

Estudio del equilibrio de intercambio iónico para la eliminación de sodio presente en agua residual pretratada procedente de la industria oleícola

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

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

(*)- mdvictor@ugr.es

Resumen

El agua residual procedente de almazaras (ARA) es un efluente industrial altamente contaminante, que presenta una alta demanda química de oxígeno (DQO) y una elevada concentración de materia orgánica y compuestos inorgánicos. En este trabajo, se propone el intercambio iónico como una alternativa eficaz para la depuración del ARA pretratada mediante un proceso de oxidación química basado en el proceso Fenton, seguido de una etapa de coagulación-floculación y filtración a través de huesos de aceituna. Después de este pretratamiento, el sodio es el catión más abundante en este efluente. Se llevaron a cabo estudios de equilibrio de intercambio iónico para investigar la adsorción de sodio en Dowex Marathon C, variando la concentración inicial de sodio de 250 mg/L a 1000 mg/L, a temperatura ambiente y durante 60 minutos. Se estudió la capacidad de intercambio iónico de la resina en el equilibrio, ajustando los datos experimentales a las isoterms de Langmuir y Freundlich. Se observó que los datos se ajustaban mejor al modelo de Langmuir. Por otra parte, la concentración de sodio en el equilibrio fue menor que el nivel máximo aceptable para este contaminante en agua potable, el cual se establece en 200 mg/L según la Directiva de Agua Potable.

Abstract

Olive mill wastewater (OMW) is a highly pollutant industrial effluent, which has very high chemical oxygen demand (COD) and high concentration of organic matter and inorganic compounds. In this research work, Ion Exchange (IE) process is proposed as an efficient alternative for purification of OMW pretreated by means of chemical oxidation based on Fenton's reagent, coagulation-flocculation and filtration through olive stones. After this pretreatment, sodium is the most abundant metal cation in the mentioned effluent. In this sense, IE equilibrium studies were carried out to investigate sodium sorption onto Dowex Marathon C cation exchange resin by varying initial sodium concentration from 250 mg/L to 1000 mg/L, at room temperature and for 60 minutes. The equilibrium IE capacity of the resin was measured and explored by fitting experimental data to the Langmuir and Freundlich isotherms. Both theoretical models describe the sodium removal onto Dowex Marathon C. However, experimental data fit better to the Langmuir model than the Freundlich one. On the other hand, equilibrium sodium concentration was lower than the maximum acceptable level for this pollutant in drinking water production, which is established at 200 mg/L by the Drinking Water Directive (DWD).

1. Introducción

La industria del aceite de oliva produce dos corrientes de aguas residuales que representan un grave problema medioambiental. La primera procede del lavado de la aceituna, mientras que la segunda se genera durante la extracción del aceite de oliva. A la mezcla de ambas es lo que conocemos como agua residual procedente de almazaras (ARA). Se trata de un efluente muy contaminante que viene caracterizado por un fuerte olor, color oscuro, pH ácido, elevada presencia de materia orgánica y toxicidad salina (Mendoza et al., 1996; Rozzi et al. 1988).

Las resinas de intercambio iónico se han convertido en una alternativa eficiente para tratar aguas residuales en la últimas décadas (Demirbas et al., 2005). En este trabajo de investigación, se propone el intercambio iónico como una alternativa eficaz para la depuración del ARA pretratada mediante un proceso de oxidación química basado en los reactivos Fenton, seguido de una etapa de coagulación-floculación y filtración a través de huesos de aceituna (Martínez et al., 2011). Después de este pretratamiento, el sodio es el catión más abundante en este efluente. La Directiva de Agua Potable, ha fijado la concentración máxima de sodio en 200 mg/L para aguas potables (European Commission, 1998).

En este sentido, se llevaron a cabo estudios de equilibrio de intercambio iónico con el objetivo de investigar la adsorción de sodio en la resina catiónica de ácido fuerte Dowex Marathon C. Para ello, se varió la concentración inicial de sodio de 250 mg/L a 1000 mg/L, a temperatura ambiente y durante 60 minutos. Se estudió la capacidad de intercambio iónico de la resina en el equilibrio, ajustando los datos experimentales a las isotermas de Langmuir y Freundlich.

2. Materiales y métodos

Los estudios de adsorción se llevaron a cabo en modo semicontinuo a temperatura ambiente. Para ello se utilizó Dowex Marathon C, una resina catiónica de ácido fuerte, cuyas principales características fisicoquímicas vienen especificadas en la **Tabla 1**.

Tabla 1. Características fisicoquímicas de Dowex Marathon C.

Properties	Dowex Marathon C
Type	Strong-acid cation
Matrix	Styrene-DVB, gel
Functional group	Sulfonic acid
Ionic form as shipped	H ⁺
Particle size	0.55-0.65 mm
Effective pH range	0-14
Total exchange capacity	1.80 eq/L
Shipping weight	800 g/L

La extensión de la adsorción fue determinada midiendo la cantidad residual de ion sodio en la fase líquida, utilizando un electrodo de ion selectivo de sodio Crison GLP 31 96 50 C, con autocorrección de temperatura. Para la calibración del electrodo se utilizaron disoluciones estándar de concentración 0.01, 0.1 and 1.0 g/L de Na⁺, las cuales fueron preparadas en el laboratorio.

Después de cada ciclo de operación, la resina era regenerada con HCl. Seguidamente, la forma hidrógeno de la resina era lavada con agua doblemente destilada para eliminar todo el exceso de ácido.

