



UNIVERSIDADE DA CORUÑA
Facultad de Ciencias

Máster en Investigación Química y Química Industrial

Laura Ferreiro Santos

Desarrollo y caracterización de nuevos productos
en Betanzos HB

Desenvolvemento e caracterización de novos
produtos en Betanzos HB

Development and characterization of new
products in Betanzos HB

Directora: Rosa M^a Arcas González

Director: Andrés Manuel De Blas Varela

Betanzos HB

Período de evaluación: Julio

Índice

1. Resumen.....	5
2. Introducción	8
2.1. Betanzos HB.....	9
2.2. Lignina	10
2.2.1. Tipos de ligninas	11
2.2.2. La lignina en la formulación de adhesivos	15
2.3. Polisacáridos	15
2.3.1. Polisacáridos procedentes de algas.....	16
2.3.2. Gomas vegetales.....	16
2.3.3. Derivados celulósicos.....	17
2.3.4. Polisacáridos microbianos.....	17
2.4. Adhesivos de polisacáridos	18
2.5. Proceso de acetilación	21
2.6. Materiales compuestos	23
2.6.1. Fibras de carbono	23
2.6.2. Fibras de vidrio.....	23
2.6.3. Fibras orgánicas.....	24
2.7. Bioplásticos	25
3. Objetivos	27
4. Resultados y Discusión	28
4.1. Material compuesto.....	28
4.1.1. Variaciones en la proporción fibra/adhesivo.....	28
4.1.2. Empleo de adhesivo previamente acetilado	30
4.1.3. Acetilación del material compuesto	32
4.1.5. Recubrimiento del material compuesto con ceras y aceites	36
4.1.6. Empleo de adhesivo con sales de calcio y aluminio.....	38
4.1.7. Empleo de adhesivo con surfactante	42
4.2. Síntesis del bioplástico lignocelulósico.....	43
5. Conclusiones	47
6. Bibliografía	50

1. Resumen

En este trabajo de fin de máster se realiza la síntesis de un material compuesto y de un bioplástico a partir de un adhesivo formado por lignina y poli-ázucares como materia prima.

Para la síntesis del material compuesto se utilizó el adhesivo fabricado en Betanzos HB y fibras de madera obtenidas a partir de residuos de madera de la producción de los tableros fabricados en la planta. Para ello se utilizó el adhesivo como resina y las fibras como material de soporte, las cuales aportan resistencia a la estructura, de forma que se obtiene un material compuesto con mejores propiedades mecánicas que las de ambos componentes por separado.

En cuanto a la síntesis del bioplástico, se parte del mismo adhesivo como materia prima y siguiendo la síntesis descrita por Xia, Q., Chen, C., Yao, Y. et al. se obtiene un bioplástico lignocelulósico con la capacidad para formar láminas flexibles.

El estudio de las propiedades de estos materiales se realizó mediante ensayos de flexión y ensayos de resistencia al agua, ya que son dos propiedades determinantes sobre si el material obtenido es válido para su futura comercialización.

1. Resumo

Neste traballo de fin de mestrado realizouse a síntese dun material composto e dun bioplástico a partir dun adhesivo formado por lignina e poli-azucres como materia prima.

Para a síntese do material composto empregouse o adhesivo fabricado en Betanzos HB e fibras de madeira obtidas a partir de residuos de madeira da produción dos taboleiros fabricados na planta. Para iso, empregouse o adhesivo como resina e as fibras como material de soporte, as cales apórtanlle resistencia á estrutura, de forma que obtense un material composto con mellores propiedades mecánicas que as de ambos compoñentes por separado.

En canto a síntese do bioplástico, se parte do mesmo adhesivo como materia prima e seguindo a síntese descrita por Xia, Q., Chen, C., Yao, Y. et al. obtense un bioplástico lignocelulósico coa capacidade para formar láminas flexibles.

O estudo das propiedades destes materiais realizouse mediante ensaios de flexión e ensaios de resistencia a auga, xa que son dúas propiedades determinantes sobre se o material obtido é válido para a súa futura comercialización.

1. Summary

In this master's degree final project, the synthesis of a composite material and a bioplastic is carried out from an adhesive formed by lignin and poly-sugars as raw material.

For the synthesis of the composite material, the adhesive manufactured in Betanzos HB and wood fibers obtained from wood waste from the production of the boards manufactured in the plant were used. For this purpose, the adhesive was used as resin and the fibers as a support material, which provide resistance to the structure, so that a composite material with better mechanical properties than those of both components separately is obtained.

As for the synthesis of bioplastic, it starts from the same adhesive as raw material and following the synthesis described by Xia, Q., Chen, C., Yao, Y. et al. a lignocellulosic bioplastic is obtained with the ability to form flexible sheets.

The study of the properties of these materials was carried out by means of bending tests and water resistance tests, since they are two determining properties on whether the material obtained is valid for future commercialization.

2. Introducción

Este trabajo de fin de máster se centra en el campo de la química industrial. En este, se estudiarán las propiedades de adhesivos orgánicos obtenidos a partir de la madera, así como la modificación de las mismas, englobado dentro de un proyecto de investigación del departamento de I+D de la empresa Betanzos HB. Dicho proyecto tiene como objetivo la síntesis de un bioplástico y de un material compuesto a partir del adhesivo de poli-ázucres y lignina, junto con la modulación de sus propiedades y aplicaciones.

Para la realización de este TFM se parte, como materia prima, de un adhesivo compuesto por lignina y poli-ázucres, el cual, puede emplearse como sustitutivo de adhesivos derivados del petróleo, ya que presenta buenas propiedades adhesivas y es biodegradable, lo que supone una buena solución para aquellos adhesivos derivados del petróleo que tienen un gran impacto medioambiental. Pero este también puede ser modificado para la formación de materiales compuestos y bioplásticos, que serán los materiales preparados en este TFM. Ambos materiales presentan propiedades similares a las de los plásticos, por lo tanto, pueden emplearse como sustitutos de estos, lo que es de elevado interés debido a la gran necesidad de sustituir los plásticos por materiales biodegradables que no generen un daño tan grande en el medioambiente.

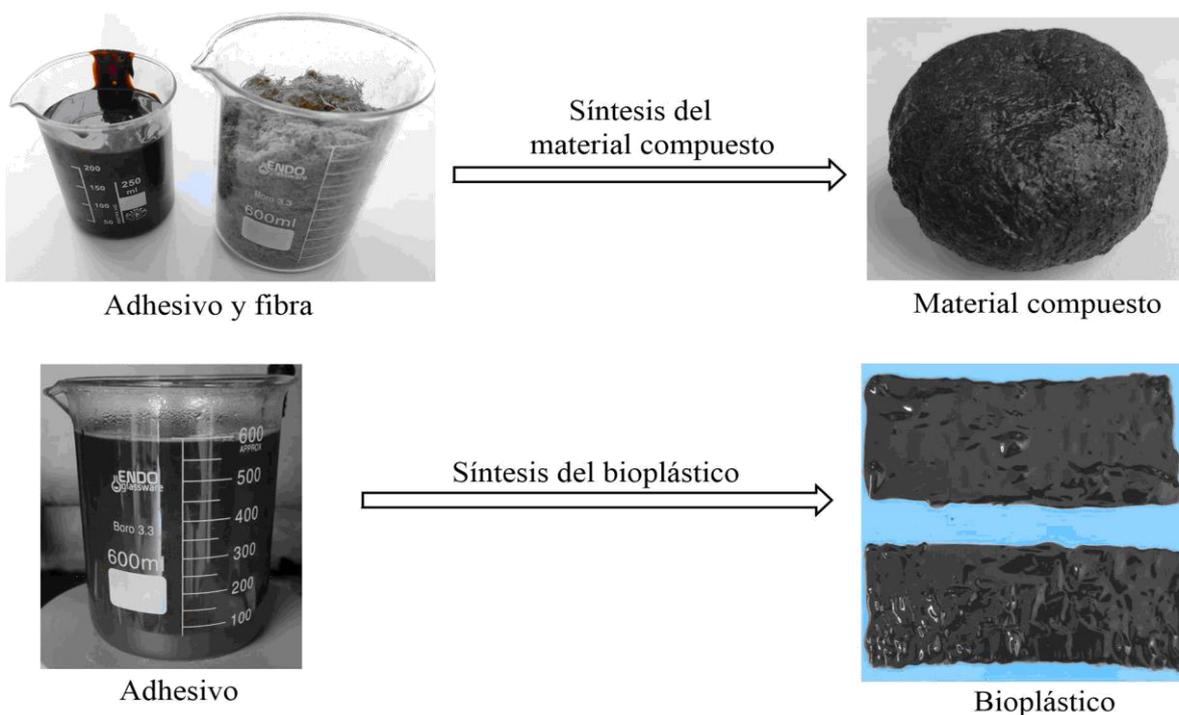


Figura 1. Esquema del trabajo de fin de máster.

2.1. Betanzos HB

Betanzos HB es una empresa dedicada a la fabricación de tablex, es decir, tablero de fibras de madera de alta densidad, a partir de madera de eucalipto procedente de bosques sostenibles, la mayoría de estos situados en Galicia. El proceso de fabricación del tablero es un proceso limpio, ya que emplea únicamente como materia prima madera y agua, por lo tanto, generan un producto libre de aditivos químicos, ya que no contiene adhesivos artificiales, puesto que emplean la lignina como adhesivo natural del producto, lo que lo convierte también en libre de formaldehído, porque solo contiene el presente en la madera de forma natural. Además, utilizan energía de biomasa forestal como combustible para suministrar toda la energía que necesita la planta (Qué hacemos. Betanzos HB., 2020).

La actividad de la empresa incrementa el valor del sector forestal ya que el tablex está compuesto de rechazos forestales como costeros, ramas, puntales y cortezas, lo que contribuye a la economía circular de la empresa (Qué hacemos. Betanzos HB., 2020). Otra forma con la que Betanzos HB contribuye a la economía circular es mediante el aprovechamiento de los productos secundarios que genera la actividad de la planta. De manera que, a través del departamento de I+D, se buscan aplicaciones para estos productos y la síntesis de otros compuestos que les aporten valor añadido para su posterior comercialización, por ejemplo, extractos de madera, concentrado de polifenoles etc. Entre los productos fabricados y comercializados por Betanzos HB cabe destacar un adhesivo obtenido a partir de la madera empleada en la fábrica, el cual está compuesto por lignina y poli-ázucares.

Mis prácticas fueron realizadas dentro de este departamento I+D, concretamente realizando labores de investigación y síntesis de nuevos materiales empleando este adhesivo mencionado anteriormente como materia prima. Como fruto de esta investigación, se consiguió la síntesis de dos nuevos materiales, el primero de ellos es un material compuesto, formado por el adhesivo y fibra de madera y el segundo es un bioplástico lignocelulósico sintetizado a partir del adhesivo.

Teniendo en cuenta lo comentado anteriormente, el resto de la introducción de este TFM tratará sobre aspectos relacionados con la composición y aplicaciones de la lignina y compuestos de poli-ázucares, así como de materiales compuestos y del proceso de síntesis empleado en la fabricación del bioplástico.

2.2. Lignina

La madera está formada por dos carbohidratos, celulosa y hemicelulosas, y de un polímero aromático, la lignina, además de otros compuestos minoritarios (Pizzi, 1983).

La lignina es uno de los biopolímeros más abundantes en las plantas, que junto con la celulosa y la hemicelulosa conforma la pared celular de estas en una disposición regular, donde la composición o distribución de los tres componentes en esas redes varía dependiendo del tipo de planta (Sustainable Forestry for Bioenergy & Bio-based Products, 2007). La lignina está presente en todas las plantas vasculares, y al igual que muchos otros componentes de la biomasa, se forma mediante la reacción de fotosíntesis y está considerada como un recurso renovable asequible y de potencial uso industrial, cuya producción anual (Gellerstedt G. &, 2008) se ha estimado en el intervalo de $5 - 36 \times 10^8$ toneladas/año y se emplea fundamentalmente como combustible en las propias plantas de pasta de celulosa para la producción de energía térmica y eléctrica. Hay que indicar que su calor de combustión es de 26.6 kJ/g, el cual es el mayor entre todos los compuestos poliméricos naturales (Agrawal, 2014).

Desde el punto de vista de su composición química podemos decir que es un polímero tridimensional formado por monómeros fenilpropano unidos entre sí por enlaces éter y C-C, estas unidades de fenilpropano, que presentan la mayor parte de los grupos metoxilo contenidos en la madera, pueden ser del tipo guaiacil propano, siringuil propano o p-hidroxifenil y los principales grupos funcionales en la lignina incluyen grupos hidroxilo, metoxilo, carbonilo y carboxilo (Chen H. , 2015).

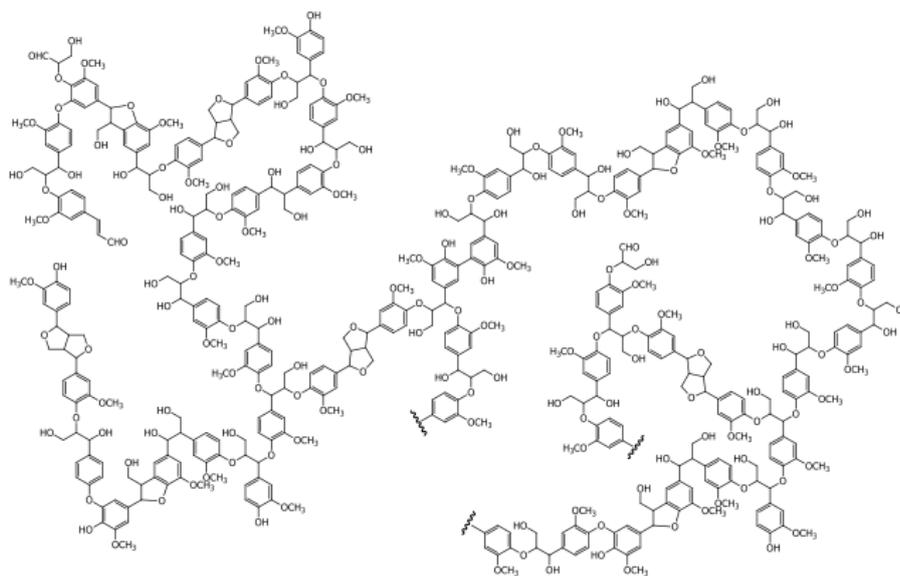


Figura 2. Modelo estructural de la lignina de madera aserrada (Chavéz-Sifontes, 2013)

Los grupos metoxilo presentes en la lignina son resistentes a la hidrólisis ácida, fácilmente oxidables, solubles en bisulfito o álcalis caliente, y fácilmente condensables con fenoles o tioles. Cuando se hacen reaccionar con nitrobenzeno en una solución alcalina caliente, las ligninas producen principalmente vainillina, siringaldehído y p-hidroxibenzaldehído en función del origen de las ligninas y cuando se colocan a ebullición en una solución etanólica de ácido clorhídrico, las ligninas forman monómeros del tipo “cetonas de Hibbert”, las cuales son una mezcla de cetonas aromáticas resultantes de la ruptura de los principales enlaces éter (β -O-4) entre unidades de lignina (Lu, 2010).

