



TESIS GANADORA DEL

“VIII PREMIO CÁTEDRA AGROBANK A LA MEJOR TESIS DOCTORAL”



INTERNATIONAL DOCTORAL
SCHOOL OF THE USC

Ana
Arias Calvo

PhD Thesis

Turning biowaste into bio-
materials and bio-active
products: A domain of circular
economy

Santiago de Compostela, 2023

Doctoral Programme in Chemical and Environmental Engineering

RESUMEN DE LA TESIS GANADORA DEL “IX PREMIO CÁTEDRA AGROBANK A LA MEJOR TESIS DOCTORAL”

Autora: Dra. Ana Arias Calvo

Directores: Dra. María Teresa Moreira Vilar y Dr. Gumersindo Feijoo Costa.

Título: Turning biowaste into bio-materials and bio-active products: A domain of circular economy.

Introducción

En esta tesis doctoral se han planteado una serie de escenarios de base biológica con el objetivo de proponer nuevos modelos productivos más sostenibles y que potencien el uso de los recursos de forma integral, fomentando así la economía circular de la cadena de valor. Para tal fin se propusieron varias estrategias de valorización, enmarcadas en los sectores agroindustrial, forestal y de la industria alimentaria, con el objetivo de obtener una gama de productos de valor añadido en el mercado. El tema de la tesis se basó en el hecho de que en la actualidad resulta problemático gestionar adecuadamente la gran cantidad de residuos que se generan anualmente, incrementándose año a año, debido al aumento de la población y su demanda sobre la cadena agroalimentaria. Estos residuos implican además importantes impactos ambientales que pueden afectar tanto al medio ambiente como a la salud humana. Por tanto, emplear estos residuos como materias primas para la producción de bio-productos se considera como una alternativa de gestión potencial.

Y este fue el enfoque de esta tesis: evaluar nuevos esquemas de producción de biorrefinería y biotecnología para la obtención de una gama de productos de base biológica, desde bioadhesivos libres de formaldehído, hasta antioxidantes, antimicrobianos y biopelículas activas para la conservación de alimentos. Sin embargo, cuando se desarrollaron los escenarios, uno de los principales retos para su evaluación ambiental, económica o su ecoeficiencia, fue la falta de disponibilidad de datos. El hecho de que la mayoría de estos nuevos esquemas productivos se desarrollen a nivel de laboratorio, ha implicado la necesidad de modelar los procesos considerando una capacidad productiva análoga a la de los esquemas productivos tradicionales, para poder evaluar su potencial real. Este reto se ha resuelto mediante el uso de la herramienta de modelización de SuperPro Designer, que proporciona una visión cercana y ciertamente precisa del potencial de una alternativa de proceso biológico hacia un modelo de producción en masa. En lo que respecta al estudio del potencial sostenible y económico, a lo largo de esta tesis doctoral se han utilizado diversas metodologías, siendo la principal el Análisis del Ciclo de Vida (ACV), pero también la de Límites Planetarios, que va un paso más allá del ACV, teniendo en cuenta los valores de impacto a nivel global y considerando los límites impuestos por los Objetivos de Desarrollo Sostenible y el método Greenness Grid, basado en los principios de Química Verde, en el que se hace más hincapié en la seguridad, la producción de derivados, la eficacia en el uso de compuestos de carbono, así como en los factores de riesgo, aspectos que la metodología del ACV no considera en gran medida. Por otro lado, el análisis ambiental se ha combinado con evaluaciones tecno-económicas, para evaluar la rentabilidad económica, y con el análisis de ecoeficiencia.

Con el fin de resolver una de las principales preocupaciones de la industria de tableros derivados de la madera, como es reducir o evitar el formaldehído en los adhesivos, dado su potencial perjudicial para la salud humana, se utilizaron residuos procedentes de la fabricación de pasta de papel, tanto lignina Kraft como Organosolv, así como residuos procedentes de actividades agrícolas y forestales, como soja, almidón o taninos, para producir bio-adhesivos. La principal debilidad detectada en el uso de la lignina fue la necesidad de su activación, para ello el pretratamiento más común es la glioxalación, el cual tiene un impacto ambiental muy significativo,

dados los requerimientos energéticos, concretamente de electricidad, con una contribución superior al 80% del efecto global. Sin embargo, dadas las características potenciales de la lignina para ser utilizada en la producción de bioadhesivos, se consideró utilizar un tipo de funcionalización diferente, la metilación con dimetil-carbonato, lo que resultó en una reducción significativa del daño ambiental y, por lo tanto, convirtiéndose en una alternativa más viable desde el punto de vista de la sostenibilidad.

