

ARTÍCULO CIENTÍFICO

Biotratamiento de taninos condensados con *Saccharomyces cerevisiae*

Freddy Muñoz¹
Juanita Freer²
Jaime Rodríguez²
Jaime Baeza²

Resumen

En este estudio se evaluaron diferentes métodos de extracción de taninos condensados a partir de la corteza de *Pinus radiata* D. Don, utilizando 100% agua como solvente, variando la temperatura de extracción (30, 70 y 100 °C), con una relación constante corteza-solvente (1:8 m/v), y un biotratamiento con levadura *Saccharomyces cerevisiae* (corteza:levadura, 1:0,45 m/m) antes ó después de la extracción. Se caracterizaron cada uno de los extractos determinando su viscosidad a diferentes porcentajes de sólidos, rendimiento de extracción, número de Stiasny. El biotratamiento disminuyó la viscosidad de los extractos respecto a sus controles. Los diferentes extractos fueron concentrados al 35% y sintetizados junto con resina epoxi denacol™ EX 810 (etilenglicol diglicidil éter (EGDGE) como agente entrecruzante en medio ácido (adhesivo tipo novolac) a varias proporciones resina/tanino para elaborar tableros de partículas, evaluando su tracción perpendicular a la superficie ensayo realizado con la norma ASTM 1037-78.

Palabras claves: Taninos, corteza, *Pinus radiata* D. Don, Levadura, *Saccharomyces cerevisiae*, Resina epoxi, Tableros de partículas, Tracción, Biotratamiento, Chile.

Biotreatment of condensed tannins with *Saccharomyces cerevisiae*

Abstract

This investigation evaluated different methods for the extraction of condensed tannins from the bark of *Pinus radiata* D. Don, using only water as a solvent, varying the extraction temperature (30, 70 and 100 °C), with a constant bark-solvent ratio (1: 8 m/v) and biotreatment with the yeast *Saccharomyces cerevisiae* (bark:yeast, 1:0.45 m/m) either preceding or following extraction. Each extract was characterised by determining it's viscosity at different solid percentages, it's extraction yield and Stiasny number. Biotreatment was found to reduce the viscosity of the extracts relative to their controls. The different extracts were concentrated to 35% and synthesized using the denacol™ EX 810 epoxy resin in an acid medium (novolac type adhesive) as an interlacing agent at various resin/tannin ratios to make particle boards. Tension, perpendicular to the surface, was tested in accordance with the ASTM 1037-78 standard.

Key words: Tannins, Bark, *Pinus radiata* D. Don, Yeast, *Saccharomyces cerevisiae*, Epoxy resin, Particle boards, Tension, Biotreatment, Chile.

¹ Instituto Tecnológico de Costa Rica. fmunoz@itcr.ac.cr

² Universidad de Concepción, Chile. jfreer@udec.cl, jbaeza@udec.cl, jrodrigu@udec.cl

INTRODUCCIÓN

Pinus radiata D. Don, es la especie comercial más utilizada en Chile, el aprovechamiento de esta especie, tanto en la industria del aserrío como en la del pulpaje de madera, genera una gran cantidad de desechos, destacándose la corteza; por el gran volumen disponible se estima que en promedio, del volumen total de cada troza de madera entre 10 y 15% está constituido por corteza (Roffael y Okum, 2000).

La corteza contiene una gran cantidad de extractivos de naturaleza polifenólica adecuados como materia de partida en la síntesis de adhesivos. Los taninos de corteza de *P. radiata* son poliflavonoides que reaccionan con cantidades de formaldehído, u otros agentes de entrecruzamiento formando productos condensados, aplicables como base para producir adhesivos durables, resistentes a la humedad (Saito, *et al.*, 2001) y elaborar productos de madera reconstituida tal como plywood, tableros de partículas y madera laminada. Los taninos pueden ser extraídos desde la corteza con diversos solventes, tales como agua, etanol, metanol. En una extracción con agua fría ó caliente se extraen, junto con los taninos, discáridos, almidones, gomas, pectinas, etc. (Sealy-Fischer y Pizzi, 1992; Harkin y Row, 1971).

Existen algunas dificultades en la utilización de los extractos acuosos de corteza. Bajos rendimientos de extracción (von Leyser y Pizzi, 1990; Yasaki y Collins, 1994), bajos valores de Stiasny, excesiva viscosidad ($M_w = 3200$) y variabilidad en la calidad de los extractos, así como también su alta masa molecular y especialmente su alta reactividad al formaldehído, conduciendo a periodos cortos de vida útil (pot-life) de la mezcla adhesiva (Pizzi, 1982).

