



Empacat de palla d'arròs en un camp de l'Albufera de València (foto: V. L.).

Valorització de residus agroalimentaris en la producció d'envasos biodegradables actius per a la conservació d'aliments

La producció global d'envasos plàstics ha crescut exponencialment a les últimes dècades. S'estima que al voltant d'un 60-70% dels residus plàstics generats provenen de l'envasament i solament al voltant d'un 15-20% són reciclables. L'ús i l'acumulació d'estos plàstics convencionals han acabat generant greus problemes de contaminació ambiental en ecosistemes terrestres i marins, així com dependència dels recursos fòssils.

D'altra banda, l'envasament és fonamental per a conservar els aliments, allargar-ne la vida útil i reduir-ne el desaprofitament. Per a afrontar esta problemàtica de rellevància mundial, s'estan fent esforços d'investigació amb l'objectiu de reduir l'ús de material plàstic, promoure el reciclatge i desenvolupar envasos alternatius biodegradables amb materials obtinguts a partir de fonts renovables, com els residus agroalimentaris. Estos materials tenen funcions addicionals, com propietats antioxidants o antimicrobianes que permeten inhibir els processos oxi-

datius o la deterioració microbiana de l'aliment i allargar-ne la vida útil. Són, per tant, de gran interès per a la seua aplicació a la indústria d'aliments mitjançant el desenvolupament d'envasos actius.

En este sentit, el Grup de Biopolímers que dirigeix la catedràtica Amparo Chiralt, de l'**Institut d'Enginyeria d'Aliments - Food UPV**, està treballant en la producció i avaluació de nous materials biodegradables actius, utilitzant subproductes valoritzables del sector agroalimentari, per a l'obtenció de compostos actius, polímers biodegradables i agents de reforç. Així, s'han obtingut fibres de cel·lulosa, midons, extractes fenòlics actius i altres fibres a partir de residus agroalimentaris com palla d'arròs, pells d'ametlles, subproductes de vinificació, residu de xufa de l'obtenció de l'orxata, bagàs de cervesa i restes de posidònia acumulada en la costa.

La mescla adequada de les diferents fraccions obtingudes dels subproductes agroalimentaris amb

polímers biodegradables del mercat permet el desenvolupament de materials d'envasament més sostenible, alhora que es revaloritza el residu de baix valor i de poder contaminant.

En el procés de transició cap a un aprofitament i valorització integral en la cadena agroalimentària, l'economia circular del sector i la millora global de la seua sostenibilitat, els projectes d'investigació desenvolupats se centren en l'aprofitament integral de subproductes agroalimentaris per a l'obtenció de materials biodegradables avançats per a l'envasament d'aliments.

ELS RESIDUS: GENERACIÓ I COMPOSICIÓ

La selecció dels residus per al seu fraccionament i valorització s'ha dut a terme considerant el volum generat i la seua disponibilitat, especialment a escala local. A continuació, es descriuen algunes dades de producció i composició d'alguns dels residus estudiats.

1

Palla d'arròs



A escala mundial, es produïxen grans quantitats d'arròs cada any: 512.860 milers de tones. A Espanya, la producció se situa al voltant dels 632 milers de tones. D'ella, un 18% correspon a la Comunitat Valenciana (Mercasa, 2023), on, segons l'Informe del Sector Agrari Valencià (ISAV, 2022), de les 15.000 hectàrees dedicades a este cultiu s'obté una producció que supera les cent tones anuals. Si es té en compte que, per cada quilo d'arròs, es genera un i mig de palla, este residu aconseguiria a la Comunitat Valenciana les 170.000 tones a l'any. Esta situació s'agreuja en tindre lloc el cultiu en un espai protegit, el Parc Natural de l'Albufera (València), on la gestió d'este residu té provades implicacions ambientals.

CARACTERÍSTIQUES

Conté aproximadament un 35% de cel·lulosa, un 20% de lignina, un 18% d'hemicel·lulosa i un 15% de cendres (majoritàriament sílice).

Té interessants compostos bioactius de naturalesa fenòlica amb poder antioxidant i antimicrobià: àcids ferúlic, protocatechuic, p-cumàric, cafeic i vinílic; tricina, i vanil·lina.

