

ENTREGABLE 2.2

PROYECTO ADHELIG —

2024-2025

DESARROLLO DE BIOADHESIVOS DE LIGNINA PARA MADERA A PARTIR DE RESIDUOS DE PINUS HALEPENSIS DE LA COMUNITAT VALENCIANA “ADHELIG”

Entregable: Informe publicable de resultados.

Programa: Proyectos de I+D en colaboración con empresas

Número de proyecto: 22400050

Expediente: IMDEEA/2024/22

Duración: Del 01/06/2024 al 30/09/2025

Coordinado en AIDIMME por: MARCO ALEIXANDRE, DRA. ALICIA

ÍNDICE

ÍNDICE.....	1
FIGURAS	2
INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	3
PAQUETE DE TRABAJO 4.- APROVISIONAMIENTO DE RESIDUOS DE PINUS HALEPENSIS AUTÓCTONOS Y EXTRACCIÓN DE SU LIGNINA MEDIANTE DISOLVENTES EUTÉCTICOS	4
PAQUETE DE TRABAJO 5.- FORMULACIÓN, VALORACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DE ADHESIVOS A PARTIR DE LA LIGNINA OBTENIDA	10
PAQUETE DE TRABAJO 6.- ELABORACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y VALIDACIÓN DE TABLEROS CONTRACHAPADOS Y RECHAPADOS CON LOS ADHESIVOS DE LIGNINA	15
RESUMEN Y CONCLUSIONES	22

Figuras

Figura 1.- Distribución de los pinares de carrasco (en verde) en la Comunidad Valenciana. (sobre los datos del Tercer Inventario Forestal-Mapa forestal).	4
Figura 2.- Detalle del capazo de 40L adquirido con la astilla de tronco suministrada por VALFOR	5
Figura 3.- Resumen de las diferentes granulometrías del residuo de <i>P. halepensis</i> autóctono empleadas en el proyecto.	5
Figura 4.- Micrografías SEM del residuo de <i>P. halepensis</i> G5.	6
Figura 5.- Identificación de bandas características de celulosa, hemicelulosa y lignina en el espectro FTIR-ATR del residuo de <i>P. halepensis</i>	7
Figura 6.- DES1 (izqda.) y DES2 (dcha.).	9
Figura 7.- DESL1 (izqda.) y DESL2 (dcha.).	9
Figura 8.- Secuencia que muestra la preparación de las probetas de ensayo para la valoración de las distintas formulaciones.	11
Figura 9.- Ejemplo de una de las muestras del proyecto en el dispositivo cardan en la máquina universal de ensayos.	12
Figura 10.- Preparación de F6-PH	13
Figura 11.- LIGVAI (izqda.) y LIGCIN.	15
Figura 12.- Chapas y tableros procedentes de ARCHELA CONTRACHAPADOS para la realización del proyecto.	16
Figura 13.- Proceso de aplicación del adhesivo y prensado.	17
Figura 14.- Muestras tableros CPL-1 (izqda.) y CPL-2 (dcha.).	17
Figura 15.- Probetas cortadas según marca la norma EN 314 (izqda.) y aplicación de la carga con la rotura de la probeta en la máquina universal de ensayos (dcha.).	18
Figura 16.- Aplicación del nuevo adhesivo de lignina para fabricación de prototipos de contrachapado en las instalaciones de la empresa colaboradora ARCHELA (izqda.) y aspecto de una chapa parcialmente impregnada con el nuevo adhesivo de lignina (dcha.).	19
Figura 17.- Entrada a la prensa industrial de uno de los prototipos de contrachapados fabricados.	20
Figura 18.- Muestra final de uno de los contrachapados fabricados en la empresa colaboradora ARCHELA.	20
Figura 19.- Imagen de los bordes de los contrachapados fabricados en ARCHELA con adhesivo de PVAc con (arriba) y sin (abajo) lignina.	20
Figura 20.- Cámara climática de AIDIMME empleada para acondicionar a 20°C y 80% HR las muestras de los contrachapados fabricados en ARCHELA para ensayo a esfuerzo cortante.	21
Figura 21.- Prototipo del tablero P-F6 realizado en las instalaciones de ARCHELA y cortado en AIDIMME.	22

Introducción y objetivos

En el proyecto ADHELIG se han valorizado residuos de *Pinus halepensis* de la Comunitat Valenciana, obteniendo una lignina autóctona de calidad con potencial para tener una reactividad elevada, utilizando un método extractivo novedoso y medioambientalmente más sostenible. A partir de esta lignina se han formulado adhesivos con el fin de sustituir la mayor proporción de parte sintética en adhesivos de acetato de polivinilo por la lignina autóctona, obteniendo muy buenas propiedades para la adhesión. También se ha estudiado la formación de resinas similares a la de fenol-formaldehído procedentes de productos naturales a partir de la lignina y aldehídos naturales, obteniéndose resultados esperanzadores que incitan a seguir con este estudio.

En el presente documento se plasma un resumen del desarrollo técnico del proyecto, así como de los resultados obtenidos.

PAQUETE DE TRABAJO 4.- APROVISIONAMIENTO DE RESIDUOS DE PINUS HALEPENSIS AUTÓCTONOS Y EXTRACCIÓN DE SU LIGNINA MEDIANTE DISOLVENTES EUTÉCTICOS

- Aprovisionamiento de residuos de *Pinus halepensis* procedente de los bosques autóctonos de la Comunitat Valenciana

En este apartado en primer lugar se cuantificó la biomasa y los puntos donde se encuentra. En este sentido se vio que el carácter pionero de esta especie y su buena adaptación a las condiciones del levante ibérico, han hecho que estos pinares sean comunes en buena parte de la geografía autonómica (467.929 ha). Las masas más extensas aparecen en el sur de la provincia de Castellón, en el interior de la de Valencia y en el norte de Alicante (Figura 1). Las formaciones de *P. halepensis* son esencialmente puras en más del 90% de su superficie y la mayor parte (84%) se encuentra en estado adulto (latizal o fustal).

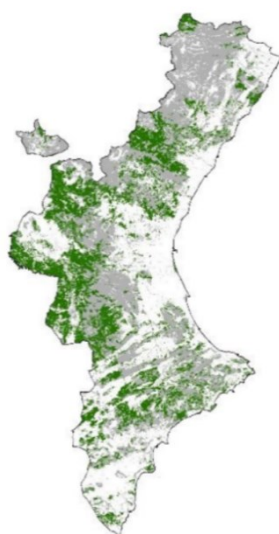


Figura 1.- Distribución de los pinares de carrasco (en verde) en la Comunidad Valenciana. (sobre los datos del Tercer Inventario Forestal-Mapa forestal).

