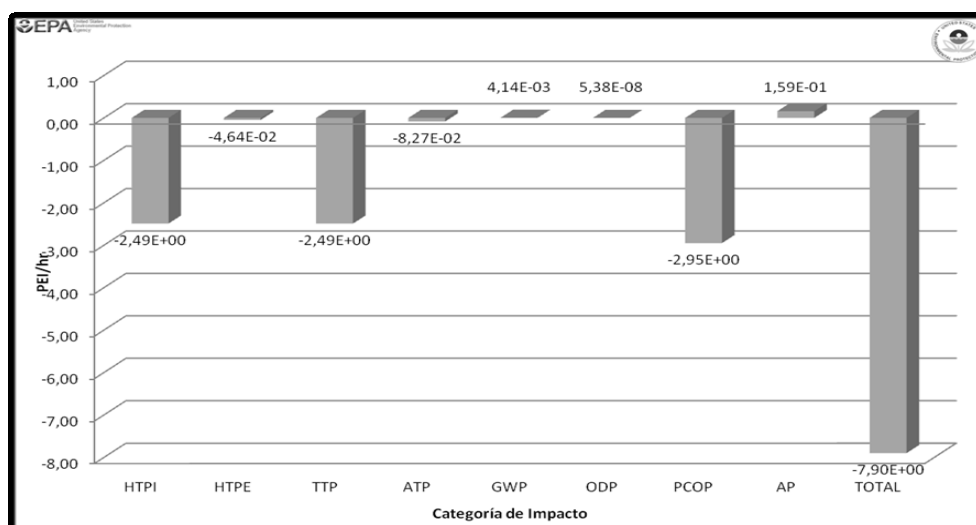


Figura N° 6. Índice de impacto ambiental para cada categoría para el proceso de extracción supercrítica.

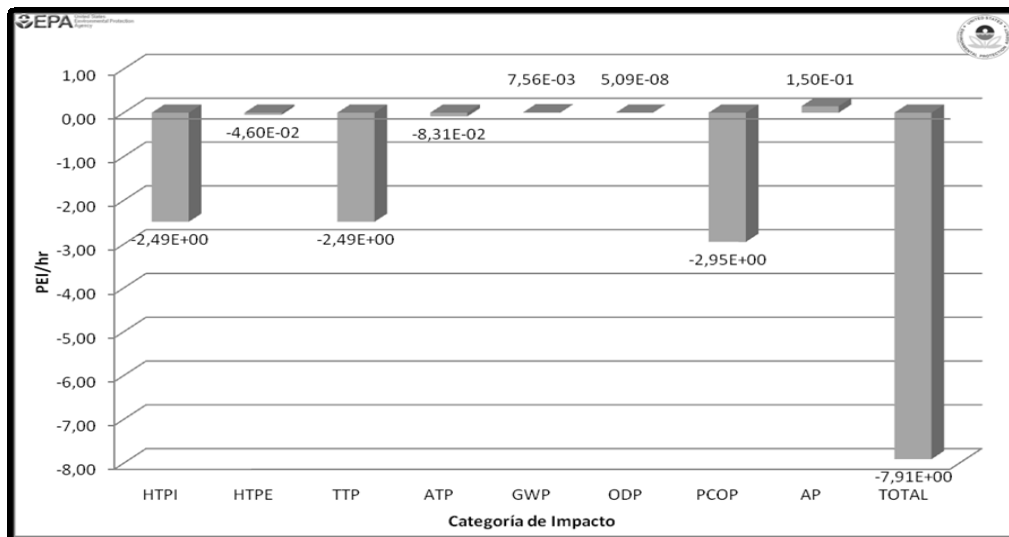


Figura N° 7. Índice de impacto ambiental para cada categoría para el proceso de oxidación a baja temperatura.