2.2.1. Tipos de ligninas

La lignina puede ser aislada del material lignocelulósico mediante varios métodos que implican diferentes procesos mecánicos y químicos, los cuales se pueden agrupar en dos tipos de procesos. Los primeros incluyen métodos en los que se libera la celulosa y hemicelulosa mediante procesos de solubilización, de forma que la lignina queda como un residuo insoluble, por el contrario, el segundo tipo de procesos consiste en la disolución de la lignina, de forma que la celulosa y hemicelulosa son los residuos insolubles, seguido de la posterior recuperación de la lignina de la fase líquida (Obst, 1988).

Hay tres tipos de ligninas disponibles a gran escala que corresponden a los tres procesos químicos mayoritarios para la fabricación de pasta de celulosa, a saber: del tipo lignosulfonato, kraft y soda (Lora, 2008). Sus características promedio se recogen en la tabla 1. Además de las anteriores ligninas industriales, se están desarrollando procesos para la producción de ligninas, que pueden ser empleadas como el relleno en tintas, pinturas y barnices, entre las que se encuentran la lignina tipo organosolv e hidrolizada (Sameni J. K., 2015).

Tipo de lignina	Sulfuro (% en masa)	Azúcar (% en masa)	Masa molecular (% en masa)	Cenizas (% en masa)	Humedad (% en masa)
Kraft	1.0 – 3.0	1.0 – 2.3	<25000	0.5 – 3.0	3.0 – 6.0
Lignosulfonato	3.5 – 8.0	-	<15000	4.5 – 8.0	5.8
Soda	0	1.5 – 3.0	<15000	0.7 – 2.3	2.5 – 5.0
Hidrolizada	0 – 1.0	10.0 – 22.4	5000 - 10000	1.0 – 3.0	4.0 – 9.0
Organosolv	0	1.0 – 3.0	<5000	1.7	7.5

Tabla 1. Características de las diferentes ligninas técnicas (Kazzaz A. &., 2020).

2.2.1.1. Lignina tipo kraft

El proceso kraft para fabricar pasta de celulosa se introdujo en 1978, y en él se obtiene como subproducto de la lignina tipo kraft. Este proceso se ha convertido en la tecnología dominante dentro de este sector, de hecho, abarca el 80% de los procesos de despulpado químico (Mahmood, 2013).

El proceso kraft consiste en el tratamiento de biomasa con sulfuro de sodio e hidróxido de sodio (Wang C. K., 2016). A lo largo de este proceso, la lignina se solubiliza y se disuelve en el llamado licor negro, el cual, es el licor despulpado de la madera, que actualmente se incinera en el proceso de recuperación energética de las plantas de celulosa kraft, ya que la quema de la lignina genera una cantidad de energía suficiente para alimentar la maquinaria de la planta (U.S., Washington, DC Patente nº 7,156,952, 2007).

La lignina tipo kraft presenta diferencias significativas respecto a la lignina que se encuentra originalmente en las plantas, algunas de las más destacables son la condensación en la posición C5 del anillo aromático, la eliminación del alcohol primario con la posterior formación de ésteres vinílicos y estilbeno en la unidad fenólica, el aumento de la cantidad de grupos hidroxifenólicos, etc. (Marton, 1971) (Gellerstedt G. &., 1984). La solubilidad de la lignina kraft en agua es baja debido a la deficiencia de grupos hidrofílicos en su estructura química. Pero a pesar de su estructura compleja y su baja solubilidad en agua (Konduri, 2015), la lignina kraft presenta un alto contenido en grupos hidroxifenólicos generados por la escisión de los enlaces β -arilo de la lignina, con lo cual, es apto para diferentes modificaciones químicas. Debido a esto, durante los últimos años los métodos de investigación sobre la modificación de la lignina kraft han aumentado notablemente, por lo tanto, cada vez está más disponible a nivel comercial, de forma que se utiliza para producir productos solubles e insolubles en agua (Kazzaz A. F., 2019).

2.2.1.2. Lignina tipo sulfito

La lignina tipo sulfito o lignosulfonato es un tipo de lignina que se ha estado utilizando para producir productos de calidad en la industria del papel durante más de un siglo (Calvo-Flores, 2015).

Este proceso se realiza durante el despulpado de la madera, en el cual, se introduce una gran cantidad de azufre en la lignina, lo que conduce a la adición de grupos sulfonato

(-SO₃) en el átomo de carbono bencílico de la unidad fenilpropano (C9) de la lignina en su parte alifática (Nedosvitii, 1994) (Aro, 2017). Las reacciones principales en este proceso son la hidrólisis y la sulfonación, que ayudan a solubilizar la lignina (Fengel, 2011).

El lignosulfonato es un polielectrolito aniónico soluble en disolución ácida, agua y disolventes orgánicos de elevada polaridad (Lange, 2013).

El bajo precio de la lignina lo vuelve un fuerte competidor en el mercado frente a otros productos con mayores utilidades que este como la lignina kraft (McKean, 2017). La lignina de tipo sulfito se emplea en sectores como el agrario o en el ganadero, como alimentación animal, como lubricante en la fabricación de pellets de madera (Tribot A. A., 2019), absorbentes, material de recubrimiento, etc (Feizi, 2019).

2.2.1.3. Lignina tipo soda

Este tipo de lignina se obtiene a partir del despulpado de soda o soda-antraquinona, en un proceso totalmente libre de azufre, lo cual, supone una gran ventaja frente a otros procesos como el de obtención de lignina tipo kraft (Vishtal, 2011).

Durante este proceso, la lignina se extrae de la madera en presencia de hidróxido de sodio al 13-16% (Guadix-Montero, 2018). Además, este proceso presenta un menor impacto ambiental en comparación con otros métodos de extracción como la lignina kraft u organosolv (Carvajal, 2016).

La lignina tipo soda puede emplearse en nutrición animal o en la producción de resinas fenólicas, puesto que estos procesos necesitan lignina de elevada pureza (Vishtal, 2011). Lo cual, es una ventaja para este tipo de lignina frente a otras, ya que la lignina soda no contiene azufre, mientras que la eliminación del azufre de la mayoría de las ligninas, como la kraft o lignosulfonato, es un proceso muy difícil y costoso.

2.2.1.4. Lignina hidrolizada

Durante el proceso de obtención de la lignina hidrolizada la madera es tratada con ácidos, bases o enzimas para disolver la celulosa y hemicelulosa, las cuales pueden ser utilizados para producir etanol. Mientras que la lignina permanece sin disolver (Sameni J. K., 2015). Este proceso se puede llevar a cabo de diferentes formas:

1. Un proceso de acidificación empleando ácido clorhídrico y sulfúrico, diluido o concentrado (Esteghlalian, 1997) (Von Sivers, 1995).
2. Un tratamiento alcalino con NaOH (Fan, 1987).
3. Tratamiento con vapor.
4. Tratamientos enzimáticos con lactasas y polifenoloxidasas (Sun, 2002).

El método más empleado, dado que es el más favorable para la industria, es el tratamiento con ácido, cuyo objetivo es solubilizar la fracción hemicelulósica para tratar de separarla de las lignocelulosas (Alvira, 2010) (Tribot A. ., 2019).

En la primera etapa, los ácidos se añaden a la materia lignocelulósica para tratar de romper su estructura y disolver las fibras. En la segunda etapa, se hidrolizan los enlaces glicosídicos para la formación de monosacáridos empleando un ácido diluido (Chen H. &., 2015) (Zhao X. S., 2019).

A nivel industrial la lignina hidrolizada se emplea como adhesivo, floculante, dispersante e ignífugo.

2.2.1.5. Lignina organosolv

El proceso para la obtención de la lignina organosolv se basa en la extracción de la hemicelulosa y lignina empleando disolventes orgánicos, como el metanol, acetona o etanol (Washington, DC: U.S. Patente nº 7,465,791, 2008) (Zhao X. C., 2009). A lo largo de este proceso, los enlaces β -éter de la lignina se descomponen, lo cual da lugar a la disolución de la lignina. Para facilitar este proceso de extracción pueden emplearse ácidos como catalizadores, por ejemplo, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido clorhídrico o ácidos orgánicos (Shrotri, 2017).

Tras este procedimiento, la lignina organosoluble precipita mediante el empleo de disolventes o destilación con agua para recuperar el disolvente (El Hage, 2009). A lo largo de esta etapa, los enlaces carbohidrato-lignina son escindidos, lo que da lugar a una estructura similar a la lignina natural presente en la madera, de hecho, si se compara con el proceso kraft se observa que la abundancia de los enlaces β -éter son similares en ambos tipos de lignina (Shrotri, 2017).

La lignina organosolv se ha empleado principalmente en alimentación animal debido a su fórmula libre de azufre (Tribot A. ., 2019). También, como materia prima para producir otros productos insolubles, como, resinas, adhesivos para madera, plastificantes

y algunos productos solubles en agua, como adsorbentes y dispersantes. Pero, a pesar de tener una estructura similar a la lignina natural, presenta menores aplicaciones que la lignina kraft debido a su menor capacidad de producción, con lo que se podría utilizar en aplicaciones que requieran altos niveles de pureza, como la producción de resinas fenólicas (Kazzaz A. &., 2020).

2.2.2. La lignina en la formulación de adhesivos

Actualmente la lignina presenta aplicaciones similares a las resinas de fenol-formaldehído, por ejemplo, en la fabricación de tableros contrachapados, de alta densidad, de partículas, laminados, etc (Patente nº 2042476., 1999).

Que las aplicaciones de la lignina sean similares a las de las resinas de fenol-formaldehído se debe a que la estructura polifenólica de la lignina es similar al de este tipo de resinas, es decir, son materiales fenólicos, que además son abundantes y de coste reducido, pero tienen la problemática de que su reactividad es menor que la del formaldehído u otros aldehídos (Blanchet, 2000). Debido a esto, para su empleo en la fabricación de tableros se requieren mayores temperaturas y mayores tiempos de prensa, de forma que, a nivel industrial, se realiza una reacción de lignina con formaldehído para dar lugar a la lignina metiolada, la cual se añadirá a las resinas polifenólicas para tratar de reducir su coste sin afectar significativamente a las condiciones producción (Gardner, 1986).

Actualmente, solo hay un proceso que utiliza únicamente lignina como adhesivo de tableros duros de alta densidad es el método Shen. Este sistema se basa en la autoagulación y reticulación de la lignina por reacción con un ácido mineral fuerte en presencia de catalizadores de sal de aluminio (Nimz, 1983) (Shen, 1977).

2.3. Polisacáridos

Los polisacáridos son carbohidratos poliméricos compuestos por unidades de monosacáridos conectadas entre sí mediante enlaces o-glicosídicos que se forman entre los numerosos grupos hidroxilo (Norström, 2014). Existe una gran variedad de polisacáridos que se encuentran abundantemente en el medio natural y se emplean diariamente a nivel industrial en muchos campos, dentro de los cuales vamos a destacar a continuación los 4 grupos más utilizados.

2.3.1. Polisacáridos procedentes de algas

El producto más conocido dentro de este grupo de polisacáridos es el agar, cuya estructura presenta dos fracciones, una con mayor capacidad gelificante, la cual se denomina como agarosa (Araki, 1956) y la de menor capacidad gelificante, que es la agarpectina. La agarosa es un copolímero alterno enlazado de β -D-galactopiranososa y 3,6-anhidro- α -L-galactopiranososa (Duckworth, 1971). Mientras que, en la agarpectina, que tiene esencialmente la misma estructura que la agarosa, presenta la sustitución de varias de las unidades del copolímero por 4,6-O-(1-carboxietilideno)-D-galactopiranososa o por residuos de azúcares sulfonados o metilados (Rees, 1972). Esta estructura descrita, es una simplificación de la estructura del agar, ya que la agarosa, la parte gelificante del agar, presenta una estructura de doble hélice, las cuales se agregan entre sí para formar una estructura tridimensional que contiene moléculas de agua en sus intersticios (Dea, 1972) (Arnott, 1974).

Sus principales usos se encuentran en la industria alimenticia (M. Glicksman, 1969), debido a sus propiedades coloidales y gelificantes se usa en productos alimenticios como relleno para pasteles, glaseados, aderezos y merengues, a pesar de que no es digerible (Stanford Patente n° 142., 1881). También se emplea como medio microbiológico de cultivo, para esta aplicación el agar no debe contener altos niveles de inhibidores o metabolizadores, desechos o esporas (Ishimatsu, 1961) (Veldkamp, 1961).

2.3.2. Gomas vegetales

Es el grupo de polisacáridos comúnmente conocido como gomas, que abarca una amplia variedad de fuentes vegetales y una variación igualmente amplia de propiedades. Dentro de este grupo, una de las más conocidas es la goma arábiga, la cual es una sal compleja de calcio, magnesio y potasio del ácido arábigo. Su estructura está formada por unidades de (1 \rightarrow 3) β -D-galactopiranososa, dentro de las cuales, algunas están sustituidas en la posición C6 con cadenas laterales que están formadas por unidades de D-galactopiranososa, ácido D-glucurónico, L-arabinofuranosa y L-ramnopiranososa (Anderson, 1967).

Los principales usos de la goma arábiga están basados en sus propiedades emulsificación, acción protectora, adhesividad, espesamiento, unión y estabilización. Pero, a pesar de sus amplios y variados usos industriales, se emplea principalmente como

estabilizador y espesante en alimentos, ya que aporta cuerpo y textura sin afectar al sabor, olor o color (Glicksman, 1969). Aunque también presenta aplicaciones fuera del campo de la alimentación, estos se centran en el campo de la litografía, para la fabricación de tintas y adhesivos.