A altas concentraciones las moléculas de taninos forman complejos unos con otros para formar estados coloides altamente reactivos, esta alta reactividad tiende a producir atracción con otras moléculas de taninos, proteínas y carbohidratos, formándose agregados partículas de masa molecular considerable, dando como resultado la precipitación. Los flobafenos son los precipitados que se forman de una solución acuosa de taninos, por medio de reacciones de condensación; algunos son formados naturalmente y son complejas mezclas de taninos condensados de alta masa molecular y algunas veces asociados con carbohidratos, conteniendo altas proporciones de grupos metoxilo (Foo y Karschey, 1989). Uno de los parámetros fundamentales en la aplicación de los extractos de taninos en la obtención de resinas adhesivas (sobretudo para su aplicabilidad) es la viscosidad, la cual depende fuertemente de la concentración, la que se incrementa rápidamente en concentraciones sobre el 30 %. Si se compara con las resinas sintéticas, los extractos de taninos aislados de corteza de pino son más viscosos, a las concentraciones que son requeridas para la elaboración de adhesivos (Pizzi, 1998; Kim y Mainwaring, 1996). La alta viscosidad de soluciones acuosas de taninos condensados es debida a las siguientes causas (Pizzi, 1994, 1998):

- a. Presencia de gomas hidrocoloides de alta masa molecular en el extracto. La viscosidad es directamente proporcional a la cantidad de gomas presentes en el extracto.
- b. Enlaces de hidrógeno entre tanino-tanino, tanino-gomas y gomas-gomas (interacciones de van der Waals). Los extractos acuosos de tanino son suspensiones coloidales en las cuales el acceso del agua a las moléculas presentes es muy lento, lo que dificulta la eliminación de los enlaces de hidrógeno intermoleculares y las interacciones coloidales por una simple dilución.
- c. Presencia de taninos de alta masa molecular en el extracto.

En el presente trabajo se propone aplicar un biotratamiento con *Saccharomyces cerevisiae*, microorganismo capaz de degradar azúcares, como una forma de disminuir la viscosidad de los

extractos acuosos de taninos. Se analizó tanto el efecto de un pre- como de un post-tratamiento de la extracción. Utilizar agua como solvente de extracción en la corteza de *P. radiata* tiene varias ventajas: bajo costo, no es contaminante y alta disponibilidad. El uso de otro tipo de solvente a escala industrial podría ser problemático especialmente en aspectos de contaminación, reciclaje y costo (Rahman y Richards, 1988).

MATERIALES Y MÉTODOS

La muestra de corteza fue obtenida de árboles de *P. radiata*, correspondiente a una plantación de 25 años, se seleccionaron 6 árboles al azar tomando la corteza de la base a no más de 3 m de altura, se secó a 88 % base seca. Se produjo aproximadamente 60 kg de corteza molida en partículas $\leq 0,5$ mm (77%) y ≤ 2 mm (23%), en un molino de cuchillas RetschMühle Tipo SM1 y la extracción se realizó en una relación, corteza:solvente (agua destilada) de 1:8 m/v, agitándose por 2 horas a temperatura constante de operación (30, 70 y 100 °C). La extracción fue llevada a cabo tanto con corteza sin tratar (muestras control) como con corteza biotratada (muestras biotratadas). En el biotratamiento, la muestra de corteza en agua y levadura en una relación corteza:levadura de 1:0,45 m/m, fue agitada por 2 horas a 30 °C, utilizándose levadura comercial (*Saccharomyces cerevisiae*), activada previamente con glucosa monohidratada. También se aplicó un biotratamiento, siguiendo el mismo procedimiento, a extractos de tanino obtenidos de corteza sin biotratar. Además se realizaron ensayos con tanino sulfatado, los cuales se utilizaron con fines de comparación y 6 tipos de tratamiento/extracción en etapas sucesivas con su respectiva muestra control, los que se resumen en el Cuadro 1.

Cuadro 1. Diseño experimental para la extracción y tratamiento de taninos (*).