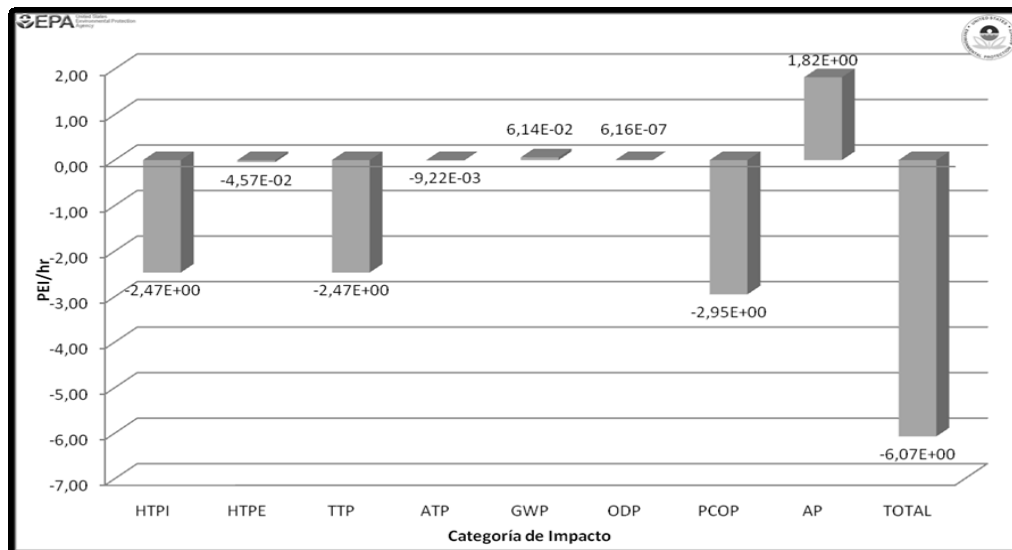


Figura N° 8. Índice de impacto ambiental para cada categoría para el proceso de oxidación supercrítica.

Dos observaciones se pueden hacer de un examen de las figuras N° 5 a N° 8: el valor positivo del Potencial de acidificación (AP) y los valores negativos de todos los otros índices. El valor positivo en la categoría AP en todos los procesos se debe a que la fuente de energía tomada es el carbón, condición de generación de energía para el proceso más desfavorable según lo contemplado en el software (carbón, aceite, gas).

La observación más importante obtenida de la visualización de los resultados es el hecho de que los procesos son benignos para el medioambiente a pesar de la condición desfavorable del AP. Además para el proceso de extracción líquido-líquido (Figura N° 5), se consideró como producto a la corriente obtenida en el fondo de la columna de destilación, por lo tanto no se generan residuos y los impactos producidos por el proceso son nulos. Lo mismo ocurre en el proceso de extracción supercrítica (Figura N° 6), donde se consideró como producto a la corriente del fondo del destilador. Por otro lado en el proceso de oxidación catalítica (Figura N° 7), se consideró como residuo a la corriente gaseosa que sale del reactor, es decir se generan residuos y los impactos producidos por el proceso no son nulos. Mientras que en el proceso de oxidación supercrítica (Figura N° 8), se consideró como residuo a la corriente gaseosa proveniente del reactor, se generan residuos en el proceso y los impactos producidos por el proceso no son nulos pero su valor es extremadamente bajo.

En resumen, se puede decir que desde el punto de vista de la velocidad de salida de PEI el proceso de extracción líquido-líquido es el más amigable para el medioambiente, condicionado a que la corriente que abandona la base de la columna de destilación sea reutilizada en otro proceso. Lo mismo sucede con el proceso de extracción supercrítica. Por otro lado los otros dos procesos (que son de oxidación), eliminan el fenol y no generan corrientes para reutilizar.

### Impacto del consumo de energía de los procesos.

La comparación entre los impactos producidos en la generación de la energía necesaria y los impactos totales en cada uno de los procesos es necesaria para evaluar desde otro punto de vista la performance ambiental de cada proceso. De este modo puede observarse qué diferencia existe entre ambos impactos y determinar qué beneficio tiene el proceso respecto del impacto producido en la energía necesaria para que el proceso pueda funcionar.

Las figuras N° 9 a N° 12 presentan la comparación de los impactos, donde las barras grises oscuras representan los impactos generados por el proceso y las barras grises claras denotan que la generación de energía (en todos los casos proveniente de carbón) produce impactos que deben ser contrastados con los beneficios del proceso.