2.3.3. Derivados celulósicos

Los derivados celulósicos se obtienen a partir de la sustitución en la molécula de celulosa, dichas sustituciones han dado lugar a una amplia gama de polímeros solubles en agua, que pueden ser neutros o aniónicos, con estructura, propiedades, funciones y aplicaciones industriales muy diferentes. Los más utilizados a nivel industrial son la carboximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, metilcelulosa y celulosa microcristalina, esta última, no es un derivado químico de la celulosa, ya que esta es una forma no fibrosa, en la que sus fibras han reducido su longitud mediante una combinación de tratamiento térmico y ácido, por lo que la α -celulosa solo sufre un cambio de forma (Sandford, 1983). Las estructuras de los derivados químicos de la celulosa se muestran en la figura 3.

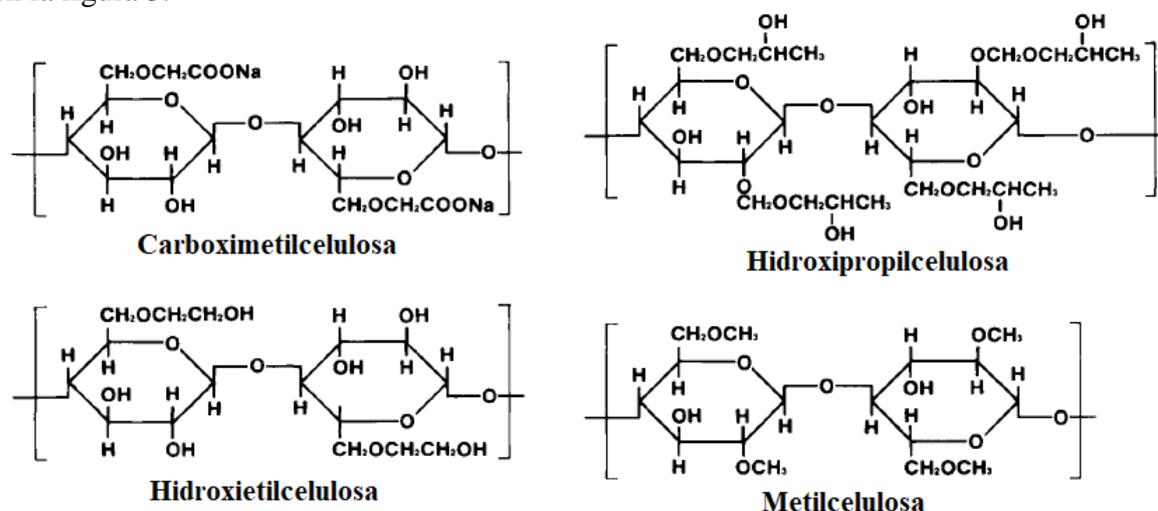


Figura 3. Estructuras químicas de los derivados de la celulosa (Sandford, 1983)

2.3.4. Polisacáridos microbianos

Son polisacáridos obtenidos a partir de la producción de polisacáridos exocelulares de bacterias y hongos. Los cuales solo se han utilizado a nivel industrial durante las dos últimas décadas, pero cabe destacar, que de todos los polisacáridos microbianos existentes solo se utiliza la goma xantana dentro del sector alimentario (Sandford, 1983).

La goma xantana está compuesta de manosa, glucosa y ácido glucurónico, la cual se encuentra en forma de sal mixta de potasio, sodio y calcio. La cadena principal de la goma xantana consta de unidades de β -D-glucosa unidas entre sí por las posiciones 1 y 4 y la cadena lateral consta de dos unidades de manosa y una unidad de ácido glucurónico unido por la posición 3 a las unidades de glucosa de la cadena principal. La mitad de los residuos de D-manosa contienen ácido pirúvico unido al grupo ceto en las posiciones 4 y 6 y la unidad de D-manosa no terminal contiene un grupo acetilo en la sexta posición (Sutton, 1970).

Debido a sus propiedades gelificantes y a su baja toxicidad la goma xantana se usa ampliamente en la industria alimentaria (Goldstein, 1973) (Rocks, 1971), por ejemplo, en la fabricación de aderezo francés, emulsiones de crema de requesón, alimentos de queso envasados, etc. También se ha empleado para estabilizar la pasta de dientes, en latas de alimentos para mascotas tipo salsa, suplementos alimenticios líquidos para ganado y sustitutos de leche para terneros ("Xanthan Gum: A Natural Biopolysaccharide for Scientific Water Control").

2.4. Adhesivos de polisacáridos

Dentro los muchos usos de los polisacáridos a nivel industrial, cabe destacar su uso como bioadhesivo debido a sus propiedades de biocompatibilidad, biodegradabilidad, no toxicidad, antimicrobiano y su bajo coste. Además, como los polisacáridos son un biorecurso renovable, han remplazado a otros adhesivos de origen petroquímico, como son el poliacetato de vinilo, los adhesivos de fenol-formaldehído, poliuretano, etc (Adhesives & Sealants Market, 2021).

2.4.1.1. Adhesivos derivados de celulosa

Como mencionamos anteriormente, la celulosa está presente en la pared celular de todas las plantas como componente estructural principal, también está presente en la pared celular de algunos microbios y en unos pocos animales (Patel, 2013).

La celulosa está formada por unidades repetidas de celobiosa unidas a través de sus grupos hidroxilo. La variedad de grupos hidroxilo presentes en la molécula de celulosa son los que permiten formar una gran variedad de derivados. Los cuales, le confieren a la celulosa sorprendentes propiedades adhesivas.

La estructura de la celulosa presenta una elevada cantidad de enlaces de hidrógeno, los cuales, no son fáciles de romper y genera que la celulosa no sea soluble en una amplia variedad de disolventes, lo cual, puede suponer un problema a la hora de fabricar un adhesivo, para solventarlo, se someten a reacciones de esterificación y eterificación, lo cual, da lugar a la celulosa modificada (Ali, 2020).

2.4.1.2. Adhesivos derivados del almidón

Otro polímero natural cuyos derivados pueden tener aplicación como adhesivo es el almidón, el cual, un polisacárido formado por unidades repetidas de glucosa. Las formas más simples del almidón son la amilosa, cuya forma es lineal y la amilopectina, que presenta una forma ramificada (Kennedy, 1989). Debido a esta alineación ramificada de la cadena de amilosa y amilopectina el almidón no puede actuar como adhesivo, por lo tanto, para que sea un candidato adecuado las ramas deben abrirse, lo cual se consigue tras ser tratados con sustancias alcalinas, tratamientos ácidos, calentamiento y oxidación (Nadiha, 2010).

En la actualidad, debido a la expansión del mercado comercial los adhesivos de almidón se han convertido en los más llamativos. Ya que con la incorporación de diferentes aditivos se puede modificar considerablemente sus propiedades, como, por ejemplo, el aumento de la viscosidad, reducir o incluso evitar la facilidad con la que este se rompe durante la síntesis del pegamento, etc. Como aditivos se emplean plastificantes, estabilizadores de los coloides, rellenos, los cuales son ampliamente utilizados, conservantes, que se emplean para matar microbios, antiespumantes, blanqueadores, estos evitan la decoloración del pegamento y disolventes orgánicos, que aumentan la tendencia a la unión. De las propiedades modificadas cabe destacar el incremento notable de la resistencia al agua y de fuerza de unión cuando se mezclan los aditivos e isocianatos con los adhesivos de almidón (Wang Z. , 2011). Gracias a la facilidad para modificar sus propiedades el almidón se encuentra presente en la industria papelera y textil como aglutinantes y materiales de encolado, también se está comenzando a utilizar en la fabricación de bolsas y sacos de papel, tableros laminados, sellado de paredes y cajas de cartón.

2.4.1.3. Adhesivos derivados de gomas naturales

Existen una gran variedad de gomas naturales, como son la goma arábiga, la goma de algarrobo, las gomas procedentes de algas, como el agar y alginatos, etc. Todas estas

tienen la característica de que producen suspensiones viscosas en medio acuoso. Cuando se emplean aditivos en base agua de caucho, la resistencia al cizallamiento y al pelado aumenta notablemente (Saha, 2005).

Las gomas naturales presentan una amplia gama de aplicaciones en papel, textiles, alimentos, farmacia, hogar, etc. y, debido a sus propiedades para formar geles, como estabilizadores. A pesar de los inconvenientes, se emplea como adhesivo para enlazar madera y otro tipo de interfaces comunes. Este tipo de gomas no solo son respetuosas con el medio ambiente, sino que se emplean como adsorbentes para separar los iones de metales pesados en las aguas residuales industriales (Parija, 2001).

2.4.1.4. Adhesivos derivados de fermentados

La fermentación de algunos productos vegetales, como la alfalfa o la yuca, proporcionan fibras que contienen residuos fermentados y glucocálix, este último término se refiere a los glúcidos asociados a lípidos y proteínas situados en la cara externa de la membrana (Glicocalix, 2017). Estas fibras vegetales fermentadas por microorganismos se reemplazan con sustancias sintéticas procedentes de adhesivos, lo que da lugar a coadhesivos de biomasa fermentada, los cuales funcionan bien en condiciones húmedas y presentan una buena resistencia al cizallamiento.

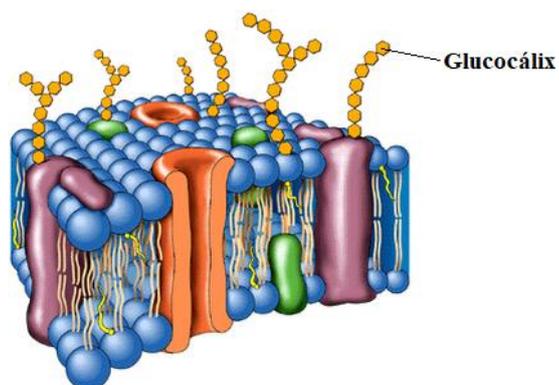


Figura 4. Estructura de la membrana celular (Glicocalix, 2017).

En el caso concreto de la yuca, para conseguir un adhesivo estable y de alta calidad, la yuca se somete a un proceso de fermentación, lo que da lugar a adhesivos estables y de alta calidad debido al alto contenido en ácido cianhídrico y al bajo pH de la disolución que contiene al almidón de yuca. Este tipo de adhesivos solo se empleaban a nivel industrial debido a la toxicidad que presenta la yuca por naturaleza. Sin embargo, disminuyendo la cantidad de ácido cianhídrico, con sales y agentes oxidantes no tóxicos,

como el sulfato ferroso, cloruro de aluminio e hipoclorito de sodio, mezclados con ácido acético para prolongar su vida útil, este tipo de adhesivos puede ser utilizado para aplicaciones domésticas (Oghenejoboh, 2012).

2.4.1.5. Adhesivos derivados de enzimas

Son adhesivos compuestos por quitosano, compuestos fenólicos y la enzima lacasa, en los cuales se produce la formación de enlaces covalentes entre los grupos amino del quitosano y del grupo quinina de los compuestos fenólicos, donde la lacasa actúa como oxidante de los compuestos fenólicos. El resultado de esta reacción es un bioadhesivo flexible que presenta fuerza de unión duradera, similar a los adhesivos basados en lignina, que puede emplearse para reemplazar al látex sintético en revestimiento de suelos tras un enriquecimiento de la enzima lacasa seguido de una fenolación, donde los compuestos fenólicos naturales copolimerizan con la lignina para aumentar el contenido en estructuras quinónicas (Aracri, 2014).

2.4.1.6. Adhesivos basados en microbiopolisacáridos

Los polisacáridos producidos por microorganismos también se consideran buenos bioadhesivos, a pesar de que otros procedentes de la madera son más efectivos y utilizados en el mercado, pero han demostrado que pueden ser muy útiles para diversas aplicaciones. El resultado de los procesos de fermentación microbiana en materia orgánica para sintetizar este tipo de compuestos, dieron lugar a un bioadhesivo estable y muy resistente, aunque solubles en agua, pero si resistentes a muchos otros disolventes (Combie, 2004).

2.5. Proceso de acetilación

Como ya hemos visto anteriormente, la madera, así como el adhesivo fabricado en Betanzos HB, están compuestos principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina, los cuales se degradan con facilidad por exposición a diferentes agentes abióticos y bióticos, que producen inestabilidades en su estructura, como, por ejemplo, las inestabilidades provocadas por la absorción y desorción de agua, la radiación ultravioleta que provoca rupturas en los polímeros o por la acción de microorganismos. Pero, es posible el empleo de métodos para mejorar sus propiedades para poder utilizar el adhesivo en diferentes condiciones (Garay, 2012).

La modificación química de los polímeros de celulosa, hemicelulosa y lignina, son métodos efectivos que se encuentran en constante estudio, de los cuales, el más empleado

es el tratamiento con anhídrido acético, y es uno de los más importantes ya que los resultados obtenidos por este tratamiento son consistentes. El tratamiento con anhídrido acético es la reacción más estudiada, ya que puede emplearse tanto en la madera como en otros productos derivados de la industria maderera (González M. A., 2006). Esta reacción consiste en la sustitución de los grupos hidroxilo de los polímeros por grupos acetilo, es decir, sustituir los grupos causantes de la liberación y absorción de agua por otros que presentan un mayor peso molecular (González M. A., 2003). Lo que genera que la degradación provocada por reacciones de hidrólisis, oxidación, deshidratación y reducción puede evitarse o al menos retrasarse al alterar químicamente estos polímeros con el anhídrido acético (Rowell M. R., 2004).

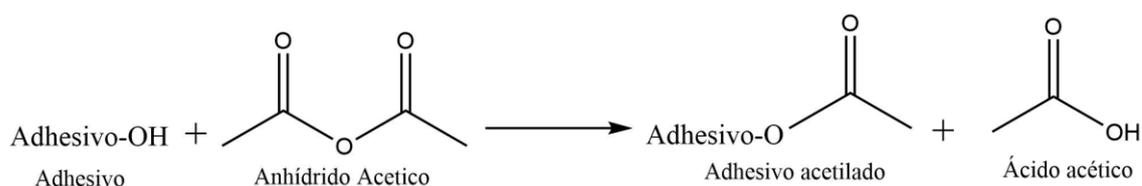


Figura 5. Reacción de acetilación del adhesivo.