2

Subproductes de la vinificació



Espanya compta amb la major superfície dedicada a vinyes de la Unió Europea, unes 960.000 hectàrees, i la seua indústria vinícola associada produïx anualment entre dos i tres milions de tones de residus o subproductes. A la Comunitat Valenciana, també és este un dels principals cultius, així com la indústria associada, amb més de 56.000 hectàrees i 310.000 tones de producció per a vinificació (ISAV, 2022). Dels subproductes d'esta indústria, cal destacar la pinyolada de raïm, que constituïx el major percentatge del total dels subproductes (62%). La pinyolada es produïx durant el premsatge del raïm i es compon de molla i pinyols. Altres residus són les mares (14%), que es generen durant l'etapa de clarificació del most fermentat; les raspes (12%), que inclouen també restes de branques i fulles de la vinya, i els llots derivats del tractament de les aigües residuals obtingudes durant el procés (12%).

CARACTERÍSTIQUES

La composició química de la pinyolada inclou monosacàrids (C6 —glucosa, fructosa, fucosa, galactosa, manosa i ramnosa— i C5 —xilosa i arabinosa—), estructurats principalment com a cel·lulosa i hemicel·lulosa, juntament amb lignina, proteïnes, lípids i pectines.

La fracció de cel·lulosa pot aconseguir el 26% del pes sec de la pinyolada. Posseeix també sucres lliures en quantitats molt variables i alt contingut en tanins condensats (procianidines) de la pell i llavors.

L'alt contingut en carboni de les pinyolades les convertix en una font potencial d'energia. Les de major contingut en sucre podrien considerar-se per a aplicacions com la producció d'etanol i per a compostatge, adobs i alimentació del bestiar.

Estudis recents han assenyalat el gran potencial d'esta biomassa ligno-cel·lulòsica per a produir extractes rics en compostos fenòlics: fenols simples i polifenols, com tanins o flavonoides amb propietats antioxidants. S'ha estimat que al voltant del 70% dels compostos fenòlics del raïm romanen en la pinyolada.

3

Corfa i pell d'ametla



L'ametla és un cultiu molt important en totes les regions temperades del món, amb una producció mundial de 4,6 milions de tones en 2021. Els Estats Units són el primer productor, amb vora dos milions de tones a l'any (Anuari estadístic internacional de fruita seca). A la Comunitat Valenciana, hi ha una superfície de més de 91.000 hectàrees dedicada al cultiu i la producció ronda les 34.000 tones (ISAV, 2022). L'ametla fresca es dividix en la llavor (11%), la corfa (33%), la coberta exterior o corfa verda (52%) i una fina capa coriàcia coneguda com a pell marró (4%).

CARACTERÍSTIQUES

Els subproductes del processament de l'ametla (corfes) representen més del 50% del pes sec dels fruits. En el passat, s'utilitzaven com a aliment per a animals i es cremaven per a produir energia.

En el pelat industrial de l'ametla, la pell marró, que s'elimina mitjançant escaldat, genera un producte residual que constituïx al voltant del 6-8% en pes de la llavor. També s'ha utilitzat com a aliment per a animals o com a combustible en plantes processadores.

Tots els subproductes de l'ametla tenen alta riquesa cel·lulòsica i fenòlica i les seues fraccions podrien utilitzar-se en el desenvolupament de materials d'envasament.

4

Residu de l'orxata de xufa



La xufa es produïx en moltes parts del món, però la beguda que s'obté d'ella, l'orxata, s'elabora tradicionalment a la Comunitat Valenciana. La producció de xufa al nostre territori supera les 9.000 tones en una superfície de 610 hectàrees (ISAV, 2022). Segons el **Consell Regulador D. O. Xufa de València**, el cultiu de la xufa (*Cyperus esculentus* L. var. *sativus* Boeck) i la producció del seu principal derivat alimentari, l'orxata, es concentren a Espanya en 19 municipis de L'Horta Nord de València. En la campanya 2019-2020, l'entorn agrícola nord/nord-est de València i el terme municipal d'Alboraia van liderar-ne el cultiu, amb el 35% i el 27%, respectivament, de la superfície total.

En el Grup de Biopolímers, s'ha desenvolupat un procés per a la recuperació del midó del residu de xufa, amb molt bon rendiment (70% de recuperació), que permet, a més, la separació de l'oli per a diferents aplicacions i l'obtenció de fibra amb alt contingut en antioxidants.