En el proceso de extracción líquido-líquido (Figura N° 9), la energía consumida es la necesaria para llevar a cabo la destilación (261.83 MJ/h). Al igual que en los otros procesos, los impactos de la energía son positivos y tienen su valor más grande en la categoría AP, debido a la alta producción de compuestos del azufre que genera la combustión de carbón. El requerimiento de energía para las diferentes etapas del proceso de extracción supercrítica (26.55 MJ/h) es menor a la del proceso anterior y por tanto los impactos de la energía son más bajos (Figura N° 10). El proceso de oxidación catalítica

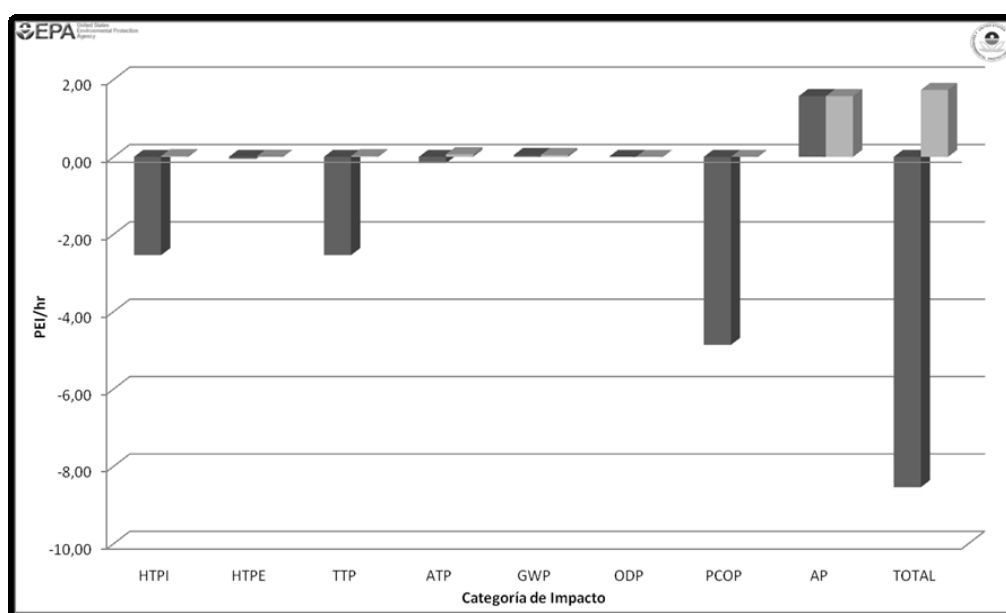


Figura N° 9. Comparación entre velocidades de generación de PEI para el proceso de extracción líquido-líquido. Barras claras, proceso de generación de energía. Barras oscuras, proceso químico.

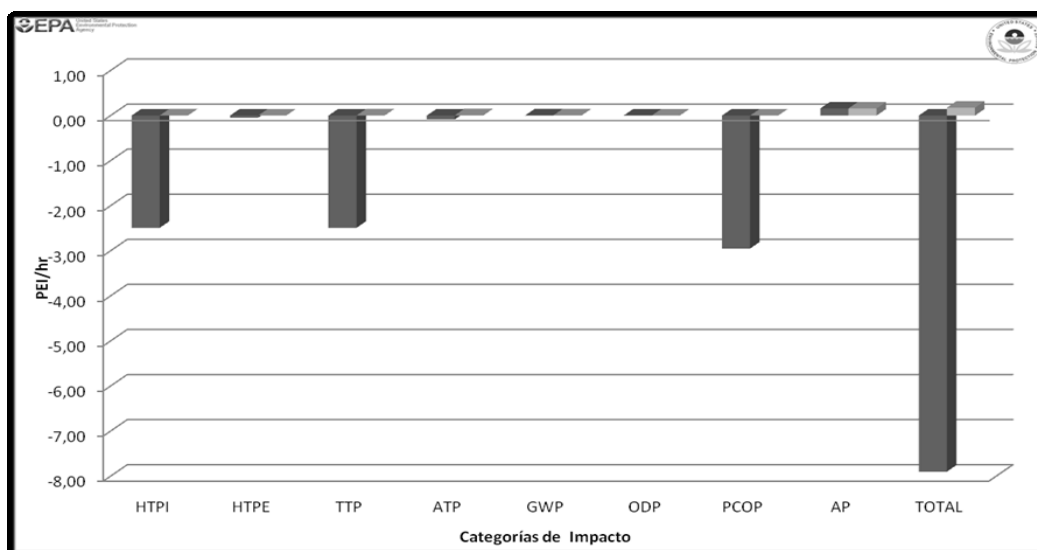


Figura N° 10. Comparación entre velocidades de generación de PEI para el proceso de extracción supercrítica. Barras claras, proceso de generación de energía. Barras oscuras, proceso químico.