La superficie arbolada ocupa el 54% de la superficie forestal, siendo los pinares de *P. halepensis* los que mayor superficie ocupan, un 72% del terreno arbolado. Con estos datos y en base a la información obtenida de la “Estrategia Española para el desarrollo del uso energético de la biomasa forestal residual”, de donde se extrae la información sobre la estimación de la biomasa forestal de arbolado residual susceptible de aprovechamiento en la Comunitat Valenciana, ésta es de 142.358 toneladas al año. Si se considera que el 72% corresponde al *P. halepensis*, se obtienen 102.498 toneladas al año de biomasa forestal residual susceptible de aprovechamiento a nivel local en la Comunitat Valenciana.

Seguidamente, para el aprovisionamiento de los residuos de *P. halepensis* autóctonos de la

Comunitat Valènciana se mantuvo un contacto constante con la empresa colaboradora del proyecto Valenciana Forestal, S.L. (VALFOR). Se estudiaron las regiones en las que dicha empresa estaba realizando diferentes trabajos forestales y se seleccionó una zona boscosa próxima a la localidad de Moixent, en la que la empresa estaba realizando un clareo de masa de *P. halepensis*. VALFOR realizó el clareo y trituró los residuos obteniendo astillas de diferente calibre. Para el proyecto se recogió un capazo de unos 40 litros con astilla de calibre 30mm (G30) procedente mayoritariamente de troncos triturados (Figura 2).



Figura 2.- Detalle del capazo de 40L adquirido con la astilla de tronco suministrada por VALFOR

Este material constituye la muestra y fuente de lignina autóctona que supone el punto de partida para la realización del proyecto.

La biomasa de partida se secó y se volvió a triturar dos veces más en AIDIMME antes de su caracterización.

La Figura 3 muestra a modo de resumen los procesos de reducción de tamaño aplicados y las referencias identificativas asignadas a cada uno de ellos.



Figura 3.- Resumen de las diferentes granulometrías del residuo de *P. halepensis* autóctono empleadas en el proyecto.

A continuación, se caracterizó la biomasa, los análisis que se realizaron se describen abajo con sus principales resultados:

i) Análisis morfológico

La Figura 4 muestra las micrografías SEM de una muestra G5 del residuo de *P. halepensis* registradas con un microscopio COXEM propiedad de AIDIMME tras metalización con oro empleando el accesorio proporcionado por la misma marca. Dichas fotografías reflejan la típica estructura de los materiales vegetales donde la lignina ejerce el papel de sustancia adhesiva que mantiene unidas las fibrillas de la holocelulosa.

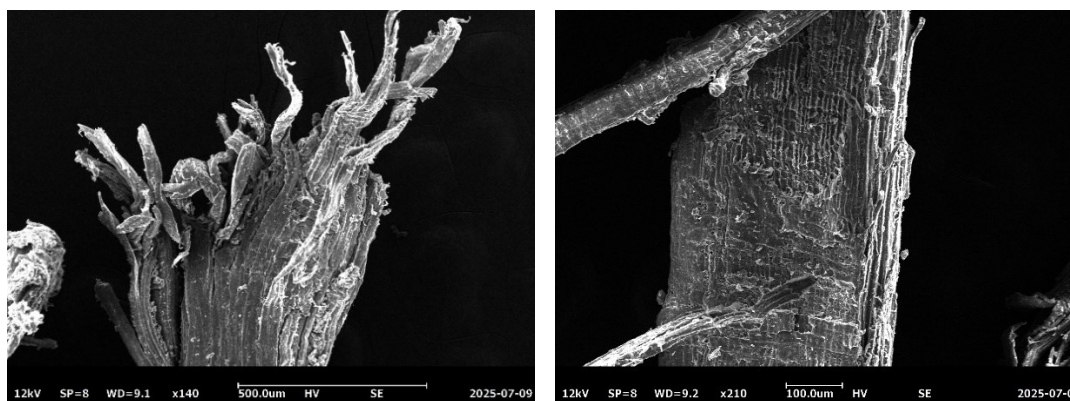


Figura 4.- Micrografías SEM del residuo de *P. halepensis* G5.

ii) Humedad

El contenido en humedad del residuo de *P. halepensis* se analizó sobre los tamaños G30 y G5.

La pérdida de humedad de la biomasa G30 de partida recibida de VALFOR tras aplicar los procesos de secado y triturado a 5mm en AIDIMME (G5) se determinó mediante análisis termogravimétrico (TGA).

Se observó que la reducción del contenido de humedad de la muestra es muy significativa tras los tratamientos de acondicionamiento aplicados por AIDIMME que resultan esenciales para preservar las condiciones originales de la biomasa evitando su degradación acelerada por mohos a lo largo del periodo de ejecución del proyecto.

Posteriormente, también se llevó a cabo un control de humedad de la muestra G5 tras su almacenamiento en estufa a 50°C. Para dicho control se aplicó el método de secado en estufa a 105°C hasta peso constante según ASTM E1756 08 dando como resultado un valor genérico del 1,7%.

iii) Extractivos

El análisis de extractivos se realizó por triplicado sobre las muestras de granulometría fina G0,5 tomando como referencia la norma TAPPI 267.

Se obtuvieron los resultados indicados en la Tabla 1.

Biomasa, g	Extractivos, g	Extractivos, %
2,4784	0,0874	3,53
2,2610	0,0711	2,82
1,4768	0,0439	2,93

Media: 3,09%

Tabla 1.- Porcentaje de extractivos de las muestras de *Pinus halepensis* del proyecto ADHELIG.

iv) Cenizas

La determinación de las cenizas de *P. halepensis* se llevó a cabo por duplicado mediante calcinación en horno mufla a 550°C durante 120 min según el protocolo definido en la norma UNE-EN ISO 18122: 2022. Las muestras empleadas fueron muestras G0,5 libres de extractivos y previamente secadas en estufa a 105°C hasta peso constante. El porcentaje medio de cenizas calculado sobre base seca resultó ser del 1,4%.

El análisis FTIR-ATR del material calcinado indicó que contiene mayoritariamente carbonatos. La naturaleza de dichos carbonatos fue analizada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) estableciéndose que se corresponden mayoritariamente con carbonatos de calcio (Ca).

v) Espectroscopía infrarroja

Se realizó el espectro de infrarrojo a las muestras de *Pinus halepensis*. La asignación de las bandas de infrarrojos para los principales componentes de la biomasa (celulosa, hemicelulosa y lignina) en el rango 2000-400 cm⁻¹ se muestra en la Figura 5.