CARACTERÍSTIQUES

El residu resultant de l'etapa de filtració del procés d'elaboració de l'orxata representa el 60% del pes dels tubercles utilitzats en el procés i té alts continguts en midó.

En l'elaboració de l'orxata s'extrau només un 2-3,4% del midó total de la xufa (al voltant del 31% en el tubercle), per la qual cosa resta un alt contingut en el residu de fabricació. Generalment, este residu s'elimina mitjançant combustió, es composta o s'utilitza com a aliment per a animals.

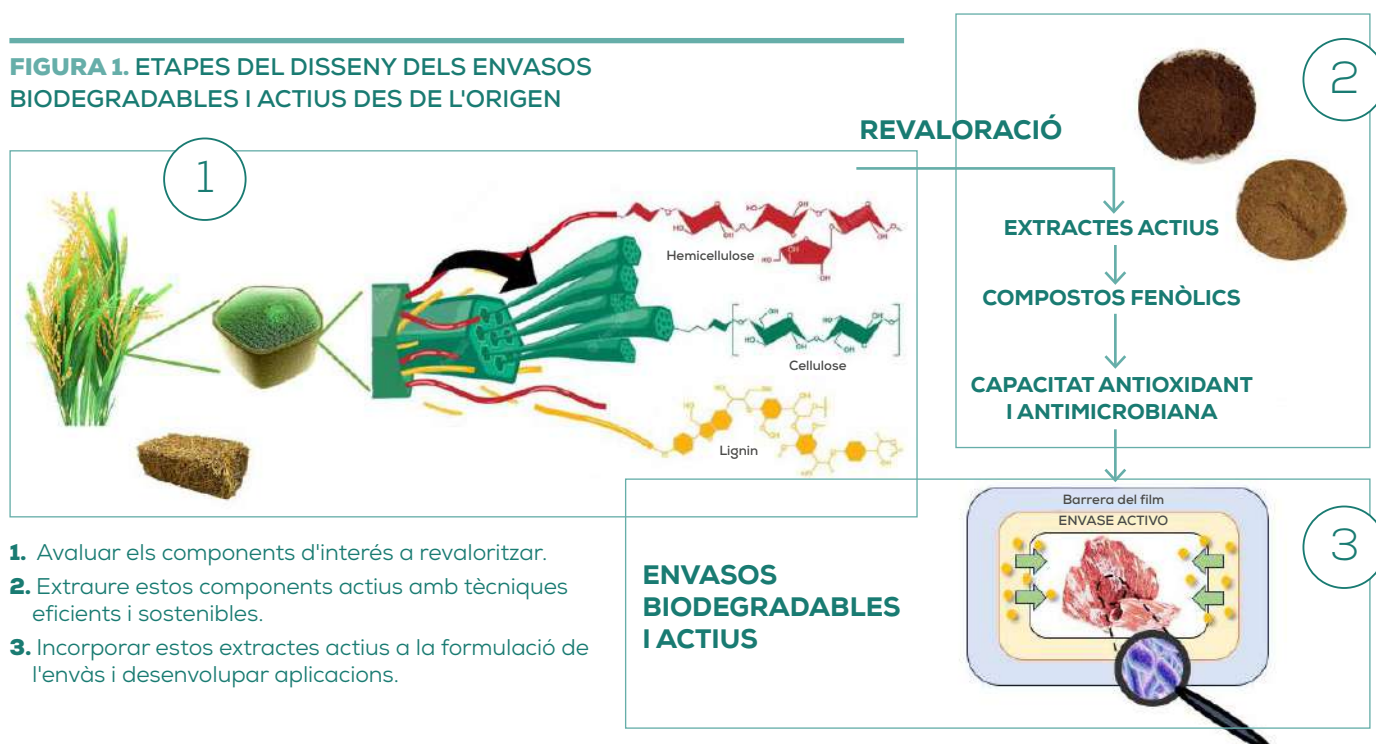
Oli insaturat, fibres i compostos antioxidants són altres components d'interès continguts en el residu.

El fraccionament de residus agroalimentaris rics en compostos fenòlics mitjançant la seua extracció en aigua subcrítica permet l'obtenció d'extractes actius amb bona funcionalitat antioxidant i antimicrobiana, amb potencial aplicació en la indústria alimentària, farmacèutica i cosmètica, i en el desenvolupament de materials actius per a l'envasament d'aliments.