3. Resultados y discusión

3.1. Efecto de la concentración inicial

La influencia de la concentración inicial de sodio fue estudiada, variando dicha concentración de 250 a 1000 mg/L, mientras que la dosis de adsorbente se mantuvo en 34.6 g/L. La **Figura 1** muestra el efecto de la concentración inicial en el porcentaje de eliminación de los iones sodio. Como se puede observar, este porcentaje de eliminación disminuyó desde el 97.0 % para la concentración inicial más baja, 250 mg/L, hasta el 74.0 % para la concentración más alta de las estudiadas, 1000 mg/L, bajo las mismas condiciones de operación.

Como resultado, el porcentaje de eliminación de los iones sodio disminuía al aumentar la concentración inicial de dichos iones. Senthil and Gayathri (2009) indican que este hecho puede atribuirse a un aumento en el número de especies iónicas para una cantidad fija de la resina.

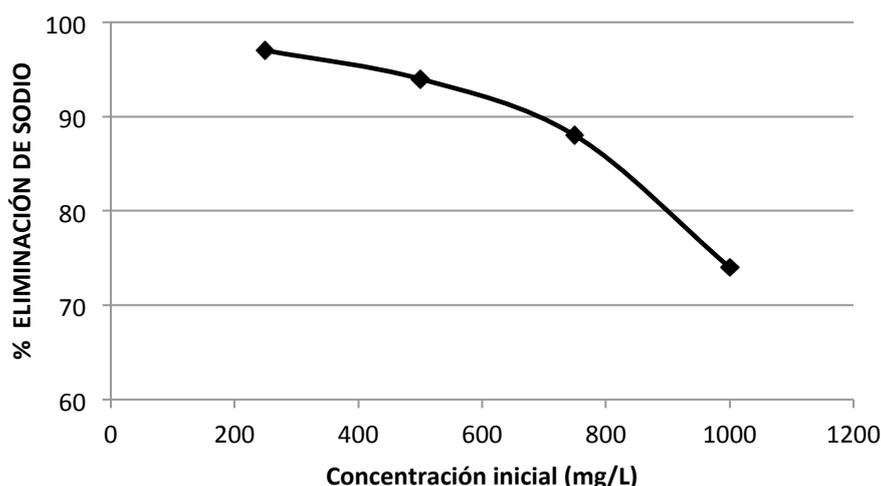


Figura 1. Efecto de la concentración inicial de sodio en Dowex Marathon C.

3.2. Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción fueron estudiadas para comprender más en profundidad el sistema de intercambio iónico de los iones sodio presentes en el ARA previamente tratada. Es importante establecer la correlación más apropiada para la curva de equilibrio. Por lo tanto, dos isotermas fueron probadas: la de Langmuir y la de Freundlich y los parámetros de ambos modelos vienen indicados en la **Tabla 2**.

Tabla 2. Parámetros de las isotermas de Langmuir y Freundlich para la adsorción de Na⁺ adsorption en Dowex Marathon C.

Contaminante	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich		
	K _L	q _m	R ²	K _f	n	R ²
Sodio	0.0538 6	22.9 4	1	4.079	3.131	0.9346

Ambos modelos representan razonablemente los datos de la isoterma. Sin embargo, el modelo de Langmuir (R² igual a 1.000) se ajustaba mejor a los datos experimentales que el de Freundlich. (R² igual a 0.9346).

Finalmente, el equilibrio se obtuvo alrededor de los 30 minutos y a partir de este punto, los porcentajes de eliminación eran cercanos al 90 %, lo que correspondía a una concentración de sodio en la corriente tratada de 91.2 mg/L.

4. Conclusiones

Se llevaron a cabo estudios de equilibrio para examinar la adsorción de los iones sodio, presentes en el ARA previamente tratada, en Dowex Marathon C.

La eficiencia de eliminación de los iones Na^+ disminuye al aumentar la concentración inicial de este ion. La isoterma de Langmuir proporcionaba la mejor correlación para la adsorción de sodio en la resina estudiada. Por otro lado, el equilibrio fue obtenido a los 30 minutos aprox., alcanzándose una eliminación cercana al 90 %, lo que correspondía a una concentración de sodio en la corriente tratada de 91.2 mg/L. Finalmente, Dowex Marathon C demostró ser una resina muy eficiente para la eliminación de los iones sodio presentes en el ARA previamente tratada, con objeto de reducir la elevada salinidad de este efluente para su vertido a los cauces públicos, reduciendo así el impacto ambiental del proceso industrial de producción de aceite de oliva.

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.

Martínez Nieto L. , Hodaifa G., Rodríguez Vives S., Giménez Casares J.A., Ochando J., *Flocculation sedimentation combined with chemical oxidation process, Clean – Soil, air and water*. 39 (10) (2011) 949-955.

Mendoza A, Hidalgo-Casado F, Ruiz-Gómez MA, Martínez-Román F, Moyano-Pérez MJ, Cert-Ventulá A, Pérez-Camino MC, Ruiz-Méndez MV. Characteristics of olive oils from First and second centrifugation. *Oil and Grease* 47 (1996) 163-181.

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.

Senthil Kumar P, Gayathri R. Adsorption of Pb^{2+} ions from aqueous solutions onto bael tree leaf powder: isotherms, kinetics and thermodynamics study. *Journal of Engineering Science and Technology* 4 (4) (2009) 381 – 399.