

CONAMA 2024

CONGRESO NACIONAL DEL MEDIO AMBIENTE

Revalorización de Residuos de Posidonia Oceanica

Extracción de Compuestos de Valor
Añadido Mediante Organosolventes de
Alto Punto de Ebullición



Autor Principal: Valeria Greyer Tobaría (Universidad Pablo de Olavide).

Otros autores: Ana Moral Rama (Universidad Pablo de Olavide); José Miguel Pérez Lombardo (Universidad Pablo de Olavide).

ÍNDICE MÍNIMO

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

RESUMEN

La *Posidonia oceanica* es una fanerógama marina y especie endémica que coloniza las cuencas costeras andaluzas formando praderas marinas. Esta planta marina es la especie de pradera marina más abundante en el mar Mediterráneo cubriendo aproximadamente 50.000 km² del fondo marino. Debido a ello, se forman deposiciones costeras de hojas y rizomas que se quedan varados en las costas, perdiendo la oportunidad de ser revalorizados como materia prima lignocelulósica y ser incluidos en un sistema de economía circular sostenible. Estudios de caracterización de residuos de *P. oceanica* revelan un contenido en celulosa, hemicelulosa y lignina comparable a los residuos agrícolas, siendo esta biomasa apta para ser revalorizada. Por otro lado, los disolventes orgánicos también conocidos como organosolv son reactivos que presentan diversas ventajas frente a los agentes químicos tradicionales empelados en la industria celulósica, en especial aquellos de alto punto de ebullición. Entre estas ventajas se encuentran la baja producción de inhibidores, el alto potencial de recuperación de los solventes, su bajo impacto ambiental, así como su alta selectividad en el fraccionamiento del material lignocelulósico, permitiendo obtener celulosa purificada en la fracción sólida. La lignina también permite ser separada de forma eficaz, pudiendo ser precipitada de la fracción líquida. La celulosa y la lignina obtenidas pueden cubrir la demanda de productos en un mercado cada vez más exigente debido al crecimiento poblacional y económico. Por un lado, la celulosa puede contribuir a cubrir el auge en la demanda de papel y cartón, mientras que la lignina puede postularse como alternativa energética a los combustibles fósiles reduciendo la emisión de gases de efecto invernadero.

ANTECEDENTES

Los residuos de marea orgánicos están constituidos principalmente por algas y plantas marinas provenientes de sustratos marinos, algas flotantes o algas que han sufrido un crecimiento exponencial [1], siendo depositadas en las playas de forma natural gracias a los vientos, corrientes y mareas [2]. La distribución a lo largo de las costas está influenciada por la topografía de las playas y la morfología de las macroalgas y plantas marinas [3]. La composición de las especies de algas arrastradas a la orilla y su cantidad depende de muchos factores, como la distribución y la abundancia de las algas, los episodios de tormenta y la estación del año [4], donde cada especie de alga tiene un ciclo individual de crecimiento y abundancia. Algunas especies son anuales y sólo se dan durante una o varias temporadas, y otras son perennes y pueden persistir durante varios años [5]. Todos estos factores mencionados influyen por tanto en la disponibilidad y composición de los residuos de marea haciendo estos muy dinámicos.

La *Posidonia oceanica* es la especie de fanerógama marina dominante en el Mar Mediterráneo, cubriendo unos 50.000 km² de cuencas marinas arenosas y ocasionalmente rocosas [6]. Se disemina por reproducción sexual, comenzando la polinización en otoño y al cabo de seis a nueve meses los frutos maduros liberan semillas que desarrollan nuevas plantas [7]. Durante este período las praderas producen gran cantidad de rizomas, tallos, hojas y raíces, que debido a las corrientes marinas son transportadas a las costas y playas donde se acumulan dando lugar a deposiciones conocidas como banquetes, encontrándose en grandes cantidades a lo largo de la costa mediterránea [8].

La cantidad de residuos marinos constituidos por macroalgas y plantas marinas ha ido aumentando notablemente en los últimos años, posiblemente debido al cambio climático [9], dando lugar a grandes acumulaciones en las playas que pueden llegar a provocar problemas ambientales, sanitarios y económicos [10]. Aparte de generar un impacto visual negativo y malos olores capaces de perjudicar el turismo [11], la podredumbre de la biomasa libera gases de efecto invernadero [12], así como crear ambientes eutrofizados que pueden repercutir en actividades económicas locales como la pesca [13]. Con el fin de evitar estos inconvenientes, los ayuntamientos de las zonas costeras afectadas retiran millones de toneladas de algas al año [14]. Estas grandes cantidades de biomasa son llevadas a vertederos generando grandes costes [15], perdiendo la oportunidad de ser incluidas a un ciclo de economía circular y desperdiciando una cantidad de materia orgánica celulósica. Es necesario por tanto crear protocolos de reciclaje de esta biomasa, implementado tecnologías de extracción y procesamiento sostenibles capaces de no solo buscar la rentabilidad económica, sino también de solucionar los problemas ambientales anteriormente descritos.

