

CONAMA 2022

CONGRESO NACIONAL DEL MEDIO AMBIENTE

Revalorización de Residuos de Algas y Fanerógamas Marinas mediante Tecnologías Limpias



Autora Principal: Ana Moral Rama (Universidad Pablo de Olavide).

Otros autores/as: Valeria Greyer Tobaría (Universidad Pablo de Olavide); Roberto Aguado García (Universidad de Girona); Antonio Tijero Cruz (Universidad Complutense de Madrid).

ÍNDICE

1. Título		
2. Resumen	2
3. Antecedentes	2
4. Objetivos	4
5. Impacto medioambiental y social	5
6. Resultados y discusión	5
7. Conclusiones	8
8. Agradecimientos	9
9. Bibliografía	9

RESUMEN

La eutrofización se produce debido a una acumulación excesiva de algas y fanerógamas marinas en las costas de las playas. Debido a ello, tiene lugar un aumento del número de insectos, nematodos y bacterias capaces de producir problemas sanitarios, medioambientales y económicos que afectan negativamente al turismo. Una alternativa sostenible a su recogida y eliminación es la reutilización como fuente renovable de celulosa para su posterior transformación en productos con valor añadido. La celulosa extraída mediante tecnologías limpias se modifica químicamente mediante reacciones de mercerización-cationización para obtener compuestos con capacidad coagulante-floculante que puedan competir con los floculantes sintéticos convencionales empleados en el tratamiento de aguas residuales reduciendo la producción de lodos, principal problema medioambiental de las depuradoras.

ANTECEDENTES

El mundo depende de los combustibles fósiles no renovables. El Sexto Informe de Evaluación sobre el Cambio Climático 2022 del IPCC [1] recomienda reducir el consumo de carbón y petróleo en un 79% antes del 2050, e identifica a la biomasa terrestre como la fuente de energía de tercera generación [2,3], si bien todavía presenta limitaciones como su bajo contenido energético, la estacionalidad y la disponibilidad geográfica discreta de las materias primas [4]. Los estudios actuales se centran en el empleo de residuos de biomasa terrestre (agrícolas, orgánicos, lodos de depuradora y verdes municipales) como fuente de energía [5-7], probando su capacidad para generar calor, electricidad y biocombustibles [8,9]. Sin embargo, su uso puede implicar el sacrificio de áreas naturales, la contaminación de vías fluviales (favoreciendo la eutrofización), la amenaza del suministro de alimentos y el aumento de las emisiones netas de carbono [10,11].

La revalorización de los residuos de biomasa terrestre como fuente de productos químicos y materiales no presenta los inconvenientes asociados a su uso como fuente de energía, puesto que se requieren volúmenes menores para satisfacer la demanda [12,13]. La celulosa se utiliza a escala industrial como materia prima en la fabricación de papel, tejidos, cosméticos, alimentos, etc. [14,15]. La Industria de la Celulosa se abastece de madera de árboles [16], y en menor proporción de cultivos textiles (algodón, lino, yute y cáñamo). Los problemas ambientales asociados al uso de madera han obligado a los investigadores a explorar nuevas fuentes de celulosa como las materias primas no madereras procedentes de la agricultura, o las podas de bosques y plantaciones [17,18]. Existen numerosos estudios sobre el uso de residuos de biomasa terrestre (agrícolas) como fuente de celulosa (aceite de palma con un 66,00% de celulosa [19], residuos de sésamo con un 66,40% de celulosa [20]). Además, su reutilización resuelve los problemas medioambientales asociados a la acumulación en bosques y campos de cultivo (incendios, aparición de plagas en la cubierta vegetal, etc.) [21].

Los procesos industriales tienen un papel importante en la transición hacia un sistema sostenible que retrase y ponga freno al cambio climático. Es necesario que industrias con un considerable impacto medioambiental, como es la de la celulosa, reduzcan la generación de contaminantes [22]. El documento de referencia de la Industria Papelera en la U.E. refleja el intercambio de información que publica la Oficina Europea para el Control y Prevención Integrada de la

Contaminación (European IPPC Bureau), en cumplimiento de la Directiva 2008/1/CE, donde se establecen las condiciones que han de cumplir los procesos de extracción de celulosa para que sean considerados como Mejores Técnicas Disponibles (MTD) [23]. Entre ellas, destaca la reducción del contenido final de lignina mediante deslignificación extendida y, en el caso de los procesos alcalinos al sulfato (Kraft), la reducción de la sulfidez e incluso, la eliminación total de azufre, sustituyéndolos por procesos en los que se emplea únicamente álcali, tales como la extracción “a la sosa” [24] o “a la potasa” [25], consideradas en la actualidad como “tecnologías limpias”. Sin embargo, a escala industrial, el proceso alcalino al sulfato continúa siendo el más utilizado. Numerosas investigaciones han vuelto al proceso más antiguo de extracción de celulosa, el alcalino con hidróxido de sodio o “a la sosa”, interesante por su rendimiento en celulosa, su respeto por el medio ambiente [26] y su efectividad en maderas de coníferas, frondosas, así como en residuos agrícolas. Holton en 1977 propuso la adición de una pequeña cantidad de antraquinona al proceso “a la sosa” lo que provocó un aumento en la velocidad de deslignificación, estabilizó los carbohidratos y aumentó el rendimiento en celulosa [27]. Esto se debe a que la antraquinona actúa como catalizador redox pasando a antrahidroquinona que ataca a las estructuras reactivas de la lignina [28]. Además, el proceso “a la sosa-antraquinona” presenta otras ventajas: a) se adapta a pequeñas producciones industriales [29]; b) presenta un alto rendimiento con tiempos de reacción cortos [30]; c) los licores residuales se pueden recuperar y reutilizar [31].