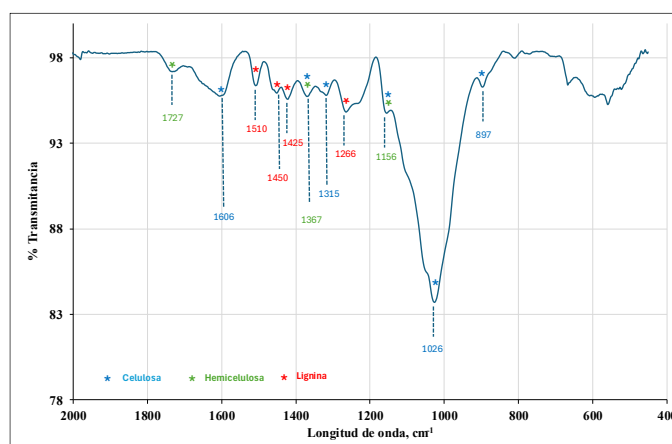


Figura 5.- Identificación de bandas características de celulosa, hemicelulosa y lignina en el espectro FTIR-ATR del residuo de *P. halepensis*.

vi) Análisis calorimétrico

El termograma registrado para la muestra G0,5 fue coherente con el reportado en la bibliografía con las esperadas singularidades asociadas a las diferencias geográficas y ambientales de la biomasa recolectada.

vii) Lignina insoluble o lignina Klason

La determinación del contenido en lignina insoluble o lignina klason se llevó a cabo por duplicado según la norma TAPPI 222 empleando una muestra G0,5 libre de extractivos secada en estufa a 105°C hasta peso constante.

Los rendimientos obtenidos en los dos procesos de digestión, recogidos en la Tabla 2, mostraron una discrepancia significativa entre ambos ensayos. Teniendo en cuenta los datos bibliográficos que recogen porcentajes de extracción en especies de Pino entorno al 27%, [6] el resultado excesivamente alto del ensayo 1 se debería a una contaminación posiblemente debida a una digestión incompleta de la holocelulosa.

	Biomasa G0,5 g	Biomasa G0,5 seca g	Lignina extraída g	Lignina extraída %
Ensayo 1	1,0000	0,9944	0,3977	40,0
Ensayo 2	1,0715	1,0426	0,2958	28,4

Tabla 2.- Porcentaje de lignina insoluble de las muestras de *Pinus halepensis* del proyecto ADHELIG.

La diferencia composicional entre las dos ligninas extraídas con método klason se confirmó mediante caracterización por infrarrojos, termogravimétrica, así como por análisis de los gases desprendidos en aquellas etapas del termograma asociadas a degradación de componentes de la biomasa (TGA-EDG).

➤ Extracción de la lignina de los residuos mediante disolventes eutécticos

En primer lugar, se adquirieron tres compuestos distintos para realizar el estudio de extracción de lignina con DES.

Seguidamente, se llevó a cabo un estudio bibliográfico para poder conseguir síntesis de DES y extracciones de lignina de *P. halepensis* exitosas. Para ello, se intentaron encontrar artículos donde realizaran extracciones de esta tipología con la especie de pino del proyecto. No obstante, no se encontraron estas extracciones realizadas específicamente con *P. halepensis*, así que se estudiaron artículos con especies similares. Dentro de estos artículos se estudió aquellos que obtenían mejores rendimientos en la extracción y conseguían purezas de lignina mayores. A partir de ese estudio, se planteó preparar dos DES distintos para analizar con cual se obtenían los mejores resultados: **DES1** y **DES2**.

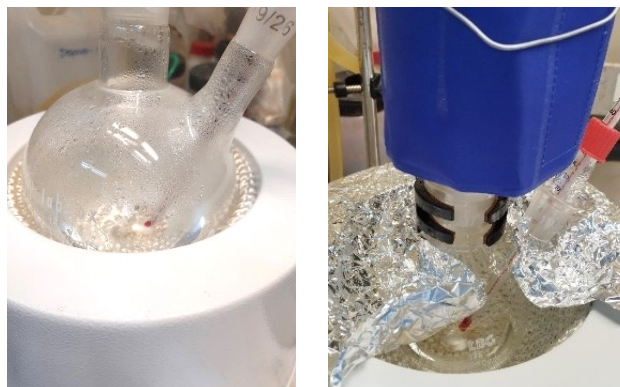


Figura 6.- DES1 (izqda.) y DES2 (dcha.).

Las extracciones de lignina con los disolventes DES se llevaron a cabo manteniendo una proporción Sólido (biomasa residual): Líquido (DES) constante en peso.

Con el fin de evitar etapas adicionales con repercusión en los costes de proceso, el tamaño de partícula de la biomasa seleccionado para realizar la extracción fue el G5. En concreto, las muestras G5 empleadas fueron las almacenadas en estufa a 50°C con un contenido en humedad previamente estimado del 1,7 %.

En todos los casos, el procedimiento de extracción fue el mismo, pero variando la formulación del DES y optimizando las condiciones experimentales para ajustar los parámetros de rendimiento y calidad.

En la Tabla 3 se resumen el rendimiento de lignina recuperada frente a la cantidad de biomasa y el rendimiento del porcentaje de lignina esperado, determinado según T222 anteriormente.

	Porcentaje lignina frente biomasa	Porcentaje lignina frente esperado según T222
DESL1	26,45%	91,1%
DESL2	19%	66%

Tabla 3.- Porcentajes de obtención de lignina para DESL1 y DESL2.



Figura 7.- DESL1 (izqda.) y DESL2 (dcha.).

➤ Caracterización de los productos de extracción DES

La caracterización de las ligninas DESL se llevó a cabo mediante FTIR-ATR, calorimetría y SEM tomando como referencia la lignina Kraft comercial y la lignina extraída del residuo de *P. halepensis* según procedimiento de la norma T222. Estos análisis demuestran que se obtuvo lignina de calidad, que se clasificaría como de tipo GS, y además que el proceso extractivo DESs permite introducir al mismo tiempo modificaciones estructurales en el esqueleto de lignina que resultan muy prometedoras desde el punto de vista de mejorar la solubilidad y reactividad de este polímero natural.

Por otro lado, los residuos celulósicos DES-cel también fueron caracterizados dentro del paquete de trabajo 4, empleando los mismos métodos que para las ligninas no solo porque dicho análisis proporciona información de interés para valorar la eficacia del proceso con DES, sino porque se trata también de productos altamente valorizables. Así pues, este subproducto celulósico resultante, gracias a la colaboración interdepartamental en ADIMME del proyecto, también ha demostrado que el tras la extracción de la lignina y su caracterización, es valorizable y presenta unas propiedades singulares que facilitarían su transformación electroquímica en monómeros y derivados glucosídicos aprovechables a nivel industrial (proyecto RECELEC).

