



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

CAMPUS D'ALCOI

Fibras textiles a partir de algas: Sostenibilidad en la industria textil, producción y aplicaciones.

MEMORIA PRESENTADA POR:

Ana Criado Iglesias

Máster en Ingeniería Textil

Convocatoria de defensa: Julio 2020

Índice de contenidos

| | |
|--|----|
| · Introducción | 5 |
| · Objetivos | 7 |
| · Materiales biodegradables | 8 |
| · Proceso de extracción | 13 |
| · Procesos de hilatura | 16 |
| · Propiedades y aplicaciones | 23 |
| · Protocolo de laboratorio | 26 |
| · Referencias | 32 |

La investigación de nuevos materiales biodegradables ha sido objeto de estudio desde el siglo XX, pero no ha sido hasta finales del mismo y la segunda década del siglo XXI, que se han realizado estudios más profundos en las propiedades –biodegradabilidad, biocompatibilidad, reciclabilidad...- que ofrecen este tipo de nuevos materiales y fibras.

Al igual que en otros campos de investigación se han buscado fuentes alternativas como son las energías renovables en sustitución de las energías fósiles, la industria textil se ha visto invitada a seguir este camino hacia lo sostenible y la búsqueda de nuevos recursos.

Recordemos que las industrias textiles actuales, sin importar su campo - automoción, moda, hogar...- contemplan un alto porcentaje de las emisiones atmosféricas y de los vertidos tóxicos de efluentes, es decir, su huella de carbono₁ y su impacto ambiental₂ hídrico₃ hace que sea necesario un cambio hacia una industria más sostenible₄ y respetuosa con el medio ambiente, tal y como marcan los acuerdos de los distintos países europeos y convenios internacionales como el protocolo de Kioto₅.

Estas investigaciones también buscan procedimientos de extracción y de producción de los nuevos materiales, que cumplan con los objetivos de reducción de contaminación y reciclabilidad, o que ayuden a dar solución a fenómenos naturales de eutrofización o a residuos industriales de industrias como la del biodiesel o producción alimentaria de agar-agar.

De esta manera también hablaríamos de la economía circular₆, concepto acuñado por Ellen MacArthur, un nuevo sistema económico y social que tiene como objetivo “la producción de bienes y servicios al tiempo que reduce el consumo y el desperdicio de materias primas, agua y fuentes de energía” según la Fundación para la Economía Circular. Otro concepto ligado a éstos, sería también el de bio-economía. Según la Asociación Española de Bioempresas, la bio-economía se trata de un modelo económico más eficiente en el uso de recursos (materias primas de origen biológico), y en procesos de producción circulares que minimicen los residuos y que, a los generados, sean capaces de darles nuevos usos.

1. Huella de carbono. Medida del impacto sobre el medio ambiente en términos de cantidades de gases de efecto producidos, medidos en unidades de dióxido de carbono_{L2}.

2. Impacto ambiental. Conjunto de posibles efectos sobre el medio ambiente de una modificación del entorno natural, como consecuencia de obras u otras actividades_{L1}.

3. Huella hídrica. Indicador medioambiental que define el volumen total de agua dulce utilizado para producir los bienes y servicios que habitualmente consumimos. Es una variable necesaria que nos dice el agua que nos cuesta fabricar un producto.

4. Sostenibilidad. Desde un punto de vista ecológico, podríamos definir la sostenibilidad como satisfacer las necesidades del presente sin agotar los recursos ni perjudicar los ciclos naturales para las generaciones futuras_{L2}. También la podemos definir desde un punto de vista económico-ecológico como aquello que se puede mantener durante largo tiempo sin agotar los recursos o causar grave daño al medio ambiente_{L1}.

La bio-economía plantea un rumbo hacia la obtención respuestas a desafíos sociales como el cambio climático, la disponibilidad de energía limpia... acelerando el progreso hacia los Objetivos de Desarrollo Sostenible de Naciones Unidas (ODS-NU). Dentro de esta economía, se propone el desarrollo de los bioproductos gracias a la biotecnología industrial. Estos productos podríamos considerarlos la base de las nuevas economías circulares, garantizando un uso racional y sostenible de los recursos disponibles. Estos productos elaborados a partir de biomasa o subproductos industriales, serían transformados mediante procesos enzimáticos y con microorganismos, reduciendo así el consumo de energía y agua, así como de emisiones y contaminantes. Según informes del Plan de Acción para la Economía circular de la Unión Europea (2015-2019), “además de haber impulsado la implementación de nuevas normativas y políticas en ámbitos como el etiquetado ecológico, la gestión de residuos, el uso de bioplásticos o la sensibilización de los consumidores, ha contribuido de forma significativa a la creación de empleo”.

En el trabajo presente, lo que se pretende es dar a conocer el estado actual y la posibilidad de empleo de fibras cuya celulosa sea procedente de algas, como respuesta a un problema cada vez más continuo de proliferación en las costas europeas, puesto que las especies que suelen proliferar (*Cladophora Glomerata*, *Rhizoclonium*) son especies de macroalgas de largos filamentos celulósicos, que dan como resultado celulosa y biopolímeros con un buen grado de biodegradabilidad y biocompatibilidad.

5. Protocolo de Kioto. En diciembre de 1997, en el marco de la Convención de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático celebrada en Kioto, Japón, atendida por los delegados de 160 países, se firma un acuerdo legal, llamado El Protocolo de Kioto, bajo en el cual las naciones industrializadas se comprometían a reducir sus emisiones de efecto invernadero a una media de 5.2% por debajo de las emisiones de 1990 hacia el 2010^{L2}.

6. Economía circular. Es un modelo que prima el aprovechamiento de recursos y la reducción de las materias primas. Este sistema se convierte así en una alternativa al actual modelo de extracción, producción, consumo y eliminación, el modelo económico lineal (Ecoembes)

2. Objetivos

El objetivo de este trabajo es encontrar el/los métodos de extracción y producción de fibras/filamentos derivados de celulosa de algas marinas. Estos métodos deben de ser respetuosos con el medio ambiente y escalables a nivel industrial, para llevar a cabo con ellos una producción sostenible de fibras biodegradables.

- Emplear recursos de biomasa de algas, solucionando dos problemas medioambientales: los residuos de producciones de bio-oil y/o biogas, y los residuos de algas que llegan a las costas provenientes de la eutrofización.

- Encontrar y reproducir a gran escala procesos de fabricación de filamentos de celulosa de algas marinas.

- Emplear distintas especies de algas para lograr conservar la pigmentación natural y no someter las fibras a procesos de tintado.

- Emplear dichos filamentos en tejeduría para lograr fabricar tejidos que se empleen en la industria textil-moda.

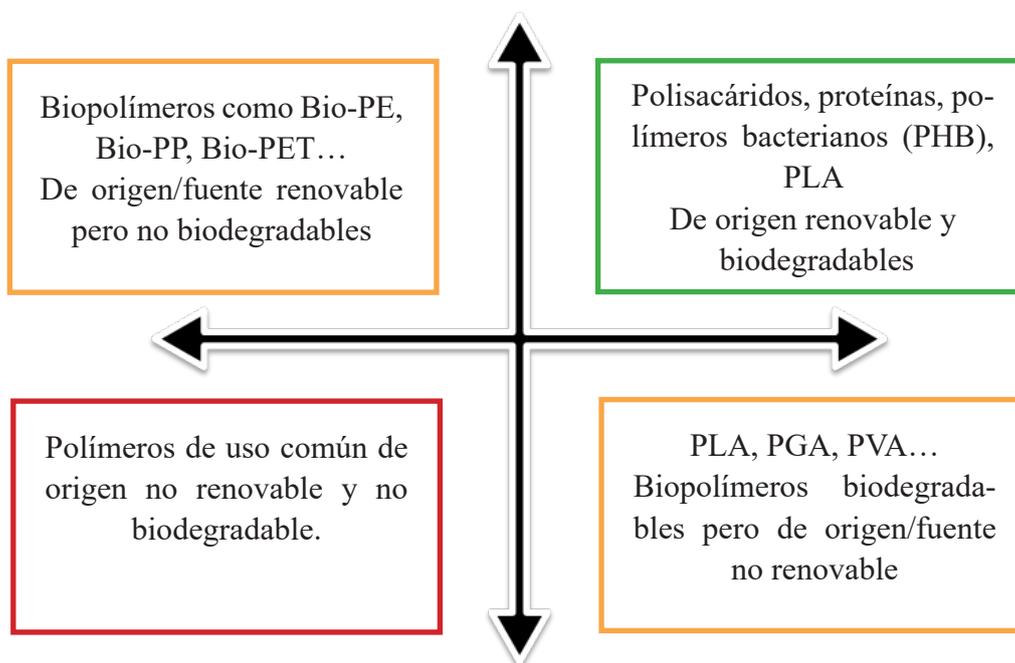
- Lograr desarrollar textiles con propiedades beneficiosas para la piel.

3. Materiales Biodegradables

3.1 Definición de material biodegradable

Podemos definir como biodegradable, cualquier sustancia que, sin actuar sobre ella, puede descomponerse y ser absorbida por el ecosistema_{L2}, es decir, que puede ser degradada a materiales orgánicos mediante una acción biológica de los organismos presentes en un ecosistema_{L1}.

Dentro de estos materiales biodegradables, nos podemos encontrar varios tipos, entre ellos, las propias fibras naturales (celulósicas y proteicas), y los polímeros obtenidos a partir de ellas, con mayor o menor porcentaje de biodegradabilidad.



Esquema de clasificación de polímeros

Los biopolímeros son macromoléculas que están presentes en los seres vivos, pudiendo muchos de éstos ser sintetizados por el ser humano gracias a las distintas disciplinas de la biotecnología. Existen tres familias fundamentales: las proteínas (fibroínas y globulinas), los polisacáridos (celulosa, alginatos, quitosano...) y los ácidos nucleicos, además de algunos politerpenos, polifenoles o polihidroxicanoatos producidos por algunas bacterias o extraídos de fuentes naturales como el caucho. Para obtener estos polímeros biodegradables, primero se extrae la celulosa de las materias primas, en el caso de las investigaciones más actuales respecto a los biopolímeros obtenidos de algas, se trata de extraer o bien el alginato, o bien la celulosa y el alginato de las algas, para obtener los polímeros y las fibras celulósicas que posteriormente serán tratadas y procesadas para obtener los filamentos o los hilos.