Las algas y fanerógamas marinas constituyen un elemento insustituible del medio costero al prevenir la erosión y participar en la oxigenación del mar [32]. La eutrofización es uno de los principales factores de estrés local para los ecosistemas marinos, particularmente en lugares con numerosos estuarios o un intenso desarrollo agrícola [33]. La importación de nutrientes inorgánicos desde la tierra (nitratos, fosfatos y materia orgánica disuelta), daña las comunidades pelágicas y bentónicas alterando el equilibrio del ecosistema [34]. El desequilibrio provoca el crecimiento desproporcionado de algas y fanerógamas marinas haciendo que el mar rechace cantidades importantes de biomasa, especialmente después de tormentas o mareas altas. Estos rechazos de biomasa se acumulan en las costas de las playas convirtiéndose en residuos [35] que aumentan la población de organismos saprofitos y causan un impacto negativo en el turismo. Debido a su relevancia para la economía de una región, los costes para su correcta eliminación o, si es posible, su valorización hacia energía o materiales están totalmente justificados [36].

La revalorización de los residuos de biomasa marina como fuente de energía presenta inconvenientes asociados al alto coste energético por su elevada cantidad de agua, alto contenido de compuestos inorgánicos, bajo poder calorífico, inestabilidad térmica y acidez [37-39]. La celulosa de las algas y plantas marinas posee una estructura y propiedades similares a las especies terrestres, tanto a nivel molecular (lineal, constituida por D-glucosa, enlaces β -1,4) como supramolecular (celulosa I) [40]. La lignificación es el resultado de la evolución de especies marinas a terrestres para dar consistencia a los tallos herbáceos y leñosos [41] por lo que el contenido en lignina (polímero estable que causa problemas técnicos en la industria) de las algas y fanerógamas marinas es bajo [42]. El uso de residuos de algas y fanerógamas marinas como fuente de celulosa introduciría un nuevo material celulósico [43] reduciendo los monocultivos y la deforestación [44] a la vez que su bajo contenido en lignina permitiría utilizar tecnologías limpias para la extracción de celulosa [45]. A pesar de las numerosas ventajas, existen escasos estudios sobre la revalorización de los residuos de biomasa marina como fuente de materiales

por lo que existe una oportunidad económica para el desarrollo de productos químicos de origen biológico, ya que el valor de la industria química es comparable al de la industria energética [46].

Con el doble objetivo de la revalorización de residuos de marea y del empleo de reactivos químicos mínimamente contaminantes, el pasteado a la “sosa-antraquinona” se postula como el más adecuado [47]. La celulosa extraída será la base biodegradable sobre la que sintetizar polímeros catiónicos. Los productos resultantes, consecuencia de la acción de distintos reactivos de sustitución nucleófila sobre grupos hidroxilo, tienen aplicaciones muy diversas tales como agentes de retención y drenaje en la industria papelera [48], adsorbentes en la industria textil [49] o agentes coagulantes-floculantes en el tratamiento de aguas residuales. La floculación es una etapa muy importante en el tratamiento de aguas residuales debido a su eficiencia [50]. Los floculantes se pueden clasificar en tres grupos: floculantes inorgánicos [51], floculantes orgánicos poliméricos sintéticos, habitualmente basados en copolímeros de acrilamida [52], y floculantes orgánicos naturales [53]. Los floculantes inorgánicos son económicos, pero presentan desventajas como la necesidad de grandes cantidades para su correcto funcionamiento lo que provoca una elevada generación de lodos, son muy sensibles al pH y no coagulan en partículas muy finas [54, 55]. Los floculantes orgánicos poliméricos sintéticos son más efectivos que los inorgánicos, ya que requieren menores dosis para alcanzar los mismos parámetros característicos de la floculación [56]. Sin embargo, las aplicaciones industriales de los floculantes orgánicos sintéticos pueden verse restringidas por el alto coste de los monómeros [57]. Además, los monómeros derivados del petróleo que contienen los convierten en sustancias potencialmente tóxicas, lo cual, unido a su baja biodegradabilidad, causa serios problemas medioambientales [58].

Consecuentemente, en los últimos años numerosos investigadores se están centrando en el uso de polímeros naturales, muy abundantes, renovables, no tóxicos y biodegradables, lo que los hace muy atractivos para la síntesis de floculantes [59,60]. Además, cada vez resultan más necesarios puesto que muchas agencias gubernamentales están imponiendo regulaciones muy estrictas en el uso de químicos para el tratamiento de aguas residuales [61]. Estas preocupaciones ambientales han creado una gran demanda de alternativas sostenibles y rentables a los floculantes sintéticos actuales. Los polímeros naturales más empleados como sustratos para la síntesis de floculantes son la celulosa [62], la quitina y el quitosano [63], el almidón [64], la amilosa y la amilopectina [57]. La disponibilidad y las propiedades de la celulosa hacen de ella una alternativa prometedora para su modificación y utilización como floculante natural [65-67].

OBJETIVOS

- Revalorización de residuos de marea (algas y fanerógamas marinas) como fuente de celulosa.
- Extracción de celulosa mediante tecnologías limpias.
- Síntesis de productos sostenibles con capacidad coagulante-floculante que puedan competir con los floculantes sintéticos.
- Empleo de los floculantes sostenibles desarrollados en el tratamiento de aguas residuales para reducir la producción de lodos.

IMPACTO MEDIOAMBIENTAL Y SOCIAL

El agua es un recurso fundamental para el desarrollo sostenible a nivel económico, social y ambiental, así como un derecho esencial para la vida. Utilizar los recursos hídricos de forma eficiente reduce la presión sobre el medio ambiente, en especial en aquellas zonas con prolongadas sequías. El desarrollo de soluciones orientadas al mercado de la industria del agua se vuelve un aspecto fundamental teniendo en cuenta la naturaleza semiárida de gran parte de nuestro territorio. La problemática medioambiental que supone la generación de lodos en los procesos de depuración hace que el desarrollo de productos que minimicen su carga contaminante sea de especial relevancia. Todos estos factores (uso eficiente de recursos hídricos, productos que minimicen la carga contaminante de los lodos de depuración...) hacen que el presente desarrollo esté especialmente relacionado con la lucha contra el cambio climático.

