

REVISTA DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS

VOLUME XXI

NÚMEROS 1-2-3 e 4

Jan.-Dez. 1998

ESCOLA SUPERIOR AGRÁRIA DE BRAGANÇA
DIRECÇÃO REGIONAL DE AGRICULTURA DE TRÁS-OS-MONTES
UNIVERSIDADE DE TRÁS-OS-MONTES E ALTO DOURO
UNIVERSIDADE DE ÉVORA

I SIMPÓSIO NACIONAL DE OLIVICULTURA

15-18 DE SETEMBRO DE 1998
ESCOLA SUPERIOR AGRÁRIA DE BRAGANÇA

EDIÇÃO ESPECIAL

SOCIEDADE DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS DE PORTUGAL

Fundada em 1903

Lisboa

ALGUNS PROCESSOS DE TRATAMENTO E VALORIZAÇÃO DAS ÁGUAS RUÇAS: UMA BREVE SÍNTESE

POR

JOSÉ ALCIDES PERES ¹
LUÍS CUNHA SANTOS ²

ABSTRACT

The olive mill wastewaters are a severe environmental problem because of their high organic content and the presence of phenolic compounds that are both antimicrobial and phytotoxic. A review of some proposed solutions to that problem is made in this paper.

INTRODUÇÃO

As águas residuais resultantes do processo de extracção de azeite, normalmente designadas por *águas ruças*, constituem dos tipos de efluentes mais problemáticos nos países situados na orla mediterrânica. Estes efluentes apresentam um grande poder contaminante, devido ao seu elevado conteúdo orgânico, e uma difícil biodegradabilidade, devido, nomeadamente, à presença de compostos fenólicos.

Estima-se que nos principais produtores mundiais de azeite, designadamente a Espanha, a Itália, a Grécia, a Tunísia e Portugal, sejam gerados cerca de 30 milhões de m³/ano de águas ruças (Hamdi *et al.*, 1991). Em Portugal calcula-se que este valor se situe entre 100 000 e 350 000 m³, a que corresponderá uma carga poluente equivalente entre 1 e 2,5 milhões de habitantes (Rosa *et al.*, 1995).

Neste trabalho faz-se a exposição de alguns dos potenciais sistemas de tratamento e/ou valorização das águas ruças actualmente disponíveis ou em vias de desenvolvimento.

¹ Dep.º Química, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Vila Real.

² Escola Superior Agrária de Bragança, Instituto Politécnico, Bragança.

2. PROCESSOS DE TRATAMENTO E VALORIZAÇÃO DAS ÁGUAS RUÇAS

2.1 Irrigação de solos

O método mais antigo de eliminação controlada das águas ruças consiste em dispersá-lo sobre terrenos. Pretende-se simplesmente espalhar este efluente em condições minimamente controladas aproveitando o solo como um sistema de depuração, capaz de incorporar resíduos vegetais. Este sistema baseia-se na interação física, química e microbiológica entre os componentes e os microrganismos do solo e do efluente.

Uma ideia mais interessante seria aproveitar a rica composição orgânica e inorgânica das águas ruças em fertirrigação. No entanto há uma certa desconfiança por parte de alguns agricultores em relação ao uso das águas ruças com este fim, nomeadamente devido à sua fitotoxicidade. Estes problemas serão minimizados se forem distribuídas uniformemente de modo a evitar fenómenos de acumulação de compostos fenólicos e preferencialmente em solos com um pH baixo ou ricos em carbonatos. Garcia (1989) aconselha a aplicação de águas ruças de uma forma escalonada e em períodos não vegetativos, em doses não superiores a $30 \text{ m}^3\text{ha}^{-1}\text{ano}^{-1}$ (para águas ruças de sistemas contínuos poderão as aplicações ir até $100 \text{ m}^3\text{ha}^{-1}\text{ano}^{-1}$). Este autor sugere ainda que as aplicações não deverão realizar-se durante mais de 2 anos consecutivos, devendo ter-se o cuidado de espaçar um mês entre a última aplicação e a sementeira.