Se pueden observar diferencias significativas entre madera acetilada y madera sin acetilar, como el contenido de humedad, ya que la acetilación reduce el contenido de humedad de la madera debido al aumento del volumen y al bloqueo de los grupos hidroxilo (Papescu, 2013). Al comparar la madera acetilada con la madera sin tratar se puede comprobar el efecto hidrofóbico que le confiere el tratamiento con anhídrido acético, por ejemplo, para la madera de la especie *Pinus radiata* acetilada su contenido máximo en humedad es de un 2,4%, mientras que, para la misma, pero sin el tratamiento de acetilación es de un 5% (Rowell R. M., 2005). Estos resultados se pueden observar en otros estudios similares (Bongers, 2005). Otra propiedad que mejora notablemente tras el proceso de acetilado es la disminución de degradación frente diferentes tipos de hongos, continuando con el ejemplo, la madera de *Pinus radiata* presenta menor pérdida de masa tras la acción de diferentes tipos de hongos que en la madera sin acetilar (Rowell R. M., 2005).

Los procesos de acetilación se emplean a nivel industrial con varios objetivos, como son, aislar componentes de la pared celular, estudiar las diferentes propiedades resultantes de la alteración química provocada por la acetilación y mejorar las propiedades del material (Rowell R. , 2006).

2.6. Materiales compuestos

Los materiales compuestos son aquellos que constan de dos o más materiales que son físicamente distintos y que pueden separarse mecánicamente. La fabricación de estos puede realizarse mezclando los distintos materiales realizando la dispersión de uno sobre otro de forma controlada, dando lugar a materiales con propiedades superiores e incluso específicas si se comparan con las de los materiales por separado.

En los últimos años, ha habido un rápido crecimiento en el uso de materiales compuestos debido a que estos se están empleando para sustituir a los materiales convencionales dado que en algunos aspectos sus propiedades son superiores. Estas propiedades se pueden modificar empleando distintos tipos de resinas o fibras, ya que presentan propiedades únicas (Hull, 2003).

2.6.1. Fibras de carbono

Las fibras de carbono son fibras de elevada resistencia compuestas por pequeñas unidades cristalinas de grafito, que es un monocristal donde los átomos de carbono se ordenan en redes hexagonales colocadas unas sobre otras siguiendo una secuencia ABAB... Los átomos que constituyen cada una de las capas se mantienen unidos entre sí mediante enlaces covalentes fuertes, mientras que las capas se unen por fuerzas de Van der Waals débiles (Johnson D. J., 1971).

Para obtener las fibras de carbono se pueden realizar varios tratamientos para la obtención de fibras con diferentes propiedades según el uso que se les vaya a dar, de forma que se pueden modificar la orientación de las capas, así como la eliminación de fallos y defectos que puedan producirse en su fabricación, para optimizar las propiedades físicas y cumplir con los requerimientos de una aplicación específica. De forma que se pueden modular las propiedades de las fibras para que tengan una rigidez máxima pero una resistencia relativamente baja hasta fibras que presenten su máxima resistencia (Johnson D. J., 1980).

2.6.2. Fibras de vidrio

Son fibras comúnmente basadas en sílice (SiO_2) con adiciones de óxidos de calcio, boro, sodio, magnesio, hierro y aluminio. Su estructura es generalmente amorfa, aunque si son sometidos a tratamientos de calentamiento prolongado a altas temperaturas puede producirse una ligera cristalización, pero esto provoca una reducción en sus propiedades

de resistencia (Gurney, 1964). Están constituidos por tetraedros de SiO_4 que comparten vértices y unidos entre sí por enlaces covalentes. La estructura y fuerza de los enlaces puede cambiar con la adición de los óxidos metálicos, de forma que se pueden fabricar fibras de vidrio con diferentes propiedades físicas y químicas (Lowrie, 1967).

Óxidos	Vidrio E	Vidrio C	Vidrio S
SiO₂	52,4	64,4	64,4
Al₂O₃, Fe₂O₃	14,4	4,1	25,0
CaO	17,2	13,4	-
MgO	4,6	3,3	10,3
Na₂O, K₂O	0,8	9,6	0,3
Ba₂O₃	10,6	4,7	-
BaO	-	0,9	-

Tabla 2. Composición del vidrio usado para la fabricación de fibra (valores en % en peso)
(Proctor B. A., 1972).

El vidrio E es el más utilizado debido a sus buenas propiedades de resistencia, rigidez, eléctricas y al desgaste. El vidrio C es el que tiene una mayor resistencia química a la corrosión, pero es más caro que el vidrio E y sus propiedades de resistencia son inferiores. Por último, el vidrio S es el más caro, presenta mayor elasticidad que los vidrios E y C y mayor resistencia a la temperatura, de forma que se emplea en aplicaciones especiales como en la industria aeronáutica (Proctor B. A., 1980).

2.6.3. Fibras orgánicas

Es un grupo nuevo de fibras con un elevado potencial debido a la alta resistencia y rigidez que estas pueden adquirir cuando sus polímeros se encuentran totalmente alineados (Frank, 1970). La problemática de este tipo de fibras es que todavía no es posible fabricarlas con una estructura completamente alineada, pero se ha conseguido el alargamiento y alineamiento de las fibras mediante tratamientos de hilado y estirado, mediante los cuales se consigue un alto grado de orientación de las moléculas del polímero, aportándoles así un buen módulo elástico y una buena resistencia a la tracción (Magat, 1980).

2.7. Bioplásticos

Los plásticos petroquímicos son materiales económicos, con buenas propiedades mecánicas y duraderos ampliamente utilizados (Yun, 2017), cuya problemática reside en que se necesitan cientos de años para que estos se degraden debido a que están formados por cadenas de polímeros largas y estables (Brahney, 2020). Para frenar el uso de estos se busca su sustitución por otros materiales de base biológica y biodegradables, que son conocidos como “bioplásticos” (Zhu, 2016). Estos pueden ser sintetizados a partir de distintas fuentes de materia prima, por ejemplo, la lignina, celulosa y hemicelulosa, pero presentan múltiples inconvenientes, como son el uso de productos químicos tóxicos o procesos muy costosos para su síntesis, además de que sus escasas propiedades mecánicas y de resistencia al agua (Chen C. e., 2020).

Para abordar estos problemas Xia, Q., Chen, C., Yao, Y. et al. realizaron la síntesis de un bioplástico lignocelulósico con elevada resistencia mecánica, buena resistencia térmica y estabilidad en agua, además de ser biodegradable y reciclable. El método empleado para la obtención de la materia prima consiste en un método de regeneración de la lignina sin la necesidad de aislar esta de la celulosa de la madera, que conduce a una suspensión de lignina y celulosa homogénea y muy viscosa (Xia Q. C., 2021). Este procedimiento para la obtención de dicha suspensión es muy parecido al empleado en Betanzos HB para la fabricación de su adhesivo, de hecho, la composición es similar a la de la materia prima empleada en este estudio, en la que la lignina llena los espacios dentro de la red de nano fibras de celulosa, dando lugar a una estructura muy densa que puede ser empleada para sustituir a los plásticos convencionales.

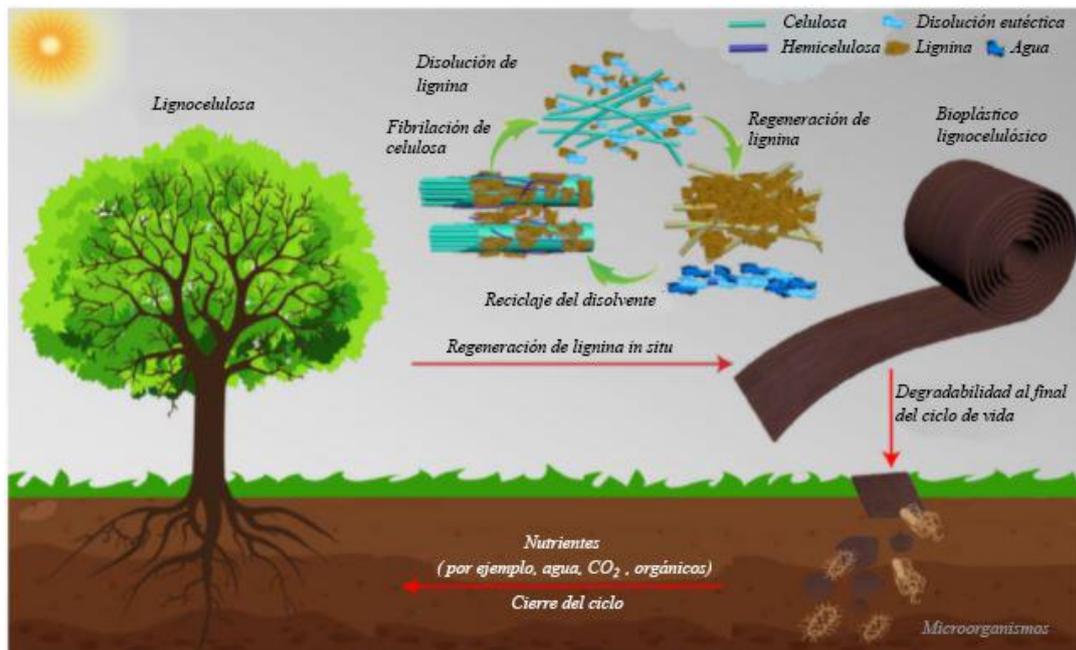


Figura 6. Esquema de la preparación y degradabilidad del bioplástico lignocelulósico (Xia Q. C., 2021).

3. Objetivos

En los últimos años se ha desarrollado una elevada conciencia en la sociedad y en la industria de la necesidad del desarrollo de procesos sostenibles desde el punto de vista medioambiental y de la importancia de dirigirnos hacia una economía circular en la que, idealmente, no se produzca ningún de residuo. Con esa finalidad trabaja Betanzos HB y dentro de esa línea se encuadra este TFM. Basándose en el expuesto en la introducción, la síntesis de materiales a partir de residuos industriales con potencial para ser sustitutivos de plásticos es un tema de especial interés en la actualidad dentro del campo medioambiental debido al gran impacto negativo que los plásticos ejercen sobre los diferentes ecosistemas, así como, la influencia que tiene el aprovechamiento de los residuos dentro de la economía circular. Teniendo esto en cuenta, este TFM tiene como objetivos:

1. Síntesis de un material compuesto, formado por el adhesivo fabricado en Betanzos HB como resina y empleando como material de refuerzo las fibras obtenidas durante el proceso de fabricación del tablex, para la obtención de un material cuyas propiedades mecánicas son superiores a las de ambos componentes por separado. Así como la modificación de diferentes parámetros clave en la composición de este para tratar de obtener las mejores propiedades mecánicas y de resistencia al agua posibles.
2. Caracterización de las propiedades mecánicas y de resistencia al agua del material compuesto sintetizado.
3. Síntesis de un bioplástico empleando el adhesivo como materia prima siguiendo la síntesis de Xia, Q., Chen, C., Yao, Y. et al. para obtener un bioplástico con la capacidad de formar láminas flexibles.

En resumen, este TFM se centra en la síntesis de un material compuesto y de un bioplástico donde ambos procesos tienen como finalidad la síntesis de materiales con propiedades similares a las de los plásticos, para tratar de introducir una alternativa biodegradable a los plásticos actualmente utilizados.

4. Resultados y Discusión

4.1. Material compuesto

La primera parte de este TFM tiene como objetivo la síntesis de un material compuesto a partir de dos subproductos generados en Betanzos HB, el primero de ellos es el adhesivo compuesto por lignina y poliázcures, que se empleará como resina de este material. El segundo, son las fibras de madera generadas en la planta como residuo de la fabricación de los tableros, estas se emplean como refuerzo para conferirle las propiedades mecánicas deseadas y como son fibras de madera, se encuentran dentro del grupo de fibras orgánicas.

La síntesis de este material se realizó con la idea de que sea un potencial sustituto de los plásticos comúnmente empleados en la actualidad, pero para ello es necesario que este material tenga propiedades mecánicas y una resistencia al agua adecuadas para que pueda emplearse en lugar de los plásticos en determinadas aplicaciones. Para ello, se han realizado diferentes pruebas en las que se han variado condiciones en su fabricación para dar con el material compuesto que presente mejores propiedades mecánicas y mejor resistencia al agua, dado que al contener una resina de lignina y poli azucres este es soluble en agua. Se realizaron las siguientes experiencias:

- Variaciones en la proporción fibra/adhesivo
- Empleo de adhesivo previamente acetilado
- Acetilación del material compuesto
- Uso de diferentes tamaños de fibras
- Recubrimiento del material compuesto con ceras y aceites
- Empleo de adhesivo con surfactante
- Empleo de adhesivo con sales de calcio y aluminio

4.1.1. Variaciones en la proporción fibra/adhesivo

La primera experiencia realizada para la síntesis del material compuesto fue la optimización de la proporción de fibra/adhesivo idónea, es decir, se buscó aquella proporción con la que se consiguen las mejores propiedades mecánicas, para ello se hicieron pruebas con:

- **Proporción 2:1 (g/ml):** Para esta prueba se realizó la mezcla de 80 g de fibra con 40 ml de adhesivo, pero debido a que la fibra de madera absorbe el

adhesivo fue imposible conformar una masa con esta proporción, así que se descartó.