Por otro lado, la celulosa es el biopolímero más abundante en la Tierra y presenta características versátiles como su naturaleza hidrofílica e higroscópica, bajo peso, no toxicidad, resistencia mecánica, biodegradabilidad y reciclabilidad que la convierten en un producto de alto valor [16]. Es debido a ello que se utiliza en un amplio abanico de aplicaciones como la fabricación de papel, industria farmacéutica, campo energético, alimentación, materiales de construcción, técnicas de perforación, o en la fabricación de recubrimientos, películas, membranas, entre otros [17]. En 2021, la Celulosa fue el 466º producto más comercializado del mundo, con un comercio total de 6,53B\$ y entre 2020 y 2021 las exportaciones de Celulosa crecieron un 17% [18]. En ese mismo año, se produjeron 125 millones y 67,5 millones de toneladas métricas de papel y cartón en China y Estados Unidos, respectivamente. Además, se calcula que el 30% del papel actual se utiliza para fines que no eran tan importantes hace una década [19]. En 2018, la directiva de la Unión Europea aprobó una legislación (2018/0172/COD) que ya prohíbe la venta de productos de un solo uso hechos de plástico, lo que seguramente estimulará la producción y el consumo de productos biodegradables derivados de la celulosa como potencial sustituto, especialmente en la fabricación de envases [20]. En la actualidad, la producción de papel industrial se basa en madera de coníferas y especies frondosas, como las especies de pino o eucalipto [21]. La elevada demanda de celulosa no puede seguir manteniéndose con fuentes de madera que aumenten la deforestación gradual [22].

La sostenibilidad en la producción de celulosa será un requisito fundamental para el suministro futuro. De hecho, las materias primas madereras no serán una fuente de aprovisionamiento suficiente para esta elevada demanda prevista. Los problemas medioambientales asociados al aumento del uso de fuentes madereras han obligado a los investigadores a explorar nuevas opciones que incluyan fuentes de materiales no madereros y residuales, como residuos agrícolas y forestales o recortes de especies arbóreas o cultivos de gramíneas que se basan todos ellos en celulosa de origen vegetal terrestre [23,24]. El uso de residuos de *P. oceanica* como fuente alternativa de celulosa puede reducir la acumulación en las costas y mitigar la deforestación relacionada con la producción de celulosa.

La extracción tradicional de celulosa para producir papel y cartón a partir de fuentes madereras implica el uso de reactivos contaminantes como los compuestos de azufre. Los problemas medioambientales que ocasionan han puesto de manifiesto la necesidad de sustituir los procesos clásicos (Kraft, sulfito) por otros menos contaminantes. Los organosolventes se dividen

en alcoholes de alto punto de ebullición (etilenglicol, dietilenglicol, glicerol) y otros compuestos orgánicos (etanolamina, dietanolamina, fenoles) [25]. El proceso con organosolventes de alto punto de ebullición es adecuado para materias primas alternativas como plantas no madereras o residuos agrícolas, además, la pasta de celulosa obtenida puede blanquearse de forma respetuosa con el medio ambiente [26]. Sin embargo, la característica más destacada de los tratamientos con organosolventes sobre otros métodos es el potencial de fraccionamiento de los tres biopolímeros que componen la pared celular lignocelulósica en tres salidas distintas: una pulpa rica en celulosa, un licor rico en lignina que puede ser precipitado, y una fracción líquida rica en hemicelulosa, permitiendo aislar lignina pura que puede revalorizarse como producto al mismo tiempo que se extrae la celulosa [27].

En la necesaria diversificación de la procedencia de las materias primas, no sólo es importante la revalorización de materias primas alternativas, de hecho, aplicar un proceso integrado de biorrefinería es necesario para asegurar la rentabilidad de la extracción, ya que los residuos de marea son una gran fuente de compuestos orgánicos de alto valor económico.

OBJETIVOS

- Revalorización de residuos de marea compuestos por hojas y raíces de *P. oceánica*.
- Extracción de celulosa con disolventes orgánicos también conocidos como organosolventes de alto punto de ebullición y bajo impacto ambiental.
- Comparativa de las pastas obtenidas con los disolventes etilenglicol y etanolamina tanto en hojas como rizomas.
- Extracción adaptada a un proceso de biorrefinería integrada con la revalorización de celulosa y lignina como subproductos de valor añadido.

IMPACTO MEDIOAMBIENTAL Y SOCIAL

Las nuevas legislaciones alineadas con los Objetivos de Desarrollo Sostenible y las directrices de la Unión Europea enmarcados en la Agenda 2030, prohíben los productos plásticos de un solo uso y obligan a ofrecer nuevas alternativas reutilizables o biodegradables. Dentro de este contexto la celulosa se postula como material de sustitución de primera línea, debido a su biodegradabilidad y capacidad de reciclado. Este hecho ha disparado la demanda de celulosa año tras año en la transición hacia materiales más sostenibles como alternativas a los plásticos convencionales. Las crecientes aplicaciones económicas e industriales para este polímero en la producción de envases y empaques en la industria de embalaje y transporte de productos están relacionadas con el auge del comercio electrónico. El sector de alimentos y bebidas, productos de higiene personal y la fabricación de bioplásticos de celulosa compostables también ha experimentado una demanda notable.