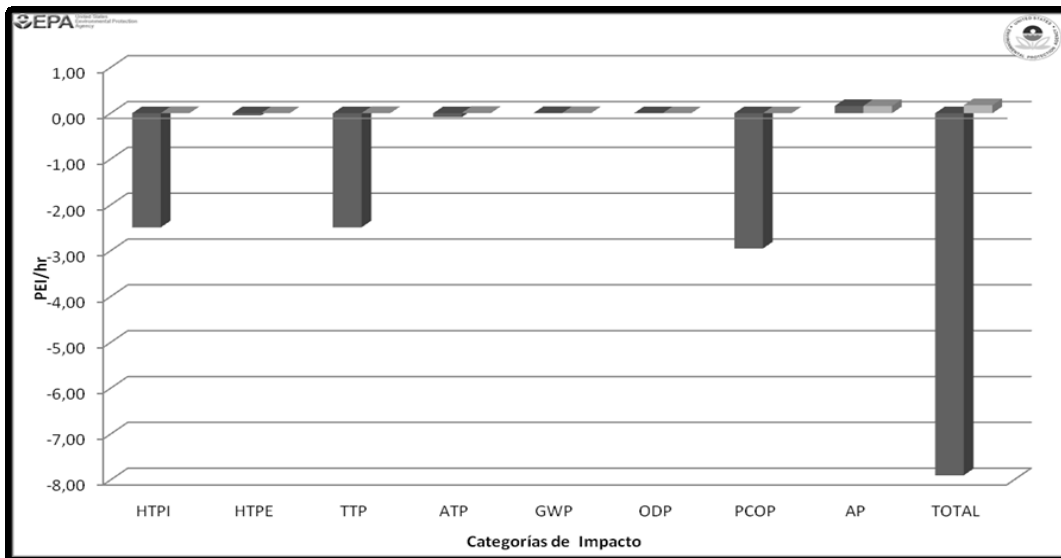


Figura N° 11. Comparación entre velocidades de generación de PEI para el proceso de oxidación a baja temperatura. Barras claras, proceso de generación de energía. Barras oscuras, proceso químico.