Tratamiento*	Etapas		
	Pre-tratamiento c/levadura	Extracción	Post-tratamiento c/levadura
T _{30/L}	—	30 °C, 2 h	30 °C, 2 h
T _{70/L}	—	70 °C, 2h	30 °C, 2 h
T _{100/L}	—	100 °C, 2 h	30 °C, 2 h
T _{L/70}	30 °C, 2 h	70 °C, 2 h	—
T _{L/100}	30 °C, 2 h	100 °C, 2 h	—
T _{sulfitado}	30 °C, 2h	—	—

*Las muestras control se obtuvieron bajo las mismas condiciones, pero sin la presencia de levadura, para el caso del tanino control sulfitado la muestra se preparó en solución acuosa a la concentración deseada.

El rendimiento de cada tipo de extracción fue determinado por triplicado, pesando una alícuota de 1 ml del extracto original obtenido después de la filtración al vacío, luego fue secado a estufa a 105 ± 1 °C por una hora y 30 minutos en un desecador y luego pesado. El rendimiento se obtuvo con la siguiente relación:

$$\% \text{ Rendimiento}_{(b,h)} = \left\{ \left[\frac{\text{Peso seco}_{\text{alícuota}}}{\text{Peso inicial}_{\text{alícuota}}} \right] * \text{Volumen total}_{\text{filtrado}} \right\} * 100$$

$$\% \text{ Rendimiento}_{(b,s)} = \% \text{ Rendimiento}_{(b,h)} / 0.88$$

El número de Stiasny (Inoue, *et al.*, 1998; Soumi, 1985) fue determinado, por duplicado, para muestras de todos los extractos taninos control y biotratados extraídos con agua, como para las muestras control y biotratadas de tanino sulfitado. Para determinar el número de Stiasny, una muestra de 100 mg tanino liofilizado de cada una de las muestras, se colocó en un erlenmeyer de 125 ml, se adicionó agua destilada (5 ml), metanol (5 ml), HCl concentrado 10 M (1 ml) y formaldehído 37% (2 ml), se calentó por 30 minutos. Se filtró en embudo Gooch previamente tarado (Frita # 2), se lavó con agua destilada caliente (300 ml), el residuo sólido junto con el Gooch se secaron a 105 ± 1 °C por 12 horas y 30 minutos en un desecador y luego pesado. El peso de la muestra seca, se obtuvo por la diferencia Gooch/muestra seca - Gooch vacío. El valor de Stiasny original, fue calculado con la relación:

$$n^{\circ} \text{Stiasny}_{\text{original}} = \text{peso seco}_{\text{residuo sólido}} / \text{peso inicial muestra}_{\text{liofilizada}}$$

El valor de Stiasny ajustado por la relación de Stiasny original y el valor de Stiasny para la catequina (105,9) se utilizó como compuesto modelo para los taninos extraídos la corteza de *P. radiata* (Saito, *et al.*, 2001; Morita, *et al.*, 2001), como se expresa en la siguiente fórmula:

$$n^{\circ} \text{Stiasny}_{\text{ajustado}} = (n^{\circ} \text{Stiasny}_{\text{original}} / 105.9) * 100$$

Para determinar la viscosidad de dispersiones acuosas de tanino se utilizaron varias concentraciones a distintos porcentajes de sólidos (20-48 cP), tanto de taninos control como biotratados, así como también el tanino sulfitado, al pH natural de cada extracto (pH 3-4), a una temperatura de 25 °C, las mediciones se determinaron en un reómetro programable Brookfield modelo HA-DV III.

Los tableros de partículas fueron elaborados con madera particulada (0,5-1 mm) de *P. radiata* y relaciones resina/tanino mostrados en el Cuadro 2.

Cuadro 2. Proporciones de carga tanino/resina epóxica EX 810 utilizadas para la elaboración de tableros de partículas.

Adhesivo N°	Relación		Relación tanino/resina		% Carga total	
	Tanino/resina EX 810		Componentes en solución		12,5 % m/m	
	Tanino ⁽¹⁾ (%)	Resina EX 810 (%)	Solución tanino ⁽¹⁾ 35% (g)	Resina EX 810 100% (g)	Solución tanino (%)	Resina EX 810 (%)
A-1	100	0	18,0	0	12,5	0
A-2	70	30	12,5	2,0	8,75	3,75
A-3	50	50	9,0	3,3	6,25	6,25
A-4	30	70	5,0	4,6	3,75	8,75
A-5	0	100	0	6,6	0	12,5

⁽¹⁾ Tanino control sulfitado, tanino control y biotratado extraídos con agua (100 °C)

Se elaboraron 10 tableros por cada relación tanino/resina x 3 tipos de tanino (Cuadro 2), más 10 tableros 100% resina EX 810. En total, 60 tableros de partículas elaborados con dimensión final (100x100x6) mm largo, ancho y espesor respectivamente. El ciclo de prensado para todos los tableros se realizó con las siguientes condiciones:

- Temperatura de las placas (160-170 °C), previamente acondicionadas
- Tiempo de prensado (3 minutos)
- Presión aplicada sobre el tablero (25 kg/cm²)

Los insumos para la elaboración de todos los tableros fueron los siguientes:

- Carga total de adhesivo respecto al peso seco de las partículas (12,5% m/m), compuesta por una solución acuosa de tanino al 35% de contenido de sólidos (pH 3) y denacol™ EX 810 a las proporciones indicadas en el Cuadro 2.
- 50 g de partículas de madera/tablero (4% contenido de humedad)

El test de esfuerzo de tracción perpendicular a la superficie del tablero determina la cohesión en la interfase de adhesión entre las partículas de la madera y las moléculas del adhesivo.

$$\text{Tracción (N/mm}^2\text{)} = \text{carga máxima} / \text{área del tablero}$$

Se utilizaron probetas en condición seca (5%) con dimensiones de 50 x 50 x 6 mm, por duplicado y por cada relación tanino/resina x 3 tipos de tanino (Cuadro 2). El ensayo fue realizado con la norma ASTM 1037-78.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Rendimientos y valores de Stiasny

Los rendimientos y los valores de número de Stiasny (original y ajustado) para extractos control y tratados con levadura, obtenidos de la corteza de *P. radiata* se resumen en el Cuadro 3.

Cuadro 3. Rendimiento de extracción valor de Stiasny y polifenoles reactivos para taninos extraídos con agua de la corteza de *P. radiata*.

Tanino Control	Condición extracción		Rendimiento total extracción (%)	pH	Valor Stiasny		Polifenoles Reactivos (%m/m)	Componentes no reactivos (%m/m)
	Temp (°C)	Tiempo (h)			Original (%)	Ajustado (%)		
C _{S/30}	30	4	12,2	3,6	89,9	84,9	10,4	1,8
C _{S/70}	70	4	12,9	3,5	85,7	80,9	10,4	2,5
C _{S/100}	100	4	15,3	3,5	77,2	72,9	11,1	4,2
C _{70/S}	70	4	13,7	3,4	83,3	78,7	10,8	2,9
C _{100/S}	100	4	14,3	3,4	83,8	79,1	11,3	3,0
Tanino Biotratado								
T _{L/30}	30	4	11,0	3,5	86,6	81,8	9,0	2,0
T _{L/70}	70	4	13,9	4,1	86,0	81,2	11,3	2,6
T _{L/100}	100	4	14,8	3,6	76,0	71,7	10,6	4,2
T _{70/L}	70	4	14,1	3,8	87,3	82,5	11,6	2,5
T _{100/L}	100	4	14,2	3,6	83,6	79,0	11,2	3,0

El rendimiento total de extracción, tanto para las muestras control como para las biotratadas, nota una tendencia al aumento conforme se eleva la temperatura de extracción, el valor máximo de rendimiento se obtuvo con las muestras control C_{S/100} (15,3%) y la pre-biotratada T_{L/100} (14,8%), ambas a una temperatura de extracción de 100 °C. Valores semejantes, utilizando corteza de *P. radiata* entre 18-

25 años procedente de New South Wales (Morita, *et al.*, 2001) cuyos rendimientos fueron de 12,7 y 16,1 % para extracciones sucesivas con agua fría y caliente respectivamente.

A escala industrial (von Leyser y Pizzi, 1990) se han obtenido rendimientos de 13-15%, para extracción de taninos de pino en medio acuoso, ámbito de valores similares a los obtenidos para extractos control y biotratados; sin embargo, en condiciones de laboratorio se ha informado mayores rendimientos en extracción con agua, pero en la mayoría de los casos el rendimiento está sobrestimado por la presencia de carbohidratos de alta y baja masa molecular. Extracciones a nivel industrial de taninos de la corteza de *P. radiata* en medio acuoso con sodio metabisulfitado (Sealy-Fischer y Pizzi, 1992) se obtuvo un rendimiento de 19,9%.

Debido al traslapamiento en la solubilidad de los diferentes metabolitos presentes en las plantas, los extractos de taninos que se obtienen generalmente no están puros, y están asociados a otros grupos de sustancias tales como azúcares (libres y asociados), polisacáridos (almidón), monómeros y oligómeros de otros flavonoides, ceras, aceites, etc., que son extraídos al aumentar la temperatura (Rahman y Richards, 1988). Un aumento en la temperatura de extracción incrementa el total de metabolitos extraídos, pero no necesariamente conlleva a obtener mayor cantidad de polifenoles reactivos. Esto se corrobora con los menores números de Stiasny obtenidos con las muestras extraídas a 100 °C.

