



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**Τομέας IV: Σύνθεσης & Ανάπτυξης Βιομηχανικών  
Διαδικασιών**

**Εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας**

**Διπλωματική εργασία**

**Παραγοντικός σχεδιασμός και βελτιστοποίηση εξαγωγής  
υπολειμματικού ελαίου από διφασικά απόβλητα  
ελαιοτριβείων**

**Χρυσάγη Ευδοκία**

**Επιβλέπων**

**Απόστολος Γ. Βλυσίδης**

**Καθηγητής ΕΜΠ**

**Αθήνα 2019**



## Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας της σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου υπό την επίβλεψη του καθηγητή Απόστολου Βλυσίδα.

Στο σημείο αυτό οφείλω ιδιαίτερες ευχαριστίες στον επιβλέποντα της διπλωματικής εργασίας καθηγητή Απόστολο Βλυσίδα για την επιστημονική και πνευματική υποστήριξη που μου παρείχε καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής αλλά και για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με έναν τόσο ενδιαφέροντα τομέα.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υποψήφιο διδάκτορα Κωνσταντίνο Τζάθα και τον διδάκτορα Ανέστη Βλυσίδα για την υποστήριξη τους και την αμέριστη βοήθεια που μου προσέφεραν καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης αυτής της εργασίας.

Επιπλέον, ευχαριστώ όλο το προσωπικό του εργαστηρίου Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας για το ενδιαφέρον και την παροχή της βοήθειας τους κατά την παραμονή μου στο εργαστήριο.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια και τους φίλους μου που ήταν δίπλα μου κάθε φορά που χρειαζόμουν τη στήριξη και τη βοήθειά τους.

## Περίληψη

Ο ελαιοπαραγωγικός κλάδος αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους τομείς της γεωργικής παραγωγής της χώρας μας ενώ σε παγκόσμιο επίπεδο η Ελλάδα είναι η τρίτη σε σειρά ελαιοπαραγωγός χώρα. Η γεωργική, όμως, αυτή δραστηριότητα είναι υπεύθυνη για τη δημιουργία παραπροϊόντων, τα οποία λόγω του υψηλού ρυπαντικού τους φορτίου και της τοξικότητας που προκαλούν, απαιτούν αποτελεσματική επεξεργασία, προτού διατεθούν στο περιβάλλον.

Παρά την ανάπτυξη της σύγχρονης μεθόδου της φυγοκέντρησης δύο φάσεων, το πρόβλημα των αποβλήτων ελαιοτριβείου δεν έχει εξαλειφθεί. Για το λόγο αυτό, μελετώνται ποικίλες τροποποιήσεις στη διαδικασία εξαγωγής ελαιόλαδου. Στην Ισπανία, για παράδειγμα, εφαρμόζεται η μέθοδος "repaso", όπου μια σημαντική ποσότητα ελαίου μπορεί να ανακτηθεί με μια δεύτερη φυγοκέντρηση του υγρού ελαιοπυρήνα. Ωστόσο, το υπολειπόμενο απόβλητο έχει τόσο χαμηλό περιεχόμενο σε λάδι και τόσο υψηλό περιεχόμενο σε νερό που η ξήρανση και η εξαγωγή δεν είναι οικονομικά συμφέρουσες.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία εφαρμόζεται μια πρωτότυπη μέθοδος οξίνισης με βασικό στόχο την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών για να επιτευχθεί η υψηλότερη εξαγωγή υπολειμματικού ελαίου από απόβλητα διφασικού ελαιοτριβείου.

Αρχικά, πραγματοποιήθηκε μια σειρά αναλύσεων στο απόβλητο με σκοπό τον χαρακτηρισμό της πρώτης ύλης, από την οποία προκύπτει ότι το απόβλητο περιέχει υψηλό οργανικό φορτίο ( $COD = 30 \text{ kg/m}^3$ ) καθώς και φαινολικές ενώσεις σε υψηλή συγκέντρωση ( $TPC = 10 \text{ g/L}$ ), στην οποία αποδίδεται συνήθως η τοξικότητα των αποβλήτων αυτών. Το περιεχόμενο του αποβλήτου σε λάδι μετρήθηκε 10.2%, γεγονός που σημαίνει πως σημαντική ποσότητα ελαίου μένει αναξιοποίητη. Με σκοπό την αξιοποίηση του, αναπτύχθηκε κεντρικός σύνθετος σχεδιασμός και μελετήθηκαν οι ακόλουθοι τέσσερις παράγοντες: η αναλογία του στερεού αποβλήτου ως προς το προστιθέμενο υγρό, η προστιθέμενη ποσότητα θεικού οξέος, η προστιθέμενη ποσότητα ένυδρου θεικού σιδήρου και η θερμοκρασία.

Με βάση τα αποτελέσματα του σχεδιασμού προσδιορίστηκαν οι βέλτιστες συνθήκες εκτέλεσης του πειράματος όπου εξάγονται 47.7 mg ελαίου ανά g στερεού αποβλήτου. Στις συνθήκες αυτές βρέθηκε επίσης πως η κινητική της εξαγωγής ακολουθεί μοντέλο 2<sup>ης</sup> τάξης. Τέλος, πραγματοποιήθηκε ανάλυση του ελαίου ως προς τα λιπαρά οξέα και σε σύγκρισή του με το παρθένο ελαιόλαδο εξήχθη το συμπέρασμα πως έχουν αντίστοιχα χαρακτηριστικά.

Συμπερασματικά, από τα αποτελέσματα της διπλωματικής εργασίας καθίσταται σαφές ότι η εφαρμοζόμενη μέθοδος αποτελεί έναν οικονομικά συμφέροντα τρόπο διαχείρισης των αποβλήτων των ελληνικών ελαιουργείων.

*Λέξεις κλειδιά: απόβλητο ελαιοτριβείου, διφασικό ελαιοτριβείο, υπολειμματικό λάδι, οξίνιση, κεντρικός σύνθετος σχεδιασμός, βελτιστοποίηση, κινητική εξίσωση*

## Abstract

The olive oil industry is one of the most important fields of agricultural production in our country, while Greece is the third largest producer of olive oil in the world. However, it is this agricultural activity that is responsible for the production of by-products which, due to the high polluting load and toxicity they cause, require effective treatment before being released into the environment.

Despite the development of the modern method of two-phase decanting, the problem of olive mill waste has not been eliminated. Various modifications to the olive oil extraction process are therefore being studied. In Spain, for instance, the "repaso" method is applied, where a significant amount of oil can be recovered by a second decanting of fresh alpeorujo diluted with water. However, the residual waste has such a low oil content and such a high water content that the drying and extraction are not economically advantageous.

In this thesis, a novel acidification method is applied, with its main purpose being the determination of the optimal conditions in order to achieve the highest extraction of residual oil from olive mill waste of a two-phase olive mill.

At first, a few analyses were carried out in order to characterize the olive mill waste, which showed that it contains a high organic load (COD = 30 kg/m<sup>3</sup>) as well a high concentration of phenolic compounds (TPC = 10 g/L), which are usually the cause of the toxicity of these wastes. The oil content was found to be 10.2%, meaning that a significant amount of oil remains unused. In order to utilize it, a central composite design was developed and the four following factors were studied: the ratio of solid waste to added liquid, the added amount of sulfuric acid, the added amount of ferrous sulphate and the temperature.

Based on the results of the composite design the optimal conditions for the experiment were determined, where 47.7 mg oil per g of solid waste were extracted. At those conditions, it was also found that the kinetics of the extraction follow the second order model. Finally, an analysis of the residual olive oil was carried out and showed a similar fatty acid profile with that of virgin olive oil.

In conclusion, it is made clear from the results of this thesis that the method applied is an economically beneficial way of managing olive mill waste in Greece.

*Key words: olive mill waste, two phase olive mill, residual oil, acidification, Central Composite Design, optimization, kinetic equation*

## Πίνακας περιεχομένων

Ευχαριστίες.....	ii
Περίληψη.....	iii
Κατάλογος Εικόνων.....	vii
Κατάλογος Πινάκων.....	viii
1. Το ελαιόλαδο.....	9
1.1 Ιστορική αναδρομή.....	9
1.2 Η ελιά και ο ελαιόκαρπος.....	9
1.3 Η παραγωγή του ελαιόλαδου.....	10
1.4 Η διαδικασία παραγωγής ελαιόλαδου.....	11
2. Τα ελαιοτριβεία.....	14
2.1 Τύποι ελαιοτριβείων.....	14
2.2 Σύγκριση τεχνικών παραλαβής ελαιόλαδου.....	19
3. Απόβλητα ελαιοτριβείου.....	23
3.1 Παραπροϊόντα ελαιοτριβείου.....	23
3.2 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις.....	26
3.3 Μέθοδοι επεξεργασίας.....	28
4. Σχεδιασμός πειραμάτων.....	34
4.1 Πειραματικός σχεδιασμός.....	34
4.2 Πλήρης παραγοντικός σχεδιασμός.....	35
4.3. Βελτιστοποίηση.....	37
4.4 Κεντρικός σύνθετος σχεδιασμός.....	37
5. Πειραματική διαδικασία.....	40
5.1 Πειραματική μεθοδολογία.....	40
5.2 Πρώτες ύλες - αντιδραστήρια.....	40
5.3 Συσκευές και όργανα.....	41
5.4 Αναλύσεις.....	41
5.5 Πειραματική τεχνική.....	43
5.6 Κινητικό μοντέλο εκχύλισης.....	45
6. Αποτελέσματα - Συζήτηση.....	46
6.1 Χαρακτηρισμός αποβλήτου.....	46
6.2 Πειραματικά αποτελέσματα.....	46
6.3 Προσομοίωση στατιστικού μοντέλου.....	47
6.4 Επικύρωση μοντέλου - κινητικό μοντέλο στις βέλτιστες συνθήκες.....	57
6.5 Ανάλυση υπολειμματικού λαδιού.....	59

7. Συμπεράσματα και προτάσεις ..... 60

## Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1 Μορφολογία ελαιόκαρπου.....	9
Εικόνα 2 Η διαδικασία παραγωγής ελαιόλαδου σήμερα.....	11
Εικόνα 3 Ταινία μεταφοράς του ελαιόκαρπου.....	11
Εικόνα 4 Μαλακτήρας ελαιοζύμης.....	12
Εικόνα 5 Σύστημα κατακόρυφων φυγοκεντρικών διαχωριστήρων.....	13
Εικόνα 6 Στάδια επεξεργασίας σε ελαιουργείο με υδραυλικό πιεστήριο.....	16
Εικόνα 7 Στάδια επεξεργασίας σε ελαιουργείο φυγοκεντρικού τύπου 3 φάσεων.....	17
Εικόνα 8 Στάδια επεξεργασίας σε ελαιουργείο φυγοκεντρικού τύπου 2 φάσεων.....	19
Εικόνα 9 Τριφασικός (πάνω) και διφασικός διαχωριστήρας (κάτω) [27].....	20
Εικόνα 10 Ελαιοπυρήνας.....	24
Εικόνα 11 Κατσιγάρος.....	25
Εικόνα 12 Τρεις τύποι κεντρικού σύνθετοι σχεδιασμού για δύο παράγοντες [64].....	39
Εικόνα 13 Απόβλητο ελαιοτριβείου μετά την προσθήκη αποιονισμένου νερού.....	40
Εικόνα 14 Παρασκευή διαλύματος θεικού υποσιδήρου.....	43
Εικόνα 15 Γραφική απεικόνιση της επιφάνειας του στατιστικού μοντέλου.....	49
Εικόνα 16 Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων με αποτελέσματα στατιστικού μοντέλου.....	50
Εικόνα 17 Επιφάνεια απόκρισης και ισομετρικό γράφημα του ποσού υπολειμματικού ελαίου σε συνάρτηση της αναλογίας στερεού/υγρού και της θερμοκρασίας.....	53
Εικόνα 18 Επιφάνεια απόκρισης και ισομετρικό γράφημα του ποσού υπολειμματικού ελαίου σε συνάρτηση της αναλογίας στερεού/υγρού και του θεικού οξέος.....	54
Εικόνα 19 Επιφάνεια απόκρισης και ισομετρικό γράφημα του ποσού υπολειμματικού ελαίου σε συνάρτηση του θεικού οξέος και της θερμοκρασίας.....	55
Εικόνα 20 Προσαρμογή καμπύλης.....	57
Εικόνα 21 Προσαρμογή του κινητικού μοντέλου δεύτερης τάξης στην εκχύλιση ελαιόλαδου.....	58



## Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1 Ισοζύγια μάζας και ενέργειας για κάθε μέθοδο εξαγωγής ελαιόλαδου [28]	22
Πίνακας 2 Χαρακτηριστικά των στερεών αποβλήτων ελαιουργείων [31]	24
Πίνακας 3 Χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων [33]	25
Πίνακας 4 Οριακές τιμές εκρεόντων (σύμφωνα με ΥΑ 179182/656, ΦΕΚ 582/2-7-1979)	27
Πίνακας 5 Μέθοδοι επεξεργασίας υγρών, στερεών και ημιστερεών αποβλήτων ελαιοτριβείων [48, 49, 50, 20]	30
Πίνακας 6 Μήτρα σχεδίασης 2 <sup>4</sup> πλήρους παραγοντικού πειράματος	36
Πίνακας 7 Εύρη των τεσσάρων παραμέτρων του πειράματος CCD	44
Πίνακας 8 Σειρά πειραμάτων	44
Πίνακας 9 Χαρακτηρισμός αποβλήτου διφασικού ελαιοτριβείου	46
Πίνακας 10 Πειραματικά αποτελέσματα	46
Πίνακας 11 Έλεγχος καλής προσαρμογής μοντέλου	48
Πίνακας 12 Προβλέψεις του μοντέλου κεντρικού σύνθετου σχεδιασμού	49
Πίνακας 13 Υπολογισμός παραμέτρων εξίσωσης	51
Πίνακας 14 Βέλτιστες συνθήκες των παραγόντων σχεδιασμού για την αριστοποίηση των αποκρίσεων	56
Πίνακας 15 Σύγκριση του προφίλ λιπαρών οξέων παρθένου ελαιόλαδου και ελαίου που εκχυλίστηκε	59

# 1.Το ελαιόλαδο

## 1.1 Ιστορική αναδρομή

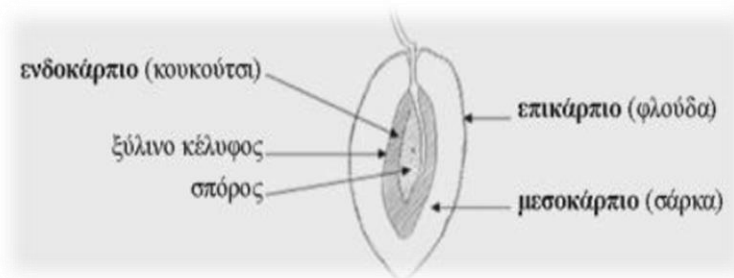
Εδώ και χιλιετίες, το κατ' εξοχήν δέντρο του μεσογειακού χώρου, η ελιά, συνυπάρχει με τους λαούς της Μεσογείου, έχει συνδεθεί με την καθημερινότητα και τις συνήθειες τους και έχει αφήσει τα ίχνη της σε όλους του πολιτισμούς που αναπτύχθηκαν στα παράλια της. Η ελαιουργία αποτελεί μία από τις παραδοσιακές καλλιέργειες, που ασκούνται στην περιοχή της Μεσογείου, παράλληλα με την αμπελουργία και την καλλιέργεια των δημητριακών.

Η ελιά είναι μεταξύ των παλαιότερων γνωστών καλλιεργήσιμων δέντρων στον κόσμο. [1] Περισσότερα από 30 είδη ελαιόδεντρων είναι γνωστά στις μέρες μας. [2] Βέβαια η καταγωγή του ελαιόδεντρου έχει αποτελέσει αντικείμενο πολλών συζητήσεων. [3] Αν και απολιθώματα που έχουν βρεθεί, και χρονολογούνται 1 εκατομμύριο έτη πριν, αποδεικνύουν την ύπαρξη ενός προγόνου της ελιάς στην Ιταλία [4] φαίνεται σίγουρο ότι η ελιά, όπως είναι γνωστή σήμερα, είχε την προέλευσή της 5000-6000 χρόνια πριν, στην περιοχή που αντιστοιχεί στην αρχαία Περσία και Μεσοποταμία και από εκεί διαδόθηκε στη Συρία και την Παλαιστίνη. [5] Οι άνθρωποι που ζούσαν σε αυτές τις περιοχές ανέπτυξαν την καλλιέργεια της ελιάς και την έφεραν έπειτα στη βόρεια Αφρική από τη στεριά ή τη θάλασσα. [3] Όσον αφορά στην Ελλάδα, οι πρώτες μαρτυρίες για την καλλιέργειά της στον ελλαδικό χώρο, σύμφωνα με τα αρχαιολογικά ευρήματα, ξεκίνησε στην Κρήτη, πριν από 3.500 χρόνια. [6] Το γεγονός ότι η ελιά ήταν αφιερωμένη στη θεά Αθηνά δείχνει τη σημασία της ακόμα και στη μυθολογία. [7]

## 1.2 Η ελιά και ο ελαιόκαρπος

Η επίσημη ονομασία της αιθαλούς υπεραιώνობιας ελιάς είναι *Olea Europea Sativa*. Το ελαιόδεντρο είναι ένα πολύμορφο μέσου μεγέθους δέντρο, με μικρά λογχοειδή, πράσινα φύλλα με ομαλές άκρες και έναν μικρό μίσχο που ευδοκίμει στα μεσογειακά κλίματα με θερμά, ξερά καλοκαίρια και ήπιους χειμώνες.

Ο καρπός της ελιάς είναι σαρκώδης δρύνης και αποτελείται από περικάρπιο και ενδοκάρπιο.



Εικόνα 1 Μορφολογία ελαιόκαρπου

Το περικάρπιο αποτελείται από το επικάρπιο και το μεσοκάρπιο και αντιστοιχεί στο 70-80% του συνολικού βάρους του καρπού. Το ενδοκάρπιο αντιστοιχεί στο 18-22% του συνολικού βάρους του καρπού και περιέχει το ενδοσπέρμιο. Η μέση χημική σύσταση του ελαιόκαρπου είναι 50% νερό, 22% λάδι, 19% υδατάνθρακες και 1,6% πρωτεΐνες. Επίσης περιέχονται και άλλα συστατικά όπως πηκτίνες, οργανικά οξέα, χρωστικές, πολυφαινόλες και ανόργανα συστατικά. [8] Με διάφορες διακυμάνσεις η κατανομή του λαδιού στον ελαιόκαρπο είναι: 96 - 98% στο περικάρπιο και 2 - 4% στο ενδοκάρπιο. [9]

Η ανθοφορία πραγματοποιείται την άνοιξη ενώ η ωρίμανση του καρπού ποικίλει ανάλογα με το γεωγραφικό πλάτος, την ηλικία του δέντρου, την ποικιλία και τη διαθεσιμότητα σε νερό και φως, ενώ σημαντικό ρόλο παίζει και η θερμοκρασία. Το βάρος του καρπού αυξάνεται κατά την περίοδο Οκτώβρη - Νοέμβρη, όπου αρχίζει να χάνεται η υγρασία του και η ελαιοπεριεκτικότητά του. Η συσσώρευση του ελαίου ξεκινάει στα τέλη Ιουλίου και μεγιστοποιείται κατά τη διάρκεια του φθινοπώρου και του χειμώνα. [8] Τα δένδρα της ελιάς έχουν την τάση να παρουσιάζουν ακανόνιστο φορτίο παραγωγής από χρονιά σε χρονιά, φαινόμενο που είναι γνωστό και ως παρενιαυτοφορία της ελιάς. Η παρενιαυτοφορία συνδέεται με το διετή κύκλο ανάπτυξης της ελιάς και οφείλεται στην υπερβολική ανθοφορία και καρποφορία της μιας χρονιάς που έχει ως συνέπεια την εξάντληση του δένδρου σε υδατάνθρακες και αζωτούχα συστατικά, έτσι που να μην απομένουν αποθησαυριστικές ουσίες για την επόμενη παραγωγή. Διακρίνεται σε ολική, κατά την οποία το δένδρο παρουσιάζει πλήρη καρποφορία τη μια χρονιά και ακαρπία την επομένη και σε μερική που τα ποσοστά μεταβάλλονται από 60% - 70% την πρώτη και 30% - 40% τη δεύτερη χρονιά. [10]

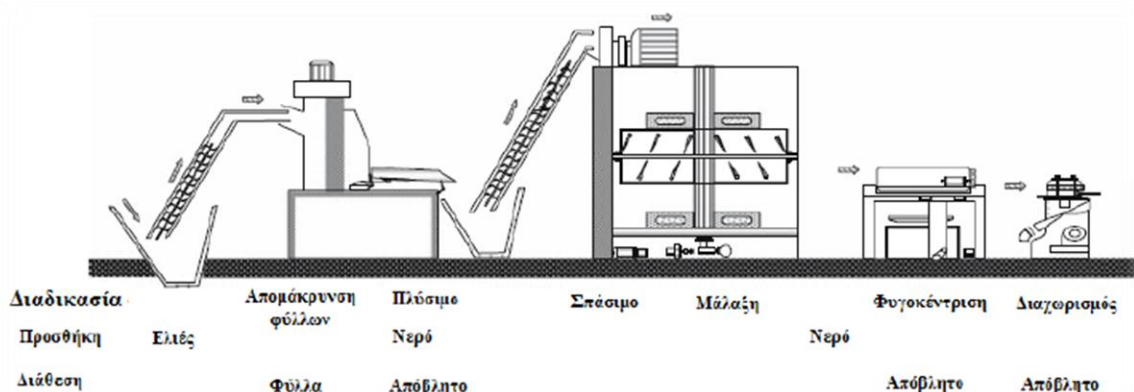
### 1.3 Η παραγωγή του ελαιόλαδου

Σήμερα σε όλη την υδρόγειο υπάρχουν περίπου 800 εκατομμύρια ελαιόδεντρα από τα οποία το 95% περίπου καλλιεργούνται στη λεκάνη της Μεσογείου η οποία διαθέτει άριστες εδαφικές και κλιματικές συνθήκες για την ανάπτυξη της ελιάς. Η μεγαλύτερη παραγωγή ελαιόλαδου προέρχεται από τη νότια Ευρώπη, τη βόρειο Αφρική και την Εγγύς Ανατολή. [11] Η Ευρωπαϊκή Ένωση συγκεντρώνει το 75% της παραγωγής ανά τον κόσμο, ενώ η Ισπανία, η Ιταλία και η Ελλάδα συμπληρώνουν το 97% της ευρωπαϊκής παραγωγής. Η Τυνησία και η Τουρκία έχουν το 9% και το 5% της παραγωγής αντίστοιχα. [12]

Η Ελλάδα είναι η τρίτη ελαιοπαραγωγός χώρα σε παγκόσμιο επίπεδο, ενώ η ποιότητα του ελληνικού ελαιόλαδου εκτιμάται ως ανώτερη των λοιπών ελαιοπαραγωγικών χωρών. Στο έδαφος της καλλιεργούνται περισσότερα από 132 εκατομμύρια ελαιόδεντρα, από τα οποία παράγονται περίπου 350.000 τόνοι ελαιόλαδου ετησίως, εκ των οποίων το 82% ανήκει στην κατηγορία εξαιρετικά-παρθένο.

Περίπου η μισή από την ετήσια ελληνική παραγωγή ελαιόλαδου εξάγεται προς τις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης, κυρίως στην Ιταλία, η οποία απορροφά περίπου τα  $\frac{3}{4}$  του συνόλου της ελληνικής εξαγωγής. Οι πιο σημαντικές ελαιοπαραγωγικές

περιοχές στην Ελλάδα είναι η Πελοπόννησος, η οποία παράγει το 65% της συνολικής παραγωγής, καθώς επίσης και η Κρήτη και τα νησιά του Αιγαίου και του Ιονίου. [11]



Εικόνα 2 Η διαδικασία παραγωγής ελαιόλαδου σήμερα

#### 1.4 Η διαδικασία παραγωγής ελαιόλαδου

Η διαδικασία παραγωγής ελαιόλαδου αποτελείται από τα ακόλουθα στάδια:

- Παραλαβή του καρπού

Μετά τη συγκομιδή οι ελιές παραδίδονται στις μεταποιητικές μονάδες για επεξεργασία το ταχύτερο δυνατόν. Η μεταφορά τους γίνεται σε πλαστικά τελάρα (κλούβες) με οπές αερισμού ή πλαστικούς σάκους. Σε περίπτωση που χρειάζεται να αποθηκευτεί ο καρπός θα πρέπει να είναι για μικρό χρονικό διάστημα σε χώρο με καλό αερισμό.