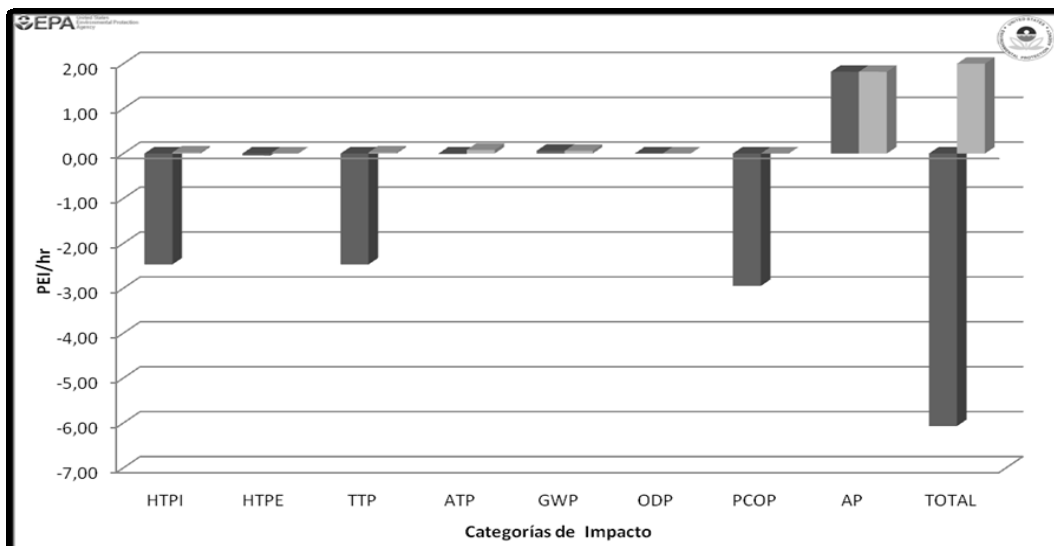


Figura N°12. Comparación entre velocidades de generación de PEI para el proceso de oxidación supercrítica. Barras claras, proceso de generación de energía. Barras oscuras, proceso químico.

(Figura N° 11) es el que menor cantidad de energía consume (24.9 MJ/h) y por lo tanto aquel donde los impactos de generación de energía necesaria para el proceso tienen sus valores mínimos. No ocurre lo mismo en el proceso de oxidación supercrítica, a diferencia del caso anterior los impactos son mayores aún, esto se debe a la alta energía requerida para que el proceso tenga lugar (304 MJ/h).

Al analizar el consumo de energía y sus impactos, se puede decir que los procesos de extracción supercrítica y de oxidación catalítica, con valores muy similares entre ellos, tienen mayores ventajas que los otros procesos, ya que son los que menos energía consumen y por lo tanto producen menores impactos.

## CONCLUSIONES

Como primera conclusión se puede decir que todos los procesos estudiados son amigables para el medioambiente. Esto quiere decir que cumplen con la función de disminuir los posibles impactos de la corriente de desecho sin tratar.

A nivel de procesos, es posible definir como más conveniente de todos los procesos a aquel que produzca el mayor beneficio, sujeto al lugar donde se realice el proceso y a las características de reutilización de productos.

Hay que destacar la importancia de contar con las herramientas necesarias para poder simular un proceso y todas las interacciones físico-químicas que conllevan los procesos de depuración de aguas residuales, simplificando de manera notable el análisis de los mismos. Se debe mencionar que si bien el método de cuantificación de la variable ambiental es bueno, no termina de ser completo y sería importante efectuar posteriores investigaciones para desarrollar una metodología más compleja que incorpore las variables ambientales, económicas y sociales y esté adaptada a las normas y necesidades del lugar donde esté instalado el proceso.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido apoyado económicamente por el CONICET y por la Universidad Nacional del Litoral.

## REFERENCIAS

- [1] Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR), (1999). "Reseña Toxicológica de los Clorofenoles (en inglés)". Atlanta, GA: Departamento de Salud y Servicios Humanos de los EE.UU., Servicio de Salud Pública.
- [2] Pinto R.T.P., Litomen L., Luz Jr. L.F.L., Wolf-Maciel M.R., (2005). "Strategies for recovering phenol from wastewater: thermodynamic evaluation and environmental concerns". *Fluid Phase Equilib.* 228-229, 447-457.
- [3] Ghonasi D., Gupta S., Dooley K.M., Knopf F.C., (1991). "Supercritical CO<sub>2</sub> Extraction of Organic Contaminants from Aqueous Streams". *AIChE J.*, 37(6), 944-950.
- [4] Atwater J.E., Akse J.R., McKinnis J.A., Thompson J.O., (1996). "Low temperature aqueous phase catalytic oxidation of phenol". *Chemosphere*, 34(1), 203-212.
- [5] Thornton T.D., La Due D.E., Savage P.E., (1991). "Phenol Oxidation in Supercritical Water: Formation of Dibenzofuran, Dibenzo-p-di-oxin and Related Compound". *Environmental Science Technology*, 25, 1507.
- [6] Swallow K.C., Killilea W.R., (1992). "Comment on Phenol Oxidation in Supercritical Water: Reactions, Kinetics, Products and Pathways". *Environmental Science Technology*, 26, 1849.
- [7] Golapan S., Savage E.P., (1995). "A Reaction Network Model for Phenol Oxidation in Supercritical Water". *AIChE J.*, 41(8), 1864-1873.
- [8] Hilaly A.K, Sikdar S.K., (1994). "Pollution balance: new methodology for minimizing waste production in manufacturing processes". *Journal of the Air and Waste Management Association*, 44, 1303.
- [9] Young. D., Scharp R., Cabezas H., (2000). "The waste reduction (WAR) algorithm: environmental impacts, energy consumption and engineering economics". *Waste Management* 20, 605-615.