El biotratamiento con levadura, contribuye a un cierto grado de purificación de los polifenoles extraídos, especialmente por la degradación de azúcares asociados a ellos. La eliminación de azúcares conduce a un aumento del número de Stiasny, el cual es un indicador de la cantidad de compuestos reactivos, contenidos en el extracto (Morita *et al.*, 2001), capaces de reaccionar con formaldehído u otro agente entrecruzante, por lo tanto, a mayor valor de Stiasny mayor reactividad. Así por ejemplo, en la muestra biotratada $T_{70/L}$ (fase de extracción a 70 °C y luego post-tratamiento con levadura a 30 °C), el número de Stiasny fue 87,3%, valor mayor que el observado en la muestra control $C_{70/S}$ (83,3%) y la cantidad de componentes no reactivos disminuyó en 0,4%, respecto de la muestra control. En forma similar, en el tanino sulfatado se observó un aumento en el número de Stiasny de 5,3% por el biotratamiento, sin embargo, los números de Stiasny del tanino sulfatado control y biotratado son considerablemente menores que los obtenidos para los taninos control y biotratados extraídos con agua.

Por efecto de esta degradación de azúcares, se produce el rompimiento de las interacciones intermoleculares del tipo van der Waals, establecidas por la asociación natural de los polisacáridos extraídos junto con los taninos, desplazando el equilibrio del sistema hacia donde los taninos tendrían menos interacciones intermoleculares, previniendo ó disminuyendo la precipitación de taninos. Los azúcares comúnmente utilizados por esta levadura durante su crecimiento son la glucosa y la fructosa, que contienen 6 átomos de carbono. Dado que para la levadura el azúcar es esencial para su catabolismo, el cual es una serie de reacciones en las que participan moléculas complejas, para al final obtener moléculas más simples ó sencillas, que juegan un rol importante como estabilizador coloidal, otorgándole una mejor estabilidad a la solución de taninos (Saucier *et al.*, 1997).

Un caso particular y de acuerdo a los resultados obtenidos, donde se detectó el mejor funcionamiento de la levadura fue con la muestra biotratada $T_{70/L}$ (fase de extracción a 70 °C y luego un post-tratamiento con levadura 30 °C), ya que con el biotratamiento aumentó el número de Stiasny de 83,3 a 87,3% y disminuyó, levemente, la cantidad de componentes no reactivos en 0,4%, respecto a su muestra control $C_{70/S}$. En forma similar el tanino sulfitado también aumentó su número de Stiasny en 5,3% con el biotratamiento, pero los números de Stiasny del tanino sulfitado control y biotratado son considerablemente menores que los obtenidos para los taninos control y biotratados extraídos con agua. El número de Stiasny es un indicador de la cantidad de compuestos reactivos contenidos en el

extracto (Morita *et al*, 2001), capaces de reaccionar con formaldehído u otro agente entrecruzante, por lo tanto, a mayor valor de Stiasny mayor reactividad.

Como se muestra en el Cuadro 3 los mayores valores de Stiasny (original y ajustado) se obtuvieron a 30 °C, tanto para los extractos controles como para biotratados, por otro lado los menores valores de Stiasny corresponden al control $D_{S/100}$ y tratamiento $D_{L/100}$, mostrándose la tendencia de disminución en los valores de Stiasny al aumentar la temperatura de extracción, debido a que a mayores temperaturas se extraen otros tipos de extractivos y polisacáridos, comportamiento similar al aplicar una extracción con agua a 100 °C y 1% de NaOH, por un periodo de extracción de una hora (Inoue *et al.*, 1998). Para extractos, obtenidos con agua caliente, de corteza de *P. radiata* crecido en Australia (Yasaki y Collins, 1994) de 12 y 30 años, los valores de Stiasny son 56,2 y 82,0 % respectivamente, valores superados por el pino chileno de este estudio.