- Πλύσιμο

Οι ελιές τοποθετούνται αρχικά σε χοάνη παραλαβής ελαιόκαρπου και στη συνέχεια με μεταφορική ταινία οδηγούνται στο αποφυλλωτήριο, όπου απομακρύνονται τα φύλλα και άλλα φερτά υλικά. Το βάρος τους δεν πρέπει να υπερβαίνει το 1%. Ακολουθεί πλύσιμο για την απομάκρυνση ξένων υλών (σκόνη, χώμα, κ.λπ.). Το νερό μπορεί να ανακυκλωθεί μετά από κατακρήμνιση ή διήθηση των στερεών συστατικών του. Απαιτούνται περίπου 100-120 L νερού για την πλύση 1000 kg ελαιόκαρπου. Μετά το πλύσιμο ακολουθεί η άλεση του καρπού σε ελαιόμυλο ή σπαστήρα. [13]



Εικόνα 3 Ταινία μεταφοράς του ελαιόκαρπου

➤ Θραύση - Σπάσιμο

Κατά τη μεταφορά ενδείκνυται η χρήση μεταφορικής ταινίας που δεν τραυματίζει τον καρπό. Το σπάσιμο των ελιών είναι μια φυσική διεργασία που χρησιμοποιείται για το σπάσιμο των ιστών των φρούτων και την απελευθέρωση των σταγόνων λαδιού που περιέχονται στα κενοτόπια του φυτικού κυττάρου. Στα παραδοσιακά ελαιοτριβεία η άλεση του καρπού γίνεται με κυλινδρικές μύλοπετρες. Στις σύγχρονες μονάδες χρησιμοποιούνται μεταλλικοί μύλοι, σφυρόμυλοι και σπαστήρες με οδοντωτούς δίσκους. Εάν οι ελιές που υποβάλλονται σε επεξεργασία είναι παγωμένες ή πολύ ξηρές, προστίθεται μια μικρή ποσότητα νερού (100-150 kg ανά 1000 kg καρπού). Το σπάσιμο του ελαιόκαρπου γίνεται σε σύντομο χρονικό διάστημα (20-30 min), γεγονός που περιορίζει την επαφή του καρπού με τον αέρα, ώστε να μην ευνοείται η οξειδωτική αλλοίωση του ελαιόλαδου. Επιπλέον, είναι δυνατή η ρύθμιση του βαθμού άλεσης (12-15 grm) που επηρεάζει τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του ελαιόλαδου. [13, 14]

➤ Μάλαξη

Η μάλαξη της ελαιοζύμης πραγματοποιείται σε μια συσκευή από ανοξείδωτο ατσάλι, αποτελούμενη από μια ημικυλινδρική δεξαμενή με οριζόντιο άξονα και περιστρεφόμενους βραχίονες και λεπίδες διαφόρων σχημάτων και μεγεθών. Η δεξαμενή είναι εξοπλισμένη με χιτώνιο θέρμανσης, κυκλοφορώντας ζεστό νερό για τη θέρμανση της ελαιοζύμης. Για τη διευκόλυνση της διαδικασίας η ελαιοζύμη θερμαίνεται στους 28-30 °C. Στο μαλακτήρα προστίθεται νερό μέχρι και 10% της ποσότητας της ελαιοζύμης, πριν την εξαγωγή του ελαιόλαδου σε διφασικό ή τριφασικό φυγοκεντρικό σύστημα. Ο χρόνος μάλαξης εξαρτάται από την ποικιλία της ελιάς και δεν πρέπει να υπερβαίνει τα 20-30 min. Η αύξηση του χρόνου μάλαξης μειώνει το περιεχόμενο σε πολυφαινόλες διότι οξειδώνονται κατά την επαφή του ελαιόλαδου με τον αέρα και κατά τη δράση ενζύμων (πολυφαινολοοξειδάσεις). Η αποτελεσματικότητά της εξαρτάται από τα ρεολογικά χαρακτηριστικά της ελαιοζύμης και τις τεχνολογικές παραμέτρους της διεργασίας, όπως η θερμοκρασία και ο χρόνος.



Εικόνα 4 Μαλακτήρας ελαιοζύμης

Η μάλαξη αποτελεί βασικό στάδιο της επεξεργασίας και συντελεί στην πλήρη καταστροφή της οργάνωσης των ιστών του ελαιόκαρπου και στην συνένωση των μικρών ελαιοσταγονιδίων με μεγαλύτερες σταγόνες λαδιού που απομακρύνονται εύκολα από τον ελαιοπολτό κατά τη διάρκεια της συμπίεσης. Συμβάλλει, επίσης στην διατάραξη των κολλοειδών συστημάτων ελαίου και φυτικών υγρών με την παρέμβαση θρυμμάτων ενδοσπερμίου και στον αποχωρισμό ενός ποσοστού ελαίου με την απορροή μέσα από τα τοιχώματα του μαλακτήρα. [13, 14, 15]

#### ➤ Διαχωρισμός

Υπάρχουν τρεις μέθοδοι διαχωρισμού του ελαιόλαδου από την ελαιόπαστα, η παραδοσιακή μέθοδος με πίεση (pressing), τα φυγοκεντρικά συγκροτήματα διαχωρισμού 3 φάσεων συνεχούς λειτουργίας και τα φυγοκεντρικά συστήματα διαχωρισμού 2 φάσεων συνεχούς λειτουργίας. Τριανταπέντε χρόνια πριν, η διεργασία εξαγωγής ελαιόλαδου με πίεση ήταν σχεδόν η μοναδική μέθοδος με την οποία πραγματοποιούταν η εξαγωγή ελαιόλαδου. Η φυγοκεντρική διεργασία 3 φάσεων παρουσιάστηκε τη δεκαετία του 70, με στόχο να αυξηθεί η επεξεργαζόμενη ποσότητα, η απόδοση της διεργασίας εξαγωγής καθώς και η μείωση της χειρωνακτικής εργασίας. Η αποτυχία ανάπτυξης μιας κατάλληλης τεχνολογίας επεξεργασίας των τελικών υδατικών αποβλήτων έδωσε τη δυνατότητα σε κατασκευαστές να αναπτύξουν τη φυγοκεντρική διεργασία 2 φάσεων, η οποία χρησιμοποιεί μόνο νερά πλυσίματος χωρίς επιπρόσθετη χρήση νερού κατά τη διεργασία αυτή καθαυτή. [16] Η περιγραφή των μεθόδων διαχωρισμού θα γίνει αναλυτικά στο επόμενο κεφάλαιο.

#### ➤ Καθαρισμός του ελαιόλαδου

Τα στερεά σωματίδια (τεμαχίδια σάρκας, φλοιού, θρύμματα πυρηνόξυλου, κλπ.) που βρίσκονται διαλυμένα στην υγρή φάση απομακρύνονται με τη χρήση παλινδρομικά κινούμενων κοσκίνων (κόσκινα απολάσπωσης). Σημειώνεται ότι το βάρος των στερεών σωματιδίων υπολογίζεται σε ποσοστό 0.5-1 % επί του συνολικού βάρους της υγρής φάσης.



Εικόνα 5 Σύστημα κατακόρυφων φυγοκεντρικών διαχωριστήρων

#### ➤ Τελικός διαχωρισμός

Ο τελικός διαχωρισμός του ελαιόλαδου από τα φυτικά υγρά γίνεται με τη χρήση φυγοκεντρικών ελαιοδιαχωριστήρων. [13] Η αποθήκευση, τέλος, του ελαιόλαδου γίνεται σε γυάλινα, πήλινα, λευκοσιδηρά δοχεία, σε δεξαμενές μπετόν και σε πλαστικά δοχεία (με ειδικές όμως προδιαγραφές ως προς το υλικό κατασκευής). [16]

## 2. Τα ελαιοτριβεία

### 2.1 Τύποι ελαιοτριβείων

Όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο, στα ελαιουργεία η εξαγωγή του ελαιόλαδου από την ελαιοζύμη μπορεί να πραγματοποιηθεί με διαφορετικές μεθόδους:

#### Παραδοσιακή μέθοδος πίεσης

Η ελαιοζύμη αμέσως μόλις αποκτήσει τις επιθυμητές φυσικές και φυσικοχημικές ιδιότητες, υποβάλλεται χωρίς χρονοτριβή σε πίεση. Οποιαδήποτε καθυστέρηση υποβαθμίζει την ποιότητα του ελαιόλαδου, λόγω εκθέσεως της μάζας στον ατμοσφαιρικό αέρα και της έντονης ενζυμικής δράσεως, που έχουν σαν αποτέλεσμα να αυξάνεται η οξύτητα και ο αριθμός υπεροξειδίου.

Γι' αυτό το λόγο λοιπόν, η ελαιοζύμη απλώνεται σε ειδικά ελαιόπανα (ελαιοσπυρίδες), τα οποία στοιβάζονται το ένα πάνω στο άλλο και αυτή η στήλη συγκροτεί το λεγόμενο στάμα. Το τελευταίο εισάγεται στον ελεύθερο χώρο του υδραυλικού πιεστηρίου, όπου και πιέζεται με πίεση 300-500 kg/cm<sup>2</sup>, ανάλογα με τα χαρακτηριστικά των ελιών (π.χ. ωριμότητα ή είδος του καρπού). Με την εκπίεση του στάματος στο υδραυλικό πιεστήριο διαχωρίζεται από την ελαιοζύμη, με τη διαδικασία της απλής αποστραγγίσεως, ελαιούχος μούστος, που συντίθεται από ελαιόλαδο και φυτικά υγρά (λιοζύμια - ΥΑΕ). Η εξάντληση σε μούστο του στάματος δεν είναι ποτέ πλήρης, καθότι υπό οποιεσδήποτε συνθήκες επεξεργασίας, εναπομένουν στην ελαιόπαστα (ελαιοσπυρήνη) σημαντικά ποσοστά λαδιού και φυτικών υγρών. Το λάδι της ελαιοσπυρήνης κατά το μεγαλύτερο μέρος του, θα αποχωρισθεί κατά την επακολουθούσα εκχύλιση της πυρήνας με οργανικούς διαλύτες, σε πυρηνελαιουργεία. Εκεί, η ελαιοσπυρήνη ξηραίνεται σε περιστροφικούς ξηραντήρες, με τη χρήση ζεστού αέρα 60°C, και στη συνέχεια εκχυλίζεται. Από τη διαδικασία αυτή παραλαμβάνεται πυρηνέλαιο και εξαντλημένη ελαιοσπυρήνα, που χρησιμοποιείται κυρίως σαν στερεό καύσιμο, ικανό να παράγει 3500 kcal ανά κιλό. [17] Μετά την πίεση ο σωρός διαλύεται, η πάστα ελιάς αφαιρείται και τα πανιά ξαναφορτώνεται με το επόμενο φορτίο.

Στον όγκο του ελαιούχου μούστου το λάδι συμμετέχει κατά 30% και τα φυτικά υγρά, στα οποία συμπεριλαμβάνεται και το νερό διαβροχής του στάματος, κατά το υπόλοιπο 70%. Επίσης υπάρχουν και τα συμπαρασυρόμενα στερεά συστατικά (τεμαχίδια σάρκας, φλοιού, θρύμματα πυρηνόξυλου κ.λπ.) που το βάρος στους υπολογίζεται σε ποσοστό 0,5-1% επί του συνολικού βάρους της υγρής φάσης. Το μεγαλύτερο μέρος από αυτά καθιζάνει προς τον πυθμένα των δεξαμενών διαχωρισμού ή απομακρύνεται με το πέρασμα του μούστου διαμέσου κόσκινων, πριν τη φυγοκέντρωση.

Ο διαχωρισμός του ελαιόλαδου από τα φυτικά υγρά βασίζεται στη διαφορά ειδικού βάρους μεταξύ λαδιού και φυτικών υγρών και στη μη ανάμειξη των δύο, αφού τα φυτικά υγρά είναι ουσία πολική και το λάδι μη πολική. Οι μέθοδοι διαχωρισμού του λαδιού από τον ελαιούχο μούστο είναι:

- Της κατακαθίσεως (ηρεμίσως) του μούστου μέσα στη συστοιχία δεξαμενών (πηγαδάκια): ο διαχωρισμός με τη μέθοδο αυτή προϋποθέτει εναποθήκευση του μούστου για αρκετό χρόνο μέσα σε συστοιχίες από δεξαμενές (πηγαδάκια), προκειμένου να δοθεί ευκαιρία στα σταγονίδια λαδιού να συσσωρευτούν στην επιφάνεια και να σχηματίσουν το επιπολάζον στρώμα. Η παρατεταμένη όμως επαφή λαδιού και φυτικών υγρών ζημιώνει αναμφίβολα τις καλές οργανοληπτικές ιδιότητες του πρώτου και προδιαθέτει στο τάγγισμα και την αλλοίωση. Μειονέκτημα της μεθόδου είναι και ο μεγάλος χώρος που καταλαμβάνουν τα πηγαδάκια και η δυσκολία στον καθαρισμό τους.
- Της φυγοκεντρήσεως σε φυγοκεντρικό διαχωριστήρα: με τη μέθοδο αυτή συντομεύεται ο διαχωρισμός του λαδιού, αφού αυξάνεται στο πολλαπλάσιο η δύναμη της διαχωρίσεως. Την ώρα όμως της φυγοκεντρήσεως ενσωματώνεται αέρας στη μάζα του λαδιού, με αποτέλεσμα να βγαίνει αυτό θολό, ενώ ο αέρας αυτός προδιαθέτει το λάδι στο τάγγισμα και τις αλλοιώσεις οξειδωτικής μορφής. Ο διαχωρισμός όμως είναι ταχύς και ο φυγοκεντρικός διαχωριστήρας καταλαμβάνει ελάχιστο χώρο. Επιπλέον, ο καθαρισμός του, τόσο στο τέλος της εργασίας όσο και ενδιάμεσα, είναι εύκολος και αποτελεσματικός.

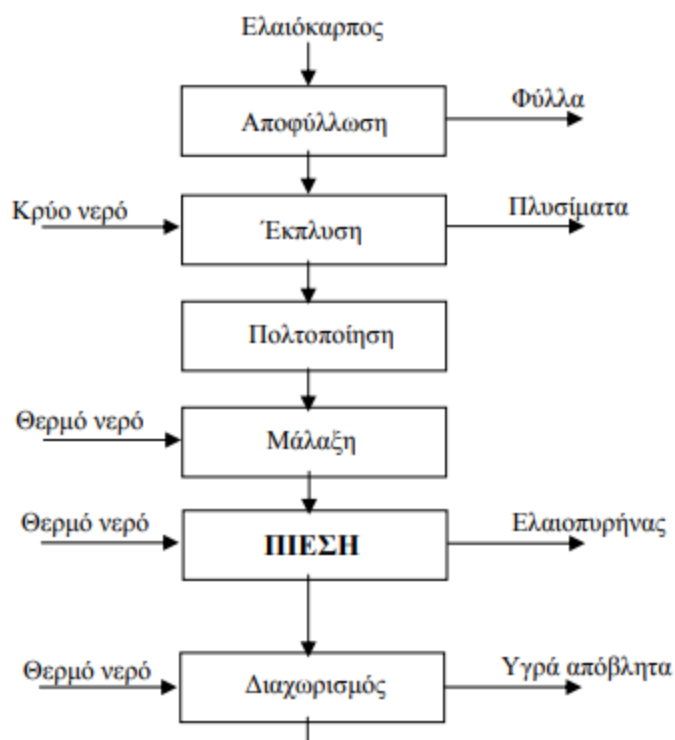
Ωστόσο, επειδή και οι δύο μέθοδοι έχουν σοβαρές επιπτώσεις στην ποιότητα του λαδιού συνήθως εφαρμόζεται ο συνδυασμός της καθιζήσεως και φυγοκεντρήσεως.

Η διαδικασία πίεσης δεν απαιτεί προσθήκη επιπλέον νερού στην ελαιοζύμη. Ωστόσο, εάν οι ελιές είναι δύσκολες στην επεξεργασία και η ελαιούχος φάση δεν ξεχωρίζει εύκολα από τις άλλες φάσεις, ή όταν ώριμες ελιές προσάγονται σε αυτό το σύστημα, μπορεί να απαιτείται προσθήκη μικρών ποσοτήτων νερού (3-5/100 kg ελιών) κατά την άλεση, τη μάλαξη και το πλύσιμο του πύργου μετά τη σύνθλιψη. [18]

Γενικά, η διεργασία της πίεσης συνδέεται με ελαιόλαδο υψηλής ποιότητας λόγω της χαμηλής θερμοκρασίας η οποία χρησιμοποιείται για την εξαγωγή. Εντούτοις, το ελαιόλαδο που προκύπτει εξαρτάται πολύ από τις συνθήκες υγιεινής κατά τη διάρκεια της διεργασίας. Εάν το πιεστήριο δεν κρατιέται το καθαρότερο δυνατό κατά τη διεργασία, τότε η ποιότητα του εξαγόμενου ελαιόλαδου θα είναι κατώτερη λόγω της επαφής του με παλαιά και ήδη οξειδωμένα σωματίδια. Η διεργασία της πίεσης με υδραυλικά πιεστήρια είναι δαπανηρή λόγω ανάγκης χειρωνακτικής εργασίας και υλικών για τους ελαιοδιαχωριστήρες. [19, 20]

Τέλος, η τεχνική αυτή είναι ασυνεχούς λειτουργίας, γεγονός που αποτελεί μειονέκτημα για τη σύγχρονη βιομηχανία· γι' αυτό και στις ημέρες μας έχει σχεδόν εγκαταλειφθεί, με εξαίρεση λίγες απομακρυσμένες περιοχές, κυρίως σε επαρχίες της Ελλάδας. [21]





Εικόνα 6 Στάδια επεξεργασίας σε ελαιουργείο με υδραυλικό πιεστήριο

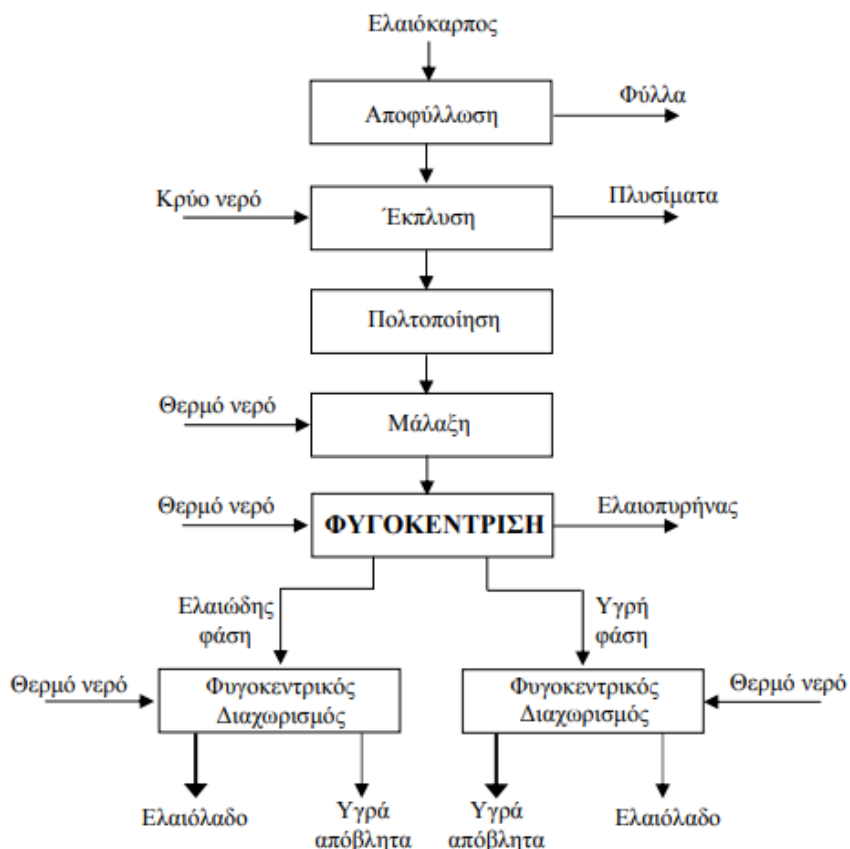
### Συνεχές Σύστημα 3 - Φάσεων

Η τριφασική διαδικασία αναπτύχθηκε τη δεκαετία του '70, με σκοπό τη μείωση του εργατικού κόστους και την αύξηση της δυναμικότητας και της παραγωγής. Ενώ οι κλασικές μέθοδοι επεξεργάζονται περίπου 8-10 τόνους/ ημέρα, η φυγοκέντρωση τριών φάσεων επεξεργάζεται 30-32 τόνους/ ημέρα, χρησιμοποιώντας ποσοστό μόνο του εργατικού δυναμικού που απαιτείται στις κλασικές μεθόδους. [18]

Ο διαχωρισμός του λαδιού από την ελαιοζύμη γίνεται μέσω φυγοκέντρωσης σε τριφασικούς φυγοκεντρικούς διαχωριστήρες, γνωστοί ως decanters. Η λειτουργία τους βασίζεται στη φυγόκεντρο δύναμη που επιτυγχάνει ικανοποιητικό διαχωρισμό του ελαιοπολτού και παραλαβή του ελαιόλαδου, λόγω της διαφοράς στο ειδικό βάρος τους.

Τα 3-φασικά ελαιουργικά συγκροτήματα καταναλώνουν σημαντικές ποσότητες πόσιμου νερού για την παραγωγή λαδιού (1η φάση), παράγοντας κατ' επέκταση σημαντικές ποσότητες υγρών αποβλήτων, γνωστά ως κατσιγάρος (2η φάση). Επιπλέον, παράγεται η ελαιοπυρήνα (3η φάση), που αντιστοιχεί στα στερεά συστατικά του ελαιόκαρπου, και επεξεργάζεται στα πυρηνελαιουργεία για την παραγωγή πυρηνέλαιου και πυρηνόξυλου. Υπολογίζεται ότι από 1000 kg καρπό, παράγονται 500 kg ελαιοπυρήνα (περιεκτικότητα σε υγρασία 50 %) και 1200 kg υγρά απόβλητα. [22]

Υπάρχουν διάφοροι τύποι φυγοκεντρικών διαχωριστήρων, συνήθως οριζόντιοι ή και κάθετοι (decanters) τριών φάσεων (ελαιόλαδο-ελαιοπυρήνα-νερά κατεργασίας ή φυτικά υγρά). Η συσκευή αποτελείται από ένα πολύστροφο τύμπανο που στερεώνεται σε κατακόρυφο άξονα ο οποίος κινείται χάρη σε σύστημα ατέρμονα και οδοντωτού τροχού. Κατά την περιστροφική κίνηση του άξονα και του τυμπάνου, αναπτύσσονται φυγοκεντρικές δυνάμεις, με συνέπεια το διαχωρισμό της υγρής φάσης (ελαιόλαδο-νερό) από τη στερεά φάση (ελαιοπυρήνα). Πριν τη φυγοκέντρωση είναι απαραίτητη η αραίωση του ελαιοπολτού με νερό. [23]



Εικόνα 7 Στάδια επεξεργασίας σε ελαιουργείο φυγοκεντρικού τύπου 3 φάσεων

Στα μειονεκτήματα της διεργασίας αυτής συγκαταλέγονται:

- τα αυξημένα ποσά υγρών αποβλήτων τα οποία παράγονται λόγω της αυξημένης χρήσης νερού (1,25 ως 1,75 φορές περισσότερο σε σχέση με τη διεργασία πίεσης)
- η απώλεια πολύτιμων συστατικών (π.χ. φυσικών αντιοξειδωτικών) στην υδατική φάση
- προβλήματα διάθεσης της υδατικής φάσης

Υπήρξε κοινή πρακτική η ανακύκλωση του αποκτώμενου και ανεπεξέργαστου υγρού αποβλήτου στη διεργασία της εξαγωγής ελαιόλαδου. Το συγκεκριμένο υγρό απόβλητο, που περιέχει τα νερά κατεργασίας καθώς και νερά που χρησιμοποιήθηκαν σε διάφορα στάδια της διεργασίας, μπορούσε να βοηθήσει στη μείωση των απαιτήσεων για φρέσκο νερό. Ωστόσο, λόγω της όξινης φύσης του, επηρεάζει αρνητικά την ποιότητα του παραγόμενου ελαιόλαδου και σχεδόν δε χρησιμοποιείται πλέον. [19, 20]

### Συνεχές Σύστημα 2 - Φάσεων

Η αποτυχία να αναπτυχθεί μια κατάλληλη τεχνολογία επεξεργασίας των αποβλήτων έδωσε την ευκαιρία στους κατασκευαστές τεχνολογίας να αναπτύξουν τη διεργασία των δύο φάσεων, μια παραλλαγή του συστήματος 3-φάσεων.

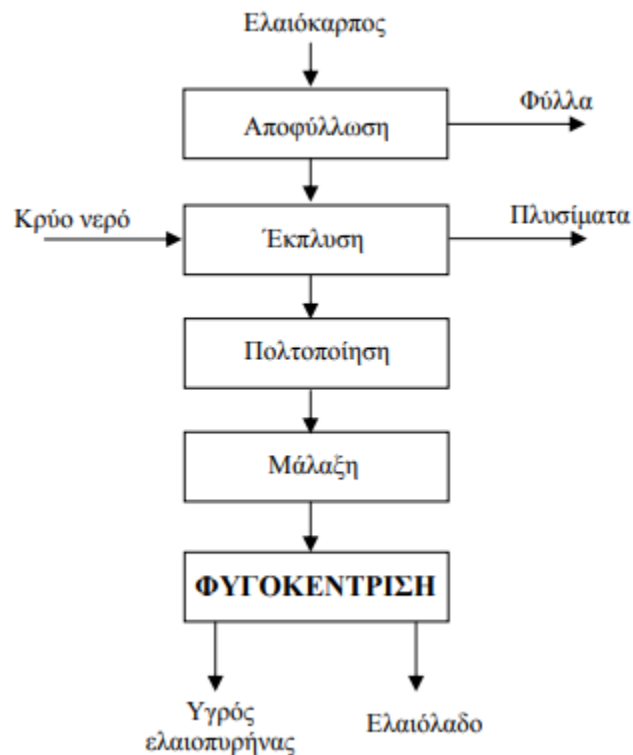
Στη διφασική λειτουργία, ο πλυμένος ελαιόκαρπος τροφοδοτείται στο μύλο και από εκεί στον αναμίκτη, όπου η ελαιοζύμη ομογενοποιείται. Όταν χρησιμοποιούνται φρέσκιες ελιές, η πάστα παράγεται χωρίς την προσθήκη νερού, ενώ όταν χρησιμοποιούνται στεγνές ελιές, μια μικρή ποσότητα προστίθεται ανάλογα με την κατάσταση των ελιών.