## APÉNDICE A. Descripción metodología WAR.

El significado de las siglas en inglés es Waste Reduction Algorithm. Este algoritmo fue desarrollado por Sikdar y Hilaly [8], investigadores de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA), a mediados de la década de los 90. Su utilidad se acrecentó notablemente esta última década debido a la creciente preocupación ambiental, ya que permite comparar diagramas de flujos de los procesos de diferentes alternativas tecnológicas desde el punto de vista de la variable ambiental. Para esto el algoritmo WAR involucra el concepto de un balance del Impacto Ambiental Potencial, más conocido y utilizado en su denominación en inglés Potential Environmental Impact (PEI), similar a un balance de masa o energía. El PEI de una determinada cantidad de materia o energía puede ser definido como el efecto que esta materia o energía tendría en el ambiente si es que fuera emitido. El balance del PEI tiene en cuenta los impactos de los flujos de materia y energía que atraviesan los límites del sistema estudiado. Del balance pueden obtenerse índices de PEI que proveen un indicio del grado de amigabilidad ambiental de un proceso químico.

### Teoría de la metodología WAR.

El balance global del impacto producido por un proceso químico genérico se presenta en la Figura N° A1, donde se indica en línea punteada los límites del sistema que se ha separado en proceso químico y proceso de generación de energía:

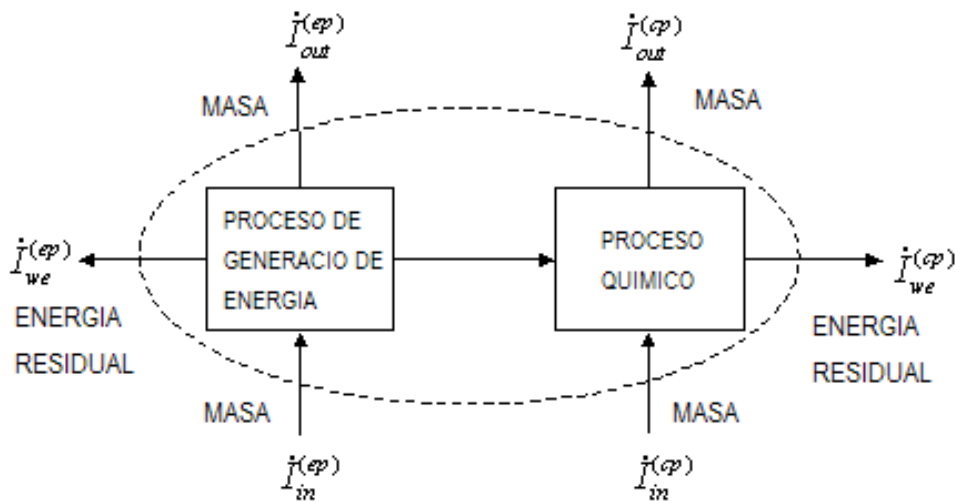


Figura N° A1. Esquema del proceso para el balance de PEI.

El balance del impacto ambiental potencial se escribe como:

$$\frac{\partial I_t}{\partial t} = \dot{I}_{in}^{(cp)} + \dot{I}_{in}^{(ep)} - \dot{I}_{out}^{(cp)} - \dot{I}_{out}^{(ep)} - \dot{I}_{we}^{(cp)} - \dot{I}_{we}^{(ep)} + \dot{I}_{gen}^{(t)} \quad (A-1)$$

donde  $I$  es el impacto ambiental potencial (PEI),  $\dot{I}_{in}$  es la velocidad de entrada de PEI y  $\dot{I}_{out}$  la velocidad de salida.