Viscosidad de soluciones acuosas de tanino

Se puede apreciar que la viscosidad se incrementa conforme aumenta el contenido de sólidos de la solución acuosa de tanino. El biotratamiento de los extractos resulta en una disminución de la viscosidad respecto a su control (Figura 1). En relación a los taninos extraídos a 100 °C, para la muestra control ($C_{S/100}$) se obtuvo una viscosidad de 1900 cP, mientras que el tanino pre-tratado ($T_{L/100}$) 307 cP, ambas viscosidades al 47% de sólidos. Lo que representa una disminución en la viscosidad de 1600 cP. Mientras los extractos de tanino sulfitado al 38% de contenido de sólidos, 737 cP para el tanino biotratado y 1393 cP el control, la disminución en viscosidad es de 656 cP. El biotratamiento tiene influencia sobre las viscosidades de los extractos a partir del porcentaje de sólidos 30 y 34% aproximadamente.

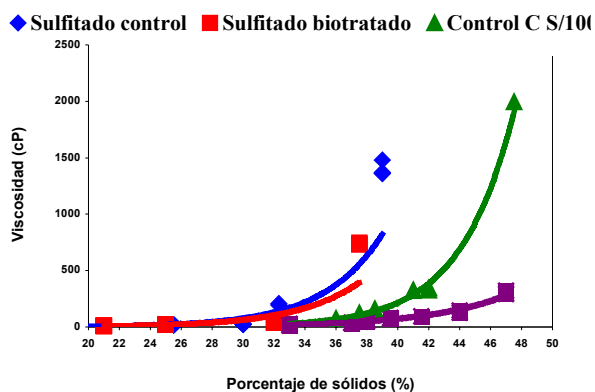


Figura 1. Viscosidad de dispersiones acuosas de tanino extraído con agua, tanino comercial ambos con y sin biotratamiento, determinadas a 25 °C.

Comparando el efecto de la disminución de la levadura, ésta es más evidente para el caso del tanino extraído con agua, debido a que en el tanino sulfitado durante el proceso de sulfitación se da la apertura del anillo heterocíclico que es repelente al agua, otorgándole propiedades higroscópicas, lo que generalmente incrementa su solubilidad y disminuye su viscosidad. Una desventaja de la sulfitación es que los grupos sulfónicos promueven la sensibilidad a la humedad con la posible degradación del adhesivo (Pizzi, 1978). Mientras que el tanino extraído con agua no modifica su estructura heterocíclica, lo cual le otorga resistencia al agua pero es menos soluble y la viscosidad presenta una tendencia al aumento conforme se incrementa la cantidad de sólidos de los extractos. Con el biotratamiento de los extractos con levadura *S. cerevisiae*, se logró disminuir la viscosidad.

La disminución en viscosidad de los extractos de tanino de este estudio es importante, pues esto permitiría aumentar la carga de sólidos de material fenólico que son la base del adhesivo, sin afectar la viscosidad total de la formulación adhesiva, permitiendo adicionar al extracto de tanino otro tipo de compuestos como agentes entrecruzantes, aditivos hidrófobos, catalizadores y formular resinas con viscosidades aptas para la elaboración de tableros de partículas. Aumentar la concentración de material fenólico sin afectar la viscosidad de la mezcla adhesiva, conlleva al aumento de puntos de contacto en la interfase adhesivo-adhesivo y adhesivo-madera, favoreciendo la rigidización ó fraguado

del adhesivo en un menor tiempo. Además, en el proceso de prensado habría que eliminar una menor cantidad de agua, disminuyendo el tiempo de prensado, así como también el aumento de carga de sólidos mejora la resistencia y propiedades del tablero.

Los taninos esquematizados en la Figura 2, como consecuencia de fuertes interacciones intermoleculares del tipo van der Waals, forman agregados que son estabilizados por polisacáridos, los cuales son extraídos junto con los taninos. La eliminación de carbohidratos por la levadura conduciría a un desplazamiento del equilibrio del sistema hacia taninos libres ó menos asociados, por lo que las soluciones de taninos son más estables. Esto tiene como efecto una disminución en la viscosidad, además de no observarse precipitación a concentraciones mayores a las obtenidas en el caso de taninos no biotratados.

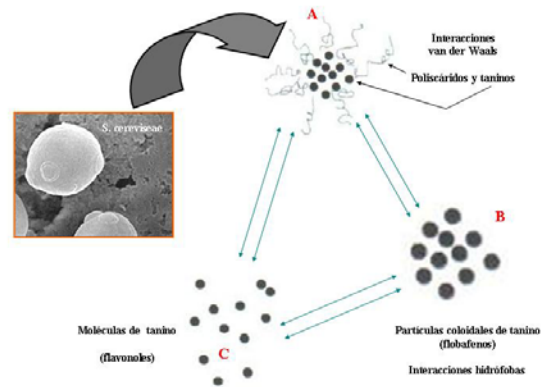


Figura 2. Modelo de interacción entre polisacáridos y tanino.