Η ομογενοποιημένη πάστα τροφοδοτείται στον διφασικό φυγοκεντρικό διαχωριστήρα και διαχωρίζονται στο ελαιόλαδο (1η φάση) και στα υπόλοιπα συστατικά της ελιάς (πούλπα, φυτικά υγρά), που στο σύνολο τους αντιστοιχούν στη διφασική ελαιοπυρήνα (2η φάση). Σε αυτή τη διαδικασία, τα τελικά προϊόντα είναι το ελαιόλαδο και ο ελαιοπυρήνας, στον οποίο ενσωματώνονται τα φυτικά υγρά του καρπού. Στην προκειμένη περίπτωση η ελαιοπυρήνη είναι πιο δύσκολη στο χειρισμό (εξαιτίας της μεγαλύτερης υγρασίας) και η εξαγωγή του εναπομείναντος ελαίου για την παραγωγή του πυρηνέλαιου, είναι λιγότερο επικερδής (εξαιτίας του μικρότερου περιεχομένου σε λάδι) σε σύγκριση με την ελαιοπυρήνη που προκύπτει από τα προηγούμενα συστήματα. [18, 21]

Το λάδι διοχετεύεται με την προσθήκη μικρής ποσότητας νερού, σε φυγοκεντρική δισκίων όπου αποκτούνται καθαρό λάδι και ξεχωριστό νερό. Το νερό είναι σχετικά καθαρό και μπορεί να αναμειχθεί με το κυκλοφορούν νερό που χρησιμοποιείται για το πλύσιμο των ελιών. Τα στερεά σωματίδια (τεμαχίδια σάρκας, φλοιού, θρόμματα πυρηνόξυλου) που βρίσκονται διαλυμένα στην υγρή φάση απομακρύνονται με την χρήση παλινδρομικά κινούμενων κοσκίνων (κόσκινα απολάσπωσης). Σημειώνεται ότι το βάρος των στερεών σωματιδίων υπολογίζεται σε ποσοστό 0,5-1% επί του συνολικού βάρους της υγρής φάσης. [18]

Κατά μέσο όρο η επεξεργασία 1000 kg ελαιόκαρπου αποδίδει 200kg λαδιού και ανάλογα με την περίπτωση και τη μέθοδο διαχωρισμού, 800kg υγρού ελαιοπυρήνα με ποσοστό υγρασίας μεγαλύτερο του 60%. [24] Σοβαρό μειονέκτημα της μεθόδου είναι ότι ο ελαιοπυρήνας που προκύπτει έχει αυξημένη υγρασία και είναι δύσκολος στο χειρισμό, στη μεταφορά και την επεξεργασία. Επιπλέον, ξηραίνεται με αργό ρυθμό και έχει υψηλό ρυπαντικό φορτίο. Το σημαντικό πλεονέκτημα του συστήματος είναι η μηδενική κατανάλωση νερού και η μηδενική παραγωγή υγρών αποβλήτων στο

στάδιο της παραλαβής του ελαιόλαδου, για το λόγο αυτό η συγκεκριμένη μέθοδος προσέλκυσε ιδιαίτερο ενδιαφέρον σε περιοχές όπου η προμήθεια νερού είναι περιορισμένη και η ποσότητα υδατικών αποβλήτων πρέπει να είναι μειωμένη. [22]



Εικόνα 8 Στάδια επεξεργασίας σε ελαιουργείο φυγοκεντρικού τύπου 2 φάσεων

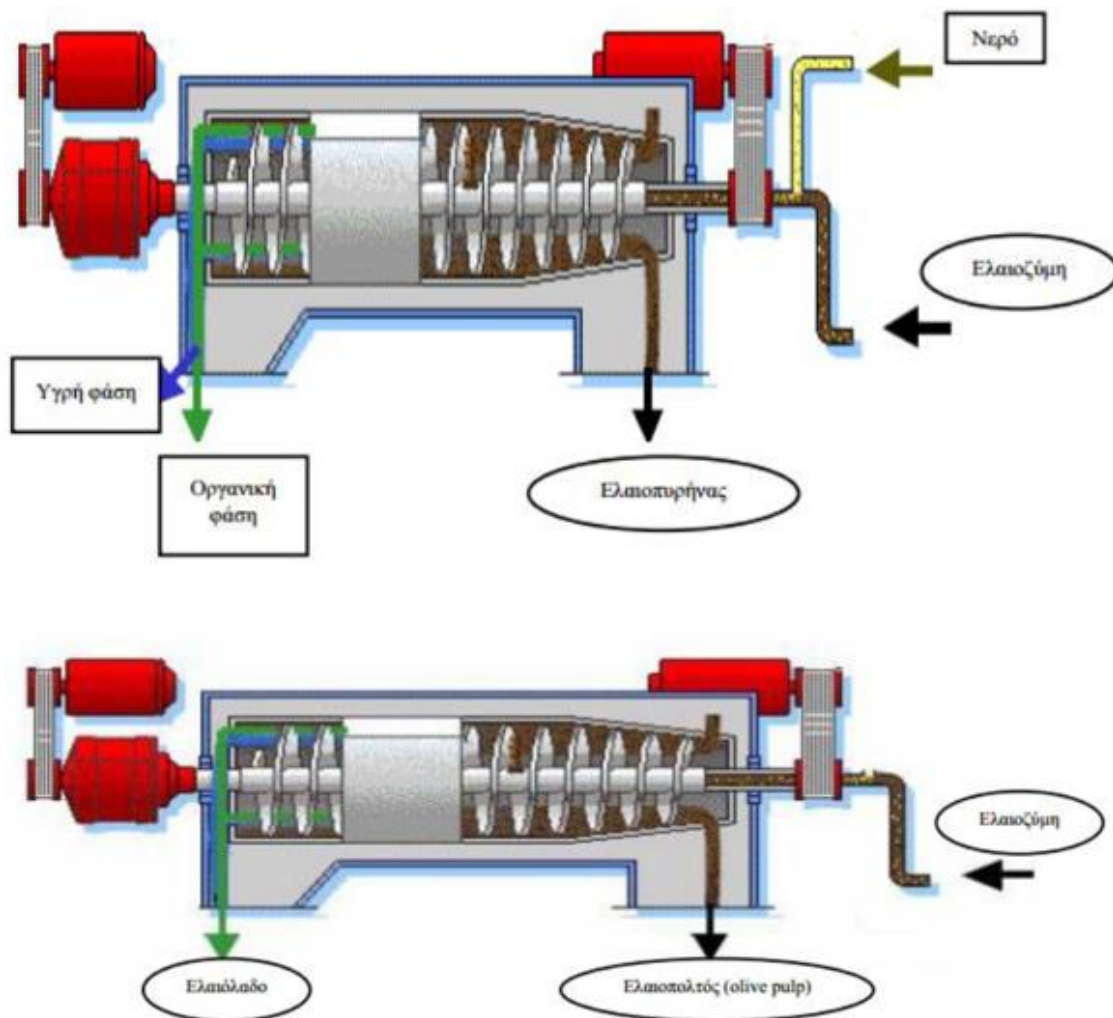
## 2.2 Σύγκριση τεχνικών παραλαβής ελαιόλαδου

Εκτός από τις μεθόδους που αναφέρθηκαν παραπάνω έχουν αναπτυχθεί επίσης και άλλες τεχνικές παραγωγής ελαιόλαδου, όπως η μέθοδος Sinolea [25] ή μέθοδοι που αποτελούν συνδυασμό της παραδοσιακής μεθόδου και των πιο μοντέρνων φυγοκεντρικών μεθόδων. Η αποδοχή όμως αυτών των μεθόδων είναι περιορισμένη εξαιτίας της μικρής απόδοσης που έχουν.

Οι μέθοδοι εξαγωγής του ελαιόλαδου διαφέρουν ανάλογα με τη χώρα και την περιοχή. Στην Ισπανία και ειδικότερα στις νότιες περιοχές όπου η παραγωγή προέρχεται αποκλειστικά από μεσαίου και μεγάλου μεγέθους συνεταιρισμούς, η διφασική μέθοδος εξαγωγής ελαιόλαδου χρησιμοποιείται σε ποσοστό 95% [26]. Στην Ιταλία και την Ελλάδα τα περισσότερα ελαιοτριβεία είναι φυγοκεντρικά τριών φάσεων. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ο υγρός ελαιοπυρήνας (σχετικής υγρασίας 55-75%) που παράγουν τα ελαιοτριβεία δύο φάσεων δεν είναι επεξεργάσιμος στα περισσότερα ελαιουργεία που λειτουργούν. [22]

Συγκρίνοντας τις δύο πιο διαδεδομένες μεθόδους εξαγωγής, τα διφασικά ελαιοτριβεία παρουσιάζουν τα ακόλουθα πλεονεκτήματα σε σχέση με τα τριφασικά:

- Η δυναμικότητά τους είναι μεγαλύτερη, καθώς δεν απαιτείται προσθήκη νερού για την παραγωγή ελαιόλαδου
- Ο διφασικός διαχωριστήρας είναι πιο απλός στην κατασκευή του, πιο αξιόπιστος κατά την λειτουργία του και πιο φθηνός
- Η παραγωγικότητα σε ελαιόλαδο είναι λίγο μεγαλύτερη, παρόλο το γεγονός ότι ο διφασικός ελαιοπυρήνας συγκρατεί περισσότερο λάδι
- Η ποιότητα του ελαιόλαδου που προκύπτει είναι υψηλότερη, λόγω της μεγαλύτερης περιεκτικότητας σε πολυφαινόλες και κυρίως σε διφαινόλες, ενώ είναι και σταθερότερο στην οξείδωση
- Το λειτουργικό κόστος της μονάδας είναι μικρότερο [21]



Εικόνα 9 Τριφασικός (πάνω) και διφασικός διαχωριστήρας (κάτω) [27]

Παρουσιάζουν ωστόσο και ορισμένα μειονεκτήματα τα οποία πρέπει να ληφθούν υπόψη κατά την επιλογή της μεθόδου:

- Όλα τα ρυπαντικά φορτία που περιέχονται και στα υγρά απόβλητα των ελαιουργείων των τριών φάσεων ενσωματώνονται στον ελαιοπυρήνα με αποτέλεσμα την παραγωγή μίας ενιαίας ημιστερεής φάσης. Το γεγονός αυτό διπλασιάζει το ποσοστό των προς διάθεση “στερεών” αποβλήτων.
- Το ημιστερεό απόβλητο που παράγεται από τη συγκεκριμένη διεργασία, λόγω της υγρασίας μαζί με τα σάκχαρα και τα λεπτόκοκκα στερεά που περιέχει, εμφανίζει μεγάλη δυσκολία στη μεταφορά, στην αποθήκευση, και στη διαχείρισή του. Δεν μπορεί να παραμείνει αποθηκευμένο για πολύ χρόνο επειδή αρχίζει η ζύμωση σε μικρό χρονικό διάστημα εξαιτίας της υψηλής του υγρασίας και των περιεχόμενων σακχάρων. Όμως οι βιολογικές διεργασίες δεν μπορούν να ολοκληρωθούν εξ αιτίας της μεγάλης τοξικότητας με αποτέλεσμα την εκπομπή δύσσομων αέριων ρύπων.
- Πολλές φορές στην προσπάθεια να εξαχθεί μεγαλύτερο ποσοστό ελαιόλαδου, ρυθμίζεται η περιστροφή του decanter σε υψηλότερες στροφές με αποτέλεσμα να εκχειλίζονται στο ελαιόλαδο ανεπιθύμητες φαινολικές ενώσεις οι οποίες στην περίπτωση των τριφασικών ελαιουργείων απομακρύνονταν στην υδατική φάση. Έτσι το παραγόμενο ελαιόλαδο μπορεί είναι υποβαθμισμένο ποιοτικά. [20, 23]

Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται συγκριτικά τα ισοζύγια μάζας και ενέργειας για τις τρεις μεθόδους εξαγωγής ελαιόλαδου.

Πίνακας 1 Ισοζύγια μάζας και ενέργειας για κάθε μέθοδο εξαγωγής ελαιόλαδου [28]

Διαδικασία παραγωγής	Είσοδος	Ποσό	Έξοδος	Ποσό
Σύστημα Πίεσης	Ελιές	1000 kg	Ελαιόλαδο	200 kg
	Νερό πλυσίματος	0,1 - 0,12 m <sup>3</sup>	Στερεά απόβλητα / ελαιοπυρήνα (25% νερό + 6% ελαιόλαδο)	400 kg
	Ενέργεια	40 - 63 kWh	Υγρά απόβλητα (88% νερό)	600 kg
Φυγοκέντρηση 3 φάσεων	Ελιές	1000 kg	Ελαιόλαδο	200 kg
	Νερό πλυσίματος	0,1 - 0,12 m <sup>3</sup>		
	Φρέσκο νερό για το φυγοκεντρητή	0,5 - 1 m <sup>3</sup>	Στερεά απόβλητα / ελαιοπυρήνα (50% νερό + 4% ελαιόλαδο)	500 - 600 kg
	Νερό για τον καθαρισμό του ελαιόλαδου	10 kg	Υγρά απόβλητα (94% νερό + 1% ελαιόλαδο)	1000 - 1200 kg
	Ενέργεια	90 - 117 kWh		
Φυγοκέντρηση 2 φάσεων	Ελιές	1000 kg	Ελαιόλαδο	200 kg
	Νερό πλυσίματος	0,1 - 0,12 m <sup>3</sup>		
	Ενέργεια	<90 - 117 kWh	Στερεά απόβλητα / ελαιοπυρήνα (60% νερό + 3% ελαιόλαδο)	800 - 950 kg

## 3. Απόβλητα ελαιοτριβείου

### 3.1 Παραπροϊόντα ελαιοτριβείου

Σε όλες τις βιομηχανίες, απόβλητα καλούνται τα δευτερογενή παραπροϊόντα, όταν δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν περαιτέρω, ενώ όταν περιέχουν συστατικά χρήσιμα και αποτελούν αντικείμενο περαιτέρω επεξεργασίας ονομάζονται υποπροϊόντα. Έτσι και στην ελαιουργία, το κύριο προϊόν της είναι το ελαιόλαδο, ενώ δίνει ορισμένα υποπροϊόντα (ελαιοπυρήνας, φύλλα των ελαιόδεντρων) και ταυτόχρονα παράγει απόβλητα.

#### Αέρια παραπροϊόντα

Από την παραγωγική διαδικασία των ελαιοτριβείων, τα αέρια παραπροϊόντα που παράγονται είναι τα καυσαέρια, τόσο από την καύση του ελαιοπυρήνα, όσο και αυτά από τα μηχανήματα εσωτερικής καύσης. Θα μπορούσαν να θεωρηθούν αμελητέα χωρίς ωστόσο να υποτιμηθεί η επιβάρυνση που επιφέρουν στην ατμόσφαιρα. Αυτό δικαιολογείται αν ληφθούν υπόψη τα εξής:

- Τα ελαιοτριβεία σε πολύ μεγάλο ποσοστό χωροθετούνται εκτός των αστικών περιοχών και έτσι δεν κινδυνεύουν κατοικημένες περιοχές από τους αέριους ρύπους που ενδεχόμενα εκπέμπονται.
- Οι ποσότητες των αέριων αποβλήτων είναι πολύ μικρές σε σχέση με τον τεράστιο όγκο του ατμοσφαιρικού αποδέκτη και επομένως η επιβάρυνση που επιφέρουν σε αυτόν μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα.

#### Στερεά παραπροϊόντα

Τα στερεά παραπροϊόντα παράγονται κατά το στάδιο της συλλογής και της αποφύλλωσης του ελαιόκαρπου καθώς και της εξαγωγής του ελαιόλαδου και περιλαμβάνουν κλαδίσκους, φύλλα ελιάς, πέτρες και τον ελαιοπυρήνα.

Από την αρχαιότητα ακόμη, το ξύλο ελιάς χρησιμοποιούνταν ως καύσιμη ύλη και ως πρώτη ύλη σε ξύλινες κατασκευές λόγω της υψηλής ανθεκτικότητας του, ενώ τα φύλλα αποτελούσαν καλή ζωοτροφή. [29] Σήμερα στον ελλαδικό χώρο κύρια πρακτική αποτελεί η καύση των ελαιόκλαδων στον αγρό ύστερα από το κλάδεμα, με αποτέλεσμα την ρύπανση της ατμόσφαιρας. Διάφοροι συγγραφείς θεωρούν τη διαχείριση αυτών των υπολειμμάτων εφικτή καθώς μπορούν να χρησιμοποιηθούν για ζωοτροφή. [20] Τέλος, κάποιοι ερευνητές παρουσίασαν εναλλακτικούς τρόπους διαχείρισης των κλαδεμάτων και των φύλλων ελιάς όπως είναι η παραγωγή αιθανόλης ύστερα από υδρόλυση τους και η παραγωγή ενέργειας από βιομάζα. [30]

Το σημαντικότερο στερεό παραπροϊόν είναι ο ελαιοπυρήνας ο οποίος παράγεται κατά το στάδιο του διαχωρισμού του πυρήνα από τη πάστα ελιάς και αποτελείται από το μείγμα καρπού και τη φλούδα της ελιάς. Η παραγόμενη ποσότητα και η



σχετική του υγρασία διαφοροποιείται ανάλογα με τον τύπο του ελαιοτριβείου, όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 2. Αναλυτικότερα, στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται ορισμένα χαρακτηριστικά της σύστασης των στερεών αποβλήτων:



Εικόνα 10 Ελαιοπρήνας

Πίνακας 2 Χαρακτηριστικά των στερεών αποβλήτων ελαιουργείων [31]

Παράμετροι	Σύστημα πίεσης	Φυγοκέντρηση 3 φάσεων	Φυγοκέντρηση 2 φάσεων
Υγρασία, %	27,2 ± 1,048	50,23 ± 1,935	56,80 ± 2,188
Λίπη και έλαια, %	8,72 ± 3,254	3,89 ± 1,449	4,65 ± 1,736
Πρωτεΐνες, %	4,77 ± 0,024	0,99 ± 0,012	2,87 ± 0,014
Ολικά σάκχαρα, %	1,38 ± 0,016	0,99 ± 0,012	0,83 ± 0,010
Κυτταρίνη, %	24,1 ± 0,283	17,37 ± 0,203	14,54 ± 0,170
Ημικυτταρίνη, %	11,0 ± 0,608	7,92 ± 0,438	6,63 ± 0,366
Στάχτη, %	2,36 ± 0,145	1,70 ± 0,105	1,42 ± 0,088
Λιγνίνη, %	14,1 ± 0,291	10,21 ± 0,209	8,54 ± 0,175
N Kjendahl, %	0,71 ± 0,010	0,51 ± 0,007	0,43 ± 0,006
Φώσφορος σαν P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , %	0,07 ± 0,005	0,05 ± 0,004	0,04 ± 0,003
Φαινολικά συστατικά, %	1,14 ± 0,06	0,326 ± 0,035	2,43 ± 0,15
Κάλιο σαν K <sub>2</sub> O, %	0,54 ± 0,045	0,39 ± 0,033	0,32 ± 0,027
Ασβέστιο σαν CaO, %	0,61 ± 0,059	0,44 ± 0,043	0,37 ± 0,036
Ολικός άνθρακας, %	42,9 ± 3,424	29,03 ± 2,317	25,37 ± 2,025
Λόγος C/N	60,7 ± 5,352	57,17 ± 5,033	59,68 ± 5,254
Λόγος C/P	588,7 ± 51,25	552,9 ± 48,20	577,2 ± 50,31

### Υγρά παραπροϊόντα

Στην περίπτωση της ελαιουργίας τα υγρά παραπροϊόντα γνωστά ως λιοζούμια, απόνερα ή κασίγαρος, αποτελούν προϊόντα χωρίς εμπορική αξία, αλλά είναι πλούσια σε πολύτιμα συστατικά όπως σάκχαρα, πρωτεΐνες, υπολείμματα λαδιού, φαινολικές ουσίες, χρωστικές και χλωροφύλλες.

Τα υγρά απόβλητα ελαιοτριβείων (ΥΑΕ) παράγονται κυρίως από φυγοκεντρικά ελαιοτριβεία τριών φάσεων και προέρχονται από το υγρό κλάσμα του χυμού του ελαιοκαρπού και του νερού που προστίθενται στην πλύση του καρπού, τη μάλαξη, τη φυγοκέντρηση στον οριζόντιο φυγοκεντρικό διαχωριστήρα και στον ελαιοδιαχωριστήρα κατά το διαχωρισμό του ελαιόλαδου. [32]

Ο κατσιγάρος είναι ένα σκούρο υγρό, το χρώμα του οποίου ποικίλλει ανάλογα με την τιμή του pH του (καφέ σκούρο σε όξινο pH και πρασινωπό σε αλκαλικό pH), θολό, χαρακτηριστικής οσμής, πλούσιο σε οργανικά και ανόργανα υλικά τα οποία είναι διαλελυμένα στην υδάτινη κυρίως φάση, με γεύση πικρή και εμφάνιση λαμπερή. Συνήθως περιέχει μικρά σωματίδια (πχ. ιστούς από τους καρπούς, θρύμματα από πέτρες κ.α.), καθώς και μια ποσότητα λαδιού υπό τη μορφή σταθερού γαλακτώματος.



Εικόνα 11 Κατσιγάρος

Η σύσταση και τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων εξαρτώνται άμεσα από τους παράγοντες εκείνους που επιδρούν στη φυσιολογία θρέψης και ωρίμανσης του ελαιόκαρπου. Οι παράγοντες αυτοί είναι η καλλιεργούμενη ποικιλία, οι κλιματολογικές συνθήκες της περιοχής, οι καλλιεργητικές τεχνικές, η προσβολή από ασθένειες και το στάδιο ωρίμανσης που γίνεται η συγκομιδή. Για συγκεκριμένο δε ελαιόκαρπο εξαρτώνται από τον τύπο του ελαιοτριβείου (κλασσικό ή φυγοκεντρικό), καθώς και το σημείο που γίνεται η δειγματοληψία (διαχωριστήρας ή αποχέτευση). [12] Ορισμένα τυπικά χαρακτηριστικά τους παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.

Πίνακας 3 Χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείων [33]

Παράμετροι	Σύστημα πίεσης	Φυγοκέντρωση 3 φάσεων
Ολικά στερεά, g/L	99,70 ± 28,85	63,5 ± 24,4
Ολικά αιωρούμενα στερεά, g/L	4,51 ± 3,27	2,8 ± 2,2
Ολικά πηκτικά στερεά, g/L	87,20 ± 27,57	57,37 ± 21,96
Τέφρα, g/L	9,69 ± 2,58	6,13 ± 2,44
Ολικός οργανικός άνθρακας, g/L	64,11 ± 10,79	39,82 ± 6,47
Ολικό άζωτο Kjendahl, g/L	1,15 ± 0,21	0,76 ± 0,13
Φώσφορος σαν P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , g/L	0,87 ± 0,14	0,53 ± 0,084
pH	4,50 ± 0,60	4,8 ± 0,8
BOD <sub>5</sub> , g/L	68,71 ± 12,64	45,5 ± 8,2
COD, g/L	158,18 ± 32,63	92,5 ± 17,5
Ειδικό βάρος, g/cm <sup>3</sup>	1,05 ± 0,06	1,048 ± 0,033
Αγωγιμότητα, mmhos/cm	18,00 ± 5,00	12 ± 4
Ολικά σάκχαρα, g/L	25,86 ± 8,30	16,06 ± 0,64
Λίπη και έλαια, g/L	2,80 ± 1,03	1,64 ± 0,64
Πολυαλκοόλες, g/L	4,75 ± 1,77	3,19 ± 1,22
Ολικές φαινόλες, g/L	17,15 ± 4,55	10,6 ± 4,08
Ταννίνες, g/L	6,74 ± 2,94	4,01 ± 1,54
Κάλιο σαν K <sub>2</sub> O, mg/L	3,77 ± 0,39	2,37 ± 0,21
Νάτριο σαν Na <sub>2</sub> O, mg/L	405,81 ± 95,30	243 ± 62
Ασβέστιο σαν CaO, mg/L	382,11 ± 51,40	271 ± 34
Σίδηρος σαν FeO, mg/L	48,32 ± 7,64	32 ± 5

Μαγνήσιο σαν MgO, mg/L	74,00 ± 17,29	50 ± 9
Πυρίτιο σαν SiO <sub>2</sub> , mg/L	28,62 ± 4,40	18 ± 4
Ολικό θείο, mg/L	101,43 ± 14,27	63 ± 12
Χλώριο, mg/L	219,48 ± 43,21	124 ± 23
Mn, mg/L	18,24 ± 2,02	12 ± 2
Zn, mg/L	19,68 ± 3,89	12 ± 3
Cu, mg/L	10,50 ± 1,34	6 ± 1

### 3.2 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις

Ένα από τα μεγαλύτερα περιβαλλοντικά προβλήματα που εμφανίζεται στις ελαιοπαγωγικές χώρες είναι η απόρριψη των αποβλήτων ελαιουργίας, τα οποία εμφανίζουν ιδιαίτερα τοξική δράση και διαθέτουν υψηλή ρυπογόνο δύναμη. Η συνήθης πρακτική στον Ελλαδικό χώρο είναι η ανεξέλεγκτη διάθεση τους στους υδάτινους αποδέκτες είτε απευθείας στο έδαφος χωρίς προηγούμενη επεξεργασία, με αποτέλεσμα την ρύπανση των υπόγειων υδροφόρων οριζόντων. Σημαντικοί λόγοι που επιτείνουν το πρόβλημα της αποτελεσματικής επεξεργασίας τους είναι η εποχικότητα, η μεγάλη διασπορά των ελαιοτριβείων και οι οικονομικά δαπανηροί τρόποι διαχείρισης. [34]

Αναφέρεται στη βιβλιογραφία [35] ότι τα συστατικά του οργανικού κλάσματος των φυτικών υγρών μπορούν να χωριστούν σε τρεις κατηγορίες:

- Συστατικά εύκολης αφομοίωσης, όπως τα απλά σάκχαρα, τα οργανικά οξέα, τα αμινοξέα.
- Πολυμερή βιοαποικοδομήσιμα, όπως οι πρωτεΐνες, οι ημικυτταρίνες, οι πηκτίνες
- Συστατικά έμμονα, όπως είναι οι φαινολικές ενώσεις, ταννίνες, λιπαρές ουσίες

Η τελευταία ομάδα οργανικών ουσιών, ενώ περιέχεται σε μικρό ποσοστό συγκριτικά με τις άλλες δύο, προσδίδει ιδιαίτερες ιδιότητες στα υγρά απόβλητα και ουσιαστικά ευθύνεται για τις δυσχέρειες στη διαχείρισή τους. Ειδικότερα, οι φαινολικές ενώσεις, που στην ευρύτερη τους έννοια περιλαμβάνουν και τις ταννίνες, είναι ουσίες αντιοξειδωτικές και με την παρουσία τους παρεμποδίζουν την διάσπαση των λιπαρών οξέων ορισμένα των οποίων, και ιδιαιτέρως εκείνα του μικρού μοριακού βάρους, είναι τοξικά για τα κατώτερα έμβια όντα. Παράλληλα, ορισμένες φαινόλες είναι τοξικές έναντι φυτών ευρισκόμενων σε στάδιο βλαστικής δραστηριότητας και έναντι των υδρόβιων ζωικών οργανισμών.