Estas investigaciones también buscan procedimientos de extracción y de producción de los nuevos materiales, que cumplan con los objetivos de reducción de contaminación y reciclabilidad, o que ayuden a dar solución a fenómenos naturales de eutrofización o a residuos industriales de industrias como la del biodiesel o producción alimentaria de agar-agar. Otro factor a tener en cuenta, es el de contaminación y/o modificación de los eslabones dentro de la cadena alimentaria, es decir, el aprovechamiento de las fuentes del nuevo material no debe comprometer el equilibrio del ecosistema ni en su extracción ni en su producción.

Estos biopolímeros pueden ser procesados junto con otros polímeros para obtener fibras bicomponentes, que respondan a ciertas necesidades mecánicas o características especiales del tipo ignífuga, conductora...de esta forma el porcentaje de biodegradabilidad de la fibra resultante sería inferior que si se procesase el biopolímero por su cuenta, o si no se realizasen los acabados especiales sobre los filamentos.

3.2. Fuentes de Materiales Biodegradables

En la búsqueda de soluciones para obtener materiales a partir de fuentes renovables, normalmente las investigaciones se han centrado en aquellas fuentes renovables terrestres, es decir, en las fibras naturales animales y vegetales terrestres, en aumentar sus propiedades y encontrar procesos de extracción, limpieza y producción más sostenibles y menos contaminantes. Pero en los últimos años de investigaciones innovadoras, se ha recuperado el interés en las fibras naturales vegetales marinas, es decir, aquellas que provienen de las algas, otro de los recursos naturales disponibles a nuestro alcance y empleados en la actualidad por industrias como la farmacéutica, la alimenticia o la de los biocombustibles.

En 2014, en el contexto de la mayor feria de biotecnología del sur de Europa, BioSpain, ya se habló de la importancia en los años venideros de la biotecnología marina, también conocida como biotecnología azul. En esta convención se reunieron empresas importantes y asociaciones del sector como la ASEBio (Asociación Española de Bioempresas), Pharma Mar, Glycomar, el CIECESE de Méjico o la portuguesa AlgaPlus, donde todos ellos demostraron que “elementos y recursos naturales como las algas se han convertido en una oportunidad de negocio para sectores muy diversos”^{EC1}. Dentro de los proyectos europeos que se están realizando dentro del programa LIFE^{EU1} de la UE, destaca el desarrollado en el instituto AITEX, llamado Sea Colors^{EU2,EU3}, que ha desarrollado una serie de tintes a partir de algas, en la búsqueda de “un sustituto de los tintes sintéticos que se usan en la industria textil actualmente y que consiguen una amplia gama de colores y permiten la producción en masa a buenos precios”. Dentro de este mismo programa (LIFE), se estimaba que hasta el fin de su duración (2016) más de 460 compañías se beneficiarían del proyecto.

Las algas son un recurso natural de renovación cíclica y de fácil cultivo, que se pueden cultivar según diferentes métodos en función de la especie y del producto final que queramos obtener, es decir, tanto se pueden obtener de las mismas costas, como ser cultivadas en cultivos terrestres, donde pueden controlarse condiciones como la luz, la temperatura, los nutrientes...

En la actualidad, no son tantos los proveedores de algas^{MP1} destinadas a producción textil como los destinados a industria alimentaria, aunque en España, nos los encontramos concentrados en las Islas Canarias - lugar donde se desarrollan gran cantidad de investigaciones de biotecnología azul en la UPLGC^{MP3}-, en Andalucía^{MP4} y en la Costa Cantábrica^{MP2} (Instituto Español de Oceanografía, en el centro oceanográfico de Santander).

Si bien es cierto que nos podemos encontrar estas especies de algas y macroalgas a lo largo de todas las costas europeas, la calidad del extracto y/o de la celulosa que obtengamos, dependerá del tiempo y el estado en que ha sido recolectada, de las aguas, de si proviene de una industria de extracción del agar-agar... y sobre todo, dependerá de la especie del alga, ofreciendo distintos resultados si se trata de algas tipo Rhizoclonium, Cladophora glomerata o Kelp (Laminaria).

Las fibras celulósicas obtenidas de las estas especies de macroalgas, con largos filamentos celulósicos, se tratan de unas fibras que presentan una alta cristalinidad, y capacidad de conservación de la humedad, por lo que su empleo es muy interesante en las industrias de la cosmética y la industria de la biomedicina.

Al igual que presentan estas características, es interesante saber que los biopolímeros obtenidos a partir de ellas presentan un mayor grado de biodegradabilidad y biocompatibilidad, y buenas propiedades mecánicas.

Las investigaciones realizadas sobre estas macroalgas, han explorado las posibilidades tanto de algas rojas, como algas verdes como algas pardas. De las tres especies, es factible la extracción del agar-agar, aunque las investigaciones que hablan de extracción de la celulosa se centran en su mayoría en las especies de algas verdes del orden Cladophorales, por su mayor presencia y mejor calidad de las fibras celulósicas. Dentro de estas algas verdes, encontramos varias especies de Cladophoras (Glomerata, Rupestris)^{E4,E11,E15}, Rhizoclonium^{E4,E15}, Valonia^{E4,E11,E15} o Boergesenia^{E4,E11,E15}. Con respecto a las algas pardas, cabe destacar las investigaciones realizadas sobre las especies de Laminaria (hyperborea, digitalia)^{E6,E7}, Gracilaria (elegans, bursa-pastoris)^{E20,E21,E22} y Gelidium (sesquipedale)

^{E8,E16,E20}

El crecimiento de estas especies de algas verdes, en concreto las Cladophoras Glomerata y Rupestris, se ha estudiado y se han determinado los parámetros óptimos.

Como ya se ha recalcado antes, su cultivo es fácilmente replicable en cultivos terrestres, ajustando los parámetros del lugar de crecimiento:

- Temperatura entre 15-30°C^{C6}, encontrándose los mejores resultados entre 20-25°C^{C1,C2,C3}.
- Luz. Ciclos solares 12h^{C1,C2,C5}, aunque si se quiere mayor crecimiento en el menor tiempo posible, 24h de exposición a la luz^{C4}.
- Nutrientes:
 - Nitrógeno amoniacal al 50%^{C4}.
 - Salinidad media 0.6 PSU^{C1}.
 - Fósforo diluido 80-160 µg dm⁻³^{C1,C7}.
- Niveles pH alcalinos^{C2}.

Tras establecer estos valores de cultivo, hay que tener en cuenta los periodos de crecimiento y madurez del alga. Al tratarse de unas especies de algas que proliferan con temperaturas cálidas, su fase de crecimiento se verá en los primeros meses de verano^{C1} (hablando del hemisferio norte), y su mejor recogida se hará pocas semanas después, para evitar una eutrofización de las aguas.

Las diferencias estructurales de las celulosas de las materias primas terrestres y las algas residen en el tamaño de las microfibrillas y el ratio de relación entre α -celulosa y β -celulosa, es decir, cuál de ellas es la dominante. Al igual que otras materias primas de fibras celulósicas, las algas poseen celulosa de monómeros D-Glucosa, hemicelulosa, y poseen ciertas características elásticas gracias a la presencia de las clorofitas. Algunas de estas algas también pueden contener mananos en sus paredes celulares, aunque se observa el predominio de celulosa en la pared celular en la mayoría de las algas verdes (70%)^{E4,E9}.

Dentro de las algas con las que se ha trabajado en los estudios, se han distinguido varios grupos ^{E4}:

- Uno, conformado por especies de algas verdes cuyo mayor componente es la celulosa, que suele ser de alta cristalinidad. Tienden a presentar microfibrillas ordenadas, y con α -celulosa dominante (tipo 0.6 nm orientado).
- Otro con algas cuyas paredes celulares contienen una cantidad considerable de celulosa mercerizada, una derivación de la celulosa. Tienden a formar cintas planas y son β -celulosa dominantes (tipo 0.53 nm orientado).
- Otro pequeño grupo en la que la celulosa no es el componente más presente. También son β -celulosa dominantes (tipo orientación aleatoria).

Centrándonos en las algas marinas verdes, las especies de Valonia o Cladophora, sus celulosas presentan un mayor grado de cristalinidad ^{E4,E9}. Esta alta cristalinidad se debe a la existencia de microfibrillas de celulosa, lo que les confiere un alto grado de orientación de las mismas. En este tipo de algas verdes (Cladophoras, Valonia, o Boergesenia) el tipo habitual de celulosa es 0.6nm y presentan una densidad cercana a 1.64 g/cm³ ^{E4}. Como se ha señalado antes, las fibras celulósicas de algas se caracterizan por presentar una alta cristalinidad, y capacidad de conservación de la humedad, y un alto grado de biodegradabilidad ^{E4,E12}, y biocompatibilidad ^{E7,E8,E24} (tanto fibra celulósica como el biopolímero derivado de ella).

4. Procesos de Extracción

Al tratarse de materias primas de origen vegetal, las algas que empleemos para extraer la celulosa para realizar las fibras, deberán pasar por una serie de tratamientos primero de limpieza, y después de extracción de la propia celulosa, ya sea en forma de filamentos celulósicos, microfibrillas, polvo de celulosa o geles.

4.1 Pretratamiento

Dependiendo de dónde obtengamos la materia prima de la celulosa, es decir, de si tomamos el alga directamente de las costas, de proveedores de cultivo o procedentes de residuos de biomasa de otras industrias, éstas recibirán, o no, uno u otro pretratamiento.

Para la celulosa que se extrae de la biomasa residual procedente de industrias como la alimentaria o la del biodiesel, al tratarse de una materia prima que ya ha pasado por un proceso de extracción – de la agarosa, para obtener agar-agar –, se deberá volver a neutralizar la materia prima y, en caso de encontrarse mezclada, separar aquella que pueda ser vuelta a utilizar.

Para la celulosa que se extrae directamente de las algas, que proviene de recogidas de cultivos controlados, o de las costas, podremos encontrar restos de los nutrientes de los que se alimenta el alga, presencia de organismos epífitas, sales minerales presentes en el medio acuoso...y en el caso de ser recogidas de las costas, restos de arenas y rocas^{E21}.

De forma general, se realizará un primer lavado para eliminar organismos epífitas y restos de arenas, rocas, y de parte de las sales presentes en la superficie del alga^{E9,E12}. Después de realizar este primer paso de limpieza, las algas pueden conservarse en condiciones estándares en tanques en los laboratorios, o pasar a secar el alga y prepararla para el propio proceso de extracción. Esta primera limpieza puede realizarse con agua destilada^{E9,E12}, o bien con una solución diluida de metanol^{E13}, a temperatura ambiente, y posteriormente dejando secar el alga bien al aire^{E13}, o secar de manera mecánica^{E16} con temperatura, o tan sólo con temperatura en un horno^{E12}; aunque estudios también hablan de la posibilidad y congelar estas algas, para obtener directamente un polvo de celulosa^{E21}.