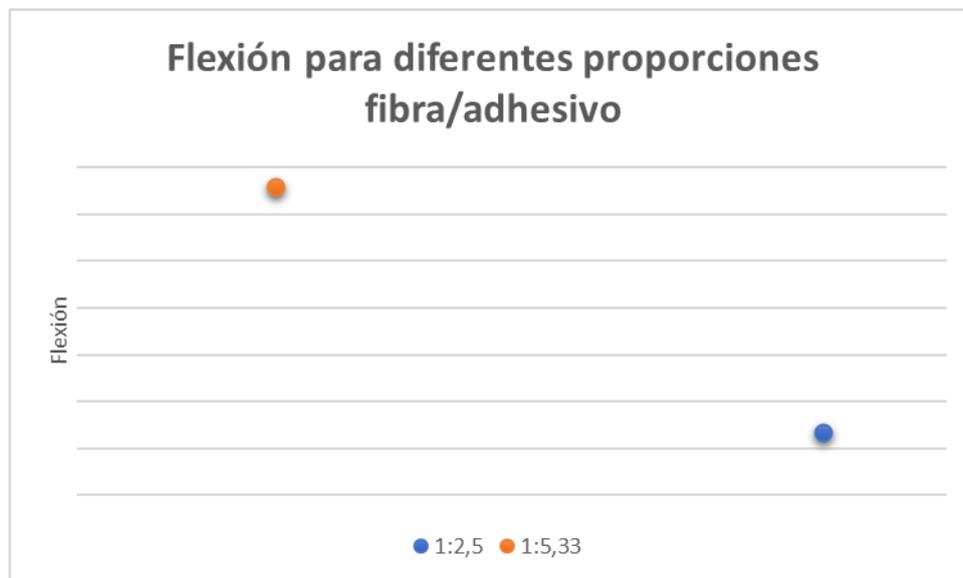
- **Proporción 1:2,5 (g/ml):** En esta prueba se mezclaron 10 g de fibra con 25 ml de adhesivo, se obtuvo una masa poco moldeable y bastante quebradiza, lo cual dista bastante del objetivo deseado, además los ensayos de tracción tras el secado de esta demostraron que sus propiedades mecánicas son insuficientes.
- **Proporción 1:5,33 (g/ml):** En esta prueba se mezclaron 15 g de fibra con 80 ml de adhesivo, y los resultados fueron realmente buenos, se obtiene una masa flexible y muy moldeable. Se ensayaron sus propiedades de tracción, las cuales fueron muy superiores a las obtenidas empleando otras proporciones, con lo cual esta será la proporción empleada para las sucesivas experiencias.



Figura 8. Foto del material compuesto húmedo

- **Proporción 1:10 (g/ml):** Para esta prueba se mezclaron 10 g de fibra con 100 ml de adhesivo, el resultado no fue favorable, ya que se obtuvo una masa demasiado fluida, con lo que su moldeado resultó imposible, por lo tanto, se descartó trabajar con esta proporción.

Partiendo valores obtenidos tras la realización de los ensayos de flexión para las diferentes proporciones de fibra/adhesivo ensayadas, es decir, 1:2,5 (g/ml) y 1:5,33 (g/ml), se puede concluir que el empleo de la proporción 1:5,33 (g/ml) es muy superior en términos de flexión a la 1:2,5 (g/ml), de forma que empleó la proporción 1:5,33 (g/ml) en los siguientes del material compuesto con la finalidad de continuar mejorando sus propiedades mecánicas y sus propiedades de resistencia al agua.



Gráfica 1. Estudio de la flexión para las diferentes proporciones fibra/adhesivo.

4.1.2. Empleo de adhesivo previamente acetilado

Uno de los grandes problemas que presenta el material compuesto formado por adhesivo y fibra es su solubilidad en agua, ya que el adhesivo empleado como resina está compuesto de lignina y poliázucars, los cuales son compuestos solubles en agua.

Para tratar de aumentar la resistencia al agua del material compuesto, se emplearon reacciones de acetilación. Las cuales se realizaron añadiendo anhídrido acético al adhesivo, tras lo cual, se deja reaccionar durante un cierto tiempo en agitación constante a temperatura ambiente o con temperatura moderada, ya que el adhesivo se degrada a una temperatura superior a los 70°C. Para determinar las proporciones de anhídrido acético y adhesivo idóneas se realizaron diferentes experiencias, tras las cuales, se llegó a la conclusión de que lo mejor es emplear una proporción 1:5 (ml/ml), es decir, 1 ml de anhídrido acético por cada 5 ml de adhesivo, ya que es la máxima cantidad de anhídrido acético que se le puede añadir al adhesivo antes de que este pierda sus propiedades como tal. Cuando se le añade un exceso de anhídrido acético el adhesivo se vuelve quebradizo y no puede formar la masa con las fibras.

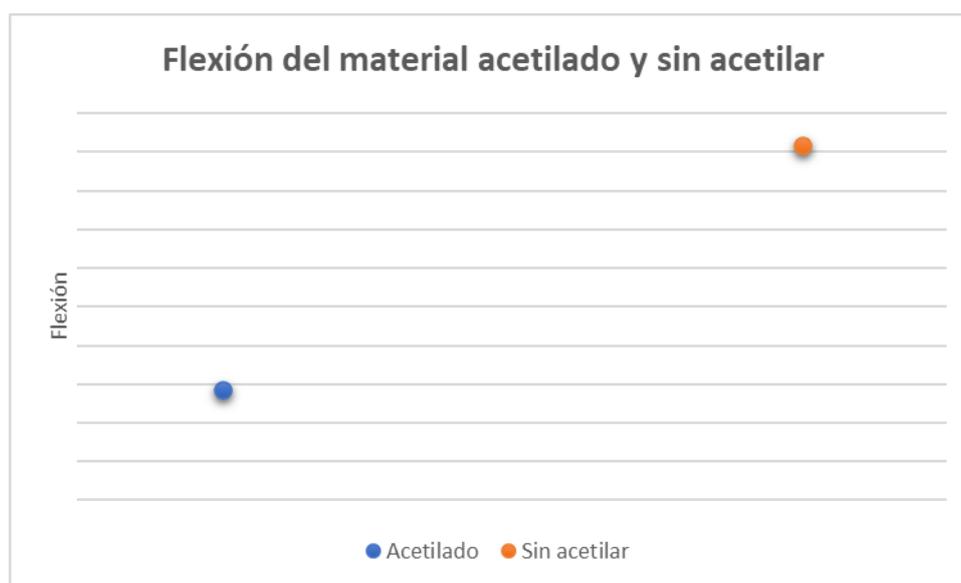
Se realizaron ensayos para conocer el efecto de diversos factores sobre las características del producto obtenido como son el tiempo de reacción o la temperatura. En cuanto al primero de esos parámetros hemos llegado a la conclusión de que a partir de las 2 horas los valores obtenidos no ofrecen mejoras significativas en cuanto a la

resistencia al agua, es más, sus propiedades mecánicas empeoran notablemente. Y sobre la temperatura, se realizaron diferentes reacciones de acetilación a temperatura ambiente y a 50°C, donde se observó que la resistencia al agua mejoraba significativamente al aumentar de la temperatura.



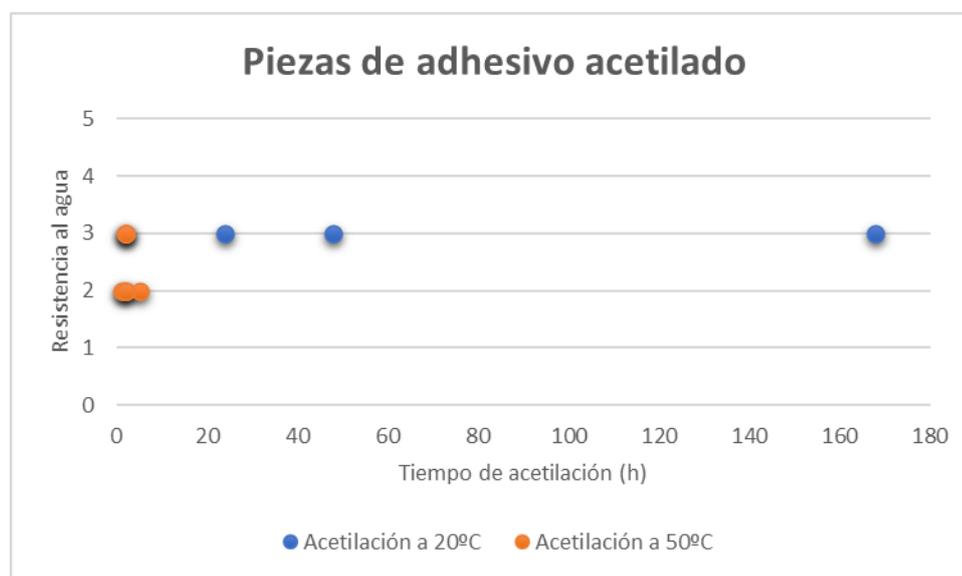
Figura 9. Adhesivo acetilado y fibras empleados para la formación del material compuesto.

Como puede observarse en la Gráfica 2, el empleo de reacciones de acetilación afecta significativamente a las propiedades mecánicas del material, de forma que, cuando el adhesivo se somete al proceso de acetilación sus propiedades de flexión disminuyen notablemente. En conclusión, la acetilación como método para impermeabilizar la pieza, posiblemente no sea la mejor opción debido su impacto sobre las propiedades mecánicas del material.



Gráfica 2. Estudio de la flexión para piezas acetiladas y sin acetilar.

En cuanto a la resistencia al agua del material compuesto por adhesivo acetilado, se puede observar que cuando este proceso se realiza a temperatura ambiente es necesario un considerable número de horas para conseguir efectos significativos sobre la resistencia al agua del material. En cambio, cuando el mismo proceso se realiza a 50°, se consigue una mayor resistencia al agua en menor tiempo, con lo que se puede concluir que la temperatura favorece la reacción de acetilación. Sin embargo, para ambos procesos, la mejora sobre la resistencia al agua no es demasiado significativa, dado que no se consigue elevada resistencia al agua para el material compuesto.



Gráfica 3. Estudio de la resistencia al agua del material compuesto formado por adhesivo acetilado al 20° y 50°.

4.1.3. Acetilación del material compuesto

Otra forma en la que se empleó la reacción de acetilación es acetilando las piezas del material compuesto una vez formado y seco, con esto se busca acetilar la parte superficial de la pieza formada del material y con ello, generar una capa superficial que presente una cierta resistencia al agua que impermeabilice al resto de la pieza.

Este procedimiento se realizó mediante la inmersión de la pieza en anhídrido acético, dejándola reaccionar durante un cierto periodo de tiempo, con o sin temperatura y con agitación constante. Las consideraciones en esta experiencia fueron similares a las del apartado anterior, es decir, pasadas 2 horas no se observan mejoras significativas en cuanto a las propiedades de resistencia al agua, y estas mejoran significativamente cuando la reacción se produce a 50°C de temperatura. Pero, al contrario que en el apartado

anterior, al acetilar solo la parte superficial del material, no se ven afectadas sus propiedades mecánicas, por lo tanto, empleando este método se puede conseguir una cierta resistencia al agua sin empeorar las propiedades mecánicas del material compuesto.

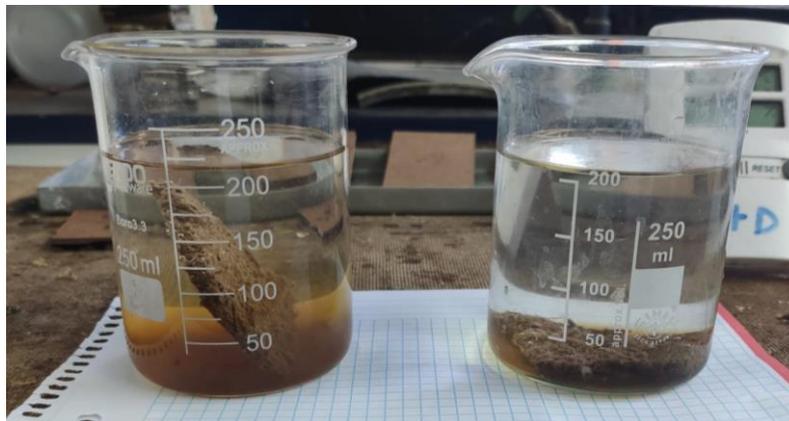
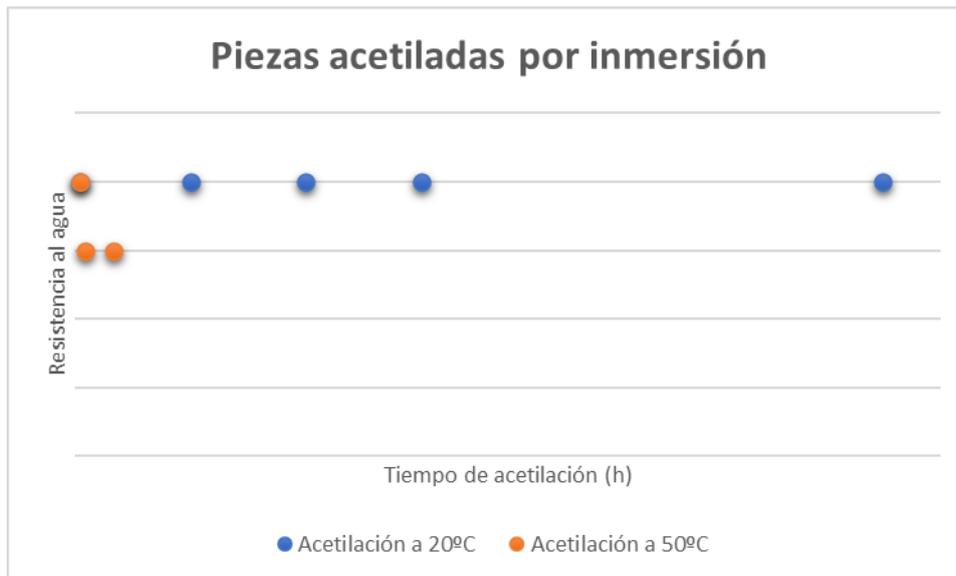


Figura 10. Diferencia entre una pieza del material compuesto sin acetilar y otra acetilada sumergidas en agua.

En cuanto a los ensayos realizados para evaluar la resistencia al agua del material compuesto acetilado tras su formación y secado a 20 °C, se puede observar que no se producen grandes mejoras cuando este se realiza sumergiendo las piezas del material a temperatura ambiente, a pesar de estar sumergido un gran número de horas. Por el contrario, cuando las muestras se acetilan a una temperatura de 50 °C, se puede observar que las propiedades de resistencia al agua consiguen mejorar notablemente, aunque estos resultados continúan sin ser lo suficientemente buenos para considerar que el material es resistente al agua. Con lo cual, se puede concluir que este método tampoco es una solución adecuada a la problemática de la solubilidad en agua del material compuesto.



Gráfica 4. Estudio de la resistencia al agua del material compuesto acetilado tras su formación y secado al 20° y 50°.

