



UNIVERSIDAD
DE LA REPÚBLICA
URUGUAY

Desarrollo de un bioadhesivo para la industria de madera laminada a base de productos renovables

Paola Serrentino Gigena

Maestría en Ciencias Agrarias
Opción Ciencias Vegetales

Diciembre 2022

**Desarrollo de un bioadhesivo para la
industria de madera laminada a base de
productos renovables**

Paola Serrentino Gigena

Maestría en Ciencias Agrarias
Opción Ciencias Vegetales

Diciembre 2022

Tesis aprobada por el tribunal integrado por la Dra. Ana Paula Coelho, la MSc. Natalia Berberian, y la Dra. María Laura Tonello el 29 de diciembre de 2022. Autora: In. Agr. Paola Serrentino Gigena. Directora la Dra. Marcela Ibáñez

AGRADECIMIENTOS

A mis padres y hermanos por ser mi apoyo y sostén siempre.

En especial a Chiara, Arianna y Guillermo.

Al Ing. Agr. Carlos Mantero, por ser quien me inspiró a seguir en el área de la industria forestal.

A todos los compañeros de trabajo que me han alentado a seguir.

En especial a mi directora de tesis la Dra. Ing. Química Marcela Ibáñez, por todas las horas compartidas, por su dedicación, compromiso, por compartir su conocimiento, por motivarme siempre a seguir formándome en el área de adhesivos y por sobre todos los aspectos, por ser un gran ser humano.

TABLA DE CONTENIDO

página

PÀGINA APROBACIÒN.....	III
AGRADECIMIENTOS.....	IV
RESUMEN.....	VII
SUMMARY.....	VIII
1. INTRODUCCIÒN.....	7
1.1. ADHESIVOS.....	8
1.1.1. <i>Teorías de la adhesión</i>	9
1.1.2. <i>Adhesivos fenol formaldehído</i>	11
1.1.3. <i>Emisiones de formaldehído</i>	11
1.1.4. <i>La industria forestal en Uruguay</i>	12
1.1.5. <i>Pinus elliottii</i>	13
1.1.6. <i>Corteza de pino</i>	14
1.1.7. <i>Taninos</i>	15
1.1.7.1. <i>Propiedades de los taninos, estructura y clasificación</i>	16
1.1.7.1. <i>Propiedades de los taninos, estructura y clasificación</i>	16
1.1.7.2. <i>Taninos hidrolizables</i>	16
1.1.7.2. <i>Taninos hidrolizables</i>	16
1.1.7.3. <i>Taninos condensados</i>	17
1.1.7.3. <i>Taninos condensados</i>	17
1.1.7.4. <i>Métodos de extracción de taninos</i>	18
1.1.7.4. <i>Métodos de extracción de taninos</i>	18
1.1.7.5. <i>Aplicaciones de taninos</i>	19
1.1.7.5. <i>Aplicaciones de taninos</i>	19
1.1.7.6. <i>Uso de taninos en los adhesivos</i>	20
1.1.7.6. <i>Uso de taninos en los adhesivos</i>	20
1.1.7.7. <i>Caracterización de los taninos mediante el número de Stiasny</i>	21
1.1.7.7. <i>Caracterización de los taninos mediante el número de Stiasny</i>	21
1.1.8. <i>Endurecedores alternativos al formaldehído</i>	21
1.1.8.1. <i>Glyoxal</i>	21
1.1.8.1. <i>Glyoxal</i>	21
1.1.8.2. <i>Hexamina</i>	22
1.1.8.2. <i>Hexamina</i>	22
1.1.9. <i>Etapas del trabajo de investigación</i>	22
1.1.10. <i>Hipótesis</i>	23
1.1.11. <i>Objetivos</i>	23
1.1.11.1. <i>Objetivo general</i>	23
1.1.11.1. <i>Objetivo general</i>	23
1.1.11.2. <i>Objetivos específicos</i>	23
1.1.11.2. <i>Objetivos específicos</i>	23
2. VALORIZATION OF URUGUAYAN PINUS ELLIOTTII BARK BY DEVELOPING SUSTAINABLE ADHESIVES.....	24
2.1. ABSTRACT	25
2.2. INTRODUCTION	25
2.3. MATERIALS AND METHODS	26
2.3.1. <i>Pine Bark</i>	26
2.3.2. <i>Extraction on Laboratory Scale</i>	26
2.3.2.1. <i>Total Polyphenol Content</i>	27
2.3.2.1. <i>Total Polyphenol Content</i>	27
2.3.2.2. <i>Condensed Tannin Content</i>	27

2.3.2.2. Condensed Tannin Content.....	27
2.3.2.3. Stiasny Number.....	27
2.3.2.3. Stiasny Number.....	27
2.3.3. <i>Extraction on a 1 L (L) Scale</i>	28
2.3.3.1. Average Molecular Weight Distribution by GPC.....	28
2.3.3.1. Average Molecular Weight Distribution by GPC.....	28
2.3.3.2. FTIR Analysis.....	28
2.3.3.2. FTIR Analysis.....	28
2.3.4. <i>Extraction on a 50 L (L) Scale</i>	28
2.3.4.1. Adhesive Formulation.....	28
2.3.4.1. Adhesive Formulation.....	28
2.3.4.2. Rheological Behavior and Useful Life.....	29
2.3.4.2. Rheological Behavior and Useful Life.....	29
2.3.4.3. Differential Scanning Calorimetry (DSC).....	29
2.3.4.3. Differential Scanning Calorimetry (DSC).....	29
2.3.4.4. Automated Bonding Evaluation System (ABES).....	29
2.3.4.4. Automated Bonding Evaluation System (ABES).....	29
2.3.5 <i>Energy Content and Ash Composition of Pinus elliottii Engelm Bark</i>	29
2.3.6. <i>Statistical Analysis</i>	29
2.4. RESULTS AND DISCUSSION.....	30
2.4.1. <i>Extraction on a Laboratory Scale</i>	30
2.4.2. <i>Extraction on a 1 L (L) Scale</i>	31
2.4.3. <i>Extraction at 50 L</i>	33
2.4.3.1. Characterization of Adhesive Formulations.....	35
2.4.3.1. Characterization of Adhesive Formulations.....	35
2.4.3.2. Rheological Behavior.....	36
2.4.3.2. Rheological Behavior.....	36
2.4.3.3. DSC Analysis.....	36
2.4.3.3. DSC Analysis.....	36
2.4.3.4. Adhesive Testing (ABES).....	38
2.4.3.4. Adhesive Testing (ABES).....	38
2.4.4. <i>Energy Content of Ash Content of the Bark</i>	40
2.5. CONCLUSIONS.....	41
2.6. REFERENCES.....	41
3. USO DE TANINOS DE PINUS RADIATA EN ADHESIVOS PARA MADERA EN SUSTITUCIÓN DEL FORMALDEHÍDO	44
3.1. INTRODUCCIÓN.....	44
3.2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	44
3.2.1. <i>Extracción a escala 1 litro</i>	45
3.2.2. <i>Extracciones a escala 50 litros</i>	45
3.2.3. <i>Formulación adhesiva</i>	46
3.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	47
3.3.1. <i>Extracciones a 50 litros</i>	47
3.3.2. <i>Caracterización de las formulaciones adhesivas</i>	49
3.3.2.1. Comportamiento reológico.....	49
3.3.2.1. Comportamiento reológico.....	49
3.3.2.2. Análisis DSC.....	50
3.3.2.2. Análisis DSC.....	50
3.3.2.3. Curado mecánico (ABES).....	54
3.3.2.3. Curado mecánico (ABES).....	54
3.4. CONCLUSIÓN.....	56
4. DISCUSIÓN GENERAL	57
5. CONCLUSIONES	60
6. BIBLIOGRAFÍA	61

RESUMEN

La industria de aserrado en Uruguay, genera abundantes residuos, entre ellos la corteza de pino, teniendo hoy en día un uso que se limita a su quema para la generación de energía. Por otro lado, en la industria de la madera, se viene impulsando la investigación con el fin de sustituir parcial o totalmente el formaldehído de las formulaciones adhesivas, por alternativas menos perjudiciales al medioambiente. El objetivo de este estudio fue valorizar el uso de la corteza de *Pinus elliotii*, plantado e industrializado en Uruguay, a través de la obtención de taninos y su potencial uso en formulaciones adhesivas con sustitución total de formaldehído, para su uso en la industria de la madera. Se identificaron las mejores condiciones de extracción, partiendo de escala laboratorio en el Laboratorio Forestal de la Sede Tacuarembó de la Universidad de la República en Uruguay, y su posterior escalado a 1 litro y 50 litros en la planta piloto de la Unidad de Desarrollo Tecnológico de la Universidad de Concepción, Chile. Las mejores condiciones de escalado se obtuvieron a 65 °C por 2 horas. Una vez obtenido el extracto se realizaron diferentes formulaciones adhesivas usando glyoxal y hexamina con sustitución total de formaldehído y su correspondiente caracterización. La mejor formulación para *P. elliotii* fue con hexamina 7 % a pH 8 y con una temperatura de prensado de 160 °C.

Palabras clave: adhesivo, tanino, corteza, pino, formaldehído

DEVELOPMENT OF A BIOADHESIVE FOR THE LAMINATED WOOD INDUSTRY BASED ON RENEWABLE PRODUCTS

SUMMARY

The sawing industry in Uruguay generates abundant waste, including pine bark, which today has a use that is limited to burning for power generation. On the other hand, at the level of the wood industry, research is being promoted in order to partially or totally replace formaldehyde in adhesive formulations, with alternatives that are less harmful to the environment. The objective of this study was to value the use of the bark of *Pinus elliottii*, planted and industrialized in Uruguay, through the obtention of tannins and its potential use in adhesive formulations with total substitution of formaldehyde, its use in the industry of the wood. The best extraction conditions were identified, starting from the laboratory scale at the Forestry Laboratory of the Tacuarembó Headquarters of the University of the Republic in Uruguay, and its subsequent scaling to 1 liter and 50 liters at the pilot plant of the Technological Development Unit of the University of Concepción, (Chile). The best scaling conditions were obtained at 65 °C for 2 hours. Once the extract was obtained, different adhesive combinations were made using glyoxal and hexamine with total substitution of formaldehyde and their corresponding characterization. The best formulation for *P. elliottii* was with 7% hexamine at pH 8 and with a pressing temperature of 160 °C.

Keywords: adhesive, tannin, bark, pine, formaldehyde

1. INTRODUCCIÓN

En la industria forestal, el concepto de economía circular, hace referencia al uso de la biomasa para la generación de energía, desde el enfoque más tradicional, cubriendo de esta forma la mayor parte del reciclaje de residuos tales como astillas de madera, aserrín y corteza (Tamantini et al., 2021). La corteza de pino es uno de los subproductos derivados de la industria de la celulosa y de aserrado y, en general es quemada para la producción de energía (Xavier et al., 2021).

La utilización de residuos lignocelulósicos como la corteza de pino, para la producción de energía por sí sola, proporciona un valor limitado de mercado (Ajao et al., 2021), siendo también, una fuente de materia prima renovable, abundante e importante en el desarrollo de productos de biorrefinería con valor agregado, como parte del desarrollo de la economía circular (Verkasalo et al., 2022). En la actualidad, muchos estudios de biorrefinería analizan la composición de los extractivos del material lignocelulósico y en particular aquellos provenientes de la corteza; dentro de ellos los taninos son de gran interés debido a las diferentes aplicaciones industriales, como en la industria farmacéutica y cosmética, y el desarrollo de bioespumas, bioprotectores (Tondi et al., 2008, Mun et al., 2020, Santos et al., 2021) y adhesivos para madera contrachapada (Xavier et al., 2021).

La corteza posee cantidades significativas de polifenoles en especial los taninos condensados (Ramos et al., 2013, Horito et al., 2020, Lee et al., 2020). Según Aristri et al (2021), la industria mundial de taninos (polifavonoides) en 2021, ascendía a 220.000 toneladas/año, siendo las especies más investigadas: *Acacia mearnsii*, *Schinopsis*, el género *Carya* y *Pinus radiata*.

Durante los últimos 90 años, la industria de la madera internacional, se ha caracterizado por la utilización de resinas fenólicas, por ser un polímero termoestable con amplia variedad de aplicaciones y durabilidad. Estos adhesivos en su mayoría, emplean en su formulación fenol y formaldehído, (urea formaldehído, melamina-formaldehído, resorcinol-formaldehído, fenol-formaldehído etc.), tanto para madera de uso exterior como interior (Pizzi y Mittal, 2017, Ebnesajjad, 2008). Por ser estas resinas, derivadas del petróleo, producto no renovable, de alto costo, con problemas

de emisión de sustancias tóxicas al medioambiente, y de alto riesgo para el ser humano, desde hace más de 40 años se ha impulsado la investigación con el fin de sustituir parcial o totalmente el formaldehído por alternativas menos perjudiciales (Norströma et al., 2014, Chupin et al., 2015, Dahawale et al., 2022).

Los límites de emisión de formaldehído de tableros elaborados son cada vez más restrictivos, lo que ha impulsado la búsqueda por medio de la investigación, de nuevos bioadhesivos o adhesivos provenientes de fuentes renovables con el fin de encontrar alternativas menos perjudiciales para el medioambiente, lo que ha llevado a la búsqueda de resinas alternativas sin o con menores tasas de emisión del formaldehído, basadas en materiales naturales y no perjudiciales para el medioambiente (Santos et al., 2021).

Esta tesis de investigación propone el desarrollo de un adhesivo para la industria de la madera en Uruguay, con sustitución total del fenol-formaldehído por productos renovables tales como extractos tánicos (Pizzi, 2008, Hoong et al., 2011, Santiago-Medina et al., 2016, Santos et al., 2018, Da Silva Araujo et al., 2021, Ghahri et al., 2021, Gonçalves et al., 2021), provenientes de la corteza de *Pinus elliottii* en las condiciones de crecimiento de Uruguay.

1.1. ADHESIVOS

El adhesivo tiene la particularidad de que al ser aplicado entre las superficies de dos materiales permite una unión resistente a la separación. Por tanto, los sustratos o adherentes serán aquellos materiales a los que se querrá unir por medio del adhesivo (Pizzi, y Mittal, 2017, Madrid Vega, 2000). Los adhesivos son usados de forma amplia desde su uso doméstico a la producción de aglomerados de madera, libros, juguetes, calzados etc., siendo diferentes en cuanto a su composición química, tipo de enlaces formados entre las moléculas del adhesivo o de sus fuerzas intermoleculares establecidas. La unión madera-adhesivo, es influenciada por el grado de penetración del adhesivo en la red porosa de las células interconectadas y depende de diferentes variables: especies de madera, aplicación del adhesivo, curado del adhesivo y composición química de las formulaciones (Ülker, 2016). Se la puede definir como el flujo de resina líquida en la estructura porosa de la madera (lumen

celular) y como se difunde en la pared celular o fluye hacia las microfisuras (Johnson y Kamke, 1992, Ülker, 2016).

En la figura 1.1, se puede observar de forma esquemática la penetración del adhesivo, donde 1 es la fase adhesiva pura que no se encuentra afectada por los sustratos, 2 y 3 representan la capa límite del adhesivo que no es homogéneo, los enlaces 4 y 5 hacen referencia a la interfaz entre la capa límite y el sustrato (enclavamiento mecánico, enlace covalente o enlaces químicos secundarios debido a fuerzas electrostáticas) y los enlaces 6 y 7, representan aquellas cavidades de la madera que han sido modificadas por el proceso de preparar la madera o por el proceso de pegado y, finalmente, los eslabones 8 y 9 representan la madera sin alterar (Ülker, 2016).

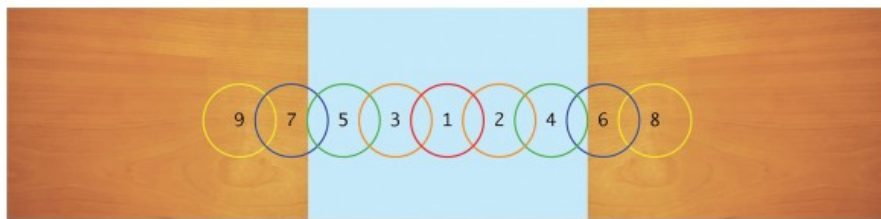


Figura 1.1: Unión adhesiva en madera (fuente: Ülker, 2016)

1.1.1. Teorías de la adhesión

La adhesión es el conjunto de interacciones físicas y químicas que tiene lugar en la interfase adhesivo/sustrato (Pizzi y Mittal, 2011, Madrid Vega, 2000).

A la teoría de la adhesión entre dos superficies con topografía irregular, se la puede definir como el resultado del anclaje mecánico y de la atracción electrostática entre grupos polares presentes en la superficie y el adhesivo, que depende del contacto intermolecular de ambos materiales (Caldera y Herrera, 2019, Parra Barreda, 2019). Se describen a continuación cada uno de las teorías de los mecanismos de adhesión:

La teoría de la adsorción, establece que el adhesivo se adhiere al sustrato a través del contacto entre moléculas del adhesivo sobre el sustrato y por las fuerzas de atracción de Van der Waals y puentes de hidrógeno, que se generan en la interfase, en un proceso continuo que se conoce como mojado. El adhesivo debe poder fluir en toda la superficie del sustrato tanto en los valles como en las crestas. A través de las

mediciones del ángulo de contacto de una gota del adhesivo y de la viscosidad que este posea, se puede determinar su fluidez y cuánto moja de la superficie (Pizzi y Mittal, 2011, Romero García, 2019).

El anclaje mecánico, determina que la resistencia adhesiva depende de las asperezas, cavidades y poros que se encuentren en la superficie de la madera donde se solidifica y ancla el adhesivo (Calone, 2005, Pizzi y Mittal, 2011). El adhesivo debe penetrar en las cavidades de la superficie, lo que determina la magnitud de la fuerza de adherencia al desplazar al aire que queda en la intercapa, que conlleva el bloqueo mecánico sobre el sustrato. Uno de los principales componentes de la fuerza adhesiva es la energía que es disipada viscoelásticamente alrededor de una grieta o falla de la junta o sea de la rugosidad de la superficie.

La teoría electrostática explica un mecanismo de transferencia y distribución de electrones entre el sustrato y el adhesivo, por el cual se forman fuerzas electrostáticas, en forma de una doble capa eléctrica en la interfase. Estas fuerzas resultantes pueden contribuir en la resistencia del adhesivo a la separación (Pizzi y Mittal, 2011, Parra Barreda, 2019).

La teoría del enlace químico hace mención de que el nivel de adhesión dependerá de la formación de los enlaces químicos que surgen de la reactividad existente entre el sustrato y el adhesivo (Narbon Prieto, 2014, Pizzi y Mittal, 2011), mencionado en el punto 1.2.

Por un lado, la fuerza cohesiva es la tendencia de moléculas similares a permanecer juntas, creando una atracción eléctrica entre ellas, por tanto, las fuerzas que mantienen unido el adhesivo así mismo y por otro lado la adhesión es la fuerza que mantiene unido el sustrato con el adhesivo (Ülker, 2016), (ver figura 1.2).

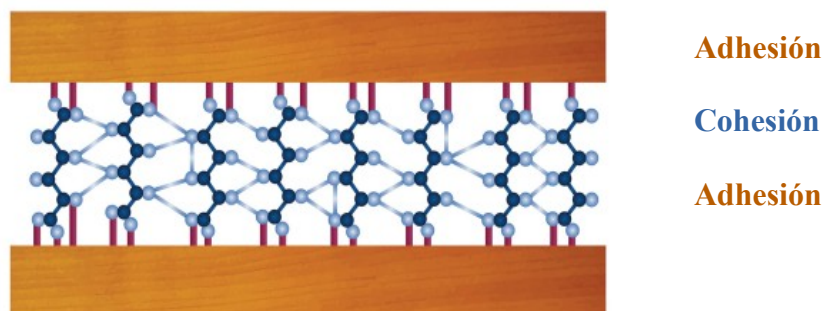


Figura 1.2: Fuerzas de unión adhesiva, adhesión y cohesión. Fuente: Ülker, 2016.

1.1.2. Adhesivos fenol formaldehído

Este tipo de adhesivos son polímeros sintéticos termoestable, de gran aplicabilidad, siendo su mercado más importante: los materiales de aislamiento térmico, los polvos de moldeo y los adhesivos en la fabricación de tableros aglomerados y contrachapados (Rubio, 2018). También denominados resinas fenólicas, son producto de la policondensación de la reacción del fenol con el formaldehído (Pizzi y Mittal, 2017). Este tipo de resinas tienen una resistencia muy alta del enlace C-C entre el núcleo aromático y el grupo metilol o puente de metileno y, por tanto, son utilizadas en pegamentos resistentes al agua y a la intemperie, en tableros de partículas, OSB, MDF o madera contrachapada (Dunky, 2002).

Por ser el fenol y el formaldehído, compuestos provenientes de fuente petrolíferas no renovables en el largo plazo, se ha impulsado la investigación en la utilización de la biomasa como materia prima, por ser renovable, para la conversión de productos químicos, denominados productos verdes, y su utilización en el desarrollo de adhesivos inocuos para el ser humano y amigables con el medioambiente (Sarika et al., 2020, Chávez García, 2019).

Por su estructura fenólica tanto la lignina como los taninos condensados, son los sustitutos posibles del fenol para su utilización en formulaciones adhesivas más sostenibles. Se han estudiado diferentes combinaciones de adhesivos con extractos con alto contenido en polifenoles como, por ejemplo, los provenientes de corteza de *Pinus radiata*, *Pinus pinaster* o *Rhizophora apiculata*; combinado con diferentes endurecedores como hexamina o glyoxal; para reducir el uso del formaldehído y sus emisiones en la producción de tableros de madera (Navarrete et al., 2013, Santos et al., 2018, Irman et al., 2022).

1.1.3. Emisiones de formaldehído

En la fabricación de madera contrachapada, tableros de fibras y tableros de partículas, se emplean resinas adhesivas tradicionales compuestas por fenol/urea – formaldehído, con emisiones de elevada concentración de vapor de formaldehído en

el aire a causa del prensado con temperatura (Wang et al., 2021). Esto representa un riesgo para el ser humano, razón por la cual desde hace más de 40 años se ha impulsado la investigación con el fin de sustituir parcial o totalmente el formaldehído por alternativas menos perjudiciales. El formaldehído es considerado por la Agencia de Protección Ambiental de EE.UU. contaminante en particular cuando se emite al aire y es inhalado por el ser humano lo que causa daños severos a la salud (Busseta et al., 2021, Da Silva Araujo et al., 2021). Las emisiones de formaldehído que se realizan al medioambiente, son en forma de gas, con un fuerte olor y muy solubles en agua, lo que genera un problema ambiental importante (Segovia et al., 2021). Los límites de emisión de formaldehído en tableros elaborados son cada vez más restrictivos, siendo en la actualidad de 0,37 mg/m³ el valor límite ambiental de exposición diaria y el valor límite ambiental-exposición de corta duración de 0,75 mg/m³ (ISTAS-CCOO, 2019)

Por lo tanto, esta investigación se orienta hacia la búsqueda de nuevos adhesivos provenientes de fuentes renovables, con baja o nula emisión del formaldehído. Estos adhesivos se basan en materiales naturales, como ser los taninos provenientes de la corteza de pinos, los cuales aún requieren mucha investigación y en este sentido. Se han desarrollado numerosas formulaciones con productos que provienen de fuentes renovables, algunos ejemplos de ellos son: tanino (*Mimosa tenuiflora*) + formaldehído (Azevêdo et al., 2015); tanino (*Acacia mearnsii*) + urea + formaldehído (Gonçalves et al., 2008); licor *Kraft*) lignina + fenol + formaldehído (Chávez García, 2019); (bagazo de caña de azúcar) lignina + fenol + formaldehído (Moubarik, et al., 2013), (proteína de soja) proteína de soja + anhídrido maleico + polietilenimina (Liu y Li, 2007).

1.1.4. La industria forestal en Uruguay

El sector forestal ha venido creciendo en forma sostenida en Uruguay en los últimos 33 años, especialmente a partir de la aprobación de la Ley Forestal 15.539 en 1987 (segunda ley forestal); actualmente cuenta con una superficie forestada de 1.048.228 ha, de los cuales el género *Eucalyptus sp.* ocupa el 76,8 % y el género *Pinus sp.*, el 14,40 %, ocupando este último 150.908 ha del total, siendo que el 87 %

de éstas se concentran en la región noreste del país (Cerro Largo, Rivera y Tacuarembó) (MGAP - DGF, 2021).