Tras la limpieza del alga o la biomasa^{E9,E15}, y su posterior secado^{E12,E16}, se procede a dos tratamientos: uno alcalino y otro de blanqueamiento. En los diferentes estudios consultados, no se especifica de manera concreta el efecto de realizar uno u otro antes de otro, aunque en la mayoría de ellos se prefiere realizar el tratamiento de alcalinización antes que el de blanqueamiento.

· Tratamiento con alcalino. De manera general se emplea el reactivo NaOH en pequeñas cantidades, diluido en agua destilada, a temperaturas altas (60°C-150°C)^{E8,E13,E14,E16}, en tiempos comprendidos entre 2h^{E8,E9} a 12h^{E13}. Después de este tratamiento se procede de manera general a realizar un baño con agua destilada, hasta alcanzar un pH neutro^{E9,E13,E14}.

· Tratamiento de blanqueamiento. Se realiza un tratamiento oxidativos blanqueantes, para eliminar el pigmento/la coloración natural del alga. Consiste en someter a la fibra a un baño de NaClO_2 (en pequeñas cantidades que varían según el estudio consultado)^{E9,E13,E16}, a altas temperaturas durante tiempos comprendidos entre 2h^{E16} - 3h^{E9,E13}. Hay estudios que sugieren añadir a este baño una solución de acetato^{E13}, y otros que apuestan por plantear un proceso más sostenible. El empleo de cloritos en los procesos de blanqueamiento hace que los efluentes resultantes de estos baños sean altamente contaminantes, y proponen el empleo de peróxido de Hidrógeno H_2O_2 en sustitución, como alternativa^{E8}. Tras realizar este tratamiento, se procedería a realizar un baño con agua destilada hasta alcanzar un pH neutro^{E8,E9,E13,E16}.

4.2 Extracción/Aislamiento de la celulosa

Existen varios tratamientos a los que someter a las fuentes naturales de fibras celulósicas, para obtener la celulosa. Dicha extracción se puede hacer por medio de una hidrólisis con ácidos, una oxidación TEMPO-medida, un tratamiento físico/mecánico de desintegración, o hidrólisis asistida por enzimas. De todos ellos, los tratamientos más efectivos ha resultado ser los de hidrólisis, tanto enzimática^{E9}, como la realizada con ácidos^{E16,E22}, siendo esta última la más efectiva de las dos.

Como se ha descrito anteriormente, previo al tratamiento de extracción vía tratamiento de hidrólisis con ácido o con enzimas, se realizarán tratamientos de limpieza, álcali y de blanqueamiento.

· Tratamiento de hidrólisis asistida por enzimas, o Hidrólisis enzimática, consiste en un proceso en el que un grupo de enzimas actúan con efecto catalítico hidrolizante, es decir, producen una ruptura de los enlaces de la molécula de la celulosa. En los estudios consultados^{E9}, emplea una cantidad pequeña de las enzimas catalizadoras, el medio para realizarla tiene un pH próximo a 5, y debe estar en condiciones de agitación continua para que se degrade la celulosa de la manera más óptima.

· Tratamiento de hidrólisis con ácidos. Como ya se ha recalado antes, la hidrólisis con ácidos resulta muy efectiva con las fibras lignocelulósicas, puesto que permite romper en cadenas nanométricas más pequeñas, las cadenas poliméricas de la celulosa que se trata^{E8}. Esta hidrólisis con ácidos se realiza a altas temperaturas (45°C - 110°C)^{E9,E16,E23}, en unos tiempos que oscilan entre las 45min - 3h^{E9,E13,E16,E23}. Este tratamiento se puede realizar con HCl , H_2SO_4 o H_3PO_4 ^{E8,E13,E14,E16,E23}, resultando el más empleado el HCl . Existen estudios que proponen la combinación de estos ácidos para realizar la hidrólisis^{E8}, o que sugieren la alternancia de una hidrólisis ácida y una alcalina^{E23}.

Tras este tratamiento, se procede a un tratamiento mecánico y un lavado de las fibras resultantes ^{E13,E16,E23}.

- el lavado se realiza con el objetivo de eliminar cualquier resto de químico que pudiera quedar, hasta conseguir un pH neutro. Tras esta operación, bien puede realizarse el secado mecánico, o dejar secar el producto a temperatura ambiente ^{E16}.

- el tratamiento mecánico consiste en secar por medio de centrifugación, a baja temperatura con un tiempo aproximado de 20min a unas 12000rpm ^{E16}.

Después de este tratamiento mecánico, si se quisieran obtener nanocristales o polvo de celulosa, se sometería un tratamiento mecánico de cizallamiento, para obtener partículas de menos tamaño ^{E23}. También se podría realizar un baño de ultrasonidos a la celulosa obtenida, homogeneizando la mezcla, durante 5min, para obtener una especie de gel ^{E16,E23}.

5. Proceso de Hilatura Química

Para conseguir productor una fibra polimérica, el polímero debe convertirse a estado líquido o semilíquido/viscoso, y estar o no disuelto en una solución, o ser fundido por calor. Estos procesos hacen que las cadenas moleculares se liberen, es decir, que pasen de estar asociadas unas con otras, a poder moverse independientemente. El polímero resultante se extruye a través de una hilera perforada, saliendo de ella como hilos líquidos finos que se endurecen formando unos tubos sólidos, con todas las características superficiales de un filamento. En el proceso de extrusión para formar el filamento, se sigue de un proceso de endurecimiento de los mismos, llamado hilatura – término propiamente empleado en la industria de manufactura textil-^{L5}.

El hilado en fibra se emplea en la fabricación de fibras sintéticas. En este tipo de hilado, el polímero líquido es extruido a través de hileras perforadas con el objetivo de formar filamentos delgados^{L5}. Conforme avanzan, los filamentos se solidifican y posteriormente se combinarán con otros, para formar hilos, o serán estirados para obtener polímeros con determinadas propiedades mecánicas^{L5}.

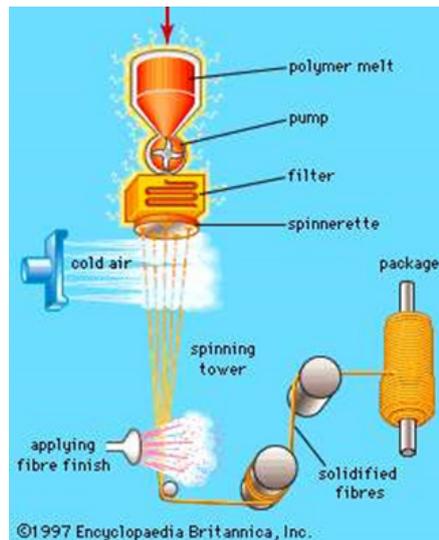
Se pueden emplear distintas técnicas de hilatura en la producción de fibras artificiales o hechas por el hombre, como son la hilatura por solución (hilatura en seco o en húmedo), hilatura por fusión, hilatura por gelificación e hilatura por emulsión, siendo estas dos últimas variantes de la hilatura por solución^{L4,L5,L6,L8}.

· Hilatura Fusión.^{L5,L8} Se trata de un proceso directo, que puede trabajar a altas velocidades, y cuyos costes, no son elevados dado que su producción es alta, y no precisa de disolventes ni lavados posteriores de la fibra / filamento obtenido. (PET, PA, NYLON, PE, PP...)

En este proceso, el polímero se encuentra en forma de gránulos, pellets o granza, que se introducen por una boquilla y se van fundiendo. El polímero en el nuevo estado (solución viscosa) se desliza hasta y por un tornillo sin fin, que permite realizar el proceso de extrusión con un polímero homogéneo y sin tener atascos. Éste sale a una zona de procesado llamada torre de hilado. En esta zona, se solidifica el polímero fundido, por medio de aplicación de aire frío, y las fibras son recolectadas a altas velocidades, tras aplicárseles un tratamiento de acabado.

Estos filamentos, que pasarán por una serie de cilindros de estirado y enfriado, serán posteriormente bobinados, pudiendo juntarse o trenzarse entre ellos. En el llamado proceso de orientación de hilatura, las fibras pueden permanecer alineadas u orientarse varias veces, variando respecto a su longitud original.

Las bobinas pueden ser recolectadas directamente de la torre de hilado el filamento continuo, mientras que pueden darse otras líneas en las que los filamentos sean cortados en fibras más cortas. Algunos filamentos realizados por este método pueden ser producidos por una hilera de un solo filamento, o aguja, para obtener un monofilamento con un diámetro mayor que otras fibras textiles.



Esquema de las fases del hilado por fusión. ^{L6}

- Hilatura por solución ^{L5,L8} Es uno de los métodos de preparación de fibras artificiales. La hilatura por solución incluye la hilatura en seco y la hilatura en húmedo. En ambos métodos, la solución polimérica se bombea a través de un filtro y se pasa por los agujeros de una hilera perforada. El solvente es posteriormente eliminado, y se deja sólo la fibra.

- Hilatura en seco ^{L5,L6,L8}. Se trata de un proceso directo en el que se emplean disolventes caros para cada polímero, pero no necesita de lavados posteriores de la fibra/filamento obtenido. (Viscosa, Acrílicas, Modacrílicas, Aramidas...)

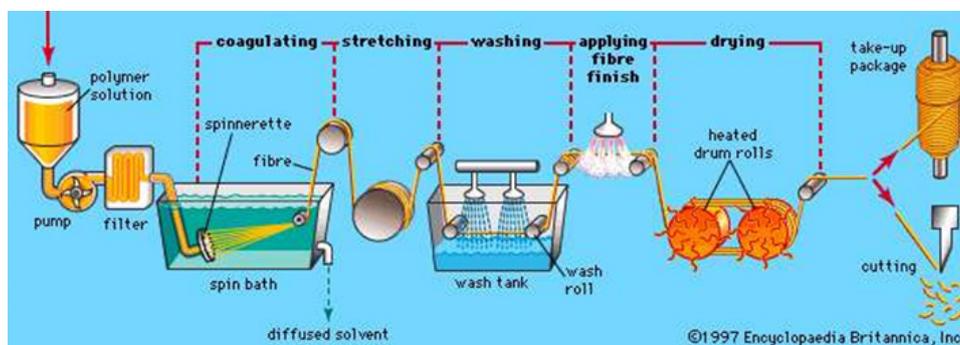
En este procedimiento, la solución polimérica se empuja a través de una hilera que desemboca en una columna calentada con aire, llamada torre de hilado, donde el disolvente se evapora, y queda la fibra. La fibra resultante puede contener todavía algún resto del disolvente, que debe ser eliminado posteriormente por tratamientos de lavado o calor. Seguidamente, se aplica un estirado mediante un sistema de cilindros, y se procede a aplicar un tratamiento de acabado, o directamente se puede bobinar o cortar en fibras más pequeñas.