Το πιο προφανές σύμπτωμα της ρύπανσης των αποβλήτων είναι ο μεταχρωματισμός των φυσικών νερών. Αυτή η μεταβολή στο χρώμα αποδίδεται στην οξειδωση και τον διαδοχικό πολυμερισμό των ταννινών που δίνουν σκούρες στο χρώμα πολυφαινόλες. Τα απόβλητα έχουν επίσης μια σημαντική ποσότητα τροποποιημένων σακχάρων. Εάν αυτά διατεθούν απ' ευθείας στα φυσικά νερά, το αποτέλεσμα θα είναι μια αύξηση στον αριθμό των μικροοργανισμών που μπορούν να τα χρησιμοποιήσουν σαν

υπόστρωμα, με συνέπεια την κατανάλωση του διαλυμένου οξυγόνου του νερού και τη μείωση του μεριδίου που είναι διαθέσιμο για άλλους ζωντανούς μικροοργανισμούς. Αυτό μπορεί να προκαλέσει μια ανισορροπία σε όλο το οικοσύστημα. Η ίδια εξέλιξη μπορεί να υπάρξει και λόγω του υψηλού περιεχομένου σε φώσφορο, ο οποίος ενθαρρύνει και επιταχύνει την ανάπτυξη φυκιών και αυξάνει τις πιθανότητες ευτροφισμού, καταστρέφοντας την οικολογική ισορροπία στα φυσικά νερά. Σε αντίθεση με το άζωτο και τις ανθρακικές ουσίες που διαφεύγουν μετά από αποικοδόμηση σαν διοξείδιο του άνθρακα και ατμοσφαιρικό οξυγόνο, ο φώσφορος δεν μπορεί να αποικοδομηθεί, παρά μόνο να εναποτεθεί. [12]

Όσον αφορά την επίπτωση τους στα χερσαία οικοσυστήματα, στη φύση τα απόβλητα μεταβολίζονται από μικροοργανισμούς, έντομα και σκουλήκια που βρίσκονται στο έδαφος, δίνοντας ένα μίγμα αρωματικών μορίων γνωστά σαν χουμικά ή φουλβικά συστατικά ή πιο γενικά σαν χουμικά οξέα ή χουμικά εκχυλίσματα. Λόγω της παρουσίας αρκετών οξέων, ανόργανων και οργανικών ενώσεων, μειώνουν την ικανότητα του εδάφους για ανταλλαγή κατιόντων. Αποτέλεσμα αυτής της μείωσης είναι η καταστροφή όλων των μικροοργανισμών, καθώς και η υποβάθμιση της γονιμότητας του εδάφους. [36] Παράλληλα, με την διείσδυση των ΥΑΕ στο έδαφος προκαλείται διάλυση των ανθρακικών αλάτων καθώς και τροποποίηση των τιμών του pH, της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, της περιεκτικότητας των θρεπτικών ουσιών, των φαινολικών ενώσεων και της βιολογικής δραστηριότητας. [37, 38]

Τέλος, όταν τα ΥΑΕ αποθηκεύονται σε ανοιχτές δεξαμενές, διασκορπίζονται στο έδαφος ή διοχετεύονται σε φυσικά νερά, λαμβάνουν χώρα φαινόμενα ζύμωσης. Σαν αποτέλεσμα, μεθάνιο και άλλα αέρια (υδρόθειο) εκπέμπονται από τις δεξαμενές και από τα νερά και το έδαφος και δυσάρεστες οσμές απελευθερώνονται στον αέρα. [12]

Η απευθείας διάθεση των αποβλήτων ελαιοτριβείου στο υπάρχον αποχετευτικό δίκτυο είναι πλέον απαγορευμένη και σε όλες τις ελαιοπαραγωγές χώρες, υπάρχει αυστηρή νομοθεσία για την διάθεση των αποβλήτων ελαιοτριβείων στους φυσικούς αποδέκτες. Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται τα όρια της εθνικής νομοθεσίας για τη διάθεση υγρών αποβλήτων ελαιουργείου στο περιβάλλον.

Πίνακας 4 Οριακές τιμές εκρεόντων (σύμφωνα με ΥΑ 179182/656, ΦΕΚ 582/2-7-1979)

Παράμετροι	Διάθεση σε επιφανειακά νερά	Διάθεση στη θάλασσα	Διάθεση στο αποχετευτικό
pH	6-9	6-9	6-9
BOD <sub>5</sub> (mg/L)	40	40	500
COD (mg/L)	120	120	1000
Ολικά διαλυμένα στερεά (mg/L)	40	50	500
Λίπη και έλαια (mg/L)	5	5	40
Φαινόλες (mg/L)	0,5	0,5	5

Ωστόσο, και τα στερεά απόβλητα των ελαιουργείων μπορούν να δημιουργήσουν σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα, ιδιαίτερα όταν διατεθούν χωρίς καμία επεξεργασία. Το στερεό υπόλειμμα που προκύπτει κατά την παραγωγική διαδικασία, χαρακτηρίζεται από το υψηλό οργανικό φορτίο και από την μεγάλη περιεκτικότητα σε αδρανή. Θεωρείται ως ένα παραπροϊόν δύσκολο στην διαχείρισή του, εξαιτίας της μεγάλης τιμής του χημικά και βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD, BOD<sub>5</sub>) που έχει, της υψηλής συγκέντρωσης σε λιπαρά οξέα που αναστέλλουν την ανάπτυξη των μικροοργανισμών καθώς και της μεγάλης περιεκτικότητάς του σε φαινόλες, που παρεμποδίζουν τις μικροβιακές δραστηριότητες [13]

Από το 1986 εφαρμόζεται η οδηγία της Ευρωπαϊκής Ένωσης (74/442/Ε.Ε., 15-6-1975) σύμφωνα με την οποία καλούνται τα κράτη-μέλη να λαμβάνουν τα συνιστώμενα μέτρα για την ολοκληρωμένη διαχείριση των στερεών αποβλήτων. [39] Σήμερα, γίνονται προσπάθειες για την ανάπτυξη ολοκληρωμένων και οικονομικά βιώσιμων μεθόδων επεξεργασίας των αποβλήτων/ παραπροϊόντων των ελαιουργείων, στα πλαίσια της βιωσιμότητας και της προστασίας του περιβάλλοντος.

### 3.3 Μέθοδοι επεξεργασίας

Η επιλογή και εφαρμογή της βέλτιστης μεθόδου επεξεργασίας αποβλήτων ελαιουργείων στηρίζεται στην ανάλυση της ποιοτικής και ποσοτικής σύστασης των υπό εξέταση αποβλήτων καθώς και στον εντοπισμό των σημείων της παραγωγικής διαδικασίας στα οποία παράγονται στερεά και υγρά απόβλητα.

Υπάρχουν πολλές διαφορετικές διαδικασίες που έχουν εξετασθεί για την επεξεργασία των αποβλήτων των ελαιουργείων, οι οποίες μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο γενικές κατηγορίες:

- Μέθοδοι αποτοξικοποίησης
  - Φυσικές μέθοδοι
  - Θερμικές μέθοδοι
  - Φυσικοχημικές μέθοδοι
  - Βιολογικές μέθοδοι
  - Συνδυασμός των παραπάνω μεθόδων
- Μέθοδοι ανακύκλωσης και ανάκτησης χρήσιμων συστατικών

Καμία από τις μεθόδους αποτοξικοποίησης σε ατομική βάση δεν επιτρέπει να λυθεί το πρόβλημα της διάθεσης των υγρών αποβλήτων των ελαιοτριβείων εντελώς αποτελεσματικά και με έναν περιβαλλοντικά ικανοποιητικό τρόπο. Όσον αφορά την ελαιοπυρήνα που προκύπτει από το σύστημα πίεσης και φυγοκέντρωσης τριών φάσεων, δεν αποτελεί πρόβλημα, αφού συνήθως διοχετεύεται στα πυρηνελαιουργεία, όπου γίνεται εκχύλιση για την παραλαβή του εναπομείναντος ελαίου και στη συνέχεια αξιοποιείται με διάφορους τρόπους.

Τέλος, η ελαιοπυρήνα στα απόβλητα διφασικών ελαιοτριβείων παρουσίασε δυσκολίες στην προσπάθεια να αντιμετωπιστεί ανάλογα με αυτή των τριφασικών

ελαιοτριβείων λόγω της υψηλής υγρασίας της. Το νέο αυτό απόβλητο απαιτεί μια διεργασία ξήρανσης πριν την δεύτερη εκχύλιση ελαίου η οποία αυξάνει σημαντικά το κόστος παραγωγής λόγω των ενεργειακών της απαιτήσεων. [20] Τα τελευταία χρόνια έχουν πραγματοποιηθεί πολλές έρευνες πάνω σε αυτό το θέμα καθώς η χρήση του στερεού αποβλήτου είναι μεγάλης οικονομικής και κοινωνικής σημασίας στην περιοχή της Μεσογείου, καθώς συσσωρεύεται σε μεγάλες ποσότητες κατά την παραγωγή του ελαιόλαδου. Η εκμετάλλευση των αποβλήτων των διφασικών ελαιοτριβείων, από περιβαλλοντική άποψη, βρέθηκε ότι μπορεί να προσεγγιστεί με διάφορους τρόπους, όπως η κομποστοποίηση [40, 41], η αεριοποίηση [42], η επεξεργασία με έκρηξη ατμού για την απόκτηση υδρξυτυροσόλυσης [43] ή την εξαγωγή ελαίων [44]. Ακόμα, η χρήση τους σαν υποστρώματα για την ανάπτυξη μικροοργανισμών φαίνεται πως είναι μια κατάλληλη μέθοδος, καθώς παρέχουν τη δυνατότητα παραγωγής προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας όπως βιοπολυμερή και ένζυμα με συνακόλουθη μείωση της περιβαλλοντικής επίπτωσης των αποβλήτων αυτών. [45, 46, 47]

Οι πιο συχνά εφαρμόσιμες μέθοδοι επεξεργασίας των αποβλήτων παρουσιάζονται συνοπτικά στον Πίνακα 5.

Πίνακας 5 Μέθοδοι επεξεργασίας υγρών, στερεών και ημιστερεών αποβλήτων ελαιοτριβείων [48, 49, 50, 20]

Μέθοδος	Παρατηρήσεις	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
<b>Υγρά απόβλητα</b>			
Βιολογική επεξεργασία	<p>Μείωση BOD<sub>5</sub> και COD. Επιτρέπει την αφαίρεση οργανικών και ανόργανων αιωρούμενων στερεών</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Η αναερόβια διεργασία χρησιμοποιείται για την αφαίρεση οργανικής ύλης σε υψηλές συγκεντρώσεις μετατρέποντας οργανικές ενώσεις σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα</li> <li>• Η αερόβια διεργασία χρησιμοποιείται σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις για περαιτέρω αφαίρεση υπολειμματικής οργανικής ύλης και θρεπτικών συστατικών</li> </ul>	<p>Η αναερόβια τεχνολογία έχει προφανή πλεονεκτήματα σε σχέση με την αερόβια, όπως υψηλότερη απόδοση απομάκρυνσης, λιγότερη παραγωγή θύσης (20 φορές χαμηλότερη) και μικρότερες απαιτήσεις χώρου. Παράγει βιοαέριο, ένα πολύτιμο παραπροϊόν που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να καλύψει τις ενεργειακές απαιτήσεις του ελαιουργείου</p>	<p>Απαιτείται προκατεργασία των υγρών αποβλήτων όπως καθίζηση - φιλτράρισμα. Η παρουσία λαδιού και αντιμικροβιακών φαινολικών συστατικών αποτελούν πρόκληση για τη βιολογική επεξεργασία. Λόγω του υψηλού κόστους επένδυσης και την πολύπλοκη διαχείριση της διεργασίας, η τεχνολογία είναι κατάλληλη για ελαιοτριβεία βιομηχανικής κλίμακας ή σαν κεντρική εγκατάσταση επεξεργασίας για πολλά ελαιουργεία</p>
Κομποστοποίηση	<p>Μία από τις βασικές τεχνολογίες για την επαναχρησιμοποίηση υγρών αποβλήτων και τη χρήση τους ως λίπασμα. Τα απόβλητα προστίθενται επανειλημμένα κατά τη θερμόφιλη φάση</p>	<p>Αξιοποίηση αποβλήτων και παραγωγή φυσικού λιπάσματος. Η διεργασία αυτή επιτρέπει την επιστροφή θρεπτικών συστατικών στην καλλιεργήσιμη γη</p>	<p>Τα υγρά απόβλητα πρέπει να αφαιρεθούν πριν την κομποστοποίηση (π.χ. με τη χρήση απλών μονάδων καθίζησης, με προσρόφηση σε ένα στερεό υπόστρωμα)</p>

<p>Διαχωρισμός με μεμβράνες</p>	<p>Μπορούν να εφαρμοστούν μικροδιήθηση, υπερδιήθηση, νανοδιήθηση και αντίστροφη ώσμωση. Το συμπύκνωμα μπορεί να σταλεί για αποτέφρωση ή για υγειονομική ταφή</p>	<p>Βέλτιστη μείωση COD. Μιας και η συμβατική βιολογική επεξεργασία δεν επαρκεί πάντα, άλλες διεργασίες όπως αυτή είναι απαραίτητες</p>	<p>Δύσκολα εφαρμόσιμος σε μικρά ελαιουργεία λόγω του υψηλού κόστους επένδυσης και λειτουργίας, υψηλών απαιτήσεων σε ενέργεια και πολύπλοκη διαχείριση λειτουργίας που απαιτεί εξειδικευμένο προσωπικό</p>
<p>Φυσικοχημική επεξεργασία</p>	<p>Απομάκρυνση μη βιοαποικοδομήσιμων διαλυμένων οργανικών ρύπων με προσρόφηση, καθίζηση και κροκιδωση, με την προσθήκη συγκεκριμένων χημικών ουσιών: ενεργός άνθρακας, πολυηλεκτρολύτες, κροκιδωτικά / πηκτικά όπως χλωριούχος σίδηρος, χλωριούχος άργιλος, θεικός σίδηρος και υδροξείδιο του ασβεστίου.</p>	<p>Υψηλή απόδοση απομάκρυνσης. Χαμηλά κόστη επένδυσης και λειτουργίας, ευκολότερα εφαρμόσιμη σε ελαιοτριβεία μικρής κλίμακας.</p>	<p>Μεγάλες ποσότητες παραγόμενης ιλύος και επακόλουθα προβλήματα διάθεσης</p>
<p>Φυσική εξάτμιση σε ανοιχτές λίμνες αποθήκευσης</p>	<p>Η πιο κοινή μέθοδος διαχείρισης</p>	<p>Απαιτείται μικρό κόστος επένδυσης. Ευνοείται από τις κλιματικές συνθήκες των Μεσογειακών χωρών</p>	<p>Απαιτεί μεγάλες επιφάνειες και προκαλεί αρκετά προβλήματα όπως δυσάρεστη οσμή και πολλαπλασιασμό των εντόμων. Η εξάτμιση των αποβλήτων έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή ιλύος που συνήθως απορρίπτεται σε χώρους υγειονομικής ταφής. Οι περισσότερες έρευνες πάνω στην αναβάθμιση της</p>



			ιλύος αυτής επικεντρώνονται στην κομποστοποίηση
Εξαναγκασμένη εξάτμιση	Ο διαχωρισμός του νερού με τη χρήση ενός πολυβάθμιου συστήματος εξάτμισης επιτρέπει την ανάκτηση θερμότητας. Το συμπύκνωμα πρέπει να υποβληθεί σε επεξεργασία πριν από τη διάθεσή του, συνήθως βιολογική, όπως π.χ. η αερόβια χώνευση και η διαδικασία ενεργοποιημένης ιλύος.	Δυνατή η ανάκτηση θερμότητας	Υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις και λειτουργικά κόστη, σημαντικές ατμοσφαιρικές εκπομπές και πολύπλοκη διαχείριση λειτουργίας που απαιτεί εξειδικευμένο προσωπικό. Κατάλληλη λύση μόνο για ελαιολαμβία βιομηχανικής κλίμακας
<b>Στερεά και ημιστερεά απόβλητα (ελαιοπυρήνας, φλοιός ελιάς και υγρός ελαιοπυρήνας)</b>			
Ξήρανση	Η θερμότητα μεταφέρεται στα απόβλητα με τη βοήθεια θερμών αερίων (ξηραντήρες τυμπάνων, ξηραντήρες ζώνης και ξηραντήρες ρευστοποιημένης κλίνης).	Το αποξηραμένο απόβλητο που προκύπτει μπορεί να καεί για την παραγωγή ενέργειας, να επαναχρησιμοποιηθεί στη γεωργία ή να οδηγηθεί σε χώρους υγειονομικής ταφής, ενώ οι αέριες εκπομπές πρέπει να διαχειριστούν κατάλληλα	Υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις ωστόσο το τελικό προϊόν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή της απαιτούμενης ενέργειας. Υψηλά κόστη επένδυσης και λειτουργίας και απαραίτητο εξειδικευμένο προσωπικό. Η υψηλή περιεκτικότητα σε υγρασία του υγρού ελαιοπυρήνα προκαλεί τεχνικά προβλήματα κατά την ξήρανση σε παραδοσιακά ελαιολαμβία. Αυτά τα προβλήματα ώθησαν την έρευνα για νέες μεθόδους ξήρανσης.
Θερμική επεξεργασία	Παρέχει τη δυνατότητα ανάκτησης ενέργειας ενώ μπορούν να αποτεφρωθούν και	Πιθανή ανάκτηση ενέργειας	Πολύ ακριβή, λαμβάνοντας υπόψη το κόστος των καυστήρων και των συστημάτων

	μείγματα των αποβλήτων με άλλα οργανικά απόβλητα. Μέρος του τελικού ξηρού προϊόντος χρησιμοποιείται για την παραγωγή θερμικής ή ηλεκτρικής ενέργειας μέσω καύσης		ελέγχου της αέριας ρύπανσης. Η πλειονότητα της ενέργειας που παράγεται από την καύση χρησιμοποιείται για την ξήρανση του υγρού ελαιοπυρήνα και επομένως η συνολική ανάκτηση ενέργειας είναι χαμηλή
Βιολογική επεξεργασία	Μπορούν να χρησιμοποιηθούν και αερόβιες (κομποστοποίηση) και αναερόβιες (ζύμωση) διεργασίες. Ογκώδη υλικά όπως ξύσματα ξύλων πρέπει να προστίθενται κατά την κομποστοποίηση των αποβλήτων ώστε να επιτευχθούν κατάλληλα επίπεδα υγρασίας και καλός αερισμός του πολτού. Σε αντίθεση με τα υγρά απόβλητα, ο υγρός ελαιοπυρήνας προστίθεται κατευθείαν στην αρχή της διεργασίας της κομποστοποίησης	Σχετικά χαμηλές αέριες εκπομπές και μικρή κατανάλωση ενέργειας και πόρων. Οι απαιτήσεις χώρου και ενέργειας για τη ζύμωση είναι πολύ χαμηλές ενώ η παραγωγή βιοαερίου επιτρέπει την ανάκτηση ενέργειας	Σε σχέση με την κομποστοποίηση, συχνά προκύπτουν προβλήματα στον έλεγχο της διεργασίας οπότε απαιτείται εξειδικευμένο προσωπικό. Επίσης αυτή η μέθοδος χαρακτηρίζεται από υψηλά κόστη επένδυσης. Η τοξικότητα των φαινολικών συστατικών που είναι παρόντα στον υγρό ελαιοπυρήνα επηρεάζει την αναερόβια χώνευση. Λόγω της ημιστερείς του κατάστασης ο ελαιοπυρήνας πρέπει να αναμειχθεί με παράγοντες διόγκωσης όπως άχυρο και κομμάτια φλοιού πριν την κομποστοποίηση. Τα φυσικά χαρακτηριστικά του υγρού ελαιοπυρήνα μπορούν να προκαλέσουν δυσκολίες κατά την κομποστοποίηση με συστήματα εξαναγκασμένου αερισμού και συχνά προτιμάται η μηχανική ανάδευση

## 4. Σχεδιασμός πειραμάτων

### 4.1 Πειραματικός σχεδιασμός

Ο στατιστικός σχεδιασμός πειραμάτων είναι μια επιβεβαιωμένη πλέον τεχνική που βρίσκει συνεχώς και μεγαλύτερη εφαρμογή τόσο στη βιομηχανική αριστοποίηση των διεργασιών όσο και σε κάθε ερευνητική πειραματική εργασία. Καθώς οι σημερινές ανάγκες της εφαρμοσμένης έρευνας πιέζουν για ολοένα και μεγαλύτερη ακρίβεια στα πειραματικά αποτελέσματα, όλο και περισσότεροι ερευνητές αναγνωρίζουν τη βοήθεια που προσφέρει ένας πειραματικός σχεδιασμός.

Τα πλεονεκτήματα αυτής της τεχνικής είναι:

- Το γεγονός ότι δίνει τις περισσότερες πληροφορίες, ανά πείραμα, από οποιαδήποτε μη σχεδιασμένη προσέγγιση. Όλοι οι ερευνητές που ασχολήθηκαν με το στατιστικό σχεδιασμό ισχυρίζονται ότι αυτός ελαχιστοποιεί το χρόνο της έρευνας και έχει μεγάλη αποτελεσματικότητα σε συστήματα που επηρεάζονται από πολλές μεταβλητές.
- Η συλλογή και η ανάλυση των πληροφοριών που προκύπτουν από ένα στατιστικό σχεδιασμό πειραμάτων γίνεται με την πλέον οργανωμένη προσέγγιση γι' αυτό και τα συμπεράσματα είναι σαφή και αξιόπιστα χωρίς να απαιτείται εκτενής στατιστική ανάλυση.
- Η δυνατότητα που παρέχει να υπολογίζονται ποσοτικά οι αλληλεπιδράσεις των πειραματικών μεταβλητών ώστε να οδηγήσει τον ερευνητή, με μεγαλύτερη ασφάλεια, σε προβλέψεις εκτός της περιοχής σχεδιασμού, δηλαδή σε περιοχές που δεν καλύπτονται απ' ευθείας από τα πειράματα.
- Η δυνατότητα της απ' ευθείας εύρεσης της διεύθυνσης που πρέπει να ακολουθήσει ο ερευνητής στον πολυδιάστατο χώρο των μεταβλητών ώστε να προσεγγίσει το άριστο σημείο (μέγιστο ή ελάχιστο).