El crecimiento en la demanda de celulosa ha tenido efectos significativos en la deforestación, ya que la celulosa actualmente se extrae principalmente de árboles. La producción de celulosa para papel ha llevado a un aumento en la tala de árboles, especialmente en regiones con grandes bosques y plantaciones forestales. La deforestación para la expansión de plantaciones de celulosa contribuye a la pérdida de hábitats, la extinción de especies y el cambio climático, ya

que la tala de árboles libera dióxido de carbono a la atmósfera. Además, la sustitución de bosques naturales por monocultivos (como el eucalipto, el pino y la acacia) afecta la biodiversidad y al ecosistema afectando a la retención de agua y la fertilidad del suelo.

Para disminuir la presión sobre los bosques, nuevas fuentes no madereras han de ser impulsadas mediante investigación y desarrollo. Los residuos de marea tanto de algas como de plantas marinas se postulan como una alternativa prometedora. Su empleo en la producción alternativa de celulosa promueve una solución a las deposiciones costeras que socavan la economía local de estas zonas, dando salida a los costes de gestión de estos residuos y contribuyendo al desarrollo sostenible de las comunidades costeras dependientes de la pesca y la acuicultura, proporcionando nuevas oportunidades de empleo y diversificación de las fuentes de ingresos.

En la actualidad, la falta de inversión en tecnologías limpias y protocolos para la extracción de celulosa de esta fuente no convencional, hacen este proceso no rentable. Es por ello necesario aplicar un proceso de biorrefinería integrada. La característica más destacada de los tratamientos organosolv sobre otros métodos es el potencial de fraccionamiento de los tres biopolímeros que componen la pared celular lignocelulósica, pudiendo aislarse la lignina pura que puede revalorizarse como subproducto al mismo tiempo que se extrae la celulosa.

RESULTADOS Y DISCUSION

Identificación de especies

El residuo de marea se recogió de la playa de San José (Almería, España) en noviembre de 2023, siguiendo las directrices de los procesos de recolección según el Catálogo Español de Especies Amenazadas [28] y la normativa estatal del artículo 57 de la Ley del Patrimonio Natural y de la Biodiversidad [29].

La *P. oceanica* es una especie endémica natural que coloniza las cuencas costeras andaluzas formando praderas marinas. La reproducción es estacional, dándose en otoño sus condiciones óptimas de crecimiento debido a la mayor disponibilidad de nutrientes. Al ser una planta superior posee hojas, rizomas, raíces, flores y frutos. La inspección visual de los residuos de marea mostró un alto contenido de hojas y rizomas en menor proporción (<10%). Según la información bibliográfica, las hojas de *P. oceanica* tienen forma cíntica con 13-17 nervaduras paralelas de color verde, volviéndose marrones con el paso del tiempo, y ápice redondeado con una longitud de entre 20-140 cm y 7-11 mm de anchura [30]. Se organizan en matas de 6 o 7 hojas, situándose las más viejas en el exterior y las más jóvenes en el interior [31]. Los rizomas de hasta 1 cm de espesor crecen de manera horizontal anclando la planta al sustrato. La **Figura 1** muestra la materia prima de partida compuesta por hojas y rizomas.

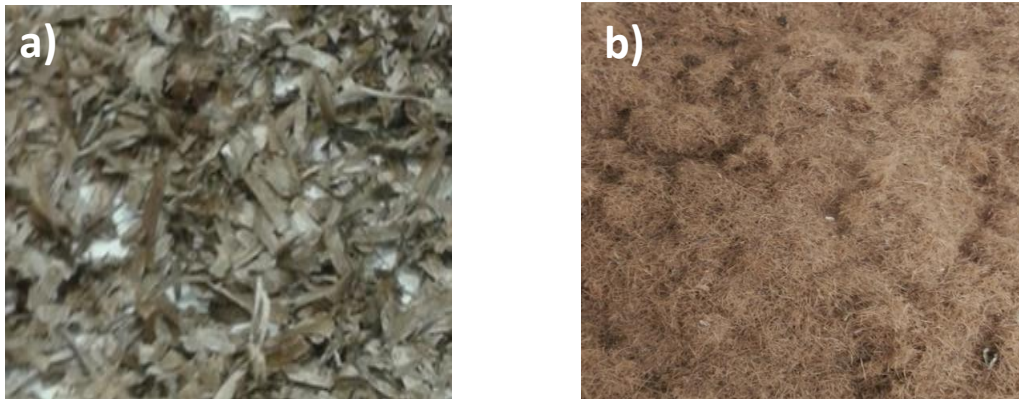


Figura 1. a) Hojas de *P. oceanica*; b) rizomas de *P. oceanica*. (Valeria Greyer)