Del mismo modo, para la utilización de taninos también fue necesaria una etapa de pretratamiento para su activación, para obtener taninos condensados, pero, a diferencia de lo que ocurría con la lignina, la funcionalización de esta materia prima no tiene un impacto tan elevado en el perfil ambiental obtenido, tan sólo en torno al 20-30%, siendo entonces un recurso más atractivo desde el punto de vista medioambiental, lo que también se ha demostrado al comparar las alternativas de bioadhesivos de taninos respecto a las resinas sintéticas, alcanzando valores similares o incluso inferiores a estas últimas.

Además de valorizar las materias primas derivadas de los recursos madereros, también se ha optado por evaluar el potencial de proponer escenarios de bioadhesivos utilizando recursos residuales de la industria agroalimentaria, como la soja y el almidón. En cierto punto, podría haber cierta confrontación sobre el uso de estos recursos, ya que pueden ser utilizados para la alimentación animal o incluso para suplementos dietéticos, como en el caso de la proteína de soja, aunque es importante mencionar que se ha considerado que se utilizan residuos, es decir, partes no utilizables y, por lo tanto, no aptas para el consumo humano o animal, hecho que no debería ser un impedimento para su uso. Dicho esto, se ha observado que las propiedades de adhesión proporcionadas por estas alternativas de bioadhesivos son adecuadas y análogas a las de las resinas sintéticas, si bien, para obtener buenas propiedades termogravimétricas fue necesario añadir ciertos agentes reticulantes y otros promotores de propiedades adecuadas, como el uso de poliuretanos, lo que implica un cierto impacto en el perfil ambiental obtenido, y en ocasiones incluso el principal. En cuanto al uso de almidón, al igual que para la lignina y los taninos, también se requiere una etapa de pretratamiento, que puede consistir o en una oxidación o hidrólisis de la estructura molecular del almidón para aumentar sus centros activos y favorecer así una correcta reticulación con los demás constituyentes del bioadhesivo, así como para aumentar sus propiedades mecánicas de adhesión. Entre las dos alternativas de activación, la hidrólisis es la que da lugar a una mayor contribución ambiental, observándose una implicación superior al 70% en las categorías de impacto asociadas a ecotoxicidad y toxicidades con influencia en la salud humana.

En base a los resultados obtenidos se podría concluir que, en general, se ha observado que tanto las alternativas bioadhesivas de soja como las de almidón presentan valores de daño ambiental menores en comparación con las resinas tradicionales a base de formaldehído, lo que realmente implica un alto potencial de estos recursos para ser considerados como alternativas de sustitución parcial de resinas sintéticas. Y este resultado también se obtuvo al aplicar la metodología de Límites Planetarios, destacando que todas las alternativas de bioadhesivos propuestas en la tesis se encuentran en el rango de producción sostenible.

Además de bioadhesivos, esta tesis también desarrolló escenarios alternativos para la producción de antimicrobianos, compuestos bioactivos con excelentes propiedades para ser utilizados como conservantes naturales, como es el caso de la nisina. A pesar de que la nisina ya ha sido reconocida como compuesto GRAS (Generally Recognized As Safe), su ruta de producción convencional emplea medios de fermentación sintéticos, lo que implica mayores costes de producción, que reducen su viabilidad y su potencial en la cadena de mercado. Para ello, se han propuesto escenarios en los que se evita el uso de medios sintéticos, utilizándose como fuente de carbono recursos agroalimentarios residuales, en particular pulpa de remolacha azucarera, rastrojo de maíz, suero de queso, paja de trigo, residuos de poda de eucalipto y olivo.

Para verificar la idoneidad de residuos para la producción biotecnológica de nisina, fue necesario modelar el proceso, junto con el desarrollo de la metodología de ACV, evaluaciones tecno-económicas, así como análisis de ecoeficiencia, para llegar a una conclusión global sobre su potencialidad. La capacidad de producción de cada una de las alternativas depende, en primer lugar, de la cantidad de azúcares disponibles, en segundo lugar, de la cantidad de material lignocelulósico en la estructura, ya que, a mayor cantidad, menor liberación de azúcares fermentables, y, en tercer lugar, del número de etapas y equipos necesarios para cada esquema de proceso.