ESTRATÈGIA DE FRACCIONAMENT I VALORITZACIÓ

Per a la valorització dels residus s'està utilitzant una metodologia eficient, sostenible i respectuosa amb el medi ambient que consisteix en l'**extracció amb aigua subcrítica**. Este mètode permet extraure compostos d'interès, com els compostos actius, i obtenir materials cel·lulòsics del residu sòlid de l'extracció (**Figura 1**). La utilització d'aigua com a solvent, en lloc de solvents orgànics, té l'avantatge de no generar residus tòxics ni problemes de contaminació associats a l'ús d'estos solvents.

FIGURA 1. ETAPES DEL DISENY DELS ENVASOS BIODEGRADABLES I ACTIUS DES DE L'ORIGEN



L'aigua subcrítica és aigua a alta temperatura i pressió —per davall del punt crític— que té propietats solvents diferents, depenent dels valors d'estes variables de procés. A alta temperatura i pressió, la polaritat de l'aigua disminueix, amb la qual cosa pot comportar-se com alguns solvents orgànics, cas de l'etanol o el metanol, dissolent la forma dels compostos orgànics com els polifenols, les hemicel·luloses i altres polímers. Per tant, esta tecnologia permet obtindre **extractes actius** dels residus agroalimentaris rics en fenols i altres compostos que, com els arabino-xilans, tenen molts fenols lligats.

L'eliminació de l'aigua dels extractes, mitjançant assecat per atomització o liofilització, permet obtindre extractes en pols amb bona fluïdesa i estabilitat, amb alts continguts en components bioactius —rics en fenols— que es poden utilitzar com a ingredients funcionals en les indústries alimentària, cosmètica i farmacèutica, i com a additius per a l'obtenció de materials d'envasament actiu.

D'altra banda, els residus sòlids de l'extracció en aigua subcrítica estan enriquits en **cel·lulosa**, que no es dissol durant l'extracció i que pot purificar-se amb major facilitat per a la seua utilització com a producte de valor per a diferents aplicacions. En el desenvolupament de materials d'envasament, les fibres de cel·lulosa s'utilitzen com a agents de reforç per a millorar les propietats mecàniques i de barrera dels materials.

Diferents treballs d'investigació del Grup de Biopolímers han identificat condicions adequades per a obtindre extractes actius i fraccions cel·lulòsiques utilitzant esta tecnologia per a diferents subproductes agroalimentaris.