Caracterización química de las hojas y rizomas

Para la caracterización química de las hojas y rizomas se utilizaron los métodos TAPPI certificados por el American National Standards Institute (ANSI), excepto para la holocelulosa que se determinó según el método de *Wise et al.* [32]. El contenido de α -celulosa (CEL) se determinó siguiendo la TAPPI T203 [33], el contenido de cenizas (CEN) según la TAPPI T211 [34], los extractos de etanol-benceno (EEB) según la TAPPI T204 [35], el contenido de lignina Klason (LK) con la TAPPI T222 [36] y los compuestos solubles en agua caliente (CSA) con la TAPPI T207 [37].

La caracterización química de la materia prima conformada por hojas y rizomas de *P. oceanica* se resumen en **la Tabla 1**, donde se comparan los datos obtenidos con referencias bibliográficas.

Tabla 1. Caracterización química de las hojas y rizomas

Análisis (%)	CEL	CEN	EEB	HOL	LK	CSA	Referencias
Hojas <i>P. oceanica</i>	34.25	10.22	15.58	57.98	21.38	6.26	Estudio
	31.40	10.50	19.20	57.10	29.30		[38]
	32.50	6.40	6.50	55.80	28.20	7.40	[39]
Rizomas <i>P. oceanica</i>	42.56	11.72	10.87	56.59	26.47	10.66	Estudio
	40.00	12.00	10.70	61.80	29.80		[38]
	41.10	12.92	11.22	60.47	28.50	12.25	[40]

Fuente: Valeria Greyer (Universidad Pablo de Olavide)

Los valores de la caracterización química de las hojas de *P. oceanica* son afines a los encontrados en la bibliografía, a excepción de la α -celulosa que dio resultados ligeramente superiores y la lignina Klason inferiores. Las oscilaciones de los valores se deben principalmente a factores ambientales y parámetros abióticos como la temperatura, la luz y el contenido en nutrientes del agua, entre otros, que influyen fuertemente en la composición de la planta marina al actuar directamente sobre las vías biosintéticas [41]. Los métodos de caracterización química empleados también pueden influir en los resultados, ya que existen diferentes técnicas para obtener los parámetros de caracterización. En el caso de los rizomas, los valores de extraíbles etanol-benceno se encontraron en el rango de los datos de referencia, mientras que el

contenido de cenizas, holocelulosa y lignina Klason los valores fueron inferiores. La α -celulosa fue ligeramente superior en nuestro estudio.

En los rizomas de *P. oceanica* las cenizas y los compuestos solubles en agua caliente se encuentran en mayor cantidad que en las hojas, ya que las raíces y los rizomas acumulan los minerales y los polisacáridos de reserva. Los rizomas se consideran órganos de almacenamiento de reservas de carbohidratos solubles, siendo la sacarosa el más abundante en *P. oceanica* [42]. Para los extraíbles etanol-bencenos los valores mostraron ser mayores en las hojas que en los rizomas, probablemente debido al mayor número de pigmentos clorofílicos con funcionalidad fotosintética, así como lípidos cerosos y cutinas que actúan como barrera para las láminas foliares [43]. En cuanto al contenido de holocelulosa, los valores son muy parecidos en los rizomas y hojas, siendo ligeramente superiores en las hojas. Por el contrario, la cantidad de α -celulosa en rizomas es alrededor de un 10% mayor que en hojas, siendo la celulosa más cristalina en las partes duras de la planta. El contenido de lignina insoluble en ácido fue en nuestro estudio mayor en los rizomas que en las hojas, mientras que para otros autores la diferencia no fue tan clara. De hecho, *Klap et al.* demuestran que el contenido de lignina es mayor en rizomas y raíces que en hojas, ya que es un componente de la parte estructural de la planta que debe dar soporte y rigidez. Sin embargo, este concepto de rigidez difiere al de las plantas terrestres en el medio acuático estando relacionado con proteger el sistema lagunar que difunde el oxígeno en la planta de las altas presiones en el fondo marino [44].

Extracción, caracterización y propiedades de la celulosa

Para la extracción de la celulosa se han empleado dos disolventes orgánicos de alto punto de ebullición para el papeo de hojas y rizomas: el etilenglicol y la etanolamina. Estos disolventes orgánicos tienen la ventaja, frente a otros más utilizados (alcoholes y ácidos orgánicos de bajo peso molecular), de que pueden utilizarse en los equipos empleados en los procesos clásicos (sosa y Kraft), pues no requieren condiciones de presiones elevadas [45].

La cocción de la materia prima se llevó a cabo en un mini reactor compacto de sobremesa de 600 ml. Las condiciones de reacción quedan recogidas en la **Tabla 2**.