- Hilatura en húmedo ^{L4,L5,L6,L8}. Se trata del proceso de hilatura más antiguo, por ello emplea disolventes y necesita de procesos de blanqueado, lavados...posteriores, y las fibras obtenidas son frágiles hasta que se secan. (PA, Acrílica, PU, Aramidas...)

En este proceso de hilatura química, el polímero para crear la fibra, se encuentra disuelto en una solución ^{L4}. La solución pasa por el sistema de alimentación, donde se la somete a una presión que la hace salir a través de una hilera perforada. Durante este proceso, de manera general, el cabezal de la hilera se encuentra sumergido en un baño de hilado, o baño de coagulación, en el que el disolvente se disuelve y separa del material extruido, y un no solvente, normalmente agua, que se difunde en el material extruido. En este baño líquido, o baño de coagulación, el polímero no es soluble. El gel resultante debe ser orientado por estiramiento durante este estado en el que el polímero está coagulando, o recoger del baño y someter al mismo tratamiento a las recién formadas fibras.

En este punto la fibra, que contiene el disolvente y el no solvente, se vuelve a lavar con el no solvente. A partir de esta fase, se puede aplicar un acabado a la fibra, como lubricante para que se pueda emplear fácilmente en las operaciones posteriores. Las fibras se secan por medio de procesos mecánicos, y posteriormente pueden ser bobinadas, o cortadas en fibras más cortas.

El líquido del baño coagulante es específico del polímero que está siendo extruido, es decir, la solución polimérica se hila en un baño de hilado que contiene un líquido elegido por su capacidad para extraer el solvente lo que permite que éste precipite y se formen los filamentos sólidos que queremos^{L4,L5}. Los químicos empleados en la hilatura en húmedo pueden incluir ácidos, álcalis, agentes redos-oxidantes y blanqueantes. En este método, es posible recuperar el solvente, aunque el arrastre del líquido coagulante en el filamento ralentiza la velocidad de producción^{L4,L6}. Empleando este proceso, obtenemos una alta productividad, dado que la capacidad de hilar con las hileras perforadas con varios cientos de agujeros es mayor que la de una sola hilera. A pesar de tratarse de un proceso más lento por la velocidad aplicada a los rodillos, y la posibilidad de recuperar el disolvente y el baño de coagulación, su productividad es mayor que la de la hilatura en seco.



Esquema de las fases de la hilatura en húmedo^{L4,L6}

· Hilatura por gelificación.^{L6} Técnica de hilado empleada originalmente con soluciones con alto contenido de sólidos (semisólidos). En su adaptación moderna, este proceso se emplea para aquellos polímeros de alto peso molecular, que son disueltos en un disolvente a baja concentración, obteniendo una solución muy viscosa. Esta solución se puede hilar por medio de hilatura en seco o en húmedo, en la que se retendría la mayoría del solvente, obteniendo un gel mezcla de polímero y disolvente. Mientras que en estado de gel, la fibra se puede estirar, con el objeto de estirar las moléculas del polímero a un estado de elongación, en vez del estado sólido en el que las cadenas moleculares se encuentran “dobladadas”. De esta manera obtenemos fibras con unas altas propiedades mecánicas, como una muy alta resistencia.

· Hilatura por reacción/ reticulación polimérica.^{L5} Se trata de un proceso similar a la hilatura en seco, pero con un paso adicional, que consiste en la unión cruzada de los monómeros para crear un nuevo polímero utilizando una reacción en cadena extendida. De esta manera las cadenas más cortas reaccionan para formar cadenas más largas e interconectadas, y ello nos permite obtener fibras de polímero con buenas propiedades mecánicas. (Poliéster-elastano)

· Hilatura por emulsión.^{L6} Algunos polímeros no fundibles e insolubles pueden ser transformados y reducidos a un polvo, que se mezcla en una solución con otro polímero, y se hilan fibras con dicha solución. El polímero soluble puede ser quitado por un disolvente, o por quemado, y ser recolectada la fibra residual. Este proceso se puede emplear para hacer fibras de fluorocarbonos, que tienen puntos de fusión extremadamente altos. Incluso los materiales que no son polímeros – materiales inorgánicos como los materiales cerámicos- pueden ser suspendidos en una solución de un polímero barato, y ser hilados en fibra. Estas fibras se emplean en sustitución de las fibras de asbestos.

· Electrospinning.^{L8} La técnica de hilatura química del electrohilado, consisten en la fabricación de fibras a partir de una solución polimérica, basada en la aplicación de un alto voltaje y las consecuentes interacciones electrostáticas de la solución polimérica.

La solución se introduce por el sistema de alimentación, y se dirige hacia el extremo de una punta dispensadora, donde se le induce un alto voltaje; la solución excedente sobresaldrá en el extremo de la aguja en forma de gota, que, debido a su carga y a la interacción eléctrica, se estirará hasta formar un cono (Cono de Taylor), y, llegado un punto crítico, se producirá un flujo constante de la solución, dando lugar a un hilo. Se genera un proceso de batido debido al efecto de giro de la punta. Este hilo se dirigirá a una placa situada frente a la aguja, donde se secará gradualmente. Se suele emplear para la creación de fibras nanométricas, y, como consecuente, nanomateriales (nanomats, nanocomposites, nanofibras de refuerzo, fibras de alta resistencia...).

Estas fibras suelen presentar una estructura molecular orientada, con un mínimo de defectos.

- La mayoría de los materiales conseguidos con esta técnica se orientan hacia las industrias de biomedicina, de reconstrucción de tejidos, y emplean polímeros con un alto grado de biocompatibilidad.

- Otro de los campos de aplicación de los materiales obtenidos es el de las fibras de alta resistencia, es decir, fibras resistentes a altos esfuerzos mecánicos, gracias a la configuración de su estructura molecular. Entre estos materiales de alta resistencia, también se encuentran los nanocomposites, sobre todo en lo que se refiere a la mejora de la interacción matriz-fibra de refuerzo.

Dentro de los artículos seleccionados para realizar este trabajo, se encuentra la predisposición por sus autores a llevar a cabo una hilatura en húmedo y electrohilatura, para obtener los filamentos celulósicos de la celulosa extraída de las algas anteriormente mencionadas. Es interesante destacar que los polímeros obtenidos a partir de ellas (biopolímeros) presentan un mayor grado de biodegradabilidad y biocompatibilidad, sin perder las características y propiedades mecánicas que ofrecen las fibras artificiales que se obtienen por electrohilatura o por hilatura en húmedo. Tras crear estas fibras, se pueden emplear en hilatura y procesos de tejeduría convencionales, recientes estudios han demostrado que dadas las propiedades mecánicas de estos biopolímeros, es interesante observar los resultados que ofrecen como refuerzo de composites (Green-composites).

Como hemos dicho anteriormente, los métodos elegidos y que presentan mejores calidades y propiedades de producto para este tipo de fibras, son la hilatura en húmedo y la electrohilatura.

· Respecto a los resultados obtenidos de los estudios realizados mediante la técnica de electrohilatura y los parámetros empleados en ellos:

- Se emplea un alto voltaje (entre 7.5 y 80 kV)_{E1,E3,E19}, y una intensidad entre 0.07 – 0.1 mA_{E3}.
- Se pueden emplear tanto colectores rectangulares_{E3}, como circulares_{E1,E19}.
- La distancia del electrodo al sustrato suele ser de unos 250-50mm_{E1,E3} y entre electrodos, de unos 240mm_{E3}.
- Las agujas empleadas suele tener un calibre de 16-20G_{E1,E19}, o en otras opciones, se emplean boquillas de pequeño diámetro (0.9mm)_{E3}.
- Las condiciones en las que se desarrollan son de temperatura ambiente (22 -23 ° C)_{E1,E3,E19} y con una humedad relativa del 30-40%_{E3}.
- Como polímero/agente de hilatura se emplean tanto el PEO (Poli (óxido de etileno), un polímero biocompatible, que mejora la solubilidad de las soluciones)_{E1,E3}, y DMSO (Dimetil-sulfóxido)_{E19}. La concentración en la que se encuentren ambos, dará como resultado fibras de mayor o menor finura, a escala nanométrica; es decir, podremos obtener fibras más finas a menores concentraciones_{E1}, y mayor regularidad en los mats o fieltros resultantes_{E3}. En términos generales, suelen ser fibras de diámetro regular, con pocas variaciones entre ellos_{E1,E3,E19}.
- El empleo de agentes como el PEO para facilitar el hilado, reduce el empleo de otros aditivos más contaminantes_{E3}, y da lugar a opciones más sostenibles de producción.
- Existe una técnica actual que combina la electro-hilatura con la hilatura en húmedo_{E19}, consistiendo ésta en someter a las fibras obtenidas por medio de electro-hilatura, a un baño de coagulación posterior para mejorar sus propiedades.

· Respecto a los resultados obtenidos de los estudios realizados mediante la técnica de hilatura en húmedo, y los parámetros empleados en ellos:

- Se trabaja tanto con hileras perforadas (unos 30 agujeros, de unos 0.03-0.08mm)_{E6,E20}, como con agujas de 18-20G_{E17,E19}.
- La velocidad de alimentación de los rodillos, es decir, la velocidad con la que se recolectan los filamentos tras el baño de coagulación, varía según los estudios consultados, algunos apuntan aprox. 50m/S_{E17}, 50 r.p.m. _{E20}, o 5.9-9.7 m/min _{E6}.
- La columna de carga se mantiene a temperatura ambiente, es decir 25 \pm 3°C_{E6,E19}.
- La solución suele incorporar polímeros/agente de hilatura como el DMSO_{E19,E20}.
- El (primer) baño de coagulación suele emplear productos como CaCl₂ _{E20}, CaCl₂ en soluciones acuosas de MeOH_{E6}, o Etanol en soluciones acuosas_{E20}.
- El segundo baño de coagulación o baño adicional, suele hacerse con los productos citados (Etanol_{E17,E20}, MeOH_{E6}) diluidos o combinados_{E17,E20}, aplicando después baños de agua destilada a los filamentos resultantes para eliminarlos_{E17,E20}.
- Las fibras suelen ser tratadas con algún tipo de producto que facilite su empleo en procesos de tejeduría (ceras siliconas, lubricantes...)_{E20}
- Se emplean sistemas de rodillos para alinear y secar los filamentos, y posteriormente bobinarlos.