Investigacions amb palla d'arròs i pell d'ametla



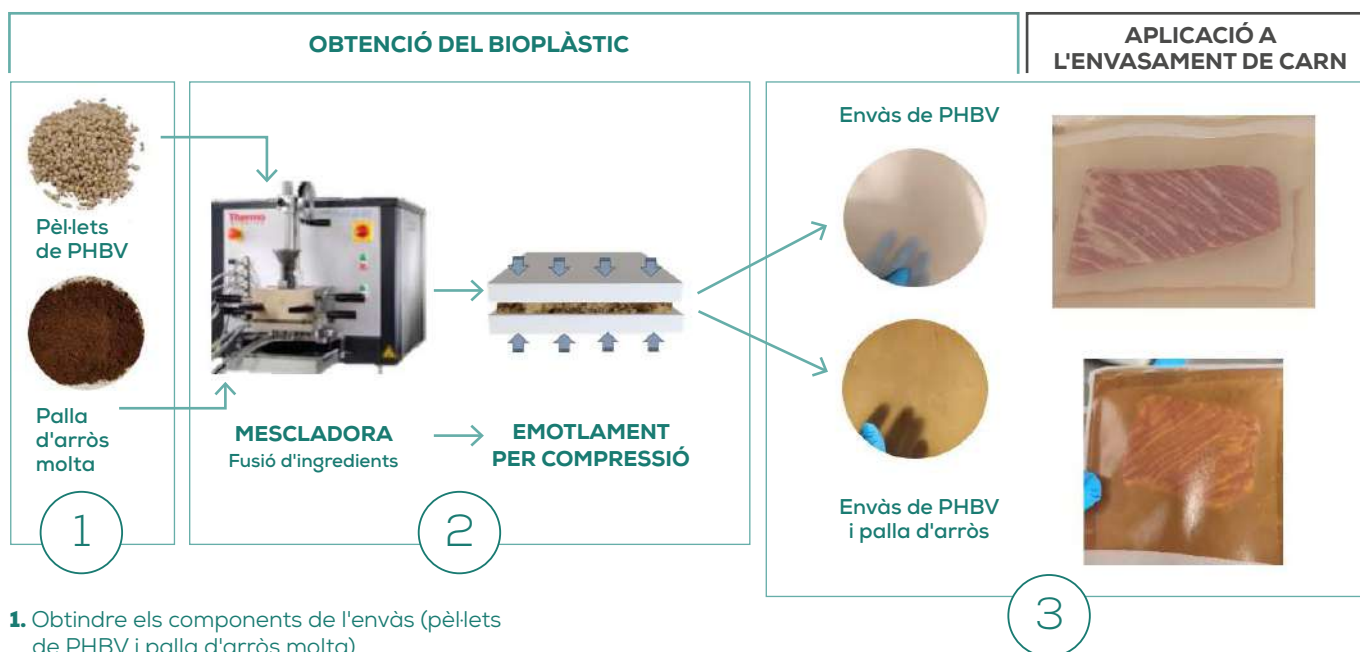
En el cas de la palla d'arròs, l'extracció a 160 i 180 °C va permetre obtindre extractes amb un alt rendiment en sòlids i una gran riquesa fenòlica (5,1-8,3 g d'àcid gàl·lic equivalent/100 g extracte), a més de proteïnes (9-10 g/100 g extracte), lignina (23 g/100 g extracte), cendres (principalment sílice, 9-10 g/100 g extracte) i carbohidrats. Els extractes van presentar alta activitat antioxidant avaluada mitjançant la seua capacitat per a inhibir radicals lliures. Específicament, s'ha estimat en 1.2-2 mg extracte/mg del radical DPPH, pròxim a la d'antioxidants típics com la vitamina C o el tocoferol (0.12-0.26 mg/mg de DPPH). Els extractes presenten també una activitat antibacteriana significativa enfront de bacteris Gram-positives i Gram-negatives. A més, el procés d'extracció en aigua subcrítica va ser efectiu per a la separació de components no cel·lulòsics del residu d'extracció, la qual cosa va permetre l'obtenció de fibres de cel·lulosa a partir del mateix mitjançant blanqueig amb aigua oxigenada. Les fibres purificades i funcionalitzades, així com els extractes actius, s'han incorporat a diferents polímers biodegradables per a l'**obtenció de materials d'envasament actius**.

Igualment, l'extracció amb aigua subcrítica va ser efectiva per a l'obtenció d'extractes de la pell d'ametla provinent del pelat industrial i fibres cel·lulòsiques de la corfa. Els extractes obtinguts de la pell van tindre alts continguts en fenols (10,1-16,1 g àcid gàl·lic equivalent/100 g pell d'ametla desgreixada), elevat potencial antioxidant (1,063-1,490 mg pell/mg DPPH) i considerable efecte antibacterià, la qual cosa els conferix gran potencial com a ingredients actius per a diferents aplicacions en la indústria alimentària, farmacèutica i cosmètica, i també per al desenvolupament de materials actius d'envasament.

APLICACIONS EN L'OBTENCIÓ D'ENVASOS ACTIUS BIODEGRADABLES

Els extractes actius i les fraccions cel·lulòsiques s'han incorporat a la formulació de materials d'envàs produïts a partir de polímers biodegradables, com el midó, l'àcid polilàctic (PLA) o el polihidroxibutirat-valerat (PHBV) per a desenvolupar films flexibles (monocapa o multicapa) i barquetes i safates, tal com es detalla en la **Figura 2**.

FIGURA 2. ETAPES DEL PROCÉS D'ELABORACIÓ DELS ENVASOS BIODEGRADABLES I ACTIUS



1. Obtindre els components de l'envàs (pèllets de PHBV i palla d'arròs molta).
2. Elaboració de l'envàs (barrejat i emotlament).
3. Aplicar els envasos (carn).

Quant a l'ús d'estos polímers, en la seua majoria encara presenten una baixa disponibilitat i producció i un elevat cost.