Tabla 2. Condiciones de reacción

Condiciones	Concentración de solvente (% v/v)	Temperatura (°C)
Máximas	70	150
Medias	50	125
Mínimas	40	100

Fuente: Valeria Greyer (Universidad Pablo de Olavide)

Para evaluar el potencial de las hojas y rizomas de *P. oceanica* como materia prima celulósica se evaluó el contenido de holocelulosa y lignina Klason de las pastas obtenidas mediante el tratamiento con etilenglicol (ETG) y etanolamina (ETA). Los resultados quedan recogidos en las **Tabla 3**.

Tabla 3. Propiedades de la celulosa extraída con ETG y ETA

Muestras	Reactivos	HOL (%)	LK (%)
Hojas <i>P. oceanica</i>	Máximo	ETG	62.49
		ETA	85.23
	Medio	ETG	59.46
		ETA	78.21
	Mínimo	ETG	58.56
		ETA	69.48
Rizomas <i>P. oceanica</i>	Máximo	ETG	62.89
		ETA	82.67
	Medio	ETG	59.39
		ETA	77.47
	Mínimo	ETG	58.12
		ETA	68.26

Fuente: Valeria Greyer (Universidad Pablo de Olavide)

Para las hojas de *P. oceanica*, a mayores condiciones de reacción mayor fue el porcentaje de holocelulosa extraído, tanto para el organosolvente glicólico como amino (**Figura 2**). La máxima recuperación de holocelulosa se obtuvo con la etanolamina a condiciones de operación máximas (85.23%), dando este organosolvente los mejores resultados bajo todas las condiciones experimentales. En cuanto al etilenglicol el cambio de concentración, así como de temperatura no dio lugar a aumentos notorios en la extracción de holocelulosa, dando las condiciones medias como mínimas resultados similares a los del contenido de la materia prima obtenidos en la caracterización química del material. En el caso de los rizomas se mantuvo la misma tendencia, siendo la recuperación de holocelulosa algo menor con la etanolamina en comparación con las hojas y manteniéndose los niveles con el etilenglicol, demostrándose la baja recuperación de holocelulosa con este último.

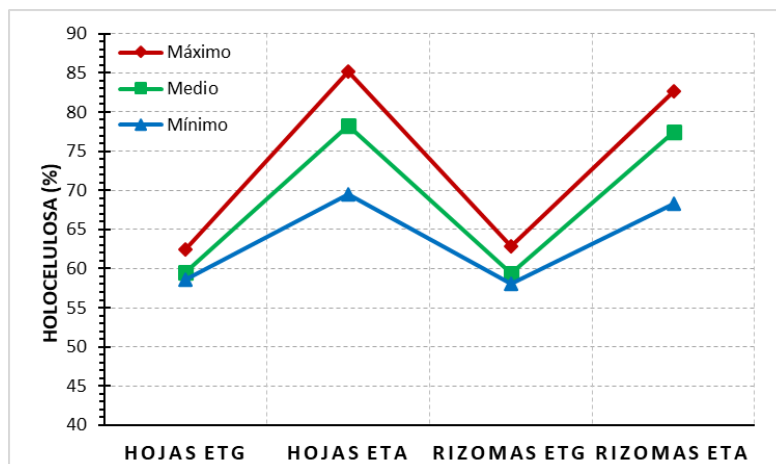


Figura 2. Contenido en holocelulosa en hojas y rizomas (ETG vs ETA). Valeria Greyer (Universidad Pablo de Olavide)

La eliminación de lignina insoluble en ácido sulfúrico en las hojas de *P. oceanica* fue tanto mayor a medida que se incrementaron las condiciones del tratamiento (**Figura 3**), manteniéndose la

tendencia en ambos disolventes. La remoción máxima se obtuvo de nuevo con la etanolamina bajo condiciones de operación máximas (6.16%), dando este disolvente de nuevo los mejores resultados para todas las condiciones. Al igual que en la recuperación de la holocelulosa, el etilenglicol dio lugar a resultados muy modestos variando muy poco con los cambios operacionales y consiguiendo eliminar solo la lignina más recalcitrante. En los rizomas los valores obtenidos fueron más elevados para ambos disolventes debido al mayor contenido en lignina en esta parte de la planta.

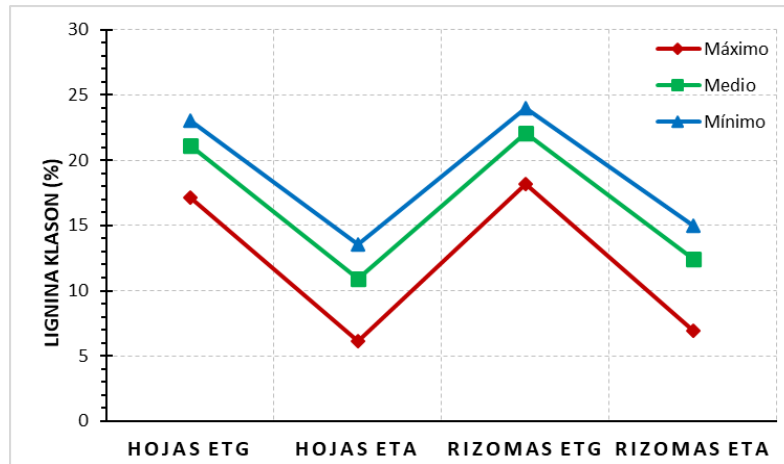


Figura 3. Contenido en lignina Klason en hojas y rizomas (ETG vs ETA). Valeria Greyer (Universidad Pablo de Olavide)