Al tratarse de un material aplicable también en productos como los nanocomposites o filtros, existen otra serie de técnicas que emplean la fibra celulósica obtenida utilizando otros procesos

- Biocomposites y nanocomposites_{E12}. Suelen emplearse técnicas de modelado por compresión, con lo cual se tienen en cuenta las temperaturas de trabajo de las resinas con las que se combinan como de la propia fibra. Dependiendo de la resina empleada, se trabaja a presiones de entre 0.35-0.7 MPa, y a temperaturas entre 90-180°C, con tiempos de residencia de entre 60-150", añadiendo en diferentes tiempos las fibras nanocelulósicas.

- Microfluidización_{E9}. Mediante un proceso mecánico de mezcla, y tras 12h de estar sumergidas en agua, se "amasan" las fibras celulósicas hidrolizadas obtenidas de la extracción, a una velocidad de 20.000 r.p.m. durante 30", obteniendo una solución. Ésta se pasa posteriormente por una cámara de microfluidización 10-20 veces, obteniendo fibras de 10-30 nm de largo, con diámetros de 10-40 nm, que podrán ser empleadas posteriormente.

- Plásticos foam/espumas (Patente registrada) ^{E15}. En este caso, nos hablan de los métodos de creación de plásticos a partir de polímeros biodegradables realizados a partir de celulosa de algas, empleando métodos de *foaming* acuosos o métodos de *wet-pulping*. Se insiste en la importancia de las dos fases del material (sólido y gas), y en la importancia de la elección del método de extrusión del mismo, para poder crear ese producto final con estructura de espuma. Éste se suele dar por medio del método de expansión mediante inyección de aire/gas, como se hace en otros polímeros de uso más extendido como el Poliuretano o el Poliil.

Podemos entonces decir que, dependiendo del producto final a realizar, nos interesará más emplear una u otra técnica. Si planteamos emplear las fibras celulósicas como refuerzo en (nano)biocomposites, se empleará el material extraído con las técnicas de producción de composites; si pretendemos obtener biopolímeros para su posterior hilado y tejeduría, emplearemos cualquiera de las dos técnicas de electro-hilatura o hilatura en húmedo, ya que ambas son factibles de escalar a nivel industrial, y ambas nos presentan opciones de mejora en cuanto a sostenibilidad y reutilización de productos y/o efluentes generados.

6. Propiedades y aplicaciones

En este apartado, después de haber visto la obtención y extracción, y posterior fabricación de las fibras, veremos 3 puntos fundamentales: las propiedades que nos ofrecen estas fibras celulósicas y biopolímeros obtenidos a partir de la celulosa de algas marinas, las aplicaciones estudiadas de dichas propiedades, y las aplicaciones actuales orientadas hacia el mercado textil-moda de las mismas.

6.1 Propiedades de las fibras celulósicas y biopolímeros obtenidos a partir de algas

En la mayoría de los estudios consultados, se destacan las propiedades de biocompatibilidad y biodegradabilidad de estas fibras poliméricas ; en otros estudios realizados sobre estas fibras y la aplicación de ciertos tratamientos sobre ellas, encontramos que también es viable su uso en campos que impliquen resistencia a la llama, propiedades antibacterianas, propiedades conductoras, o la mejora de propiedades mecánicas.

- Biocompatibilidad. Definimos un objeto o material como biocompatible_{L1} cuando, al ser introducido o puesto en contacto con tejidos del organismo, no produce reacciones alérgicas, inmunitarias... en éste. El empleo de biopolímeros con esta característica, permite emplearlos en campos de investigación como los de la medicina_{AP5}, farmacia_{AP7} y biotecnología médica_{AP5,AP6,E4,E5,E16,E17,E20}.

- Biodegradabilidad. Como hemos mencionado antes, es la cualidad de una sustancia que hace que pueda ser degradada por acción biológica. Al tratarse de un biopolímero, producido por a partir de la celulosa de una materia prima biodegradable, el porcentaje de biodegradabilidad resultante es muy alto, aunque puede verse comprometido al tratarse con ciertos químicos empleados en algunos acabados, que resultan tóxicos para el medio ambiente.

- Resistencia a la llama_{AP1, AP3, AP4} y estabilidad térmica_{AP1,AP9,AP11,E4,E13,E16}. Esta cualidad se logra aplicando una serie de tratamientos que se pueden dar tanto en formación del filamento (tecnología core-shear), como a posteriori, tanto en formato filamento como en formato tejido.

- Propiedades antibacterianas. En este caso nos referimos a tratamientos, acabados_{AP2} o producción de las fibras_{AP4, AP5}, que añadan la propiedad de “combatir” bacterias a la fibra o al textil final. En la actualidad, muchos de estos tratamientos ya se realizan con componentes de origen natural con un alto grado de biodegradabilidad o derivados de los mismos, como es el quitosano (polisacárido presente en la naturaleza, en los exoesqueletos de moluscos).

- Fibras textiles conductoras. Al igual que otras fibras celulósicas, la superficie de las fibras/filamentos obtenidos de la celulosa de algas marinas, presentan condiciones que permiten desarrollar sobre ellas tratamientos que las hagan ser empleadas como base textil en tratamientos cada vez más extendidos de polimerización química *in situ*, como pueden darse con los polímeros conductores del Polipirrol (PPy)_{E4} o la Polianilina (PANI)_{E4}.

- Aumento de las propiedades mecánicas. Estas propiedades se encuentran ligadas en gran medida a la cristalinidad de la fibra, la ordenación de sus cadenas y el formato en el que dichas fibras se empleen en el producto final. En fibras/filamentos y nanocristales de celulosa empleados en nano y bio-composites^{E4,E6,E12,E13,E14,E16}, se observan grados altos de interacción matriz-fibra^{E12} de refuerzo en las fibras previamente tratadas, un aumento del módulo elástico^{E4,E6,E12,E16,E17,E20}, resistencia al impacto^{E4,E13}, máximo de elongación de ruptura^{AP9,E12,E16,E20}, aumento del módulo de Young^{E16,AP9}, estabilidad dimensional, resistencia de flexión^{E14}... y, en composites realizados con resinas, una disminución de la elasticidad, únicamente debido a la rigidez de la propia fibra en comparación con el polímero viscoso.

6.2 Aplicaciones estudiadas

Respecto a las aplicaciones de estas fibras, teniendo en cuenta sus propiedades, encontramos varios campos en los que han sido estudiadas:

- Biomedicina e industria farmacéutica^{AP2,AP3,AP4,AP5,AP7,E1,E5,E6,E7,E17,E21}: regeneración de tejidos y textiles tipo venda para aplicación y transporte de medicamentos. Las principales razones de aplicación en estos campos residen en su excelente biocompatibilidad, la posibilidad de obtener dichas materiales en variedad de formatos (desde filamentos a nanocristales), las excelentes propiedades antiinflamatorias y su no toxicidad.

- Biocomposites y nanocomposites^{AP8,AP9,E2,E3,E4,E8,E11,E12,E13,E14,E16,E20,E23}, como fibras de refuerzo (industrias de la construcción y de automoción) . En los últimos años se han estado realizando estudios sobre el empleo de fibras celulósicas tratadas para la fabricación de composites con mayor grado de reciclabilidad y/o biodegradabilidad, pero que presenten las mismas propiedades mecánicas, o si se pudiera, que se implementasen las mismas, así como una reducción considerable del peso final del composite.

- Industria cosmética^{E1,E5,E21} y moda: productos textiles y prendas con propiedades hidratantes, transpirables y de características similares a los textiles de algodón. Estos productos tratan, de cierta manera, acercar al consumidor, estas fibras y textiles, más allá de las aplicaciones médicas.

En la industria cosmética, son claras las razones de su empleo, ya que, en la actualidad, la preocupación del consumidor por el cuidado personal (sobre todo de la piel) permite introducir este tipo de productos a un mayor número de consumidores. Por otro lado, en la industria de la moda surge el consumidor interesado por adquirir productos funcionalizados, con fibras técnicas y/o propiedades que supongan un extra a la hora de optar por hacerse con él de entre toda la oferta de mercado.

6.3 Productos actuales en el mercado textil

En la actualidad, son varias las empresas y las marcas que comercializan y apuestan por las nuevas fibras textiles, y aproximan los productos textiles realizados con éstas al mercado, es decir, dan a conocer a los consumidores estos textiles y los ponen a su alcance, más allá del ámbito de la biotecnología, la medicina y la industria de los composites.

La búsqueda de fibras naturales vegetales se ha acrecentado debido a la necesidad de cubrir la demanda global de las mismas para industrias como la de la construcción, la automovilística o la textil. La elección de emplear algas como materia prima en estas fibras, viene derivada de su mayor estabilidad térmica y resistencia a altas temperaturas que otras fibras vegetales ya empleadas. En el campo de los biocomposites^{TEX11,TEX13} (de las industrias automovilística y de la construcción), como ya se ha comentado en anteriores apartados, presentan buenas propiedades mecánicas y suponen un giro hacia el mundo de la reciclabilidad y de la biodegradabilidad de una industria muy presente en nuestro día a día.

Entre las industrias que más se está pudiendo beneficiar de estas nuevas fibras, se encuentra la industria textil-moda. Podemos decir que es la parte del textil que es más conocida por el consumidor no especializado.

En este caso, las fibras realizadas a partir de celulosa de algas que se han ido introduciendo en el mercado de moda textil, se han orientado hacia lo que es el mundo textil-hogar y a prendas íntimas y de punto^{TEX1,TEX2,TEX5}, dadas sus propiedades de tacto suave^{TEX1,TEX8}, de transpirabilidad y beneficiosas a nivel hidratante para la piel. Debido a dichas propiedades, a su condición de biopolímero biodegradable y a sus capacidades de adaptabilidad a los distintos tipos de formato de tejeduría^{TEX3}, poco a poco se ha conseguido ir introduciendo en tejidos más allá de los tejidos de rizo o de punto, y permitir mayores formatos que permitan construir prendas con capacidades nutritivas para la piel^{TEX5,TEX18}, que tengan una capacidad intrínseca de protección UV^{TEX7}, y que generen esa sensación de confort en el consumidor. Normalmente aparece combinado con otros biopolímeros y/o polímeros con alto grado de biodegradabilidad. También, dada su resistencia, su aplicación en textil hogar ha podido ir más allá de tejidos de rizo, pudiéndose utilizar en lonas para mobiliario.