La deposición masiva de algas y fanerógamas marinas en las costas producto de la eutrofización genera residuos que aumentan la población de organismos saprofitos y dan lugar a malos olores, causando un impacto negativo en el turismo lo que repercute en la economía de la región que a su vez se ve afectada por el incremento en los costes de gestión de residuos. La revalorización de los residuos de marea evita que tanto la economía como el desarrollo de las regiones afectadas se vean limitados, creando una oportunidad de ser incluidos en un ciclo de economía circular y generando un impacto social positivo. En el proceso de desarrollo de productos partiendo de residuos de marea también mejora la base de conocimientos sobre materias primas.

La reutilización de residuos de marea como fuente de celulosa introduce un nuevo material celulósico reduciendo los monocultivos y la deforestación, factores de influencia en el cambio climático. El bajo contenido en lignina de las algas y fanerógamas marinas hace posible la extracción de celulosa mediante tecnologías limpias lo que supone la aplicación de procesos industriales menos contaminantes para afrontar los relevantes desafíos ligados al cambio climático. Se buscará continuamente la eficiencia energética y la reducción de reactivos químicos con el consecuente impacto económico.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Identificación de especies

Los residuos de marea se recogieron en la playa de San Roque (Cádiz, Andalucía, Mar Mediterráneo) en octubre de 2021 siguiendo las indicaciones del Catálogo Español de Especies Amenazadas [68] y la Normativa Estatal de Patrimonio Natural y Biodiversidad [69]. Una primera inspección visual mostró la presencia de fanerógamas (hojas abundantes y un pequeño número de rizomas) y rastros de algas. El proyecto Life Blue Natura cita que las praderas submarinas presentes en Andalucía corresponden a cuatro especies de fanerógamas marinas. *Posidonia oceanica* (7097.00 ha, 60.40%), seguida de *Cymodocea nodosa* (4179.00 ha, 35.36%) son las que se encuentran en mayor proporción. La presencia de *Zostera noltii* (474.00 ha, 4,03%) es escasa y la de *Zostera marina* prácticamente irrelevante (0.09 ha, 0,0008%) [70]. Tras evaluar las hojas y rizomas encontrados en los residuos de marea se identifican *Cymodocea nodosa* y *Posidonia*

oceanica cuyos parámetros concuerdan con bibliografía. *Cymodocea nodosa* posee hojas de 10-45 cm, 0.20-0.40 cm de ancho y rizomas horizontales de 0.20-0.30 cm de espesor. *Posidonia oceanica* posee hojas de 20-140 cm de largo, 0,70-1,10 cm de ancho, y rizomas de hasta 1 cm de espesor [71].

Caracterización de los residuos de marea

La preparación de las muestras se realizó de acuerdo con el método estándar TAPPI T257 cm-02 [72]. La caracterización química se realizó según las normas TAPPI: T211 para el contenido en cenizas (CEN) [73], T204 para los compuestos extraíbles con etanol-benceno (E:B) [74], T222 para el contenido en lignina (LIG) [75], T207 para los compuestos solubles en agua caliente (H₂O) [76] y T212 para los compuestos solubles en hidróxido sódico al 1% (S1%) [77]. El contenido de holocelulosa se determinó según el método de Wise *et al.* [78]. Los resultados de la caracterización de los residuos de marea, de las especies que los componen, así como de diversos materiales lignocelulósicos se muestran en la **Tabla 1**.

Tabla 1. Caracterización química de los residuos de marea y de materiales lignocelulósicos

Análisis (%)	E:B	H ₂ O	S1%	HOL	LIG	CEN	Referencia
Residuos de marea	8.10	17.22	14.46	58.50	17.03	11.13	Estudio
Especies identificadas en los residuos de marea							
<i>Cymodocea nodosa</i>	4.54	24.20		47.33	11.20	16.40	[79]
<i>Posidonia oceanica</i>	10.70	12.20	16.50	61.80	29.80	12.00	[80]
Materias primas madereras							
<i>Eucaliptus camaldulensis</i>	15.90	3.00	29.70	55.40	21.80	0.80	[81]
<i>Eucaliptus resinifer</i>	6.10	2.10	22.10	61.00	28.10	0.60	[81]
<i>Eucaliptus globulus</i>	2.70	3.40	17.40	70.10	21.10	0.60	[81]
<i>Pinus brutia</i>	2.38	3.44	12.47	72.38	26.47	0.40	[82]
<i>Pinus nigra</i>	2.50	2.25	19.00	64.70	33.00	0.90	[83]
<i>Pinus pinea</i>	1.19	13.42	27.20	53.31	36.70	1.40	[84]
Residuos agrícolas							
Ramas de almendro					25.70	2.30	[85]
Ramas de arándanos (planta)	6.90			63.80	26.60	1.80	[86]
Ramas de cáñamo	1.90		21.60	75.00	23.00	2.20	[87]
Tallos de maíz	4.00			38.00	19.00	7.00	[88]
Tallos de algodón	1.80	20.80	30.50	36.20	30.90	4.60	[89]
Tallos de cúrcuma				30.70	17.70	15.40	[90]
Cáscaras de coco	1.17	4.03	40.22	66.97	24.45	3.20	[91]
Podas de olivo	10.40			61.50	19.70	1.40	[92]
Podas de naranjo	3.57			73.20	19.95	3.37	[93]
Tallos de colza	8.50			68.40	18.30	4.80	[94]
Paja de arroz	0.56	7.30		60.70	21.90	9.20	[95]
Tallos de rosal				28.50	24.90	4.21	[96]
Tallos de berenjena (planta)				62.50	22.92	1.49	[97]

Fuente: Ana Moral Rama (Universidad Pablo de Olavide)

Una proporción de celulosa superior al 34% es un indicador de idoneidad para la fabricación de pulpa y papel [98] por lo que se puede afirmar que los residuos de marea pueden emplearse como materia prima en la Industria Papelera. Además, las especies acuáticas fotosintéticas como las fanerógamas marinas contienen otros materiales fibrosos que son potencialmente beneficiosos para la producción de papel [99].