PAQUETE DE TRABAJO 5.- FORMULACIÓN, VALORACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DE ADHESIVOS A PARTIR DE LA LIGNINA OBTENIDA

➤ Formulación de adhesivos de acetato de polivinilo con lignina

Se realizaron reuniones con la empresa GIMPEX en las que se decidió cómo formular sus adhesivos de acetato de polivinilo, con el fin aumentar las posibilidades de éxito de la incorporación de la lignina. Las ligninas obtenidas con los DES, así como la lignina Kraft que se adquirió para realizar pruebas previas de optimizaciones, se disuelven en medio básico. No obstante, los adhesivos que formula GIMPEX son ligeramente ácidos. Así pues, GIMPEX formuló un adhesivo concreto para el proyecto ADHELIG en el que se le añadió carbonato para basificar el medio e intentar favorecer la introducción de la lignina. Este adhesivo se denominó **G1** y constituyó uno de los productos de referencia de este apartado.

Como durante las primeras formulaciones se vio que con **G1** se producía un ligero burbujeo al principio de añadir la lignina, GIMPEX también suministró un adhesivo de PVA comercial sin carbonato añadido para basificar el medio, denominado **G2**. De esta manera no se producía burbujeo y se podía analizar el comportamiento de las distintas formulaciones, tanto con un adhesivo modificado para aumentar el pH (**G1**), como con un adhesivo sin modificar (**G2**).

Finalmente, GIMPEX facilitó a AIDIMME dichos adhesivos, así como todos los componentes que los integran por separado, para estudiar el efecto de la incorporación de la lignina en sus formulaciones.

Durante la realización del proyecto se adquirió lignina Kraft comercial para realizar las optimizaciones previas y las distintas pruebas iniciales con este producto comercial sin gastar la lignina procedente de los disolventes DES. También se utilizó para poder comparar los

resultados alcanzados con ambas ligninas.

En un principio, se prepararon cuatro formulaciones con diferentes proporciones: **F1**, **F2**, **F3** y **F4**.

➤ Valoración de las distintas formulaciones desarrolladas

Los adhesivos de acetato de polivinilo facilitados por GIMPEX se utilizan normalmente para el rechapado de tableros. Por ello, en primer lugar, se realizó un análisis que evaluaba de forma cuantitativa la adherencia del adhesivo al sustrato. De esta manera, obteniendo en primer lugar dicho valor para el adhesivo de referencia, en este caso **G1** (para las formulaciones **F1** y **F2**) y **G2** (para **F3** y **F4**), se pudo determinar si la lignina añadida modificaba esta propiedad y en qué grado.

La norma que determina la adherencia de un recubrimiento, en este caso chapa de madera, a un tablero es la UNE EN 311, la cual establece un método para evaluar la resistencia al arranque de la superficie de tableros derivados de madera.

En el presente estudio se utilizaron un tablero de fibra hidrófugo (MDF) con un espesor de 22 mm y densidad 725 kg/m³, así como una chapa de fresno como recubrimiento, el cual se pegó a la superficie del tablero con los adhesivos de acetato de polivinilo del proyecto. Tanto las probetas de tablero como las de chapa se cortaron de manera que midieran 50 mm x 50 mm.

Seguidamente la chapa se encolaba con los adhesivos de PVA al tablero, utilizando un gramaje de 200 g/m². El adhesivo se extendía bien con una espátula y se comprobaba la masa añadida. Finalmente, se pegaba la chapa al tablero y se dejaba 24 horas con una presión de 8 kg/cm² por tablero de 0,5 mm x 0,5 mm (Figura 8).

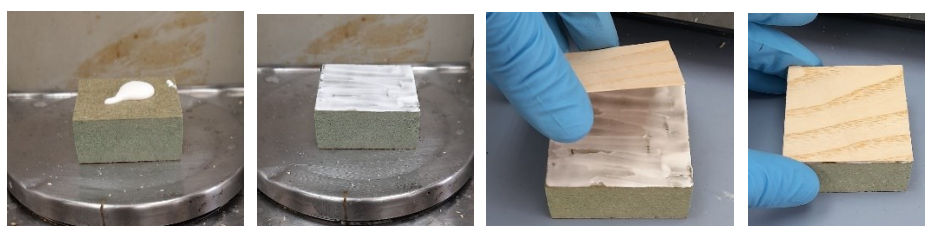


Figura 8.- Secuencia que muestra la preparación de las probetas de ensayo para la valoración de las distintas formulaciones.

Una vez las probetas acondicionadas, el siguiente paso del análisis implicaba el encolado de una pieza de acero con forma de hongo sobre la superficie.

Una vez preparadas, las muestras se colocaban sobre el dispositivo cardan en la máquina universal de ensayos. Entonces se aplicaba una fuerza de tracción a velocidad constante con el fin de alcanzar la rotura en un intervalo de (60 ± 30) s (Figura 9).



Figura 9.- Ejemplo de una de las muestras del proyecto en el dispositivo cardan en la máquina universal de ensayos.

Cuando se produce la rotura se anota la fuerza y el modo de rotura, es decir, el porcentaje de arranque de fibras y el valor de resistencia al arranque de la superficie SS expresado en N/mm^2 , obtenido por la máquina universal de ensayos.

En la Tabla 4 se muestra un resumen de los resultados obtenidos para cada adhesivo de referencia y formulación.

	% Arranque de fibras	SS (N/mm^2)
G1	100	1,57
F1	90	1,53
F2	80	1,31
G2	100	1,52
F3	98	1,56
F4	90	1,61

Tabla 4.- Resultados obtenidos con los adhesivos y formulaciones tras evaluar su resistencia al arranque de la superficie.

Tras valorar los resultados de las diferentes formulaciones realizadas con los dos adhesivos de PVA de referencia (**G1** y **G2**), se vio que se obtuvieron mejores resultados de adherencia con las formulaciones provenientes de **G2** (**F3** y **F4**).

De estas dos formulaciones la **F3** dio adherencias muy similares a **G2**, y con **F4** los resultados fueron ligeramente inferiores. Por ello, el estudio para optimizar la formulación se realizó partiendo con **F3** de formulación base.

➤ Optimización de la mejor formulación desarrollada **F3**

Al observar la formulación **F3** la propiedad que se vio más afectada al añadir la lignina fue la fluidez, es decir, la mezcla del adhesivo con la lignina disminuye la cantidad de líquido de la formulación y ello dificulta su extensión por el tablero, lo que puede interferir en su aplicación óptima.