4.1.4. Diferentes tamaños de fibras

Para tratar de obtener las mejores propiedades mecánicas posibles, en este caso, conseguir la mayor resistencia a la tracción, se realizó un estudio sobre el efecto de los diferentes tamaños de fibra, es decir, se formó el material compuesto a partir del adhesivo y fibras de madera de diferentes tamaños. Las fibras empleadas fueron:

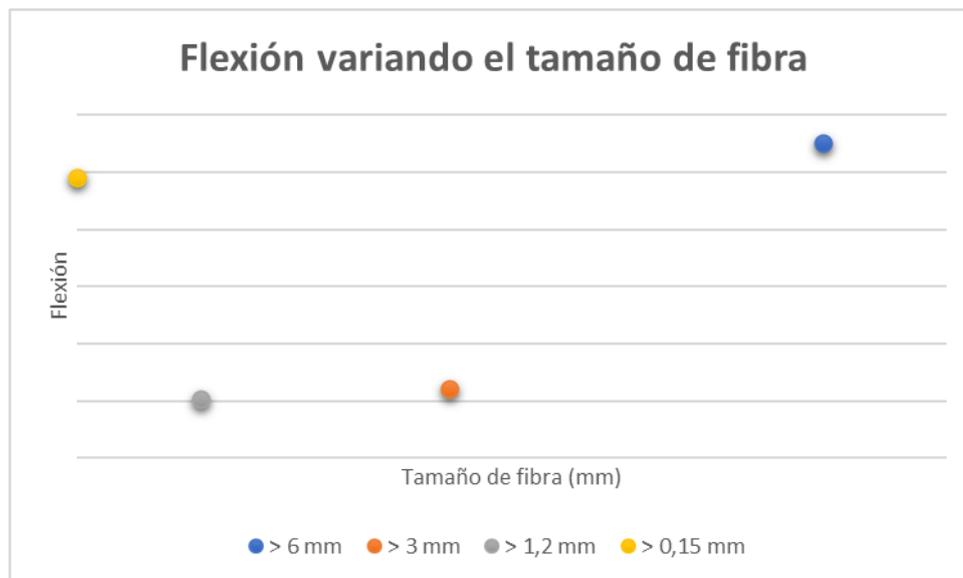
- **Fibras de > 6 mm:** Al emplear estas fibras se obtuvo una masa muy moldeable y es la que presenta mayor resistencia a la tracción en comparación con las demás. Además, las fibras se ven claramente, lo cual, da un buen acabado estético.
- **Fibras de > 3 mm:** El resultado del uso de estas fibras no resulta tan interesante, ya que su resistencia a la tracción disminuye notablemente en comparación con la anterior y su moldeo es un poco más complicado.
- **Fibras de > 1,2 mm:** El resultado es muy similar al empleo de las fibras de > 3 mm, ya que sus propiedades mecánicas disminuyen notablemente en comparación con las fibras de > 6 mm y su capacidad para ser moldeado también es peor.
- **Fibras de > 0,150 mm:** El empleo de estas fibras, junto con la de > 6 mm, dieron los resultados más interesantes. Se obtuvo una resistencia a la tracción

un poco menor que en el primer caso, y bastante mayor en comparación con los resultados obtenidos con las fibras de > 3 y $> 1,2$ mm. Además, como son fibras de pequeño tamaño, el material compuesto obtenido es completamente uniforme, lo cual, también es interesante a nivel estético, pero estas fibras dan lugar al material compuesto más difícil de moldear de todos el, aunque una vez seco, es el que presenta mejores acabados.



Figura 11. Tamices empleados para la separación de las fibras.

A la vista de los datos de la Gráfica 5, se puede observar como aquellos tamaños de fibra que presentan unos valores de flexión más elevados son los de > 6 mm y $> 0,150$ mm siendo estos valores bastante cercanos entre sí, de forma que se puede llegar a la conclusión de que estos dos tamaños de fibra son los que deberían emplearse para obtener un material con buena resistencia mecánica, especialmente las fibras de > 6 mm, y como dichos valores son similares pero el acabado estético es completamente diferente, este puede ser un factor determinante, de forma que, cuando se busque un acabado más pulido se pueden emplear las fibras de $> 0,150$ mm y cuando se desee que las fibras sean visibles emplear las > 6 mm.



Gráfica 5. Estudio de la flexión variando el tamaño de fibra del material compuesto.

4.1.5. Recubrimiento del material compuesto con ceras y aceites

Para tratar de mejorar las propiedades de resistencia al agua del material compuesto se les dio una capa con distintos tipos de ceras y aceites a piezas del material compuesto ya formadas y secas. Dado que los tipos de ceras y aceites empleados son hidrofóbicos, los resultados fueron muy favorables, dado que se consigue una capa totalmente impermeabilizante que protege al material del agua, de hecho, se consideró que esta podría ser la solución a los problemas de resistencia al agua. Los distintos tipos de aceites y ceras empleados fueron los siguientes:

- **EMUL CC 40-IBC:** Los resultados de emplear esta cera como aislante para proteger el material compuesto del agua fueron bastante buenos, pero no se consigue una total impermeabilización.
- **Parafina:** El empleo de la parafina como aislante fue una solución idónea para el problema de la resistencia al agua, dado que consigue impermeabilizarlo completamente. El único problema que presenta es que si la capa es demasiado gruesa le confiere una tonalidad blanquecina al material.
- **REDEMUL P-18:** La REDEMUL P-18 es otro tipo de parafina, con lo cual, los resultados obtenidos fueron iguales que en el caso anterior, el material compuesto consigue una gran resistencia al agua cuando se le aplica una capa protectora de este tipo de parafina. Y de la misma forma que en el caso anterior, un exceso de esta le confiere al material una tonalidad blanquecina.

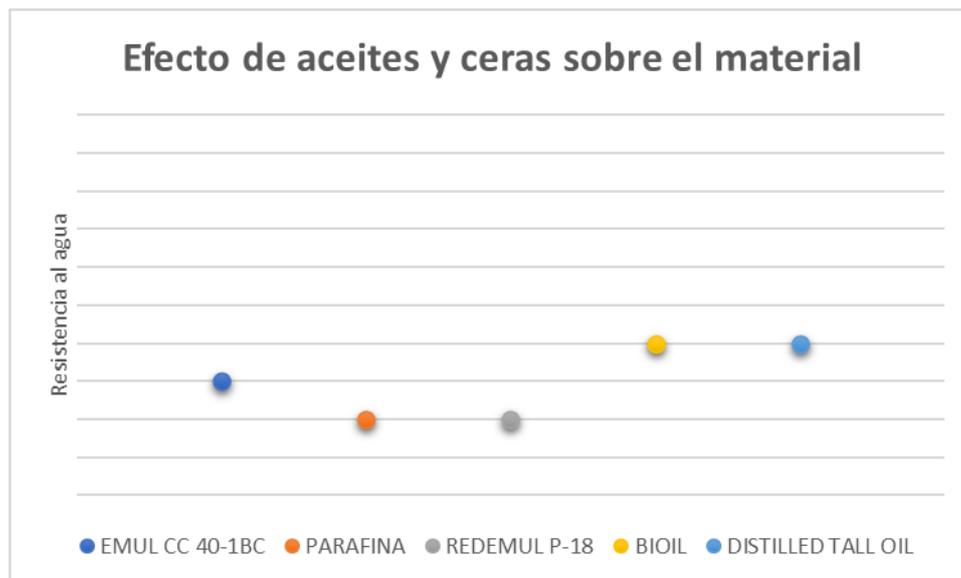
- **BIOIL:** El empleo de este aceite como protección del material compuesto frente al agua dio resultados aceptables, se consigue una cierta resistencia al agua, pero es mucho menor en comparación con el uso de parafina o REDEMUL P-18.
- **Distilled TALL-OIL:** Este aceite, de la misma forma que el BIOIL, tampoco es una opción adecuada para emplear como aislante del material compuesto, ya que le confiere una cierta resistencia al agua, pero esta es baja en comparación con la parafina o REDEMUL P-18.



Figura 12. Piezas de material compuesto recubiertas de ceras y aceites.

Los valores de resistencia al agua obtenidos tras el uso de las ceras y los aceites fueron muy superiores a los obtenidos para los procesos de acetilación, además como las ceras y los aceites se emplean solo como un recubrimiento no afectan a las propiedades mecánicas del material.

Dentro de los diferentes tipos de ceras y aceites, los mejores valores son para la parafina y el REDEMUL P-18, de forma que con el empleo de estos dos tipos de parafinas se consigue una impermeabilización casi total del material compuesto.



Gráfica 6. Estudio entre la diferencia de aceites y ceras sobre el material compuesto.

4.1.6. Empleo de adhesivo con sales de calcio y aluminio

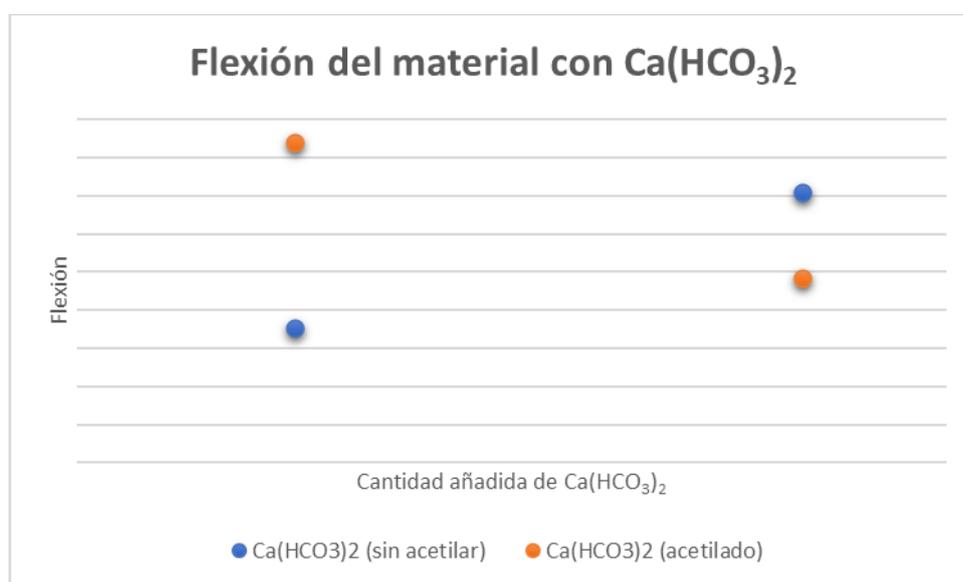
Continuando con la problemática de la solubilidad en agua del material compuesto, se probó con la adición de sales de Ca y Al para tratar de reducirla, estas sales son comúnmente empleadas en Betanzos HB para mejorar las propiedades de resistencia al agua de sus tableros. En concreto empleamos como sal de calcio el bicarbonato de calcio, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ y el policloruro de aluminio, también conocido como PAX-18, como sal de aluminio. Se añadieron estas sales en cantidades variables al adhesivo tanto acetilado como sin acetilar para comprobar la diferencia entre ambos grupos de muestras.

4.1.6.1. Sales de Calcio

- **Adhesivo sin acetilar:** Se añadieron 0,3 g y 1 g de $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ a 50 ml del adhesivo sin acetilar, tras lo cual se formó la masa del material compuesto. Una vez seca, se comprobó su estabilidad en agua. Los resultados fueron iguales para ambos grupos de muestras, y estos fueron bastante favorables. Su solubilidad en agua disminuye notablemente.
- **Adhesivo acetilado:** Se siguió el mismo procedimiento que en el caso anterior, se añadieron 0,3 g y 1 g de $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ a 50 ml del adhesivo acetilado, tras lo cual se formó la masa del material compuesto y una vez seca, se comprobó su estabilidad en agua. Esta vez su solubilidad en agua disminuye ligeramente, sus valores de resistencia al agua son peores comparados con el caso anterior, esto se debe a que las sales de Ca reaccionan con el ácido acético generado tras

la acetilación del adhesivo que no consigue eliminarse durante el proceso de secado dando lugar a productos no deseados.

Basándose en los datos de la flexión se puede concluir que la presencia de $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ influye negativamente en los valores de la flexión, ya que estos son menores que los obtenidos para las piezas del material compuesto sin esta sal. También cabe destacar, pequeñas cantidades de $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ añadidas al material acetilado provocan que estas presenten mejores propiedades mecánicas que su equivalente sin acetilar, pero esto carece de importancia dado que todos los valores obtenidos en este experimento son menores que para el material compuesto sin la presencia de dicha sal.



Gráfica 7. Estudio de la flexión del material compuesto acetilado y sin acetilar con sales de $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.

En cuanto a la resistencia al agua, se observa que esta aumenta notablemente en presencia de $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, aunque estos valores no son tan elevados como los obtenidos con el uso de las parafinas. En este caso, la presencia de $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ mejora en mayor medida cuando se emplea sobre el material sin acetilar, debido a que la presencia del ácido acético producto de la reacción de acetilación reacciona con la sal reduciendo la eficacia de esta.

A la vista de estos resultados, se puede concluir que el empleo de $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ no supone una gran mejora, dado que aunque se consiguen valores de resistencia al agua

bastante buenos, estos no compensan la notable pérdida de propiedades mecánicas asociadas a su uso.



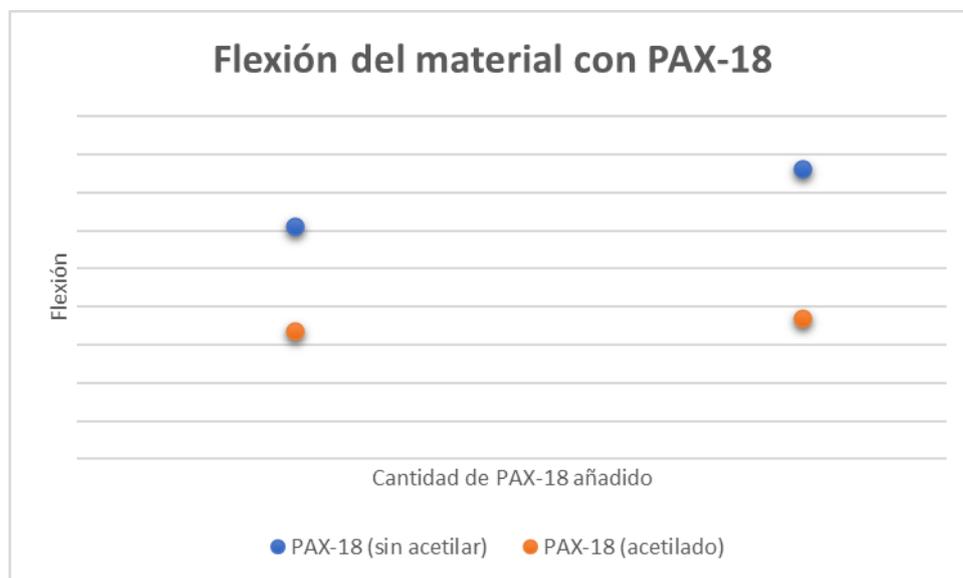
Gráfica 8. Estudio de la resistencia al agua del material compuesto acetilado y sin acetilar en presencia de $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.