Los contenidos de extraíbles en etanol-benceno (8.10%), solubles en agua caliente (17.22%), solubles en hidróxido sódico al 1% (14.46%), holocelulosa (58.50%), lignina (17.03%) y cenizas (11.13%) se encuentran en los respectivos intervalos de los valores encontrados en bibliografía para *C. nodosa* y *P. oceanica* lo que valida la identificación de especies. Respecto a las materias primas madereras, los contenidos en etanol-benceno, solubles en hidróxido sódico al 1% y holocelulosa se encuentran en los respectivos intervalos, sin embargo, los resultados para los compuestos solubles en agua caliente y cenizas son mayores en los residuos de marea, probablemente por la fracción de almidón, mientras que en las cenizas se debe a la abundante presencia de minerales. El contenido en lignina en los residuos de marea es menor, resultado previsible al trabajar con especies marinas. Respecto a los residuos agrícolas, los resultados de los residuos de marea se encuentran dentro de los respectivos intervalos para los extraíbles en etanol-benceno, extraíbles en agua caliente y la holocelulosa. Los extraíbles en hidróxido sódico al 1% y la lignina son menores en los residuos de marea y el contenido en cenizas mayor.

A la vista de los resultados se puede esperar que se requieran condiciones suaves en términos de tiempo de procesamiento, temperatura y consumo de reactivos para obtener materiales celulósicos útiles, abriendo un camino para el uso de tecnologías más limpias cuando se trata de convertir biomasa en celulosa.

Extracción, caracterización y propiedades de la celulosa

Para la extracción de la celulosa de los residuos de marea se empleó el proceso a la “sosa-antraquinona” considerado como tecnología limpia. Se utilizó un reactor cilíndrico de 15L de capacidad según las condiciones de operación que se muestran en la **Tabla 2**.

Tabla 2. Condiciones de operación del proceso “a la sosa-antraquinona”

Prueba	AQ, %	HS, %	L/S	T, °C	T, min
A	0	10	4	100	30
B	0.5	20	7	135	60
C	1	30	10	150	90

AQ, HS, L/S, T y t = concentraciones de antraquinona, concentración de hidróxido sódico, relación líquido/sólido, temperatura y tiempo

Fuente: Ana Moral Rama (Universidad Pablo de Olavide)

La caracterización de la celulosa implica medir los compuestos extraíbles en etanol-benceno [74], la holocelulosa [78] y la lignina [75]. Como propiedades influyentes en la síntesis de floculantes se midió el índice de refracción (IR), indicador del contenido en lignina y de la calidad de la celulosa, el grado de refino (GR), relacionado con la calidad de la celulosa, el número Kappa (NK) que determina el contenido en lignina residual y la viscosidad (VS) que calcula el peso molecular promedio de la celulosa, es decir, su grado de degradación. Cuanto menor sea la viscosidad, menor será la fortaleza de las uniones en la celulosa lo cual está directamente

relacionado con el grado de polimerización. Los análisis se realizaron siguiendo las normas TAPPI T452 [100], UNE5267 [101], TAPPI T236 [102] y TAPPIT254 [103] respectivamente. El rendimiento (R) se calculó gravimétricamente. Los resultados de la caracterización química y de las propiedades de la celulosa se muestran en la **Tabla 3**.

Tabla 3. Caracterización química y propiedades de la celulosa extraída

Prueba	E:B, %	HOL, %	LIG, %	IR, %	GR, °SR	NK	VIS, mL/g	R, %
A	6.35	60.88	4.76	42.55	19.00	13.60	1208.00	50.62
B	5.85	76.80	4.06	53.93	34.00	7.10	910.00	45.50
C	4.16	96.44	3.47	56.10	37.00	3.30	635.00	39.64

Fuente: Ana Moral Rama (Universidad Pablo de Olavide)

La celulosa extraída mediante el proceso “a la sosa-antraquinona” presentó menor cantidad de compuestos extraíbles en etanol-benceno que la biomasa marina residual de partida probablemente debido a los polifenoles y sales solubles. El contenido de holocelulosa, como era de esperar, aumentó después del proceso. El contenido de lignina cambió de 21.30% en el residuo a 3.47-4.54% en el producto. El proceso de sosa-antraquinona deslignificó de manera bastante eficiente a juzgar por el índice Kappa; esto, junto con su elevada viscosidad (en la región de 1000 mL/g), facilita la eliminación de la lignina sin degradación de las fibras de celulosa. El rendimiento fue aceptable. El índice de refracción y el grado de refino indican que la celulosa obtenida es de buena calidad.

CONCLUSIONES

- Los residuos de biomasa recogidos en la playa de San Roque están compuestos fundamentalmente por *Cymodocea nodosa* y *Posidonia oceanica*.
- Los residuos de marea presentan unas características similares a las materias primas madereras y residuos agrícolas terrestres exceptuando un menor contenido en lignina y una cantidad de cenizas mayor.
- La biomasa residual marina presenta un contenido en celulosa (> 40%) que la califica como material celulósico.
- La biomasa residual marina presenta las características adecuadas para su empleo como materia prima en la industria de Pasta y Papel.
- El uso de residuos de marea como material celulósico alternativo en la industria papelera reduciría la deforestación, disminuyendo las emisiones netas de dióxido de carbono y mitigando el cambio climático.
- El bajo contenido en lignina de los residuos de marea permite el empleo de tecnologías limpias para la extracción de la celulosa.
- Los residuos de marea poseen una celulosa adecuada tanto en contenido como en calidad y estabilidad para sintetizar floculantes mediante el proceso de mercerización-cationización.

- Revalorizar los residuos de algas y fanerógamas marinas como materia prima para la obtención de productos químicos consumidos en procesos industriales de elevada demanda puede ser una solución a su acumulación en las costas debido a la eutrofización.
- El uso de floculantes sintetizados a partir de residuos de marea para el tratamiento de aguas residuales en sustitución de los floculantes derivados del petróleo reduciría la carga contaminante de los lodos de depuración y facilitaría el tratamiento de aguas de baja calidad producto de la eutrofización.
- El valor de la industria química es comparable al de la industria energética en la actualidad por lo que el desarrollo de productos químicos de origen biológico se convierte en una oportunidad para conseguir beneficio económico minimizando el impacto medioambiental.