Con el fin de cuantificar esta pérdida de fluidez se realizaron análisis para conocer el porcentaje de sólidos que tiene **G2** y si el hecho de añadir lignina aumenta o modifica esta cantidad en **F3**.

Los resultados mostraron que **G2** tenía un porcentaje de sólidos del 54,6% y **F3** del 58,6%. Así se observó que el añadir lignina aumentaba la cantidad de sólidos del adhesivo.

Con el fin de disminuir la cantidad de sólidos y, de esta manera, aumentar la fluidez y que fuera parecida a la del adhesivo de referencia **G2**, se procedió a añadir agua. En este sentido se realizaron dos formulaciones más en las que se añadieron diferentes porcentajes de agua, denominadas **F5** y **F6**.

Con estas formulaciones optimizadas, también se determinó la resistencia al arranque de la superficie de tableros derivados de madera mediante la norma UNE EN 311, para ver si la adición de agua influía en la adherencia.

En la Tabla 5 se muestra un resumen de los resultados obtenidos con cada formulación y se comparan con los resultados obtenidos con su adhesivo de referencia **G2**.

	% Arranque de fibras	SS (N/mm ²)
G2	100	1,52
F5	98	1,46
F6	98	1,53

Tabla 5.- Resultados obtenidos con **G2** y las formulaciones **F5** y **F6** tras evaluar su resistencia al arranque de la superficie.

Los resultados obtenidos con **F6** fueron muy similares a los obtenidos con **G2**, mientras que con **F5**, aun siendo buenos, fueron ligeramente inferiores. Por tanto, la formulación optimizada con la que se estudió su aplicación en la industria de tablero contrachapado fue **F6**.

Al llegar a este punto en el desarrollo del proyecto, se preparó la formulación **F6** utilizando la lignina **DESL1**, proveniente de los residuos de *Pinus halepensis* (denominada **F6-PH**) con el fin de valorarla y poder comparar los resultados alcanzados con ambas ligninas.

La lignina **DESL1** al provenir de residuos y no estar molturada, presentaba partículas de diversos tamaños, a diferencia de la lignina comercial Kraft que venía tratada y molturada en tamaño de polvo muy fino. Por ello se intentó molturarla manualmente, sin poder conseguir el tamaño regular de polvo fino de la comercial, con lo que la mezcla con el adhesivo **G2** producía algunos grumos. A continuación, se añadió el agua destilada y la mezcla se removió hasta la integración del sólido de la formulación (Figura 10).



Figura 10.- Preparación de **F6-PH**.

A la formulación **F6-PH** se le analizaron el porcentaje en sólidos y se determinó la resistencia al arranque de la superficie, tal y como se realizó en las formulaciones anteriores. La Tabla 6 muestra los resultados obtenidos comparados con **G2** y **F6**.

	% Arranque de fibras	SS (N/mm ²)	% Sólidos
G2	100	1,52	54,6
F6	98	1,53	53
F6-PH	93	1,67	53,7

Tabla 6.- Resultados obtenidos con **G2** y las formulaciones **F5** y **F6** tras evaluar su resistencia al arranque de la superficie.

De los resultados se obtiene una resistencia media al arranque de la superficie SS de 1,67 N/mm², el valor más elevado de todos los adhesivos de referencia y formulaciones realizadas, siendo muy buen resultado y que permite esperar muy buenas propiedades para la adhesión de estas ligninas obtenidas a partir de *Pinus halepensis* con DES. Simplemente, se requiere que se pulvericen homogéneamente, para poder alcanzar su máximo potencial.

➤ Formulación de adhesivo de lignina y aldehídos naturales

En la memoria de solicitud del proyecto ADHELIG se indicó que la nueva lignina obtenida en el paquete de trabajo 4 se validaría aplicándola a la formulación de resinas fenol-formaldehído con el fin de sustituir al máximo la cantidad de resina fenólica sintética y obtener ligantes con un buen comportamiento. Esta tipología de adhesivo es la que se utiliza sobre todo en tablero contrachapado, que es el producto que se fabricaba en la empresa colaboradora del proyecto TABLEROS FOLGADO, S.A. Lamentablemente, debido a la situación sufrida durante la DANA del 29 de octubre de 2024, la empresa, seriamente afectada, cerró sus instalaciones y no pudo participar en el proyecto.

Las empresas colaboradoras de adhesivos GIMPEX y la de tableros ARCHELA, no vieron afectada su actividad y pudieron proseguir con el estudio. GIMPEX trabaja sobre todo con adhesivos de PVA que se utilizan en rechapado de tableros y necesitaban que el proyecto prestara atención a sus necesidades con esta tipología de adhesivos. Es por ello, que, en el apartado anterior de formulaciones, el proyecto ADHELIG se ha centrado más en sustituir al máximo el adhesivo de PVA por la lignina obtenida.

No obstante, en este apartado, y teniendo en cuenta la naturaleza fenólica de la lignina, se quiso estudiar la formación de resinas similares a la de fenol-formaldehído procedentes de productos naturales, a partir de la lignina y aldehídos naturales, sin añadir ningún porcentaje de fenol ni formaldehído sintéticos y tóxicos.

En AIDIMME se realizó esta reacción en primer lugar con la lignina Kraft adquirida, antes de utilizar la lignina obtenida del proyecto.

Con el primer producto obtenido (**LIGVAI**), se observó que no curaba y era muy difícil de manejar, por lo que se pudo afirmar que no tenía las propiedades adecuadas para estudiar su comportamiento como adhesivo.

Con estos resultados se realizó la misma reacción utilizando otro aldehído. En esta ocasión el producto **LIGCIN** fue más manejable y presentaba cierto grado de curado con la temperatura. Por ello, se evaluó su adherencia de forma cuantitativa siguiendo la misma norma y procedimiento utilizados en las formulaciones anteriores, es decir la UNE EN 311, aunque el prensado se hizo con temperatura, por ser un producto de naturaleza fenólica.



Figura 11.- LIGVAI (izqda.) y LIGCIN.

Los tableritos se prensaron a diferentes presiones, manteniendo una temperatura de 150 °C durante 10 minutos: 15 bar y 8 bar. Esto dio lugar a dos muestras distintas **LIGCIN-15bar** y **LIGCIN-8bar**.

En la Tabla 7 se muestra un resumen de los resultados obtenidos con estas dos muestras.

	% Arranque de fibras	SS (N/mm ²)
LIGCIN-15bar	100	0,21
LIGCIN-8bar	60	0,32

Tabla 7.- Resultados obtenidos con **LIGCIN-15bar** y **LIGCIN-8bar** tras evaluar su resistencia al arranque de la superficie.