Η βασική ιδέα του σχεδιασμού των πειραμάτων στηρίζεται στο γεγονός ότι μπορούμε να αντικαταστήσουμε οποιοδήποτε φαινόμενο με ένα μαθηματικό μοντέλο, οπότε είναι πολύ πιο εύκολο να μελετηθεί και να διερευνηθεί το μοντέλο αυτό παρά απ' ευθείας το φαινόμενο. Στην πραγματικότητα ποτέ δεν μπορεί να ταυτίζεται ένα φαινόμενο με το μοντέλο του το οποίο αποτελεί μια αφαίρεση ή απλοποίηση της πραγματικότητας. Το πρόβλημα όμως είναι να εκλέξουμε το κατάλληλο μοντέλο με τον κατάλληλο τρόπο ώστε η προσέγγιση της πραγματικότητας, στην πράξη, να γίνεται με ικανοποιητικό τρόπο. [51]

Παράγοντες (factors) ονομάζονται οι παράμετροι που μεταβάλλονται με ελεγχόμενο τρόπο, για να μελετηθεί η επίδρασή τους σε μία διεργασία ή μέθοδο. Σε ορισμένες περιπτώσεις αυτοί οι παράγοντες είναι γνωστοί, σε άλλες όχι. Σε κάθε περίπτωση πρέπει να καθοριστούν οι παράγοντες που θα μελετηθούν καθώς και τα όρια της πειραματικής περιοχής για κάθε παράγοντα. Τα όρια αυτά ονομάζονται επίπεδα (levels) του σχεδιασμού. Η μελέτη του κάθε παράγοντα γίνεται συνήθως σε δύο επίπεδα, ένα υψηλό (+) και ένα χαμηλό (-).

Γενικά, σκοπός του πειραματικού σχεδιασμού είναι να μελετηθεί η επίδραση που έχει κάθε παράγοντας στη διεργασία ή μέθοδο και να συσχετιστεί η απόκριση με την επίδραση των παραγόντων, με εκτέλεση μικρού αριθμού πειραμάτων. Έτσι, γνωρίζοντας τον τρόπο με τον οποίο κάθε παράγοντας επιδρά στην απόκριση, είναι δυνατόν να βελτιστοποιηθεί η διεργασία. Το μοντέλο που συσχετίζει την απόκριση με τους μελετώμενους παράγοντες καλείται συνάρτηση απόκρισης ή επιφάνεια απόκρισης στην περίπτωση που ο αριθμός των επιπέδων για κάθε παράγοντα είναι μεγαλύτερος των δύο. [52]

## 4.2 Πλήρης παραγοντικός σχεδιασμός

Πλήρης παραγοντικός σχεδιασμός (Full Factorial Design) ονομάζεται ο σχεδιασμός στον οποίο δίνεται έμφαση στον εντοπισμό των παραγόντων που επηρεάζουν μία διεργασία ή μέθοδο. [52] Οι σχεδιασμοί αυτοί έχουν για κάθε παράγοντα συγκεκριμένο αριθμό επιπέδων.

Γενικά, όσο αυξάνει ο αριθμός των παραγόντων, τόσο αυξάνει και ο αριθμός των πειραμάτων που πρέπει να πραγματοποιηθούν. Στην περίπτωση όπου ο πειραματιστής μπορεί να υποθέσει, χωρίς σημαντικό σφάλμα, ότι κάποιες από τις αλληλεπιδράσεις υψηλής τάξης είναι αμελητέες η εκτέλεση του πειράματος απλοποιείται σημαντικά. Μπορούμε με αυτόν τον τρόπο να πάρουμε πληροφορίες για τις κύριες επιδράσεις και τις αλληλεπιδράσεις χαμηλής τάξης, εκτελώντας μόνο ένα κλάσμα του πλήρους παραγοντικού σχεδιασμού. Αυτοί οι σχεδιασμοί ονομάζονται κλασματικοί παραγοντικοί σχεδιασμοί (Fractional Factorial Designs) και χρησιμοποιούνται στην επίλυση πολλών πρακτικών προβλημάτων. [53]

Οι παραγοντικοί σχεδιασμοί παρουσιάζουν, γενικά, αρκετά πλεονεκτήματα. Πρώτον, είναι περισσότερο αποδοτικοί απ' ό,τι τα πειράματα ενός παράγοντα. Δεύτερον, είναι απαραίτητοι όταν υπάρχουν αλληλεπιδράσεις για να αποφευχθούν τυχόν παραπλανητικά συμπεράσματα. Τέλος, επιτρέπουν την εκτίμηση επιδράσεων ενός παράγοντα, παρέχοντας έτσι συμπεράσματα τα οποία είναι έγκυρα πάνω σε ένα εύρος πειραματικών συνθηκών. [54]

### 2<sup>k</sup> Παραγοντικοί Σχεδιασμοί

Η πιο σημαντική περίπτωση παραγοντικού σχεδιασμού είναι όταν έχουμε  $k$  παράγοντες κάθε ένας σε 2 μόνο στάθμες. Αυτές οι στάθμες μπορεί να είναι ποσοτικές, όπως είναι δύο τιμές της θερμοκρασίας, της πίεσης ή του χρόνου, ή μπορεί να είναι ποιοτικές, όπως είναι δυο μηχανές, η υψηλή και χαμηλή στάθμη ενός παράγοντα ή ακόμα η παρουσία και απουσία ενός παράγοντα. Μια πλήρης επανάληψη ενός τέτοιου σχεδιασμού απαιτεί  $2 \times 2 \times 2 \cdots \times 2 = 2^k$  παρατηρήσεις και λέγεται  $2^k$  παραγοντικός σχεδιασμός.

Ένας  $2^k$  παραγοντικός σχεδιασμός είναι ιδιαίτερα χρήσιμος στα αρχικά στάδια μιας μελέτης, όταν στο πείραμα εμπεριέχονται πολλοί παράγοντες. Παρέχει τον μικρότερο αριθμό εκτελέσεων έτσι ώστε οι  $k$  παράγοντες να εξεταστούν σε έναν πλήρη παραγοντικό σχεδιασμό. Καθώς κάθε παράγοντας έχει 2 επίπεδα (χαμηλή και υψηλή

στάθμη), υποθέτουμε ότι η απόκριση είναι γραμμική όσον αφορά το εύρος των επιπέδων του παράγοντα που έχουν επιλεγεί. [54]

Στα παραγοντικά πειράματα χρησιμοποιούμε τη μήτρα σχεδίασης και τη μήτρα ανάλυσης (ή μοντελοποίησης). Η μήτρα σχεδίασης ουσιαστικά ορίζει τις θέσεις που θα θέσουμε τον κάθε παράγοντα σε κάθε πείραμα. Η τυπική σειρά ενός  $2^4$  πλήρους παραγοντικού πειράματος φαίνεται στον πίνακα στη συνέχεια. Ο τρόπος που αναπτύσσεται η μήτρα σχεδίασης είναι σχετικά απλός. Αφού θέσουμε τη σειρά των πειραμάτων από 1 έως  $2^k$  τότε ορίζουμε οριζόντια τους παράγοντες 1 έως  $k$ . Στην τελευταία στήλη, που αντιστοιχεί στον παράγοντα  $k$ , θέτουμε τα πρώτα μισά πειράματα  $2^{k-1}$  σε - επίπεδο και τα υπόλοιπα  $2^{k-1}$  πειράματα σε + επίπεδο. Στον προηγούμενο παράγοντα,  $k-1$ , θέτουμε το πρώτο ένα τέταρτο των πειραμάτων  $2^{k-2}$  σε - επίπεδο, το επόμενο τέταρτο σε + επίπεδο, το επόμενο τέταρτο σε - κ.ο.κ. Συνεχίζουμε έτσι, δηλαδή στο προηγούμενο παράγοντα λαμβάνουμε το  $1/8$  των πειραμάτων όπου διαδοχικά αλλάζουμε πρόσημο, ενώ στον 1 παράγοντα αλλάζουμε πρόσημο από - σε + ανά πείραμα. Η παραπάνω λογική δημιουργεί την τυποποιημένη σειρά των πειραμάτων, όπως φαίνεται στον Πίνακα 6 παραδειγματικά για  $2^4$  σχεδιασμούς. [55]

Πίνακας 6 Μήτρα σχεδίασης  $2^4$  πλήρους παραγοντικού πειράματος

Αριθμός πειραμάτων $2^4$	Θέση παράγοντα			
	1	2	3	4
1	-	-	-	-
2	+	-	-	-
3	-	+	-	-
4	+	+	-	-
5	-	-	+	-
6	+	-	+	-
7	-	+	+	-
8	+	+	+	-
9	-	-	-	+
10	+	-	-	+
11	-	+	-	+
12	+	+	-	+
13	-	-	+	+
14	+	-	+	+
15	-	+	+	+
16	+	+	+	+

Ο πίνακας μοντελοποίησης ενός παραγοντικού πειράματος βοηθάει στον υπολογισμό των επιδράσεων για κάθε κύριο παράγοντα αλλά και για κάθε αλληλοεπίδραση. Ουσιαστικά ο πίνακας μοντελοποίησης παρουσιάζει τα πρόσημα που θα χρησιμοποιηθούν στον υπολογισμό των επιδράσεων των κυρίων παραγόντων και αλληλοεπιδράσεων.

### 4.3. Βελτιστοποίηση

Η μαθηματική διαδικασία σύμφωνα με την οποία επιχειρείται η επίτευξη των καλύτερων δυνατών τιμών των εξαρτημένων μεταβλητών (αποκρίσεων), που αποτελούν χαρακτηριστικά ποιότητας του προϊόντος, ονομάζεται βελτιστοποίηση. Τα τελευταία χρόνια, όλο και περισσότερο χρησιμοποιούνται από τους επιστήμονες κατάλληλες μαθηματικές διαδικασίες για την επιλογή των τιμών των παραμέτρων (ανεξάρτητες μεταβλητές), που εξασφαλίζουν την παραγωγή προϊόντων με τα επιθυμητά χαρακτηριστικά [56, 57, 58, 59, 60, 61]. Η συνήθης πρακτική που χρησιμοποιείται στη βελτιστοποίηση είναι ο στατιστικός σχεδιασμός των πειραμάτων. Έτσι καθορίζονται οι παράγοντες που έχουν στατιστικώς σημαντική επίδραση, ενώ γίνεται ανάπτυξη εμπειρικών προτύπων πρώτου ή δεύτερου βαθμού με τη χρήση μεθόδων όπως οι επιφάνειες απόκρισης (Response surface methods – RSM). Συνήθως ένα πολυώνυμο δεύτερου βαθμού χρησιμοποιείται για την περιγραφή αυτής της συνάρτησης. Ο στόχος της περιγραφής της επιφάνειας απόκρισης είναι η εύρεση της συντομότερης οδού που οδηγεί στο βέλτιστο σημείο ή στην περιοχή που είναι το βέλτιστο. Στην περίπτωση που είναι επιθυμητή η βελτιστοποίηση πολλαπλών αποκρίσεων, αντί της τρισδιάστατης επιφάνειας προτιμάται η κατασκευή των ισοϋψών καμπυλών (contour plots). Προβάλλεται η μια καμπύλη πάνω στην άλλη και έτσι καθορίζεται η περιοχή όπου τα βέλτιστα της κάθε απόκρισης αλληλεπικαλύπτονται. [62, 63] Αυτή η τεχνική περιορίζεται από τον αριθμό των πειραματικών αποκρίσεων, οι οποίες πρέπει να είναι μέχρι τρεις, και από το γεγονός ότι όλες οι αποκρίσεις πρέπει να είναι στην ίδια κλίμακα. Συνήθως με αυτό τον τρόπο προσδιορίζεται μια περιοχή μέσα στην οποία βρίσκεται ο βέλτιστος συνδυασμός των παραγόντων.

Για την προσαρμογή πολυωνύμου δευτέρας τάξεως και την κατασκευή επιφανειών απόκρισης τρία είδη σχεδιασμών είναι διαθέσιμα:

- Ο κεντρικός σύνθετος σχεδιασμός (Central Composite Design)
- Ο σχεδιασμός του Box-Benken
- Ο σχεδιασμός Doehlert

Οι σχεδιασμοί αυτοί βρίσκουν εφαρμογή στην περίπτωση που μελετώνται παράγοντες ποσοτικού χαρακτήρα. Εάν υπάρχει και ποιοτικός παράγοντας τότε συνήθως ο σχεδιασμός των ποσοτικών παραγόντων επαναλαμβάνεται για κάθε επίπεδο του ποιοτικού παράγοντα. Στη συνέχεια, αναλύεται ο κεντρικός σύνθετος σχεδιασμός καθώς χρησιμοποιήθηκε κατά τον σχεδιασμό των πειραμάτων

### 4.4 Κεντρικός σύνθετος σχεδιασμός

Οι πλήρεις παραγοντικοί ή κλασματικοί σχεδιασμοί χρησιμοποιούνται για να γίνει ποιοτική επιλογή των κύριων παραγόντων. Εφόσον επιλεχθούν οι κύριοι παράγοντες, δηλαδή αυτοί που επηρεάζουν σε μεγαλύτερο βαθμό τη μελετώμενη διεργασία, ακολουθεί εκτενέστερη μελέτη για τον τρόπο με τον οποίο οι παράγοντες αλληλεπιδρούν μεταξύ τους και συσχετίζονται με την απόκριση ή αποκρίσεις. Για να συμβεί

κάτι τέτοιο πρέπει η μελέτη των παραγόντων να γίνει σε περισσότερα από δύο επίπεδα (τουλάχιστον 3). Θα έπρεπε λοιπόν να εκτελεστούν σε αυτή την περίπτωση  $3^k$  πειράματα, κάτι που θα αύξανε υπερβολικά τον συνολικό αριθμό των πειραμάτων για δεδομένο αριθμό παραγόντων. Σε αυτή την περίπτωση επιλέγονται τα λεγόμενα central composite designs (CCD), τα οποία αποτελούν τους αντίστοιχους κλασματικούς παραγοντικούς σχεδιασμούς τριών επιπέδων. Οι σχεδιασμοί αυτοί παρέχουν τη δυνατότητα να δημιουργηθούν οι επιφάνειες απόκρισης. Οι επιφάνειες αυτές περιγράφονται στον πειραματικό χώρο από την έννοια της καμπυλότητας, δηλαδή της μη γραμμικής συσχέτισης των παραγόντων με την απόκριση.

Οι κεντρικοί σύνθετοι σχεδιασμοί, για  $k$  παράγοντες, αποτελούνται από τρία μέρη:

- Έναν δυο επιπέδων παραγοντικό σχεδιασμό (factorial design), ο οποίος αποτελείται από  $2^k$  κυβικά σημεία (cubic points).
- Ένα σχεδιασμό αστέρια (star design), ο οποίος αποτελείται από  $2 \times k$  σημεία αστέρια ή αξονικά σημεία (star points ή axial points), με αποτέλεσμα να προστεθούν επιπλέον επίπεδα έτσι ώστε να δοθεί καμπυλότητα στο μοντέλο.
- Επαναλαμβανόμενα πειράματα,  $n$  πλήθους, στο κεντρικό σημείο (central point).

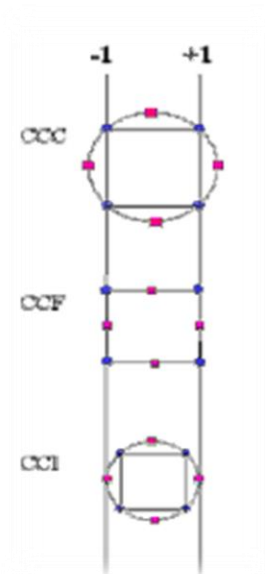
Επομένως πραγματοποιούνται  $2^k$  πειράματα στα σημεία του παραγοντικού σχεδιασμού (factorial design),  $2 \times k$  πειράματα στα σημεία αστέρια ή αξονικά σημεία (star points ή axial points) και  $n$  πειράματα στο κεντρικό σημείο. Γενικά, τα σημεία αστέρια ή αξονικά σημεία βρίσκονται σε απόσταση  $-a$  και  $+a$  από το κέντρο της πειραματικής περιοχής. Συνεπώς για κάθε παράγοντα πραγματοποιούνται πειράματα στα σημεία  $-a, -1, 0, +1, +a$ . Το  $a$  γενικά ισούται με  $(2^k)^{1/4}$ . [52]

Επιπλέον, υπάρχουν τρεις τύποι central composite design ανάλογα με την τιμή του  $|a|$ . Όταν το  $|a|$  είναι μεγαλύτερο του 1, τότε ονομάζεται central composite circumscribed (CCC), αυτό συμβαίνει όταν τα επίπεδα  $-1$  και  $+1$  δεν αποτελούν όρια του πειραματικού σχεδιασμού εφόσον τα αξονικά σημεία τίθενται εκτός αυτής της περιοχής. Ο σχεδιασμός αυτός απαιτεί πέντε επίπεδα για κάθε παράγοντα.

Όταν για πειραματικούς λόγους δεν είναι δυνατό να ξεπεραστούν τα πειραματικά όρια χρησιμοποιείται το central composite inscribed (CCI). Στην περίπτωση αυτή τα  $-a$  και  $+a$  βρίσκονται σε αποστάσεις ίσες με τα όρια του πειραματικού χώρου, επομένως ο σχεδιασμός είναι ολοκληρωτικά εντός των πειραματικών ορίων. Έτσι, αναγκαστικά τα επίπεδα  $-1$  και  $+1$  παίρνουν τιμές μικρότερες από  $a$  εφόσον βρίσκονται εντός της πειραματικής περιοχής. Ο σχεδιασμός αυτός απαιτεί επίσης πέντε επίπεδα για κάθε παράγοντα.

Ο τρίτος τύπος ονομάζεται central composite faced-centered (CCF), για τον οποίο ισχύει  $|a| = 1$ . Στην περίπτωση αυτή απαιτούνται τρία επίπεδα για κάθε παράγοντα. Επίσης, ο CCF είναι κυβικός σχεδιασμός σε αντίθεση με τους άλλους δύο που είναι σφαιρικοί. [64]

Στην Εικόνα 12 απεικονίζονται οι τρεις τύποι central composite design για δύο παράγοντες.



Εικόνα 12 Τρεις τύποι κεντρικού σύνθετοι σχεδιασμού για δύο παράγοντες [64]



## 5. Πειραματική διαδικασία

### 5.1 Πειραματική μεθοδολογία

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η εύρεση των βέλτιστων συνθηκών εξαγωγής υπολειμματικού λαδιού ως υλικό προστιθέμενης αξίας από απόβλητο διφασικό ελαιοτριβείου. Τα πειράματα έλαβαν χώρα στο εργαστήριο οργανικής χημικής τεχνολογίας της σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Πριν τη διεξαγωγή των πειραμάτων έγινε μία σειρά αναλύσεων στο απόβλητο με σκοπό τον χαρακτηρισμό του. Στη συνέχεια, το απόβλητο υποβλήθηκε σε οξίνιση με την προσθήκη θειικού οξέος και δισθενή θειικού σιδήρου και θέρμανση. Η επιλογή του θειικού οξέος έγινε προκειμένου να μειωθεί το pH, ενώ η προσθήκη του άλατος αυξάνει την ιοντική ισχύ και υποχρεώνει το έλαιο να διασπάσει τους δεσμούς του με τα στερεά σωματίδια. Για να εξεταστεί η επίδραση του κάθε παράγοντα στην εξαγωγή του υπολειμματικού λαδιού τα πειράματα εκτελέστηκαν με βάση παραγοντικό σχεδιασμό.

Αρχικά πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραμάτων οξίνισης στην οποία μετρήθηκαν το pH, το COD, η περιεκτικότητα σε λάδι και φαινολικές ενώσεις ώστε να προσδιοριστούν οι βέλτιστες συνθήκες. Στη συνέχεια, η πειραματική τεχνική εκτελέστηκε σε αυτές προκειμένου να επικυρωθεί το στατιστικό μοντέλο, ενώ στις συνθήκες αυτές πραγματοποιήθηκε επίσης πείραμα για τον υπολογισμό της κινητικής εξίσωσης εξαγωγής υπολειμματικού λαδιού. Τέλος, μελετήθηκαν τα χαρακτηριστικά του υπολειμματικού λαδιού και έγινε σύγκρισή τους σε σχέση με παρθένο ελαιόλαδο.

### 5.2 Πρώτες ύλες - αντιδραστήρια

#### Απόβλητο

Η πειραματική διαδικασία πραγματοποιήθηκε με τη χρήση αποβλήτου από διφασικό ελαιοτριβείο που βρίσκεται στη Θάσο. Περίπου 300 kg αποβλήτου μεταφέρθηκαν στο εργαστήριο Οργανικής Χημικής τεχνολογίας και αποθηκεύτηκαν σε δοχεία σε θερμοκρασία  $-30^{\circ}\text{C}$  για να αποφευχθεί η αλλοίωση των χαρακτηριστικών του.



Εικόνα 13 Απόβλητο ελαιοτριβείου μετά την προσθήκη απιονισμένου νερού

το

## Χημικά αντιδραστήρια

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για την οξίνιση του αποβλήτου ήταν θειικό οξύ  $\text{H}_2\text{SO}_4$  95.0-97.0% και δισθενής θειικός σίδηρος  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Για τον υπολογισμό του COD χρησιμοποιήθηκε διχρωμικό κάλιο  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ως διάλυμα χώνευσης, δείκτης φεροΐνης και ως τιτλοδότης 0.12M FAS ( $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), ενώ για τον υπολογισμό του περιεχομένου σε φαινολικά χρησιμοποιήθηκε αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu 2M, ανθρακικό νάτριο  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  και γαλλικό οξύ  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5$ . Για τον προσδιορισμό της σύνθεσης των λιπαρών οξέων του ελαίου χρησιμοποιήθηκαν  $\text{MeONa}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{HOI}$  και  $\text{He}$ . Τέλος, για την εύρεση της κινητικής της εκχύλισης χρησιμοποιήθηκε χλωριούχο νάτριο  $\text{NaCl}$  και εξάνιο  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ .

## 5.3 Συσκευές και όργανα

### Συσκευές

- Κωνικές φιάλες 1000 mL, 500 mL, 250 mL και 20 mL
- Σιφόνια 2 mL, 5 mL και 10 mL
- Σωληνάριου τύπου Falcon 15 mL και 50 mL
- Διαχωριστικές χοάνες 250 mL και 500 mL
- Φιάλη διήθησης κενού
- Πιπέτες 100  $\mu\text{L}$ , 200  $\mu\text{L}$ , 500  $\mu\text{L}$ , 1000  $\mu\text{L}$  και 5000  $\mu\text{L}$
- Δοκιμαστικοί σωλήνες
- Θερμόμετρο
- Πουάρ
- Μαγνητάκι αναδευτήρα
- Σύριγγα 10 mL

### Όργανα

- Θερμαινόμενοι μαγνητικοί αναδευτήρες (MEDLINE MS300)
- Αναλυτικός ζυγός (Mettler Toledo AB204)
- Ηλεκτρονικό πεχάμετρο (InoLab pH Level 1)
- Φυγόκεντρος (Beckman Centrifuge TJ-6Bench top)
- Φασματοφωτόμετρο (HITACHI U-2000)
- Χωνευτήρας COD (Hach 45600)
- Περιστροφικός αναδευτήρας (BIBBY STERILIN RE-100)
- Ζυγός προσδιορισμού υγρασίας (ADAM AMB50)
- GC

## 5.4 Αναλύσεις

Ακολουθεί λεπτομερής περιγραφή όλων των αναλυτικών μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν κατά την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

### Προσδιορισμός Συγκέντρωσης Ελαιόλαδου

Σύμφωνα με τη μέθοδο ISO 659:2009 πραγματοποιήθηκε εκχύλιση με εξάνιο ως διαλύτη χρησιμοποιώντας έναν εκχυλιστήρα τύπου Soxhlet [65]. Το απόβλητο αρχικά ξηράνθηκε και αλέσθηκε και 10 g του προεπεξεργασθέντος αποβλήτου προστέθηκαν μέσα σε φουίγγιο εκχύλισης που τοποθετήθηκε εντός του εξοπλισμού Soxhlet. Περίπου 250 mL εξανίου προστέθηκαν στη θερμαινόμενη φιάλη. Η διαδικασία εκχύλισης διήρκεσε 4 ώρες για να εξασφαλιστεί ότι δεν εξάγεται περαιτέρω έλαιο. Στη συνέχεια, το μίγμα εξανίου-ελαίου τοποθετήθηκε σε εξατμιστήρα στους 55° C υπό συνθήκες κενού για να διαχωριστεί το εκχυλισμένο έλαιο από το εξάνιο. Το εκχυλισμένο έλαιο στη συνέχεια ζυγίστηκε και εκφράστηκε ως % w/w (γραμμάρια ελαίου ανά γραμμάριο ξηρού αποβλήτου).

### Προσδιορισμός Ολικού Φαινολικού Περιεχομένου (TPC)

Για τον προσδιορισμό των φαινολικών ενώσεων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Folin - Ciocalteu. [66] Η μέθοδος αυτή ανιχνεύει το σύνολο των υδροξυ-φαινολομάδων (phenolic hydroxyl groups) που υπάρχει σε ένα δείγμα χωρίς όμως να τις διαχωρίζει. Βασίζεται στην ικανότητα των φαινολικών ενώσεων να ανάγουν τις ενώσεις του φωσφομολυβδαινικού οξέος (phosphomolybdic acid) και του φωσφοβολφραμικού οξέος (phosphotungstic acid) που περιέχονται στο αντιδραστήριο Folin - Ciocalteu, δημιουργώντας χρωμοφόρες ενώσεις (μπλε χρώματος).