En los últimos años, desde institutos de investigación textiles^{TEX13,TEX15,AP9} de todo el mundo, se han realizado estudios y fabricado filamentos experimentales con celulosa de diversas especies de algas, que han reforzado los conocimientos que se tenían de ellas: las fibras poseen un tacto suave^{TEX1,TEX8,TEX12,TEX14} y con ellas es factible producir tejidos transpirables^{TEX1,TEX9,TEX14} para prendas interiores y deportivas, además, cuentan con propiedades que las hacen más duraderas^{TEX9,TEX18} de lo que se creían en un principio, y aportan cuidados a la piel gracias a sus acciones antioxidantes^{TEX6,TEX16}, nutritivas^{TEX16}, hidratantes y protectoras. En paralelo, también se desarrollan, dentro de estos estudios, métodos de producción más sostenibles^{TEX2,TEX4,TEX18} y respetuosos con el medio ambiente^{TEX4,TEX18}, y que se puedan escalar a nivel industrial^{TEX10,TEX11}.

A parte de todas estas propiedades beneficiosas para el consumidor, el empleo de algas en fibras textiles, soluciona varios problemas ambientales^{TEX10} como son los residuos e biomasa producidos por la eutrofización de las algas, que llegan a las costas, y problemas de variedad de cultivo, pasando a ser una fibra con altas posibilidades dentro de una industria monopolizada por el algodón y sus derivadas.

7. Procesos de laboratorio

7.1. Materiales

Se obtendrán las especies de macroalgas (Cladophora Glomerata, Rhizoclonium, Boergensenia, Valonia) del proveedor “Seaweed Canarias”^{MP4} y, de la planta de cultivo de algas que el IEO tiene en el Centro Oceanográfico de Santander^{MP1} (Especie Laminaria/Kelp)

Para la limpieza se empleará agua destilada.

El tratamiento alcalino se realizará con NaOH (96.0% pureza)

El proceso de extracción de a celulosa se llevará a cabo por dos procedimientos:

A) La hidrólisis enzimática requiere el uso de Cellulases (Cellic CTec2) con una actividad de aproximadamente 150 FPU/mL (proveedor: Novozymes North America (Franklinton, NC, USA)). Se conseguirá alcanzar el pH adecuado mediante la adición de una solución de acetato de sodio 2% (en agua destilada)

B) Para la hidrólisis ácida se pueden emplear tanto HCl como H₃PO₄, siendo el primero más empleado (Proveedor de agentes químicos Sigma Aldrich Company / Wako Pure Chemical Industries Co.).

Como agente de hilatura en electrohilatura se empleará PEO (peso molecular 600,000 daltons; concentración 8; proveedor S3 Chemicals).

Para las opciones de los baños de coagulación se emplearán en disoluciones con agua destilada: (Proveedor de agentes químicos Sigma Aldrich Co. / Wako Pure Chemical Industries Co.)

- Metanol (99.7% pureza)
- Etanol
- AminoSilicona, proveedor Gerui Chemical Co.

2. Métodos

2.1 Pretratamiento

Dependiendo del origen de la materia prima, es decir, si se obtienen de proveedores de cultivo o de residuos de biomasa de industrias o de biomasa fruto de la eutrofización, necesitaremos procesos más intensos y repetidos de eliminación de partículas (organismos epífitas, arenas, otros materiales vegetales...) o de neutralización de la materia prima.

En el supuesto de obtener algas directamente de las costas o de cultivos controlados, se eliminarán los restos de nutrientes, organismos epífitas, sales presentes en el medio acuoso, y restos de arena.

- en un primer lavado, la mayoría de los organismos epífitas se eliminarán junto con parte de las sales y arenas. Esta primera limpieza se suele realizar con agua destilada, o con una solución diluida de metanol en agua destilada.

Elegiremos realizar esta primera limpieza sometiendo a la materia prima a un baño de agua destilada con agitación mecánica^{E16,E22}, durante 1h.

- tras un primer secado a temperatura ambiente, se volverá a lavar el alga, en caso de volver a encontrar restos no eliminados.
- se podrá realizar un último secado de la materia prima, o bien a temperatura ambiente, o bien de manera mecánica o con temperatura, para acelerar los tiempos de secado.

Estesecondosecado,previoalprimertratamientoquímicodelafibra,se realizaráenunhornodeseccado,conunrangodetemperaturaentre40°C^{E12}y60°C^{E16},duranteunperiodoaproximadode24h^{E12}.

Tras realizar este tratamiento necesario de limpieza y primera preparación de la materia prima, se suele llevar a cabo un tratamiento alcalino sobre la fibra, y un tratamiento, opcional, de blanqueamiento.

- el tratamiento alcalino se realizará con el reactivo NaOH, diluido en agua destilada, empleando tiempos de entre 2 a 12h^{E8,E9,E13,E14,E16}, en función del empleo de temperaturas más o menos altas (entre 60-150°C)^{E8,E9,E13,E14,E16}. Posteriormente, la fibra se someterá a un lavado con agua destilada hasta alcanzar un pH neutro, y se secará a temperatura ambiente.

Este proceso se realizará empleando una disolución de NaOH (2-4%)^{E8,E16}, en agua destilada, a una temperatura de entre 60°C y 80°C^{E8}, durante un tiempo estimado de 2h^{E8}, empleando un agitador^{E16}. Posteriormente, como se ha indicado, se procederá a un lavado^{E14} con agua destilada hasta alcanzar un pH≈7.

- En cuanto al tratamiento de blanqueamiento, como queremos conservar la pigmentación natural del alga, no lo realizaremos, pudiendo obtener así un polímero con un color propio del alga empleada (dependiendo de la especie obtendremos diferentes tonalidades verdes, pardas e incluso moradas), eliminando así un proceso con efluentes de alto grado de contaminación para el medio ambiente como es el proceso de tintura, y ayudando a cumplir uno de los objetivos del proyecto, emplear los procesos de extracción y producción de la fibra menos contaminantes posible.

2.2 Extracción de la celulosa.

En cuanto a la extracción de la celulosa, encontramos que la manera más efectiva de conseguir una extracción óptima es mediante proceso de hidrólisis, tanto asistida por enzimas, como realizara con ácidos.

- la hidrólisis enzimática emplea pequeñas cantidades de enzimas catalizadoras en un medio con un PH próximo a 5, y en condiciones de agitación mecánica continua, para degrada de manera más eficiente la celulosa.

- la hidrólisis con ácidos resulta muy efectiva en fibras lignocelulósicas, puesto que nos permite obtener desde un primer momento, y sin necesidad de un tratamiento mecánico posterior, fibras de la orden de nanómetros. Al igual que la hidrólisis de enzimas, se realiza a altas temperaturas (45-110°C) durante un tiempo que oscila entre los 45 minutos a las 3h. Los ácidos más empleados con HCl, H₂SO₄ y H₃PO₄, siendo el HCl el más empleado.

El elegir entre uno u otro tipo de hidrólisis, depende, al fin y al cabo de los residuos y efluentes tóxicos/altamente contaminantes para el medio ambiente.

Se realizará e tratamiento de hidrólisis enzimática^{E9}, dada su efectividad probada, y su menos cantidad de efluentes derivados.

- Se emplean las enzimas Celullasas Cellic CTec2, 150 FPU/ml (Novozymes North America). En este caso, se sugiere un tratamiento previo con HCl 5%. Se realizaría una disolución del alga con enzimas (3FPU/g) en una disolución de etanol (pH≈5), a una temperatura de unos 50°C, sometida a continua agitación mecánica (150 r.p.m.), tomando muestras de la misma por periodos de 1h, 2h, 3h, 12h, 24h, y 48h.

En el caso de que los resultados ofrecidos por la hidrólisis enzimática no se correspondieran con lo buscado, se emplearía una hidrólisis ácida. Los dos ácidos más empleados son H_3PO_4 ^{E8,E16} y HCl ^{E13,E14,E23}:

- H_2PO_4 64 wt% (disolución), a temperaturas de entre 45°C y 50°C, durante tiempos de entre 30-80 min, aplicando agitación continua. Posteriormente, se realizará un baño a baja temperatura, y un secado a baja temperatura (aproximadamente 15°C) por centrifugado (máximo 12.000 r.p.m., 20 minutos)
- HCL 5%, en una disolución de 200ml, que se llevará hasta punto de ebullición, para después dejar secar el material resultante a temperatura ambiente durante 12h. Para eliminar los posibles restos, se realizaría un lavado con agua destilada hasta alcanzar un $pH \approx 7$.
- Existe una tercera opción en la que se alterna la hidrólisis ácida con HCl (1%), con una hidrólisis alcalina con NaOH (0.5%), alternando ciclos de 3h para cada una, realizadas a 110°C.

Tras este tratamiento, se puede proceder a un tratamiento mecánico y un lavado de las fibras resultantes ^{E13,E16,E23}. El lavado sería para conseguir un pH neutro, y el tratamiento mecánico, consistiría en secar por medio de centrifugación, a baja temperatura con un tiempo aproximado de 20min a unas 12000 r.p.m.

2.3 Hilatura química / Producción de las fibras

Dentro de los artículos seleccionados para realizar este proyecto, se han observado buenos resultados en los métodos de hilatura química de electro-hilatura e hilatura en húmedo. Como pretendemos obtener biopolímeros para su posterior hilado y tejeduría, emplearemos cualquiera de las dos técnicas- electro-hilatura o hilatura en húmedo- ya que ambas son factibles de escalar a nivel industrial, y ambas nos presentan opciones de mejora en cuanto a sostenibilidad y reutilización de productos y/o efluentes generados.

A pesar de que ambos métodos ofrecen muy buenos resultados, desde un punto de vista ambiental es menos contaminante el proceso de electro-hilatura, aunque, siendo el objetivo final crear textiles a partir de estos filamentos, el proceso de hilatura en húmedo nos da la opción a realizar el filamento que buscamos, y ofrece soluciones para reutilizar reactivos y otros productos químicos de mejor perfil de reciclado.

En la actualidad, también existen técnicas que combinan ambos tratamientos, por lo que, se plantearía la posibilidad de realizar una técnica de electrohilatura en húmedo, es decir, una electrohilatura con un tratamiento de baño de coagulación que nos permita obtener fibras/filamentos más largos.

