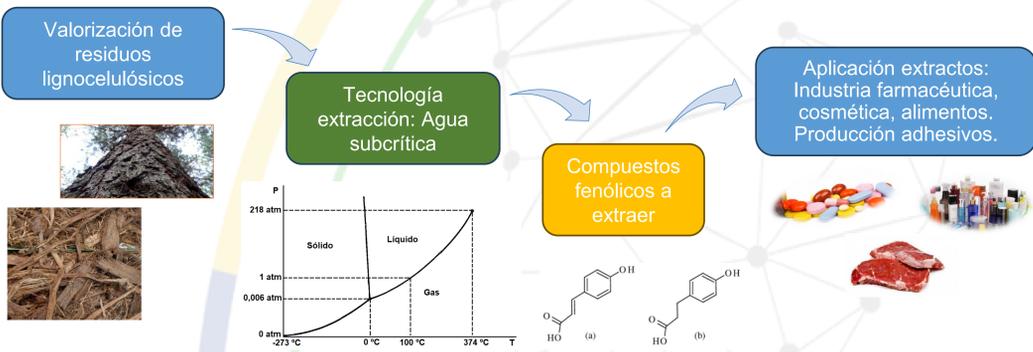


## RESUMEN

El mercado global de taninos sigue en crecimiento, y su aplicación abarca industrias como curtido de cuero, adhesivos, vinos, alimentos, cosmética y farmacia. Los taninos representan una alternativa sostenible en la formulación de adhesivos para madera contrachapada, ya que reducen la cantidad de resina fenol-formaldehído, disminuyen las emisiones tóxicas y optimizan costos. Además, sus propiedades antimicrobianas y antioxidantes permiten aplicaciones en la conservación de alimentos, tratamiento de madera, biopesticidas y salud animal. Sin embargo, los métodos tradicionales de extracción sólido-líquido son costosos y poco sostenibles, impulsando el desarrollo de tecnologías más eficientes. La extracción con agua subcrítica (AS) surge como una alternativa prometedora por su rapidez y menor uso de solventes. En Uruguay, la industria forestal genera residuos como corteza de pino (CP) y eucalipto (CE), generalmente destinados a la quema. El reto actual es desarrollar tecnologías de extracción sostenibles que maximicen la recuperación de compuestos fenólicos y/o taninos y su aplicación en adhesivos, antioxidantes y antimicrobianos, promoviendo el aprovechamiento de estos subproductos agroindustriales. En este estudio, se analizaron la CP (*Pinus taeda*) y la CE (*Eucalyptus grandis*) como fuentes potenciales de compuestos fenólicos y antioxidantes. Se obtuvieron extractos mediante extracción con AS (10 bar) bajo distintas condiciones operativas para evaluar su rendimiento de extracción, contenido fenólico, número de Stiasny, contenido de taninos y actividad antioxidante FRAP. Para la CP, se estudiaron el tamaño de partícula (0,6-1 mm y 1-10 mm), la relación sólido/líquido (S/L) (1/10 y 1/15) y el tiempo de extracción (30, 60 y 120 minutos), mientras que para la CE se evaluó el efecto del tiempo de extracción. En general, la CP mostró mayores rendimientos de extracción, actividad antioxidante, contenido total de fenoles y taninos en comparación con la CE. Se observó que un aumento en el tiempo de extracción, tamaño de partícula y relación sólido/líquido tuvo un efecto positivo en la mayoría de las variables estudiadas. Los rendimientos de extracción variaron entre 6,52 y 9,10 g/100 g CP y entre 3,49 y 4,89 g/100 g CE. El contenido de fenoles totales osciló entre 10,28 y 25,70 mg equivalente de ácido gálico (GAE)/g CP y entre 9,38 y 11,32 mg GAE/g CE. El número de Stiasny varió entre 25,83 y 43,66 % en CP y entre 25,34 y 27,49 % en CE. Solo en la CP se detectaron taninos condensados por el método de vainillina (3,96-14,35 mg de equivalente de catequina/g CP). La actividad antioxidante FRAP osciló entre 4,81 y 11,47 mmol equivalente de ácido ascórbico (AAE)/100 g CP y entre 5,62 y 6,89 mmol AAE/100 g CE. Estos resultados confirman el potencial de estos residuos como fuente de compuestos fenólicos y antioxidantes, destacando la extracción con agua subcrítica como una estrategia eficiente y sostenible para su valorización.

