

Efecto del pH en la adsorción de cloruro en Amberlite IRA-67 para la depuración de agua residual pretratada procedente de almazaras

Autores: María Dolores Víctor-Ortega^{1(*)}, Javier Miguel Ochando-Pulido¹, Gassan Hodaifa² y Antonio Martínez-Férez¹

1- Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Granada, 18071 Granada, España

2- Departamento de Ingeniería Bioquímica y Biología Molecular, Universidad de Pablo de Olavide, 41013 Sevilla, España

(*)- mdvictor@ugr.es

Resumen

El cloruro es el principal anión contaminante presente en las aguas residuales procedentes de almazaras (ARA), previamente tratadas por medio de un proceso de oxidación química avanzada basado en los reactivos Fenton, seguido de una etapa de coagulación-floculación y un último paso de filtración en serie a través de tres materiales absorbentes diferentes. La eliminación de los iones cloruro fue investigada usando una resina aniónica de base débil, Amberlite IRA-67. Se llevaron a cabo numerosos experimentos en modo semicontinuo con el fin de evaluar la influencia del pH en el intercambio de los iones cloruro, ya que el pH es uno de los factores más influyentes en el proceso de intercambio iónico. Esta influencia fue estudiada a cuatro valores diferentes de pH (1.0, 3.0, 5.0 y 8.0). Los resultados demostraron que los porcentajes de eliminación más altos (alrededor del 90%) fueron obtenidos para el pH más bajo (pH 1). Además, cuando el pH de la disolución inicial era igual a 1, la concentración de cloruro en el equilibrio era inferior a la máxima concentración establecida por la Directiva de Agua Potable. Sin embargo, conforme aumentó el pH de la disolución inicial, la adsorción de cloruro se vio reducida considerablemente.

Abstract

Chloride is the main anionic pollutant existing in olive mill wastewater (OMW) pretreated by means of chemical oxidation based on Fenton's reagent, followed by a coagulation-flocculation step and a filtration in series through three different adsorbent materials. The removal of chloride ions was investigated by using Amberlite IRA-67 resin (weak base anion exchange resin) in a benchscale system. Semi-batch sorption experiments were carried out to assess the influence of pH value on the chloride ions uptake, which is one of the most important factors affecting ion exchange (IE) process. This influence was studied at four different pH values (pH 1.0, 3.0, 5.0, and 8.0). The results demonstrate that the maximum recoveries (about 90%) for chloride ions were found at the lowest pH value (pH 1). On the other hand, when initial solution pH was about 1, chloride concentration was lower than the maximum level established by the Drinking Water Directive (DWD) at this pH value. However, chloride sorption was reduced with increasing pH value.

1. Introducción

La producción de agua residual procedente de la industria oleícola es un problema medioambiental que concierne especialmente a los países de la Cuenca Mediterránea. El agua residual procedente de almazaras (ARA) es un efluente industrial altamente contaminante. Este efluente se caracteriza por tener un pH ácido, color oscuro, una elevada demanda química de oxígeno (DQO) y una alta concentración de compuestos orgánicos, entre los que destacan los compuestos fenólicos y los taninos (Garrido Hoyos et al., 2002). Además de esto, en estas aguas están presentes compuestos inorgánicos, tales como sales de cloruro, sulfato etc., de metales como el calcio, potasio, hierro, magnesio, sodio y cobre, entre otros (Rozzi et al., 1988).

En estudios anteriores, el ARA fue tratada mediante un proceso de oxidación química avanzada basado en los reactivos Fenton, seguido de una etapa de coagulación-floculación y un último paso de filtración en serie a través de tres materiales absorbentes diferentes (Martínez Nieto et al. 2010). Después de este pretratamiento, se consiguió reducir considerablemente la presencia de compuestos fenólicos, la DQO, así como la cantidad de sólidos en suspensión. Sin embargo, tras llevar a cabo este tratamiento secundario, el ARA presentaba una alta concentración de iones monovalentes y divalentes, los cuales no pueden ser eliminados mediante tratamientos fisicoquímicos convencionales.

Con objeto de producir agua de calidad superior como agua potable, el uso de las resinas de intercambio iónico en depuración de aguas residuales ha aumentado considerablemente en los últimos años (Demirbas et al., 2005). Ciertas resinas pueden reducir selectivamente la concentración de cloruro, principal anión en estas aguas residuales pretratadas, a concentraciones inferiores al máximo establecido. En este sentido, la Directiva de Agua Potable, ha fijado la concentración máxima de cloruros en 250 mg/L para aguas potables (European Commission, 1998).