Los resultados obtenidos demuestran el potencial de *P. oceanica* como fuente alternativa celulósica. La etilamina es un organosolvente capaz de recuperar pastas de celulosa con bajos niveles de lignina adecuadas para la producción de papel de alta calidad y de polímeros biodegradables, mientras que las pastas glicólicas podrían utilizarse para fabricar productos que requieran una gran resistencia mecánica y en los que el color no sea un factor crítico, como por ejemplo cartón.

Por otro lado, la lignina eliminada en el tratamiento con etanolamina puede revalorizarse aplicando un proceso de biorrefinería integrada. En este escenario el tratamiento organosolv es una de las mejores opciones para producir más de un producto valioso (celulosa y lignina) en el mismo proceso. Los procesos organosolv de alto punto de ebullición proporcionan una recuperación eficaz de disolventes y subproductos. Permiten preservar la calidad de la celulosa y, mientras tanto, obtener lignina pura y menos degradada a partir del material lignocelulósico, que tiene una importancia imperial para producir una amplia variedad de compuestos de importancia comercial [46]. Esta lignina puede tener diversas aplicaciones siendo la más interesante la producción de biocombustibles, al ser la lignina rica en carbono y tener un contenido energético comparativamente alto, similar al del carbón [47].

CONCLUSIONES

En un mundo densamente poblado y dependiente de recursos finitos, es necesario crear nuevos modelos que adopten una economía circular que mantenga el equilibrio ecológico y la

sostenibilidad de la demanda de recursos, por lo que la búsqueda de materias primas alternativas para la obtención de celulosa se hace imprescindible.

Los residuos de hojas y rizomas de *P. oceanica* han demostrado ser una fuente de celulosa con un elevado potencial de revalorización con contenidos de celulosa superiores al 30% tanto en hojas como rizomas.

En la extracción de celulosa es importante también emplear nuevas tecnologías con el menor impacto ambiental posible y capaces de sustituir disolventes contaminantes tradicionalmente empleados. Los procesos organosolv presentan muchas ventajas que los hacen muy eficientes como la baja producción de inhibidores, ser disolventes no peligrosos y potencialmente reciclables, con alta selectividad de los componentes y aislamiento de celulosa muy purificada. La etanolamina ha demostrado ser un disolvente idóneo que no solo permite aislar celulosa en altos porcentajes, sino que permite eliminar casi la totalidad de la lignina al ser empleada en concentraciones de solvente del 70(% v/v) y temperatura de 150°C. El licor obtenido en el proceso de papeo organosolv permite la biorrefinería de la fracción de lignina, demostrando el potencial de los residuos de hojas y rizomas de *P. oceanica* no sólo como una nueva fuente renovable de material celulósico sino también como fuente abundante, versátil y sostenible de biomasa.

La celulosa de *P. oceanica* puede cubrir la demanda mundial y, mientras tanto, mitigar la oferta vegetal terrestre evitando la deforestación y la ocupación de espacio agrícola mediante el uso de reactivos respetuosos con el medio ambiente. La lignina puede ser empleada como biocombustible para crear nuevas alternativas a los combustibles fósiles en la generación de energía y mitigar la emisión de gases de efecto invernadero.

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-1381 251. Porcentaje de cofinanciación FEDER 80%.