Σε δοκιμαστικούς σωλήνες προστίθενται 0.5 mL αραιωμένου δείγματος και 0.25 mL αντιδραστήριου Folin. Ακολουθεί ανάδευση για 2 min και στη συνέχεια σε κάθε δοκιμαστικό σωλήνα γίνεται προσθήκη 2 mL κορεσμένου διαλύματος ανθρακικού νατρίου ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) επειδή η αναγωγική δράση (μεταφορά ηλεκτρονίων) των φαινολικών ενώσεων προάγεται σε αλκαλικό περιβάλλον. Έπειτα από έντονη ανάδευση, οι δοκιμαστικοί σωλήνες αφήνονται να ηρεμήσουν σε σκοτεινό χώρο για 2 h και ακολουθεί φωτομέτρηση στα 765 nm σε φασματοφωτόμετρο. Τα αποτελέσματα εκφράζονται σε ισοδύναμα γαλλικού οξέος (GAE), μέσω κατασκευής καμπύλης αναφοράς.

### Προσδιορισμός Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD)

Το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο αντιπροσωπεύει την ποσότητα οξυγόνου που απαιτείται για την οξείδωση όλων των οργανικών ουσιών με ισχυρό οξειδωτικό μέσο, σε όξινο περιβάλλον και υψηλή θερμοκρασία. Ο προσδιορισμός του έγινε σύμφωνα με την μέθοδο κλειστής επαναρροής, μέθοδος τιτλοδότησης 5220C. [67]

Αρχικά πραγματοποιείται 1:200 αραιώση των δειγμάτων. Σε δοκιμαστικούς σωλήνες 16x100mm τοποθετούνται 2.5 mL από κάθε δείγμα και 1.5 mL από το διάλυμα χώνευσης. Στη συνέχεια προστίθενται προσεκτικά 3.5 mL από το αντιδραστήριο του θειικού οξέος, έτσι ώστε να σχηματιστεί ένα στρώμα οξέος κάτω από το στρώμα δείγματος-διαλύματος χώνευσης. Οι δοκιμαστικοί σωλήνες πωματίζονται σφιχτά, ανακινούνται και τοποθετούνται σε φούρνο χώνευσης, που έχει προ θερμανθεί στους 150°C, για 2 h πίσω από προστατευτικό κάλυμμα. Μετά το πέρας των δύο ωρών τα

δείγματα αφήνονται να κρυώσουν σε θερμοκρασία δωματίου. Τέλος, τα δείγματα μεταφέρονται σε κωνικές φιάλες των 20 mL όπου προστίθενται 2 σταγόνες δείκτη φερϋνης και πραγματοποιείται η τιτλοδότηση με πρότυπο διάλυμα εναμμώνιου θειϊκού σιδήρου. Τα αποτελέσματα εκφράζονται με βάση την εξίσωση (1) ως mg O<sub>2</sub>/L.

$$\text{COD} = \frac{(A - B) \cdot M \cdot 800}{\text{mL δείγματος}} \quad (1)$$

όπου

A = mL FAS που χρησιμοποιήθηκαν στο τυφλό δείγμα,

B = mL FAS που χρησιμοποιήθηκαν στο δείγμα,

M = συγκέντρωση του δ/τος FAS, και

8000 = χλιοστογραμμοϊσοδύναμο βάρος του οξυγόνου × 1000 mL/L.

Τέλος οι τιμές που προκύπτουν από την παραπάνω εξίσωση πρέπει να πολλαπλασιαστούν με το 100 καθώς έχει πραγματοποιηθεί αραιώση των δειγμάτων.

#### Ανάλυση της σύνθεσης λιπαρών οξέων

Η ανάλυση της σύνθεσης των λιπαρών οξέων του υπολειμματικού ελαίου διεξήχθη μέσω παραγωγής μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων ακολουθώντας μία διεργασία αντίδρασης δύο σταδίων. Αρχικά, τα λιπαρά οξέα πέρασαν από ένα στάδιο διεστεροποίησης χρησιμοποιώντας μεθοξείδιο νατρίου (MeONa) ακολουθούμενο από ένα στάδιο εξατμίσεως χρησιμοποιώντας μεθανόλη και HOI ως όξινο καταλύτη. [68] Ο προσδιορισμός των FAME (Total Fatty Methyl Esters) διεξήχθη με GC-FID χρησιμοποιώντας φούρνο Fisons 8130 εφοδιασμένο με στήλη chrompack (60 m X 0,32 mm) και χρησιμοποιώντας ήλιο ως φορέα (2 mL / min).

#### **5.5 Πειραματική τεχνική**

Για την εξαγωγή του λαδιού από το απόβλητο διφασικού ελαιοτριβείου ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία. Σε κωνική φιάλη τοποθετήθηκαν 250 g αποβλήτου και διαλυτοποιήθηκαν με την προσθήκη συγκεκριμένης ποσότητας απιονισμένου νερού. Η κωνική φιάλη τοποθετήθηκε σε θερμαινόμενο μαγνητικό αναδευτήρα όπου έγινε προσθήκη θειϊκού οξέος και διαλύματος θειϊκού σιδήρου στις κατάλληλες ποσότητες σύμφωνα με τον πειραματικό σχεδιασμό. Η ανάδευση συνεχίστηκε για 1h κατά τη διάρκεια της οποίας λαμβάνονταν δείγματα και γινόταν καταγραφή του pH ανά τακτά χρονικά διαστήματα. Έπειτα, το περιεχόμενο της κωνικής φιάλης φυγοκεντρήθηκε στις 4000 rpm για 10 λεπτά και μεταφέρθηκε σε διαχωριστικές χοάνες προκειμένου να διαχωριστεί η υδατική φάση και το



Εικόνα 14 Παρασκευή διαλύματος θειϊκού υποσιδήρου

υπολειπόμενο λάδι από τη στερεή φάση. Η υδατική φάση που περιέχει το λάδι διηθήθηκε με τη χρήση διηθητικού ηθμού ώστε να απομακρυνθούν τυχόν στερεά υπολείμματα από τη διαδικασία της φυγοκέντρησης. Μετά το διαχωρισμό τους, το έλαιο συλλέχθηκε με τη βοήθεια μια σύριγγας, ζυγίστηκε και αποθηκεύτηκε στους 4°C.

### Κεντρικός Σύνθετος Σχεδιασμός

Σκοπό της πειραματικής διαδικασίας αποτελούσε ο προσδιορισμός της επίδρασης κάποιων από τις βασικές λειτουργικές παραμέτρους της πειραματικής διαδικασίας στην απόδοση του υπολειμματικού λαδιού. Από τον συνδυασμό των παραγόντων που επιλέχθηκαν κατασκευάστηκε ένας 3<sup>4</sup> κεντρικός σύνθετος σχεδιασμός για την αξιολόγηση των τεσσάρων παραμέτρων. Τα εύρη τους παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.

Πίνακας 7 Εύρη των τεσσάρων παραμέτρων του πειράματος CCD

Επίπεδο	Αναλογία στερεού /υγρού (% w/v)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (% v/w)	FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O (% w/w)	Θερμοκρασία (°C)
-2	0.250	0.60%	0.60%	50
-1	0.333	0.80%	0.80%	55
0	0.417	1.00%	1.00%	60
1	0.500	1.20%	1.20%	65
2	0.583	1.40%	1.40%	70

Ο αριθμός των πειραμάτων (N) για τον κεντρικό σύνθετο σχεδιασμό βασίστηκε στον αριθμό των παραγόντων σχεδιασμού (k= 4) με τέσσερα κέντρα σχεδιασμού όπως ακολουθεί:  $N = 2^k + 2k + 4 = 28$  πειράματα. Στην περίπτωση ενός πλήρους παραγοντικού σχεδιασμού δεύτερης τάξης (Full second order factorial design) με ένα κέντρο σχεδιασμού, ο αριθμός των πειραμάτων θα ήταν:  $N = 3^k + 1 = 82$  πειράματα. Συνεπώς, η μείωση του αριθμού των πειραμάτων χρησιμοποιώντας έναν κεντρικό σύνθετο σχεδιασμό για την κατασκευή ενός μοντέλου δεύτερης τάξης από ένα πλήρη παραγοντικό σχεδιασμό είναι σημαντική και για αυτό επιλέχθηκε ο συγκεκριμένος τύπος.

Βάσει των παραπάνω η σειρά πειραμάτων πραγματοποιήθηκε στις εξής συνθήκες:

Πίνακας 8 Σειρά πειραμάτων

α/α	Προστιθέμενη ποσότητα απιονισμένου (mL)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (mL)	FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O (g)	Θερμοκρασία (°C)
1	500	3	3	65
2	500	3	3	55
3	500	3	2	65
4	500	3	2	55
5	500	2	3	65
6	500	2	3	55
7	500	2	2	65

8	500	2	2	55
9	750	3	3	65
10	750	3	3	55
11	750	3	2	65
12	750	3	2	55
13	750	2	3	65
14	750	2	3	55
15	750	2	2	65
16	750	2	2	55
17	600	2.5	2.5	60
18	600	2.5	2.5	60
19	600	2.5	2.5	60
20	600	2.5	2.5	60
21	438	2.5	2.5	60
22	1000	2.5	2.5	60
23	600	3.5	2.5	60
24	600	1.5	2.5	60
25	600	2.5	3.5	60
26	600	2.5	1.5	60
27	600	2.5	2.5	50
28	600	2.5	2.5	70

### 5.6 Κινητικό μοντέλο εκχύλισης

Για την εύρεση του κινητικού μοντέλου εκχύλισης το πείραμα οξίνισης πραγματοποιήθηκε στις βέλτιστες συνθήκες (Κεφάλαιο 6.3): (-2) αναλογία στερεού/υγρού, (+2)  $H_2SO_4$ , (-2)  $FeSO_4$ , (+2) θερμοκρασία. Επομένως, σε 127g αποβλήτου προστέθηκαν 508 mL απιονισμένου νερού, 3.5 mL  $H_2SO_4$ , 1.5g  $FeSO_4$  και το πείραμα πραγματοποιήθηκε στους 70°C για 2h. Κατά την εκτέλεση του πειράματος έγινε λήψη δειγμάτων των 15 mL στους χρόνους των 0, 10, 20, 30, 45, 60, 90 και 120 min. Στη συνέχεια, τα δείγματα φυγοκεντρήθηκαν για 20 min και προκειμένου να αυξηθεί η ιοντική ισχύς του υδατικού διαλύματος, κορεσμένο διάλυμα χλωριούχου νατρίου (17.55 g NaCl σε 50 mL απιονισμένο νερό) προστέθηκε στην απαιτούμενη ποσότητα στα δείγματα ώστε ο τελικός όγκος να είναι 50 mL. Έγινε προσθήκη 50 mL εξανίου και τα τελικά δείγματα αφήθηκαν σε διαχωριστικές χοάνες όπου έγινε διαχωρισμός των φαινολικών συστατικών από το λάδι και το εξάνιο. Τέλος, το υπολειπόμενο λάδι κάθε δείγματος αφαιρέθηκε με τη χρήση περιστροφικού αναδευτήρα.

## 6. Αποτελέσματα - Συζήτηση

### 6.1 Χαρακτηρισμός αποβλήτου

Για τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών του αποβλήτου του διφασικού ελαιοτριβείου πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις για την υγρασία, το COD, το ολικό φαινολικό περιεχόμενο και το υπολειμματικό λάδι.

Για τον υπολογισμό του COD και του ολικού φαινολικού περιεχομένου πραγματοποιήθηκαν διαδοχικές εκχυλίσσεις του αποβλήτου στο κεντρικό σημείο της πειραματικής διαδικασίας χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη, έπειτα από την πρώτη εκχύλιση, τη στερεή φάση που προκύπτει από την εκτέλεση του πειράματος.

Το άθροισμα των τιμών κάθε εκχύλισης αποτέλεσε το συνολικό COD και ολικό φαινολικό περιεχόμενο αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 9 Χαρακτηρισμός αποβλήτου διφασικού ελαιοτριβείου

Υγρασία (% w/w)	78.0
Περιεχόμενο σε λάδι (% w/w)	10.2
COD (kg/m <sup>3</sup> )	30.0
Ολικό φαινολικό περιεχόμενο (g/L)	10.0

### 6.2 Πειραματικά αποτελέσματα

Όπως αναφέρθηκε και στην πειραματική διαδικασία, με την εκτέλεση των πειραμάτων έγινε υπολογισμός της ποσότητας υπολειπόμενου ελαίου που συλλέχθηκε, του COD και του ολικού φαινολικού περιεχομένου της υδατικής φάσης. Στον Πίνακα 10 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα αυτά ανά g ξηρής ύλης αποβλήτου.

Πίνακας 10 Πειραματικά αποτελέσματα

α/α	Αραίωση	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	Θερμοκρασία	Λάδι (mg/g)	COD (gO <sub>2</sub> /g)	TPC (mg/g)
1	1	1	1	1	34.0	1.29	35.2
2	1	1	1	-1	32.9	1.94	33.8
3	1	1	-1	1	38.5	1.94	31.7
4	1	1	-1	-1	36.6	1.94	34.9
5	1	-1	1	1	38.6	2.26	29.8
6	1	-1	1	-1	29.8	1.94	34.0
7	1	-1	-1	1	34.7	1.94	33.8
8	1	-1	-1	-1	31.2	1.94	32.6
9	-1	1	1	1	25.7	2.25	41.2
10	-1	1	1	-1	36.1	2.70	37.6
11	-1	1	-1	1	39.4	1.80	40.1
12	-1	1	-1	-1	25.2	1.80	40.9
13	-1	-1	1	1	36.0	1.80	30.4

14	-1	-1	1	-1	35.5	2.70	40.1
15	-1	-1	-1	1	33.0	1.80	33.6
16	-1	-1	-1	-1	28.9	1.80	37.0
17	0	0	0	0	38.8	2.24	36.7
18	0	0	0	0	39.2	2.24	36.9
19	0	0	0	0	39.6	2.24	36.5
20	0	0	0	0	38.4	2.24	37.2
21	2	0	0	0	43.7	2.04	32.4
22	-2	0	0	0	31.8	2.31	48.2
23	0	2	0	0	25.5	2.24	36.4
24	0	-2	0	0	36.2	0.75	34.5
25	0	0	2	0	38.0	2.24	39.6
26	0	0	-2	0	33.2	0.75	35.9
27	0	0	0	-2	27.3	1.50	36.6
28	0	0	0	2	23.9	1.50	36.9

Από τα παραπάνω βλέπουμε ότι η μέγιστη ανάκτηση ελαίου αντιστοιχεί σε 43.7 mg/g στο πείραμα 21, όπου η αναλογία στερεού προς υγρό βρίσκεται στο επίπεδο 2, ενώ η μικρότερη ανάκτηση αντιστοιχεί σε 23.9 mg/g στο πείραμα 28 όπου η θερμοκρασία βρίσκεται στο επίπεδο -2. Στα κέντρα σχεδιασμού παρουσιάζονται επίσης υψηλές ανακτήσεις ελαίου. Αναφορικά με το COD εμφανίζονται σχετικά μικρές διαφοροποιήσεις, με τη μικρότερη τιμή του να φτάνει το 0.75 στο πείραμα 26 όπου ο διαλυμένος σίδηρος βρίσκεται στο επίπεδο -2. Τέλος, υψηλές τιμές ολικού φαινολικού περιεχομένου παρουσιάζονται σε υψηλές αραιώσεις, με την υψηλότερη τιμή να αντιστοιχεί σε 48.2 mg/g στο πείραμα 22 όπου η αναλογία στερεού/υγρού είναι στο επίπεδο -2.

### 6.3 Προσομοίωση στατιστικού μοντέλου

Όπως αναφέρθηκε και στο πειραματικό μέρος (Κεφάλαιο 5.5) για την βελτιστοποίηση της διεργασίας χρησιμοποιήθηκε ο κεντρικός σύνθετος σχεδιασμός. Τέσσερις παράγοντες, η αναλογία αποβλήτου προς νερό, η ποσότητα θειικού οξέος, η ποσότητα θειικού υποσιδήρου και η θερμοκρασία αξιολογήθηκαν με τη χρήση του κεντρικού σύνθετου σχεδιασμού. Με τη χρήση αυτού του τύπου σχεδιασμού λαμβάνονται αξιόπιστες πληροφορίες για την επίδραση των τεσσάρων παραγόντων στη εξαγωγή υπολειμματικού ελαίου. Επιπρόσθετα με την εφαρμογή της πολλαπλής ανάλυσης παλινδρόμησης στα αποτελέσματα των πειραμάτων του σχεδιασμού είναι δυνατή η εξαγωγή πολυωνύμων δευτέρου βαθμού που περιγράφουν την επίδραση των παραγόντων στην εξαγωγή. Μέσα από τον πειραματικό χώρο που περιγράφεται με τον κεντρικό σύνθετο σχεδιασμό θα επιλεγεί ο συνδυασμός εκείνος των παραγόντων που οδηγεί στις βέλτιστες συνθήκες.



Για την κωδικοποίηση των μεταβλητών που εξετάστηκαν έγινε χρήση της παρακάτω εξίσωσης:

$$x_f = \frac{X_f - X_f^{CP}}{\Delta X_f} \quad (2)$$

Όπου  $f$  είναι η ανεξάρτητη μεταβλητή ( $f = 1, \dots, 4$ ),  $x_f$  είναι η κωδικοποιημένη τιμή,  $X_f$  είναι η πραγματική τιμή,  $X_f^{CP}$  είναι η πραγματική τιμή στο κεντρικό σημείο και  $\Delta X_f$  είναι το διάστημα μεταβολής του παράγοντα.

Για την πρόβλεψη των πειραματικών αποκρίσεων έγινε χρήση της εξίσωσης 3

$$\begin{aligned} Y_{ελ} = & \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_4 x_4 + \beta_1 \beta_2 x_1 x_2 - \beta_1 \beta_3 x_1 x_3 + \beta_1 \beta_4 x_1 x_4 - \beta_2 \beta_3 x_2 x_3 - \beta_2 \beta_4 x_2 x_4 \\ & - \beta_3 \beta_4 x_3 x_4 + \beta_1 \beta_2 \beta_3 x_1 x_2 x_3 - \beta_1 \beta_2 \beta_4 x_1 x_2 x_4 + \beta_1 \beta_2 \beta_4 x_1 x_3 x_4 - \beta_2 \beta_3 \beta_4 x_2 x_3 x_4 \\ & + \beta_1 \beta_2 \beta_3 \beta_4 x_1 x_2 x_3 x_4 - \beta_1 \beta_1 x_1^2 - \beta_2 \beta_2 x_2^2 - \beta_3 \beta_3 x_3^2 - \beta_4 \beta_4 x_4^2 \end{aligned} \quad (3)$$

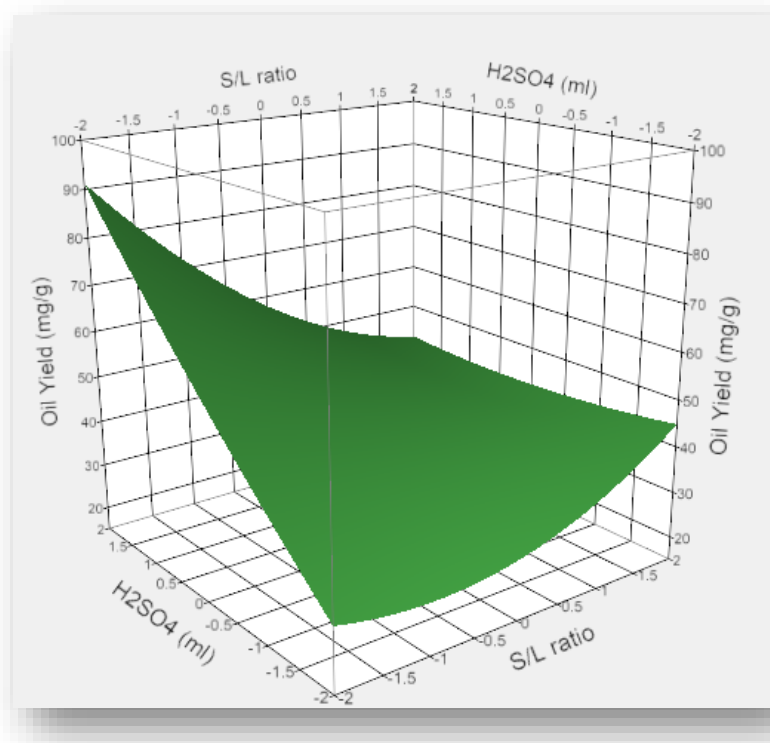
Όπου  $Y_{ελ}$  είναι η προβλεπόμενη απόκριση, δηλαδή το εκχύλισμα υπολειμματικού λαδιού σε mg/g ξηρού αποβλήτου,  $\beta_0$  είναι το στοιχείο παρακολούθησης,  $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4$  είναι τα γραμμικά αποτελέσματα των τεσσάρων μεταβλητών βελτιστοποίησης,  $\beta_1 \beta_2, \beta_1 \beta_3, \beta_1 \beta_4, \beta_2 \beta_3, \beta_2 \beta_4, \beta_3 \beta_4$  και  $\beta_1 \beta_2 \beta_4, \beta_1 \beta_3 \beta_4, \beta_2 \beta_3 \beta_4, \beta_1 \beta_2 \beta_3 \beta_4$  είναι οι τετραγωνικοί όροι για τις τέσσερις παραμέτρους βελτιστοποίησης.

Ο υπολογισμός των παραμέτρων βελτιστοποίησης έγινε με γραμμική παλινδρόμηση με τη χρήση του προγράμματος Matlab (R2007b).

Η ανάλυση διασποράς (ANOVA) που παρουσιάζεται στον Πίνακα 11 απέδειξε τη σημαντικότητα του δευτεροβάθμιου πολυωνυμικού μοντέλου με βάση την υψηλή τιμή του λόγου  $F$  (3.656) και το μικρό επίπεδο σημαντικότητας ( $p < 0.05$ ) στο επιλεγμένο επίπεδο εμπιστοσύνης. Η μη σημαντική έλλειψη προσαρμογής σε σχέση με το καθαρό σφάλμα καθώς και οι υψηλές τιμές του συντελεστή συσχέτισης του μοντέλου ( $R^2 = 0.90$ ) επιβεβαιώνουν επίσης την πολύ καλή προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα.

Πίνακας 11 Έλεγχος καλής προσαρμογής μοντέλου

Πηγή	Βαθμοί ελευθερίας	Άθροισμα τετραγώνων	Μέσο άθροισμα τετραγώνων	Τιμή $F$	$P > F$
Μοντέλο	19	653.59	34.40	3.656	0.033
Σφάλμα	8	75.27	9.41		
Έλλειψη προσαρμογής	5	74.47	14.89	55.85	0.0037
Καθαρό σφάλμα	3	0.80	0.27		
Σύνολο	8	75.27			



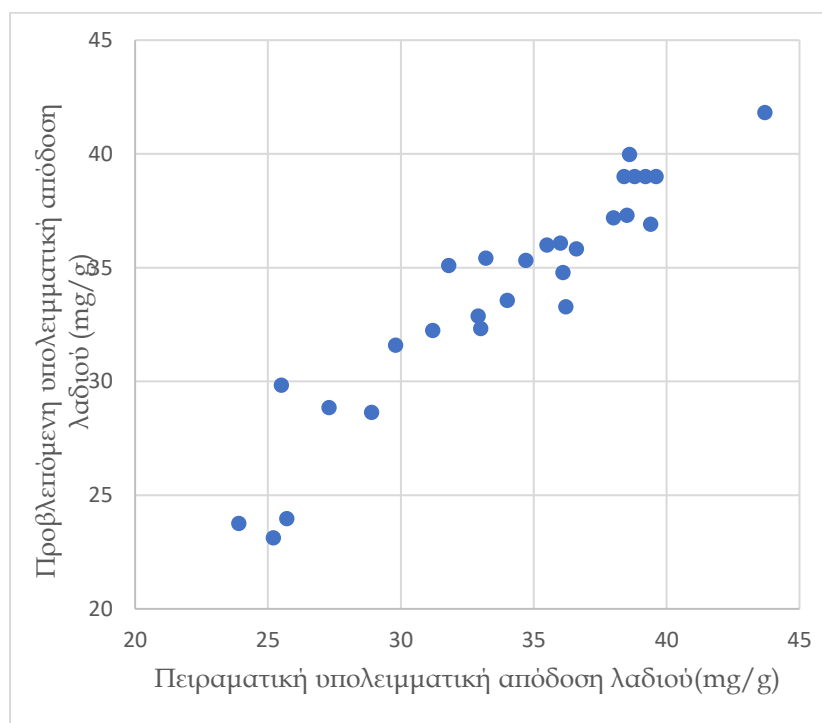
Εικόνα 15 Γραφική απεικόνιση της επιφάνειας του στατιστικού μοντέλου

Οι προβλεπόμενες τιμές από το μοντέλο παρουσιάζονται στον Πίνακα 12 συγκριτικά με τα πειραματικά αποτελέσματα.