2. Materiales y métodos

Los estudios de adsorción se llevaron a cabo en modo semicontinuo a temperatura ambiente. Para ello se utilizó Amberlite IRA-67, una resina aniónica de base débil que presenta una estructura de gel acrílico y cuyo grupo funcional es una amina terciaria. Disoluciones acuosas de cloruro fueron puestas en contacto con esta resina hasta alcanzar el equilibrio.

El equipo de intercambio iónico (MionTec) estaba formado por una columna llena de Amberlite IRA-67, de dimensiones 540 mm de altura x 46 mm de diámetro interno. Las disoluciones eran alimentadas mediante una bomba peristáltica (Ecoline VC-380). En la **Figura 1** se muestra un diagrama del equipo de intercambio iónico utilizado.

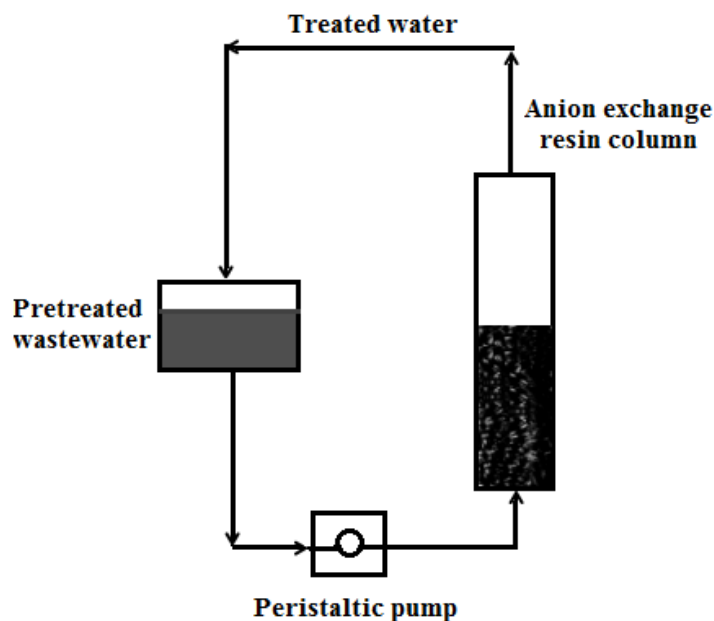


Figura 1. Diagrama del equipo de intercambio iónico

La velocidad de flujo y la temperatura fueron evaluadas en estudios previos (V́ctor-Ortega et al., 2014) y los valores elegidos fueron 10 L/h y temperatura ambiente, respectivamente.

La extensi3n de la adsorci3n fue determinada midiendo la cantidad residual de este ion en la fase l'quida. La concentraci3n de los iones cloruro, tanto en la corriente de entrada como en la corriente de salida, fue evaluada mediante un electrodo de ion selectivo de cloruro Crison GLP 31 96 52 C, con autocorrecci3n de temperatura. Para la calibraci3n del electrodo se utilizaron disoluciones est'andar de concentraci3n 0.01, 0.1 and 1.0 g/L de Cl⁻, las cuales fueron preparadas en el laboratorio.

Despu3s de cada ciclo de operaci3n, la resina era regenerada con NaOH. Seguidamente, la forma hidroxilo de la resina era lavada con agua doblemente destilada para eliminar todo el exceso de base.

3. Resultados y discusi3n

El objetivo del presente trabajo es investigar el efecto del pH en la eliminaci3n de los iones cloruro utilizando para ello una resina ani3nica de base d3bil.

Para ello, se llevaron a cabo numerosos experimentos en modo semicontinuo con el fin de evaluar la influencia del pH en el intercambio de los iones cloruro, ya que el pH es uno de los factores m'as influyentes en el proceso de intercambio i3nico. Esta influencia fue estudiada a cuatro valores diferentes de pH (1.0, 3.0, 5.0 y 8.0) y viene representada en la **Figura 2**.

Los resultados demostraron que los porcentajes de eliminaci3n m'as altos (alrededor del 90%) fueron obtenidos al valor de pH m'as bajo estudiado (pH 1). Esto es debido a dos hechos; el primero es que el rango de pH 3ptimo para la resina Amberlite IRA-67 es 0-7 y el segundo es que conforme los iones cloruro son intercambiados, el pH de la disoluci3n tratada aumenta debido a la liberaci3n de iones hidroxilo.