DESCONTAMINACIÓN DE AGUAS RESIDUALES MEDIANTE EL EMPLEO DE MATERIALES SOSTENIBLES



BIBLIOGRAFIA

- [1] Suursaar, Ü., Torn, K., Martin, G., Herkül, K., & Kullas, T. (2014). Formation and species composition of stormcast beach wrack in the Gulf of Riga, Baltic Sea. *Oceanologia*, 56(4), 673-695.
- [2] Kupczyk, A., KołECKA, K., & Gajewska, M. (2019). Solving the beach wrack problems by on-site treatment with reed beds towards fertilizer amendments. *Journal of Ecological Engineering*, 20(8).
- [3] Gómez, M., Barreiro, F., López, J., Lastra, M., & de la Huz, R. (2013). Deposition patterns of algal wrack species on estuarine beaches. *Aquatic botany*, 105, 25-33.
- [4] Graiff, A., Karsten, U., Meyer, S., Pfender, D., Tala, F., & Thiel, M. (2013). Seasonal variation in floating persistence of detached *Durvillaea antarctica* (Chamisso) Hariot thalli. *Botanica Marina*, 56(1), 3-14.
- [5] Carr, J. (2021). *Using Drones And Image Classification Tools To Map Complex Coastal Habitats Along The Upland-Subtidal Gradient In Massachusetts Embayments* (Doctoral dissertation).
- [6] Fornes, A., Basterretxea, G., Orfila, A., Jordi, A., Álvarez, A., & Tintoré, J. (2006). Mapping *Posidonia oceanica* from IKONOS. *ISPRS Journal of Photogrammetry and Remote Sensing*, 60(5), 315-322.
- [7] Lefebvre, L., Compère, P., Léonard, A., Plougouven, E., Vandewalle, N., & Gobert, S. (2021). Mediterranean aegagropiles from *Posidonia oceanica* (L.) Delile (1813): a first complete description from macroscopic to microscopic structure. *Marine Biology*, 168(3), 37.
- [8] Cantasano, N. (2021). Deposition dynamics of *Posidonia oceanica* “Banquettes” on Calabrian sandy beaches (Southern Italy). *Coasts*, 1(1), 25-30.
- [9] Pal, D., & Hogland, W. (2022). An overview and assessment of the existing technological options for management and resource recovery from beach wrack and dredged sediments: An environmental and economic perspective. *Journal of environmental management*, 302, 113971.
- [10] Quilliam, R. S., Jamieson, J., & Oliver, D. M. (2014). Seaweeds and plastic debris can influence the survival of faecal indicator organisms in beach environments. *Marine pollution bulletin*, 84(1-2), 201-207.
- [11] Corraini, N. R., de Lima, A. D. S., Bonetti, J., & Rangel-Buitrago, N. (2018). Troubles in the paradise: Litter and its scenic impact on the North Santa Catarina island beaches, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 131, 572-579.
- [12] Misson, G., Mainardis, M., Marroni, F., Peressotti, A., & Goi, D. (2021). Environmental methane emissions from seagrass wrack and evaluation of salinity effect on microbial community composition. *Journal of Cleaner Production*, 285, 125426.

- [13] Malm, T., Råberg, S., Fell, S., & Carlsson, P. (2004). Effects of beach cast cleaning on beach quality, microbial food web, and littoral macrofaunal biodiversity. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 60(2), 339-347.
- [14] Barbot, Y. N., Al-Ghaili, H., & Benz, R. (2016). A review on the valorization of macroalgal wastes for biomethane production. *Marine drugs*, 14(6), 120.
- [15] Macreadie, P. I., Trevathan-Tackett, S. M., Baldock, J. A., & Kelleway, J. J. (2017). Converting beach-cast seagrass wrack into biochar: a climate-friendly solution to a coastal problem. *Science of the Total Environment*, 574, 90-94.
- [16] Dufresne, A. (2017). *Nanocellulose: from nature to high performance tailored materials*. Walter de Gruyter GmbH & Co KG.
- [17] Kassab, Z., Abdellaoui, Y., Salim, M. H., Bouhfid, R., & El Achaby, M. (2020). Micro-and nanocelluloses derived from hemp stalks and their effect as polymer reinforcing materials. *Carbohydrate polymers*, 245, 116506.
- [18] The Observatory of Economic Complexity (2023). <https://oec.world/en/profile/hs/cellulose#:~:text=In%202021%2C%20Cellulose%20were%20the,0.00031%25%20of%20total%20world%20trade>
- [19] Ian T (2023) Global Paper Production Volume by Type 2021. Statista. <https://www.statista.com/statistics/270317/production-volume-of-paper-by-type/>.
- [20] Małachowska, E., Dubowik, M., Lipkiewicz, A., Przybysz, K., & Przybysz, P. (2020). Analysis of cellulose pulp characteristics and processing parameters for efficient paper production. *Sustainability*, 12(17), 7219.
- [21] de Oliveira, A. L. M., Bento, J. A. C., Fidelis, M. C., Dias, M. C., de Barros, H. E. A., Natarelli, C. V. L., ... & Boas, E. V. D. B. V. (2023). Effect of pine, eucalyptus, and corn straw nanofibers on the structural properties of rice flour-based biodegradable films. *Industrial Crops and Products*, 191, 115929.
- [22] Senthamaraiannan, P., & Saravanakumar, S. S. (2023). Evaluation of characteristic features of untreated and alkali-treated cellulosic plant fibers from *Mucuna atropurpurea* for polymer composite reinforcement. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 13(12), 11295-11309.
- [23] Moral, A., Aguado, R., Mutjé, P., & Tijero, A. (2016). Papermaking potential of *Citrus sinensis* trimmings using organosolv pulping, chlorine-free bleaching and refining. *Journal of Cleaner Production*, 112, 980-986.
- [24] Pennells, J., Godwin, I. D., Amiralian, N., & Martin, D. J. (2020). Trends in the production of cellulose nanofibers from non-wood sources. *Cellulose*, 27(2), 575-593.
- [25] Sun, C., Song, G., Pan, Z., Tu, M., Kharaziha, M., Zhang, X., ... & Sun, F. (2023). Advances in organosolv modified components occurring during the organosolv pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 368, 128356.