En estado estacionario la ecuación anterior se reduce a:

$$0 = \dot{I}_{in}^{(cp)} + \dot{I}_{in}^{(ep)} - \dot{I}_{out}^{(cp)} - \dot{I}_{out}^{(ep)} - \dot{I}_{we}^{(cp)} - \dot{I}_{we}^{(ep)} + \dot{I}_{gen}^{(t)} \quad (A-2)$$

Los impactos producidos por la emisión de energía residual tanto del proceso de generación de energía como del químico no son tenidos en cuenta. También el impacto producido por las entradas al proceso de generación de energía puede ser ignorado (Cabezas y otros [9]). Esto reduce la ecuación (A-2) a:

$$0 = \dot{I}_{in}^{(cp)} - \dot{I}_{out}^{(cp)} - \dot{I}_{out}^{(ep)} + \dot{I}_{gen}^{(t)} \quad (A-3)$$

El impacto ambiental del uso de la energía por el proceso químico es cuantificado por el impacto que producen las corrientes que salen del proceso de generación de energía. Bajo esta consideración se puede describir la ecuación (A-3) de la siguiente manera:

$$0 = \dot{I}_{in}^{(t)} - \dot{I}_{out}^{(t)} + \dot{I}_{gen}^{(t)} \quad (A-4)$$

El índice de impacto ambiental de las entradas puede ser aproximado a través del conocimiento y la cuantificación de los flujos másicos:

$$\begin{aligned} \dot{I}_{in}^{(t)} &= \sum_{CatAmb} \alpha_i \cdot \dot{I}_{i,in}^{(t)} \\ \dot{I}_{in}^{(t)} &= \sum_{CatAmb} \alpha_i \sum_j^{Corrientes} M_{j,in} \sum_k^{Quim} x_{kj} \psi_{ki}^s \end{aligned} \quad (A-5)$$

donde  $\alpha$  es un factor de peso,  $M$  el flujo másico y  $\psi$  el PEI.

Lo mismo sucede para el caso de las salidas, con la diferencia de que en este caso solo se consideran algunas corrientes, las corrientes de subproductos, ya que las corrientes productos alimentan otro proceso.

### Índices de impacto ambiental.

Dos tipos de índices de impacto ambiental son usados para evaluar el grado de amigabilidad de un proceso químico. Los índices pueden ser expresados en base a la velocidad de generación (PEI/h) o en base la producción (PEI/kg), siendo obviamente el factor de conversión entre ambos la producción  $\dot{P}_p$  (kg/h):

$$\hat{I}_{out}^{(t)} = \frac{\dot{I}_{out}^{(t)}}{\sum_p \dot{P}_p}, \quad \hat{I}_{gen}^{(t)} = \frac{\dot{I}_{gen}^{(t)}}{\sum_p \dot{P}_p} \quad (A-6)$$

### Categorías de impacto ambiental.

El algoritmo WAR contempla ocho categorías diferentes de impacto ambientales que se detallan a continuación acompañadas de las siglas en inglés:

- Potencial intoxicación humana por ingestión (HTPI).
- Potencial intoxicación humana por exposición dérmica o inhalación (HTPE).
- Potencial toxicidad acuática (ATP).
- Potencial toxicidad terrestre (TTP).
- Potencial calentamiento global (GWP).
- Potencial destrucción de ozono (ODP).
- Potencial de acidificación (AP).
- Potencial formación de smog fotoquímico (PCOP).

Para obtener el índice de impacto ambiental para una determinada categoría ambiental y corriente es necesario sumar los impactos ambientales producidos por cada uno de los componentes de esa corriente, para ello se multiplica el flujo másico por el factor de impacto normalizado de cada componente para la categoría elegida. Estos factores ambientales se calculan de acuerdo con:

$$\psi_{i,j}^s = \frac{(Score)_{i,j}}{<(Score)_{i>_j + 2\sigma_j} \quad (A-7)$$

donde  $(Score)_{i,j}$  es un valor que depende de la categoría ambiental  $j$  y del químico  $i$ , como por ejemplo la inversa del  $DL_{50}$  para el caso que se considere el potencial de intoxicación humana por ingestión (HTPI); mientras que  $<(Score)_{i>_j$  es la media aritmética para todos los  $i$  compuestos y para la categoría ambiental  $j$ . Los factores de peso pueden ser combinados con los índices PEI en otro índice que sea más representativo acorde a la importancia que adquiere el índice respecto a los demás, debido a una problemática específica del lugar donde se aplica la metodología.