2.2 Lagunagem

A recolha em lagoas de evaporação tem sido um dos processos mais correntes de eliminação das águas ruças (Jan *et al.*, 1990) por se tratar duma solução tecnicamente acessível e económica. As águas ruças depositadas nas lagoas sofrem um processo de evaporação natural no espaço de tempo que medeia entre duas campanhas (7-8 meses), dependendo a eficiência de evaporação das condições climáticas da região. Simultaneamente podem ser utilizadas em fertirrigação e pode mesmo promover-se o eventual aproveitamento do resíduo seco final. Ao longo do tempo em que estão armazenadas verifica-se uma série de fenómenos biológicos, aeróbios e/ou anaeróbios, dependentes da quantidade de oxigénio dissolvido na água ruça, disponível para os microrganismos, que tendem a degradar a matéria orgânica presente.

A construção de lagoas pressupõe a disponibilidade de amplas áreas de terreno, em geral com capacidades na ordem dos $300\text{-}400 \text{ m}^3$ e com cerca de um metro de profundidade, capazes de armazenar o volume elevado de águas ruças que são geradas (Rosa, 1995). A impermeabilidade do solo deve ser cuidadosamente avaliada para se evitar a contaminação de aquíferos. As lagoas de evaporação podem gerar maus odores e a proliferação de insectos; por este motivo recomenda-se a sua construção em áreas isoladas e distante de habitações. Por vezes a formação de películas de gordura à superfície da lagoa bloqueia o processo de evaporação, não permitindo que esteja preparada para a campanha seguinte.

2.3 Concentração por evaporação

A efectividade geral das lagoas de evaporação por vezes é baixa pelo que, na prática, se tornaria necessário construir progressivamente mais lagoas para dar resposta a novos volumes de águas ruças. Um processo alternativo recorre a sistemas de evaporação forçada, com recuperação ou não, da água evaporada. Trata-se, na essência, de um processo análogo ao das lagoas de evaporação, com a vantagem de necessitar de menores áreas disponíveis, de um menor tempo de evaporação e de se poder recuperar a água evaporada, se forem instalados adicionalmente condensadores.

Podem ter-se, por exemplo, painéis com uma superfície específica elevada de forma a aumentar a área de evaporação, orientados de forma conveniente em relação ao Sol e aos ventos dominantes. As águas ruças são armazenadas em depósitos impermeáveis e pulverizadas intermitentemente sobre estes painéis (processo HBS). Outra possibilidade baseia-se numa bomba hidráulica que flutua à superfície da lagoa e que, auxiliada pela vento durante a rotação, projecta as águas ruças, como num sistema de rega por aspersão (processo Alayco) (CCRA, 1991). Como aspectos desfavoráveis estes sistemas são dispendiosos, pelo equipamento que necessitam e pela energia consumida no processo.

2.4 Processos físico-químicos

A utilização de floculantes e de coagulantes permite a redução dos valores de CQO e CBO₅ do efluente, embora produzam lamas que se torna necessário eliminar. O tratamento com cal é o processo mais comum, capaz de diminuir em 50-60% o valor do CQO. A acção do Ca(OH)₂ explica-se por três razões: há a formação de compostos insolúveis, em particular sais de cálcio; há uma adsorção parcial dos produtos solúveis e há uma flocculação de substâncias suspensas (Netti, 1995). Santos *et al.* (1997) analisaram a adição de sais divalentes e trivalentes (Ca²⁺, Fe³⁺, Al³⁺) para reduzir o teor em matéria orgânica na água ruça por flocculação-precipitação, sugerindo o uso de sais de ferro por razões económicas e ecológicas. A adição suplementar de um composto com comportamento polielectrólito, como o xantano melhora ainda mais a eficiência deste método.

