

# APELE DE VEGETAȚIE DE LA FABRICAREA ULEIULUI DE MĂSLINE – O PROVOCARE TEHNOLOGICĂ PENTRU EPURARE

Ing. Nikolić Vasilie, s.c. NIKOLIĆ – URSACHE s.n.c.

## I. INTRODUCERE

Epurarea apelor de vegetație de la fabricarea uleiului de măsline constituie, de multă vreme, o problemă nesoluționată. Aceste ape sunt foarte încărcate cu impurificatori de natură – mai ales – organică, din care numai o parte a putut să fie degradată biologic până în prezent. Epurarea acestor ape de vegetație constituie, de câteva decenii, obiectul de cercetare a numeroase instituții științifice din mai multe țări mediteraneene.

Neputând fi epurate corespunzător, aceste ape se lagunează timp îndelungat apoi, cu acceptul tacit al autorităților, se descarcă pe terenurile din jurul locului de producție. Apare astfel o puternică poluare a mediului fiind afectați: solul, aerul și apele freactice, cu distrugerea parțială sau totală a vegetației terestre și acvatice pe perioade variabil de lungi.

În cazul deversării în apele de suprafață, conținutul ridicat de zaharuri reducătoare ar favoriza dezvoltarea unei microflore specifice, mari consumatoare de oxigen pe care l-ar sustrage prioritar față de alte forme de viață, lipsind astfel alte viețuitoare de posibilitatea respirării subacvatice ceea ce ar duce la moartea acestora.

Conținutul relativ ridicat de fosfor favorizează dezvoltarea algelor și mărește considerabil șansele de eutrofizare a apelor de suprafață, perturbând fundamental echilibrul ecologic natural. Spre deosebire de compușii carbonului și ai azotului care pot fi diminuați sau eliminați prin biodegradare, fosforul nu poate fi degradat biologic ci doar transferat în alte forme de viață (De exemplu în nămolul activ).

Prezența unei cantități mari de substanțe nutritive în apele de vegetație constituie un mediu perfect pentru dezvoltarea a numeroase bacterii patogene care infectează mediul acvatic și constituie o sursă periculoasă pentru viața acvatică și umană a riveranilor.

Lipidele prezente în cantități importante în apele de vegetație formează, în urma deversării pe terenuri sau în ape de suprafață, un film impenetrabil ce colmatează solul și împiedică pătrunderea oxigenului și a razelor solare spre microorganismele specifice din sol sau din apă.

Apele de vegetație conțin mulți acizi, săruri minerale care, alături de substanțele organice, distrug capacitatea de schimb cationic a solului cu consecințe negative asupra microflorei specifice unui sol sănătos și cu reducerea drastică a fertilității solului.

Compușii fenolici, taninurile și acizii organici din apele de vegetație au un efect fitotoxic și constituie principala cauză a biodegradabilității reduse a apelor de vegetație.

Zonele afectate de producerea și descărcarea necontrolată a apelor de vegetație sunt supuse unor mirosuri dezagreabile, producând disconfort permanent locuitorilor din zonă și reducând drastic activitatea turistică. Încă nu s-au făcut studii aprofundate pentru a cuantifica economic pagubele produse de lipsa unei tehnologii eficiente de epurare a apelor de vegetație dar este cert că aceste pagube sunt considerabile.

Legislațiile, autohtonă (Italiană) și cea europeană, în domeniul mediului, au devenit în ultimul timp foarte restrictive și e puțin probabil că „trecerea cu vederea” din partea autorităților să mai dureze mult. Fabricile de ulei din mășline se vor confrunta în curând cu alternativa : Ori aplică o tehnologie de epurare corespunzătoare pentru apele de vegetație ori vor fi nevoite să-și înceteze activitatea. Din păcate, o astfel de tehnologie, pentru moment, nu există iar pericolul susamintit planează în continuare asupra producătorilor de ulei de mășline și aceștia se numără cu sutele.

## II. STADIUL ACTUAL AL CUNOȘTINȚELOR

Fabricarea uleiului de mășline, este un proces de extracție fizică la rece care se face, astăzi, prin două procedee și anume :

- Procedeu prin decantare în trei faze;
- Procedeu prin decantare în două faze.

Ambele procedee sunt ilustrate în schemele de flux alăturate. Decantarea în două faze este mai modernă, centrifugele separatoare sunt modificate astfel încât mășlinele zdrobite sunt separate în două faze: cea uleioasă și cea solidă. Acest procedeu necesită adăugare de puțină apă la malaxarea mășlinelor măcinate.