## INTRODUCCIÓN

La industria forestal en Uruguay ha crecido significativamente, con un millón de hectáreas plantadas en 2018, principalmente con especies de *Eucalyptus* y *Pinus*. En la transformación primaria de la madera se generan grandes volúmenes de residuos, entre ellos corteza de pino (CP) y corteza de eucalipto (CE). Se estima una disponibilidad de 60.000 ton/año de CP seca y hasta 95.000 ton/año de CE industrial subutilizada. En los últimos años en Uruguay, el costo de producción de electricidad se ha reducido drásticamente debido a la expansión de la capacidad instalada de los aerogeneradores y generación solar, haciendo que la generación de electricidad con biomasa no sea competitiva, y muchas veces se utilice como forma de disposición final de los residuos forestales, por lo tanto, se busca su valorización mediante productos de mayor valor agregado.



Los materiales lignocelulósicos están compuestos principalmente por lignina, celulosa y hemicelulosas, además de compuestos extraíbles como los fenólicos. Entre ellos, destacan los taninos, presentes en numerosas especies vegetales y clasificados en hidrolizados y condensados, siendo estos últimos los más abundantes y utilizados comercialmente.

La CP y de CE son fuentes ricas en compuestos fenólicos con aplicaciones en las industrias cosmética, farmacéutica, alimentaria y en adhesivos para madera, donde pueden reemplazar parcialmente a la resina fenol-formaldehído.

Tradicionalmente, los taninos se extraen por métodos sólido-líquido que implican alto consumo de solventes y energía. Como alternativa, se ha desarrollado la extracción con agua subcrítica (AS), una tecnología limpia y eficiente que mejora la solubilidad y transferencia de masa de los compuestos bioactivos gracias a las propiedades modificadas del agua a altas temperaturas y presiones.

Aunque no se ha reportado el uso de AS para taninos de corteza de *Pinus taeda* ni *Eucalyptus grandis*, estudios con otros materiales lignocelulósicos han mostrado mejores rendimientos, menor uso de solventes y tiempos de extracción reducidos. Esta técnica ha sido aplicada recientemente a subproductos como pistachos y cortezas de alerce y castaño.

Este estudio tiene como objetivo obtener compuestos fenólicos con actividad antioxidante a partir de la valorización de la corteza de *Pinus taeda* y *Eucalyptus grandis*, mediante extracción con AS, y comparar los resultados obtenidos para ambos residuos.

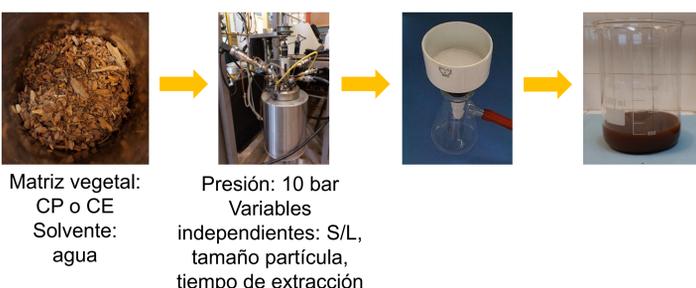
Además, se propuso:

- Evaluar, en el caso de la CP (*Pinus taeda*), la influencia del tamaño de partícula, el tiempo de extracción y la relación sólido/líquido (S/L) sobre el rendimiento de extracción, el contenido de compuestos fenólicos, el número de Stiasny, la actividad antioxidante (ensayo FRAP) y el contenido de taninos condensados.
- Estudiar, para la CE (*Eucalyptus grandis*), la influencia del tiempo de extracción sobre esas mismas variables.