Processos mais avançados baseados em tecnologias de membranas, como a ultrafiltração e a osmose inversa, permitem a separação de espécies químicas resultando principalmente da propriedade de transporte selectivo de filmes poliméricos com uma elevadíssima razão superfície-espessura. São, regra geral, aplicáveis após um pré-tratamento da água ruça, nomeadamente por flocculação, devido à elevada quantidade de sólidos que apresenta (susceptíveis de criar uma deficiente permeabilidade e provocar a colmatagem das membranas). A ultrafiltração permite reter não apenas a fracção sólida da água ruça mas também parte dos compostos dissolvidos, de acordo com o tamanho molecular. A aplicação da osmose inversa tem sido estudada paralelamente à ultrafiltração e a outras técnicas. Há exemplos de processos comerciais como o método Saem-Indelpa (osmose inversa) e o método Scandivision (ultrafiltração) (CCRA, 1991). Contudo, são sistemas

que implicam um investimento inicial elevado, apresentam custos assinaláveis em produtos químicos utilizados e na manutenção das membranas.

O pré-tratamento de águas ruças com ozono, em particular promovendo a oxidação da fracção fenólica, será possível em condições controladas de pH (Bondioli, 1992). Wlassics sugere a oxidação destes efluentes com o uso de peróxido de hidrogénio ou, em alternativa, do sistema combinado peroxidase/H₂O₂ (Wlassics, 1992). Em Portugal, a Solvay em colaboração com o Instituto de Superior Técnico, desenvolveu um processo de oxidação química, que comercializam sob a designação de *PuriAgra* (Dias, 1998).

2.5 Processos térmicos

A secagem parcial ou evaporação sob efeito de calor constitui o princípio básico de alguns processos de complexidade variável, que utilizam técnicas experimentadas na indústria química. Consistem na eliminação de parte da água, utilizando evaporadores ou concentradores de efeito múltiplo, secadores horizontais ou secadores verticais (Ranalli, 1991). São exemplos comerciais o método Biodestil e o método Niro-Atomizer (CCRA, 1991). A aplicação destes processos diminui em cerca de 70-75% o volume da água residual e permite a obtenção de concentrados de água ruça que podem ter aplicação potencial em rações para animais, em fertilizantes para a agricultura ou, ainda, como meio de cultura para o desenvolvimento de microrganismos de possível interesse químico-farmacêutico (Bellido, 1992).

A incineração das águas ruças será, provavelmente, o processo de tratamento das águas ruças tecnicamente mais eficaz. Traduz-se na eliminação total da matéria orgânica mediante combustão a temperaturas elevadas. Embora do ponto de vista tecnológico seja possível, este processo é, contudo, demasiado oneroso devido aos elevados custos energéticos envolvidos.

2.6 Processos biológicos

Os processos biológicos têm como base a utilização de microrganismos, como por exemplo leveduras e fungos filamentosos, que se desenvolvem no seio da água ruça, degradando os seus constituintes. Têm sido isolados microrganismos de águas ruças que mostram não só suportar as elevadas temperaturas e a pressão osmótica e de resistir às condições de toxicidade vigentes nesse substrato, como também se mostram capazes de degradar componentes fitotóxicos como os compostos fenólicos (Ramos-Cormenzana *et al.*, 1995).

Algumas leveduras (como *Torulopsis utilis*, *Candida utilis*, *Saccharomyces cerevisiae*) são capazes de se desenvolverem na água ruça e de assimilarem, por via fermentativa, os seus açúcares redutores e não redutores, obtendo-se uma biomassa rica em proteínas insolúveis (Hamdi, 1993). O efluente depurado não contém substâncias em flutuação e suspensão, e apresenta decréscimos de CBO₅ bastante significativos.