Esfuerzo de tracción

Los valores de tracción para todos los tipos de tanino aumentan a medida que la cantidad de resina epoxi es mayor, sin embargo, existe una disminución a partir de la proporción 50% resina y 50% tanino. En general, los valores de tracción obtenidos para los diferentes tableros ensayados superan al valor de 0.65 N/mm² correspondiente al tablero elaborado con 100 % resina EX 810.

Ensayos de tracción a tableros de partículas (Poblete, 1989) aplicando una temperatura de 160 °C y 5 minutos logró 1,0 N/mm² con *Nothofagus obliqua*, 0,7 N/mm² con *Nothofagus alpina* y 1,0 N/mm² con un híbrido de ambos; valores de tracción muy similares a los de este estudio, obtenidos con tableros de 6 mm de espesor de *P. radiata* y con los adhesivos indicados en el Cuadro 3, aplicando una temperatura entre 160-170 °C por un tiempo de 3 minutos y con una razón de prensado cercana a los 30 s/mm, que aunque es un poco más alta, es cercana al valor establecido convencionalmente en la industria (15-20 s/mm) y de acuerdo a la norma DIN 68 763 establece para el caso de tracción como valor mínimo 0.35 N/mm² para el ensayo en seco (V-20), por lo que los tableros elaborados cumplen esta exigencia (Figura 3).

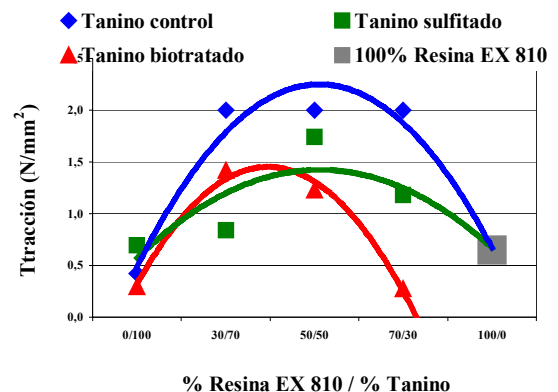


Figura 3. Esfuerzo de tracción para tableros de partículas.

Tableros de partículas (Devlieger, 1984) de *P. radiata* y recubiertos con chapa de tepa (*Laurelia philippiana*, Looser), sometidos a un prensado plano de 5 minutos, una presión de 25 kg/cm², una temperatura de 160 °C, empleando ureaformaldehído al 60% de contenido de sólidos presentaron índices de tracción en un rango de 0,42-0,66 N/mm², valores de tracción menores que los reportados

para los tableros de partícula elaborados con el adhesivo tanino-denacol™ EX 810 con un menor tiempo de prensado y una solución de taninos al 35% de contenido de sólidos.

CONCLUSIONES

Los rendimientos obtenidos en este estudio son muy semejantes a los reportados en la literatura, en los que han utilizado métodos de extracción sucesiva, agregando electrófilos y otros compuestos para aumentar el rendimiento.

De acuerdo a los resultados de rendimiento la extracción a 100 °C fue la mejor, concordando con la mayoría de investigaciones pertinentes, en donde se han utilizado ámbitos entre 60-100 °C. Si bien es cierto que los rendimientos son algo menores cuando la levadura está presente, la calidad de los extractos es mejor que los no tratados, evidencia de esto son los rendimientos de polifenoles.

Las propiedades de un adhesivo derivado de extractos es dependiente del contenido de polifenoles reactivos, cuantificado por el valor de Stiasny; se considera que un 65% es el valor mínimo para producir adhesivos de alta calidad, valor superado por los extractos de *P. radiata* obtenidos en este estudio; tanto por los extractos control y biotratados.

El tratamiento de taninos con *S. cerevisiae*, disminuye la viscosidad de las soluciones acuosas de tanino, indicando que la levadura ha logrado degradar principalmente azúcares que han sido extraídos junto con el material polifenólico, aumentando la cantidad de polifenoles reactivos.

Una propiedad importante en los tableros de partículas es el esfuerzo de tracción, ya que es un indicador de la adhesión partículas-adhesivo; con el sistema A-3 (50% resina / 50% tanino) se obtuvieron los mejores índices de tracción, en orden de prioridad, con tanino control, sulfitado y biotratado. En todos los casos fue superado el valor mínimo (0,35 N/mm²) establecido por la norma DIN 68 763.