AGRADECIMIENTOS

Esta publicación ha sido financiada por el Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER) y por la Consejería de Economía, Conocimiento, Empresas y Universidad, de la Junta de Andalucía, en marco del programa operativo FEDER Andalucía 2014-2020. Objetivo específico 1.2.3. «Fomento y generación de conocimiento frontera y de conocimiento orientado a los retos de la sociedad, desarrollo de tecnologías emergentes») en marco del proyecto de investigación de referencia UPO-1381251. Porcentaje de cofinanciación FEDER 80%.



DESCONTAMINACIÓN DE AGUAS RESIDUALES MEDIANTE EL EMPLEO DE MATERIALES SOSTENIBLES



BIBLIOGRAFIA

- [1] P.R. Shukla, J. Skea, R. Slade, A. Al Khourdajie, R. van Diemen, D. McCollum, M. Pathak, S. Some, P. Vyas, R. Fradera, M. Belkacemi, A. Hasija, G. Lisboa, S. Luz, Contribution of Working Group III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. *IPCC, Climate Change (2022): Mitigation of Climate Change*. Malley, J. (eds.). Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, NY, USA.
- [2] M. FitzPatrick, P. Champagne, M.F. Cunningham, R.A. Whitney, A biorefinery processing perspective: Treatment of lignocellulosic materials for the production of value-added products, *Bioresour. Technol.* **101** (23) (2010) 8915-8922.
- [3] G. Markou, I. Angelidaki, E. Nerantzis, D. Georgakakis, Bioethanol Production by Carbohydrate-Enriched Biomass of *Arthrospira* (*Spirulina*) *platensis*, *Energies*. **6** (8) (2013) 3937-3950.
- [4] M. Li, N. Luo, Y. Lu, Biomass energy technological paradigm (BETP): trends in this sector, *Sustainability*. **9** (4) (2017) 567.
- [5] M.K. Awasthi, S. Sarsaiya, A. Patel, A. Juneja, R.P. Singh, B. Yan, S.V. Awasthi, A. Jain, T. Liu, Y. Duan, A. Pandey, Z. Zhang, M.J. Taherzadeh, Refining biomass residues for sustainable energy and bio-products: An assessment of technology, its importance, and strategic applications in circular bio-economy, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **127** (2020) 109876.
- [6] G.F. Ghesti, E.A. Silveira, M.G. Guimarães, R.B. Evaristo, M. Costa, Towards a sustainable waste-to-energy pathway to pequi biomass residues: Biochar, syngas, and biodiesel analysis, *Waste Manage.* **143** (2022) 144-156.
- [7] A. Kumar, B. Yan, J. Tao, J. Li, L. Kumari, B.T. Oba, M.A. Aborisade, I.A. Jamro, G. Chen, Co-pyrolysis of de-oiled microalgal biomass residue and waste tires: Deeper insights from thermal kinetics, behaviors, drivers, bio-oils, bio-chars, and in-situ evolved gases analyses, *Chem. Eng. J.* **446** (2) (2022) 137160.
- [8] C.L.M. Martinez, E. Sermyagina, J. Saari, M.S. de Jesus, M. Cardoso, G.M. de Almeida, E. Vakkilainen, Hydrothermal carbonization of lignocellulosic agro-forest based biomass residues, *Biomass Bioenergy*. **147** (2021) 106004.
- [9] K.J. Yong, T.Y. Wu, C.B.T.L. Lee, Z.J. Lee, Q. Liu, J.M. Jahim, K. Zhou, L. Zhang, Furfural production from biomass residues: Current technologies, challenges and future prospects, *Biomass Bioenergy*. **161** (2022) 106458.
- [10] K. Kashe, D.L. Kgathi, D. Teketay, Invasiveness of biofuel crops: implications for energy research and policy in Botswana, *S. Afr. Geogr. J.* **103** (2021) 259-281.
- [11] A.L. Smith, N. Klenk, S. Wood, N. Hewitt, I. Henriques, N. Yan, D.R. Bazely, Second generation biofuels and bioinvasions: An evaluation of invasive risks and policy responses in the United States and Canada, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **27** (2013) 30-42.
- [12] K. Vadrevu, K. Lasko, Intercomparison of MODIS AQUA and VIIRS I-Band fires and emissions in an agricultural landscape—Implications for air pollution research, *Remote Sens.* **10**(7) (2018) 978.
- [13] T. Gabriel, A. Belete, F.S. Syrowatka, R.H.H. Neubertc, T. Gebre-Mariam, Extraction and characterization of celluloses from various plant byproducts, *Int. J. Biol. Macromol.* **158** (2020) 1248-1258.
- [14] T.a. de Ven, L. Godbout, *Cellulose: Medical, Pharmaceutical and Electronic Applications*. London, United Kingdom, IntechOpen, 2013.