- [26] Nitsos, C., Rova, U., & Christakopoulos, P. (2017). Organosolv fractionation of softwood biomass for biofuel and biorefinery applications. *Energies*, *11*(1), 50.
- [27] Borand, M. N., & Karaosmanoğlu, F. (2018). Effects of organosolv pretreatment conditions for lignocellulosic biomass in biorefinery applications: a review. *Journal of renewable and sustainable energy*, *10*(3).
- [28] List of Wild Species in Regime of Special Protection and of the Spanish Catalogue of Threatened Species, Ministry of Environment, Rural and Marine, 2011.
- [29] Natural Heritage and Biodiversity, Head of State, 2007.
- [30] Piñeiro-Juncal, N., Díaz-Almela, E., Leiva-Dueñas, C., Deulofeu, O., Frigola, J., Soler, M., ... & Mateo, M. Á. (2021). Processes driving seagrass soils composition along the western Mediterranean: The case of the southeast Iberian Peninsula. *Science of the Total Environment*, *768*, 144352.
- [31] Knoshaug, E. P., Shi, B., Shannon, T. G., Mleziva, M. M., & Pienkos, P. T. (2013). The potential of photosynthetic aquatic species as sources of useful cellulose fibers—a review. *Journal of applied phycology*, *25*, 1123-1134.
- [32] Wise, L. E., Murphy, M., & d'Addieco, A. A. (1946). Chlorite holocellulose, its fractionation and bearing on summative wood analysis and on studies on the hemicelluloses.
- [33] Technical Association of the Pulp Paper Industry (2022). T 203 cm-22, Alpha-, beta-and gamma-cellulose in pulp. TAPPI Stand, Atlanta
- [34] Technical Association of the Pulp and Paper Industry (2016). T 211 om-16, Ash in wood, pulp, paper and paper board: combustion at 525° C. TAPPI Stand, Atlanta
- [35] Technical Association of the Pulp and Paper Industry (2017). T 204 cm-17, Solvent extractives of wood and pulp. TAPPI Stand, Atlanta
- [36] Technical Association of the Pulp and Paper Industry (2015). T 222 om-15, Acid-insoluble lignin in wood and pulp. TAPPI Stand, Atlanta
- [37] Technical Association of the Pulp and Paper Industry (2022). T 207 cm-22. Water solubility of wood and pulp. TAPPI Stand, Atlanta
- [38] Bettaieb, F., Khiari, R., Hassan, M. L., Belgacem, M. N., Bras, J., Dufresne, A., & Mhenni, M. F. (2015). Preparation and characterization of new cellulose nanocrystals from marine biomass *Posidonia oceanica*. *Industrial Crops and Products*, *72*, 175-182.
- [39] Tarchoun, A. F., Trache, D., & Klapötke, T. M. (2019). Microcrystalline cellulose from *Posidonia oceanica* brown algae: Extraction and characterization. *International journal of biological macromolecules*, *138*, 837-845.
- [40] Petrounias, P., Giannakopoulou, P. P., Rogkala, A., Antoniou, N., Koutsovitis, P., Zygouri, E., ... & Koukouzas, N. (2023). *Posidonia oceanica* balls (Egagropili) from Kefalonia Island evaluated as alternative biomass source for green energy. *Journal of Marine Science and*

Engineering, 11(4), 749.

- [41] Bornette, G., & Puijalón, S. (2011). Response of aquatic plants to abiotic factors: a review. *Aquatic sciences*, 73, 1-14.
- [42] Pirc, H. (1989). Seasonal changes in soluble carbohydrates, starch, and energy content in Mediterranean seagrasses. *Marine Ecology*, 10(2), 97-105.
- [43] Kaal, J., Serrano, O., Nierop, K. G., Schellekens, J., Cortizas, A. M., & Mateo, M. Á. (2016). Molecular composition of plant parts and sediment organic matter in a Mediterranean seagrass (*Posidonia oceanica*) mat. *Aquatic Botany*, 133, 50-61.
- [44] Klap, V. A., Hemminga, M. A., & Boon, J. J. (2000). Retention of lignin in seagrasses: angiosperms that returned to the sea. *Marine Ecology Progress Series*, 194, 1-11.
- [45] Sun, C., Song, G., Pan, Z., Tu, M., Kharaziha, M., Zhang, X., ... & Sun, F. (2023). Advances in organosolv modified components occurring during the organosolv pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 368, 128356.
- [46] de la Torre, M. J., Moral, A., Hernández, M. D., Cabeza, E., & Tijero, A. (2013). Organosolv lignin for biofuel. *Industrial crops and products*, 45, 58-63.
- [47] Carrott, P. J. M., & Carrott, M. R. (2007). Lignin—from natural adsorbent to activated carbon: a review. *Bioresource technology*, 98(12), 2301-2312.