Certos fungos conseguem metabolizar outros compostos para além dos açúcares, ao mesmo tempo que eliminam uma maior proporção de substâncias orgânicas. Usando os fungos *Aspergillus niger*, *Aspergillus terreus* e *Geotrichum candidum* é possível produzir uma biomassa com 30% de proteínas, de alta digestibilidade (Hamdi, 1991, Nieto, 1992). Ramos-Cormenzana *et al.* (1995) referem a possibilidade de produção de substâncias biopoliméricas de interesse tecnológico a partir de culturas microbianas, usando como substrato as águas ruças, como é o caso do fungo *Aureobasidium pullulans*, produtor de pululano. Estes autores sugerem ainda a possibilidade de usar as águas ruças na constituição de um meio de agar selectivo, que seria utilizado como material para investigação laboratorial no domínio da microbiologia.

A co-compostagem de águas ruças, ou das lamas resultantes da sua evaporação, com resíduos agrícolas ou florestais, permite obter um composto com um elevado teor em substâncias orgânicas e minerais, especialmente fósforo e potássio, podendo ser utilizado na fertilização do solo (Cegarra, 1994; Ramos-Cormenzana *et al.*, 1995).

A digestão anaeróbia tem vindo a tornar-se um processo biológico cada vez mais atractivo, nomeadamente no tratamento de efluentes de elevada carga orgânica como é o caso das águas ruças (Hamdi, 1993). A matéria orgânica destes efluentes pode sofrer uma série de transformações que dão origem a um gás rico em metano (biogás) passível de ser usado para produção de energia e a um resíduo, com um baixo teor em matéria orgânica.

A depuração de águas ruças em conjunto com outros efluentes como esgotos domésticos (Boari e Mancini, 1990) e de suiniculturas (Marques *et al.*, 1997) permite corrigir a carga orgânica quando esta é muito elevada e paralelamente equilibra a razão carbono/azoto, devido aos baixos teores em azoto que a água ruça apresenta (Dias, 1998).

2.7 Processos físico-químicos e biológicos combinados

Ursinos e Padilla (1992), sugerem um processo integral de tratamento das águas ruças pela aplicação de processos biológicos e físico-químicos. O método desenvolvido no Instituto de la Grasa (Sevilha, Espanha) baseia-se na utilização de fungos decompositores da matéria orgânica presente nas águas ruças e na aplicação sucessiva das seguintes etapas: a) bioconversão (lagoa lipoproteica); b) digestão anaeróbia; c) tratamento biológico aeróbio (reactor aeróbio); d) tratamento físico-químico. Com este processo global conseguiram-se rendimentos no tratamento da ordem dos 99,6%, com a obtenção de subprodutos de interesse comercial.

2.8 Sistemas contínuos de duas fases

Os sistemas denominados “ecológicos” ou de 2 fases são processos recentes onde não se verifica a adição de água ao *decanter*, diminuindo assim a quantidade de águas residuais geradas. Obtêm-se apenas dois produtos finais: o azeite e um bagaço húmido onde vai incorporada a água ruça. Trata-se de uma forma engenhosa de contornar o problema dos

efluentes líquidos mas sem o resolver verdadeiramente, já que as águas ruças são transferidas para o bagaço, deslocando o problema das águas ruças para juzante, isto é, para as unidades industriais de extracção de óleo de bagaço.

3. CONCLUSÕES

Infelizmente não se dispõe, na actualidade, duma solução única e universal para o tratamento eficaz das águas ruças. A somar à sua dificuldade natural de depuração, a sazonalidade de funcionamento e a diversidade dos lagares existentes (desde o mais pequeno e artesanal até ao lagar cooperativo contínuo de grande dimensão) implicam uma análise cuidada na procura da melhor solução para cada caso de modo a atenuar o impacto ambiental das águas ruças.