Tanto la pulpa de remolacha azucarera como el rastrojo de maíz, los residuos de eucalipto, la poda de olivo y la paja de trigo, necesitan un intenso proceso de pretratamiento, dada la necesidad de escindir sobre la estructura de los polisacáridos para permitir la liberación de los azúcares fermentables, requiriéndose así etapas de auto-hidrólisis, post-hidrólisis enzimática y ácida. Este intenso pretratamiento implica que estas etapas sean las de mayor carga ambiental entre todas las etapas del proceso, siendo los requerimientos energéticos los principales contribuyentes y, en el caso de la alternativa del rastrojo de maíz, también se observó una importante contribución de las enzimas requeridas para la sección enzimática.

Por el contrario, el suero de queso requiere un pretratamiento más sencillo, consistente únicamente en un primer tratamiento térmico y una segunda etapa de centrifugación para la liberación del contenido proteico, ya que su presencia influye en el rendimiento de la fermentación. Sin embargo, dada la menor capacidad de producción de nisina en comparación con los otros escenarios, esta alternativa no se considera potencial, siendo la más prometedora la ruta de producción que emplea pulpa de remolacha azucarera. La justificación de esta afirmación se basa no sólo en los resultados ambientales, sino también en los tecno-económicos, ya que se trata del escenario más rentable y ecoeficiente, lo que no ocurre con la valorización del rastrojo de maíz, el cual no alcanza rentabilidad económica, ni es ecoeficiente. Por otra parte, la poda de olivo, los residuos de eucalipto y el suero de queso también parecen ser recursos apropiados para la producción de nisina, pero es necesaria su optimización para disminuir los requerimientos energéticos con el fin de mejorar su potencial de sostenibilidad, en donde el uso de energía renovable se considera como un factor clave.

Esta tesis también propuso un modelo más circular en la producción de este compuesto bioactivo, basado en la recuperación del ácido láctico coproducido en la etapa de fermentación para la producción de ácido poli-láctico. De esta forma, se modeló la producción de una biopelícula para conservación de alimentos, gracias a la polimerización del ácido láctico y a la adición de nisina como conservante de base biológica. Para evaluar su idoneidad, se modeló el proceso a gran escala, se aplicó la metodología de ACV, se evaluó su potencial tecno-económico y también se creó una hoja de ruta multicriterio, considerando indicadores técnicos, sostenibles y circulares. Estas evaluaciones demostraron que la potencialidad de este film bioactivo es alta, dada su naturaleza de base biológica, capacidad de degradabilidad, viabilidad económica y aceptación social esperada dado el incremento de la calidad del alimento al evitar el uso de conservantes sintéticos.

Los residuos de paja de trigo fueron empleados como materia prima para la producción de este biofilm, basándose, principalmente, en su alta disponibilidad. Las puntuaciones medioambientales mostraron que la sección de pretratamiento y la de purificación de la nisina y ácido láctico tienen una carga significativa en el perfil medioambiental global del esquema del proceso. Mientras que, en el caso de la etapa de polimerización del ácido láctico, se obtuvieron cargas ambientales reducidas. Demostrándose así la eficacia de la valorización posterior del ácido láctico coproducido. Por otro lado, cabe mencionar que los requerimientos de electricidad y vapor son los de mayor contribución en todas las etapas del proceso, lo que refuerza la necesidad de optimizar su uso y la promoción del uso de energías renovables. Pero aún así, el escenario propuesto ha sido catalogado como potencialmente sostenible siguiendo la

metodología Greenness Grid, basada en los principios de la Química Verde. Por tanto, se ha propuesto un escenario con un doble beneficio, ya que a partir de la valorización de una única corriente de residuos de origen biológico se ha producido un biofilm activo que puede ser aplicado para la conservación de alimentos, evitando así el uso de conservantes sintéticos que reducen los valores nutricionales de los alimentos y modifican sus propiedades organolépticas.

Además de la nisina, otro de los objetivos ha sido investigar el potencial de extracción y producción de antioxidantes a partir de residuos agroindustriales y forestales. En cuanto a la extracción, el estudio se centró en evaluar la eficiencia, el rendimiento y los beneficios que las tecnologías de extracción emergentes pueden proporcionar en comparación con las convencionales, utilizando los residuos de remolacha azucarera como materia prima. Aunque las tecnologías emergentes se consideran más sostenibles, dada la reducción en el uso de químicos, en el tiempo de extracción y en las emisiones asociadas, su falta de optimización podría considerarse un inconveniente para su aplicación en un esquema de producción a gran escala. El estudio ambiental mostró que, para las tecnologías emergentes, la electricidad y el vapor son los principales contribuyentes al perfil medioambiental, mientras que, para las tecnologías convencionales, son los solventes químicos. Por otro lado, con la evaluación tecno-económica se obtuvo que las tecnologías emergentes de extracción supercrítica y presurizada son las más rentables, requiriendo precios mínimos de venta del antioxidante e inferiores en comparación con las tecnologías convencionales. Misma conclusión se ha obtenido al englobar tanto la puntuación ambiental como la económica dentro del análisis de ecoeficiencia, alcanzando ambas una puntuación ecoeficiente para la mayoría de los índices evaluados, demostrando así la viabilidad y potencial sostenible y económico de las tecnologías emergentes de extracción.