En los parámetros para realizar la técnica de electrohilatura tendremos en cuenta:

- Es necesario emplear un agente de hilatura^{E1,E3,E19,E20} para permitir su mejor manejo en procesos posteriores. En este caso emplearemos PEO^{E1,E3} como polímero/agente de hilatura, que es biocompatible, y nos permite reducir el empleo de otros aditivos contaminantes como ceras o lubricantes. De la misma manera, tendremos que tener en cuenta las concentraciones de celulosa y PEO en las fibras finales, en función de si deseamos obtener unas fibras de mayor o menor diámetro (a mayor concentración de celulosa, obtendremos mayores diámetros)^{E1}.
- Se realizará en condiciones de temperatura de $20\pm 3^{\circ}\text{C}$ ^{E1,E3,E17,E20} y con una humedad relativa de 30-40%HR^{E3}.
- Se emplearán voltajes comprendidos entre 15-80 Kv^{E1,E3,E19}, e intensidades de corriente entre 0.07-0.1 mA^{E3}.
- Se empleará una jeringuilla de 2.5ml a 10ml^{E1,E17,E19}, que:
 - En caso de querer realizar un solo filamento, terminará en una aguja de hacer inoxidable de calibre 16-20G^{E1,E17,E19}, o en una boquilla de diámetro entre 0.08-0.9 mm^{E3,E20}.
 - En el caso de querer obtener la mayor producción posible, se colocará una hilera perforada^{E20} (30 agujeros) con diámetros similares a los empleados en las boquillas, es decir, de entre 0.08-0.9 mm^{E3,E20}.
- El flujo o velocidad del sistema de alimentación estará entre 0.4ml/h y 110-125mm/s^{E3,E19}.
- Las distancias entre electrodos serán de 240 ± 10 mm^{E3}.

En los parámetros para realizar el posterior baño de coagulación, tendremos que tener en cuenta las posibilidades de productos a utilizar y su posible combinación o realización en cadena.

- Baño de coagulación de Etanol en solución acuosa (50% v/v)^{E19} a una temperatura de $70\pm 3^{\circ}\text{C}$, durante una hora; su alternativa sería realizar una disolución de Etanol 95%^{E20}, durante 12h a temperatura ambiente, pero se prefiere la primera opción por tiempos.
- Baño de coagulación de Metanol^{E6}. Sería la alternativa al baño de etanol, presentando tiempos de realización y concentraciones similares.
- Baño de coagulación con AminoSilicona^{E20}. Como opción a realizar tras uno de los anteriores baños, para mejorar las características elásticas de la fibra. Se emplearía una disolución de AminoSilicona 3%, durante 12h y realizada a temperatura ambiente.

Tras estos baños de coagulación, se procedería a un último lavado^{E20}, para quitar posibles restos, con agua destilada hasta alcanzar un $\text{pH} \approx 7$, se pasará por un sistema de rodillos que quitará el exceso de agua en la fibra y se bobinará.

Es interesante destacar que los polímeros obtenidos a partir de ellas (biopolímeros) presentan un mayor grado de biodegradabilidad y biocompatibilidad, sin perder las características y propiedades mecánicas que ofrecen las fibras artificiales que se obtienen por electro hilatura o por hilatura en húmedo.

2.4 Aplicaciones y propiedades

Tal y como se viene planteando en anteriores apartados, las propiedades que presentan las fibras conseguidas, tanto mecánicas como orientadas hacia el cuidado de la piel (propiedades nutritivas^{TEX5,TEX18}, antioxidantes^{TEX6,TEX16}, regeneradores y foto-protectoras^{TEX7}), y la posibilidad de que sean tejidas a mano o en sistemas convencionales de tejeduría (punto, Jacquard, lizos...), las hacen buenas candidatas a emplear como textiles de fibras naturales dentro de la industria textil moda^{TEX10,TEX11} – tanto en ropa interior^{TEX1,TEX2,TEX5,TEX8,TEX12,TEX14}, como deportiva^{TEX1,TEX9,TEX14}.

El supuesto ideal sería poder manufacturar pequeñas muestras de tejido con los filamentos obtenidos, para así poder comprobar dichas propiedades, además de lo factible de su producción.

Referencias

· Artículos Crecimiento y Recolección

- C1. Gubelit, Y.I., & Berezina, N.A. (2010). The causes and consequences of algal blooms: the *Cladophora glomerata* bloom and the Neva estuary (eastern Baltic Sea). *Marine Pollution Bulletin*, 61(4-6), 183-188.
- C2. Mantai, K. E. (1978). The response of *Cladophora glomerata* to changes in soluble orthophosphate concentrations in Lake Erie: With 3 figures in the text. *Internationale Vereinigung für theoretische und angewandte Limnologie: Verhandlungen*, 20(1), 347-351.
- C3. Whitton, B. A. (1967). Studies on the growth of riverain *Cladophora* in culture. *Archiv für Mikrobiologie*, 58(1), 21-29.
- C4. Robinson, P. K., & Hawkes, H. A. (1986). Studies on the growth of *Cladophora glomerata* in laboratory continuous-flow culture. *British Phycological Journal*, 21(4), 437-444.
- C5. Dodds, W. K., & Gudder, D. A. (1992). The ecology of *Cladophora*. *Journal of Phycology*, 28(4), 415-427.
- C6. Bellis, V. J. (1968). UNIALGAL CULTURES OF CLADOPHORA GLOMERATA (L.) KÜTZ. 1 2: I. RESPONSE TO TEMPERATURE. *Journal of Phycology*, 4(1), 19-23.
- C7. Khuantrairong, T. (2011). The nutritional value of edible freshwater alga *Cladophora* sp. (Chlorophyta) grown under different phosphorus concentrations. *International Journal of Agriculture and Biology*, 13(2).
- C8. Cao, D. J., Shi, X. D., Li, H., Xie, P. P., Zhang, H. M., Deng, J. W., & Liang, Y. G. (2015). Effects of lead on tolerance, bioaccumulation, and antioxidative defense system of green algae, *Cladophora*. *Ecotoxicology and environmental safety*, 112, 231-237.

· Artículos Pretratamientos y Extracción

- E1. Verdugo, M., Lim, L. T., & Rubilar, M. (2014). Electrospun protein concentrate fibers from microalgae residual biomass. *Journal of Polymers and the Environment*, 22(3), 373-383.
- E2. Park, S. A., Park, K. E., & Kim, W. (2010). Preparation of sodium alginate/poly (ethylene oxide) blend nanofibers with lecithin. *Macromolecular Research*, 18(9), 891-896.
- E3. Fuchs, S., Hartmann, J., Mazur, P., Reschke, V., Siemens, H., Wehlage, D., & Ehrmann, A. (2017). Electrospinning of biopolymers and biopolymer blends. *J. Chem. Pharm. Sci*, 974, 2115.
- E4. Mihranyan, A. (2011). Cellulose from cladophorales green algae: From environmental problem to high-tech composite materials. *Journal of Applied Polymer Science*, 119(4), 2449-2460.

· Artículos Pretratamientos y Extracción

- E5. Marine algae sulfated polysaccharides for tissue engineering and drug delivery approaches. Tiago H. Silva, Anabela Alves, Elena G. Popa, Lara L. Reys, Manuela E. Gomes, Rui A. Sousa, Simone S. Silva, João F. Mano & Rui L. Reis.
- E6. Watthanaphanit, A., Supaphol, P., Furuike, T., Tokura, S., Tamura, H., & Rujiravanit, R. (2009). Novel chitosan-spotted alginate fibers from wet-spinning of alginate solutions containing emulsified chitosan– citrate complex and their characterization. *Biomacromolecules*, 10(2), 320-327.
- E7. Lone, I. H., Kowsalya, E., & Rebecca, L. J. (2016). Alginate fiber from brown algae. *Der Pharmacia Lettre*, 8(8), 68-71.
- E8. Chen, Y. W., Lee, H. V., Juan, J. C., & Phang, S. M. (2016). Production of new cellulose nanomaterial from red algae marine biomass *Gelidium elegans*. *Carbohydrate polymers*, 151, 1210-1219.
- E9. Xiang, Z., Gao, W., Chen, L., Lan, W., Zhu, J. Y., & Runge, T. (2016). A comparison of cellulose nanofibers produced from *Cladophora glomerata* algae and bleached eucalyptus pulp. *Cellulose*, 23(1), 493-503.
- E10. Son, H. N., & Seo, Y. B. (2015). Physical and bio-composite properties of nanocrystalline cellulose from wood, cotton linters, cattail, and red algae. *Cellulose*, 22(3), 1789-1798.
- E11. George, J., & Sabapathi, S. N. (2015). Cellulose nanocrystals: synthesis, functional properties, and applications. *Nanotechnology, science and applications*, 8, 45.
- E12. Iannace, S., Nocilla, G., & Nicolais, L. (1999). Biocomposites based on sea algae fibers and biodegradable thermoplastic matrices. *Journal of Applied Polymer Science*, 73(4), 583-592.
- E13. Sualdito, M. R., & Camacho, D. H. (2017). Characteristics of unique HBr-hydrolyzed cellulose nanocrystals from freshwater green algae (*Cladophora rupestris*) and its reinforcement in starch-based film. *Carbohydrate polymers*, 169, 315-323.
- E14. Cengiz, A., Kaya, M., & Bayramgil, N. P. (2017). Flexural stress enhancement of concrete by incorporation of algal cellulose nanofibers. *Construction and Building Materials*, 149, 289-295.
- E15. Tarrant, L. B., Tokuno, T., & Shivkumar, S. (1994). U.S. Patent No. 5,352,709. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- E16. El Achaby, M., Kassab, Z., Aboulkas, A., Gaillard, C., & Barakat, A. (2018). Reuse of red algae waste for the production of cellulose nanocrystals and its application in polymer nanocomposites. *International journal of biological macromolecules*, 106, 681-691.
- E17. Xuxu Bao, Kenichiro Hayashi, Yuan Li, Akira Teramoto, & Koji Abe (2010), Novel agarose and agar fibers: Fabrication and characterization. *Materials Letters*, 64(2010), 2435-2537.

· Artículos Pretratamientos y Extracción

- E18. Withey, A. W. (1934). U.S. Patent No. 1,959,400. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- E19. Kong, L., & Ziegler, G. R. (2014). Fabrication of pure starch fibers by electrospinning. *Food Hydrocolloids*, 36, 20-25.
- E20. Liu, J., Xue, Z., Zhang, W., Yan, M., & Xia, Y. (2018). Preparation and properties of wet-spun agar fibers. *Carbohydrate polymers*, 181, 760-767.
- E21. Francavilla, M., Pineda, A., Lin, C. S., Franchi, M., Trotta, P., Romero, A. A., & Luque, R. (2013). Natural porous agar materials from macroalgae. *Carbohydrate polymers*, 92(2), 1555-1560.
- E22. Marinho-Soriano, E., & Bourret, E. (2003). Effects of season on the yield and quality of agar from *Gracilaria* species (Gracilariaceae, Rhodophyta). *Bioresource technology*, 90(3), 329-333.
- E23. Ek, R., Gustafsson, C., Nutt, A., Iversen, T., & Nyström, C. (1998). Cellulose powder from *Cladophora* sp. algae. *Journal of Molecular Recognition: An Interdisciplinary Journal*, 11(1-6), 263-265.