Dacă decantarea în trei faze produce cca.  $1\text{m}^3$  apă reziduală la fiecare tonă de ulei de mășline cea în două faze generează doar  $0,3\text{ m}^3$  apă reziduală pe tona de ulei de mășline. Încărcările poluante ale celor două tipuri de ape reziduale diferă și ele : apa reziduală din procedeu cu două faze este de cca. trei ori mai puțin încărcată decât cea rezultată din procedeu în trei faze. În concluzie, din punct de vedere al mediului, cantitatea de impurificatori rezultată la fabricarea uleiului de mășline prin procedeu în două faze este de cca.10 ori mai mică decât în cazul procedeuului în trei faze. Totuși, sub raport strict tehnologic, turta rezultată în procedeu de extracție în două faze conține cu 8-21% mai multă apă și necesită mai multă energie termică pentru uscare după ce resturile de ulei sunt extrase cu hexan.

Din aceste motive și – poate – dintr-un anumit conservatorism sau lipsa de fonduri pentru re tehnologizarea instalațiilor existente, în Italia, unde am fost solicitați

să contribuim la rezolvarea problemei, se mai menține sistemul de extracție în trei faze.

După cum am arătat, metoda decantării în trei faze generează cca. 1 m<sup>3</sup> de apă reziduală pentru fiecare tonă de ulei produs. Cantitatea de ape reziduale și deșeuri se ridică la peste 30 milioane metri cubi pe an în Italia, Grecia, Spania. Compoziția acestor ape variază în limite mari dar, în toate cazurile, este vorba de un conținut foarte ridicat în componente poluante. Variațiile în compoziția acestor ape depind de :

- Tipul de proces adoptat
- Felul măslinelor procesate
- Calitatea terenului pe care au fost cultivate măslinile
- Folosirea sau nu a pesticidelor și a fertilizanților
- Condiții climatice
- Perioada de recoltare și gradul de maturitate al măslinelor

De peste trei decenii cercetătorii s-au aplecat asupra acestei probleme căutând soluții și o caracterizare cât mai exactă a apelor de vegetație. *Pompei C. și Codovilli F.* stabilesc, în 1974, următoarele componente principale ale apelor de vegetație :

✓ Consum chimic de oxigen (CCO)	195 g/l
✓ Consum biochimic de oxigen (CBO <sub>5</sub> )	38,44 g/l
✓ Polifenoli	17,50 g/l
✓ Azot total	0,81 g/l

Ei s-au ocupat de posibilitățile de epurare a apelor de vegetație utilizând osmoza inversă.

Ulterior, în cadrul unor încercări de a epura apele de vegetație prin fermentare anaerobă, *Fiestas R.* și alții, au stabilit, în 1981, următoarele date analitice, evident, pe alte mostre de ape de vegetație :

✓ pH	4,7
✓ Total substanțe solide	1-3 g/l
✓ Polifenoli	3-8 g/l
✓ Acizi organici volatili	5-10 g/l
✓ Azot total	0,3-0,6 g/l

În încercarea de a optimiza procedeul anaerob de epurare a apelor de vegetație, *Steegmans R și Fragemann H.-J.* comunică, în 1992 o compoziție mai completă a acestor ape :

✓ pH	5,3
✓ Consum chimic de oxigen (CCO)	108,6 g/l
✓ Consum biochimic de oxigen (CBO <sub>5</sub> )	41,3 g/l
✓ Total substanțe solide	19,2 g/l
✓ Total substanțe organice	16,7 g/l
✓ Grăsimi	2,33 g/l

✓ Polifenoli	2,0 g/l
✓ Acizi organici volatili	0,78 g/l
✓ Azot total	0,6 g/l

Studiind toxicitatea și biodegradabilitatea apelor de vegetație prin fermentare anaerobă, *Hamdi M.* găsește următorii componenți în apele de vegetație :