Por otro lado, además de optar por la extracción, también se consideró la producción de antioxidantes mediante un proceso biotecnológico fermentativo. En este caso, los recursos residuales, concretamente residuos de producción de vino (residuos de poda, mosto y lías), suero de queso y residuos de eucalipto, se utilizaron como fuente de azúcares fermentables para producir resveratrol, un antioxidante con excelentes propiedades y alta aplicabilidad en los sectores farmacéutico, alimentario y médico, entre otros.

Como ocurrió con el escenario de producción de nisina, la ventaja de utilizar suero de queso radica en la ausencia de una etapa intensa de pretratamiento para su valorización. Aunque, dado su alto contenido en proteínas, su idoneidad como fuente de azúcares no es tan elevada, hecho que quedó demostrado por su baja capacidad de producción de resveratrol en comparación con las otras alternativas de materia prima. Esta limitada producción implica un mayor impacto ambiental por kg de resveratrol obtenido, así como una baja rentabilidad económica, convirtiéndola así en una alternativa de proceso no ecoeficiente. Sin embargo, la utilización de este recurso para la recuperación de proteínas podría considerarse como un escenario adecuado por su facilidad de separación, basada principalmente en etapas de ultrafiltración, convirtiendo a esta alternativa en potencial, tanto desde el punto de vista ambiental como económico. A una conclusión similar se podría llegar al analizar el potencial de las lías de vino, ya que, aunque el medio fermentativo también es capaz de emplear su contenido en etanol, la baja eficiencia productiva reduce su viabilidad ambiental y tecno-económica. A la vista de los resultados obtenidos, podría concluirse que optar por la valorización de esta corriente residual hacia la producción de biocombustibles parece una opción más viable, o al menos, más rentable en comparación con su utilización para la producción de resveratrol.

En cuanto al resto de alternativas, la capacidad productiva es análoga, siendo la valorización de los residuos de poda de olivo la que proporcionó una mayor cantidad de resveratrol por tiempo de lote, seguida del escenario del mosto de uva. Entre estas dos alternativas, la diferencia más significativa radica en la etapa de pretratamiento, ya que, mientras que el mosto de uva puede ser utilizado directamente, los residuos de poda requieren un pretratamiento intenso para la liberación de azúcares. Este hecho implicó que los impactos ambientales de la valorización de

los residuos de poda sean superiores a los del mosto de uva, debido principalmente a los requerimientos energéticos, así como a los costes asociados al proceso, que son casi el doble. En consecuencia, en base a los resultados obtenidos mediante la aplicación del análisis de ecoeficiencia, se concluyó que el esquema de valorización a partir de mosto de uva es el más prometedor tanto desde el punto de vista medioambiental como económico.

Como conclusión, esta tesis doctoral ha combinado la modelización de escenarios de biorefinería y biotecnológico con una diversidad de metodologías de evaluación ambiental, económica, de ecoeficiencia, de química verde y de límites planetarios, con el fin de analizar la potencialidad de esquemas de valorización de residuos agroalimentarios, forestales e industriales. Es importante mencionar que, aunque los escenarios de valorización se han modelizado a gran escala utilizando datos de laboratorio, la mayoría de ellos son factibles desde el punto de vista económico y medioambiental, teniendo en algunos casos incluso un menor impacto en comparación con los modelos de producción convencionales, a pesar de su falta de optimización y su bajo desarrollo tecnológico. Es por ello por lo que los resultados de esta tesis doctoral podrían considerarse como un paso más en la integración de los procesos productivos de base biológica en la cadena de mercado, que fomenten el aprovechamiento integral de los recursos, la valorización de los residuos agroalimentarios y forestales, así como el uso de tecnologías más respetuosas con el medio ambiente. Se espera que esta tesis sirva de base para el desarrollo de nuevas alternativas de procesos de biorrefinería y biotecnología y para la promoción de la simbiosis industrial, que podría ser una práctica eficiente para reducir la cantidad de residuos que se generan en el sector agrícola e industrial.