- [15] D. Klemm, B. Heublein, H.P. Fink, A. Bohn, *Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material*. Angew Chem Int Ed., 2005.
- [16] A.H. Blackwell, E. Manar, *Cellulose: UXL Encyclopedia of Science*, UXL, a part of Gale, Cengage Learning Ed., 2015.
- [17] S. Alila, I. Besbes, M.R. Vilar, P. Mutjé, S. Boufi, Non-woody plants as raw materials for production of microfibrillated cellulose (MFC): A comparative study, *Ind. Crops Prod.* 41 (2013) 250-259.
- [18] L. Jiménez, A. Rodríguez, A. Pérez, A. Moral, L. Serrano, Alternative raw materials and pulping process using clean technologies, *Ind. Crops Prod.* 28 (2008) 11-16.
- [19] M.G. Alriols, A. Tejado, M. Blanco, I. Mondragon, J. Labidi, Agricultural palm oil tree residues as raw material for cellulose, lignin and hemicelluloses production by ethylene glycol pulping process, *Chem. Eng. J.* 148 (2009) 106-114.
- [20] H.A.M. Saeed, Y. Liu, L.A. Lucia, H. Chen, Suitable approach using agricultural residues for pulp and paper manufacturing, *Nord. Pulp Paper.* 32 (2017) 674-682.
- [21] S.K. Gülsoy, Ü.B. Gitti, A. Gençer, Comparison of Soda, Kraft, and DES Pulp Properties of European *Black Poplar*, *Drv. Ind.* 73 (2022) 215-226.
- [22] K.S. Salem, V. Naithani, H. Jameel, L. Lucia, L. Pal, Lignocellulosic fibers from renewable resources using green chemistry for a circular economy, *Glob Chall.* 5 (2021) 2000065.
- [23] *References document on best available techniques in the pulp and paper industry*, European IPPC Bureau, 2001.
- [24] R.C. Francis, T.S. Bolton, N. Abdoulmoumine, N. Lavrykova, S.K. Bose, Positive and negative aspects of soda/anthraquinone pulping of hardwoods, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 8453-8457.
- [25] F. Claro, M. Matos, C. Jordão, F. Avelino, W. Esteves, Enhanced microfibrillated cellulose-based film by controlling the hemicellulose content and MFC rheology, *Carbohydr. Polym.* 21815 (2019) 307-314.
- [26] R. Sun, S. Hughes, Fractional extraction and physico-chemical characterization of hemicelluloses and cellulose from sugar beet pulp, *Carbohydr. Polym.* 36 (4) (1998) 293-299.
- [27] H. Holton, Soda additive softwood pulping. A major new process, *Pulp Pap. Can.* 78 (10) (1977) 218-223.
- [28] M.S. Jahan, M.M. Rahman, Y. Ni, Alternative initiatives for non-wood chemical pulping and integration with the biorefinery concept: A review, *Biofuel. Bioprod. Biorefin.* 15 (2021) 100-118.
- [29] A.K. Sharma, K. Anupam, V. Swaroop, P.S. Lal, V. Bist, Pilot scale soda-anthraquinone pulping of palm oil empty fruit bunches and elemental chlorine free bleaching of resulting pulp, *J. Clean. Prod.* 106 (2015) 422-429.
- [30] S.M. Saad, A.M.A. Nada, A.A. Ibrahim, H. Tawfik, Soda anthraquinone pulping of bagasse, *Holzforchung.* 42(1) (1988) 67-69.
- [31] L. Zhang, K. Chen, Pyrolysis behavior of the black liquor derived from soda-anthraquinone and soda-oxygen pulping of rice straw at different reaction end points, *Energy Fuels.* 31(1) (2017) 514-522.
- [32] A. Himes-Cornell, L. Pendleton, P. Atiyah, Valuing ecosystem services from blue forests: A systematic review of the valuation of salt marshes, sea grass beds and mangrove forests, *Ecosyst. Serv.* 30 (2018) 36-48.

- [33] P.J. Withers, C. Neal, H.P. Jarvie, D.G. Doody, Agriculture and Eutrophication: Where Do We Go from Here? *Sustainability*. 6 (9) (2014) 5853-5875.
- [34] L.A. Meyer-Reil, M. Köster, Eutrophication of Marine Waters: Effects on Benthic Microbial Communities, *Mar. Poll. Bull.* 41 (1-6) (2000) 255-263.
- [35] C.F. Joniver, A. Photiades, P.J. Moore, A.L. Winters, A. Woolmer, J.M. Adams, The global problem of nuisance macroalgal blooms and pathways to its use in the circular economy, *Algal Res.* 58 (2021) 102407.
- [36] R.W. Fulweiler, N.N. Rabalais, A.S. Heiskanen, The eutrophication commandments, *Mar. Pollut. Bull.* 64 (10) (2012) 1997-1999.
- [37] E.T. Kostas, J.M. Adams, H.A. Ruiz, G. Durán-Jiménez, G.J. Lye, Macroalgal biorefinery concepts for the circular bioeconomy: A review on biotechnological developments and future perspectives, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 151 (2021) 111553.
- [38] S. Rebello, A.N. Anoopkumar, E.M. Aneesh, R. Sindhu, P. Binod, A. Pandey, Sustainability and life cycle assessments of lignocellulosic and algal pretreatments, *Bioresour. Technol.* 301 (2019) 122678.
- [39] Y. Kulikova, S. Sukhikh, S. Ivanova, O. Babich, N. Sliusar, Review of Studies on Joint Recovery of Macroalgae and Marine Debris by Hydrothermal Liquefaction, *Appl. Sci.* 12 (2) (2022) 569.
- [40] R.S. Baghel, C.R.K. Reddy, R.P. Singh, Seaweed-based cellulose: Applications, and future perspectives, *Carbohydr. Polym.* 267 (1) (2021) 118241.
- [41] E. Adler, *Structural elements of lignin*, Elsevier Ed., 2019.
- [42] G.F. Peter, D.B. Neale, Molecular basis for the evolution of xylem lignification, *Curr. Opin. Plant Biol.* 7 (6) (2004) 737-742.
- [43] L.C. Duchesne, D.W. Larson, Cellulose and the evolution of plant life, *Bioscience*. 39 (4) (1989) 238-241.
- [44] M. Finer, S. Novoa, M.J. Weisse, R. Petersen, J. Mascaro, T. Souto, F. Stearns, R. Martinez, Combating deforestation: From satellite to intervention, *Science*. 360 (6395) (2018) 1303 - 1305.
- [45] L. Jiménez, A. Rodríguez, A. Pérez, A. Moral, L. Serrano, Alternative raw materials and pulping process using clean technologies, *Ind. Crops Prod.* 28 (1) (2008) 11-16.
- [46] D.R. Dodds, R.A. Gross, Chemicals from biomass, *Science*. 318 (2007) 1250-1251.
- [47] L. Jiménez, A. Rodríguez, *Fabricación de papel a partir de materias primas alternativas a las convencionales*, Curr. Opin. Copapel S.L., 2010.
- [48] J. Sirviö, A. Honkaa, H. Liimatainen, J. Niinimäki, O. Hormi, Synthesis of highly cationic water-soluble cellulose derivative and its potential as novel biopolymeric flocculation agent, *Carbohydr. Polym.* 86 (2011) 266-270.
- [49] D.P. Chattopadhyay, Cationization of cotton for low-salt or salt-free dyeing, *Indian J. Fibre Text. Res.* 26 (2001) 108-115.
- [50] B. Bolto, J. Gregory, Organic polyelectrolytes in water treatment, *Water Res.* 41 (2007) 2301-2324.
- [51] A. Tatsi, A. Zouboulis, K. Matis, P. Samaras, Coagulation-flocculation pretreatment of sanitary landfill leachates, *Chemosphere*. 53 (2003) 737-744.
- [52] A. Tijero, A. Moral, J. Tijero, A. Blanco, C. Negro, On-line monitorization in a decarbonator-settling tank for water treatment, *WIT* 135 (2010) 311-322.