✓ pH	3-5,9
✓ Consum chimic de oxigen (CCO)	40-220 g/l
✓ Consum biochimic de oxigen (CBO <sub>5</sub> )	23-100 g/l
✓ Total substanțe solide	1-20 g/l
✓ Grăsimi	1-23 g/l
✓ Polifenoli	5-80 g/l
✓ Acizi organici volatili	0,8-10 g/l
✓ Azot total	0,3-1,2 g/l
✓ Conductivitate	12.500-22.500 mS/cm
✓ Fosfor total	1-900 mg/l
✓ Zahăr reducător	3-24 g/l
✓ Calciu	0,2-0,9 g/l
✓ Magneziu	0,1-0,7 g/l
✓ Sodiu	0,1-0,5 g/l
✓ Potasiu	2,8-11,6 g/l
✓ Cloruri	1,2-5,7 g/l
✓ Zinc	5-8 mg/l
✓ Cupru	1-19 mg/l

După cum se poate vedea limitele găsite de *Hamdi* sunt foarte largi ceea ce denotă că el a studiat o mare diversitate de ape de vegetație ca sursă de proveniență și tehnologie de obținere.

Mai recent, în 1998, *Andreozzi R.* și alții, în cadrul unor preocupări de aplicare a unor procedee integrate de epurare a apelor de vegetație și anume prin combinarea efectului de ozonizare urmat de fermentarea anaerobă, comunică următoarea compoziție a apelor reziduale de la fabricarea uleiului de măsline :

✓ pH	5,09
✓ Consum chimic de oxigen (CCO)	121,8 g/l
✓ Total substanțe solide	102,5 g/l
✓ Total substanțe organice	81,6 g/l
✓ Grăsimi	9,8 g/l
✓ Polifenoli	6,2 g/l
✓ Acizi organici volatili	0,96 g/l
✓ Azot total	0,95 g/l

În tabelul alăturat se iuxtapun aceste rezultate pentru o mai ușoară comparare.

### III. LUCRĂRI EFECTUATE

Experimentările efectuate de noi, la scara pilot, asupra epurării mecano-chimice a apelor de vegetație provenite de la unitatea de producție a d-lui Francesco Peccianti și care s-au desfășurat în două etape (noiembrie 2002 și martie 2003) au prilejuit o caracterizare a apelor de vegetație conform tabelului alăturat.

Apele de vegetație brute pot fi decantate natural într-un interval de timp rezonabil, rezultând două fracțiuni. În prima, de culoare brună și care reprezintă cca. 30% din volumul inițial, apare o concentrare a substanțelor organice și există temeieri a se presupune că prin centrifugare sau alte forme de concentrare, de exemplu filtre presă, s-ar putea obține o mai mare compactare a acestora, rezultând, în schimb, o mărire cantitativă a volumului celei de a doua fracțiuni.

Datele din tabel arată că unele componente sunt distribuite neuniform în cele două faze separate din apele de vegetație.

Asupra supernatantului s-a acționat prin tratare cu un coagulant metalo-silicic, brevetat (CMS), în proporție de 3%, urmat de lapte de var până la atingerea unui pH= 8,0.

Experimentările de preepurare pe cale mecano-chimică a apelor de vegetație la scara pilot, au arătat că acest procedeu, simplu și rapid, are un efect de epurare semnificativ dar insuficient pentru ca apele să corespundă exigențelor de calitate cerute de evacuarea lor în mediu. Într-adevăr durata totală a tratamentului mecano-chimic este de 4 ore și în acest timp, la scara pilot, s-au obținut reduceri ale încărcărilor în CBO<sub>5</sub> de 66,8% conform determinărilor noastre făcute cu ajutorul aparaturii realizate special pentru ape cu foarte mare încărcare organică și prezentate de noi în Ediția VII-a din 2002 a Simpozionului „*PERFORMANȚE ÎN CHIMIA MILENIULUI III*”.

Finisarea epurării trebuie realizată pe cale biologică. Încercările anterioare de epurare biologică anaerobă au arătat că nu se pot obține rezultate satisfăcătoare prin această metodă, datorită, în special, prezenței unor produși cu acțiune inhibitoare asupra microorganismelor ca polifenoli, taninuri și acizi organici volatili, la care bacteriile anaerobe sunt foarte sensibile.

Experimentările recente de preepurare mecano-chimică din Italia au fost și ele urmate de o epurare biologică combinată anaerobă-aerobă, la scara pilot, în unități de epurare tip ASTEC-DAIKI iar rezultatele au dus la o degradare a consumului chimic de oxigen de cca. 80 % în noiembrie-decembrie 2002 și de cca 43 % în martie-aprilie 2003 (din cauza unor disfuncționalități tehnice). Chiar și în cazul cel mai bun rezultatul final a fost de 13000 mg/l CCO ceea ce e departe de limita de 160 mg/l

admisă de legislația italiană. Duratele epurării biologice în unitățile ASTEC-DAIKI au fost de 29 zile în experimentul din 2002 și de 35 zile în cel din 2003.