La disponibilidad de madera ha promovido el desarrollo industrial, por lo que se han construido o se están instalando pequeños y grandes emprendimientos tales como aserraderos y plantas de preservación de madera, de astillado (o chipeado), de fabricación de tableros y de producción de celulosa.

Los productos de la industria de la madera de transformación mecánica, en especial *Pinus taeda*, *Pinus elliottii* y *Eucalyptus grandis*, se encuentran con la necesidad de ser más competitivos internacionalmente por medio de la incorporación de innovación y valor agregado (Dieste et al., 2019). El destino de la industria de aserrado a partir de pino es, principalmente, para la construcción y para su utilización en carpinterías, pudiendo estimarse que queda como subproducto un stock de 60.000 toneladas/año de corteza seca de pino (Xavier et al., 2021).

La corteza se utiliza principalmente como combustible para la generación de energía, con algunos inconvenientes, ya que en los últimos años es apenas competitiva en comparación con la generación de energía a partir de los molinos de viento y, por otro lado, la corteza de pino en particular la de *P. elliottii*, contiene compuestos inorgánicos, lo que aumenta la conductividad iónica del sistema, y acelera el proceso de corrosión en las calderas (Xavier et al., 2021).

En los últimos años los procesos tradicionales de transformación industrial se encuentran en la búsqueda de procesos de producción sostenibles, con un menor impacto medioambiental, convirtiendo en un reto la gestión de los residuos dentro de una economía circular eficiente (Xavier et al., 2021).

1.1.5. *Pinus elliottii*

El *P. elliottii*, es una especie nativa del sudeste de Estados Unidos, de rápido crecimiento, conocido por *slash pine*, o *American pitch pine* (Salinas et al., 2008), introducido en Uruguay para su producción comercial a partir de la ley forestal de 1987 (Cure et al., 2010).

Esta especie junto al *P. taeda*, han tenido una gran adaptabilidad a las condiciones edafoclimáticas del país, concentrando su producción comercial en el

norte, principalmente en los departamentos de Tacuarembó y Rivera, con una superficie de 51.824 ha y 65.356 ha respectivamente (MGAP - DGF, 2021).

Los principales productos a partir del procesamiento de la madera del género *Pinus*, son: un 57 % tablas de madera seca, 17 % tablas de madera seca cepilladas, 14 % pallets y cajonería, 6% tablas de madera sin secar y un 6 % remanufactura en productos semielaborados (Boscana y Boragno, 2017), tendencia que se ha mantenido en la actualidad.

En cuanto al aprovechamiento de madera sólida, se procesa en campo hasta un diámetro con corteza de 24 cm de la altura total del fuste el resto representa residuos que permanecen en el campo sin aprovechamiento comercial (Carrasco et al., 2018).

1.1.6. Corteza de pino

En términos generales, la corteza representa del 10 al 15 % del peso total del fuste de los árboles (Routa et al., 2017). La corteza de pino es uno de los residuos del proceso de aserrío que se genera en la industria de la madera, ocupando un gran espacio dentro de las empresas y generando un peligro potencial de incendio en estas (Gallo-Corredor y Sarria-Villa, 2019). En la etapa de campo, de la biomasa cosechada, queda como residuo, aproximadamente, un 30 % de madera con corteza extraída (Carrasco et al., 2018).

Existe la necesidad de buscar nuevas alternativas para estos productos no maderables con un mayor aprovechamiento desde el punto de vista ambiental y económico, para generar productos con valor agregado a partir de subproductos como los taninos extraídos de la corteza de pinos, y desarrollar adhesivos ambientalmente amigables y sustentables (Abilleira et al., 2021, Zanetti et al., 2021, Santos et al., 2021, Arias et al., 2022). En este sentido es de interés estudiar el potencial de la corteza de *P. elliottii* en otras áreas de la industria, como la biorrefinería, siendo un ejemplo la producción de adhesivos a partir de taninos extraídos de la corteza.

La corteza protege al árbol de las condiciones externas, como ser el clima o los insectos, etc. (Ajao et al., 2021) y se diferencia de la madera, por su alto

contenido en extractivos solubles en agua y/o disolventes orgánicos, cenizas y compuestos fenólicos, siendo los taninos su principal fracción (Xavier et al., 2021). Desde el punto de vista químico la corteza está conformada por productos extraíbles que corresponden a un 20 - 40 % del peso seco de la corteza, los cuales se forman a partir del metabolismo secundarios de las plantas entre los que se encuentran los terpenos, grasas, ceras, fenoles, alifáticos, taninos y azúcares entre otros (Fengel et al., 1989, Xavier et al., 2021).

1.1.7. Taninos

Los taninos son compuestos denominados comúnmente fenólicos vegetales, comprenden a los fenoles simples, las cumarinas, las ligninas, los ácidos fenólicos, los flavonoides y los taninos condensados e hidrolizables (Khoddami et al., 2013). Los taninos son un grupo heterogéneo con pesos moleculares que van de los 500 a 3000 g/mol (Ibrahim et al., 2021). Son los más abundante de los metabolitos secundarios de naturaleza fenólica con capacidad de formar complejos con proteínas, carbohidratos y enzimas, se encuentran de forma frecuente en los vegetales y presentan gran importancia económica (Gracia Méndez et al., 2021). El contenido de taninos de cada especie vegetal varía según la edad, la especie y la ubicación geográfica (Pedraza-Bucio y Rutiaga-Quiñones, 2011, Aguilar-López et al., 2012, Routa et al., 2017, Kim et al., 2021). Estas sustancias se encuentran ampliamente distribuidas en el reino vegetal en casi todas las familias botánicas destacándose las *Leguminosae*, *Rosaceae*, *Polygonaceae*, *Fagaceae*, *Rhizophoraceae*, *Myrtaceae*, *Melastomataceae* y *Amaranthaceae*; también resulta importante resaltar algunos géneros como *Acacia* spp., *Quercus* spp. y algunos pertenecientes a los *Pinus* spp. (Santos Ucha, 2013, Chávez García, 2019). Se pueden encontrar principalmente en órganos, así como en partes de la planta (tallo, hojas, yemas, semillas, corteza, madera, frutos, etc.) (Shirmohammadli et al., 2018, Chávez García, 2019, Das et al., 2020). Se han aislado más de 8000 tipos de taninos diferentes, que tienen propiedades más reactivas que los fenoles. La extracción de los taninos provenientes de corteza de árboles se ha desarrollado desde los años 1970, para su aplicación industrial, para producir diversos productos con valor agregado: biopolímeros,

plásticos, espumas/emulsiones, recubrimientos, productos cosméticos y suplementos dietéticos (Routa et al., 2017, Aristri et al., 2021).

1.1.7.1. Propiedades de los taninos, estructura y clasificación

Los taninos se oxidan fácilmente al estar en contacto con el aire, cambian el color a negro, son inodoros, de sabor agrio, son compuestos solubles en agua, alcohol y acetona, casi insolubles en benceno (Ali Quinto, 2012). Reaccionan con el cloruro férrico y otras sales, presentan un punto de inflamación de 199 °C y se descomponen a 210 °C (Zumárraga Ortiz, 2020).

La reactividad de los taninos, característica de los grupos hidroxilos que contienen y su peso molecular, varía dependiendo de la fuente de estos y del método de extracción, lo cual afecta la solubilidad y viscosidad de estos compuestos (Hussain et al., 2020).

Los taninos en general, presentan una gran heterogeneidad estructural y como resultado una gran reactividad química, clasificándolos en dos grandes subgrupos: hidrolizables y no hidrolizables (condensados) (Fengel et al., 2003, Hoong et al., 2011, Santos Ucha 2013, Bacelo et al., 2016, Pizzi, 2021).

1.1.7.2. Taninos hidrolizables

Se han identificado más de 500 derivados de compuestos de ésteres de ácidos fenólicos, ácido gálico y elágico con un azúcar (generalmente glucosa) o un polialcohol (figura 1.3), se sintetizan a través de la vía shikimato de las células vegetales y son fácilmente degradados en presencia de ácidos o enzimas (Ali Quinto, 2012, Aristri, et al., 2021, Kim et al., 2021). La clasificación en galatotaninos y elagitaninos; surge de la obtención de los productos de su hidrólisis: por un lado, ácido gálico y glucosa y, por el otro, ácido elágico y glucosa (Pizzi, 2021, Ibrahim et al., 2021).

Los taninos hidrolizados se obtienen de diversas fuentes vegetales y son extraídos con agua y solventes orgánicos como acetato de etilo y acetona (Zumárraga

Ortiz, 2020). Poseen estructuras complejas con baja reactividad hacia el formaldehído por carecer de estructuras macromoleculares y baja nucleofilia (Li et al., 2018).

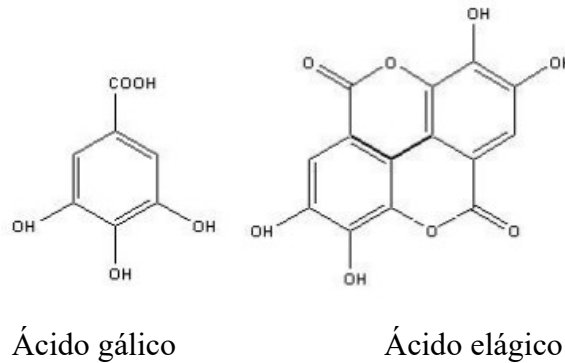


Figura 1.3: Estructura química de un ácido gálico y un ácido elágico. Fuente: Santos Ucha, 2013.

1.1.7.3. Taninos condensados

Los taninos condensados o proantocianidinas son poliflavonoides naturales de gran abundancia, poseen cadenas de unidades de flavan-3,4-diol y flavan-3,ol, así como otros flavonoides semejantes, carbohidratos, y trazas de amino e aminoácidos, presentando una gran variabilidad en términos estequiométricos (Shiraishi 2001, citado por Chávez García, 2019, Ali Quinto, 2012, Shirmohammadli et al., 2018), (ver figura 1.4).

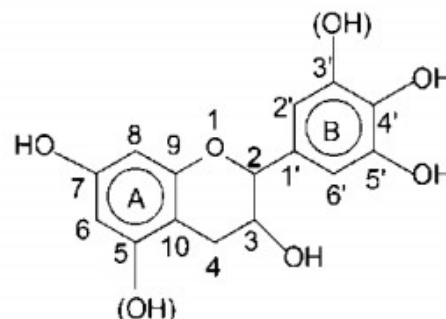


Figura 1.4: Estructura básica de taninos condensados. Fuente: Pizzi, 2021.

Desde el punto de vista químico la unidad monomérica más común de estos polímeros, es la catequina, compuesta de dos anillos aromáticos (A y B) y un anillo heterocíclico con la particularidad de que el anillo A presenta nucleofilicidad lo que posibilita la reacción con el formaldehído (Chávez García, 2019).

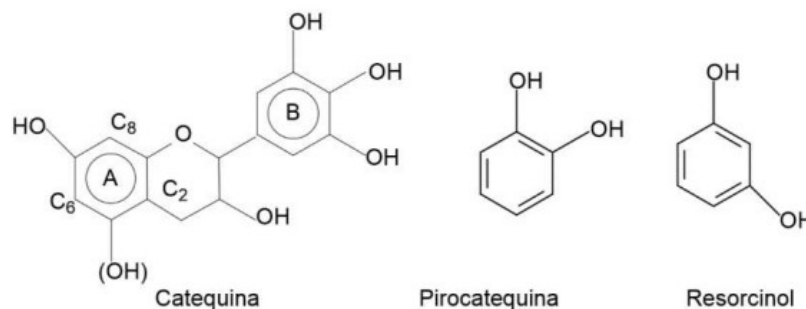


Figura 1.5: Estructura química de los compuestos modelos empleados para la caracterización de taninos. Fuente: Chávez García, 2019.

Como componentes de adhesivos se emplean los taninos condensados (constituyen el 90 % de la producción mundial de taninos comerciales) por ser químicamente más estables, económicamente viables y de alta reactividad con el formaldehído, y por poder reemplazar el material fenólico en las resinas adhesivas (Hoong et al., 2011, Fraga-Corral et al., 2021).

1.1.7.4. Métodos de extracción de taninos

Dada la naturaleza variable de los taninos, el rendimiento de extracción depende de la especie con que se esté trabajando, así como del solvente utilizado, tiempo de extracción, la temperatura, la relación sólido/líquido, la preparación de la muestra (molida, fresca, congelada o seca) y de los aditivos que se le incorporen al solvente (Bacelo et al., 2016, Shirmohammadli et al., 2018, Das et al., 2020).

La percolación, es un método que no requiere mucha manipulación ni tiempo, simplemente la utilización de un recipiente cónico con grifo para poder establecer la velocidad de elución del disolvente, pudiendo realizarse tanto en frío como en caliente (Cannell, 1998).

La técnica de la maceración consiste en utilizar una muestra vegetal molida que se coloca dentro de un recipiente (vidrio o acero), tapado y en contacto con el solvente, con la posibilidad de aumentar su eficiencia mediante el uso de un agitador magnético o mecánico, siendo su desventaja la discontinuidad del método, ya que puede producir pérdida de solvente, metabolitos y/o material vegetal (Cannell, 1998).

El método de extracción por Soxhlet, es una técnica de lixiviación en la que el solvente recircula a través de la muestra y no requiere de filtración una vez realizada la lixiviación, siendo una metodología sencilla de aplicar (Cannell, 1998). Presenta rendimientos mayores en comparación con otras técnicas convencionales. Sus inconvenientes radican en ser un proceso de extracción muy largo (De Castro y García-Ayuso, 1998, Ibrahim et al., 2021).

La infusión es un método sencillo que se realiza con agua caliente o fría, utilizando mezclas con metanol o etanol, para extraer compuestos solubles en agua como carbohidratos, flavonoides, alcaloides entre otros (Cannell, 1998).

1.1.7.5. Aplicaciones de taninos

Los taninos son utilizados en la industria para diferentes aplicaciones: bronceado de pieles, colorantes alimentarios, adhesivos, cosméticos, lubricantes, industria farmacéutica entre otros (García Méndez et al., 2021).

En cuanto a su aplicación farmacológica en seres humanos, se evidencia su uso para tratamientos antidiarreicos, como en probióticos, y otros potenciales usos que se estudian hoy en día como el tratamiento para la ansiedad, siendo probados como ingredientes naturales con fines preventivos en el tratamiento de muchas otras enfermedades o infecciones con procesos oxidativos o inflamatorios (Fraga-Corral et al., 2021).

En el proceso de curtido de las pieles, se utilizan los taninos como un sustituto del cromo por ser este, potencialmente cancerígeno, a su vez los taninos crean un entrecruzamiento con el colágeno de las pieles, lo que resulta en un cuero de alta calidad y termoestable (Das et al., 2020, Shirmohammddli et al., 2018).

La industria alimentaria utiliza antocianinas, como colorantes naturales en diferentes productos (leche fermentada, batidos, bebidas, tortas, omelets, etc.) y para

garantizar la estabilidad del alimento durante su almacenamiento (De Araujo et al., 2021).

Los taninos también se utilizan en la fabricación de películas bioactivas, que liberan conservantes o antioxidantes en los alimentos envasados o en la atmósfera que rodea a los alimentos, sustituyendo así el embalaje de plástico tradicional que es fabricado con derivados del petróleo (De Araujo, et al., 2021).

En la industria se ha investigado la elaboración de espumas fenólicas a partir de materiales renovables como lignina y taninos entre otros, provenientes de la biomasa vegetal, con el fin de sustituir parcialmente el fenol (resoles fenólicos) de las formulaciones químicas (Tondi y Pizzi, 2009, Wu et al., 2020).

En la industria de la madera ha surgido interés en la utilización de sustancias de origen natural (taninos), siendo una alternativa interesante en la sustitución del formaldehído de las formulaciones adhesivas tradicionales, por ser este último un compuesto cancerígeno que produce contaminación ambiental (Pizzi, 2008; Santos Ucha, 2013, Shirmohammadi et al., 2018, Das et al., 2020).

1.1.7.6. Uso de taninos en los adhesivos

En la formulación de bioadhesivos, se emplean poliflavonoides reactivos con el formaldehído, en particular los taninos condensados, extraídos de algunas especies forestales y combinados con resinas con base en formaldehído como endurecedor. La utilización de estos extractos puede presentar algunas dificultades en cuanto al bajo rendimiento de extracción, bajos valores de número de Stiasny (ver 1.1.8.7.), viscosidad excesiva y extractos con calidad variable (Yazaki y Collins, 1994).

En el ámbito comercial se busca desarrollar un adhesivo con la menor cantidad o sin de formaldehído, para lo cual en este trabajo se probarán otros endurecedores alternativos (hexamina y glyoxal).

1.1.7.7. Caracterización de los taninos mediante el número de Stiasny

Los taninos han sido muy empleados en la formulación de adhesivos, ya que presentan una gran diversidad de estructuras moleculares de gran interés para el estudio de su reactividad con el formaldehído o del proceso de autocondensación.

El índice o número de Stiasny, proporciona una estimación aproximada de los poliflavonoides totales que se encuentran en los extractos que reaccionan con formaldehído en medio ácido (Guangcheng et al., 1991).

De acuerdo a Saad et al. (2014), se deben considerar algunos factores que inciden en el número de Stiasny obtenido, como el tiempo de extracción, ya que el extracto tánico es una mezcla generalmente de poli y monoflavonoides, con una proporción de carbohidratos, que no reaccionan con el formaldehído. Otro factor que mencionan los autores, es el aumento de la temperatura de extracción, la cual puede producir en algunos casos modificaciones en la estructura de los taninos lo que llevaría a una disminución de su desempeño como adhesivo. En un trabajo realizado por Yazaki y Collins, (1994), se compararon valores del número de Stiasny a partir de extractos de corteza de *P. radiata* de 12 años de edad (56,2 %), los cuales fueron menor que los obtenido a partir del extracto de corteza de *P.radiata* de 30 años (82,0 %). Este resultado podría deberse a que las muestras de corteza de árboles jóvenes tuvieran una proporción mayor de corteza interna y material leñoso y, por tanto, los extractos tendrían mayor contenido de carbohidratos siendo otro factor a tener en cuenta en los resultados obtenidos (Yazaki y Collins, 1994).

De considerar la aplicación de extractos a formulaciones adhesivas para la industria de la madera, el número de Stiasny debe ser mayor o igual a 65 % (Yazaki y Collins, 1994).

1.1.8. Endurecedores alternativos al formaldehído

1.1.8.1. Glyoxal

El glyoxal posee una estructura con dos grupos aldehído, es altamente reactivo, no es volátil por tanto no produce gases nocivos ya sea durante la fabricación de los

tableros, así como en el uso de estos (Ballerini et al., 2005). Es de bajo costo, fácilmente biodegradable, siendo adecuado su uso en formulaciones adhesivas para reemplazar el formaldehído (Navarrete et al., 2013, Sarika et al., 2020).

Comparando los tiempos de gelificación y los pH que presentan en el curado cuando se realizan combinaciones de extracto tánico de pino con formaldehído o glyoxal, se ha podido observar que el adhesivo tanino-glyoxal, presenta el mismo tiempo de gel que la combinación tanino-formaldehído en un rango de pH 8 - 9,5; por tanto, se han obtenido los mismos resultados en cuanto a adhesivos (Ballerini et al., 2005).

1.1.8.2. Hexamina

La *hexametenetetramina* (*hexamina*) es un endurecedor utilizado en formulaciones adhesivas que, en combinación con compuestos polifenólicos no produce formaldehído, ya que se producen compuestos intermedios a una velocidad mayor que la velocidad de la reacción de descomposición de la hexamina en amoníaco y formaldehído, por lo tanto, las emisiones de formaldehído son realmente bajas (Pizzi, 2006, Santos Ucha, 2013).

Estos compuestos intermedios son estables durante 1 a 5 horas hasta temperaturas de 120°C (Pizzi, 2006).

1.1.9. Etapas del trabajo de investigación

El trabajo se realizó en dos etapas diferentes no consecutivas; en una se realizó el estudio principal sobre extracciones de taninos de corteza de *P. elliotii*, proveniente de plantaciones de la empresa Mabinet SA, aserradero con plantación propia, ubicado sobre la ruta 27, km 18.500, ubicación georreferenciada (S 31°04,496 ' ; W 055°26,732') departamento de Rivera (Uruguay). En este experimento, se estudiaron las diferentes condiciones de extracción en laboratorio en el Laboratorio Forestal del Instituto Superior de Estudios Forestales de la Sede Tacuarembó del Centro Universitario Regional Noreste de la Universidad de la República, y su posterior escalado en la planta piloto de la Unidad de Desarrollo Tecnológico (UDT) de la Universidad de Concepción (Chile).

Por otro lado, se realizó la segunda etapa de extracción de taninos de corteza de *P. radiata*, proveniente de plantaciones de la empresa Arauco SA, y su posterior procesado en la planta piloto de la UDT, con el fin de obtener datos comparativos entre extractos de ambas especies y el análisis de la viabilidad para su incorporación en formulaciones adhesivas con sustitución del formaldehído.

1.1.10. Hipótesis

Es posible sustituir totalmente el formaldehído en el desarrollo de adhesivos para madera a través del uso de taninos y endurecedores de menor toxicidad como glyoxal y hexamina.

1.1.11. Objetivos

1.1.11.1. Objetivo general

Desarrollar formulaciones adhesivas a base de taninos para sustituir totalmente el fenol-formaldehído, utilizando dos endurecedores como el glyoxal y la hexamina.

1.1.11.2. Objetivos específicos


- Identificar las mejores condiciones de extracción de tanino a partir de corteza de *Pinus elliottii*, en laboratorio y a escala planta piloto.
- Identificar las mejores condiciones de extracción de tanino a partir de corteza de *Pinus radiata*, en laboratorio y a escala planta piloto.
- Evaluar el comportamiento de endurecedores alternativos al formaldehído como hexamina y glyoxal.
- Caracterización de las formulaciones adhesivas con taninos.

2. Valorization of Uruguayan Pinus elliottii Bark by Developing Sustainable Adhesives

Serrentino P., Santos J., Fuentealba C., Hernandez-Mena L., Mary A. and Ibañez CM. Publicado online 08/06/2023, Journal *Forest* 2023, 14 (6),1184.
<https://doi.org/10.3390/f14061184>

Article

Valorization of Uruguayan *Pinus elliottii* Bark by Developing Sustainable Adhesives

Paola Serrentino ^{1,*}, Jorge Santos ^{2,3,4},  Cecilia Fuentealba ^{5,6}, Laidy Hernandez-Mena ⁷, Alvaro Mary ¹
and Claudia Marcela Ibañez ¹ 

¹ Higher Institute of Forestry Studies, Sede Tacuarembó Universidad de la República, Route 5 km 386.00, Tacuarembó 45000, Uruguay

² ARCP-Associação Rede de Competência em Polímeros, 4200-355 Porto, Portugal

³ LEPABE – Faculty of Engineering, University of Porto, Rua Dr. Roberto Frias, s/n, 4200-465 Porto, Portugal

⁴ ALiCE – Associate Laboratory in Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Porto, Rua Dr. Roberto Frias, 4200-465 Porto, Portugal

⁵ Unidad de Desarrollo Tecnológico, Universidad de Concepción, Coronel 4191996, Chile

⁶ Centro Nacional de Excelencia para la Industria de la Madera (CENAMAD), Pontificia Universidad Católica de Chile, Av. Vicuña Mackena 4860, Santiago 7820436, Chile

⁷ Industrial Processes of Wood, Sede Tacuarembó Universidad de la República, Route 5 km 386.500, Tacuarembó 45000, Uruguay

* Correspondence: pserrentino@gmail.com



Citation: Serrentino, P.; Santos, J.; Fuentealba, C.; Hernandez-Mena, L.; Mary, A.; Ibañez, C.M. Valorization of Uruguayan *Pinus elliottii* Bark by Developing Sustainable Adhesives. *Forests* **2023**, *14*, 1184. <https://doi.org/10.3390/f14061184>

Academic Editor: Miha Humar
Received: 31 March 2023

Revised: 3 May 2023

Accepted: 4 May 2023

Published: 8 June 2023



Copyright: © 2023 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

2.1. Abstract

Pinus elliottii Engelm bark is a byproduct of Uruguay's milling industry. As a circular economy strategy, it is burned in broilers for energy production. Aiming to increase the added value of the bark, this work analyzes the extraction of its tannins to use them in the development of formaldehyde-free adhesives, while evaluating whether it retains its calorific power for further energy production. The best extraction conditions (methanol at 65 °C for 2 h) were identified at a laboratory level after which they were scaled up to 50 L, which did not affect extraction yield. The Stiasny number remained above 65%, meaning the extractive was suitable for its use in adhesive formulations. The characterization of the extractives was completed with molecular weight distribution, FTIR-ATR, ABES and DSC. Finally, two formaldehyde-free adhesive formulations were developed using hexamine and glyoxal as hardeners. Their behaviors were compared through rheological analysis, DSC and ABES. It was determined that the adhesive formulations with hexamine at pHs of 8 and 10 are suitable for their use in the timber industry. It was noted that they react the best at a pressing temperature of 160 °C. After the extraction, the calorific power of the *P. elliottii* Engelm bark decreased by only 13%, thus remaining useful for energy production.

Keywords: pine; waste; hexamine; calorific value; pilot plant

2.2. Introduction

Over the last few decades, the development of innovative technologies with sustainable patterns [1] has been encouraged to alleviate climate change produced by the ceaseless industrial overproduction of CO₂ and economies based on fossil fuel consumption [2,3]. Many countries persistently search for strategies to promote circular economies. For example, biorefinery allows for the transformation of biomass (wood, grass, etc.) into products of added value, such as biofuels and biochemical products, while solving waste management issues [4–8]. Wood consumption in the milling industry creates copious amounts of waste (sawdust and bark) [9], which constitute a

source of raw matter that could be used in biore- finery through the extraction of its biocomponents such as polyphenols and stilbenes and waxes, among others [5,10-12].

These compounds can be used in the timber industry with bioadhesives, bioplastics or preservatives of lower environmental impact [5,7]. Forestry is one of the main industries in Uruguay: cultivated forests of fast-growing species cover 1.48228 ha 14% of these species belong to the *Pinus* genus, among which are *Pinus taeda* L. and *Pinus elliottii* Engelm, [13]. Pine bark waste is generated by the debarking of wood logs during the primary stage of production, potentially amounting to 60,000 tons a year [14]. As of today, pine bark mixed with other lignocellulosic waste is burnt in boilers and used in combustion and gasification processes. Pine bark has a low calorific value of 18.8 MJ/kg [6]; however, pine bark also happens to have a high content of extractives (soluble in water or organic solvents), ash and phenolic compounds [5,11]. Furthermore, the bark of conifers is one of the richest sources of tannins [9,14], reaching up to 40% of their dry weight [15]. Due to their structural similarity with synthetic phenol [16,17] tannin extractives can be used in adhesive formulations instead of phenol and phenol-formaldehyde, allowing for the reduction of formaldehyde emissions in the environment [7,15,18]. This work studies the valorization of a byproduct—bark from *Pinus elliottii* Engelm grown in Uruguay— for the first time by extracting its tannins to completely replace formaldehyde in adhesive formulations for the timber industry. Meanwhile, true to a circular economy philosophy and aiming to reduce waste, the calorific value of the bark was analyzed before and after extraction. In order to evaluate the impact of the methodology and conditions of extraction on the properties of the tannins which would in turn impact the adhesives, such variables were first studied at the laboratory level [19-21] and then scaled up to a pilot plant. The effect of conditions was evaluated through extraction yields and by the following characteristics of the extractives: total polyphenol content, condensed tannins content, Stiasny number, and molecular weight distribution through gel permeation chromatography (GPC). Chemical characteristics of the extractives were analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy: attenuated total reflection (FTIR-ATR). The curing reaction by autocondensation of the extracts was studied with an automated bonding evaluation system (ABES) and through differential scanning calorimetry (DSC) [5,10,11,22,23]. Once extraction conditions were optimized, the extracts were used in adhesive formulations with glyoxal (Gly) and hexamethylenetetramine (Hex) as hardeners instead of formaldehyde. The effects of the hardeners on rheological properties and curing reaction of the adhesives were analyzed through DSC and ABES [11,15,16,24-27].

2.3. Materials and Methods

2.3.1. Pine Bark

Pinus elliottii Engelm bark was gathered by hand at random from a pile of logs of trees aged 25 to 30 years from the company Arboreal in Rivera, Uruguay. The bark was air dried for four weeks and then milled in a Marconi Mod. MA 680 sawmill (São Paulo, Brazil) into particles below 1 mm and sieved through an American Society for Testing and Materials (ASTM) N° 20 sieve (0.850 mm). Laboratory scale tests were carried out at the Forest Laboratory of the Sede Tacuarembó of the Universidad de la República in Uruguay. 1 L and 50 L scale tests as well as the adhesive formulations were carried out in the Unidad de Desarrollo Tecnológico of the Universidad de Concepción, Chile.

2.3.2. Extraction on Laboratory Scale

To optimize extraction conditions, the bark was macerated [28] at room temperature (20 °C) for 24 h and heated in a water bath with stirring at the temperature and time laid out in the experimental design. To 1 g of milled bark, the corresponding amount of solvent was added at a 1/20 (*m/v*) ratio [28-30]. Using the Taguchi L8 (2³) experimental design

[31,32], the independent variables were the following: solvent (ethanol 80% and methanol 80%), temperature (65 °C and 75 °C), and time (2 h and 4 h). Each test was carried out thrice. The response variables were the following: average condensed tannins (mg cyanidin/g dry bark), Stiasny number [21,28,33]. The conditions of the 8 performed tests are shown in Table 1.

Table 1. Conditions of extraction tests in accordance with the Taguchi experimental design.

Test	Independent Variables		
	Solvent	Time(h)	Temperature (° C)
1	Methanol	2	65
2	Methanol	2	75
3	Methanol	4	65
4	Methanol	4	75
5	Ethanol	2	65
6	Ethanol	2	75
7	Ethanol	4	65
8	Ethanol	4	75

To prevent the solvent from evaporating, maceration was performed in lidded glass crystallizers wrapped in aluminum foil. The solutions were filtered through sintered glass and concentrated by evaporation in a rotary evaporator (Büchi, Germany). Finally, the solutions were separated into phases by adding diethyl ether (3 × 5 mL). The aqueous phase was brought to 10 mL by adding distilled water; meanwhile, the diethyl ether was evaporated from the organic phase, which was dissolved in 5 mL of methanol [28].

2.3.2.1. Total Polyphenol Content

Following the Folin-Ciocalteu method [34], to 0.5 mL of solution diluted 200 times, 2.5 mL of Folin-Ciocalteu reagent diluted 10 times was added. The mixture was stirred and left to rest for 8 min. 2 mL of sodium carbonate was added to the mixture to be placed in an oven at 45 °C for 15 min. Absorbance was determined at 765 nm with a Spectrum S20 spectrophotometer, model SP-UV 300SRB (Talat Khwan, Thailand). Polyphenol content was expressed as equivalent milligrams of gallic acid (AGE) over grams of dry bark (mg AGE/g bark) [10,29].

2.3.2.2. Condensed Tannin Content

The BuOH/HCl test was used [21,28]. To 0.5 mL of the aqueous extract (diluted 100 times), 5 mL of a ferrous acid solution (77 mg of FeSO₄·7H₂O in 50 mL of HCl/BuOH (2/3)) was added. The tubes were covered with glass spheres, placed in a water bath at 95 °C for 15 min under a hood, and the absorbance was read immediately at 530 nm with a Spectrum S20 spectrophotometer, model SP-UV 300SRB (Talat Khwan, Thailand). Condensed tannin content was expressed as equivalent milligrams of cyanidin (Cya) over grams of dry bark according to the following formula [21,29]:

$$\text{mg Cya/g bark} = A * V * D * M * V2/l * \epsilon * v * m$$

where A = absorbance value read at the corresponding wavelength for each case; V = total volume of the reaction; D = corresponds to dilution factor; M = molecular weight of cyanidin (g mol⁻¹); V2 = volume of the aqueous extract after extraction with diethyl ether (mL); l = length of the cuvette (cm⁻¹); ϵ = molar extinction coefficient (34,700 L mol⁻¹cm⁻¹); v = 0.5 mL; m = dry weight of the bark (g).

2.3.2.3. Stiasny Number

The Stiasny number is a gravimetric method of quantifying condensed tannins that react with formaldehyde in an acidic medium [21,24,35]. This method is used to determine whether an extract is suitable for its use in an adhesive formulation. Hence, all extracts with a Stiasny number below 65 % were not considered for the development of the adhesives. To 0.1 g of previously dried samples of each tannin extract, 10 mL of water, 2 mL of

formaldehyde (38%) and 1 mL of HCl (10 N) were added. The mixture was heated for 30 min at constant temperature. The precipitate was vacuum filtered through a previously weighted paper, washed with distilled water until all formaldehyde was removed, dried in an oven at 105 °C until constant weight [19] and finally dried in a desiccator for 30 min. The Stiasny number was calculated as the percentage of precipitate obtained from the initial extract, as shown below:

$$\text{Stiasny number (\%)} = \left(\frac{\text{dry weight of the precipitate}}{\text{dry weight of the initial extract}} \right) \times 100$$
$$\text{dry weight of the extract} = \left(\frac{\text{weight 10 mL} \times \% \text{ of solids}}{100} \right)$$

2.3.3. Extraction on a 1 L (L) Scale

Extractions were carried out in a closed 1 L stainless steel reactor heated with electric resistance. Once the desired temperature was reached, the reactor was placed in a thermic oil bath for as long as each test required. 80 % methanol was used; extraction time was 2 h; bark/solvent ratio was 1/20 (*m/v*). Three temperatures for extraction were tested: 55 °C, 65 °C and 75 °C. Each extraction condition was performed thrice (9 in total). The solutions were filtered and methanol was evaporated from the extract in a rotary evaporator (Büchi, Germany). Total extraction yield (%) was expressed as the weight of the recovered extract (g) over the initial weight of the dry bark (g) [20].

$$\text{Yield (\%)} = \left(\frac{\text{Dry weight of the extract}}{\text{Dry weight of the initial sample}} \right) \times 100$$

The total polyphenol content and Stiasny number of the extracts were determined as detailed in Sections 2.2.1 and 2.2.3, respectively. The extracts were characterized according to molecular weight distribution and FTIR.

2.3.3.1. Average Molecular Weight Distribution by GPC

Molecular weight distribution was recorded by GPC/RID-UV with a Shimadzu Prominence chromatograph (Kyoto, JAPAN) with column oven and UV-Visible detector. Phenogel columns stuffed with a crosslinked polystyrene-divinylbenzene (PSDVB) compound were used [10].

2.3.3.2. FTIR Analysis

FTIR spectra were recorded with a Bruker Alpha T FTIR (BRUKER, Billerica, MA, USA) spectrometer equipped with diamond total attenuated reflectance (ATR). Spectral range was 4000–400 cm⁻¹. Results were analyzed with OPUS 7.0 software [5,11].

2.3.4. Extraction on a 50 L (L) Scale

The extractions were carried out in a pilot plant in a 50 (L) stainless steel closed rotating reactor. 80% methanol was used; extraction time was 2 h; bark/solvent ratio was 1/2 (mass/volume). Extraction was carried out twice at 65 °C. The methodology detailed in 2.2.2 was performed on the resulting extracts. They were then dried in a spray dryer (BH, Germany) to be used and stored as powder. As was in the laboratory scale tests, total polyphenol content and the Stiasny number were quantified and FTIR spectrometry was performed.

2.3.4.1. Adhesive Formulation

Two formaldehyde-free adhesive formulations were prepared:

Formulation 1: 40% of dry tannin extract + 7% of hexamine (Hex), with pH of 8 and 10 [11].

Formulation 2: 40% of dry tannin extract + 12% of glyoxal (Gly), with pH of 4 and 6 [11,36].

2.3.4.2. Rheological Behavior and Useful Life

The useful life of the pine extracts and the adhesive formulations were evaluated. Analysis were carried out under the assumption that their rheological behavior obeyed a power law: $\sigma = K\dot{\gamma}^n$ (1)

The consistency coefficient K (Pa s^n) is the measured shear strength (σ) at an applied shear rate ($\dot{\gamma}$) of 1.0 s^{-1} . The dimensionless exponent n is the flow behavior index and indicates the correspondence with the Newtonian flow [11].

Rheological behavior was measured at $25 \text{ }^\circ\text{C}$ with a Fungilab Smart L (España) viscometer set on different times (60 and 300 min). The useful life of a 40% aqueous solution (by weight) prepared with different hardeners (hexamine and glyoxal) was also evaluated at pHs of 6, 8 and 10 [11].

2.3.4.3. Differential Scanning Calorimetry (DSC)

DSC analysis was performed by a NETZSCH DSC (204 F1 Phoenix, Selb, Germany). $7 \pm 3 \text{ mg}$ samples were pressure sealed. The chosen temperature range was between $25 \text{ }^\circ\text{C}$ and $250 \text{ }^\circ\text{C}$ with a heat rate of $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, using indium calibration standards (purity $> 99.999\%$) [5,11].

2.3.4.4. Automated Bonding Evaluation System (ABES)

ABES (Adhesive Evaluation Systems, Corvallis, OR, USA) was used to measure maximum resistance of the wood-adhesive system under defined conditions of temperature and time. From 0.7 mm *Fagus sylvatica* L. sheets conditioned for a week in a chamber at $20 \text{ }^\circ\text{C}$ and 53% relative humidity, $117 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ strips were cut. Using 2 mg of adhesive or plain water, the strips were glued along the direction of the fiber with a 100 mm^2 overlap. Measurements were taken at 4 temperatures: 90, 120, 140 and $160 \text{ }^\circ\text{C}$, and 6 times: 10, 15, 30, 60, 90 and 120 s. Measurements were taken twice per data point, and the results were averaged [5,11,22].

2.3.5 Energy Content and Ash Composition of Pinus elliottii Engelm Bark

The higher heating value (HHV) of pine bark before and after extraction was measured in accordance with the UNE-EN 14918 standard [37] using an XRY-1A calorimeter bomb (China). Ash content was determined in accordance with the ASTM E1755-01 standard [38]. 1 gr of material previously dried at $105 \text{ }^\circ\text{C}$ and milled was placed in a melting pot and weighted on an analytic scale. The dried sample was placed in the muffle, and the temperature was raised to $250 \text{ }^\circ\text{C}$ at $5 \text{ }^\circ\text{C/min}$ to prevent flames. The temperature was then raised to $575 \text{ }^\circ\text{C}$ and maintained for 2 h. The melting pot was then placed in a desiccator and weighed once it cooled down. This process was repeated every 30 min until weight was constant within 0.2 mg . Ash percentage was calculated with the following equation in accordance with the ASTM D1102-84 standard [39]: $\% \text{ ash} = (\text{Mc}/\text{Ms}) \times 100$. Where Mc = ash sample (gr) and Ms = dry sample (gr).

Percentage of volatile matter was determined in accordance with the ASTM E872-82 standard [40]. After weighing an empty melting pot, the precision scale was tared and 1 gr of the sample, previously dried at $105 \text{ }^\circ\text{C}$, was added to the melting pot to be weighed

again. The muffle was lit up, and once it reached $950 \text{ }^\circ\text{C}$, the melting pot with the dry material was placed for exactly 7 min, and then left to cool down and weighed. Weight loss percentage was calculated with the following equation:

$$\% \text{ mass loss} = (\text{initial bark weight} - \text{melting pot weight}) / (\text{initial bark weight} - \text{weight}) * 100.$$

2.3.6. Statistical Analysis

The results obtained with the Taguchi experimental design were analyzed with ANOVA, set at a significance level of $p < 0.05$, and the LSD Fisher test was applied. Tests at a 1 L scale were carried out thrice, and the mean difference was analyzed by the Tukey test. Pilot plant tests were carried out twice. Results were expressed as the mean values with their respective standard deviations.

2.4. Results and Discussion

2.4.1. Extraction on a Laboratory Scale

Optimization of Conditions

Table 2 shows results through the response variables (condensed tannin content, Stiasny number and total yield) in accordance with the Taguchi experimental design, which evaluated temperature, time and solvent at two levels each.

Table 2. Average yield of condensed tannin content (mg cyanidin/g dry bark), Stiasny number and total yield (%) of the extractions (eight combinations of time, solvent and temperature).

Test	Solvent	Temperature (°C)	Time (h)	Response Variables		
				Yield Extraction (%)	Condensed Tannins (mg Cyanidin/g Dry Bark)	Stiasny Number (%)
1	Methanol	65	2	19.5 ± 0.99 ^a	1.42 ± 1.21 ^{ab}	91 ± 0.03 ^a
2	Methanol	75	2	12.28 ± 0.26 ^b	11.47 ± 0.78 ^{ab}	78 ± 0.59 ^d
3	Methanol	65	4	20.81 ± 0.45 ^a	9.35 ± 1.74 ^b	88 ± 0.78 ^b
4	Methanol	75	4	9.74 ± 0.33 ^{bc}	11.98 ± 2.1 ^{ab}	28 ± 0.27 ^f
5	Ethanol	65	2	6.01 ± 2.79 ^c	9.81 ± 3.28 ^b	20 ± 0.99 ^g
6	Ethanol	75	2	10.50 ± 0.47 ^{bc}	12.64 ± 1.32 ^{ab}	84 ± 1.62 ^c
7	Ethanol	65	4	7.10 ± 0.29 ^{bc}	11.49 ± 2.84 ^{ab}	28 ± 0.10 ^f
8	Ethanol	75	4	10.48 ± 0.52 ^{bc}	13.40 ± 0.64 ^a	36 ± 2.14 ^e

All results are expressed as average value ± standard deviation. A comparison of means was made with Tukey with a level of significance ($p < 0.05$) and expressed with different letters.

ANOVA testing proved that, with a value of $p < 0.05$, temperature is the most consequential factor in extraction. The literature also points at temperature as a very important variable when choosing tannin extraction conditions [19,21,28].

Only extracts with a Stiasny number of 65% or above are considered for adhesive formulations for the timber industry [41]. Hence, extraction conditions of tests 4, 5, 7 and 8 were not considered for this study.

Extracting with methanol as the solvent at 65 °C for 2 h produced a significantly better result (for $p < 0.05$) than all other conditions; the Stiasny number was 91% and total yield 19.51%. This indicates a strong reactivity of the tannins extracted under those conditions to formaldehyde. While keeping the solvent and temperature the same, a longer extraction time (4 h) improved the extraction yield (20.81%), but the resulting Stiasny number was lower (88%). These results were higher than those obtained by Yazaki and Collins [41] who used *P. elliotii* Engelm (14.2%) extracted with water at 100 °C and a pH of 8.3. The same authors reported a Stiasny number of 54.4%.

At a higher temperature and longer time (75 °C for 4 h), the Stiasny number decreased significantly regardless of the solvent (methanol or ethanol). This could be explained by the condensation–degradation reactions of the condensed tannins, which affect their reactivity to formaldehyde. After 2 h of extraction, tannins start to react by autocondensation.

Extraction with methanol rather than ethanol produces phenolic compounds (anthocyanins, phenolic acids, catechins, flavanones, flavanols and procyanidins) [28] which contribute to a higher Stiasny number.

The lowest response variable values were obtained by extracting with ethanol at 65 °C for 2 and 4 h.

Extracting with ethanol at a higher temperature (75 °C) for 4 h produces a significant increase in condensed tannin yield (mg cyanidin/g dry bark). In contrast, Naima et al. [28] report a condensed tannin yield of 6.62 mg cyanidin/g dry bark from *Acacia mollissima* when extracting with methanol at 60 °C for 2 h; when extracting at 80 °C, the yield went down to 9.41 mg cyanidin/g dry bark. Regarding the extraction yield, the best results were obtained with methanol at 65 °C and 2 h. Methanol at 75 °C did not produce significantly better results than ethanol at the same temperature.

The statistical analysis shows that the interactions between variables (solvent, temperature and time) are negligible and indicates that temperature is the main factor that affects condensed tannin content, accounting for significant differences between 65 °C and 75 °C.

2.4.2. Extraction on a 1 L (L) Scale

From the laboratory scale tests, it was determined that 80% methanol is the better solvent and that 2 h of extraction produces the best results; these conditions were applied at a 1 L scale. Since statistically, temperature turned out to be the most important factor – it was tested at 3 levels: 55 °C, 65 °C and 75 °C. The total extraction yield, Stiasny number and total polyphenols were evaluated, and the FTIR spectra at the three temperatures were compared. The results are shown in Table 3.

Table 3. Average extraction yield, Stiasny number and total polyphenols of *P. elliotii* Engelm for the different extraction conditions.

Extraction Temperature (°C)	Yield Extraction (%)	Stiasny Number (%)	Total Polyphenols (mg GAE/g Dry Bark)
55	11.30 ± 0.43 ^a	51.1 ± 1.55 ^{bc}	42.64 ± 1.16 ^b
65	11.11 ± 0.55 ^a	89.6 ± 3.93 ^a	55.67 ± 0.14 ^a
75	11.06 ± 1.07 ^a	42.9 ± 6.22 ^c	44.28 ± 1.02 ^b

All results were expressed as mean value ± standard deviation. A comparison of means was made with Tukey with a level of significance ($p < 0.05$) and expressed with different letters.

Extraction yield did not vary significantly with temperature differences (for $p < 0.05$). The values are similar to those in the literature for other species. [41] reported the following values: *Pinus sylvestris* (10.5%), *Picea abies* (13.8%), *P. elliotii* (14.2%), *Pinus pinaster* (24.9%), and *Pinus radiata* (32.9%); [21] reported a 29.9% extraction yield for *Pinus halepensis*.

Compared to other authors, the Stiasny number of the extracts obtained at 65 °C was close to or slightly above those reported in the literature: 82.5% by Saad et al. [21] for *P. halepensis* (extracted at 70 °C); 89.9% to 96.3% for *Acacia mollissima* by [30]; 91 % for *Acacia mangium* by [24]; and 48.97% and 53.98% for *Pinus pinaster* by [20].

Polyphenol content also varied; extraction at 65 °C produced the best result (55.67 mg GAE/g dry bark). Compared to other potentially useful pine species for adhesive formulations, this result lies between what is reported for *Pinus pinaster* (54.23 mg GAE/g dry bark) [20] and *P. halepensis* (64.5 mg GAE/g dry bark) [21].

The Stiasny number obtained at 65 °C indicates better reactivity to formaldehyde, coinciding with a higher polyphenol content. As this extract proved to be the best suited for adhesive formulations, its extraction conditions were used in the 50 L tests.

Figure 1 shows FTIR-ATR spectra of the extracts between 4000 and 500 cm^{-1} and Figure 2 shows the fingerprint region, obtained at the three tested temperatures. In order to better visualize the differences between spectra, the intensity values of the bands were normalized considering the vibration band of the polyphenol aromatic ring at 1600 cm^{-1} at a pH of 4, between the 500–4000 cm^{-1} range. The three spectra of the temperatures were analogous.

Table 4 shows the characterization of the main peaks of the *P. elliotii* Engelm bark extract; intensity values were normalized with the vibration of the aromatic polyphenol ring at 1600 cm^{-1} . Band assignment was performed based on previous studies [11,42].

FTIR-ATR spectra of the extracts show a band pattern characteristic of condensed polyphenol presence. Regardless of extraction conditions, all spectra of the *P. elliotii* Engelm bark extracts show a band distribution pattern similar to that produced by maritime pine bark extract [5]. This pattern indicates the presence of phloroglucinol structures as part of condensed tannins of the extracts with bands at 1604, 1518, 1442, 1368, 1249, 1099, 1058 and 865 cm^{-1} .

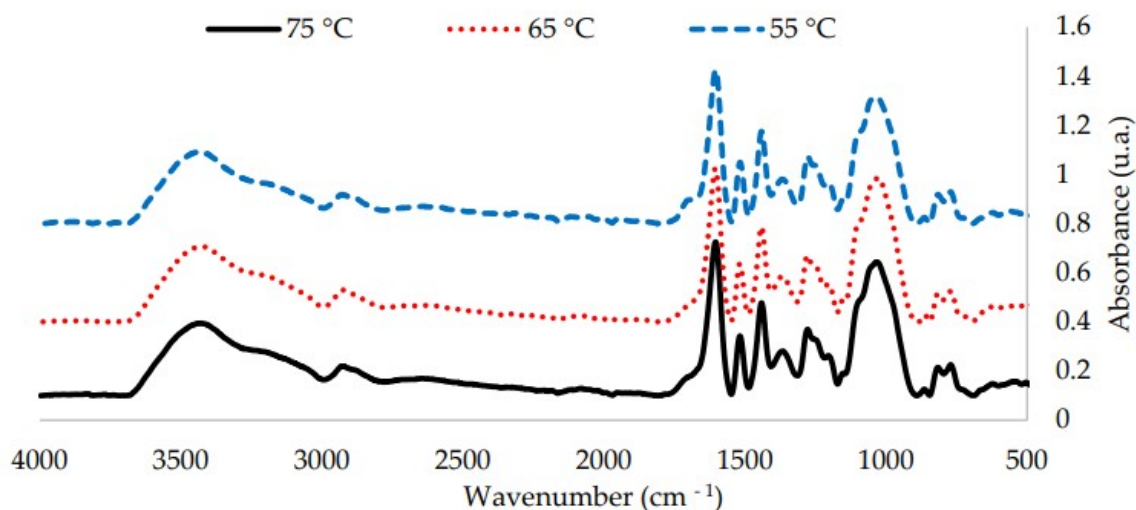


Figure 1. FTIR spectra of the 1 L extractions at three tested temperatures (55 °C, 65 °C and 75 °C) for *P. elliotii* Engelm bark (4000–500 cm^{-1}).

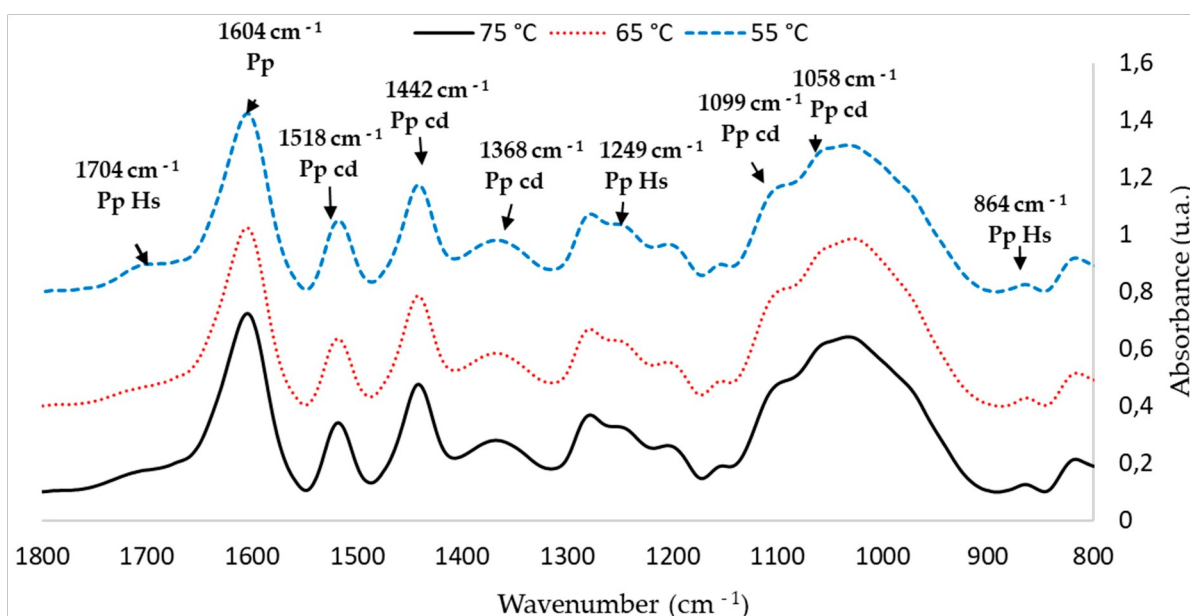


Figure 2. FTIR spectra with main peaks of the 1 L extractions at three temperatures (55 °C, 65 °C and 75 °C) for *P. elliotii* Engelm bark (1800–800 cm^{-1}).

FTIR-ATR also indicated the presence of hydrolysable tannins, which are composed mainly of gallic acid and ellagic acid linked to sugars. Their most relevant structural characteristic is the presence of carboxylic acids, which produce vibration bands at 710–1720 cm^{-1} and at 1240–1250 cm^{-1} . When analyzing these areas, it can be observed that extracting at a lower temperature led to an increased production of such tannins in the extract, which explains its lower Stiasny number.

In short, from the FTIR analysis, it can be ascertained that extracting at 65 °C produces the best outcome. Spectra show that the bands related to the vibration of groups C–O–C at 1105 cm^{-1} and C–O at 1058 cm^{-1} , characteristic of condensed tannins, were the most intense in the extract obtained at 65 °C. These optimized conditions (80% methanol, 65 °C and 2 h of extraction) were used in the next stage.

Table 4. FTIR peak assignment of *P. elliotii* Engelm bark extract.

55 °C		65 °C		75 °C		Group	Range cm-1
cm-1	Intensity	cm-1	Intensity	cm-1	Intensity		
3431	47	3433	49	3441	47	-OH stretch	3336
2927	19	2928	21	2930	19	-CH ₂ - asymmetric stretch	2916-2936
2881	17	2881	18	2881	17	-CH ₂ - symmetric stretch	2843-2863
1705	15	1705	10	1705	12	C=O (Pp Hs)	1710-1720
1604	100	1605	100	1604	100	C _{AR} = C _{AR} (Pp)	1500-1600
1518	39	1518	38	1518	40	C=C asymmetric stretching aromatic (Pp)	1510
1442	60	1442	62	1441	60	C-H bending of CH ₂ groups (Pp cd)	1450-1455
1368	29	1368	30	1367	29	C-C stretch	1380-1400
1278	43	1278	43	1278	44	Ph-CHR-OH deformation	1260-1350
1249	38	1249	36	1249	37	C-O stretching (Pp Hs)	1240-1250
1204	26	1204	25	1204	27	C-H twisting (Pp cd)	1200
1153	15	1153	14	1152	15	C _{AR} -O (Pp cd)	1140-1160
1099	59	1100	65	1099	61	C-O-C stretch (Pp cd)	1105
1058	79	1058	87	1058	83	C-O primary alcohol stretching (Pp cd)	1060-1070
1033	87	1028	94	1033	82	C-O, C-C and C-C-O stretch (Sg)	1025-1035
						Aromatic cycle bending (Pp cd)	1025
864	4	863	5	864	4	Aromatic C-H out-of-plane bending (Pp)	860-870
816	18	815	19	816	19	C-O-C aromatic ethers, symmetric stretching	810-850
771	20	771	20	771	21	C-C alkanes skeletal vibrations	720-750

Ph: Phenyl group; Pp cd: Condensed tannins; Pp Hs: hydrolysable tannins; Sg: Sugars.

Molecular Weight Distribution of the Extract Obtained at 65 °C

Usually, an extract of low molecular weight leads to an adhesive of low molecular weight, which would be weaker and less resistant to traction [16]. Therefore, the molecular weight of the extracts was determined. However, it must be noted that not only extraction conditions have an effect on molecular weight; other factors such as age of the trees and gathering and storage conditions, among others, must be taken into account [43].

The molecular weight of the extract from the 1 L extraction was Mn = 436 g/mol, while the molecular weight was Mw = 1588 g/mol. Both values are below those reported in the literature for *P. radiata* [39], which obtained values of Mn = 1200 g/mol and Mw = 380 g/mol extracting with deionized water at 100 °C for 1 h; [29] and values of Mn = 1003 g/mol and Mw = 1689 g/mol extracting with an ethanol/water 1:20 (*w/v*) solution at 120 °C for 120 min. Figure 3 shows the molecular weight distributions of the *P. elliottii* Engelm tannin extracts.

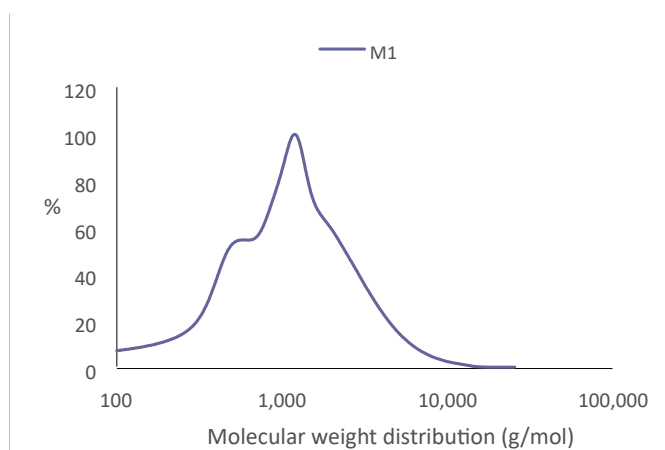


Figure 3. Molecular weight distribution (g/mol) of the *P. elliottii* Engelm bark extracts.

The polydispersity index was of $D = 3.64$, higher than that of *Castanea sativa* extracted with water 70 °C ($D = 2.48$) [19] and *P. radiata* ($D = 2.03$) [29].

2.4.3. Extraction at 50 L

Table 5 shows the average extraction yield, total polyphenol content and Stiasny number of the 50 L extraction. The extraction yield was slightly higher than the one

obtained from the 1 L extractions, but it is still below what is reported for *P. Elliottii* Engelm (14.2%) [41].

Table 5. Average extraction yield, total polyphenols and Stiasny number of *P. Elliottii* Engelm bark extracted with 50 L of methanol at 65 °C for 2 h.

Extraction Temperature (°C)	Yield Extraction (%)	Total Polyphenols (mg GAE/g Dry Bark)	Stiasny Number (%)
65	12.35 ± 2.00	40.77 ± 1.78	72.8 ± 3.7

The total polyphenol content was slightly below the one obtained with the 1 L extraction: from 55.67 mg GAE/g dry bark to 40.77 mg GAE/g dry bark.

Although the Stiasny number of the 50 L extractives was lower than in 3.2 (72.8%), it was still above 65% and, therefore, still suitable for adhesive formulations [20,24,30,41].

The FTIR-ATR spectra of the extractives obtained in the 1 L and 50 L tests were compared. Figures 4 and 5 show that the peaks corresponding to chemical bonds characteristic of phenolic compounds in the 50 L extraction are similar to those obtained in the 1 L tests at 65 °C

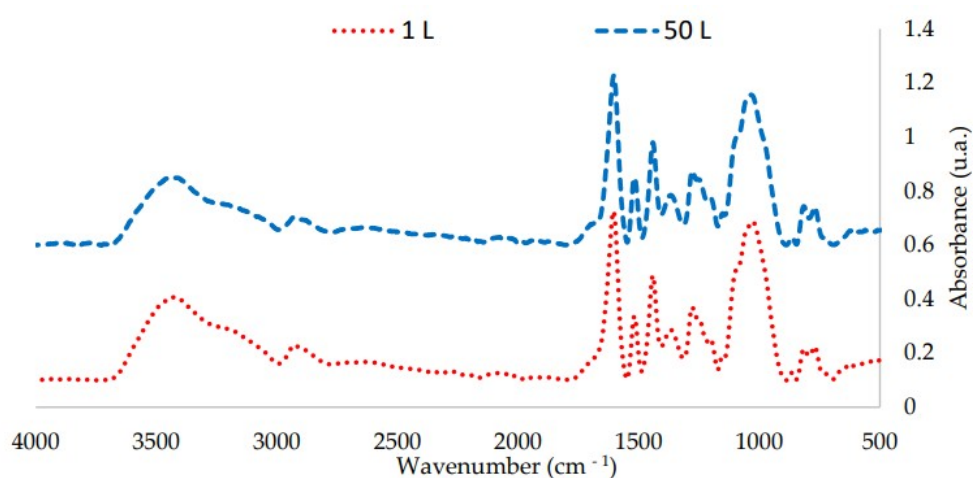


Figure 4. FTIR spectra of *P. Elliottii* Engelm bark extractives obtained at 1 L and 50 L extractions at 65 °C (4000–500 cm⁻¹).

FTIR-ATR analysis shows that scaling the extraction to 50 L does affect the total polyphenol content; however, it affected neither the characteristic pattern of the condensed polyphenols nor the intensity of the peaks (Table 6).

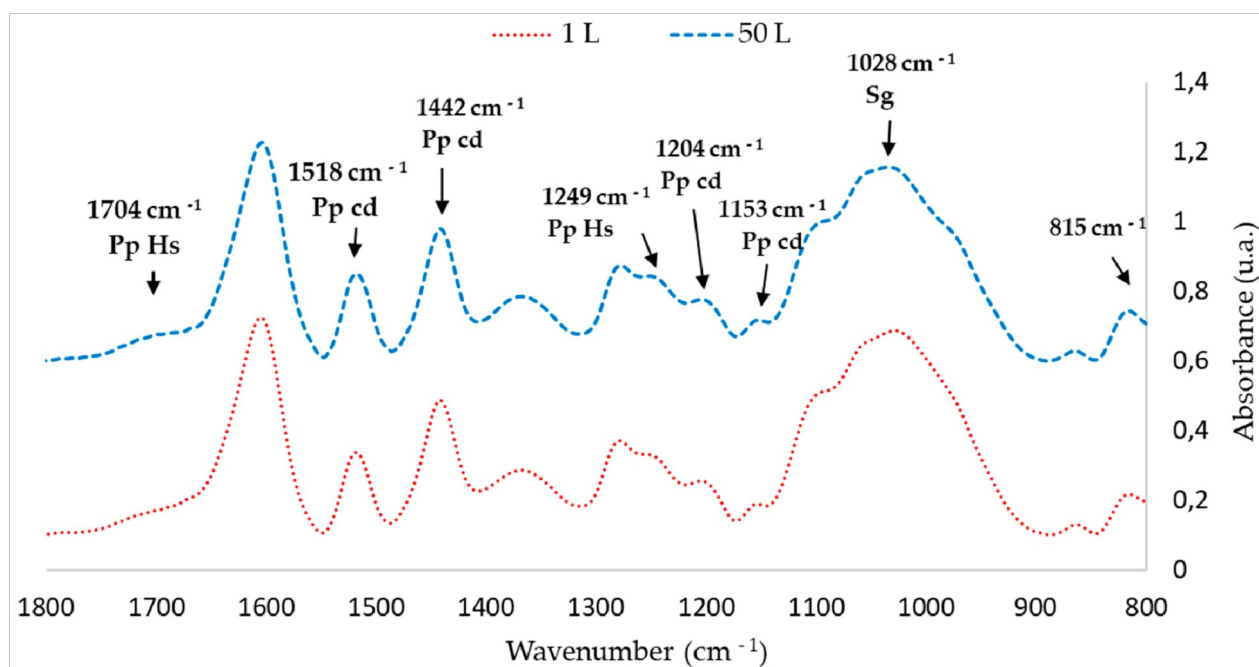


Figure 5. Fingerprint region of Figure 4 (1800-800 cm^{-1}).

Table 6. Characterization of the extracts of *P. elliotii* Engelm by FTIR-ATR and effect of scaling.

Laboratory Scale (1 L)		Pilot Scale (50 L)		Group	Range cm^{-1}
cm^{-1}	Intensity	cm^{-1}	Intensity		
3433	49	3434	40	-OH stretch	3336
2928	21	2926	17	$-\text{CH}_2$ - asymmetric stretch	2916-2936
2881	18	2881	15	$-\text{CH}_2$ - symmetric stretch	2843-2863
1705	10	1700	12	C=O (Pp Hs)	1710-1720
1605	100	1604	100	$\text{C}_{\text{AR}} = \text{C}_{\text{AR}}$ (Pp)	1500-1600
1518	38	1518	40	C=C asymmetric stretching aromatic (Pp)	1510
1442	62	1442	61	C-H bending of CH_2 groups (Pp cd)	1450-1455
1368	30	1368	30	C-C stretch	1380-1400
1278	43	1278	44	Ph-CHR-OH deformation	1260-1350
1249	37	1249	39	C-O stretching (Pp Hs)	1240-1250
1204	25	1204	28	C-H twisting (Pp cd)	1200
1153	14	1152	19	$\text{C}_{\text{AR}}-\text{O}$ (Pp cd)	1140-1160
1100	65	1100	63	C-O-C stretch (Pp cd)	1105
1058	87	1058	85	C-O primary alcohol stretching (Pp cd)	1060-1070
1028	94	1035	89	C-O, C-C, and C-C-O stretch (Sg)	1025-1035
				Aromatic cycle bending (Pp cd)	1025
863	5	864	5	Aromatic C-H out-of-plane bending (Pp)	860-870
815	19	816	23	C-O-C aromatic ethers. symmetric stretching	810-850
771	20	771	20	C-C Alkanes skeletal vibrations	720-750

Ph: Phenyl group; Pp cd: Condensed tannins; Pp Hs: hydrolysable tannins; Sg: Sugars.

Moreover, the Stiasny numbers are above 65%, therefore the extractives are suitable for the adhesive formulations.

2.4.3.1. Characterization of Adhesive Formulations

Two formaldehyde-free adhesive formulations were developed using the extractives obtained with the 50 L extractions. Gly and Hex were used as hardeners. The adhesives were analyzed through their rheological behavior, DSC and ABES.

2.4.3.2. Rheological Behavior

Any adhesive formulation must be viscous as to ensure adherence to wood and must have a useful life long enough to allow for industrial use. Hence, the rheological behavior and useful life of the extract on its own were evaluated at pHs of 4 and 8, with a solid content of 40%. The adhesive formulations developed with said extract plus hardeners (Gly at 12% with a pH of 4 and 6; Hex at 7% with a pH of 8 and 10) were evaluated next.

Table 7 shows that the formulation with 7% Hex at pH = 8 had a slightly lower apparent viscosity, with $k = 0$ and a pseudoplastic behavior with Newtonian tendency. This differs from what is found in the literature. Santos J. [44] used *Castanea sativa* extracts at 40% solids, using Hex (5%) at pH = 8 and measuring at 25 °C, and showed that the apparent viscosity went from 4.719 to 19.036 mPa.s from 0 to 120 min, also obtaining pseudoplastic behavior (0.89–0.83 Pa.sn). As reported by Santos et al. [11], with *P. radiata* extracts, the viscosity also decreases sharply from 893 to 174 mPa.s, but they do not agree that the reported behavior is pseudoplastic (0.57–0.64). When the pH increases to 10, the apparent viscosity increases to 300 from 60 min with a dilatant behavior. The 12% Gly formulation at pH = 4 displays Newtonian behavior with a tendency to dilate with time, a decreasing apparent viscosity, and that $k = 0$. When the pH is raised to 6, its behavior changes to pseudoplastic (0.91–0.95) while apparent viscosity increases with time. This coincides with what [45] reports for a formulation with *Castanea sativa* extract (40% solid content) and Gly (10%) measured at 25 °C, which also displayed pseudoplastic behavior (0.86–0.92) and a viscosity that increases from 5.039 mPa.s at 0 to 28.034 mPa.s at 300 min.

Table 7. Rheological behavior of *P. elliotii* Engelm extract at 40% solid content on its own and with Hex and Gly as hardeners at two pHs and time at 25 °C.

pH	Hardener (%)	Mixed Start Time (min)	Apparent Viscosity (mPa s)	K (Pa s ⁿ)	n
4	0%	60	17	-0.64	0.94
		300	30	-0.46	0.97
8	0%	60	12	-0.78	0.94
		300	18	-0.64	0.94
4	12% Gly	60	45	0	0.86
		300	19	0	1.09
6	12% Gly	60	104	0.15	0.91
		300	125	0.17	0.95
8	7% Hex	60	44	0	0.82
		300	42	0	0.87
10	7% Hex	60	455	0.65	1.02
		300	19,632	1.40	1.07

K: Consistency index; n: power index. K and n were calculated from the linear regression power law formula ($R^2 > 0.99$).

Rheological tests show that the formulation with 12% Gly at pH = 6 kept its pseudoplastic behavior over time. In contrast, the useful life of the formulation with 7% Hex at pH = 10 tends to decrease over time. These variations should be accounted for, so DSC and ABES tests are necessary in order to determine the potential use of the adhesives on an industrial level.

2.4.3.3. DSC Analysis

The influence of pH and autocondensation reactions on the extract were evaluated. Its chemical curing depending on the hardener (Hex and Gly) was evaluated next.

The thermograms for the extract at pH = 4 and pH = 6 peak at first at 110–118 °C, when polyphenols autocondense. This proves autocondensation temperatures increase

with a higher pH [11]. If the pH is increased further, higher peaks appear as polyphenols are activated. The highest exothermic peaks are produced at pH = 10 (Figure 6). Table 8 also shows the global curing enthalpy value Δh (J/G).

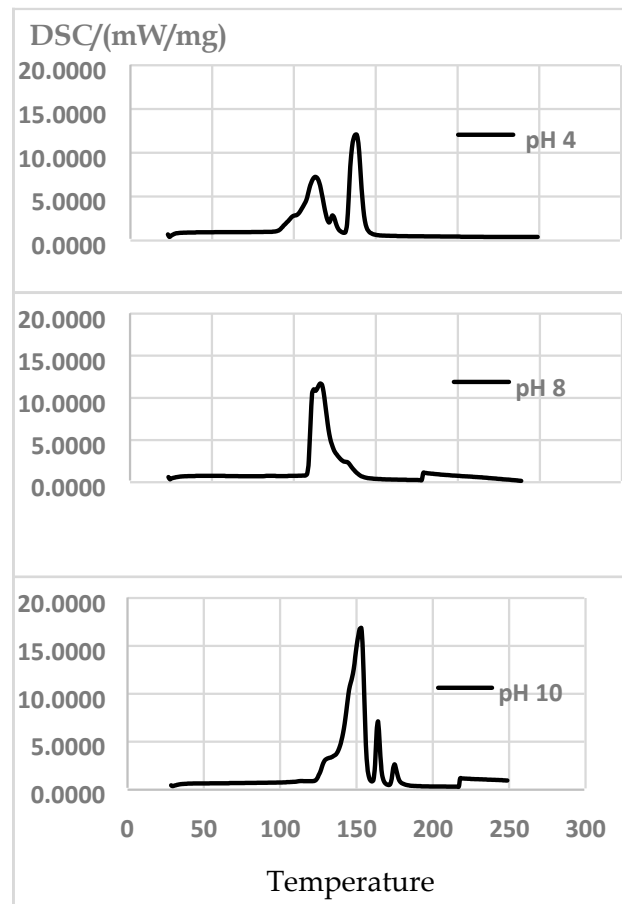


Figure 6. DSC curves of the extracts at pH = 4, pH = 8 and pH = 10, at a heating rate of 10 °C/min.

Table 8. Chemical curation of the extracts and the adhesives at different pHs.

pH	Hardener (%)	Δh Total (J/G)	Tg0 (°C)	Tgf (°C)	Tmax. (°C)
4	0%	1127	98	148	113.4/139
8	0%	909	108	145	111.3/117.3
10	0%	1477	122	182	154.4/164.4/175.5
4	12% Gly	1080	100	158	126,4
6	12% Gly	1084	125	180	144.0
8	7% Hex	841.6	160	188	170.1
10	7% Hex	677.4	150	188	172.3

With 7% Hex as the hardener, if the pH is raised from 8 to 10, the reaction temperature increases and enthalpy decreases (Figure 6). This result differs with what [11] report for *P. radiata* extract with 40% solid content and 7% Hex: when the pH is raised from 7 to 8, the reaction temperature decreases (from 158 °C to 139 °C) and enthalpy increases from 1125 to 1225 J/g.

However, curing enthalpy was higher for Gly than for Hex (Figure 7); according to [19], it is due to less heat released by lowering the crosslinking and, depending on the hardener used, the variation in the curing enthalpy could be explained by taking into account that the hardening by polycondensation in adhesives with tannins can be combined with simultaneous hardening by autocondensation. According to [44], commercial resin PF (phenol-formaldehyde) produces two exothermic peaks at 114 °C and 146 °C. In comparison, the adhesive formulations with tannins and Gly 12% at pH 6 presented an exothermic peak at 144 °C; for the adhesive formulations with Hex, peaks of 170.1 °C at pH 8 and 172.3 °C at pH 10 were recorded.

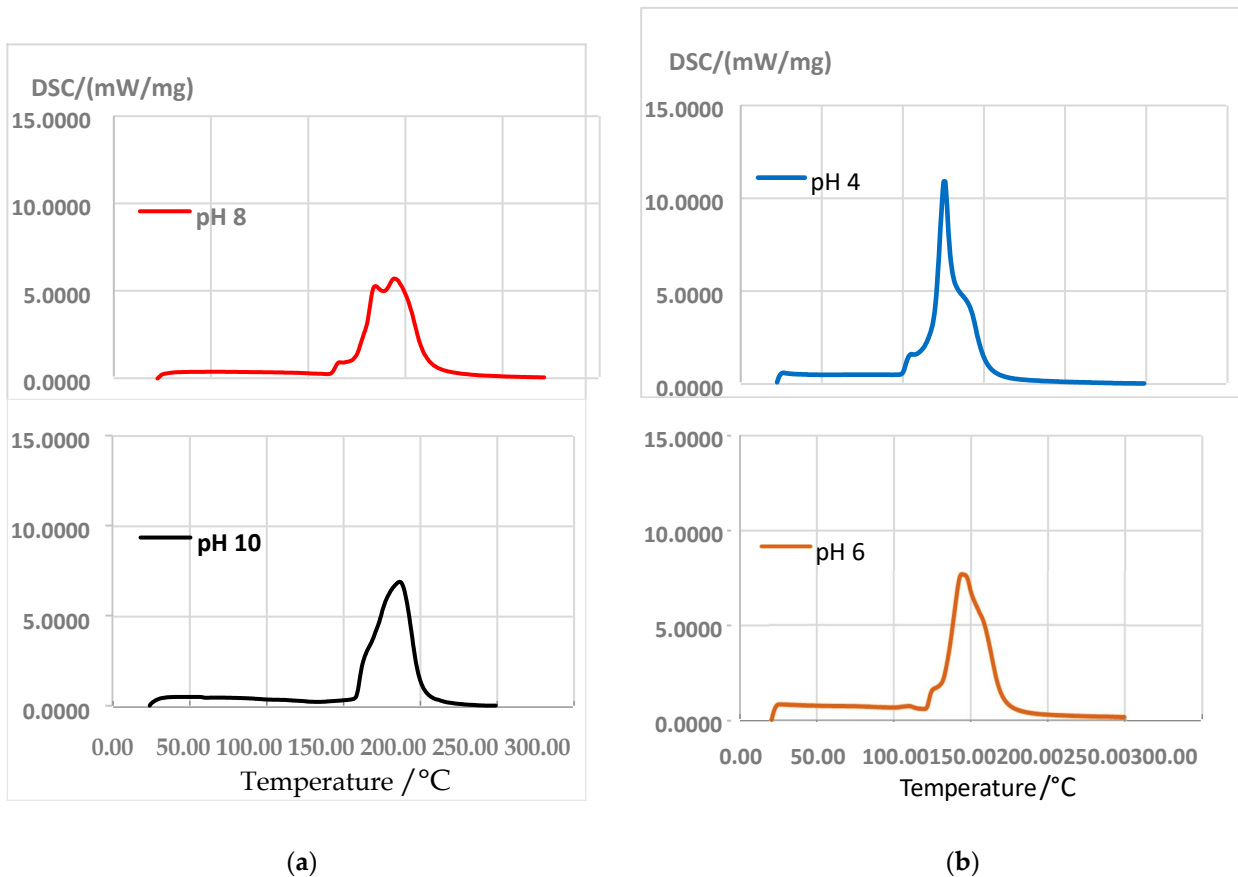


Figure 7. DSC curves: (a) extracts + Gly 12% at pH 4 and pH 6; (b) extracts + Hex 7% at pH 8 and pH 10, at a heating rate of 10 °C/min.

The adhesives with Hex at pH 10 and pH 8 presented better behaviors than the adhesives with Gly. The reaction temperatures that produced the best outcomes were 150 °C and 160 °C, respectively.

Hex seems to require higher temperatures than Gly to reach a complete chemical cure. According to Vazquez et al. [19], this indicates a lower reaction speed at room temperature and, therefore, a longer useful life.

2.4.3.4. Adhesive Testing (ABES)

The shear strength obtained during the test depends on the wood–adhesive or wood–resin bonds formed during the curing process. The test was carried out under controlled conditions of pressing time from 15 to 120 s and pressing temperatures of 90 °C, 120 °C, 140 °C and 160 °C using both resin (different pHs) and adhesives formulations (different crosslinkers).

Mechanical curation was evaluated through bonding strength under controlled conditions of hot pressing for pressing times between 15 and 120 s and temperatures of 90 °C, 120 °C, 140 °C and 160 °C; for solutions of the extracts at different pHs (autocondensation reactions); and then for the adhesive formulations with the two hardeners at different pHs.

Figure 8 shows that the extract of pH = 4 presented the highest resistance to cutting for the different pressing temperatures. Above 120 °C and pH = 4, the interaction between the extract and the wood improves, as its shear strength reaches values close to 3 MPa. The values obtained are higher than those reported by [5] for *P. pinaster* bark aqueous extracts, which were closer to 2 MPa at a pressing temperature of 120 °C.

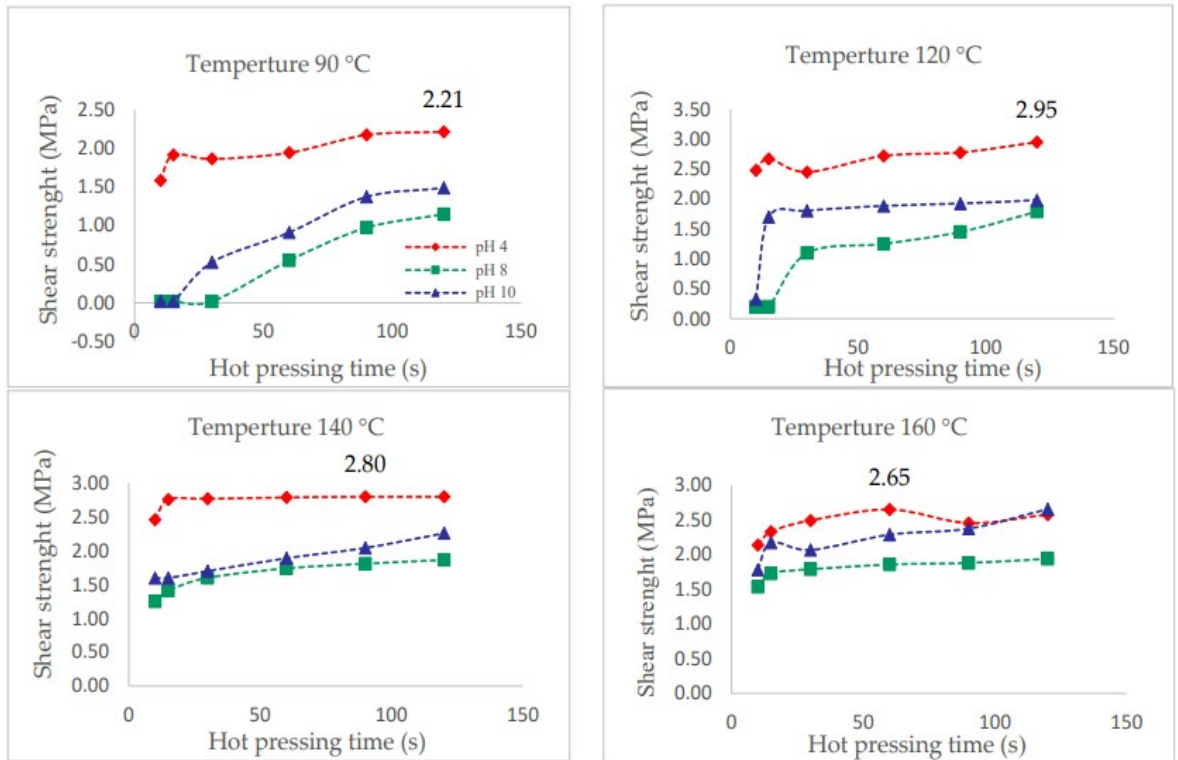


Figure 8. Shear strength evaluation by hot pressing time of the extracts at pH 4, 8, and 10 and temperatures of 90 °C, 120 °C, 140 °C and 160 °C, measured with ABES.

Figure 9 shows that at 120 °C, there was a sharp increase in the resistance to cutting for the formulations with glyoxal at pH = 6 (3.19 MPa).

However, all adhesive formulations had similar behavior, with the exception of the one with hexamine at pH = 10. The best shear strength (3.72 MPa) was reached at 160 °C with hexamine at pH = 8 compared to the rest of the combinations registering differences with the values obtained in the chemical curing. According to Santos et al. [11], the chemical curation process would be dominated by the least reactive components of the extract.

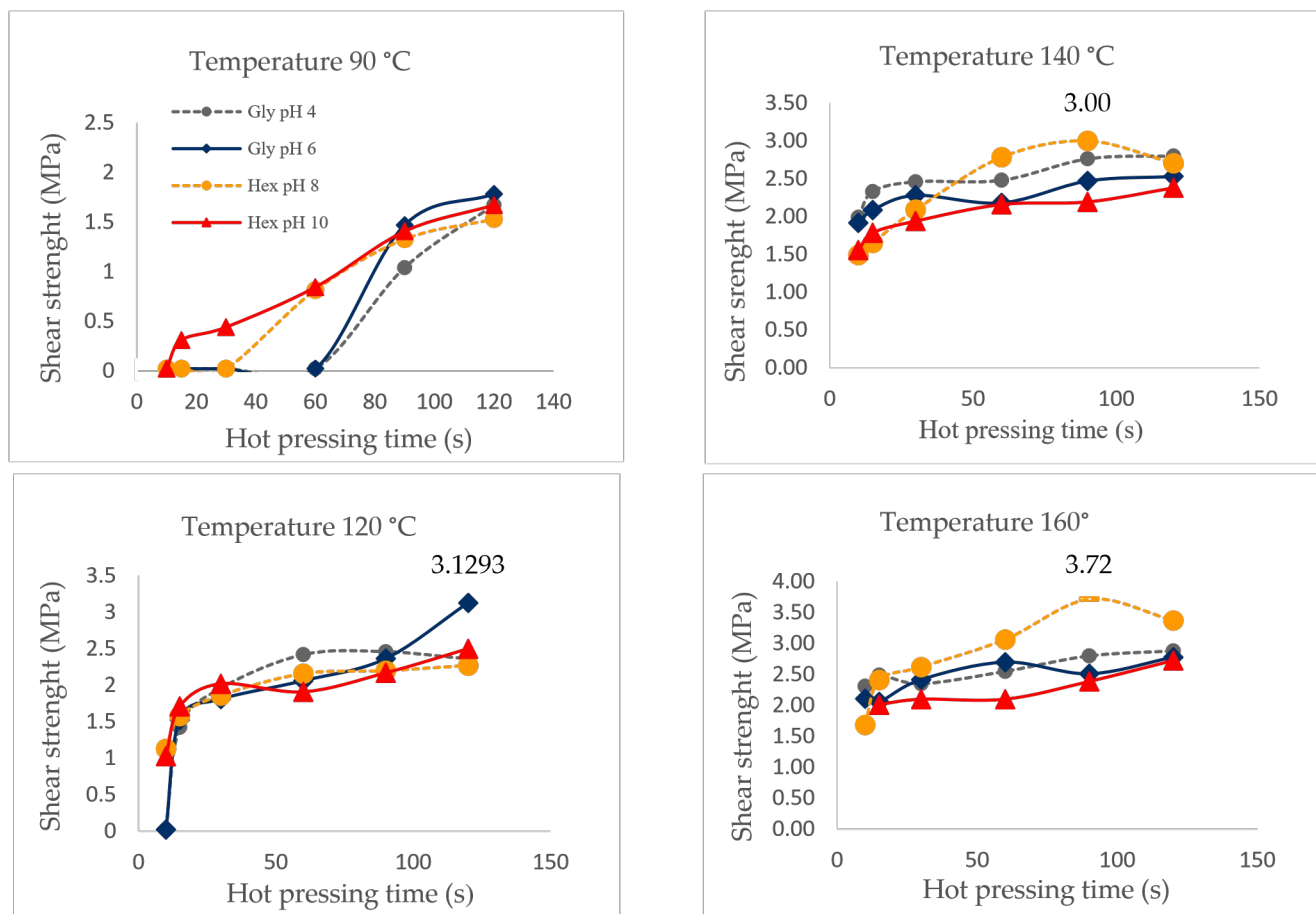


Figure 9. Shear strength by hot pressing time of the adhesives at 90 °C, 120 °C, 140 °C and 160 °C, measured with ABES.

2.4.4. Energy Content of Ash Content of the Bark

Finally, it was determined whether the *P. elliotii* Engelm bark could still be used for energy production after the extractions. The higher heating value (HHV) was measured under optimal conditions with and without extraction to compare the results.

Table 9 shows upper calorific power and ash percentage of bark samples before and after tannin extraction.

Table 9. Higher heating value, ash and volatiles percentage.

Sample	HHV (MJ/kg)	Ash (Dry Base %)	Volatile Matter (Dry Base %)
Not extracted	21.5 ± 60	0.93 ± 0.02	74.3 ± 0.27
Extracted	18.7 ± 65	0.72 ± 0.05	75.3 ± 0.90

Table 9 shows that extracted samples have a relatively lower heating value (18.7 MJ/kg), in line with other subproducts generated in bosque, forestry and pulp industries, such as forests planted as wood chips (19.1 MJ/kg), bark (17.1 MJ/kg), and branches [46].

Although the energy capacity of the bark decreased by 13% with the extraction of tannins, ash percentage decreased by 22.58%, which is favorable for combustion and gasification of biomass processes, since high ash percentage negatively affects equipment and yield. In a study by [14] with *P. taeda* L. bark from Uruguayan plantations, calorific power did not decrease significantly before and after extraction (going from 21.49 kJ/g b.s. to 21.30 kJ/g b.s.), while ash percentage decreased by 13%.

Extracting the tannins affects the properties of the bark, lowering its upper calorific power but also beneficially reducing the ash percentage. Under these conditions, extraction makes the bark better for energy production.

2.5. Conclusions

Extraction conditions for *P. elliotii* Engelm bark were optimized through yield and Stiasny number in a laboratory scale test, and could be scaled up to a pilot plant. The Stiasny number was the most relevant parameter to evaluate the use of the extract in adhesive formulations.

The best results were obtained with methanol at 65 °C for 2 h.

Quantification of total polyphenols obtained in the 50 L extractions were lower than those obtained at 1 L (40.77 mg GAE/g dry bark and 55.67 mg GAE/g dry bark, respectively), which indicates that scaling up affects the phenolic compounds.

Results show that it is possible to obtain adhesives formulations free of formaldehyde from *P. elliotii* Engelm bark combined with 12% Gly at a pH of 6 and a pressing temperature of 120 °C, and with 7% Hex at a pH of 8 and 10 and pressing temperatures of 140 °C and 160 °C.

Since tannin extraction does not affect the calorific power of the bark, it can still be used in biorefinery for energy generation.

Author Contributions: Conceptualization, P.S., J.S., C.F., L.H.-M. and C.M.I.; methodology, C.M.I., J.S., P.S.; formal analysis, J.S., C.M.I. and P.S.; investigation, P.S., C.M.I., J.S. and C.F.; data curation, P.S.; writing—original draft preparation, P.S., J.S., C.M.I. and L.H.-M.; writing—review and editing, P.S., J.S., C.M.I. and C.F.; visualization, P.S., C.M.I., C.F. and A.M.; supervision, C.M.I.; project administration, C.M.I. and P.S. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was funded by the Comisión Sectorial de Investigación Científica (CSIC), and the Universidad de la República, group ID2014 and Unidad de Desarrollo Tecnológico (UDT), the Universidad de Concepcion, project Basal PFB-27.

Data Availability Statement: Data is contained within the article.

Acknowledgments: The authors acknowledge the support of ANID BASAL FB210015 CENAMAD.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

2.6. References

- Thorenz, A.; Wietschel, L.; Stindt, D.; Tuma, A. Assessment of agroforestry residue potentials for the bioeconomy in the European Union. *J. Clean. Prod.* **2018**, *176*, 348–359. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- Tahir, P.M.; Halip, J.A.; Lee, S.H. Tannin-based bioresin as adhesives. In *Lignocellulose for Future Bioeconomy*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2019; pp. 109–133.
- Meyer, V.; Basenko, E.Y.; Benz, J.P.; Braus, G.H.; Caddick, M.X.; Csukai, M.; de Vries, R.P.; Endy, D.; Frisvad, J.C.; GundeCimerman, N.; et al. Growing a circular economy with fungal biotechnology: A white paper. *Fungal Biol. Biotechnol.* **2020**, *7*, 1–23. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- Dieste, A.; Cabrera, M.N.; Clavijo, L.; Cassella, N. *La Bioeconomía Forestal en Uruguay Desde Una Perspectiva Tecnológica*; Universidad de la República: Montevideo, Uruguay, 2019.
- Santos, J.; Pereira, J.; Ferreira, N.; Paiva, N.; Ferra, J.; Magalhães, F.D.; Martins, J.M.; Dulyanska, Y.; Carvalho, L.H. Valorisation of non-timber by-products from maritime pine (*Pinus pinaster*, Ait) for particleboard production. *Ind. Crops Prod.* **2021**, *168*, 113581. [[CrossRef](#)]
- Wang, Z.; Burra, K.G.; Zhang, M.; Li, X.; Policella, M.; Lei, T.; Gupta, A.K. Co-pyrolysis of waste tire and pine bark for syngas and char production. *Fuel* **2020**, *274*, 117878. [[CrossRef](#)]
- Arias, A.; Entrena-Barbero, E.; Feijoo, G.; Moreira, M.T. Sustainable non-isocyanate polyurethanes bio-adhesives for engineered wood panels are revealed as promising candidates to move from formaldehyde-based alternatives. *J. Environ. Chem. Eng.* **2022**, *10*, 107053. [[CrossRef](#)]
- Park, C.; Lee, S.; Lee, J. Energy recovery from wood pellets and waste mulching film with minimization of harmful byproducts via thermochemical conversion with CO₂ agent. *Chem. Eng. J.* **2022**, *427*, 131459. [[CrossRef](#)]
- Abilleira, F.; Varela, P.; Cancela, Á.; Álvarez, X.; Sánchez, Á.; Valero, E. Tannins extraction from *Pinus pinaster* and *Acacia dealbata* bark with applications in the industry. *Ind. Crops Prod.* **2021**, *164*, 113394. [[CrossRef](#)]
- García, D.E.; Fuentealba, C.A.; Salazar, J.P.; Pérez, M.A.; Escobar, D.; Pizzi, A. Mild hydroxypropylation of polyflavonoids obtained under pilot-plant scale. *Ind. Crops Prod.* **2016**, *87*, 350–362. [[CrossRef](#)]
- Santos, J.; Delgado, N.; Fuentes, J.; Fuentealba, C.; Vega-Lara, J.; García, D.E. Exterior grade plywood adhesives based on pine bark polyphenols and hexamine. *Ind. Crops Prod.* **2018**, *122*, 340–348. [[CrossRef](#)]
- Besserer, A.; Troilo, S.; Girods, P.; Rogaume, Y.; Brosse, N. Cascading recycling of wood waste: A review. *Polymers* **2021**, *13*, 1752. [[CrossRef](#)]
- Ministry of Livestock, Agriculture and Fisheries, General Forestry Directorate. “Forest Cartography Results 2021”. Available online:

<https://www.gub.uy/ministerio-ganaderia-agricultura-pesca/comunicacion/publicaciones/cartografia-nacionalforestal-2021> (accessed on 4 April 2022).

- Xavier, L.; Barrenengoa, M.; Dieste, A.; Amilivia, A.; Palombo, V.; Sabag, M.; Zecchi, B. Valorization of *Pinus taeda* bark: Source of phenolic compounds, tannins and fuel: Characterization, extraction conditions and kinetic modelling. *Eur. J. Wood Euro Prod.* **2021**, *79*, 1067–1085. [[CrossRef](#)]
- da Silva Araujo, E.; Lorenço, M.S.; Zidanes, U.L.; Sousa, T.B.; da Silva Mota, G.; de Oliveira Reis, V.D.N.; Gomes da Silva, M.; Mori, F.A. Quantification of the bark *Myrcia eximia* DC tannins from the Amazon rainforest and its application in the formulation of natural adhesives for wood. *J. Clean. Prod.* **2021**, *280*, 124324. [[CrossRef](#)]
- Pizzi, A. Tannins: Major sources, properties and applications. In *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2008; pp. 179–199.
- Shirmohammadli, Y.; Efhamsisi, D.; Pizzi, A. Tannins as a sustainable raw material for green chemistry: A review. *Ind. Crops Prod.* **2018**, *126*, 316–332. [[CrossRef](#)]
- Boussetta, A.; Ablouh, E.H.; Benhamou, A.A.; Taourirte, M.; Moubarik, A. Valorization of Moroccan brown seaweeds: Elaboration of formaldehyde-free particleboards based on sodium alginate–corn-starch-Mimosa tannin wood adhesives. *Int. J. Adhes. Adhes.* **2021**, *108*, 102894. [[CrossRef](#)]
- Vázquez, G.; González-Alvarez, J.; Santos, J.; Freire, M.S.; Antorrena, G. Evaluation of potential applications for chestnut (*Castanea sativa*) shell and eucalyptus (*Eucalyptus globulus*) bark extracts. *Ind. Crops Prod.* **2009**, *29*, 364–370. [[CrossRef](#)]
- Chupin, L.; Motillon, C.; Charrier-El Bouhtoury, F.; Pizzi, A.; Charrier, B. Characterisation of maritime pine (*Pinus pinaster*) bark tannins extracted under different conditions by spectroscopic methods, FTIR and HPLC. *Ind. Crops Prod.* **2013**, *49*, 897–903. [[CrossRef](#)]
- Saad, H.; Khoukh, A.; Ayed, N.; Charrier, B.; Charrier-El Bouhtoury, F. Characterization of Tunisian Aleppo pine tannins for a potential use in wood adhesive formulation. *Ind. Crops Prod.* **2014**, *61*, 517–525. [[CrossRef](#)]
- Costa, N.; Pereira, J.; Martins, J.; Ferra, J.; Cruz, P.; Magalhães, F.; Mendes, A.; Carvalho, L. Alternative to latent catalysts for curing UF resins used in the production of low formaldehyde emission wood-based panels. *Int. J. Adhes. Adhes.* **2012**, *33*, 56–60. [[CrossRef](#)]
- Zidanes, U.L.; Dias, M.C.; Lorenço, M.S.; da Silva Araujo, E.; Silva, M.J.F.; Sousa, T.B.; Rocha, S.; Ugucioni, J.C.; Denzin, G.H.; Bianchi, M.L.; et al. Preparation and characterization of tannin-based adhesives reinforced with cellulose nanofibrils for wood bonding. *Holzforschung* **2021**, *75*, 159–167. [[CrossRef](#)]
- Hoong, Y.B.; Paridah, M.T.; Loh, Y.F.; Jalaluddin, H.; Chuah, L.A. A new source of natural adhesive: *Acacia mangium* bark extracts copolymerized with phenol-formaldehyde (PF) for bonding Mempisang (*Annonaceae* spp.) veneers. *Int. J. Adhes. Adhes.* **2011**, *31*, 164–167. [[CrossRef](#)]
- Santiago-Medina, F.; Foyer, G.; Pizzi, A.; Caillol, S.; Delmotte, L. Lignin-derived non-toxic aldehydes for ecofriendly tannin adhesives for wood panels. *Int. J. Adhes. Adhes.* **2016**, *70*, 239–248. [[CrossRef](#)]
- Ghahri, S.; Chen, X.; Pizzi, A.; Hajihassani, R.; Papadopoulos, A.N. Natural tannins as new cross-linking materials for soy-based adhesives. *Polymers* **2021**, *13*, 595. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- Gonçalves, D.; Bordado, J.M.; Marques, A.C.; Galhano dos Santos, R. Non-formaldehyde, bio-based adhesives for use in wood-based panel manufacturing industry – A review. *Polymers* **2021**, *13*, 4086. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- Naima, R.; Oumam, M.; Hannache, H.; Sesbou, A.; Charrier, B.; Pizzi, A.; Charrier-El Bouhtoury, F. Comparison of the impact of different extraction methods on polyphenols yields and tannins extracted from Moroccan *Acacia mollissima* barks. *Ind. Crops Prod.* **2015**, *70*, 245–252. [[CrossRef](#)]
- Bocalandro, C.; Sanhueza, V.; Gómez-Caravaca, A.M.; González-Álvarez, J.; Fernández, K.; Roeckel, M.; Rodríguez-Estrada, M.T. Comparison of the composition of *Pinus radiata* bark extracts obtained at bench-and pilot-scales. *Ind. Crops Prod.* **2012**, *38*, 21–26. [[CrossRef](#)]
- Rhazi, N.; Hannache, H.; Oumam, M.; Sesbou, A.; Charrier, B.; Pizzi, A.; Charrier-El Bouhtoury, F. Green extraction process of tannins obtained from Moroccan *Acacia mollissima* barks by microwave: Modeling and optimization of the process using the response surface methodology RSM. *Arab. J. Chem.* **2019**, *12*, 2668–2684. [[CrossRef](#)]
- Navidad-Murrieta, M.S.; Pérez-Larios, A.; Sánchez-Burgos, J.A.; Ragazzo-Sánchez, J.A.; Luna-Bárceñas, G.; Sáyago-Ayerdi, S.G. Use of a taguchi design in *Hibiscus sabdariffa* extracts encapsulated by spray-drying. *Foods* **2020**, *9*, 128. [[CrossRef](#)]
- Gholami, M.; Shakeri, A.; Zolghadr, M.; Yamini, G. Non-Isocyanate polyurethane from the extracted tannin of sumac leaves: Synthesis, characterization, and optimization of the reaction parameters. *Ind. Crops Prod.* **2021**, *161*, 113195. [[CrossRef](#)]
- Miranda, I.; Sousa, V.; Ferreira, J.; Pereira, H. Chemical characterization and extractives composition of heartwood and sapwood from *Quercus faginea*. *PLoS ONE* **2017**, *12*, e0179268. [[CrossRef](#)]
- Singleton, V.L.; Orthofer, R.; Lamuela-Raventós, R.M. [14] Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent. In *Methods in Enzymology*; Academic Press: Cambridge, MA, USA, 1999; Volume 299, pp. 152–178.
- Ruiz-Aquino, F.; Santiago-García, W.; Suárez-Mota, M.E.; Esquivel-Reyes, H.H.; Feria-Reyes, R.; Rutiaga-Quiñones, J.G. Development and validation of an analytical method for condensed tannin extracts obtained from the bark of four tree species using HPLC. *Wood Res.* **2021**, *66*, 171–182. [[CrossRef](#)]
- Konai, N.; Pizzi, A.; Raidandi, D.; Lagel, M.C.; L’Hostis, C.; Saidou, C.; Hamido, A.; Abdalla, S.; Bahabri, F.; Ganash, A. Aninger (*Aningeria* spp.) tannin extract characterization and performance as an adhesive resin. *Ind. Crops Prod.* **2015**, *77*, 225–231. [[CrossRef](#)]
- UNE-EN 14918; Biocombustibles sólidos. Determinación del Poder Calorífico. Normalización Española: Madrid, Spain, 2011.
- ASTM E1755-01; Standard Test Method for Ash in Biomass. ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2020.
- ASTM D1102-84; Standard Test Method for Ash in Wood. ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2021.

- ASTM E872-82; Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels. ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2019.
- Yazaki, Y.; Collins, P.J. Wood adhesives based on tannin extracts from barks of some pine and spruce species. *Holz Als Roh-Und Werkst.* **1994**, *52*, 307–310. [[CrossRef](#)]
- Xu, F.; Yu, J.; Tesso, T.; Dowell, F.; Wang, D. Qualitative and quantitative analysis of lignocellulosic biomass using infrared techniques: A mini-review. *Appl. Energy* **2013**, *104*, 801–809. [[CrossRef](#)]
- Ku, C.S.; Mun, S.P. Characterization of proanthocyanidin in hot water extract isolated from *Pinus radiata* bark. *Wood Sci. Technol.* **2007**, *41*, 235. [[CrossRef](#)]
- Santos, J. Formulation and Characterization of Adhesives for Wooden Boards Using Tannins from Chestnut Shell and Eucalyptus Bark. Ph.D. Thesis, University of Santiago de Compostela, Santiago, Spain, 27 December 2013.
- Andrade, J.K.S.; Barros, R.G.C.; Rezende, Y.R.R.S.; Nogueira, J.P.; de Oliveira, C.S.; Gualberto, N.C.; Narain, N. Evaluation of bioactive compounds, phytochemicals profile and antioxidant potential of the aqueous and ethanolic extracts of some traditional fruit tree leaves used in Brazilian folk medicine. *Food Res. Int.* **2021**, *143*, 110282. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- Lopez-Suevos, F.; Riedl, B. Effects of *Pinus pinaster* bark extracts content on the cure properties of tannin-modified adhesives and on bonding of exterior grade MDF. *J. Adhes. Sci. Technol.* **2003**, *17*, 1507–1522. [[CrossRef](#)]

Disclaimer/Publisher’s Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.

3. USO DE TANINOS DE *PINUS RADIATA* EN ADHESIVOS PARA MADERA EN SUSTITUCIÓN DEL FORMALDEHÍDO

3.1. INTRODUCCIÓN

Actualmente Chile cuenta con una superficie forestada de 2.329 millones de ha y sus principales especies plantadas son: *Atriplex spp*, *Eucalyptus globulus*, *Eucalyptus nitens*, *E. nitens x E. globulus* *Pinus ponderosa*, *Pseudotsuga menziesii* y *P. radiata*, ocupando esta última especie una superficie de 1.293,496 millones de hectáreas del total de las plantaciones (55 %) (Sagardía Parga et al., 2021).

La producción de la industria de madera aserrada en Chile se destina principalmente, al mercado interno (construcción), representando el 70,5 % del total, donde más del 90 % de esta producción es sustentada en la especie *P. radiata* (Alvarez González et al., 2021).

La corteza del *P. radiata* ha sido estudiada desde hace años, por contener cantidades significativas de polifenoles (Horito et al., 2020, Lee et al., 2020). Es un residuo forestal importante que se genera en las industrias de aserrío de Chile y contiene altos niveles poliflavonoides en especial taninos condensados (10 - 15 %) (Pinto et al., 2018).

Por ser el *P. radiata* una de las especies de mayor importancia en Chile, se empleó esta especie para comparar con *P.elliottii*.

3.2. Materiales y métodos

La corteza de *Pinus radiata*, fue recolectada en la empresa Arauco SA, (Chile) y llevada a la Unidad de Desarrollo Tecnológico (UDT) de la Universidad de Concepción. La colecta se realizó en el área de descortezado del aserradero de la empresa Arauco SA de trozas de árboles de edades de entre 15 y 20 años. El material se trituró en un molino marca Retsch SM 300 y se obtuvieron las fracciones inferiores a 2 mm. Posteriormente, se secó durante 24 horas en una estufa a 30 °C y se acondicionó durante 24 horas en una cámara climatizada a 23 °C y 50 % de humedad.

3.2.1. Extracción a escala 1 litro

Para esta escala se tomaron datos de trabajos previos (no publicados) realizados por el equipo de investigadores de (UDT) para la empresa Paneles ARAUCO S.A.

Las extracciones a escala 1 litro se realizaron con una solución metanólica al 75 %, con temperaturas de extracción de 120 °C y 75 °C, tiempo de extracción de 90 minutos y una relación corteza/solvente de 1/20 (masa /volumen).

Al extracto recuperado se le calculó el rendimiento total de extracción. Se concentró hasta un 20 % de sólidos, aproximadamente y se realizó filtrado, para separar los componentes insolubles (fracción insoluble en agua) de los componentes solubles (fracción soluble en agua). La fracción soluble en agua se concentró hasta que fluyera lentamente (45 %, aproximadamente) para determinar el Número de Stiasny (Berg, 2013).

3.2.2. Extracciones a escala 50 litros

Las extracciones se realizaron a escala de planta piloto en reactor rotacional cerrado de acero inoxidable de 50 litros. Se utilizó como solvente para las extracciones metanol al 80 %; el tiempo de extracción fue de 2 horas y la relación corteza/solvente usada fue de 1/20 (masa /volumen). La extracción se realizó por duplicado a una temperatura de 65 °C. El material extraído fue recuperado mediante filtración, primero en malla para retener partículas grandes y luego filtrado sobre papel Whatman, n.º1 para retener partículas más pequeñas. Una vez obtenido el extracto, se procedió a evaporar al vacío (presión absoluta 0,05 bar) para eliminar el metanol, y se obtuvo una fracción de polifenoles insoluble y otra soluble en agua, utilizando esta última para las formulaciones adhesivas (Bocalandro et al, 2012, García et al., 2016, Santos et al., 2018).

El extracto metanólico se cuantificó y se determinó el porcentaje de sólidos para poder calcular rendimiento total, como el porcentaje de la cantidad de extracto recuperado (en g), por la masa inicial de la corteza base seca (Chupin et al., 2013). El extracto recuperado fue secado en un secador por vacío (BH, Alemania), para ser

usado y almacenado como polvo. Al igual que en los ensayos a escala laboratorio se calculó el rendimiento total, el número de Stiasny y se realizaron ensayos FTIR en estas condiciones. Se evaluó el comportamiento reológico y la vida útil del extracto a pH de 4 y 8, con un contenido de sólidos del 40 %, a ser usada en la formulación adhesiva. Posteriormente se evaluaron las formulaciones adhesivas con los endurecedores 12 % glyoxal a pH de 4 y 6 y 7 % hexamina a pH de 8 y 10. Utilizando la técnica de análisis térmico se estudió el curado químico por DCS (calorimetría diferencial de barrido), para los extractos tánicos a diferentes pH y para las combinaciones adhesivas de los extractos con los endurecedores glyoxal y hexamina a diferentes pH. Se evaluó el curado mecánico a través de la fuerza de unión en condiciones controladas de prensado en caliente, para tiempos de prensado entre 15 y 120 segundos y temperaturas de 90 °C, 120 °C, 140 °C y 160 °C, para la solución de extractos a diferentes pH y, luego para las formulaciones adhesivas con diferentes endurecedores.

3.2.3. Formulación adhesiva

Se prepararon dos formulaciones adhesivas con sustitución total de formaldehído:

Formulación 1: 40 % de extracto tánico seco, + 7 % de hexamina, a pH de 8 y 10 (Santos et al., 2018).

Formulación 2: 40 % de extracto tánico seco, + 12 % de glyoxal, a pH 4 y 6 (Konai et al., 2015, Santos et al., 2018).

Siguiendo misma metodología empleada para *P. elliottii*, se realizaron ensayos de comportamiento reológico y vida útil, DSC y ABES.

3.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.3.1. Extracciones a 50 litros

En la figura 3.1, se muestra el análisis FTIR-ART realizado para las extracciones a escala de 50 litros, con el fin de identificar los diferentes grupos, funcionales. Lo observado en dicha figura coincide con lo reportado por otros autores (Santos et al., 2018), trabajando con *P. radiata* para condiciones de extracción de 160 °C por 120 segundo. Con picos característicos para la especie, entre 3000 y 3700 cm^{-1} , asociados con el OH de los grupos metilos de los polifenoles, y picos entre 1400 - 1500 cm^{-1} característico de las vibraciones de los enlaces C-C de los polifenoles. El mismo autor encontró picos en la banda alrededor de 1200 cm^{-1} , asociada al estiramiento de los enlaces C-O de los polifenoles y picos alrededor de 740 - 900 cm^{-1} .

Picos similares fueron reportados para otras especies como: *Quercus laurina*, *Quercus crassifolia*, *Arbutus xalapensis* y *Prunus serotina*, en condiciones de extracción de 5 gr de corteza molida, 75 ml de agua destilada y 100 ml de ácido acético en un baño de agua a 85 °C. (Ruiz-Aquino et al., 2021).

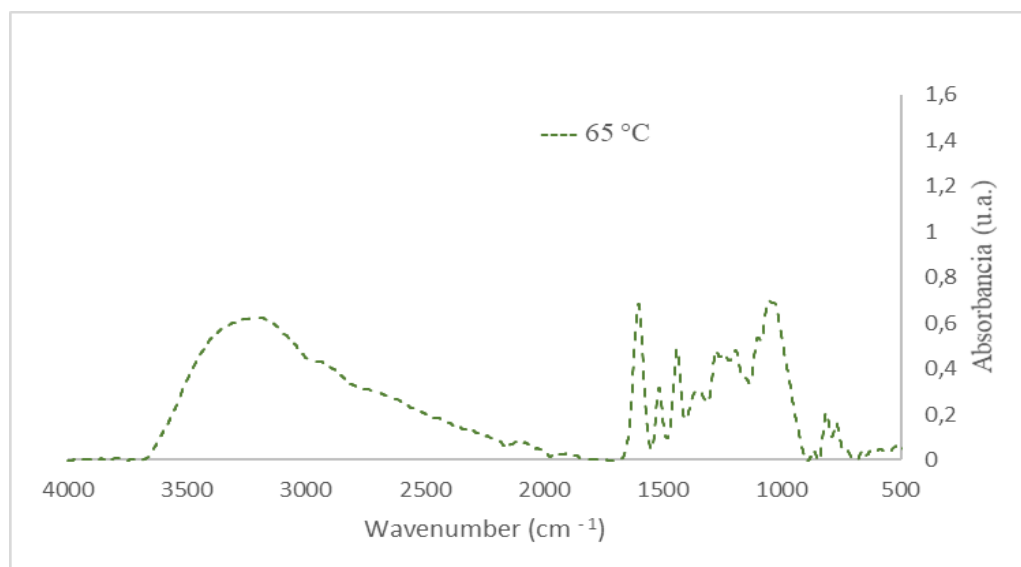


Figura 3.1: Espectro FTIR para extractos de *P. radiata* a 65 °C.

La tabla 3.1, muestra el valor medio del rendimiento obtenido para el escalado a 50 litros, así como el contenido de polifenoles totales y el número de Stiasny. Este último tuvo un valor de 72,79 %, el cual se mantuvo por encima del 65

%, siendo un valor aceptable para ser usado en formulaciones adhesivas (Yazaki y Collins, 1994, Hoong et al., 2011, Chupin et al., 2013, Naima et al., 2015).

El rendimiento obtenido fue de 31,55 %, este valor es similar al obtenido por Yazaki y Collins (1994) para *P. radiata* con un rendimiento de 32,9 % y un valor de Stiasny de 56,2%, en individuos de 12 años de edad y utilizando extracciones con agua caliente, para escala de extracción mayores a 1 litro. Los mismos autores realizan una comparación con individuos a una edad de 30 años, obteniendo en este caso un rendimiento de 29,4 % y un valor de Stiasny de 82,0 %, señalando que estas diferencias se pueden deber a que los individuos jóvenes presentan una mayor proporción de corteza interna y por tanto mayor contenido de carbohidratos.

Tabla 3.1: Rendimientos promedios obtenidos en extracciones a 65 °C

Temperatura de extracción (°C)	Rendimiento de extracción (%)	Polifenoles totales (mg GAE/g corteza)	N.º Stiasny (%)
65	31,55 ± 3,29	61,92 ± 2,45	73,1 ± 0,16

Comparando los resultados a 50 litros con los resultados a escala un litro perteneciente a trabajos previos no publicados del equipo técnico de UDT, se observan en este último caso rendimientos totales, de 16,4 % y 9,3 % a 120 °C y 75 °C respectivamente para tamaño de corteza menor a 20 mm, y un número de Stiasny de 81,3 % para temperatura de 120 °C y de 72,3 % para extracciones a 75 °C. Cuando el tamaño de corteza fue menor a 2 mm, se obtuvieron a 120 °C, rendimiento de 21,6 % y un Número de Stiasny de 96,3 %, con temperatura de extracción de 75 °C, los rendimientos fueron de 18,1 % y el número de Stiasny 87,8 % (datos no publicados).

3.3.2. Caracterización de las formulaciones adhesivas

3.3.2.1. Comportamiento reológico

En la tabla 3.2, se observa que para los extractos a pH de 4 y 8, sin el agregado de endurecedor no se pudieron obtener valores del coeficiente de consistencia claros, dió un valor de 0 y viscosidades aparentes muy bajas.

En el caso de las formulaciones adhesivas en las que se utilizó glyoxal 12 % a pH 4 y 6, se observó una disminución de la viscosidad, con una disminución en el índice de consistencia (k), mostrando este último un comportamiento pseudoplástico. En las formulaciones adhesivas en las que uso hexamina 7 % a pH 8 y 10, se pudo observar que la viscosidad aumenta con el tiempo para ambos pH, y presenta comportamiento pseudoplástico. Este resultado difiere del encontrado por Santos, et al. (2018), para *P. radiata*, al 40 % sólidos a pH = 8 y 7 % hexamina, que presenta una viscosidad aparente que disminuye con el tiempo de 893 a 174 mPa s y un k que disminuye de 1,24 a 0,72 (Pa sⁿ) para condiciones de extracción con tamaño de corteza menor a 1 cm, metanol al 75 % y una temperatura de 65 °C.

Tabla 3.2: Comportamiento reológico del extracto de *P. radiata* al 40 % por ciento de sólidos, con hexamina y glyoxal como endurecedores, su variación con el pH y el tiempo medido a 25 °C.

pH	Endurecedor (%)	Tiempo de inicio mezclado (min)	Viscosidad aparente (mPa.s)	K (Pa.s ⁿ)	n
4	0	60	30	0	0.98
		300	32	0	1.04
8	0	60	38	0	0.98
		300	58	0	0.95
4	glyoxal	60	1155	1.22	0.74
		300	527	1.05	0.72
6	glyoxal	60	1905	1.39	0.57
		300	1081	1.09	0.94
8	hexamina	60	41	0	0.79
		300	113	0.30	0.83
10	hexamina	60	49	0.03	0.81
		300	78	0.25	0.76

k: índice de consistencia del flujo; n: índice de comportamiento del flujo; K y n se calcularon a partir de la regresión lineal de la ley de potencia ($R^2 > 0.99$).

3.3.2.2. Análisis DSC

Como se observa en la tabla 3.3, se analizó la influencia de los pH sobre la autocondensación del extracto.

Tabla 3.3: Curado químico de los extractos y los adhesivos a diferentes pH para *P. radiata*.

Ensayo	pH	Endurecedor (%)	Δh Total(J/G)	Tg0 (°C)	Tgf (°C)	Tmax. (°C)
	4	0	1204	115	156	120,5/135,8/ 143,5/147,6
	8	0	1250	98	135	100/106,4/124,1
	10	0	1323	161	190	169/174,1
	4	glyoxal 12	813,6	170	207	174/179,7
	6	glyoxal 12	921,3	135	205	158,5/182,4
	8	hexamina 7	1004	160	207	187,5
	10	hexamina 7	813	112	167	134,2/145,1

El valor de la entalpía de curado global Δh (J/G), es el resultado del área encerrada bajo la curva obtenida después de la calibración.

Se analizaron los extractos por sí solos a diferentes pH 4, 8 y 10, presentando en todos los casos más de un pico exotérmico, ver figura 3.2. En los termogramas a pH de 4 y 8 se puede observar que el primer pico aparece entre 100 y 120 °C, siendo de 169 °C a pH de 10 esto se debe a reacciones de autocondensación de los polifenoles, lo que demuestra que las temperaturas de autocondensación aumentan con el incremento de pH. Al seguir aumentando el pH, se produjeron otros picos más altos, lo que incrementó la activación de los polifenoles. Según Santos et al. (2018) estos extractos que provienen de la corteza, contienen polifenoles oligómeros (poliflavonoides) con carbohidratos ligados, poliflavonoides de alto peso molecular (baja movilidad), carbohidratos y fracciones de estilbenos.

La formulación adhesiva con hexamina 7 % a pH 8 mostró un solo pico exotérmico a 187,5 °C (figura 3.3), a diferencia de las otras formulaciones con

hexamina 7 % a pH 10 y las formulaciones con glyoxal 12 % a pH 4 y 6, presentaron un pico dividido con uno segundo pico a una temperatura un poco más alta (figura 3.4); que de acuerdo a Santos Ucha (2013), podría deberse a la formación de enlaces metileno y bencilamina. La combinación con hexamina 7 % a pH de 8, presentó una entalpía del curado mayor que el resto de las combinaciones, confiriéndole al adhesivo una menor velocidad de reacción a temperatura ambiente y por lo tanto una mayor vida útil

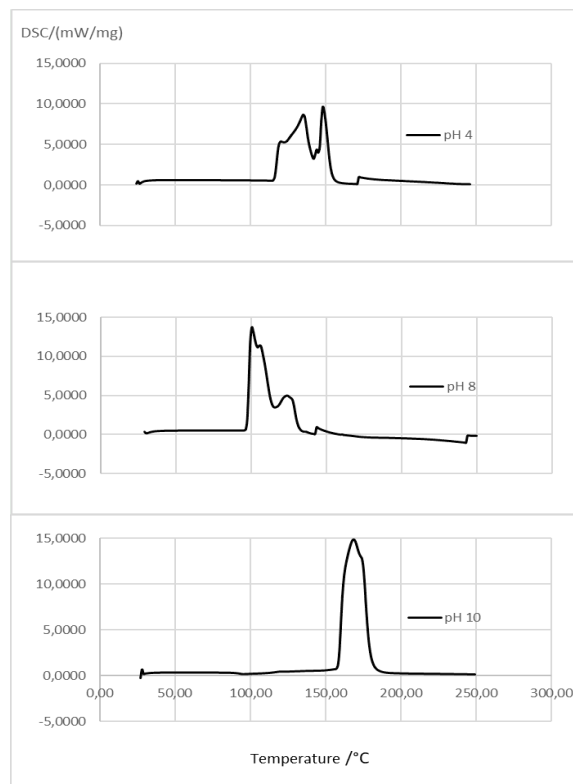


Figura 3.2: Curvas de DSC, de los extractos a pH 4, pH 8 y pH 10, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

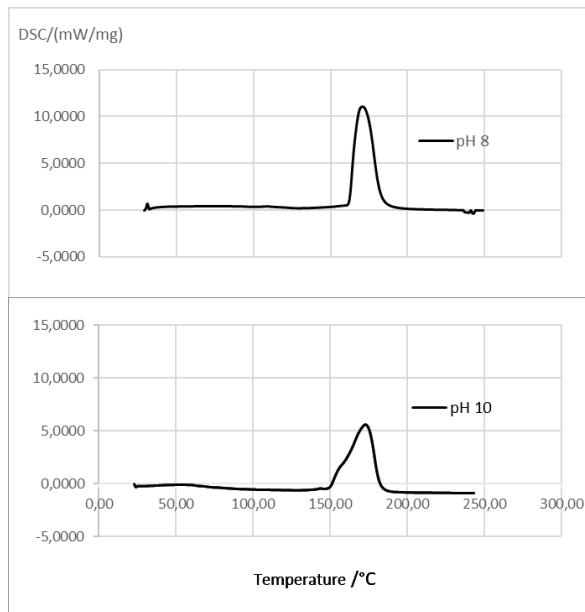


Figura 3.3: Curvas de DSC, de los extractos + hexamina 7 % a pH 8 y pH 10, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/ min.

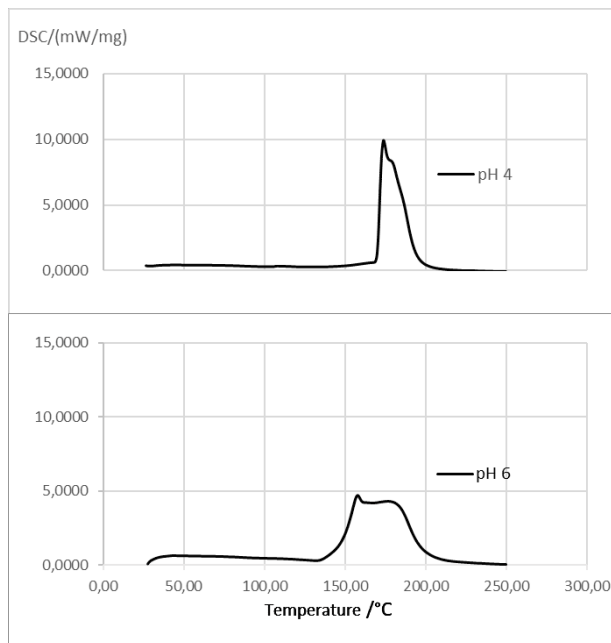


Figura 3.4: Curvas de DSC, de los extractos + glyoxal 12 % a pH 4 y pH 6, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/ min.

3.3.2.3. Curado mecánico (ABES)

El extracto a pH 10 presentó una resistencia al corte mayor que los otros pH, para todas las temperaturas de prensado evaluadas.

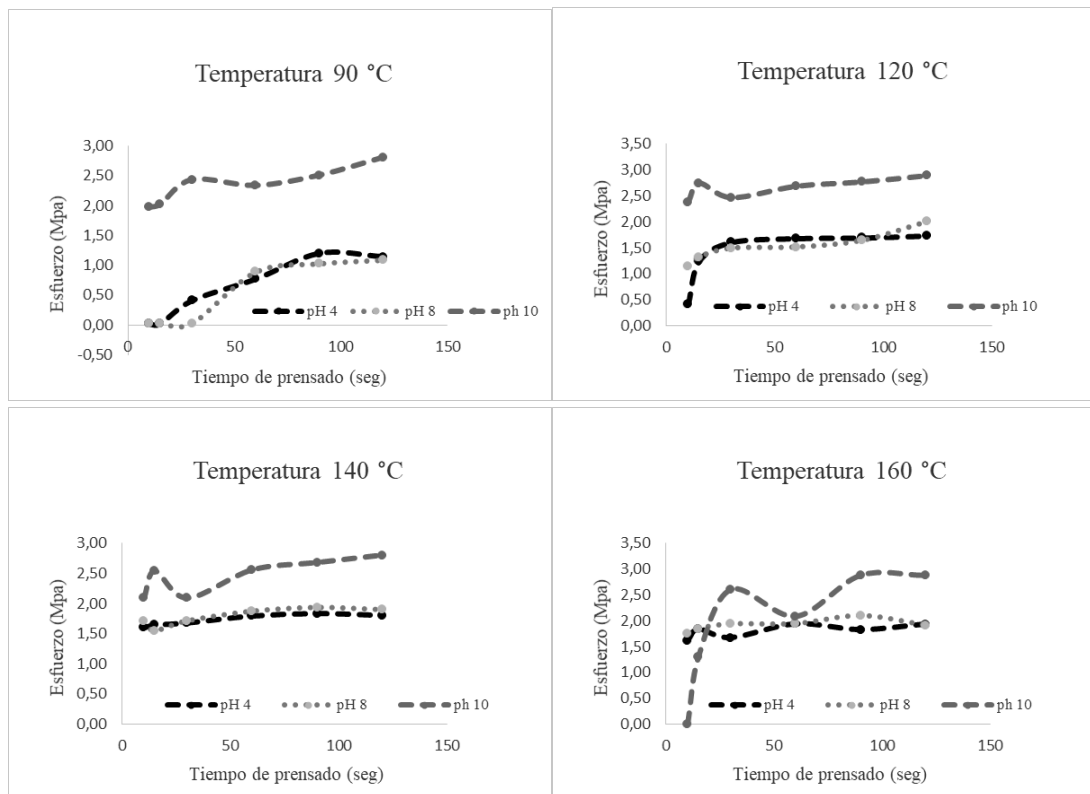


Figura 3.5: Evaluación de la resistencia al corte por cizalla, en función del tiempo de prensado en caliente de los extractos a pH 4, 8 y 10 a temperaturas de 90 °C, 120 °C, 140 °C y 160 °C.

En la figura 3.5 se puede ver que a una temperatura de 140 °C (c), las formulaciones adhesivas con hexamina y glyoxal a pH 6, no difieren fuertemente entre sí, respecto a su resistencia en un tiempo de 120 segundos. A una temperatura de 160 °C (d), las combinaciones con hexamina, presentaron una mayor resistencia al corte para un tiempo de 120 segundos, lo que coincide con los resultados obtenidos en el curado químico por DSC para hexamina a pH 8. Se observó una mayor rapidez en el fraguado con hexamina a pH 10, alcanzando el esfuerzo máximo un tiempo menor, lo que concuerda con los resultados obtenidos en el curado químico.

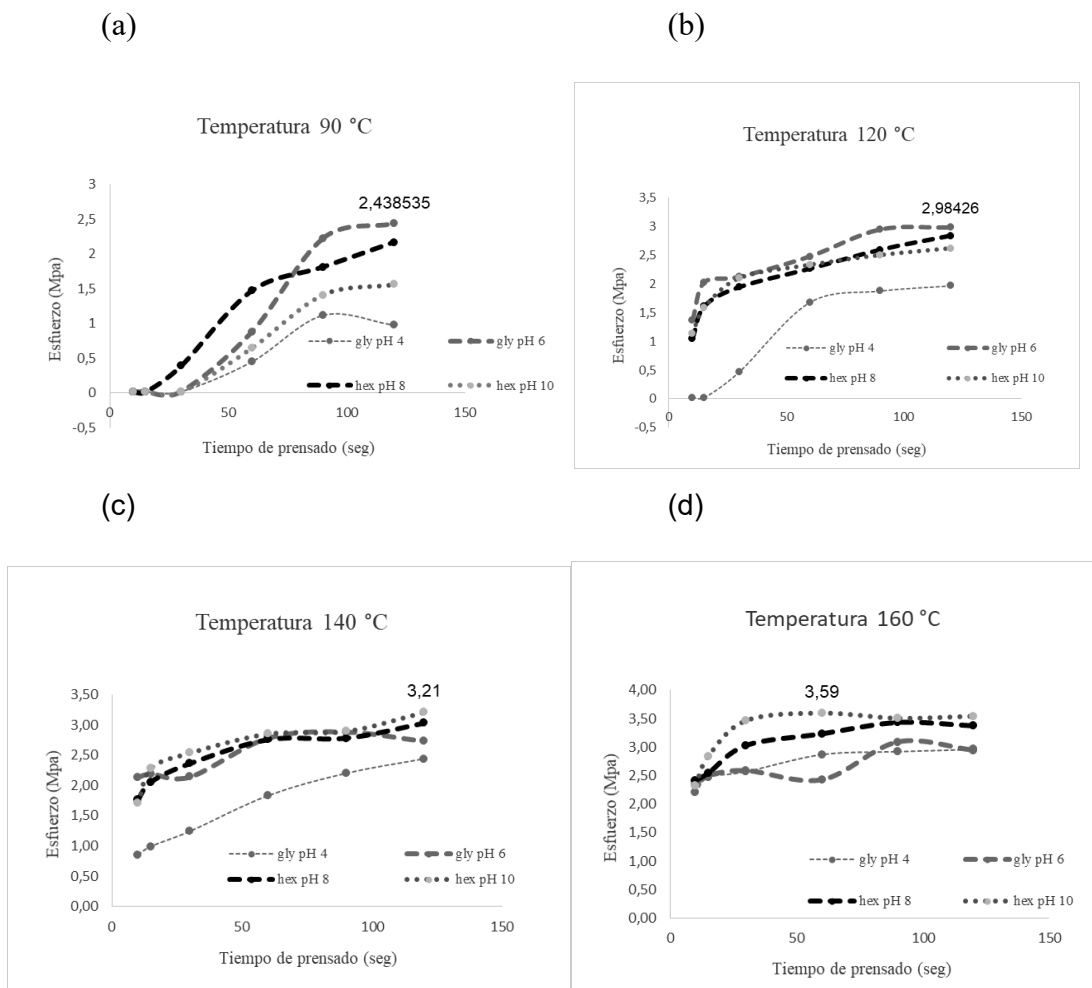


Figura 3.6: Evaluación de la resistencia al corte por cizalla, en función del tiempo de prensado en caliente de los adhesivos a temperaturas de 90 °C (a), 120 °C (b), 140 °C (c) y 160 °C (d), medidos por ABES.

3.4. CONCLUSIÓN

El escalado de la extracción a 50 litros a una temperatura de 65 °C mejoró el rendimiento obtenido a escala un litro a 75 °C, pasando de 18,1 % a 31,55 % respectivamente. El número de Stiasny, disminuyó de 87,8 % a 73,1 %, siendo mayor a 65% el cual es apto para las formulaciones adhesivas.

Es posible realizar una formulación adhesiva con sustitución total del formaldehído a partir de extractos provenientes de *P. radiata*, para formulaciones con glyoxal 12 % a pH 6, presentando un comportamiento pseudoplástico y una vida útil adecuada a ser utilizada en la industria para temperatura de prensado de 140 °C. La formulación con hexamina 7 % a pH 8 presentó la mayor resistencia al corte a una temperatura de 160 °C, sería la formulación de sustitución total del formaldehído más adecuada a tener en cuenta.

4. DISCUSIÓN GENERAL

Partiendo de la escala laboratorio y basados en trabajos previos realizados por Saad et al. (2014) y Naima et al. (2015), se pudo evaluar por primera vez diferentes condiciones de extracción a partir de la corteza de *P. elliotii* (residuo de la industria de aserrado en Uruguay, Dieste et al. (2019)). El diseño experimental de Taguchi, permitió determinar el mejor nivel de factores que hace robusto al proceso (Navidad-Murrieta et al., 2020, Gholami et al., 2021), que a través de un análisis estadístico de *ANOVA*, permite comprender la distribución de los resultados obtenidos (Lou et al., 2021). Las mejores condiciones de extracción se obtuvieron a con metanol a 65 °C, durante 2 horas, con resultados significativamente mejores que el resto de las condiciones, con un número de Stiasny de 91% y un rendimiento total de extracción de 19,51%. A escala de 1 litro los mejores resultados también se obtuvieron a 65 °C por un tiempo de 2 horas, por lo tanto fueron las que se aplicaron en el escalado a 50 litros con la corteza de *P. elliotii*.

Para poder tener datos comparativos de las extracciones realizadas a escala 50 litros en la planta piloto, se introdujeron ensayos con corteza de *P. radiata* acondicionada y preparada con mismo protocolo de ensayo que para *P. elliotii*.

En el escalado a 50 litros el tamaño de corteza utilizado en etapas anteriores (menor a 2mm) generó dificultad operativa, lo cual hace evaluar el uso de un tamaño de corteza superior en extracciones futuras.

Se pudo observar que el escalado a 50 litros, para *P. elliotii*, altera el contenido de polifenoles mg GAE/mg de corteza seca, obteniéndose un contenido menor.

Al realizar la extracción a 1 litro y luego escalado a 50 litros para *P. elliotii*, el rendimiento aumenta de 11,11 % y 12,35 % respectivamente. Sin embargo, estos valores fueron menores a 14,2% para *P. elliotii*, reportado por Yazaki y Collins, (1994). Se observó que el efecto del escalado afectó más a *P. radiata*, incrementando los valores de 18,1 % a 31,55 % respectivamente.

El número de Stiasny disminuyó en ambas especies luego del escalado, sin embargo se obtuvieron valores superiores a 65 % (72,8 % *P. elliotii* y 73,1 % *P. radiata*). Este resultado es importante para determinar el uso de extractos en

formulaciones adhesivas, indicando su capacidad de polimerizar con el formaldehído (Yazaki y Collins, 1994, Hoong et al., 2011, Chupin et al., 2013, Rhazi et al., 2019). Se observó una rápida polimerización de los extractos al pasar el tiempo después de la extracción, esto concuerda con lo reportado por Yazaki Y. (2015), quien menciona que las extracciones de taninos de la especie *Pinus*, dan lugar a grandes cantidades de flavonoides polimerizados.

En el extracto de *P. elliotii* se obtuvieron bajos pesos moleculares promedios, lo que conduce a un menor peso molecular del adhesivo produciendo un menor poder de pegado o resistencia a la tracción (Pizzi, 2008), se deben tener en cuenta otros factores como la edad de los árboles, las condiciones de recolección y el almacenamiento de la corteza entre otros, (Santos Ucha, 2013, Andrade et al., 2021).

Al evaluar el comportamiento con los diferentes endurecedores para *P. elliotii*, se observó que la formulación con hexamina al 7 % a pH de 10, presentó una vida útil que tiende a reducirse con el tiempo, sin embargo la preparación adhesiva con glyoxal al 12 % y a pH de 6, presento un comportamiento pseudoplástico que se mantuvo con el tiempo y una vida útil adecuada a ser utilizada en la industria.

Al realizar el curado químico de las formulaciones adhesivas, la entalpía de curado fue mayor para glyoxal que para hexamina, que según Vázquez et al, (2012), se debe a un menor calor liberado al bajar el entrecruzamiento, y dependiendo del endurecedor que se utilice. La variación de la entalpía de curado podría explicarse tomando en cuenta el endurecimiento en adhesivos con taninos por policondensación y por un endurecimiento por autocondensación que se da de forma simultanea (Santos Ucha, 2013). Los resultados que se obtuvieron a través del curado mecánico por ABES, concordaron con el curado químico para la formulación con glyoxal a pH 6 a una temperatura de prensado de 120 °C. A una temperatura de 140 °C el comportamiento entre formulaciones adhesivas fue similar, sin embargo, la mayor resistencia al corte por cizalla, se registró a 160 °C, con un valor de 3,72 MPa, para la formulacion adhesiva con hexamina a pH 8, registrando diferencias con los valores que se obtuvieron en el curado químico.

En el caso de la especie *P. radiata*, la formulación con hexamina 7 % a pH de 8, presentó una entalpía del curado mayor que el resto de las formulaciones, lo que le

confiere al adhesivo una menor velocidad de reacción a temperatura ambiente y por lo tanto una mayor vida útil. En cuanto al curado mecánico, a una temperatura de 160 °C, las combinaciones con hexamina, presentaron una mayor resistencia al corte para un tiempo de 120 segundos.

La formulación adhesiva de extracto de *P. elliotii* con glyoxal a pH 6 a ser utilizada a una temperatura de prensado de 120 °C presento un mejor comportamiento, sin embargo, a una temperatura de prensado de 160° C, el mejor comportamiento de prensado se alcanzo con la formulación adhesiva con 7 % hexamina a pH de 8. En cambio para *P. radiata* la mejor formulación fue con 7 % de hexamina a pH 8.

La capacidad energetica de la corteza de *P. elliotii* luego de la extraccion, disminuyo un 13% y las cenizas en 22.58%, indicando que *P. elliotii* es favorable para su combustion en la industria.

5. CONCLUSIONES

En las extracciones realizadas a escala de laboratorio para *P.elliottii*, se pudieron identificar los niveles de los factores que hacen robusto el diseño experimental de Taguchi L8(2³), permitiendo su posterior escalado a 1 litro y 50 litros en planta piloto. Las mejores condiciones de extracción identificadas en el escalado fueron con metanol a una temperatura de 65 °C por 2 h.

El escalado de laboratorio a 50 litros para *P. elliottii* no presento prácticamente variación en el rendimiento en el entorno de 12 %, en cambio el número de Stiasny presento una disminución, igualmente se mantiene por encima de 65 %, siendo adecuado para su empleo en formulaciones adhesivas.

Para la especie *P. radiata*, al escalar de 1 litro a 50 litros, el rendimiento aumento a 31,55 %, con un número de Stiasny menor pero igualmente mayor al 65%.

La formulación adhesiva para *P.elliottii* que presento mejor comportamiento frente a la rotura por cizalla fue aquella con 7 % de hexamina a pH 8 para una temperatura de prensado de 160 °C. La mejor formulación adhesiva para *P. radiata* también fue con 7 % hexamina a pH 8 para una temperatura de prensado de 160 °C.

La corteza de *P.elliottii* es un residuo de la industria de aserrado que puede valorizarse a través de la extracción de taninos sin perder poder calorífico y continuar siendo utilizada en la generación de energía mediante su quema.

6. BIBLIOGRAFÍA

- Abilleira, F., Varela, P., Cancela, Á., Álvarez, X., Sánchez, Á., Valero, E. 2021. Tannins extraction from *Pinus pinaster* and *Acacia dealbata* bark with applications in the industry. *Industrial Crops and Products*, 164, 113394. doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113394
- Aguilar-López, J., Jaén-Jiménez, J. C., Vargas-Abarca, A. S., Jiménez-Bonilla, P., Vega-Guzmán, I., Herrera-Núñez, J., Borbón-Alpizar, H., Soto-Fallas, R. M. 2012. Extracción y evaluación de taninos condensados a partir de la corteza de once especies maderables de Costa Rica. *Revista Tecnología En Marcha*, 25(4), pág. 15–22. doi.org/10.18845/tm.v25i4.61
- Ajao, O., Benali, M., Faye, A., Li, H., Maillard, D., Ton-That, M. T. 2021. Multi-product biorefinery system for wood-barks valorization into tannins extracts, lignin-based polyurethane foam and cellulose-based composites: Techno-economic evaluation. *Industrial Crops and Products*, 167, 113435. doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113435
- Ali Quinto, D. E. 2012. Tesis. Extracción de taninos (ácido gálico) a partir del polvo de vaina de tara (*Caesalpinia spinosa*). Universidad Nacional del Altiplano. Facultad de Ciencias Agrarias. Escuela profesional de Ingeniería Agroindustrial. [En línea], disponible en <http://repositorio.unap.edu.pe/handle/UNAP/3404>), último acceso: 4 abril de 2022.
- Alonso Rubio, M. V. 2018. Formulación y curado de resinas fenol-formaldehído tipo "resol" con sustitución parcial del fenol por lignosulfonatos modificados. *Ene*, 12, 01. Tesis de la Universidad Complutense de Madrid, Facultad de Ciencias Químicas, Departamento de Ingeniería Química. [En línea], disponible en (<https://eprints.ucm.es/id/eprint/4634/>), último acceso: 30 de marzo de 2022.
- Alvarez González, V., Poblete, P., Soto Aguirre, D., et al 2021. La Industria del Aserrió 2021. *INFOR*. doi.org/10.52904/20.500.12220/31363

- Arias, A., Entrena-Barbero, E., Feijoo, G., Moreira, M. T. 2022. Sustainable non-isocyanate polyurethanes bio-adhesives for engineered wood panels are revealed as promising candidates to move from formaldehyde-based alternatives. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(1), 107053. doi.org/10.1016/j.jece.2021.107053
- Aristri, M. A., Lubis, M. A. R., Iswanto, A. H., Patriasari, W., Sari, R. K., Antov, P., Pizzi, A. 2021. Bio-Based Polyurethane Resins Derived from Tannin: Source, Synthesis, Characterisation, and Application. *Forests*, 12(11), 1516. doi.org/10.3390/f12111516
- Azevêdo, T. K. B. D., Paes, J. B., Calegari, L., Nascimento, J. W. B. D. 2015. Qualidade dos taninos de jurema-preta (*Mimosa tenuiflora*) para a produção de adesivo tanino formaldeído. *Ciência Florestal*, 25, 507-514. doi.org/10.5902/1980509818470
- Bacelo, H. A., Santos, S. C., Botelho, C. M. 2016. Tannin-based biosorbents for environmental applications—a review. *Chemical Engineering Journal*, 303, 575-587. doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.044
- Ballerini, A., Despres, A., Pizzi, A. 2005. Non-toxic, zero emission tannin-glyoxal adhesives for wood panels. *Holz Als Roh- Und Werkstoff*, 63(6), 477– 478. doi:10.1007/s00107-005-0048-x
- Besserer, A., Troilo, S., Girods, P., Rogau, Y., Brosse, N. 2021. Cascading recycling of wood waste: A review. *Polymers*, 13(11), 1752. doi.org/10.3390/polym13111752
- Bocalandro, C., Sanhueza, V., Gómez-Caravaca, A. M., González-Álvarez, J., Fernández, K., Roeckel, M., Rodríguez-Estrada, M. T. 2012. Comparison of the composition of *Pinus radiata* bark extracts obtained at bench-and pilot-scales. *Industrial Crops and Products*, 38, 21-26. doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.01.001
- Boscana, M., Boragno, L. 2017. Encuesta de aserraderos. Año 2017. Dirección General Forestal-Ministerio de Agricultura, Ganadería y Pesca, Montevideo, Uruguay. [En línea], disponible en

(https://www.gub.uy/ministerio-ganaderia-agricultura-pesca/sites/ministerio-ganaderia-agriculturapesca/files/documentos/noticias/informe_final_encuesta_aderraderos_0_0.pdf), último acceso: 30 de marzo de 2022.

- Boussetta, A., Ablouh, E. H., Benhamou, A. A., Taourirte, M., Moubarik, A. 2021. Valorization of Moroccan brown seaweeds: Elaboration of formaldehyde-free particleboards based on sodium alginate–corn-starch-Mimosa tannin wood adhesives. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 108, 102894. doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2021.102894
- Cannell, Richard J. P. 1998. [Methods in Biotechnology] Natural Products Isolation Volume 4 Special Problems with the Extraction of Plants. 10.1007/978-1-59259-256-2(Chapter 12), 343–363. doi:10.1007/978-1-59259-256-2_12
- Carrasco L., Böthig S., Bonfiglio F., Mussatto S., Cagno M., Rey Bentos F., Doune, C.A., Resquin F., Guchin N. 2018. Producción de etanol y coproductos con residuos forestales de pino. *Revista INIA n.º54*, pp. 52-55. [En línea], disponible en (https://catalogo.latu.org.uy/opac_css/index.php?lvl=notice_display&id=32122), último acceso: 22 de enero de 2022.
- Chávez García, L. E. 2019. Tesis. Desarrollo y evaluación de tableros (paneles) de madera a base de tres tipos de adhesivos (taninos/hexamina, lignina glioxilada/hexamina y lignina despolimerizada/hexamina) y sin formaldehído. Facultad de Ingeniería en Tecnología de la Madera. Ciencias y Tecnología de la Madera. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. [En línea], disponible en (http://bibliotecavirtual.dgb.umich.mx:8083/xmlui/handle/DGB_UMICH/1475), último acceso: 22 de agosto de 2022.
- Chupin, L., Maunu, S. L., Reynaud, S., Pizzi, A., Charrier, B., Bouhtoury, F. C. E. 2015. Microwave assisted extraction of maritime pine (*Pinus pinaster*) bark: Impact of particle size and characterization. *Industrial Crops and Products*, 65, 142-149. doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.11.052
- Chupin, L., Motillon, C., Charrier-El Bouhtoury, F., Pizzi, A., Charrier, B. 2013. Characterisation of maritime pine (*Pinus pinaster*) bark tannins extracted

- under different conditions by spectroscopic methods, FTIR and HPLC. *Industrial Crops and Products*, 49, 897-903. doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.06.045
- Costa, N., Pereira, J., Martins, J., Ferra, J., Cruz, P., Magalhães, F., Carvalho, L. 2012. Alternative to latent catalysts for curing UF resins used in the production of low formaldehyde emission wood-based panels. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 33, 56-60. [doi:10.1016/j.ijadhadh.2011.11.003](https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2011.11.003)
- Cure, B., Islas, L., Monzó, R. 2010. Impacto de la Ley de Reforma Tributaria en el sector forestal. Trabajo monográfico. Universidad de la República. Facultad de Ciencias Económicas y de Administración. [En línea], disponible en (<https://www.colibri.udelar.edu.uy/jspui/bitstream/20.500.12008/243/1/M-CD4155.pdf>), último acceso: 30 de marzo de 2022.
- Da Silva Araujo, E., Lorenço, M. S., Zidanes, U. L., Sousa, T. B., da Silva Mota, G., de Oliveira Reis, V. D. N., Mori, F. A. 2021. Quantification of the bark *Myrcia eximia* DC tannins from the Amazon rainforest and its application in the formulation of natural adhesives for wood. *Journal of Cleaner Production*, 280, 124324. doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124324
- Das, A. K., Islam, M. N., Faruk, M. O., Ashaduzzaman, M., Dungani, R. 2020. Review on tannins: Extraction processes, applications and possibilities. *South African Journal of Botany*, 135, 58-70. doi.org/10.1016/j.sajb.2020.08.008
- de Araújo, F. F., de Paulo Farias, D., Neri-Numa, I. A., Pastore, G. M. 2021. Polyphenols and their applications: An approach in food chemistry and innovation potential. *Food chemistry*, 338, 127535. doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127535
- De Castro, M. L., Garcia-Ayuso, L. E. 1998. Soxhlet extraction of solid materials: an outdated technique with a promising innovative future. *Analytica chimica acta*, 369(1-2), 1-10. [doi.org/10.1016/S0003-2670\(98\)00233-5](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(98)00233-5)