La incorporació a la formulació de les diferents fraccions cel·lulòsiques obtingudes a partir de residus agroalimentaris permet reduir el cost dels materials d'envàs compostables, al mateix temps que es milloren la seua funcionalitat i les seues propietats, modulant així les seues propietats de barrera als gasos i resistència mecànica per a una millor adaptació als requeriments de l'envasament d'aliments, amb composició i problemàtiques de conservació molt diverses.

Els materials actius desenvolupats han sigut validats d'acord amb la seua capacitat per a la conservació de diferents tipus d'aliments mitjançant **estudis de vida útil** dels productes envasats i emmagatzemats en condicions controlades. Alguns dels desenvolupaments realitzats han sigut efectius per a estendre la vida útil d'aliments.



Per exemple, s'han desenvolupat laminats bicapa formats amb una capa de PLA amb extractes actius de la palla d'arròs, i una capa de midó termoplàstic de dacsa reforçada amb la fracció cel·lulòsica. Amb estos laminatges es van obtenir bosses biodegradables amb capacitat de barrera al vapor d'aigua i a l'oxigen adequades per a la conservació de filets de carn de porc en refrigeració. Estes bosses van ser capaces d'alentir la deterioració microbiana i oxidativa de la carn, allargant la seua vida útil fins a 16 dies.

També es van obtenir bons resultats en la conservació en filets de carn emmagatzemats en refrigeració quan es van envasar en bosses obtingudes a partir de mesclures d'altres polímers biodegradables (PLA, PHBV o mesclures de midó de iuca) amb extractes actius de la palla d'arròs o alguns dels seus fenols majoritaris.

En altres aplicacions, es va analitzar la capacitat dels materials per a reduir l'oxidació d'olis insaturats (gira-sol) envasats en bosses monodosi. En concret, les bosses de PLA amb extractes actius de raspes de raïm i les obtingudes amb laminatges de PLA i midó amb extracte actiu de palla d'arròs van ser molt efectives en la conservació de l'oli.

Estos resultats evidencien l'efectivitat de l'ús dels extractes aquosos d'alguns residus agroalimentaris per a obtenir materials biodegradables actius per a la conservació d'aliments, ja que inhibixen la seua deterioració oxidativa o microbiana i allarguen la seua vida útil.

Els envasos actius biodegradables permeten reduir el desapropiament d'aliments en augmentar la seua vida útil i poden ser compostats amb les restes d'aliments generats en la cadena de distribució i consum, incorporant-se així al cicle de la matèria orgànica.

AGRAÏMENTS

Les autores agraïxen el finançament rebut mitjançant els següents projectes competitius:

- *Valorisation of agri-food waste to obtain biodegradable materials for active food packaging (BARBIOPAC).* CIPROM/2021/071.
- **Aprovechamiento integral de residuos agroalimentarios y su aplicación en el desarrollo de envases biodegradables activos para alimentos (RES4PACK).** AGROALNEXT/2022/026.
- **Revalorización de Residuos Ligno-celulósicos para el Desarrollo de Envases Alimentarios Biodegradables de Bajo Coste (WASTE4BIOPACK).** TED2021-132295B-I00.

REFERÈNCIES

Bioeconomía circular: nuevos procesos y materiales para la conservación de alimentos. Torres-Giner, S., Chiralt, A., González-Martínez, C. *Foods*, 12 (23), 4341.

Valorisation of rice straw by obtaining active compounds and cellulosic materials for the development of biodegradable food packaging systems. [Tesis doctoral]. Vieira de Freitas, P. A. (2022). Universitat Politècnica de València.

Extracción de agua subcrítica para la valorización de la piel de almendra procedente del procesamiento industrial de almendras. Vieira de Freitas, P. A., Martín Pérez, L., Gil Guillén, I., González-Martínez, C. y Chiralt, A. 2023. *Foods*, 12(20). 3759.

Incorporación de antioxidantes naturales de la paja de arroz en películas de almidón renovables. Menzel, C., González-Martínez, C., Vilaplana, F., Directo, G. Chiralt, A. 2020. *En t. J. Biol. Macromol.*, 146, 976–986.

>Autores de l'article:

Maite Cháfer, María Vargas, Lorena Atarés, Eugenia Martín, Chelo González i Amparo Chiralt

Universitat Politècnica de València. Grup de Biopolímers - Institut Food UPV.

mtchafer@tal.upv.es