Como conclusión, estos adhesivos sintetizados a partir de productos naturales, aunque en un principio no tienen demasiada resistencia al arranque, sí que se observa un cierto potencial adhesivo, así como un cierto grado de curado. Estos resultados son esperanzadores e incitan a seguir con el estudio de estas reacciones de lignina con aldehídos naturales mucho menos tóxicos que los que se utilizan en la actualidad.

PAQUETE DE TRABAJO 6.- ELABORACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y VALIDACIÓN DE TABLEROS CONTRACHAPADOS Y RECHAPADOS CON LOS ADHESIVOS DE LIGNINA

➤ Prensado y realización de los tableros

La formulación **F6** con lignina, desarrollada y optimizada en el paquete de trabajo 5 se utilizó como ligante para la realización de tableros contrachapados típicos de la empresa ARCHELA. Ésta fue la segunda formulación que mejores resultados dio en el entregable E5.1 con lignina Kraft. Con la formulación **F6-PH**, que contiene la lignina extraída en el proyecto a partir de DES y residuos de *Pinus halepensis*, los resultados fueron mejores que con **F6**, no obstante, se utilizó la formulación **F6** por la mayor disponibilidad de lignina Kraft comercial para hacer los tableros.

Para ello se realizó una segunda reunión con ARCHELA en la que se discutió que tipología de tablero, de los que realiza la empresa, sería la más adecuada de realizar con esta formulación. Finalmente, se decidió realizar tableros de 30x30 cm de tres chapas de chopo, las cuales eran de 1 mm, por las caras externas y de 2 mm la cara interna. Estos tableros contrachapados son los más comunes realizados en la empresa.

Con este fin, ARCHELA envió a AIDIMME:

- 30 chapas de 1mm
- 20 chapas de 2mm
- 10 tableros comerciales de la empresa de 1 mm x 2 mm x 1 mm, como referencia (**CPAR**)



Figura 12.- Chapas y tableros procedentes de ARCHELA CONTRACHAPADOS para la realización del proyecto.

Una vez adquiridas las chapas, en primer lugar, se realizaron los diferentes procedimientos de prensado a nivel laboratorio/piloto en AIDIMME. Como la empresa ARCHELA posee prensas de platos calientes, el prensado de estos tableros a escala piloto se realizó en AIDIMME con la prensa Cortazar Vitoria de platos calientes, utilizada anteriormente para prensar el producto **LIGCIN**.

En un principio, se estudió las condiciones proporcionadas por la empresa GIMPEX para prensar en caliente el adhesivo **G2**, utilizado como referencia. Estas fueron las siguientes:

- Gramaje: 200 g/m²
- Temperatura: 80 °C
- Tiempo: 2 – 4 minutos
- Presión: 100 bar.

No obstante, estos parámetros se aplican para el adhesivo **G2** en otro tipo de aplicaciones, no para contrachapados. Por lo que se estudiaron en AIDIMME para esta nueva aplicación y se adaptaron, especialmente la presión, con el fin de mejorar los productos a desarrollar:

- En el caso del gramaje se mantuvo 200 g/m². Al ser tableros con una superficie de 0,3 m x 0,3 m se aplicaron 18 g por cara.
- Por otro lado, la temperatura se mantuvo igual que la de referencia, ya que es lo suficientemente baja como para ser económicamente asequible: 80 °C.
- En cuanto al intervalo de tiempo, se seleccionó el de mayor tiempo, al detectarse algunos cambios en el prensado a partir del segundo minuto: 4 minutos
- La presión inicial recomendada es más alta que la que se utiliza en tableros contrachapados (alrededor de 10 bar para 3 capas). Esta fue la variable que requirió mayor optimización, realizándose estudios a varias presiones: entre 11 y 100 bares, los que constituyeron las diferentes muestras.

Con el fin de determinar si los tableros desarrollados eran adecuados a nivel cualitativo inicial, se tomó como referencia el contrachapado de ARCHELA (**CPAR**) ya fabricado en la empresa, midiendo su espesor y apariencia física. El espesor de **CPAR** es de 3,7 mm y se tomó como

referencia para conseguir un espesor similar con los tableros a desarrollar en AIDIMME, en los que se fue variando la presión hasta optimizar el espesor.

Se empezaron estos estudios con el adhesivo de referencia **G2**, para después extrapolar los resultados y obtener los tableros contrachapados con la formulación optimizada del proyecto **F6**.

En todos los tableros que se desarrollaron se siguió el mismo protocolo de preparación. En primer lugar, se aplicaba el adhesivo en las dos chapas más finas (Figura 13), para después montar el contrachapado, antes de introducirlo en la prensa. Al ser contrachapado, los tableros se debían disponer en dirección perpendicular a la veta de la madera de las chapas, es decir, las chapas tenían que ir perpendiculares las unas a las otras.



Figura 13.- Proceso de aplicación del adhesivo y prensado.

En la Tabla 8 se detallan los tableros preparados que dieron mejores resultados y se seleccionaron para su posterior evaluación. En la Tabla 8 se detalla la presión y el espesor de tablero obtenido. El gramaje, temperatura y tiempo fueron los mismos para todas las muestras y se encuentran especificados arriba.

	Adhesivo/formulación	Presión (bar)	Espesor (mm)
CP2	G2	100	2
CP7	G2	15	3,8
CPL-1	F6	15	3,9
CPL-2	F7	15	3,9

Tabla 8.- Tableros contrachapados preparados y seleccionados en AIDIMME con la presión a la que se han sometido y el espesor resultante.

La formulación **F7** tenía una composición nueva en la que se aumentó la cantidad de lignina dado el buen aspecto visual de **CPL-1** con la formulación **F6**.



Figura 14.- Muestras tableros **CPL-1** (izqda.) y **CPL-2** (dcha.).

➤ Valoración de los distintos tableros desarrollados

Para determinar la calidad del encolado de los contrachapados de PVAc elegidos y contemplados en la Tabla 8, se escogió un ensayo en condiciones secas basado en la modificación de la norma EN 314 “Tableros contrachapados. Calidad del encolado. Parte 1: Métodos de ensayo”. Los ensayos se realizaron sobre probetas con el formato que marca la norma en cuestión y que fueron extraídas del corte de los tableros fabricados (Figura 15).