Πίνακας 12 Προβλέψεις του μοντέλου κεντρικού σύνθετου σχεδιασμού

α/α	Αραίωση	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	Θερμοκρασία	Έλαιο	Προβλεπόμενη απόδοση ελαίου	Υπολειμματική απόδοση ελαίου
1	1	1	1	1	34.0	33.6	0.4
2	1	1	1	-1	32.9	32.8	0.0
3	1	1	-1	1	38.5	37.3	1.2
4	1	1	-1	-1	36.6	35.8	0.7
5	1	-1	1	1	38.6	39.9	-1.3
6	1	-1	1	-1	29.8	31.5	-1.7
7	1	-1	-1	1	34.7	35.3	-0.6
8	1	-1	-1	-1	31.2	32.2	-1.0
9	-1	1	1	1	25.7	23.9	1.7
10	-1	1	1	-1	36.1	34.7	1.3
11	-1	1	-1	1	39.4	36.9	2.4
12	-1	1	-1	-1	25.2	23.1	2.0

13	-1	-1	1	1	36.0	36.0	-0.1
14	-1	-1	1	-1	35.5	35.9	-0.4
15	-1	-1	-1	1	33.0	32.3	0.6
16	-1	-1	-1	-1	28.9	28.6	0.2
17	0	0	0	0	38.8	39.0	-0.2
18	0	0	0	0	39.2	39.0	0.2
19	0	0	0	0	39.6	39.0	0.6
20	0	0	0	0	38.4	39.0	-0.6
21	2	0	0	0	43.7	41.8	1.8
22	-2	0	0	0	31.8	35.0	-3.2
23	0	2	0	0	25.5	29.8	-4.3
24	0	-2	0	0	36.2	33.2	2.9
25	0	0	2	0	38.0	37.1	0.8
26	0	0	-2	0	33.2	35.4	-2.2
27	0	0	0	-2	27.3	28.8	-1.5
28	0	0	0	2	23.9	23.7	0.1



Εικόνα 16 Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων με αποτελέσματα στατιστικού μοντέλου

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε ανάλυση παλινδρόμησης για τον υπολογισμό των παραμέτρων της εξίσωσης (3) οι τιμές των οποίων παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 13 Υπολογισμός παραμέτρων εξίσωσης

Παράμετροι	Εκτίμηση	Σταθερό σφάλμα	Αναλογία $t$	Πιθανότητα $>  t $
Διαφορά ύψους	39.0	1.534	25.43	<,0001*
$\beta_1$	1.679	0.626	2.68	0.028*
$\beta_2$	-0.863	0.626	-1.38	0.206
$\beta_3$	0.446	0.626	0.71	0.497
$\beta_4$	1.271	0.626	2.03	0.077
$\beta_1 \beta_2$	0.919	0.767	1.20	0.265
$\beta_1 \beta_3$	-0.781	0.769	-1.02	0.338
$\beta_1 \beta_4$	0.431	0.767	0.56	0.589
$\beta_2 \beta_3$	-1.444	0.767	-1.88	0.096
$\beta_2 \beta_4$	-0.631	0.767	-0.82	0.434
$\beta_3 \beta_4$	-1.481	0.767	-1.93	0.089
$\beta_1 \beta_2 \beta_3$	0.106	0.767	0.14	0.893
$\beta_1 \beta_2 \beta_4$	-0.531	0.767	-0.69	0.508
$\beta_1 \beta_3 \beta_4$	2.044	0.767	2.67	0.029
$\beta_2 \beta_3 \beta_4$	-1.694	0.767	-2.21	0.058
$\beta_1 \beta_2 \beta_3 \beta_4$	0.931	0.767	1.21	0.259
$\beta_1 \beta_1$	-0.137	0.626	-0.22	0.833
$\beta_2 \beta_2$	-1.862	0.626	-2.97	0.018
$\beta_3 \beta_3$	-0.674	0.626	-1.08	0.313
$\beta_4 \beta_4$	-3.174	0.626	-5.07	0.001

Με βάση τα παραπάνω η εξίσωση (3) γράφεται:

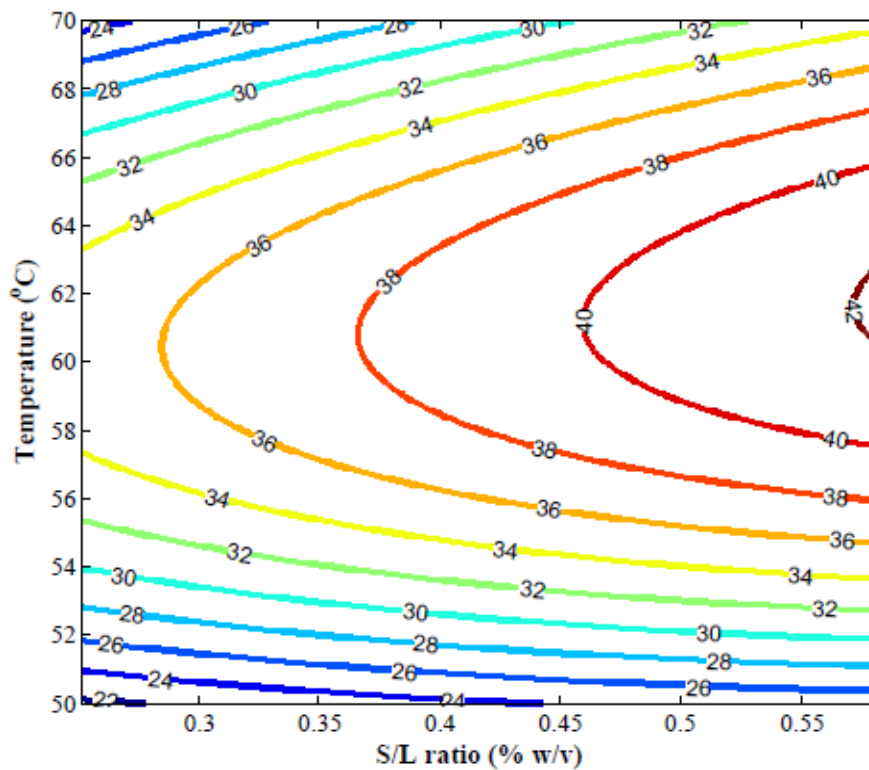
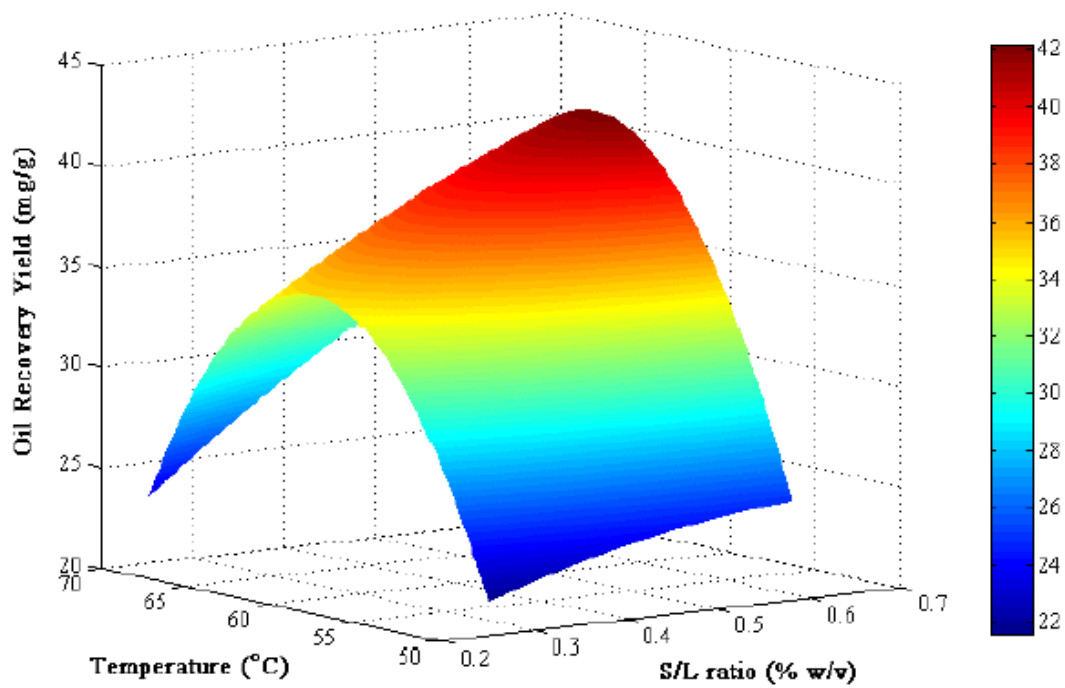
$$Y_{ελ} = 39 + 1,679x_1 + 0,0863x_2 + 0,446x_3 + 1,271x_4 + 0,919x_1x_2 - 0,78x_1x_3 + 0,431x_1x_4 - 1,444x_2x_3 - 0,631x_2x_4 - 1,481x_3x_4 + 0,106x_1x_2x_3 - 0,531x_1x_2x_4 + 2,044x_1x_3x_4 - 1,694x_2x_3x_4 - 0,136x_1^2 - 1,861x_2^2 - 0,674x_3^2 - 3,174x_4^2$$

Η σημαντικότητα κάθε παραμέτρου στο μοντέλο εκτιμήθηκε με την κατανομή t-Student. Από την ανάλυση που πραγματοποιήθηκε προκύπτει πως οι πιο σημαντικοί παράγοντες στην εξαγωγή υπολειμματικού λαδιού είναι το τετράγωνο της θερμοκρασίας ( $\beta_4 \beta_4$ ), το τετράγωνο του θεικού οξέος ( $\beta_2 \beta_2$ ), η αναλογία στερεού/υγρού ( $\beta_1$ ) και ο γραμμικός συνδυασμός του θεικού οξέος, του θεικού υποσιδήρου και της

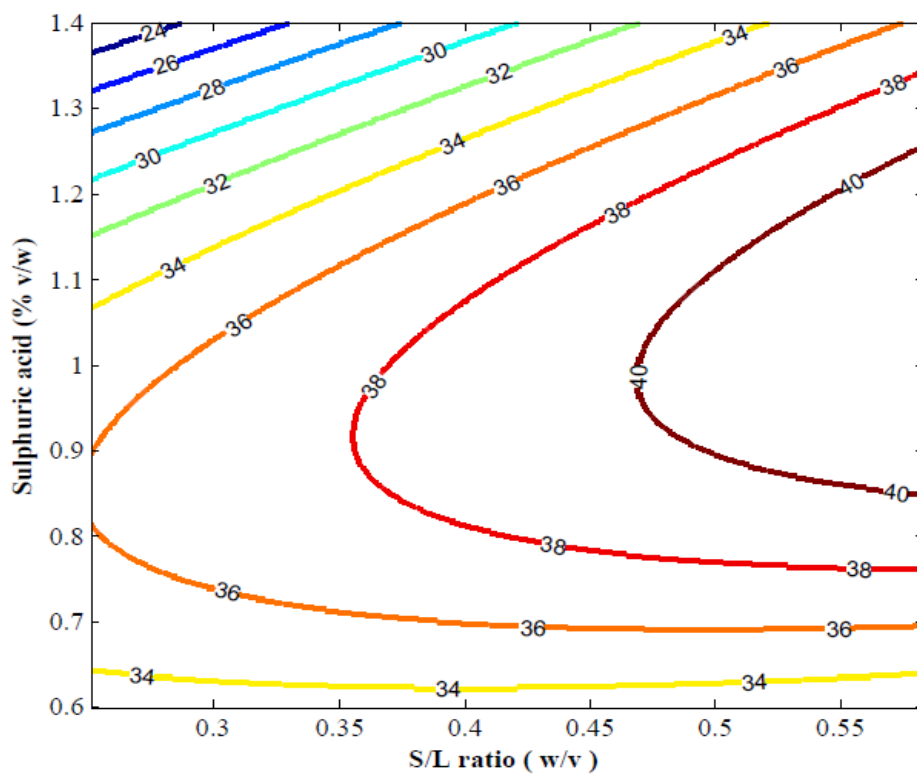
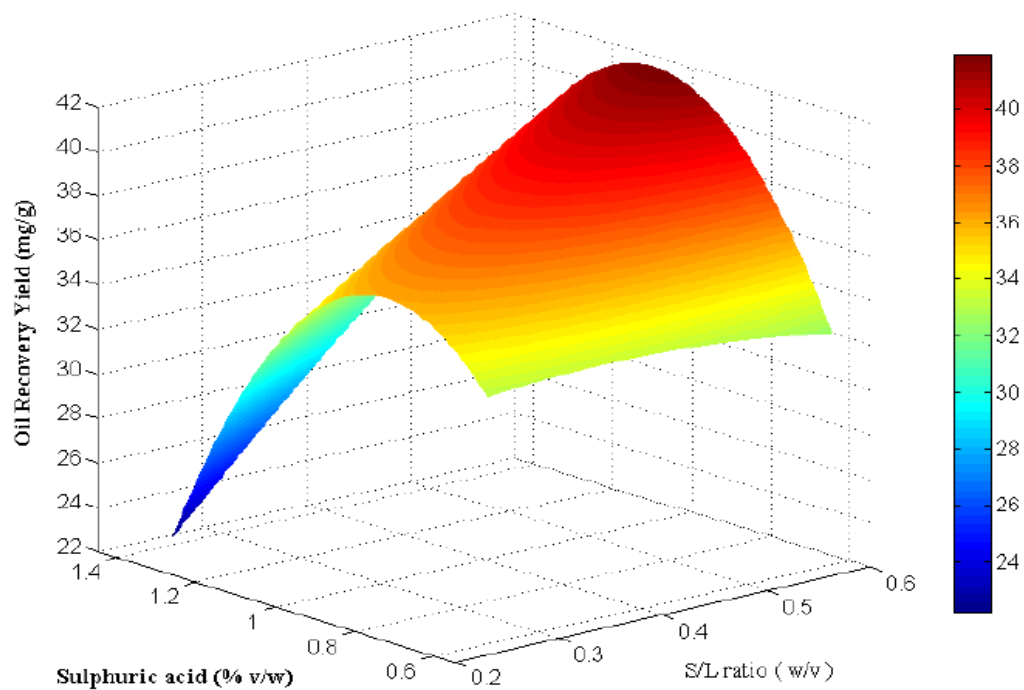
θερμοκρασίας ( $\beta_2 \beta_3 \beta_4$ ). Αντίθετα, ο γραμμικός συνδυασμός της αναλογίας στερεού/υγρού με το θειικό οξύ και το θειικό υποσιδήρο ( $\beta_1 \beta_2 \beta_3$ ), το τετράγωνο της αναλογίας στερεού/υγρού ( $\beta_1 \beta_1$ ) και ο γραμμικός συνδυασμός της αναλογίας στερεού/υγρού με τη θερμοκρασία ( $\beta_1 \beta_4$ ) αποδείχτηκαν στατιστικά μη σημαντικοί στην επίδραση του συστήματος.

Το πρόσημο των συντελεστών υποδεικνύει θετικές ή αρνητικές επιδράσεις στην απόκριση του συστήματος. Θετικοί συντελεστές των μεταβλητών δείχνουν ότι η εξαγωγή υπολειμματικού ελαίου αυξάνεται παρουσία υψηλών επιπέδων των αντίστοιχων μεταβλητών, ενώ αρνητικές επιδράσεις δείχνουν ότι αυξάνεται παρουσία χαμηλών επιπέδων των αντίστοιχων παραμέτρων.

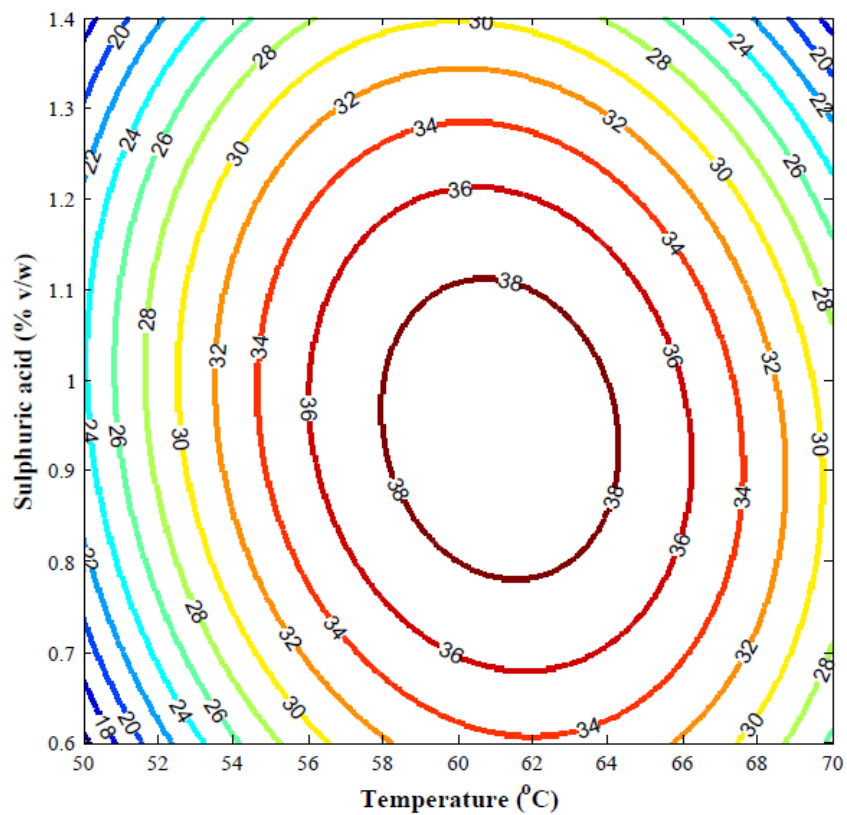
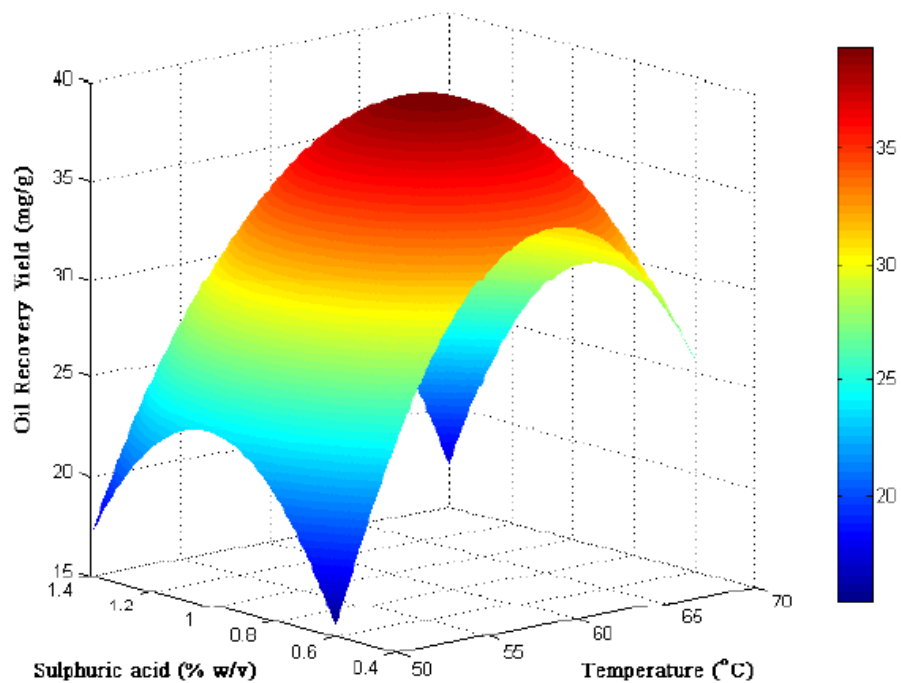
Οι τετραγωνικοί όροι υποδεικνύουν τον τρόπο κύρτωσης της επιφάνειας απόκρισης (καμπυλότητα της επιφάνειας). Το αρνητικό πρόσημο των τετραγωνικών όρων υποδεικνύει αποκλίνουσα επιφάνεια. Η επίδραση της κάθε παραμέτρου ξεχωριστά και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους παριστάνονται γραφικά με τις επιφάνειες απόκρισης και τα ισομετρικά γραφήματα των Εικόνων 17, 18 και 19. Λόγω της μη σημαντικής επίδρασης του  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  τα γραφήματα αυτής της παραμέτρου δεν παρουσιάζονται.



Εικόνα 17 Επιφάνεια απόκρισης και ισομετρικό γράφημα του ποσού υπολειμματικού ελαίου σε συνάρτηση της αναλογίας στερεού/υγρού και της θερμοκρασίας



Εικόνα 18 Επιφάνεια απόκρισης και ισομετρικό γράφημα του ποσού υπολειμματικού ελαίου σε συνάρτηση της αναλογίας στερεού/υγρού και του θειικού οξέος



Εικόνα 19 Επιφάνεια απόκρισης και ισομετρικό γράφημα του ποσού υπολειμματικού ελαίου σε συνάρτηση του θεικού οξέος και της θερμοκρασίας



Όπως φαίνεται στην Εικόνα 17, η εξαγωγή υπολειμματικού ελαίου αυξάνεται αναλογικά με την αύξηση της αναλογίας στερεού/ υγρού. Η αύξηση αυτή μπορεί να εξηγηθεί με την αύξηση του διαθέσιμου ελαίου για εξαγωγή λόγω της υψηλότερης ποσότητας αποβλήτου. Επίσης, η εξαγωγή εννοείται στην υψηλότερη θερμοκρασία. Αντίστοιχα συμπεράσματα προκύπτουν και από την Εικόνα 18, με αύξηση του θεικού οξέος να οδηγεί σε αύξηση του υπολειμματικού λαδιού. Τέλος, στην Εικόνα 19 παρατηρούμε ότι η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση της εξαγωγής ελαίου περνώντας από τη μέγιστη τιμή. Ωστόσο, όταν η θερμοκρασία αυξηθεί πάνω από τη βέλτιστη τιμή μπορεί να γίνει περιοριστικός παράγοντας. Παρόμοια τάση παρατηρείται και στην περίπτωση του θεικού οξέος.

Οι βέλτιστες συνθήκες για την αριστοποίηση των παραμέτρων που λήφθηκαν από τα μοντέλα μέσα στα όρια του σχεδιασμού υπολογίστηκαν και παρουσιάζονται στον Πίνακα 14. Όπως προκύπτει από τον πίνακα, η εξαγωγή υπολειμματικού ελαίου εννοείται στο χαμηλότερο επίπεδο της αναλογίας στερεού προς υγρό και του θεικού υποσιδήρου, στη μεγαλύτερη ποσότητα θεικού οξέος και στη μέγιστη θερμοκρασία.

Πίνακας 14 Βέλτιστες συνθήκες των παραγόντων σχεδιασμού για την αριστοποίηση των αποκρίσεων

Αναλογία στερεού / υγρού	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	Θερμοκρασία
-2	+2	-2	+2

## 6.4 Επικύρωση μοντέλου - κινητικό μοντέλο στις βέλτιστες συνθήκες

### Επικύρωση μοντέλου

Η μελέτη επιβεβαίωσης αποτελεί το τελευταίο κύριο στάδιο εφαρμογής της μεθοδολογίας απόκρισης ως μεθόδου βελτιστοποίησης, διεξάγεται υπό τις βέλτιστες συνθήκες και περιλαμβάνει σύγκριση των εξαγόμενων αποτελεσμάτων της μελέτης με τα προβλεπόμενα από το μοντέλο. Η συμφωνία των αποτελεσμάτων των πειραμάτων επιβεβαίωσης με τα προβλεπόμενα από το μοντέλο, υποδηλώνουν αφενός την επάρκεια του μοντέλου να περιγράψει ικανοποιητικά το μελετώμενο σύστημα. Αφετέρου, υποδεικνύεται η ανοχή του μοντέλου σε εξωτερικούς θορύβους και μεταβολές στα επίπεδα των παραμέτρων. [69]

Με σκοπό την επικύρωση της επάρκειας του μοντέλου διεξάχθηκαν πειράματα εφαρμόζοντας τις βέλτιστες συνθήκες (-2) αναλογία στερεού/υγρού, (+2)  $H_2SO_4$ , (-2)  $FeSO_4$ , (+2) θερμοκρασία. Το έλαιο που εξάχθηκε ισούται με 47.7 mg/g, ενώ η προβλεπόμενη τιμή του ήταν 62.7 mg/g. Αν και οι δύο τιμές αυτές παρουσιάζουν απόκλιση, το πειραματικό αποτέλεσμα είναι σημαντικά υψηλότερο από κάθε άλλο αποτέλεσμα που είχε επιτευχθεί κατά την εκτέλεση της σειράς πειραμάτων.

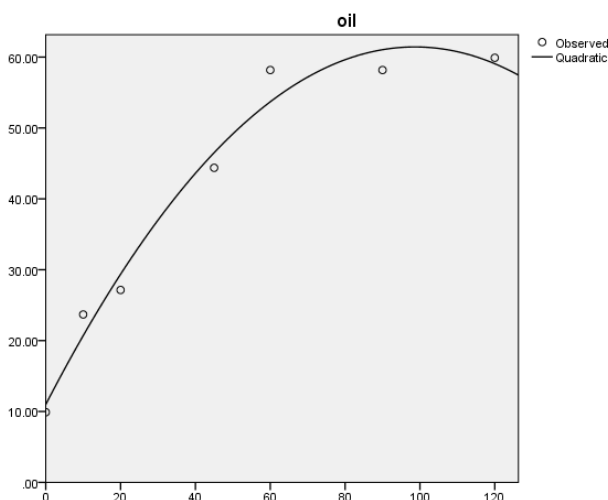
### Κινητικό μοντέλο

Η εκχύλιση στερεού-υγρού μπορεί να θεωρηθεί ως μια αντίστροφη διεργασία απορρόφησης. Έτσι μπορούν να εφαρμοστούν οι βασικές κινητικές εξισώσεις απορρόφησης.