Por otro lado, cuando el pH de la disoluci3n inicial era igual a 1, la concentraci3n de cloruro en el equilibrio estaba por debajo de la m'axima concentraci3n establecida por la Directiva de Agua Potable. Sin embargo, conforme aument3 el pH de la disoluci3n inicial, la adsorci3n de cloruro se vio reducida considerablemente. En este sentido, se observ3 que el porcentaje de eliminaci3n m'as bajo (en torno al 20 %) se obtuvo al valor de pH m'as alto (pH igual a 8.0).

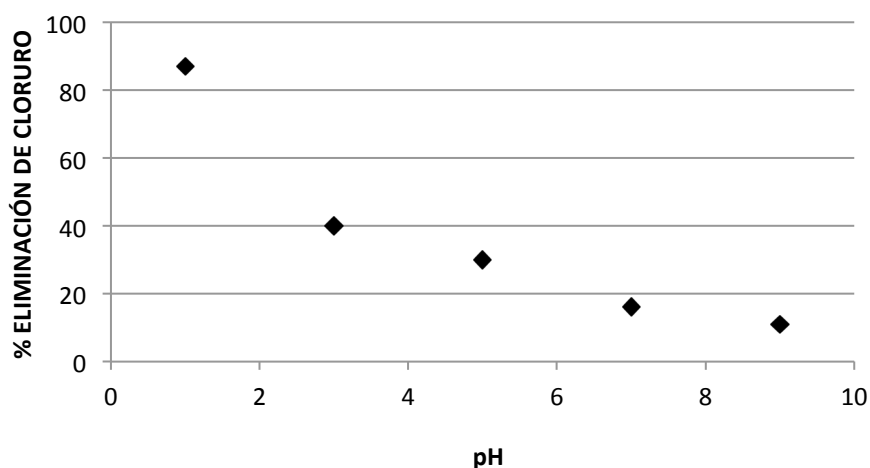


Figura 2. Efecto del pH en la eliminación de cloruro

4. Conclusiones

La adsorción de los iones cloruro, presentes en el ARA pretratada, en Amberlite IRA-67 fue investigada llevando a cabo estudios de equilibrio. Los resultados demostraron que el pH óptimo de los estudiados para la adsorción de los iones cloruro en Amberlite IRA-67 era el más bajo (pH igual a 1). En estas condiciones, se obtuvieron porcentajes de eliminación cercanos al 90%. La eficiencia de intercambio de los iones Cl^- disminuía al aumentar el valor de pH. Este hecho puede ser explicado teniendo en cuenta el rango de pH activo (0-7) para Amberlite IRA-67 y el aumento del valor de pH conforme se produce la liberación de los iones OH^- durante el proceso de intercambio iónico.

Como conclusión final, podemos decir que Amberlite IRA-67 es una resina muy eficiente para la eliminación de los iones cloruro presentes en el ARA previamente tratada, con objeto de reducir la elevada salinidad de este efluente que dificulta su vertido y su reutilización directa.

5. Agradecimientos

Nuestro agradecimiento al Ministerio de Economía y Competitividad por la financiación de este trabajo a través del proyecto de investigación titulado "Aplicación de la tecnología de intercambio iónico a la depuración de aguas residuales de la industria oleícola".

6. Bibliografía

Demirbas A., Pehlivan E., Gode F., Altun T. & Arslan G. 2005. Adsorption of Cu(II), Zn(II), Ni(II), Pb (II) and Cd(II) from aqueous solution on Amberlite IR-120 synthetic resin. *J. of Colloid and Interface Science*. 282, 20-25.

European Commission. 1998. Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption.

Garrido Hoyos, S.E., Martínez Nieto, L., Camacho Rubio, F. & Ramos Cormenzana, A. 2002. Kinetics of aerobic treatment of olive-mill wastewater (OMW) with *Aspergillus terreus*. *Process Biochem*. 37 (10), 1169-1176.

Martínez Nieto, L., Hodaifa, G., Rodríguez Vives, S. & Giménez Casares, J.A. 2010. Industrial plant for olive mill wastewater from two-phase treatment by chemical oxidation. *J. Environ. Eng*. 136 (11), 1309-1313.

Rozzi, A., Limoni, N., Menegatti, S., Boari, G., Liberti, L. & Passino, R. 1988. Influence of Na and Ca alkalinity on UASB treatment of olive mill effluents. Part 1. Preliminary results. *Process Chem*. 23, 86-90.

Víctor Ortega MD, Ochando-Pulido JM, Hodaifa G, Martínez-Férez A. Ion exchange as an efficient pretreatment system for reduction of membrane fouling in the purification of model OMW. *Desalination* 343 (2014) 198-207.