Experimentările noastre, efectuate în condiții de laborator, pe probe trimise din Italia, în cursul semestrului II 2002, au constat din :

- Tratarea mecano – chimică cu utilizarea coagulantului CMS și a laptelui de var;
- Epurarea biologică aerobă prelungită (Total 31 zile).

Schema fluxului tehnologic de tratare, în condiții de laborator, a probelor de apă reziduală primite, este ilustrată alăturat. Din această schemă se vede că tratamentul mecano-chimic a avut o eficiență de 90,2% iar epurarea aerobă prelungită a avut o eficiență de 43,8% după 12 zile și de 65,2% după 31 zile. Eficiența de epurare totală a fost, în aceste condiții, de 96,53%. Se observă că rezultatele obținute în laborator sunt mult mai bune decât cele din instalația pilot. În laboratorul din București, atât treapta mecano-chimică cât și cea biologică au putut fi ținute mai bine sub control de către elaboratorul prezentului referat care, la experimentările pilot, efectuate lângă Florența, nu a putut supraveghea procesul biologic decât timp de 4 zile, urmărirea ulterioară fiind făcută de nespecialiști, pe baza unor consultări telefonice repetate cu autorul tehnologiei, fapt care a influențat semnificativ rezultatele.

În toate cazurile de epurare biologică, în apa reziduală au fost adăugați nutrienți sub formă de uree deoarece din datele analitice a rezultat ca necesară o echilibrare a conținutului de azot față de cel de fosfor care se găsește deja în apele de vegetație.

### III. CONCLUZII

Din câte se cunoaște, apele de vegetație de la fabricarea uleiului de măsline, constituie, până în prezent cele mai încărcate ape din industria alimentară. Ele sunt de cca. 30 ori mai încărcate decât apele din zootehnie (porci) și de cca. 100 ori mai încărcate decât apele din abatoare. Epurarea acestor ape constituie, de câteva decenii, obiectul de cercetare a numeroase instituții științifice din lume.

Răspunzând unei solicitări directe, am acceptat provocarea tehnologică și am efectuat numeroase experiențe și variante de epurare cristalizându-se în final necesitatea unei epurări în două trepte și anume : o treaptă mecano-chimică urmată de una biologică prelungită.

Pentru treapta mecano-chimică a fost utilizat un coagulant-floculant metalo-silicic brevetat, care a dat rezultate excepționale în numeroase alte domenii de epurare.

Epurarea biologică a fost condusă timp îndelungat, între 29 și 35 zile în diferite încercări, fără a se putea atinge gradul de epurare necesar de cca. 99, 7%. Tratamentul efectuat în condiții de laborator, în București, a realizat un grad de epurare de 96,53% dar cele efectuate în stațiile pilot din Italia, au avut rezultate mai slabe, între altele și datorită lipsei unei conduceri și supravegheri profesionale a procesului.

Dificultatea epurării biologice, chiar sub cel mai calificat control, rezidă în prezența în apele de vegetație a unor substanțe inhibitoare pentru dezvoltarea biocenozei obișnuite cu care a fost inoculată apa. În această categorie includem în primul rând polifenolii, taninurile, acizii organici volatili și poate că și alte substanțe.

După opinia noastră, calea de urmat pentru rezolvarea acestei provocări tehnologice este obținerea unui inocul compus din sușe selecționate de microorganisme capabile să metabolizeze substanțele inhibitoare permițând celorlalte microorganisme să-și desăvârșească opera de epurare până la parametri ceruți de legislație care să permită împrăștierea pe câmp a apelor de vegetație epurate, în cazul nostru până  $CCO = 160 \text{ mg/l}$  ceea ce ar corespunde aproximativ la  $100-120 \text{ mg/l CBO}_5$ .

În această idee am propus părții italiene interesate o colaborare cu Institutul de Cercetări Alimentare din București, care are o bancă de tulpini de microorganisme precum și personalul de înaltă calificare necesar, prin care să se realizeze inoculul specializat pentru epurarea avansată a apelor de vegetație, în condiții care să fie avantajoase pentru ambele părți.