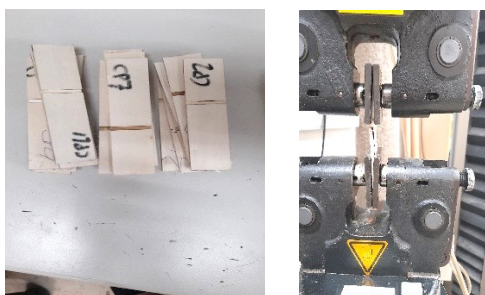


Figura 15.- Probetas cortadas según marca la norma EN 314 (izqda.) y aplicación de la carga con la rotura de la probeta en la máquina universal de ensayos (dcha.).

El resultado es el esfuerzo cortante realizado para romper las probetas y se expresa en N/mm^2 . A mayor esfuerzo cortante mejor encolado proporciona el adhesivo. El análisis también debe observar el porcentaje de rotura de madera.

En la Tabla 9 se muestra un resumen de los resultados obtenidos para cada tablero y para el tablero de referencia procedente de ARCHELA **CPAR**.

	% Rotura madera	f_v (N/mm^2)
CPAR	67	0,83
CP2	100	3,15
CP7	50	1,77
CPL-1	70	1,66
CPL-2	87	1,47

Tabla 9.- Resultados obtenidos con los tableros tras evaluar la calidad del encolado para tableros contrachapados en condiciones secas.

Los resultados obtenidos con el tablero **CP2**, obtenido a presiones muy elevadas, dio buenos resultados, no obstante, son presiones que no se utilizan en la industria, es por ello, que se redujo la presión en las siguientes muestras.

Con todas estas consideraciones y resultados se observa que la incorporación de lignina al adhesivo **G2** aumenta la propiedad de adhesión relacionada con la rotura de la madera, pero disminuye el esfuerzo cortante de manera ligera, con el aumento de la cantidad de lignina añadida. Así pues, se pudo concluir que la adición de lignina al adhesivo vinílico **G2** mejora la calidad del encolado y, por tanto, sus propiedades de adhesión.

➤ Validación en empresa colaboradora

La formulación de adhesivo con lignina **F6** desarrollada por AIDIMME fue validada en condiciones de entorno real en las instalaciones de la empresa de contrachapados ARCHELA dando lugar a la fabricación del prototipo **P-F6**. El hecho de validar con la lignina Kraft comercial en vez de con la lignina **DES1L** se debió al gran formato de los prototipos reales que hubieran requerido un proceso de escalado del proceso de extracción DES no contemplado en la memoria de actividades y cronograma del proyecto.

La validación consistió en la fabricación de contrachapados de tres capas de madera de chopo empleando para prensar los materiales, equipamiento y condiciones de proceso habitualmente aplicados por ARCHELA en su quehacer diario. Los espesores de las chapas finas y gruesa (núcleo) fueron los mismos que los anteriormente validados empleando la prensa de AIDIMME: 1 mm para las caras externas y 2 mm para la cara interna o núcleo. Para el análisis de prestaciones del prototipo **P-F6** se fabricó en las mismas condiciones un contrachapado de referencia empleando el adhesivo vinílico comercial **G2** sin lignina añadida.

Tanto la impregnación de los adhesivos, que se llevó a cabo con brocha, como el montaje de los contrachapados se realizaron manualmente dado que la automatización era incompatible con el ritmo de producción de la empresa y con la naturaleza del adhesivo fenólico habitualmente empleado por ella.

Las láminas del contrachapado, de dimensiones 1240x1240 mm, fueron impregnadas con el adhesivo por una sola cara siguiendo un orden de montaje tipo sándwich (Figura 16).

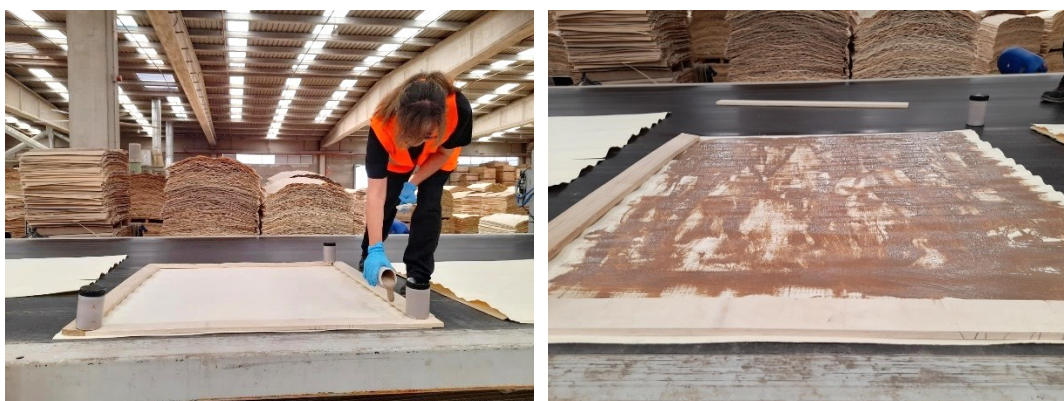


Figura 16.- Aplicación del nuevo adhesivo de lignina para fabricación de prototipos de contrachapado en las instalaciones de la empresa colaboradora ARCHELA (izqda.) y aspecto de una chapa parcialmente impregnada con el nuevo adhesivo de lignina (dcha.).

El gramaje de adición del adhesivo fue ajustado a 200g/m² mediante control diferencial del peso del contenedor del adhesivo más el de la brocha empleada para la adición.

Una vez aplicado el adhesivo y montadas las tres capas, las dos piezas de contrachapado correspondientes al adhesivo de referencia **G2** y a la formulación modificada con lignina **F6** fueron sometidas a prensado en el equipo industrial con cinta transportadora de ARCHELA aplicando los parámetros de temperatura, presión y tiempo tipificados y automatizados en la

empresa (Figura 17).



Figura 17.- Entrada a la prensa industrial de uno de los prototipos de contrachapados fabricados.

De las condiciones previamente optimizadas en la prensa de platos calientes de AIDIMME, se reprodujeron los valores de tiempo (4min) y temperatura (80°C) en tanto que la presión seleccionada de 15bar se tuvo que reducir considerablemente ya que el equipo industrial tenía una limitación a un máximo de 5bar; esta diferencia fue significativa y por tanto un dato a tener en cuenta a la hora de las prestaciones finales del adhesivo.

La Figura 18 muestra la imagen uno de los contrachapados obtenidos tras el prensado industrial en las instalaciones de la empresa colaboradora ARCHELA y que, dado su gran tamaño, tuvieron que ser cortados por la mitad en las propias instalaciones de la empresa para poder ser transportados a AIDIMME.



Figura 18.- Muestra final de uno de los contrachapados fabricados en la empresa colaboradora ARCHELA.