REFERÊNCIAS

- BELLIDO, E. (1992) — *Utilizacion de los alpechines*, Curso Superior Internacional sobre Elaiotecnica, Estación Experimental de Olivicultura e Elaiotecnica, Mengibar, Jaén;
- BOARI, G.; Mancini, I.M. (1990) — *Combined treatments of urban and olive mill effluents in Apulia, Italy*, In: *Water Science and Technology*, 22 (9), pp 235-240;
- BONDIOLI, P.; LANZANI, A; FIDELI, E; SALA, M; GERALDI, G. (1992) — *Evaluation of the possibility of pre-treating olive oil mill wastewater by means of ozone*. In: *Rivista Italiana delle Sostanze Grasse*, 69 (10), pp 487-497;
- CEGARRA, J. (1994) — *Biomediation of olive-mill wastes for use as fertilizer. Project N.º EVWA -CT92 -0006 — Individual contribution*. In: *Abstracts of 2nd European Recycling Workshop*, 29/30 June Brussels, pp 135-137;
- CCRA-COMISSÃO DE COORDENAÇÃO DA REGIÃO DO ALENTEJO (1991) — *Águas ruças na região do Alentejo — processos de tratamento estudados e desenvolvidos em Portugal e Espanha*. Évora;
- DIAS, S. (1998) — *Tratamento de águas ruças dos lagares de azeite*, In: *Seminário "Tratamento de efluentes na indústria agro-alimentar"*, INETI, Lisboa, 20 Março;
- GARCIA, S. C.(1989) — *Utilizacion Agrícola de los Resíduos Líquidos*. In: *Residuos Urbanos y Medio Ambiente*, Ed. Isabel Herráez et al., Ediciones da Universidad Autonoma de Madrid;
- HAMDI, M. (1993) — *Future prospects and constraints of olive mill wastewaters use and treatment: a review*. In: *Bioprocess Engineering*, 8, pp. 209-214;
- HAMDI, M; KHADIR, A; GARCIA, J.L. (1991) — *The use of Aspergillus niger for the bioconversion of olive mill wastewater*. In: *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 34, pp. 828-831;
- JAN, L.N. et al. (1990) — *Águas ruças — relatório de visita de estudo à Andaluzia*, CCRA, Évora;
- MARQUES, L. et al. (1997). *Anaerobic co-treatment of olive mill and piggery effluents*. In: *Environmental Technology*, 18, pp 265-274.
- NETTI, S.; WLASSICS, I. (1995) — *Studio sulle metodologie di smaltimento delle acque di vegetazione*. In: *Rivista Italiana delle Sostanze Grasse* pp.119-125;
- NIETO, L.; RAMOS-CORMENZANA, A; PAREJA, M.P.G.; HOYOS, S.E.G. (1995) — *Biodegradación de compuestos fenólicos del alpechín com Aspergillus terreus*. In: *Grasas y Aceites*, 43, (2), pp. 75-81;
- RAMOS-CORMENZANA, A.; MONTEOLIVA-SANCHEZ, M.; LOPEZ, M. J. (1995) — *Bioremediation of alpechin*, In: *International Biodeterioration & Biodegradation* pp. 249-268;

- RANALLI, A. (1991) — *El efluente de las almazaras: propuestas para su utilización y depuración con referencias a la normativa italiana (segunda parte)*. In: *Olivae* n.º 38, pp. 26-40;
- ROSA, M. F.; VIEIRA, A. M. (1995) — *Perspectivas e limitações no tratamento das águas residuais de lagares de azeite: situação portuguesa*. In: *Boletim de Biotecnologia*, n.º 52, Dezembro 95, pp. 8-14;
- SANTOS *et al.* (1997) — *Physico-chemical treatment of olive mill wastewaters*. In: *Proc. of the first European Congress on Chemical Engineering*, Florence, May 4-7, Italy.
- URSINOS, F. R.; PADILLA, R. B. (1992) — *Use and treatment of olive mill wastewater: current situation and prospects in Spain*. In: *Grasas y Aceites*, 43 (2) pp. 101-106;
- WLASSICS, I. (1992) — *Isolation of the phytotoxic and biotoxic components in waste waters from olive oil processing: their oxydation by means of the peroxidase + H₂O₂ system*. In: *Rivista Italiana delle Sostanze Grasse*, 69 (5), pp. 263-266.