4.1.6.2. Sales de aluminio

- **Adhesivo sin acetilar:** Se adicionaron 0,3 g y 1 g de PAX-18 a 50 ml del adhesivo sin acetilar, se formó la masa del material compuesto y una vez seca, se comprobó su estabilidad en agua. Los resultados fueron favorables, de forma que se consigue disminuir notablemente su solubilidad en agua, además los resultados son iguales para ambos grupos de muestras.
- **Adhesivo acetilado:** Se añadieron 0,3 g y 1 g de PAX-18 a 50 ml del adhesivo acetilado, se formó la masa del material compuesto y una vez seca, se comprobó su estabilidad en agua. La adición de PAX-18 al adhesivo acetilado presenta la misma problemática que las sales de calcio, las sales de Al reaccionan con el ácido acético generado tras la acetilación del adhesivo que no consigue eliminarse durante el proceso de secado. Por lo tanto, su solubilidad en agua disminuye ligeramente, pero sus valores de resistencia al agua son peores comparados con la adición de sales al adhesivo sin acetilar.

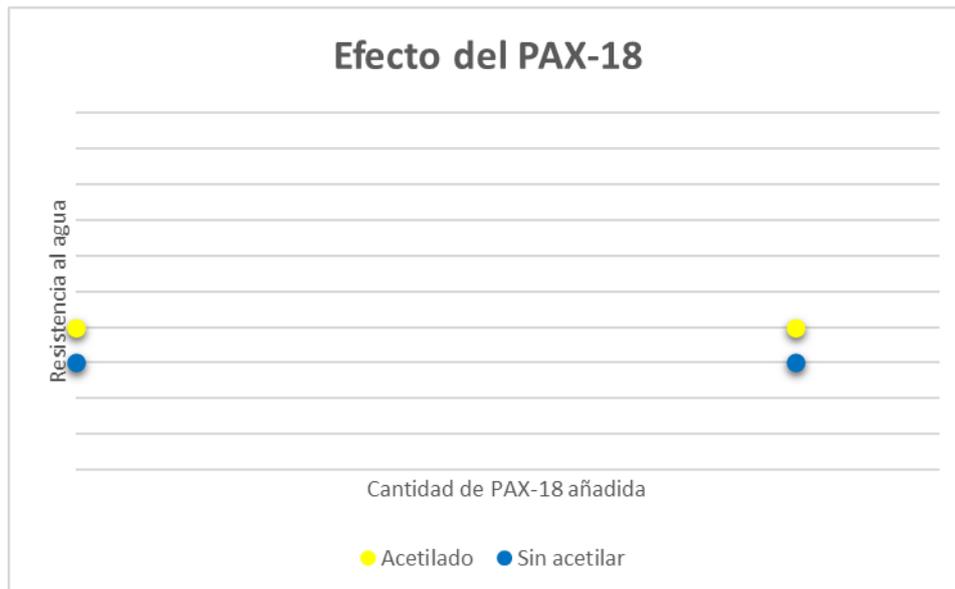
Los datos de flexión obtenidos para el uso del material compuesto con PAX-18 sigue la tendencia de los demás ensayos, en la cual, el material compuesto acetilado presenta peores propiedades mecánicas que el material compuesto sin acetilar. Pero, de la misma

forma que en el caso anterior, la presencia de estas sales reduce notablemente la flexión en comparación con los valores obtenidos en otros ensayos sin la presencia de estas sales.



Gráfica 9. Estudio de la flexión del material compuesto acetilado y sin acetilar con PAX-18.

De forma similar al caso anterior, la presencia del PAX-18 mejora bastante las propiedades de resistencia al agua, especialmente en piezas del material sin acetilar, dado que el ácido acético residual reduce la eficacia de la sal, lo que genera una peor resistencia al agua para el material compuesto acetilado. La resistencia al agua del material compuesto, sin acetilar, tratado con PAX-18 no llega a valores tan buenos como en el caso de las muestras tratadas con parafinas, y su uso no compensa la gran disminución en las propiedades mecánicas del material compuesto.



Gráfica 10. Estudio de la resistencia al agua del material compuesto acetilado y sin acetilar en presencia de PAX-18.

4.1.7. Empleo de adhesivo con surfactante

El material compuesto es problemático a la hora de ser moldeado, esto se debe a la utilización como resina del adhesivo fabricado en Betanzos HB, que hace que, mientras este no se seque completamente, mantiene sus propiedades adhesivas y el material compuesto se adhiere a los bordes de los moldes empleados para su conformación.

Para tratar de solucionar este problema se adicionó surfactante a la mezcla de fibra y adhesivo. El surfactante es un compuesto ampliamente utilizado a nivel industrial para reducir la tensión superficial del agua, lo que genera una menor probabilidad de que estas moléculas se adhieran entre sí. Por lo tanto, al añadirle surfactante al adhesivo se busca que este pierda parte de sus propiedades adhesivas para evitar la adherencia del material a los moldes. Para ello se hicieron dos pruebas.

En la primera, se emplearon las proporciones utilizadas normalmente, es decir, 1:5,33 (g/ml), para ello se pesaron 15 g de fibra, se adicionaron 80 ml de adhesivo y se añadieron 10 ml de surfactante. El resultado fue una masa más fluida y manejable, pero no se solucionaron sus problemas de adherencia, es decir, continuó pegándose a los moldes empleados y sus propiedades mecánicas no mostraron variaciones en comparación con el material sin surfactante, por lo tanto, se descartó su uso.

La segunda prueba, se realizó basándose en los resultados de la primera. Como se observó que la masa obtenida tras la adición del surfactante era más fluida y moldeable, se probó a reducir la proporción de adhesivo, siendo esta de 1:1 (g/ml). Pero incluso con la presencia de los 10 ml de surfactante, la baja proporción del adhesivo provoca que la masa sea quebradiza, se rompa y no se pueda formar.

Además, a la vista de los datos obtenidos en la Gráfica 10, se observa como la flexión se mantiene prácticamente igual en el material compuesto se le añada o no el surfactante, por lo tanto, como no cumplió con su cometido de impedir la adherencia del material compuesto a los moldes empleados para su conformación y su uso no supone una mejora respecto a sus propiedades mecánicas, se descartó su uso, ya que el empleo de este solo supondría un mayor consumo de reactivos y por lo tanto, un mayor gasto para la empresa.



Gráfica 11. Estudio de la comparación de la flexión del material con y sin surfactante.

4.2. Síntesis del bioplástico lignocelulósico

Se sintetizó un bioplástico lignocelulósico a partir del adhesivo como materia prima, el cual está compuesto por materia lignocelulósica formada por celulosa, hemicelulosa y lignina, este último compuesto actúa como aglutinante que permite adherir entre sí las fibras de celulosa que componen las paredes de las células de la madera (Xia Q. C., 2021).

Para la síntesis del bioplástico se emplea un disolvente eutéctico (DES) biodegradable y reciclable. Este se encuentra dentro de la familia de los disolventes verdes que presenta características tanto de líquidos iónicos como de disolventes orgánicos. Este disolvente

interrumpe la formación de enlaces de hidrógeno entre las fibras de celulosa y tiene la capacidad de disolver la lignina presente en la madera (Arnodo, 2020) (Hong, 2020). El DES empleado estaba formado por cloruro de colina (ChCl) y ácido oxálico, los cuales actúan como aceptor y donante de enlaces de hidrógeno, respectivamente.

La preparación del disolvente se realizó calentando el cloruro de colina y el ácido oxálico en proporción 1:1 a 80°C hasta que se consigue un líquido transparente. La razón por la que estos dos sólidos pueden mantenerse en una disolución líquida estable es porque interactúan entre sí formando enlaces de hidrógeno, lo que reduce su capacidad de cristalización. Además, esta interacción provoca la deslocalización de los protones del ácido oxálico, con lo que se aumenta la acidez del DES, lo cual permite la disolución del material lignocelulósico (Xia Q. e., 2018).



Figura 13. Comparación del DES antes y después del calentamiento a 80°

A continuación, se mezcló el adhesivo con la mezcla de DES en proporción 1:15 y se calentó hasta alcanzar los 110°C. Después se añadió agua a la mezcla de DES y adhesivo en una proporción 1:10 y se mantuvo en agitación constante durante 2 horas (Zhao D. e., 2020).

Debido a que la lignina es un compuesto hidrofóbico, la adición de agua provoca que esta se regenere, con lo que se puede obtener una suspensión formada por lignina y celulosa con un alto contenido en sólidos, que pueden llegar a un 20% en peso, y de elevada viscosidad (Xia Q. C., 2021).



Figura 14. Mezcla del adhesivo, DES y agua.

Tras la filtración de esta suspensión y la evaporación del agua restante a temperatura ambiente, se pueden obtener películas del bioplástico lignocelulósico, las cuales presentan una buena robustez y flexibilidad.



Figura 15. Láminas formadas del bioplástico lignocelulósico.

En contraste con otros procesos empleados para la síntesis de bioplásticos de celulosa, en los cuales es necesario la deslignificación del material, donde la lignina se considera un residuo, este método emplea el material lignocelulósico en su totalidad sin la necesidad de etapas de separación (Xia Q. C., 2021).

El bioplástico obtenido presenta una estructura homogénea y densa con una superficie relativamente plana. La estructura obtenida está formada por las micro y nano fibras de celulosa recubiertas por lignina, la cual funciona como aglutinante natural y biodegradable que mantiene unidas y mejora las interacciones entre estas. Cabe destacar

que las fibras de celulosa están funcionalizadas con grupos hidroxilo que refuerzan la absorción de lignina mediante enlaces de hidrógeno, lo que facilita el autoensamblaje estructural entre la lignina y las fibras (Xia Q. C., 2021). En su estructura también están presentes grupos carbonilo procedentes de la esterificación parcial de los grupos hidroxilo de la celulosa provocados por el ácido oxálico durante el tratamiento con la disolución DES (Wang H. e., 2019), debido a la presencia de estos grupos, el bioplástico presenta una carga más negativa que el adhesivo inicialmente empleado, lo que genera una mayor fuerza repulsiva en estos grupos funcionales cargados contribuyendo a un mejor procesado del bioplástico.

La lignina interacciona con las fibras de celulosa, que contienen los grupos hidroxilo y carbonilo provocados por el ácido oxálico, mediante enlaces de hidrógeno y fuerzas de Van der Waals dando lugar a complejos supramoleculares de lignina-celulosa, lo que le confiere una alta resistencia mecánica al bioplástico obtenido. La lignina presenta un carácter anfipático debido a sus cadenas laterales hidrófilas, ya que contienen grupos hidroxilo, y a su estructura hidrófoba, esta propiedad le confiere al bioplástico una buena estabilidad en agua y resistencia mecánica, puesto que las cadenas laterales polares pueden interactuar con las fibras de celulosa proporcionando buena resistencia mecánica, mientras que la estructura apolar evita la permeación del agua. Además, el bioplástico se degrada a una temperatura de 357 °C, por lo tanto, se puede decir que tiene una buena estabilidad térmica (Xia Q. C., 2021).

5. Conclusiones

En base a los resultados obtenidos, se puede decir que en este trabajo se alcanzaron los siguientes objetivos:

1. Se preparó el material compuesto a partir del adhesivo fabricado en Betanzos HB, el cual se empleó como resina, y las fibras restantes del proceso de formación de los tableros, utilizadas como material de refuerzo.
2. Modulación de las características del material compuesto para obtener las mejores propiedades posibles. De estos experimentos se llegó a la conclusión de que la mejor forma de obtener el material compuesto con mejores propiedades mecánicas es mediante el uso de fibras de > 6 mm, siguiendo la proporción 1:5,33 (g/ml), y para obtener la mejor resistencia al agua es mediante el recubrimiento con parafina o REDEMUL P-18, los cuales, no solo impermeabilizan correctamente al material, sino que no afectan a las propiedades mecánicas.
3. Se estudiaron las propiedades mecánicas mediante ensayos de flexión y pruebas para comprobar la resistencia al agua de todas las variaciones del material compuesto estudiadas.
4. Se llevó a cabo correctamente la síntesis del bioplástico lignocelulósico siguiendo el procedimiento descrito por Xia, Q., Chen, C., Yao, Y. et al. empleando el adhesivo como materia prima para dicho procedimiento.

5. Conclusións

En base aos resultados obtidos, pódese dicir que neste traballo alcanzáronse os seguintes obxectivos:

1. Preparouse o material composto a partir do adhesivo fabricado en Betanzos HB, o cal empregouse como resina, e as fibras restantes do proceso de formación dos taboleiros, utilizáronse como material de reforzo.
2. Modulación das características do material composto para obter as mellores propiedades posibles. Destes experimentos chegouse á conclusión de que a mellor forma de obter o material composto con mellores propiedades mecánicas é mediante o uso de fibras de > 6 mm, seguindo a proporción 1:5,33 (g/ml), e para obter a mellor resistencia á auga é mediante o recubrimento con parafina ou REDEMUL P-18, os cales, non só impermeabilizan correctamente o material, senón que non afectan ás propiedades mecánicas.
3. Estudáronse ás propiedades mecánicas mediante ensaios de flexión e probas para comprobar a resistencia a auga de todas as variacións do material composto estudadas.
4. Levouse a cabo correctamente a síntese do bioplástico lignocelulósico descrito por Xia, Q., Chen, C., Yao, Y. et al. empregando o adhesivo como materia prima para dito procedemento.

5. Conclusions

Based on the results obtained, it can be said that in this work the following objectives were achieved:

1. The composite material was prepared from the adhesive manufactured in Betanzos HB, which was used as resin, and the remaining fibers from the process of forming the boards, used as a reinforcement material.
2. Modulation of the characteristics of the composite material to obtain the best possible properties. From these experiments it was concluded that the best way to obtain the composite material with the best mechanical properties is through the use of fibers of > 6 mm, following the ratio 1:5.33 (g/ml), and to obtain the best resistance to water is through the coating with paraffin or REDEMUL P-18, which, not only properly waterproof the material, but do not affect the mechanical properties.
3. The mechanical properties were studied through bending tests and tests to check the water resistance of all variations of the composite material studied.
4. The synthesis of the lignocellulosic bioplastic described by Xia, Q., Chen, C., Yao, Y. et al. using the adhesive as raw material for this procedure was carried correctly.