El espesor y estética de los bordes de los contrachapados puede observarse en la Figura 19; los valores medios de espesor alcanzados en las condiciones aplicadas fueron muy reproducibles y similares a lo reportados por los contrachapados de ARCHELA: 4,16mm para el fabricado con adhesivo de PVAc de referencia sin lignina y 4,36mm para el mismo adhesivo modificado con lignina.



Figura 19.- Imagen de los bordes de los contrachapados fabricados en ARCHELA con adhesivo de PVAc con (arriba) y sin (abajo) lignina.

Las prestaciones de los contrachapados fabricados en ARCHELA fueron analizadas, mediante un

ensayo del esfuerzo cortante necesario para romper probetas normalizadas extraídas de cada muestra. De los resultados se desprende que el valor promedio de esfuerzo cortante resultó más favorable en el contrachapado fabricado con el adhesivo comercial ($1,61 \text{ N/mm}^2$) que con el modificado con lignina ($0,52 \text{ N/mm}^2$). Este resultado, que es opuesto al obtenido previamente en las pruebas de prensado a menor escala realizadas en AIDIMME, es muy habitual cuando se trasladan procesos de laboratorio al nivel industrial y simplemente indica la necesidad de reajustar las variables de proceso. Hay que tener en cuenta, por ejemplo, que el nuevo adhesivo contiene un porcentaje de agua adicional para compensar los cambios en la reología, lo que en piezas tan grandes podría requerir elevar ligeramente la temperatura o el tiempo de prensado para conseguir una evaporación adecuada de la humedad. Además, como ya se indicó en un párrafo anterior, la presión aplicada en ARCHELA fue también significativamente menor a la optimizada en AIDIMME lo que puede haber derivado en una insuficiente reactividad del polímero natural con la madera.

Además de la mejora de la sostenibilidad, otro beneficio que podría aportar la adición de lignina a los adhesivos vinílicos es la mejora de la resistencia a la humedad, ya que una de las propiedades de este polímero natural insoluble en agua es actuar como un agente aglutinante y protector que impermeabiliza las fibras de celulosa impidiendo que absorban excesiva humedad y se hinchen.

Para comprobar si es posible conseguir un efecto similar en los adhesivos vinílicos se abordó la repetición del ensayo de esfuerzo cortante tras haber mantenido las probetas de los contrachapados **G2** y **P-F6** durante seis días en cámara climática a 20°C y 80% de humedad relativa (Figura 20).



Figura 20.- Cámara climática de AIDIMME empleada para acondicionar a 20°C y 80% HR las muestras de los contrachapados fabricados en ARCHELA para ensayo a esfuerzo cortante.

Los resultados mostraron una reducción en torno al 22% en las prestaciones del adhesivo **G2** (de $1,61 \text{ N/mm}^2$ se redujo a $1,25 \text{ N/mm}^2$) en tanto que el mismo adhesivo con lignina mantuvo inalterado su valor (de $0,52 \text{ N/mm}^2$ pasa a $0,53 \text{ N/mm}^2$).

Este ensayo, aunque muy preliminar y con tiempo de permanencia en condiciones de alta humedad muy limitado, resulta prometedor para abordar estudios futuros que permitan formulaciones más sostenibles de adhesivos vinílicos resistentes a la humedad.

La Figura 21 muestra el prototipo final del tablero industrial **P-F6** cortado y acondicionado.



Figura 21.- Prototipo del tablero P-F6 realizado en las instalaciones de ARCHELA y cortado en AIDIMME.

Resumen y conclusiones

Las conclusiones que pueden extraerse del proyecto son las siguientes:

En cuanto a la validación técnica y científica de los resultados, el proyecto ha demostrado la viabilidad de la extracción de lignina, rica en monolignoles tipo G, con buena pureza y reactividad, a partir de residuos de *Pinus halepensis* autóctonos utilizando una extracción novedosa y sostenible con disolventes eutécticos. La utilización de la lignina extraída en formulaciones de adhesivos de acetato de polivinilo ha dado lugar a bioadhesivos que mejoran las propiedades de adhesión del producto inicial. Estos bioadhesivos además disminuyen su huella de carbono y aumentan su sostenibilidad, al sustituir parte de sus productos químicos procedentes de residuos fósiles por un producto procedente de residuos biomásicos autóctonos, con poca salida en el mercado, a excepción de la energética.

En lo referente a la aplicabilidad industrial confirmada, la formulación desarrollada seleccionada ha sido validada en condiciones industriales reales por la empresa colaboradora ARCHELA, mostrando que la formulación desarrollada se puede aplicar en las instalaciones industriales de las empresas de tableros, dando lugar a tableros que cumplen los estándares estéticos exigidos. Los resultados técnicos indican que se deben reajustar los parámetros de presión para poder realizar un escalado más reproducible,

ya que la presión ejercida en la prensa piloto fue mayor que en la industrial. Y aunque, debido a la menor presión ejercida, los resultados técnicos fueron algo inferiores que, a nivel piloto, se comprobó que estas nuevas formulaciones podrían aportar un efecto protector frente a la humedad ambiental.

Centrándose en el impacto positivo en sostenibilidad, la sustitución de una proporción de producto sintético por lignina procedente de residuos mejora el perfil ambiental del producto y reduce el uso de sustancias críticas. Las empresas participantes han valorado positivamente este enfoque, abriendo oportunidades para su posicionamiento en base a esta sostenibilidad.

También se ha estudiado preliminarmente la síntesis de adhesivos a partir de lignina y aldehídos naturales. Estos productos, aunque en un principio no tenían demasiada resistencia al arranque, sí que se observó un cierto potencial adhesivo, así como un ligero grado de curado. Estos resultados son esperanzadores e incitan a seguir con el estudio de estas reacciones de lignina con aldehídos naturales mucho menos tóxicos que los que se utilizan en la actualidad.

Respecto a las limitaciones observadas y oportunidades de mejora, la eficacia del bioadhesivo puede verse afectada por diferentes factores como la proporción añadida de éste, la presión ejercida, etc., por lo que sugiere la necesidad de estudiar detalladamente la formulación para cada tipología de resina y aplicación final, con el objetivo de obtener las mejores prestaciones.

AIDIMME

INSTITUTO TECNOLÓGICO

Domicilio fiscal —

C/ Benjamín Franklin 13. (Parque Tecnológico)
46980 Paterna. Valencia (España)
Tlf. 961 366 070 | Fax 961 366 185

Domicilio social —

Leonardo Da Vinci, 38 (Parque Tecnológico)
46980 Paterna. Valencia (España)
Tlf. 961 318 559 - Fax 960 915 446

aidimme@aidimme.es

www.aidimme.es