- [53] E. Guibal, M. Van Vooren, B.A. Dempsey, J. Roussy, A review of the use of chitosan for the removal of particulate and dissolved contaminants, *Separ. Sci. Technol.* 41 (2006) 2487-2514.
- [54] P. Hynninen, P. Vuoriranta, Present trends in pulp and paper industry effluent treatment in Finland, (1989) *Article in conference proceedings*.
- [55] B.R. Sharma, N.C. Dhuldhoya, U.C. Merchant, Flocculants-an ecofriendly approach, *J. Polym. Environ.* 14 (2006) 195-202.
- [56] R.P. Singh, G.P. Karmakar, S.K. Rath, S.K. Jain, N.T. Lan, Biodegradable drag reducing agents and flocculants based on polysaccharides: Materials and applications, *Polym. Eng. Sci.* 40 (2000) 46-60.
- [57] R.P. Singh, T. Tripathy, G.P. Karmakar, S.K. Rath, N.C. Karmakar, S.R. Pandey, K. Kannan, S.K. Jain, N. T. Lan, Novel biodegradable flocculants based on polysaccharides, *Curr. Sci.* 78 (2000) 798-803.
- [58] H. Zhang, H. Guo, B. Wang, S. Shi, X. Chen, Homogeneous synthesis and characterization of polyacrylamide-grafted cationic cellulose flocculants, *J. Appl. Polym. Sci.* 133 (14) (2016).
- [59] J.P. Wang, Y.Z. Chen, S.J. Zhang, H.Q. Yu, Chitosan-based flocculant prepared with gamma-irradiation-induced grafting, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 3397-3402.
- [60] J.P. Wang, S.J. Yuan, Y. Wang, H.Q. Yu., Synthesis, characterization and application of a novel starch-based flocculant with high flocculation and dewatering properties, *Water Res.* 47 (2013) 2643-2648.
- [61] *Urban Wastewater Directive*, European Commission, 1991.
- [62] L. Yan, H. Tao, P.R. Bangal, Synthesis and Flocculation Behavior of Cationic Cellulose Prepared in a NaOH/Urea Aqueous Solution, *Clean.* 37 (2009) 39-44.
- [63] Z. Yang, Y.B. Shang, Y.B. Lu, Y.C. Chen, X. Huang, A. Chen, Y.X. Jiang, W. Gu, X.Z. Qian, H. Yang, R.S. Cheng, Flocculation properties of biodegradable amphoteric chitosan-based flocculants, *Chem. Eng. J.* 172 (2011) 287-295.
- [64] D. Vandamme, I. Foubert, B. Meesschaert, K. Muylaert, Flocculation of microalgae using cationic starch, *J. App. Phycol.* 22 (2010) 525-530.
- [65] T. Heinze, T. Genco, K. Petzold-Welcke, H. Wondraczek, Synthesis and characterization of aminocellulose sulfates as novel ampholytic polymers, *Cellulose.* 19 (2002) 1305-1313.
- [66] H.J. Prado, M.C. Matulewicz, Cationization of polysaccharides: A path to greener derivatives with many industrial applications, *Eur. Polym. J.* 52 (2014) 53-75.
- [67] *Consumer Product Safety*, European Commission, 2020.
- [68] *List of Wild Species in Regime of Special Protection and of the Spanish Catalogue of Threatened Species*, Ministry of Environment, Rural and Marine, 2011.
- [69] *Natural Heritage and Biodiversity*, Head of State, 2007.
- [70] R., Mendoza, Life Blue Natura Andalucía: protección y conservación de los ecosistemas marinos a través de la cuantificación del carbono azul. *Chron. Nat.* 8 (2021) 9-12.
- [71] B. Olesen, S. Enríquez, C.M. Duarte, K. Sand-Jensen, Depth-acclimation of photosynthesis, morphology and demography of *Posidonia oceanica* and *Cymodocea nodosa* in the Spanish Mediterranean Sea, *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 236 (2002) 89-97.
- [72] TAPPI T257 cm-02, *Sampling and preparing wood for analysis*. T. Press, 2012.
- [73] TAPPI T211 om-16, *Ash in Pulp, paper and paperboard: Combustion at 525 °C*, T. Press, 2022.