Από την ανάλυση μη γραμμικής παλινδρόμησης βρέθηκε ότι ακολουθείται μια εξίσωση της μορφής

$$C_t = -0,05t^2 + 1.023t + 10.979$$

Η οποία είναι στατιστικά σημαντική με  $p < 0.001$  και  $R^2 = 0.98$



Εικόνα 20 Προσαρμογή καμπύλης

Καθώς το κινητικό μοντέλο δεύτερης τάξης βρέθηκε ότι μπορεί να δώσει τα καλύτερα αποτελέσματα, οι εξισώσεις που μπορούν να χρησιμοποιηθούν είναι οι εξής [70]:

$$\frac{dC_t}{dt} = k \cdot (C_e - C_t)^2 \quad (3)$$

Όπου  $k$  είναι η σταθερά του ρυθμού εκχύλισης (L/g min),  $C_e$  η συγκέντρωση ισορροπίας του λαδιού στο υγρό εκχύλισμα (g/L) (ικανότητα εκχύλισης) και  $C_t$  η συγκέντρωση λαδιού (g/L) στο υγρό εκχύλισης σε χρόνο εκχύλισης  $t$ . Με ολοκλήρωση της (3) για  $t = 0$  έως  $t$  και  $C_t = 0$  έως  $C_t$ , η εξίσωση παίρνει τη μορφή:

$$C_t = \frac{k \cdot t \cdot C_e^2}{1 + k \cdot t \cdot C_e} \quad (4)$$

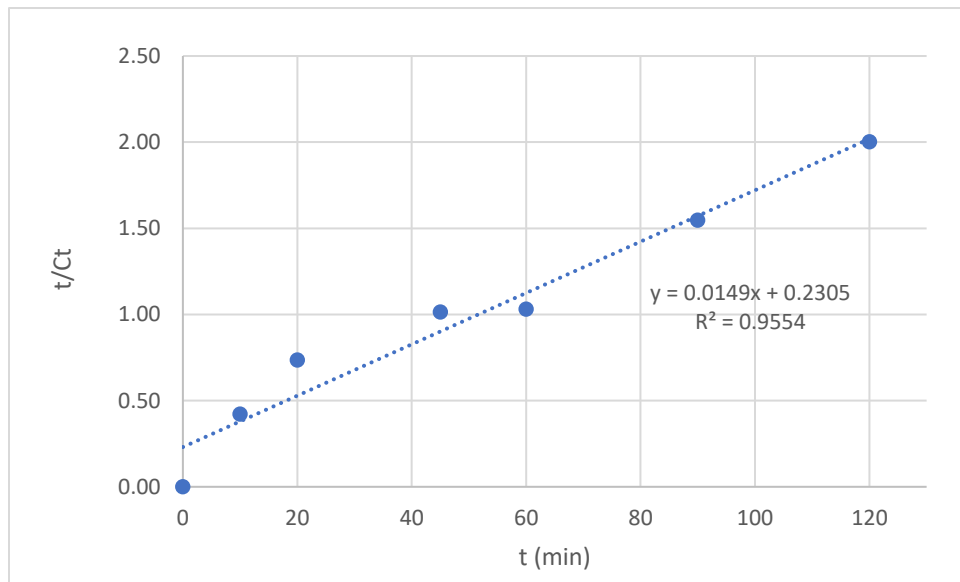
Γραμμικοποιώντας την εξίσωση (4):

$$\frac{t}{C_t} = \frac{1}{k \cdot C_e^2} + \frac{1}{C_e} = \frac{1}{h} + \frac{1}{C_e} \quad (5)$$

όπου  $h$  είναι ο αρχικός ρυθμός εκχύλισης (g/L min):

$$h = k \cdot C_e^2 \quad (6)$$

Στο Σχήμα 2 φαίνεται η μεταβολή του  $\frac{t}{C_t}$  σε σχέση με το χρόνο  $t$ . Η μεταξύ τους σχέση, είναι όπως παρατηρείται γραμμική, με  $R^2 = 0.9554$ , γεγονός που επιβεβαιώνει την ισχύ του κινητικού μοντέλου δεύτερης τάξης.



Εικόνα 21 Προσαρμογή του κινητικού μοντέλου δεύτερης τάξης στην εκχύλιση ελαιόλαδου

Από την εξίσωση ελαχίστων τετραγώνων του Σχήματος 2, προκύπτει:  $\frac{t}{C_t} = 0.0149 \cdot t + 0,2305$  άρα:  $C_e = 67.114$  mg/mL,  $h = 4.338$  mg/mL min και  $k = 9.631 \cdot 10^{-4}$  mL/mg min.

## 6.5 Ανάλυση υπολειμματικού λαδιού

Στον Πίνακα 14 παρουσιάζεται το προφίλ του υπολειμματικού ελαίου που εξάχθηκε από την πειραματική διαδικασία. Το βασικά λιπαρά οξέα του είναι το ολεϊκό οξύ 72% ( $\Delta^9$ C18:1), το παλμιτικό οξύ 10.9% (C16:0) και το λινολεϊκό οξύ 12.5% ( $\Delta^{9,12}$ C18:2). Υπάρχει ακόμα ένα μικρό ποσοστό στεατικού οξέος (C18:0). Όπως φαίνεται και από τον πίνακα η ανάλυση του υπολειμματικού ελαίου παρουσιάζει πολλές ομοιότητες με αυτή του παρθένου ελαιόλαδου, γεγονός που το καθιστά ένα προϊόν υψηλής αξίας με θέση στην αγορά.

Πίνακας 15 Σύγκριση του προφίλ λιπαρών οξέων παρθένου ελαιόλαδου και ελαίου που εκχυλίστηκε

Υπόστρωμα	% λιπαρών οξέων						
	C16:0	$\Delta^9$ C16:1	C18:0	$\Delta^9$ C18:1	$\Delta^{9,12}$ C18:2	$\Delta^{9,12,15}$ C18:3	Others
Παρθένο ελαιόλαδο	11.8	0.7	2.7	77.0	6.4	0.6	0.6
Λάδι που εκχυλίστηκε	10.9	0.6	2.5	72.0	12.5	0.7	0.7

## 7. Συμπεράσματα και προτάσεις

Στα πλαίσια της διπλωματικής εργασίας μελετήθηκε η εξαγωγή υπολειμματικού ελαίου σε σχέση με τέσσερεις παράγοντες καθώς και το κινητικό μοντέλο που ακολουθεί στις βέλτιστες συνθήκες.

Αναπτύχθηκε επιτυχώς στατιστικό μοντέλο για την βελτιστοποίηση της διαδικασίας εξαγωγής του ελαίου, σύμφωνα με το οποίο προσδιορίστηκαν το τετράγωνο της θερμοκρασίας, το τετράγωνο του θεικού οξέος, η αναλογία στερεού/υγρού και ο γραμμικός συνδυασμός του θεικού οξέος, του θεικού υποσιδήρου και της θερμοκρασίας ως οι πιο σημαντικοί παράγοντες. Προσδιορίστηκαν επίσης οι βέλτιστες συνθήκες για την εκτέλεση του πειράματος όπου υπολογίστηκε και η κινητική εξίσωση της εκχύλισης. Τέλος, μελετήθηκαν τα χαρακτηριστικά του υπολειμματικού ελαίου ως προς τα λιπαρά οξέα και βρέθηκαν ότι είναι αντίστοιχα με αυτά του παρθένου ελαιόλαδου.

Το γεγονός αυτό είναι μεγάλης σημασίας καθώς από έναν τόνο αποβλήτου ελαιοτριβείου με 78% υγρασία, είναι δυνατόν να εξαχθούν 10.5 kg υπολειμματικού ελαίου. Ως τώρα τα ελληνικά ελαιοτριβεία αδυνατούσαν να αξιοποιήσουν τα απόβλητά τους με έναν οικονομικά συμφέροντα τρόπο λόγω του μικρού τους μεγέθους και της εποχικότητας των δραστηριοτήτων τους. Η εφαρμογή της μεθόδου οξίνισης που μελετήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία δεν απαιτεί την εγκατάσταση καινούργιων μηχανημάτων ενώ χρησιμοποιεί απλά και φθηνά αντιδραστήρια.

Το υπολειμματικό λάδι είναι δυνατό να πουληθεί σε διωλιστήρια ελαιόλαδου. Η υδατική φάση που προκύπτει από την πειραματικά διαδικασία απαιτεί λόγω της υψηλής τιμής COD περαιτέρω επεξεργασία είτε με αναερόβια χώνευση είτε με εκχύλιση των φαινολικών συστατικών της. Τέλος, η στερεά φάση μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε διαδικασία κομποστοποίησης προκειμένου να παραχθεί ένα πρόσθετο εδάφους πλούσιο σε θρεπτικά συστατικά.

## Βιβλιογραφία

- [1] N. Liphshitz, R. Gophna, M. Hartman και G. Biger, «The beginning of olive (olea europaea) cultivation in the old world: A reassessment,» *Journal of Archaeological Science*, τόμ. 18, αρ. 4, pp. 441-453, 1991.
- [2] Χ. Συγγελάκης, Εφαρμογή νέων μεθόδων ελαιοσυλλογής. Ενημερωτικό εγχειρίδιο, Αθήνα: Ελαιουργική, 1986.
- [3] M. Loukas και C. B. Krimbas, «History of olive cultivars based on their genetic distances,» *Journal of Horticultural Science*, τόμ. 58, αρ. 1, pp. 121-127, 1983.
- [4] D. Boskou, *Olive Oil: Chemistry and Technology*, Champaign, Illinois: AOCS Press, 2006.
- [5] A. Kiritsakis, E. B. Lenart, W. C. Willet και R. J. Hernandez, *Olive Oil, From the Tree to the Table*, Wiley-Blackwell, 1998.
- [6] Α. Κ. Κυριτσάκης, *Ελαιόλαδο: Συμβατικό & Βιολογικό, Βρώσιμη ελιά - Πάστα ελιάς*, Θεσσαλονίκη: Ιδιωτική έκδοση, 2007.
- [7] J. Harwood και R. Aparicio-Ruiz, *Handbook of olive oil: Analysis and properties*, Gaithersburg, Maryland: Aspen Publishers, Inc., 2000.
- [8] Κ. Ποντίκης, *Ειδική Δενδροκομία: Ελαιοκομία*, Εκδόσεις Σταμούλη, 2000.
- [9] E. Fedeli, «Lipids of olives,» *Progress in the Chemistry of Fats and other Lipids*, τόμ. 15, αρ. 1, pp. 57-74, 1977.
- [10] [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://www.yara.gr/threpsi-lipansi/lipansh-elias/eliameiwsh-pareniaytoforias/>.
- [11] [Ηλεκτρονικό]. Available: [www.prosodol.gr](http://www.prosodol.gr) : Τίτλος έργου “Στρατηγικές για τη βελτίωση και προστασία της ποιότητας των εδαφών από τη διάθεση αποβλήτων ελαιοτριβείων στην περιοχή της Μεσογείου” (LIFE07 ENV/GR/000280)..
- [12] M. Niaounakis και C. P. Halvadakis, *Olive processing waste management: Literature Review and Patent Survey*, Elsevier, 2006.
- [13] Π. Μπλικά, «Βιοτεχνολογικές μέθοδοι επεξεργασίας υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου,» *Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών*, 2009.
- [14] E. Frankel, A. Bakhouché, J. Lozano- Sánchez, A. Segura-Carretero και A. Fernandez-Gutierrez, «Literature Review on Production Process To Obtain Extra Virgin Olive Oil Enriched in Bioactive Compounds. Potential Use of Byproducts as Alternative Sources of Polyphenols,» *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, τόμ. 61, αρ. 22, pp. 5179-5188, 2013.

- [15] Ε. Αγγελή, «Αποτόπωση της υφιστάμενης διαχείρισης αποβλήτων από βιομηχανικές μονάδες παραγωγής ελαιολάδου και επεξεργασίας γάλακτος - Δυνατότητες αξιοποίησης,» *Διπλωματική εργασία, ΔΠΜΣ Περιβάλλον και Ανάπτυξη*, 2014.
- [16] Χ. Λουκάκης, «Αποτοξικοποίηση αποβλήτων ελαιοτριβείων με οξειδωτικές διαδικασίες Fenton,» *Διδακτορική διατριβή, Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ*, 2010.
- [17] Α. G. Vlyssides, Μ. Loizides και Κ. Ρ. Karlis, «Integrated strategic approach for reusing olive oil extraction by-products,» *Journal of Cleaner Production*, τόμ. 12, αρ. 6, pp. 603-611, 2004.
- [18] Σ. Ντόλια, «Διαχείριση αποβλήτων ελαιουργείων: ανασκόπηση ερευνών και προβλήματα,» *Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών:Συστήματα Διαχείρισης Ενέργειας και Προστασίας Περιβάλλοντος, Συνεργασία Τμήματος Οργάνωσης και Διοίκησης Βιομηχανικών Διεργασιών, Πανεπιστήμιο Πειραιά και Σχολής Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο*, 2006.
- [19] Α. G. Vlyssides , Μ. Loizidou, Κ. Gimouhopoulos και Α. Zorpas, «Olive oil processing wastes production and their characteristics in relation to olive oil extraction methods,» *Fresenius Environmental Bulletin*, τόμ. 7, αρ. 5, pp. 308-313, 1998.
- [20] Α. Roig, Μ. Cayuela και Μ. Sánchez-Monedero, «An overview on olive mill wastes and their valorisation methods,» *Waste Manage*, τόμ. 26, αρ. 9, pp. 960-969, 2006.
- [21] Ν. Χρυσοβαλάντου, «Αξιολόγηση τριφασικής και διφασικής μεθόδου ελαιοποίησης του ελαιόκαρπου,» *Διεπιστημονικό - Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών "Επιστήμη και Τεχνολογία Υδάτινων Πόρων"*, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2010.
- [22] Π. Σ. Μπλίκια, «Βιοτεχνολογικές μέθοδοι επεξεργασίας υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου,» *Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Χημικών μηχανικών Πανεπιστήμιο Πατρών*, 2009.
- [23] Ι. Ε. Kapellakis, Κ. Ρ. Tsagarakis και J. C. Crowther, «Olive oil history, production and by-product management,» *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, τόμ. 7, αρ. 1, pp. 1-26, 2008.
- [24] J. A. Alburquerque, J. González, D. García και J. Cegarr, «Measuring detoxification and maturity in compost made from “alperujo”, the solid by-product of extracting olive oil by the two-phase centrifugation system,» *Chemosphere*, τόμ. 64, αρ. 3, pp. 470-477, 2006.
- [25] D. Boskou, History and characteristics of the olive tree. Olive oil: chemistry and technology, Champaign, Illinois: AOCS Press, 1996.
- [26] Ε. Tsagaraki, Η. Ν. Lazarides και . Κ. Β. Petrotos, «Olive Mill Wastewater Treatment,» σε *Utilization of By-Products and Treatment of Waste in the Food Industry*, Springer, 2006, pp. 133-157.
- [27] [Ηλεκτρονικό]. Available: [www.theoliveoilsource.com](http://www.theoliveoilsource.com).

- [28] J.-M. Aragon, Improvement of treatments and validation of the liquid-solid waste from the two-phases olive oil extraction, Project IMPROLIVE (FAIR. CT96-1420), Madrid, 2000.
- [29] Π. Φάκλαρης και Β. Σταματοπούλου, «Η ελιά και το λάδι στην αρχαία Ελλάδα», *Πρακτικά διεθνούς συνεδρίου*, 1999.
- [30] R. Spinelli και G. Picchi, «Industrial harvesting of olive tree pruning residue for energy biomass», *Biosource Technology*, τόμ. 101, αρ. 2, pp. 730-735, 2010.
- [31] A. G. Vlyssides, M. Loizides και P. Karlis, «Integrated strategic approach for reusing olive oil extraction by-products», *Journal of Cleaner Production*, pp. 603-611, 2004.
- [32] J. Fiestas Ros de Ursinos και R. Borja Padilla, «Use and treatment of olive mill wastewater: current situation and prospects in Spain», *Grasas y Aceites*, τόμ. 43, αρ. 2, p. 101-106, 1992.
- [33] A. Vlyssides, D. Bouranis, M. Loizidou και G. Karvouni, «Study of a demonstration plant for the co-composting of olive oil processing wastewater and solid residue», *Bioresource Technology*, τόμ. 56, αρ. 2, pp. 187-193, 1996.
- [34] G. Ouzounidou, G. Zervakis και F. Gaitis, «Raw and microbiologically detoxified olive mill waste and their impact on plant growth», *Terrestrial and Aquatic Environmental Toxicology*, τόμ. 4, αρ. 1, pp. 21-38, 2010.
- [35] Γ. Μπαλατσούρας, Σύγχρονη ελαιοκομία: Ελαιόλαδο, Αθήνα: Ιδιωτική έκδοση, 1997.
- [36] A. Barbera, C. Maucieri, V. Cavallaro, A. Ioppolo και G. Spagna, «Effects of spreading olive mill wastewater on soil properties and crops, a review», *Agricultural Water Management*, τόμ. 119, pp. 43-53, 2013.
- [37] K. Al-Malah, M. O. J. Azzam και N. Abu-Lail, «Olive Mills Effluent (OME) Wastewater Post-treatment Using Activated Clay», *Separation and Purification Technology*, τόμ. 20, αρ. 3, pp. 225-234, 2000.
- [38] V. Kavvadias, M. Doula, K. Komnitsas και N. Liakopoulou, «Disposal of olive oil mill wastes in evaporation ponds: effects on soil properties», *Journal of hazardous materials*, τόμ. 182, αρ. 1, pp. 144-155, 2010.
- [39] Γ. Λυμπεράτος, Διαχείριση στερών αποβλήτων, ΕΜΠ, 2013.
- [40] J. A. Alburquerque, J. González, D. Garcia και J. González, «Agrochemical characterisation of "alperujo", a solid by-product of the two-phase centrifugation method for olive oil extraction», *Bioresource Technology*, τόμ. 91, αρ. 2, pp. 195-200, 2004.
- [41] E. Giannoutsou, C. Meintanis και A. Karagouni, «Identification of yeast strains isolated from a two-phase decanter system olive oil waste and investigation of their ability for its fermentation», *Bioresource Technology*, τόμ. 93, αρ. 3, pp. 301-306, 2004.



- [42] P. Ollero, A. Serrera, R. Arjona και S. Alcantarilla, «The CO<sub>2</sub> gasification kinetics of olive residue,» *Biomass and Bioenergy*, τόμ. 24, αρ. 2, pp. 151-161, 2003.
- [43] J. Fernández Bolaño, A. Heredia, G. Rodríguez Gut, A. Jiménez και R. Guillén, «Method for obtaining purified hydroxytyrosol from products and by-products derived from the olive tree,» *EU Patent N° 1 369 407 A1*, 2003.
- [44] A. Clemente, R. Sánchez-Vioque, J. Vioque, J. Bautista και F. Millán, «Chemical composition of extracted dried olive pomaces containing two and three phases,» *Food Biotechnology*, τόμ. 11, αρ. 3, pp. 273-291, 2009.
- [45] J. Morillo, B. Antizar-Ladislao, M. Monteoliva-Sánchez, A. Ramos-Cormenzana και N. J. Russell, «Bioremediation and biovalorisation of olive-mill wastes,» *Applied Microbiology and Biotechnology*, τόμ. 82, pp. 25-39, 2009.
- [46] M. López , J. Moreno και A. Ramos-Cormenzana, «The effect of olive mill wastewaters variability on xanthan production,» *Applied Microbiology*, τόμ. 90, αρ. 5, pp. 829-835, 2001.
- [47] A. D'Annibale, G. Giovannozzi Sermanni, F. Federici και M. Petruccioli, «Olive-mill wastewaters: a promising substrate for microbial lipase production,» *Bioresource Technology*, τόμ. 97, αρ. 15, pp. 1828-1833, 2006.
- [48] M. Doula, J. L. Moreno-Ortego, F. Tinivella, V. Inglezakis, A. Sarris και K. Komnitsas, «Olive mill waste: Recent advances for the sustainable development of olive oil industry,» σε *Olive mill waste: Recent advances for sustainable management*, Chania, Academic Press, 2017, pp. 32-47.
- [49] A. Caputo, F. Scacchia και . P. Pelagagge, «Disposal of by-products in olive oil industry: waste-to-energy solutions,» *Appl. Therm. Eng.*, τόμ. 2, αρ. 23, p. 197-214, 2003.
- [50] N. Azbar, A. Bayram, A. Filibeli, A. Muezzinoglu, F. Sengul και A. Ozer, «A review of waste management options in olive oil production,» *Crit. Rev. Env. Sci. Tec.*, τόμ. 34, αρ. 3, pp. 209-247, 2004.
- [51] Ε. Τσίμας, «Παραγωγή ενέργειας από υγρά απόβλητα τυροκομείων,» *Διδακτορική διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών*, 2012.
- [52] D. Massart, B. Vandeginste, . L. Buydens, S. De Jong, P. Lewi και J. Smeyers-Verbeke, *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics*, Elsevier, 1998.
- [53] Π.-Π. Δ. Υψηλάντης, «Μεθοδολογία Αποκριτικών Επιφανειών-Σχεδιασμοί Υποσυνόλου,» *Διπλωματική Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, ΣΕΜΦΕ*, 2012.
- [54] Ε. Βαλαβανιώτη, «Ανάλυση & Εφαρμογές παραγοντικών σχεδιασμών,» *Διπλωματική εργασία, Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Τμήμα Στατιστικής και Αναλογιστικής Επιστήμης*, 2008.

- [55] Δ. Π. Κομίλης, «Πειραματικός Σχεδιασμός και Στατιστική Ανάλυση,» *Διπλωματική εργασία, Δημοκρίτειο Πανεπιστήμιο Θράκης, Πολυτεχνική Σχολή, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος*, 2006.
- [56] M. Turkoglu, «Mathematical modeling and optimization of rotary fluidized-bed coating process,» *Int.J. Pharm*, αρ. 88, pp. 75-78, 1992.
- [57] . J. McGurk και D. Lendram, «Use of statistical experimental design in laboratory scale formulation optimization and progression to plant scale,» *Drug Dev. Ind. Pharm*, τόμ. 17, αρ. 17, pp. 2341-2358, 1999.
- [58] D. Sharma, K. D. Yadav και S. Kumar, «Biotransformation of flower waste composting: Optimization of waste combinations using response surface methodology,» *Bioresource Technology*, τόμ. 270, pp. 198-207, 2018.
- [59] B. Venkatakrishnan, K. Sandhya, S. Abinandan, N. Vedaraman και K. Velappan, «Fixation of carbon dioxide and optimization of liming process waste produced in tanneries using response surface methodology,» *Journal of Cleaner Production*, τόμ. 209, pp. 855-861, 2019.
- [60] Y. Jing, Y. Gao, W. Wang, Y. Cheng, L. Ping, C. Ma και Y. Zhang, «Optimization of the extraction of polysaccharides from tobacco waste and their biological activities,» *International Journal of Biological Macromolecules*, τόμ. 91, pp. 188-197, 2016.
- [61] G. Mantzaras και E. A. Voudrias, «An optimization model for collection, haul, transfer, treatment and disposal of infectious medical waste: Application to a Greek region,» *Waste Management*, τόμ. 69, pp. 518-534, 2017.
- [62] V. Gupta, M. Assmuw, T. Beckert και J. Price, «A novel pH- and time- based multi-unit potential colonic drug delivery system. II. Optimization of multiple response variables,» *Int. J. Pharm*, τόμ. 213, pp. 93-102, 2001.
- [63] G. Hileman, M. Upadrasha και S. Neau, «Drug solubility effects on predicting optimum conditions for extrusion and spheronization of pellets,» *Pharm. Dev. Technol*, τόμ. 2, αρ. 1, pp. 43-52, 1997.
- [64] Α. Τσιμπονάκη, «Ανάπτυξη και εφαρμογή μεθόδου υγροχρωματογραφίας συζευγμένης με φασματομετρία μαζών (LC/MS/MS) για τον προσδιορισμό αλογονοοξικών οξέων σε ύδατα,» *Διπλωματική εργασία, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Σχολή Θετικών Επιστημών, Τμήμα Χημείας*, 2013.
- [65] PN-EN ISO 659:1999, *Oilseeds – Determination of oil content, (Reference method)*.
- [66] V. L. Singleton και J. A. Rossi, «Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents,» *Am. J. Enol. Viticult.*, τόμ. 16, pp. 144-158, 1985.
- [67] L. S. Clescerl, A. E. Greenberg και A. D. Eaton, *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*, Amer Public Health Assn, 1999.

- [68] E. Tsouko, V. Kachrimanidou, A. Gragoso dos Santos, M. Vitorino Lima, S. Papanikolaou, A. Machado de Castro, D. Guimaraes Freire και A. Koutinas, «Valorization of By-Products from Palm Oil Mills for the Production of Generic Fermentation Media for Microbial Oil Synthesis,» *Appl Biochem Biotechnol*, p. Media for Microbial Oil Synthesis, 2016.
- [69] V. Sakkas, M. A. Islam, C. Stalikas και T. Albanis, «Photocatalytic degradation using design of experiments: A review and example of the Congo red degradation,» *Journal of Hazardous Materials*, τόμ. 175, αρ. 1-3, pp. 33-44, 2010.
- [70] Z. Pan, W. Qu, H. Ma, G. Atungulu και T. McHugh, «Continuous and pulsed ultrasound-assisted extractions of antioxidants from pomegranate peel,» *Ultrasonics Sonochemistry*, αρ. 19, pp. 365-372, 2012.