6. Bibliografía

- "Xanthan Gum: A Natural Biopolysaccharide for Scientific Water Control". (s.f.). San Diego, California: Kelco, Div. of Merck & Co., Inc.
- Adhesives & Sealants Market*. (2021). Obtenido de MarketsandMarket: <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/adhesive-sealants-market-421.html>
- Agrawal, A. K. (2014). Derivatives and Applications of Lignin. An Insight. *The Scitech Journal*, 1(7).
- Ali, A. R. (2020). Adhesivos a base de polisacáridos. *En Green Adhesives (eds Inamuddin, R. Boddula, MI Ahamed y AM Asiri)*.
- Alvira, P. T.-P. (2010). Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: a review. *Bioresour. Technol*, 4851–4861.
- Anderson, D. M. (1967). *Chem. Soc. C.* . 1959-1966.
- Aracri, E. B. (2014). An enzymatic approach to develop a lignin-based adhesive for wool floor coverings. *Green Chem*, 16, 5, 2597–2603.
- Araki, C. (1956). *Bull. Chem. Soc. Jpn.* . 29, 543.
- Arnodo, D. G. (2020). Lateral lithiation in deep eutectic solvents: regioselective functionalization of substituted toluene derivatives. *Chem. Commun*, 56, 2391–2394.
- Arnott, S. F. (1974). *J. Mol. Biol.* 90, 269-284.
- Aro, T. &. (2017). Production and application of lignosulfonates and sulfonated lignin. *ChemSusChem*, 1861–1877.
- Blanchet, A. C. (2000). *Wood Sci. Technol.* 11–19.
- Bongers, F. J. (2005). The influence of acetylation of Radiata pine in structural sizes on its strength properties. *En European Conference on Wood Modification* (pág. 112). Gottingen, Germany.
- Brahney, J. H. (2020). Plastic rain in protected areas of the United States. *Science*, 368, 1257–1260.
- C., E. C. (1881). *Stanford Patente n° 142*.
- Calvé, L. (1999). *Patente n° 2042476*.
- Calvo-Flores, F. D.-G.-M. (2015). Lignin and Lignans as Renewable Raw Materials: Chemistry, Technology and Applications. *John Wiley & Sons*.
- Carvajal, J. G. (2016). Comparison of lignin extraction processes: economic and environmental assessment. *Bioresour. Technol*, 214, 468–476.
- Chavéz-Sifontes, M. &. (2013). Lignina, estructura y aplicaciones: métodos de despolimerización para la obtención de derivados aromáticos de interés industrial. *Universidad Politécnica de Valencia, Instituto de Tecnología Química*.
- Chen, C. e. (2020). Structure–property–function relationships of natural and engineered wood. *Nat. Rev. Mater*, 5, 642–666.
- Chen, H. &. (2015). Lignocellulose Biorefinery Feedstock Engineering. *En Lignocellulose Biorefinery Engineering, 1st ed.* (págs. 37–86). Cambridge, UK: Woodhead Publishing.
- Chen, H. (2015). Lignocellulose Biorefinery Engineering. Principles and Applications. *Elsevier*.
- Combie, J. (2004). Adhesive produced by microorganisms. *ACS symposium series, ACS Publications*.
- Dea, I. C. (1972). *J. Mol. Biol.* 68, 153-172.

- Duckworth, M. H. (1971). Res. 18. 1 -9.
- El Hage, R. B. (2009). Characterization of milled wood lignin and ethanol organosolv lignin from miscanthus. *Polym. Degrad. Stab.*, 1632–1638.
- Esteghlalian, A. H. (1997). Modeling and optimization of the dilute-sulfuric-acid pretreatment of corn stover, poplar and switchgrass. *Bioresour. Technol.*, 129–136.
- Fan, L. G. (1987). Biotechnology monographs. En *Cellulose Hydrolysis 3*.
- Feizi, Z. K. (2019). Evolving a flocculation process for isolating lignosulfonate from solution. *Sep. Purif. Technol.*, 222, 254–263.
- Fengel, D. &. (2011). Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions. *Walter de Gruyter*.
- Frank, F. C. (1970). The strenght and stiffness of polymers. *Proc. R. Soc. London*, 319, 127-136.
- Garay, R. H. (2012). Tratamiento químico de acetilación en madera de pinus radiata. *Maderas. Ciencia y tecnología.*, 14(1): 103-113.
- Gardner, D. &. (1986). Forest Products. 36, 61–67.
- Gellerstedt, G. &. (1984). Structural changes in lignin during kraft cooking. Part 4. Phenolic hydroxy groups in wood and kraft pulps. *Svensk Papperstidn*, 115-118.
- Gellerstedt, G. &. (2008). Lignins: Major sources, structure and properties. En *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources* (págs. 201- 224). Amsterdam: M. Naceur Belgacem, & A. Gandini.
- Glicksman, M. (1969). "Gum Technology in the Food Industry". *Academic Press, New York*, 104-111.
- Glicocalix*. (2017). Obtenido de Gliconutrientes: <http://gliconutrientes.es/glicocalix/>
- Goldstein, A. M. (1973). En *"Industrial Gums"* (R. L. Whistler and J. N. BeMiller, eds.), 2nd ed (págs. 317-318). New York: Academic Press.
- González, M. A. (2003). Investigación en madera tratada. Revista AITIM, Asociación de Investigación Técnica de la Madera. *Boletín de información Técnica. N° 224*.
- González, M. A. (2006). Acetilación, sustitutivo de biocidas. Revista AITIM, Asociación de Investigación Técnica de la Madera. *Boletín de información técnica. N° 240*.
- Guadix-Montero, S. &. (2018). Review on catalytic cleavage of C-C inter-unit linkages in lignin model compounds: towards lignin depolymerisation. *Top. Catal.*, 183–198.
- Gurney, C. (1964). Sources of weakness in glass. *Proc. R. Soc. London*, 282, 24-33.
- Hallberg, C. O. (2008). *Washington, DC: U.S. Patente n° 7,465,791*.
- Hong, S. e. (2020). In-depth interpretation of the structural changes of lignin and formation of diketones during acidic deep eutectic solvent pretreatment. *Green. Chem.*, 22, 1851–1858.
- Hull, D. (2003). An introduction to composite materials. Cambridge: Cambridge University Press.
- Ishimatsu, K. M. (1961). Kagaku Kogyo (Osaka): Chem. Abstr.
- Johnson, D. J. (1971). Microstructure of various carbon fibres. En *Proceedings of the First International on Carbon Fibres, their Composites and Applications* (pág. 52). London: Plastics Institute.
- Johnson, D. J. (1980). Recent advances in studies of carbon fibre structure. *Phil. Trans, R. Soc. London*, 294, 443.

- Kazzaz, A. &. (2020). Technical lignin and its potential modification routes: A mini-review. *Lakehead University, Canada*.
- Kazzaz, A. F. (2019). Grafting strategies for hydroxy groups of lignin for producing materials. *Green Chem*, 5714–5752.
- Kennedy, H. M. (1989). Starch-and dextrin-based adhesives. *Adhesives from renewable resources*, 326–336.
- Konduri, M. K. (2015). Production of carboxymethylated lignin and its application as a dispersant. *Eur. Polym. J.* 70., 371–383.
- Lange, H. D. (2013). Oxidative upgrade of lignin-Recent routes reviewed. *Eur. Polym. J.*, 1151–1173.
- Lora, J. (2008). Industrial commercial lingins: Sources, properties and applications. En *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources* (págs. 225-241). Amsterdam: M. Naceur Belgacem, & A. Gandini. Elsevier B.V.
- Lowrie, R. E. (1967). *Glass fibres for high strenght composites. Modern Composite Materials.* . Addison Wesley: L. J. Broutman & R. H. Krock.
- Lu, F. &. (2010). Lignin. In S. Run-Cang, Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biochemicals and Biofuels. *Elsevier B.V*, 169-207.
- M. Glicksman, M. (1969). *"Gum Technology in the Food Industry."*. Academic Press: New York.
- Magat, E. E. (1980). Fibres from extended chain polyamides. *Phil. Trans. R. Soc. London*, 294, 463-472.
- Mahmood, N. Y. (2013). Production of polyols via direct hydrolysis of kraft lignin: effect of process parameters. *Bioresour*, 13–20.
- Marton, J. (1971). Reactions in Alkaline Pulping. *Sarkanen, KV Lignins*.
- McKean, W. (2017). Obtenido de <http://depts.washington.edu/pse406/Notes%20pdf/406-20%20Wood%20Chemicals.pdf>.
- Nadiha, M. N. (2010). Comparative susceptibilities of sago, potato and corn starches to alkali treatment. *Food Chem*, 121, 4, 1053–1059.
- Nedosvitii, V. A. (1994). Use of lignosulfonates as binders in refractories. *Refractories*, 145–150.
- Nimz, H. H. (1983). *Wood Adhesives: Chemistry and Technology*, Vol. 1. New York: A. Pizzi.
- Norström, E. (2014). Gum dispersions as environmentally friendly Wood adhesives. *Ind. Crops Prod*, 52, 736–744.
- Obst, J. &. (1988). Isolation of lignin. En *Methods in enzymology* (págs. 3-12). San Diego CA: W. Willis A., & K. Scott T.
- Oghenejoboh, K. (2012). Effects of starch fermentation on the shelf-life of cassava starch based adhesive. *Br. Biotechnol. J.* 2, 4, 257.
- Papescu, C. &. (2013). The wáter vapour sorption behaviour of acetylated birch wood: how acetylation affects the sorption isotherm and accesible hydroxil content. *J Mater Sci*, 2362-2371.
- Parija, S. M. (2001). Studies of natural gum adhesive extracts: An overview. *J. Macromol. Sci. Part C: Polym. Rev*, 41, 3, 175–197.
- Patel, A. K. (2013). Polysaccharides as adhesives. *Rev. Adhes. Adhes*, 1, 3, 312–345.
- Pizzi, A. (1983). *"Wood Adhesives: Chemistry and Technology"*. New York: Marcel Dekker.

- Proctor, B. A. (1972). Fibre reinforced composite materials. En *Faraday Special Discussions of the Chemical Society. N° 2* (págs. 63-76).
- Proctor, B. A. (1980). Glass fibres for cement reinforcement. *Phil. Trans. R. Soc. London*, 294, 427-436.
- Qué hacemos. Betanzos HB.* (2020). Obtenido de Betanzos HB, S.L. : <https://www.betanzoshb.es/la-compania/>
- Ragnar, M. (2007). *U.S., Washington, DC Patente n° 7,156,952.*
- Rees, D. A. (1972). *Biochem. J.* . 126, 257-273.
- Rocks, J. K. (1971). *Food Technol.* 25, 22-31.
- Rowell, M. R. (2004). *Latest Advancements in the Acetylation of Wood Fibers to Improve Performance of Wood Composites.* Nanjing, China: College of Wood Science and Technology and the Wood-based Panel Research Institute.
- Rowell, R. (2006). Acetylation of wood. *Journey from analytical technique to commercial reality.*
- Rowell, R. M. (2005). Chemical Modification of Wood. En *Handbook of wood chemistry and Wood composites* (págs. 381-420). Madison, WI: USDA, Forest Service, Forest Products Laboratory, and Department of Biological Systems Engineering, University of Wisconsin.
- Saha, S. (2005). Studies of Terminalia bellerica (Bahera), a natural gum, as an additive in a water-based adhesive composition. *J. Adhes. Sci. Technol.*, 19, 15, 1349–1361.
- Sameni, J. K. (2015). Physico-Chemical Characterization of Lignin Isolated from Industrial Sources for Advanced Applications. *University of Toronto, Canada.*
- Sandford, P. A. (1983). Industrial Utilization of Polysaccharides. En *The polysaccharides, vol. 2.* (págs. 466-467). Academic Press, Inc.
- Shen, K. C. (1977). *Forest Products J.* 32–38.
- Shrotri, A. K. (2017). Catalytic conversion of structural carbohydrates and lignin to chemicals. En *Advances in Catalysis Vol. 60* (págs. 59–123). Academic Press.
- Sun, Y. &. (2002). Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresour. Technol.*, 1–11.
- Sustainable Forestry for Bioenergy & Bio-based Products.* (2007). Obtenido de <http://learn.forestbioenergy.net/>.
- Sutton, J. C. (1970). *Can. J. Bot.* 48, 645-651.
- Tribot, A. A. (2019). Wood-lignin: supply, extraction processes and use as bio-based material. *Eur. Polym. J.* 112, 228–240.
- Veldkamp, H. (1961). *Gen. Microbiol.* 26, 331-342.
- Vishtal, A. &. (2011). Challenges in industrial applications of technical lignins. *Bioresour.*, 3547–3568.
- Von Sivers, M. &. (1995). A techno-economical comparison of three processes for the production of ethanol from pine. *Bioresour. Technol.*, 43–52.
- Wang, C. K. (2016). Lignin-based thermoplastic materials. *ChemSusChem*, 770–783.
- Wang, H. e. (2019). Extraction of cellulose nanocrystals using a recyclable deep eutectic solvent. *Cellulose*, 27, 1301–1314.
- Wang, Z. (2011). Bonding strength and water resistance of starch-based Wood adhesive improved by silica nanoparticles. *Carbohydr. Polym.*, 86, 1, 72–76.

- Xia, Q. C. (2021). A strong, biodegradable and recyclable lignocellulosic bioplastic. *Nat Sustain.*
- Xia, Q. e. (2018). Multiple hydrogen bond coordination in three-constituent deep eutectic solvents enhances lignin fractionation from biomass. *Green. Chem*, 20, 2711–2721.
- Yun, X. &. (2017). Food Packaging (ed. Grumezescu, A. M.). *Academic Press*, 147–184.
- Zhao, D. e. (2020). A dynamic gel with reversible and tunable topological networks and performances. *Matter*, 2, 390–403.
- Zhao, X. C. (2009). Organosolv pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis. *Appl. Microbiol. Biotechnol*, 815.
- Zhao, X. S. (2019). Production of biojet fuels from biomass. Sustainable Bioenergy. *Elsevier*, 127–165.
- Zhu, Y. R. (2016). Sustainable polymers from renewable resources. *Nature*, 540, 354–362.