AGRADECIMIENTOS

Los autores dan las gracias a los Proyectos FONDECYT N° 1010855 y DIUC N° 201.023.028-1.4. Freddy Muñoz agradece a la Comunidad Económica Europea (Proyecto ALFA) por el otorgamiento de la beca para realizar estudios de postgrado y al Instituto Tecnológico de Costa Rica.

BIBLIOGRAFÍA

- ASTM (American Society for Testing and Materials). 1978. Standard methods of: Evaluating the properties of wood-base fiber and particle panel materials. US, ANSI/ASTM D 1037-78.
- Devlieger, F.; Cuevas, H.; Inzunza, L. 1984. Tableros compuestos fabricados en una sola etapa. Bosque 7(1):46-50.
- DIN. 1994. Taschenbuch 60. Holzfaserplatten, Spanplatten, Sperrholz. DE., Beuth-Verlag. 324 p.
- Foo, L.; Karschey, J. 1989. Chemical nature of phlobaphenes. Eds. Hemingway, R; Karschey, J., USA. N.Y, Plenum Press.
- Harkin, J.; Row, J. 1971. Bark and its possible uses. Forest Products Laboratory. U.S.D.A. Forest Service Research Note. FPL-091. 60 p.
- Inoue, S.; Asaga, M.; Ogi, T.; Yasaki, Y. 1998. Extraction of polyflavanoids from radiata pine bark. Using hot compressed water at temperatures higher than 100°C. Holzforschung. 52 (2):139-145.

- Kim, S.; Mainwaring, D. 1996. Influence of viscosity modifying agents on *Pinus radiata* extract. *Holzforschung*. 50(1):42-48.
- Morita, S.; Yasaki, Y.; Johnson, G. 2001. Mycelium growth promotion by water extractives from the inner bark of radiate pine (*Pinus radiata* D. Don). *Holzforschung*. 55:55-158.
- Pizzi, A. 1978. Wattle-based adhesives for exterior grade particleboards. *Forest Products Journal*. 28(12):42-46.
- _____. 1982. Pine tannin adhesives for particleboard. *Holz als Roh und Werkstoff*. 40:293-301.
- _____. 1994. Natural phenolic adhesives I: Tannins. In: *Handbook of adhesive technology*. Eds by A. Pizzi; K.L. Mittal. USA, N.Y: Marcel Dekker, Inc. 347 p.
- _____. 1998 Wood/bark extracts as adhesives and preservatives. *Forest products biotechnology*. Eds. Alan Bruce and John W. Palfreyman. USA, Taylor & Francis. (Chapter 11). p. 249-254.
- Poblete, H. 1989. Tableros de partículas con renovales de roble (*Nothofagus obliqua*), raulí (*Nothofagus alpina*) y un híbrido de ambos. *Bosque* 10(1):9-17.
- Rahman, M.D.; Richards, G.N. 1988. Interactions of starch and other polysaccharides with condensed tannins in hot water extracts of *Ponderosa Pine* bark. *Journal of Wood Chemistry and Technology*. 8:111-120.
- Roffael, E.; Dix, B.; Okum, J. 2000. Use of spruce tannin as a binder in particleboards and medium density fiberboards (MDF). *Holz als Roh und Werkstoff*. 58:301-305.
- Saito, N.; Reilly, M.; Yasaki, Y. 2001. Chemical structures of (+)-catechin-formaldehyde reaction products (Stiasny precipitates) under strong acid conditions. *Holzforschung*. 55(2):205-213.
- Saucier, C.; Bourgeois, G.; Vitry, C.; Roux, D.; Glories, Y. 1997. Characterization of catechin-acetaldehyde polymers: A model for colloidal state of wine. *J. Agric. Food Chem.* 45:1045-1049.
- Sealy-Fischer, V.; Pizzi, A. 1992. Increased pine tannins extraction and wood adhesives development by phlobaphenes minimization. *Holz als Roh und Werkstoff*. 50:212-220.
- Suomi, L. 1985. Bark extracts and their use in plywood bonding. *Papperi ja Puu*. 2:65-69.
- Von Leyser, E.; Pizzi, A. 1990. The formulation and commercialization of glulam pine tannin adhesive in Chile. *Holz als Roh und Werkstoff*. 48:25-29.
- Yasaki, Y.; Collins, P. 1994. Wood adhesives based on tannin extracts from barks some pine and spruce species. *Holz als Roh und Werkstoff*. 52:307-310.