- [74] TAPPI T204 cm-17, *Solvent extractives of Wood and pulp*, T. Press, 2017.
- [75] TAPPI T222 om-15, *Acid-insoluble lignin in Wood and pulp*, T. Press, 2015.
- [76] TAPPI T207 cm-08, *Water solubility of Wood and pulp*, T. Press, 2008.
- [77] TAPPI/ANSI T 212 om-18, *One percent sodium hydroxide solubility of wood and pulp*, T. Press, 2018.
- [78] C.A. Hubbel, A.J. Ragauskas, Effect of acid-chlorite delignification on cellulose degree of polymerization, *Bioresour. Technol.* **101** (2010) 7410-7415.
- [79] R.B.A. Kolsi, H.B. Salah, S.A. Saidi, N. Allouche, H. Belghith, K. Belghith, Evaluation of nutritional value, characteristics, functional properties of *Cymodocea nodosa* and its benefits on health diseases, *Lipids Health Dis.* **16** (1) (2017) 1-13.
- [80] R. Khiari, M.F. Mhenni, M.N. Belgacem, E. Mauret, Valorisation of Vegetal Wastes as a Source of Cellulose and Cellulose Derivatives, *J. Polym. Environ.* **19** (2011) 80-89.
- [81] D. Neiva, L. Fernandes, S. Araújo, A. Lourenço, J. Gominhoa, R. Simões, H. Pereira, Chemical composition and kraft pulping potential of 12 eucalypt species, *Ind. Crops Prod.* **66** (2015) 89-95.
- [82] M.M. Abuamoud, S. Ates, E. Durmaz, Comparison of some anatomical, chemical and fibrous characteristics of Turkish Pine (*Pinus Brutia Ten.*) sampled from different regions, *Kastamonu U. J. For. Fac.* **18** (1) (2018) 75-82.
- [83] M. Akgül, C. Güler, Y. Çöpür, Certain physical and mechanical properties of medium density fiberboards manufactured from blends of corn (*Zea mays indurata Sturt.*) stalks and pine (*Pinus nigra*) wood, *Turkish J. Forestry.* **34** (3) (2010) 197-206.
- [84] U. Buyuksari, N. Ayrilmis, E. Avci, E. Koc, Evaluation of the physical, mechanical properties and formaldehyde emission of particleboard manufactured from waste stone pine (*Pinus pinea L.*) cones, *Bioresour. Technol.* **101** (1) (2010) 255-259.
- [85] C. Ververis, K. Georghiou, N. Christodoulakis, P. Santas, R. Santas, Fiber dimensions, lignin and cellulose content of various plant materials and their suitability for paper production, *Ind. Crops Prod.* **19** (3) (2004) 245-254.
- [86] C.M. Pacheco, A.C. Bustos., G. Reyes, Cellulose nanocrystals from blueberry pruning residues isolated by ionic liquids and TEMPO-oxidation combined with mechanical disintegration, *J. Dispers. Sci. Technol.* **41** (2020) 1731-1741.
- [87] S. Gandolfi, G. Ottolina, S. Riva, G.P. Fantoni, I. Patel, Complete Chemical Analysis of Carmagnola Hemp Hurds and Structural Features of its Components, *Bioresources* **8** (2) (2013) 2641-2656.
- [88] S. Boufi, A. Chaker, Easy production of cellulose nanofibrils from corn stalk by a conventional high-speed blender, *Ind. Crops Prod.* **93** (25) (2016) 39-47.
- [89] P. Khristova, S. Gabir, S. Bentcheva, S. Dafalla, Soda-anthraquinone pulping of sunflower stalks, *Ind. Crops Prod.* **9** (1) (1998) 9-17.
- [90] M. Ilangovan, V. Guna, C. Hu, C.S. Nagananda, N. Reddy, *Curcuma longa L.* plant residue as a source for natural cellulose fibers with antimicrobial activity, *Ind. Crops Prod.* **112** (2018) 556-560.
- [91] A. Rodríguez, L. Serrano, A. Moral, A. Pérez, L. Jiménez, Use of high-boiling point organic solvents for pulping oil palm empty fruit bunches, *Bioresour. Technol.* **99** (6) (2008) 1743-1749.
- [92] A. Requejo, A. Rodríguez, J.L. Colodette, J.L. Gomide, L. Jiménez, Optimization of ECF

- Bleaching and Refining of Kraft Pulping from Olive Tree Pruning. *Bioresources*, 7 (3) (2012) 4046-4055.
- [93] Z. González, A. Rosal, A. Requejo, A. Rodríguez, Production of pulp and energy using orange tree prunings, *Bioresour. Technol.* 102 (19) (2011) 9330-9334.
- [94] A. Moral, R. Aguado, A. Tijero, Q. Tarrés, M. Delgado-Aguilar, P. Mutjé, High-Yield Pulp from *Brassica napus* to Manufacture Packaging Paper, *Bioresources*. 12 (2) (2017) 2792-2804.
- [95] A. Moral, M.D. Hernández, A. Tijero, Z. Gonzalez, J. García, M.J. Torre, NIRS determination of carbohydrates from hydrothermal-treated rice straw, *Tappi J.* 11 (4) (2012) 27-32.
- [96] S. Ventura-Cruz, N. Flores-Alamo, A. Tecante, Preparation of microcrystalline cellulose from residual Rose stems (*Rosa* spp.) by successive delignification with alkaline hydrogen peroxide, *Int. J. Biol. Macromol.* 155 (15) (2020) 324-329.
- [97] A. Bahloul, Z. Kassab, M. El Bouchti, H. Hannache, A. El Kacem-Qaiss, M. Oumam, M. El Achaby, Micro- and nano- structures of cellulose from eggplant plant (*Solanum melongena* L.) agricultural residue, *Carbohydr. Polym.* 253 (2021) 117311.
- [98] C.V. Agu, O.U. Njoku, F.C. Chilaka, D. Agbiogwu, K.V. Iloabuchi, B. Ukazu, Physicochemical properties of lignocellulosic biofibres from Southeastern Nigeria: Their suitability for biocomposite technology, *Afr. J. Biotechnol.* 13(20) (2014) 2050-2057.
- [99] J. Kuo, C. den Hartog, Seagrass taxonomy and identification key. *Global Seag. Res. Methods*. 33 (2001) 31-58.
- [100] TAPPI/ANSI T452 om-18, *Brightness of pulp, paper, and paperboard (directional reflectance at 457 nm)*, T. Press, 2018.
- [101] UNE-EN ISO 5267-1, *Pastas. Determinación del desgote. Parte 1: Método Schopper-Riegler*, European Standards, 2001.
- [102] TAPPI/ANSI T236 OM-13, *Kappa number of pulp*. T. Press, 2013.
- [103] TAPPI T254 cm-01, *Cupriethylenediamine disperse viscosity of pulp (falling ball method)*. T. Press, 2010.