## METODOLOGÍA

La CP de *Pinus taeda* y la CE de *Eucalyptus Grandis* fueron secadas al aire hasta humedad constante, para luego ser molida en un molino de cuchillas y tamizada seleccionando la fracción de tamaño de partícula a estudiar. Las extracciones se realizaron en un reactor discontinuo Parr 4522M operado a 10 bar de presión, con agitación mecánica (480 rpm) y control PID de temperatura. La CP o CE se introdujo en el reactor utilizando agua como solvente, y una vez alcanzada la temperatura deseada, se inició el tiempo de extracción. Finalizado el proceso, se enfrió el sistema mediante serpentín con agua fría, se liberó el N<sub>2</sub> y se separó el residuo sólido por filtración al vacío. Los extractos se conservaron refrigerados (3 °C) hasta su análisis.

Para la CP se analizaron los efectos de variables independientes como el tiempo de extracción, relación S/L y tamaño de partícula sobre variables dependientes como rendimiento de extracción, contenido de compuestos fenólicos totales, número de Stiasny, capacidad antioxidante (FRAP) y contenido de taninos. Para la CE se analizó el tiempo de extracción sobre las mismas variables. Todas las mediciones se realizaron por triplicado, reportando el valor medio y su desviación estándar.



Variables dependientes:

- Rendimiento de extracción (Gravimetría)
- Contenido fenólico total (Folin-Ciocalteu)
- Capacidad antioxidante (FRAP)
- Contenido de taninos condensables
- N° de Stiasny

## RESULTADOS

### 1) Extracción de compuestos fenólicos a partir de Corteza de pino

Tabla 1. Rendimiento de extracción y diferentes propiedades del extracto de CP a diferentes condiciones de extracción

Tamaño de partícula (mm)	Relación S/L (g/mL)	T (°C)	Tiempo (min)	Rendimiento (%)	Contenido fenólico (mg GAE/g CP d.b)	Número Stiasny (%)	FRAP (mmol AAE/ 100 g CP)	Taninos condensados (mg/g CP d.b.)
0,6-1	1/10	115	30	6,52 <sup>a</sup> ± 0,47	10,28 <sup>a</sup> ± 0,58	38,50 <sup>b</sup> ± 0,96	4,81 <sup>a</sup> ± 0,17	3,96 <sup>a</sup> ± 0,18
1-10	1/10	115	30	6,97 <sup>a</sup> ± 0,20	13,01 <sup>ab</sup> ± 1,19	37,80 <sup>b</sup> ± 2,08	8,75 <sup>b</sup> ± 1,46	11,28 <sup>c</sup> ± 0,20
1-10	1/15	115	30	7,45 <sup>a</sup> ± 0,07	21,78 <sup>c</sup> ± 0,83	43,66 <sup>b</sup> ± 0,35	10,54 <sup>bc</sup> ± 0,19	13,22 <sup>d</sup> ± 0,53
1-10	1/10	115	60	7,87 <sup>ab</sup> ± 0,48	20,78 <sup>b</sup> ± 4,83	29,55 <sup>a</sup> ± 5,46	9,61 <sup>bc</sup> ± 1,31	10,11 <sup>c</sup> ± 1,06
1-10	1/10	115	120	9,10 <sup>b</sup> ± 0,68	17,12 <sup>bc</sup> ± 3,82	25,82 <sup>a</sup> ± 1,25	9,16 <sup>b</sup> ± 1,86	7,20 <sup>b</sup> ± 0,95
1-10 (*)	1/20	122	15	8,65 <sup>b</sup> ± 2,57	25,70 <sup>c</sup> ± 3,50	40,14 <sup>b</sup> ± 6,68	11,47 <sup>c</sup> ± 1,45	14,35 <sup>d</sup> ± 1,11

(\*) Valor estimado mediante un modelo de superficie de respuesta. Los datos utilizados para la optimización no se muestran en este trabajo.