- Dhawale, P. V., Vineeth, S. K., Gadhav, R. V., MJ, J. F., Supekar, M. V., Thakur, V. K., Raghavan, P. 2022. Tannin as a renewable raw material for adhesive applications: a review. *Materials Advances*. doi:10.1039/d1ma00841b
- Dieste, A, Cabrera, M, Clavijo, L y Cassella, N. 2019. La bioeconomía forestal en Uruguay desde una perspectiva tecnológica. *Udelar.FI*. [En línea], disponible en (<https://hdl.handle.net/20.500.12008/22747>), último acceso: 13 de julio de 2022.
- Dunky M., 2002. *Chemestri of Adhesive*, In: *Wood Adhesive and Glued Products: Wood Adhesive State of de Art Report* (Dunk M., Pizzi, T., and Van Leemput M.), COST Action E13., 3-29. [En línea], disponible en (<http://users.teilar.gr/~mantanis/E13-Glued-Products.pdf>), último acceso: 15 de marzo de 2022.
- Fengel, D., Wegener, G., Greune. 1989. A. Studies on the delignification of spruce wood by organosolv pulping using SEM-EDXA and TEM. *Wood Sci. Technol.* 23, 123-130 doi.org/10.1007/BF00350934
- Fraga-Corral, M., Otero, P., Echave, J., Garcia-Oliveira, P., Carpena, M., Jarboui, A., Prieto, M. A. 2021. By-products of agri-food industry as tannin-rich sources: A review of tannins' biological activities and their potential for valorization. *Foods*, 10 (1), 137. doi.org/10.3390/foods10010137
- Gallo-Corredor, J. A., & Sarria-Villa, R. A. 2019. Aprovechamiento integral de residuos lignocelulósicos. *Journal de Ciencia e Ingeniería*, 11(1), 41-49. doi.org/10.46571/JCI.2019.1.4
- García Méndez, M. G., Morales Martínez, T. K., Ascacio Valdés, J. A., Chávez González, M. L., Flores Gallegos, A. C., Sepúlveda, L. 2021. Application of lactic acid bacteria in fermentation processes to obtain tannases using agro-industrial wastes. *Fermentation*, 7(2), 48. doi.org/10.3390/molecules26133790
- García, D. E., Fuentealba, C. A., Salazar, J. P., Pérez, M. A., Escobar, D., Pizzi, A. 2016. Mild hydroxypropylation of polyflavonoids obtained under pilot-plant scale. *Industrial Crops and Products*, 87, 350-362. doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.04.034

- Ghahri, S., Chen, X., Pizzi, A., Hajihassani, R., Papadopoulos, A. N. 2021. Natural tannins as new cross-linking materials for soy-based adhesives. *Polymers*, 13(4), 595. doi.org/10.3390/polym13040595
- Gholami, M., Shakeri, A., Zolghadr, M., Yamini, G. 2021. Non-Isocyanate polyurethane from the extracted tannin of sumac leaves: Synthesis, characterization, and optimization of the reaction parameters. *Industrial Crops and Products*, 161, 113195. doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.113195
- Gonçalves, D., Bordado, J. M., Marques, A. C., Galhano dos Santos, R. 2021. Non-Formaldehyde, Bio-Based Adhesives for Use in Wood-Based Panel Manufacturing Industry—A Review. *Polymers*, 13(23), 4086. doi.org/10.3390/polym13234086
- Gonçalves, F. G., Lelis, R. C. C., Oliveira, J. T. D. S. 2008. Influência da composição da resina tanino-uréia-formaldeído nas propriedades físicas e mecânicas de chapas aglomeradas. *Revista Árvore*, 32(4), 715-722. [En línea], disponible en (<https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=48813385013>), último acceso: 14 de agosto de 2022.
- González Sosa, M. 2019. Cambios en propiedades hídricas del suelo por sustitución de pasturas por cobertura forestal. [En línea], disponible en <http://hdl.handle.net/20.500.12381/231>), último acceso: 3 de junio de 2022.
- Guangcheng, Z., Yunlu, L., Yazaki, Y. 1991. Extractives yields, Stiasny values and polyflavanoid contents in barks from six Acacia species in Australia. *Australian Forestry*, 54(3), 154–156. doi:10.1080/00049158.1991.1067457
- Hoong, Y. B., Paridah, M. T., Loh, Y. F., Jalaluddin, H., Chuah, L. A. 2011. A new source of natural adhesive: Acacia mangium bark extracts co-polymerized with phenol-formaldehyde (PF) for bonding Mempisang (*Annonaceae* spp.) veneers. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 31(3), 164-167. doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2010.12.002
- Horito, M., Kurushima, N., Ono, K., Yazaki, Y. 2020. Plywood adhesives using PF resin with fibrillated bark slurry from radiata pine (*Pinus radiata* D. Don): Utilization of flavonoid compounds from bark and wood. IV. *Journal of Wood Science*, 66(1), 1-8. doi.org/10.1186/s10086-020-01858-3

- Hussain, I., Sanglard, M., Bridson, J. H., Parker, K. 2020. Preparation and physicochemical characterisation of polyurethane foams prepared using hydroxybutylated condensed tannins as a polyol source. *Industrial Crops and Products*, 154, 112636. doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112636
- Ibrahim, A., Yaser, A. Z., Lamaming, J. 2021. Synthesising tannin-based coagulants for water and wastewater application: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1), 105007. doi.org/10.1016/j.jece.2020.105007
- Johnson, S. E., Kamke, F. A. 1992. Quantitative analysis of gross adhesive penetration in wood using fluorescence microscopy. *The Journal of Adhesion*, 40(1), 47-61. doi.org/10.1080/00218469208030470
- Jylhä, P., Halmemies, E., Hellström, J., Hujala, M., Kilpeläinen, P., Brännström, H. 2021. The effect of thermal drying on the contents of condensed tannins and stilbenes in Norway spruce (*Picea abies* [L.] Karst.) sawmill bark. *Industrial Crops and Products*, 173, 114090. doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.114090
- Khoddami, A., Wilkes, M. A., Roberts, T. H. 2013. Techniques for analysis of plant phenolic compounds. *Molecules*, 18(2), 2328-2375. doi.org/10.3390/molecules18022328
- Kim, J., Gripenberg, S., Karonen, M., Salminen, J. P. 2021. Seed tannin composition of tropical plants. *Phytochemistry*, 187, 112750. doi.org/10.1016/j.phytochem.2021.112750
- Konai, N., Pizzi, A., Raidandi, D., Lagel, M. C., L'Hostis, C., Saidou, C., Ganash, A. 2015. Anigre (*Aningeria* spp.) tannin extract characterization and performance as an adhesive resin. *Industrial Crops and Products*, 77, 225 - 231. doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.08.053
- Ku, C. S., Mun, S. P. 2007. Characterization of proanthocyanidin in hot water extract isolated from *Pinus radiata* bark. *Wood Science and Technology*, 41(3), 235-247. doi.org/10.1007/s00226-006-0103-8
- Lee, M., Jeong, S. H., Mun, S. P. 2020. Conditions for the extraction of polyphenols from radiata pine (*Pinus radiata*) bark for bio-foam preparation. *Journal of the Korean Wood Science and Technology*, 48(6), 861-868. doi.org/10.5658/WOOD.2020.48.6.861

- Li, C., Wang, W., Mu, Y., Zhang, J., Zhang, S., Li, J., Zhang, W. 2018. Structural properties and copolycondensation mechanism of valonea tannin- modified phenol-formaldehyde resin. *Journal of Polymers and the Environment*, 26(3), 1297-1309. doi.org/10.1007/s10924-017-1008-3
- Liu, Y., Li, K. 2007. Development and characterization of adhesives from soy protein for bonding wood. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 27(1), 59-67. doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2005.12.004
- Lou, B. S., Yen, C. A., Chen, Y. Y., Lee, J. W. 2021. Effects of processing parameters on the adhesion and corrosion resistance of oxide coatings grown by plasma electrolytic oxidation on AZ31 magnesium alloys. *Journal of Materials Research and Technology*, 10, 1355-1371. doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.12.108
- Marques, SRR, Azevêdo, TKB, Castilho, ARFD, Braga, RM y Pimenta, AS. 2021. Extracción, cuantificación y caracterización FTIR de taninos de corteza de cuatro especies forestales cultivadas en el noreste de Brasil. *Revista Árvore*, 45. doi.org/10.1590/1806-908820210000041
- MGAP-DGF (Ministerio de Ganadería Agricultura y Pesca. Dirección General Forestal). 2021. Resultados Cartografía Forestal 2020. [En línea] disponible en <https://www.gub.uy/ministerio-ganaderia-agricultura-pesca/datos-y-estadisticas/datos/resultados-cartografia-forestal-2021>), último acceso: 30 de marzo de 2022.
- Miranda, I., Sousa, V., Ferreira, J., Pereira, H. 2017. Chemical characterization and extractives composition of heartwood and sapwood from *Quercus faginea*. *PLoS One*, 12(6), e0179268. doi.org/10.1371/journal.pone.0179268
- Moubarik, A., Grimi, N., Boussetta, N., Pizzi, A. 2013. Isolation and characterization of lignin from Moroccan sugar cane bagasse: Production of lignin-phenol-formaldehyde wood adhesive. *Industrial crops and products*, 45, 296-302. doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.12.040
- Mun, J. S., Kim, H. C., Mun, S. P. 2020. Chemical characterization of neutral extracts prepared by treating *Pinus radiata* bark with sodium bicarbonate. *Journal of the Korean Wood Science and Technology*, 48(6), 878-887. doi.org/10.5658/WOOD.2020.48.6.878

- Naima, R., Oumam, M., Hannache, H., Sesbou, A., Charrier, B., Pizzi, A., Charrier-El Bouhtoury, F. 2015. Comparison of the impact of different extraction methods on polyphenols yields and tannins extracted from Moroccan *Acacia mollissima* barks. *Industrial Crops and Products*, 70, 245-252. doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.03.016
- Navarrete, P., Pizzi, A., Pasch, H., Rode, K., Delmotte, L. 2013. Characterization of two maritime pine tannins as wood adhesives. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 27(22), 2462–2479. doi:10.1080/01694243.2013.787515
- Navidad-Murrieta, M. S., Pérez-Larios, A., Sánchez-Burgos, J. A., Ragazzo-Sánchez, J. A., Luna-Bárceñas, G., Sáyago-Ayerdi, S. G. 2020. Use of a taguchi design in *Hibiscus sabdariffa* extracts encapsulated by spray-drying. *Foods*, 9(2), 128. doi.org/10.3390/foods9020128
- Sagardía Parga, R., Bahamóndez V., C., Avila Campos, A. 2021. Los recursos forestales en Chile 2021. Inventario forestal nacional de bosques nativos y actualización de plantaciones forestales. INFOR. Informe Técnico N° 248. 196 p. [En línea] disponible en (<https://bibliotecadigital.infor.cl/handle/20.500.12220/32050>), último acceso: 4 de abril de 2022.
- Park, C., Lee, S., Lee, J. 2022. Energy recovery from wood pellets and waste mulching film with minimization of harmful byproducts via thermochemical conversion with CO₂ agent. *Chemical Engineering Journal*, 427, 131459. doi.org/10.1016/j.cej.2021.131459
- Parra Barreda, O. Á. 2019. Evaluación de la calidad de adhesión en la madera laminada encolada (MLE) de tres especies forestales para la fabricación de vigas de madera. Tesis para optar el título de ingeniero forestal. Universidad Nacional Agraria La Molina. Facultad de Ciencias Forestales. Departamento Académico de Industrias Forestales. Lima, Perú. 134 p. [En línea] disponible en (<https://hdl.handle.net/20.500.12996/3898>), último acceso 6 de abril de 2022.
- Pedraza-Bucio, F. E., Rutiaga-Quñones, J. G. 2011. Extracto tánico de la madera de palo de Brasil. *Conciencia tecnológica*, (42), 36-41. [En línea] disponible

- en (<https://www.redalyc.org/pdf/944/94421442007.pdf>), último acceso: 2 de septiembre de 2022.
- Pinto, O., Romero, R., Carrier, M., Appelt, J., Segura, C. 2018. Fast pyrolysis of tannins from pine bark as a renewable source of catechols. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 136, 69-76.
doi.org/10.1016/j.jaap.2018.10.022
- Pizzi, A. 2006. Recent developments in eco-efficient bio-based adhesives for wood bonding: opportunities and issues. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 20(8), 829–846. [doi:10.1163/156856106777638635](https://doi.org/10.1163/156856106777638635)
- Pizzi, A. (2008). Tannins: major sources, properties and applications. In *Monomers, polymers and composites from renewable resources* (pp. 179-199). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-045316-3.00008-9>
- Pizzi, A., Mittal, K.L. (Eds.). 2011. *Wood Adhesives* (1st ed.). London, CRC Press. 462 p. doi.org/10.1201/b12180
- Pizzi, A., Mittal, K.L. (Eds.). (2017). *Handbook of Adhesive Technology* (3rd ed). Boca Raton, CRC Press. 658 p. doi.org/10.1201/9781315120942
- Pizzi, A. 2021. Tannins medical/pharmacological and related applications: A critical review. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 22, 100481. doi.org/10.1016/j.scp.2021.100481
- Quagliotti, S., Bruzzone, G., Cháben, A., Baño, V., Moya, L. 2019. Clasificación visual de madera de *Pinus elliottii* de Uruguay y estimación del módulo de elasticidad mediante técnicas no destructivas. [En línea], disponible en (https://www.clem2019.uy/admin/files/clem2019/upload/files/4620205-CLEM_2019.pdf), último acceso: 14 de abril de 2022.
- Ramos, V., Bocalandro, C., Riquelme, S., Sanhueza, V., Aspé, E., Roeckel, M., Fernández, K. 2013. Effect of the bench scale extraction conditions on *Pinus radiata* bark extract yield, antioxidant properties and composition. *Maderas. Ciencia y tecnología*, 15(1), 31-44.
doi.org/10.4067/S0718-221X2013005000003
- Rhazi, N., Hannache, H., Oumam, M., Sesbou, A., Charrier, B., Pizzi, A., Charrier-El Bouhtoury, F. 2019. Green extraction process of tannins obtained

from Moroccan *Acacia mollissima* barks by microwave: Modeling and optimization of the process using the response surface methodology RSM. *Arabian Journal of Chemistry*, 12(8), 2668-2684. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.04.032>

Romero García, E. 2019. Evaluación del ángulo de contacto en formulaciones adhesivas a base de lignina despolimerizada sobre madera. Tesis Maestría en Ciencias y Tecnología de la Madera. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Morelia, Michoacán, México. 75 p. [En línea], disponible en (http://bibliotecavirtual.dgb.umich.mx:8083/xmlui/handle/DGB_UMICH/1474), último acceso: 20 de agosto de 2022.

Routa, J., Brännström, H., Anttila, P., Mäkinen, M., Jänis, J., Asikainen, A. 2017. Wood extractives of Finnish pine, spruce and birch—availability and optimal sources of compounds. A literature review. *Natural Resources Institute Finland (Luke), Helsinki. Natural resources and bioeconomy studies* 73: 55 p. [En línea], disponible en (<http://urn.fi/URN:ISBN:978-952-326-495-3>), último acceso: 22 de noviembre de 2022.

Ruiz-Aquino, F., Feria-Reyes, R., Rutiaga-Quiñones, J. G., Santiago-García, W., Suárez-Mota, M. E., Esquivel-Reyes, H. H. 2021. Development and validation of an analytical method for condensed tannin extracts obtained from the bark of four tree species using HPLC. *Wood Research*, 66(2), 171-182. doi:/10.37763/wr.1336-4561/66.2.171182

Saad, H., Khoukh, A., Ayed, N., Charrier, B., Charrier-El Bouhtoury, F. 2014. Characterization of Tunisian Aleppo pine tannins for a potential use in wood adhesive formulation. *Industrial Crops and Products*, 61, 517-525. doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.07.035

Sagardía Parga, R. O., Bahamóndez, V., Avila Campos, A. R., Reyes Gallardo, R. A., Vergara Asenjo, G. E. 2021. Los Recursos Forestales en Chile 2021. Inventario Forestal Nacional de Bosques Nativos y Actualización de Plantaciones Forestales. Instituto Forestal, Chile. Informe Técnico N° 248. p. 196. [En línea], disponible en (<https://bibliotecadigital.infor.cl/handle/20.500.12220/32050>), último acceso: 10 de julio de 2022.

- Santiago-Medina, F., Foyer, G., Pizzi, A., Caillol, S., Delmotte, L. 2016. Lignin-derived non-toxic aldehydes for ecofriendly tannin adhesives for wood panels. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 70, 239-248. doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2016.07.002
- Santos Ucha, J. 2013. Formulación y caracterización de adhesivos para tableros de madera empleando taninos de la cáscara de castaña y de la corteza de eucalipto. Tesis Doctoral. Universidad de Santiago de Compostela. Departamento de Enxeñería Química. Escuela Técnica Superior de Ingeniería Santiago de Compostela. 241 p. [En línea], disponible en (<http://hdl.handle.net/10347/9583>), último acceso: 23 de agosto de 2022.
- Santos, J., Delgado, N., Fuentes, J., Fuentealba, C., Vega-Lara, J., García, D. E. 2018. Exterior grade plywood adhesives based on pine bark polyphenols and hexamine. *Industrial Crops and Products*, 122, 340-348. doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.05.082
- Santos, J., Pereira, J., Ferreira, N., Paiva, N., Ferra, J., Magalhães, F. D., Carvalho, L. H. 2021. Valorisation of non-timber by-products from maritime pine (*Pinus pinaster*, Ait) for particleboard production. *Industrial Crops and Products*, 168, 113581. doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113581
- Sarika, P. R., Paul Nancarrow, Abdulrahman Khansaheb, and Taleb Ibrahim. 2020. "Bio-Based Alternatives to Phenol and Formaldehyde for the Production of Resins" *Polymers* 12, no. 10: 2237. doi.org/10.3390/polym12102237
- Shirmohammadli, Y., Efhamisisi, D., Pizzi, A. 2018. Tannins as a sustainable raw material for green chemistry: A review. *Industrial Crops and Products*, 126, 316-332. doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.10.034
- Singleton, VL, Orthofer, R. y Lamuela-Raventós, RM. 1999. [14] Análisis de fenoles totales y otros sustratos de oxidación y antioxidantes mediante reactivo de folin-ciocalteu. En *Methods in enzymology* (Vol. 299, págs. 152-178). Prensa académica. [doi.org/10.1016/S0076-6879\(99\)99017-1](https://doi.org/10.1016/S0076-6879(99)99017-1)
- Soto, R., Freer, J., Baeza, J. 2005. Evidence of chemical reactions between di- and poly-glycidyl ether resins and tannins isolated from *Pinus radiata* D. Don bark. *Bioresource technology*, 96(1), 95-101. doi.org/10.1016/j.biortech.2003.05.006

- Suárez Cerquera, N. 2010. Estudio de la sustitución parcial del Fenol por Lignina en la obtención de las resinas fenol-formaldehído utilizadas para la fabricación de tableros aglomerados OSB a partir de especies forestales colombianas. Tesis química industrial. Universidad tecnológica de Pereira. Facultad de Tecnología. Programa de química. 66 p. [En línea], disponible en (<https://hdl.handle.net/11059/2051>), último acceso: 8 de junio de 2022.
- Tahir, P. M., Halip, J. A., Lee, S. H. 2019. Tannin-based bioresin as adhesives. In *Lignocellulose for future bioeconomy* (pp. 109-133). Elsevier. doi.org/10.1016/B978-0-12-816354-2.00007-4
- Thorenz, A., Wietschel, L., Stindt, D., Tuma, A. 2018. Assessment of agroforestry residue potentials for the bioeconomy in the European Union. *Journal of Cleaner Production*, 176, 348-359. doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.12.143
- Tondi, G., Pizzi, A. 2009. Tannin-based rigid foams: Characterization and modification. *Industrial crops and Products*, 29(2-3), 356-363. doi.org/10.1016/j.indcrop.2008.07.003
- Tondi, G., Pizzi, A., Olives, R. 2008. Natural tannin-based rigid foams as insulation for doors and wall panels. *Maderas. Ciencia y tecnología*, 10(3), 219-227. doi.org/10.4067/S0718-221X2008000300005
- Ülker, O. 2016. Wood adhesives and bonding theory. *Adhesives—Application and Properties*, 1st ed.; Rudawska, A., Ed, 271-288. dx.doi.org/10.5772/65759273
- Vázquez, G., González-Álvarez, J., Santos, J., Freire, MS, Antorrena, G. 2009. Evaluación de aplicaciones potenciales para extractos de cáscara de castaño (*Castanea sativa*) y corteza de eucalipto (*Eucalyptus globulus*). *Cultivos y productos industriales*, 29 (2-3), 364-370. doi.org/10.1016/j.indcrop.2008.07.004
- Vázquez, G., Santos, J., Freire, M. S., Antorrena, G., González-Álvarez, J. 2012. DSC and DMA study of chestnut shell tannins for their application as wood adhesives without formaldehyde emission. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 108(2), 605-611. doi.org/10.1007/s10973-011-2138-9
- Verkasalo, E., Roitto, M., Möttönen, V., Tanner, J., Kumar, A., Kilpeläinen, P.,

- Ilvesniemi, H. 2022. Extractives of Tree Biomass of Scots Pine (*Pinus sylvestris* L.) for Biorefining in Four Climatic Regions in Finland-Lipophilic Compounds, Stilbenes, and Lignans. *Forests*, 13(5), 779. doi.org/10.3390/f13050779
- Wang, X., Hong, S., Lian, H., Zhan, X., Cheng, M., Huang, Z., Xia, C. 2021. Photocatalytic degradation of surface-coated tourmaline-titanium dioxide for self-cleaning of formaldehyde emitted from furniture. *Journal of Hazardous Materials*, 420, 126565. doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126565
- Wang, Z., Burra, K. G., Zhang, M., Li, X., Policella, M., Lei, T., Gupta, A. K. 2020. Co-pyrolysis of waste tire and pine bark for syngas and char production. *Fuel*, 274, 117878. doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117878
- Wu, X., Yan, W., Zhou, Y., Luo, L., Yu, X., Luo, L., Zhao, W. 2020. Thermal, morphological, and mechanical characteristics of sustainable tannin bio-based foams reinforced with wood cellulosic fibers. *Industrial Crops and Products*, 158, 113029. doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.113029
- Xavier, L., Barrenengoa, M., Dieste, A., Amilivia, A., Palombo, V., Sabag, M., Zecchi, B. 2021. Valorization of *Pinus taeda* bark: source of phenolic compounds, tannins and fuel. *European Journal of Wood and Wood Products*, 79(5), 1067-1085. doi.org/10.1007/s00107-021-01703-4
- Yazaki, Y., Collins, P. J. 1994. Wood adhesives based on tannin extracts from barks of some pine and spruce species. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 52(5), 307-310. doi.org/10.1007/BF02621420
- Yazaki, Y. 2015. Utilización de compuestos flavonoides de corteza y madera: una revisión. *Comunicaciones de productos naturales*, 10(3), 1934578X1501000333. doi.org/10.1177/1934578X1501000333
- Zanetti, M., Cesprini, E., Marangon, M., Szczurek, A., Tondi, G. 2021. Thermal valorization and elemental composition of industrial tannin extracts. *Fuel*, 289, 119907. doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119907
- Zidanes, U. L., Dias, M. C., Lorenço, M. S., da Silva Araujo, E., e Silva, M. J. F., Sousa, T. B., Mori, F. A. 2021. Preparation and characterization of tannin-based adhesives reinforced with cellulose nanofibrils for wood bonding. *Holzforschung*, 75(2), 159-167. doi.org/10.1515/hf-2020-0033

Zumárraga Ortiz, V. M. 2020. Evaluación del tiempo y temperatura de infusión en la concentración de taninos en una bebida a base de lavanda (*lavandula angustifolia*). Tesis de maestría, Quito: Universidad de las Américas. [En línea], disponible en (<http://dspace.udla.edu.ec/handle/33000/12792>), último acceso: 24 de septiembre de 2022.