· Artículos Propiedades y Aplicaciones

- E4. Mihranyan, A. (2011). Cellulose from cladophorales green algae: From environmental problem to high-tech composite materials. *Journal of Applied Polymer Science*, 119(4), 2449-2460.
- E5. Marine algae sulfated polysaccharides for tissue engineering and drug delivery approaches. Tiago H. Silva, Anabela Alves, Elena G. Popa, Lara L. Reys, Manuela E. Gomes, Rui A. Sousa, Simone S. Silva, João F. Mano & Rui L. Reis.
- E8. Chen, Y. W., Lee, H. V., Juan, J. C., & Phang, S. M. (2016). Production of new cellulose nanomaterial from red algae marine biomass *Gelidium elegans*. *Carbohydrate polymers*, 151, 1210-1219.
- E11. George, J., & Sabapathi, S. N. (2015). Cellulose nanocrystals: synthesis, functional properties, and applications. *Nanotechnology, science and applications*, 8, 45.
- E12. Iannace, S., Nocilla, G., & Nicolais, L. (1999). Biocomposites based on sea algae fibers and biodegradable thermoplastic matrices. *Journal of Applied Polymer Science*, 73(4), 583-592.
- E13. Sucaldito, M. R., & Camacho, D. H. (2017). Characteristics of unique HBr-hydrolyzed cellulose nanocrystals from freshwater green algae (*Cladophora rupestris*) and its reinforcement in starch-based film. *Carbohydrate polymers*, 169, 315-323.
- E14. Cengiz, A., Kaya, M., & Bayramgil, N. P. (2017). Flexural stress enhancement of concrete by incorporation of algal cellulose nanofibers. *Construction and Building Materials*, 149, 289-295.

· Artículos Propiedades y Aplicaciones

- E15. Tarrant, L. B., Tokuno, T., & Shivkumar, S. (1994). U.S. Patent No. 5,352,709. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- E16. El Achaby, M., Kassab, Z., Aboulkas, A., Gaillard, C., & Barakat, A. (2018). Reuse of red algae waste for the production of cellulose nanocrystals and its application in polymer nanocomposites. *International journal of biological macromolecules*, 106, 681-691.
- E17. Xuxu Bao, Kenichiro Hayashi, Yuan Li, Akira Teramoto, & Koji Abe (2010), Novel agarose and agar fibers: Fabrication and characterization. *Materials Letters*, 64(2010), 2435-2537.
- E20. Liu, J., Xue, Z., Zhang, W., Yan, M., & Xia, Y. (2018). Preparation and properties of wet-spun agar fibers. *Carbohydrate polymers*, 181, 760-767.
- AP1. Liu, Y., Zhao, J. C., Zhang, C. J., Guo, Y., Cui, L., Zhu, P., & Wang, D. Y. (2015). Bio-based nickel alginate and copper alginate films with excellent flame retardancy: preparation, flammability and thermal degradation behavior. *RSC Advances*, 5(79), 64125-64137.
- AP2. Benltoufa, S., Miled, W., Trad, M., Slama, R. B., & Fayala, F. (2020). Chitosan hydrogel-coated cellulosic fabric for medical end-use: Antibacterial properties, basic mechanical and comfort properties. *Carbohydrate polymers*, 227, 115352.
- AP3. Fang, F., Xiao, D., Zhang, X., Meng, Y., Cheng, C., Bao, C., ... & Tian, X. (2015). Construction of intumescent flame retardant and antimicrobial coating on cotton fabric via layer-by-layer assembly technology. *Surface and Coatings Technology*, 276, 726-734.
- AP4. El-Shafei, A., ElShemy, M., & Abou-Okeil, A. (2015). Eco-friendly finishing agent for cotton fabrics to improve flame retardant and antibacterial properties. *Carbohydrate polymers*, 118, 83-90.
- AP5. Chang, J. J., Lee, Y. H., Wu, M. H., Yang, M. C., & Chien, C. T. (2012). Preparation of electrospun alginate fibers with chitosan sheath. *Carbohydrate polymers*, 87(3), 2357-2361.
- AP6. Townsend-Nicholson, A., & Jayasinghe, S. N. (2006). Cell electrospinning: a unique biotechnique for encapsulating living organisms for generating active biological microthreads/scaffolds. *Biomacromolecules*, 7(12), 3364-3369.
- AP7. Hamori, M., Yoshimatsu, S., Hukuchi, Y., Shimizu, Y., Fukushima, K., Sugioka, N., ... & Shibata, N. (2014). Preparation and pharmaceutical evaluation of nano-fiber matrix supported drug delivery system using the solvent-based electrospinning method. *International journal of pharmaceutics*, 464(1-2), 243-251.

· Artículos Propiedades y Aplicaciones

AP8. Ekins-Coward, T., Boodhoo, K. V., Velasquez-Orta, S., Caldwell, G., Wallace, A., Barton, R., & Flickinger, M. C. (2019). A microalgae biocomposite-integrated spinning disk bioreactor (SDBR): toward a scalable engineering approach for bioprocess intensification in light-driven CO₂ absorption applications. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58(15), 5936-5949.

AP9. Chiellini, E., Cinelli, P., Ilieva, V. I., & Martera, M. (2008). Biodegradable thermoplastic composites based on polyvinyl alcohol and algae. *Biomacromolecules*, 9(3), 1007-1013.

AP10. Gao, W., Chen, K., Zeng, J., Xu, J., & Wang, B. (2017). Thermal pyrolysis characteristics of macroalgae *Cladophora glomerata*. *Bioresource Technology*, 243, 212-217.

AP11. Han, S. O., Kim, H. S., Yoo, Y. J., Seo, Y. B., & Lee, M. W. (2009). U.S. Patent Application No. 11/995,512.

· Enlaces artículos proveedores

MP1. <https://www.aqua.cl/2014/09/25/algas-la-nueva-materia-prima-todo-terreno-para-textil-y-salud/>

MP2. <https://www.efe.com/efe/espana/sociedad/bancos-de-algas-el-futuro-contra-la-extincion-bosques-laminarias/10004-2945844>

MP3. <http://www.canarias24horas.com/sociedad/ciencia-y-tecnologia/item/79521-el-potencial-de-las-algas-canarias-y-del-resto-de-la-macaronesia-para-crear-productos-biotecnologicos-abre-las-puertas-al-crecimiento-de-la-economia-azul-en-las-islas>

MP4. <https://www.proveedores.com/extracto-vegetal/>

MP5. <http://www.infocif.es/ficha-empresa/compania-espanola-de-algas-marinas-sa>

MP6. <https://www.israel21c.org/israelis-at-the-forefront-of-fast-growing-algae-market/>

· Enlaces artículos actualidad

· Textiles actuales

TEX1. <https://www.miratex.com/hilazas/seacell-pure/>

TEX2. <https://www.pyratessmartfabrics.com/>

TEX3. <https://trendytechmoda.wordpress.com/2018/04/24/inventan-un-nuevo-tipo-de-tejido-a-base-de-algas-marinas/>

TEX4. <https://faircompanies.com/articles/guia-de-moda-ii-eco-tejidos/>

TEX5. <https://mexicodesign.com/sea-me-nienke-hoogvliet/>

TEX6. https://www.revistaaral.com/distribucion-con-base-alimentaria/lidl-lanza-linea-lenceria-realizada-algas-marinas-oceano-atlantico_15138836_102.html

TEX7. <https://es.fashionnetwork.com/news/Ropa-de-algas-marinas-contrata-el-cancer-de-piel,48432.html>

TEX8. <https://mundotextilmag.com.ar/esta-camiseta-es-100-biodegradable-y-esta-hecha-unicamente-de-plantas-y-algas/>

TEX9. <https://www.algiknit.com/aboutus>

TEX10. https://www.tjeerdveenhoven.com/portfolio_page/algaefabrics/

TEX11. <https://www.tum.de/nc/en/about-tum/news/press-releases/details/35546/>

TEX12. <https://greenstilettos.com/algae-me-beautiful/>

TEX13. <https://materialdistrict.com/article/carbon-fibres-algae/>

TEX14. <https://www.euronews.com/living/2019/07/20/which-fibres-are-good-for-your-skin-and-the-environment-we-find-out>

TEX15. <https://www.scientificamerican.com/article/the-environments-new-clothes-biodegradable-textiles-grown-from-live-organisms/>

TEX16. <https://globalchangeaward.com/winners/algae-apparel/>

TEX17. Mediero, B. A. (2017). La industria de las algas en el antiguo Sáhara español/The Algae Industry in the former Spanish Sahara. *Vegueta: Anuario de la Facultad de Geografía e Historia*.

· Enlaces artículos actualidad

· Textiles actuales

TEX18. Pauli, G. A. (2010). The blue economy: 10 years, 100 innovations, 100 million jobs. Paradigm publications.

EU1. https://ec.europa.eu/environment/basics/natural-capital/life/index_es.htm

EU2. <https://www.aitex.es/life-seacolors-demostracion-del-uso-de-nuevos-colorantes-naturales-obtenidos-a-partir-de-las-algas-como-sustitutos-de-colorantes-sinteticos-utilizados-en-la-industria-textil/>

EU3. https://ec.europa.eu/environment/life/project/Projects/index.cfm?fuseaction=search.dspPage&n_proj_id=5017

· Bioeconomía y economía circular

EC1. <https://www.asebio.com/areas-de-trabajo/bioeconomia>

EC2. <https://www.ecoembes.com/es/ciudadanos/envases-y-proceso-reciclaje/la-economia-circular-en-espana>

· Tecnología e hilatura

S1. <http://electrospintech.com/algaeintro.html>

· Enlaces definiciones

L1. <https://dle.rae.es/>

L2. <https://www.go-green.ae/greenglossary.php>

L3. <https://conceptodefinicion.de/biopolimeros/>

L4. <http://www.textileglossary.com/terms/wet-spinning.html>

L5. <https://todoenpolimeros.com/2016/11/11/hilado-filamentos-e-hilos/>

L6. <https://www.britannica.com/technology/wet-spinning>
<https://www.britannica.com/technology/man-made-fiber/Processing-and-fabrication#ref625361>

· Enlaces definiciones

L7. <https://www.britannica.com/science/sustainability>
<https://www.britannica.com/science/recycling>

L8. https://poliformat.upv.es/access/content/group/DOC_33647_2019/FIBRAS/2.1_HILATURRA%20QUI%CC%81MICA.pdf

https://poliformat.upv.es/access/content/group/DOC_33647_2019/FIBRAS/1.-%20BIOPO-LI%CC%81MEROS.pdf

<https://www.youtube.com/watch?v=vmZ7e4OAv4I>