### 2) Extracción de compuestos fenólicos a partir de Corteza de eucalipto

Tabla 2. Rendimiento de extracción y diferentes propiedades del extracto de CE a diferentes condiciones de extracción

Tamaño de partícula (mm)	Relación S/L (g/mL)	T (°C)	Tiempo (min)	Rendimiento (%)	Contenido fenólico (mg GAE/g CE d.b)	Número de Stiasny (%)	FRAP (mmol AAE/ 100 g CE)
0,4-1	1/30	115	30	4,10 <sup>a</sup> ± 0,13	9,38 <sup>a</sup> ± 0,52	26,38 <sup>a</sup> ± 0,39	5,52 <sup>a</sup> ± 0,35
0,4-1	1/30	115	60	4,13 <sup>a</sup> ± 0,18	10,20 <sup>ab</sup> ± 0,08	25,34 <sup>a</sup> ± 0,77	6,02 <sup>a</sup> ± 0,45
0,4-1	1/30	115	120	4,89 <sup>a</sup> ± 0,18	10,90 <sup>ab</sup> ± 0,67	27,49 <sup>ab</sup> ± 1,00	6,15 <sup>a</sup> ± 1,05
0,4-1 (*)	1/30	108	125	3,49 <sup>a</sup> ± 0,11	11,82 <sup>b</sup> ± 1,08	33,21 <sup>b</sup> ± 1,05	6,89 <sup>a</sup> ± 1,00

(\*) Valor estimado mediante un modelo de superficie de respuesta. Los datos utilizados para la optimización no se muestran en este trabajo.



## CONCLUSIONES

- La extracción con agua subcrítica se confirmó como una alternativa verde, selectiva y altamente eficaz para recuperar compuestos fenólicos de la corteza de *Pinus taeda* y *Eucalyptus grandis*.
- *Pinus taeda* mostró rendimientos significativamente superiores en contenido fenólico, taninos condensados y capacidad antioxidante (FRAP), lo que la posiciona como materia prima preferente para la obtención de extractos funcionales.
- La temperatura, el tamaño de partícula, la relación sólido/líquido y el tiempo de extracción influyeron de manera decisiva en el rendimiento y la calidad de los extractos, ofreciendo parámetros claros para el diseño del proceso.
- Estos resultados demuestran que ambos subproductos forestales son fuentes promisorias de compuestos bioactivos con proyección en las industrias alimentaria, cosmética y farmacéutica, y en el desarrollo de adhesivos de base natural, gracias al alto contenido de taninos y al índice de Stiasny obtenido.
- Este trabajo contribuye a la valorización de residuos lignocelulósicos, promoviendo el aprovechamiento integral de la biomasa y el diseño de productos innovadores y sostenibles con valor agregado.
- Las futuras líneas de trabajo deberán centrarse en la validación a escala piloto, la formulación de productos finales y la evaluación tecno-económica y ambiental para facilitar la incorporación de esta tecnología en procesos industriales sostenibles

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Agencia Nacional de Investigación e Innovación (ANII) por el financiamiento a través del Proyecto Fondo María Viñas (2021) FMV\_1\_2021\_1\_16636500

## BIBLIOGRAFÍA

- Tannin Market Size, Share & Trends | Global Industry Report, 2018-2025. <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/tannin-market>.
- Pizzi, A. Recent developments in eco-efficient bio-based adhesives for wood bonding: opportunities and issues. *J. Adhes. Sci. Technol.* 20, 829–846 (2006).
- Xavier, L. et al. Valorization of *Pinus taeda* bark: source of phenolic compounds, tannins and fuel: Characterization, extraction conditions and kinetic modelling. *Eur. J. Wood Wood Prod.* (2021)
- Dieste, A., Cabrera, M. N., Clavijo, L. & Cassella, N. La bioeconomía forestal en Uruguay desde una perspectiva tecnológica. *Fac. Ing. Univ. la República* (2019)
- Hoyos-martinez, P. De et al. Tannins extraction: A key point for their valorization and cleaner production. *J. Clean. Prod.* 206, 1138–1155 (2019).
- Plaza, M. & Turner, C. Trends in Analytical Chemistry Pressurized hot water extraction of bioactives. *Trends Anal. Chem.* 71, 39–54 (2015)

Organizan:



Apoyan:

