

Valorización de Extractivos

MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE CELULOSA Y PAPEL



FACULTAD DE
INGENIERÍA



UNIVERSIDAD
DE LA REPÚBLICA
URUGUAY



INSTITUTO DE
INGENIERÍA
QUÍMICA



Asociación Nacional de
Ingenieros de Celulosa y Papel

INTRODUCCIÓN

Extractivos

¿Cuánto?

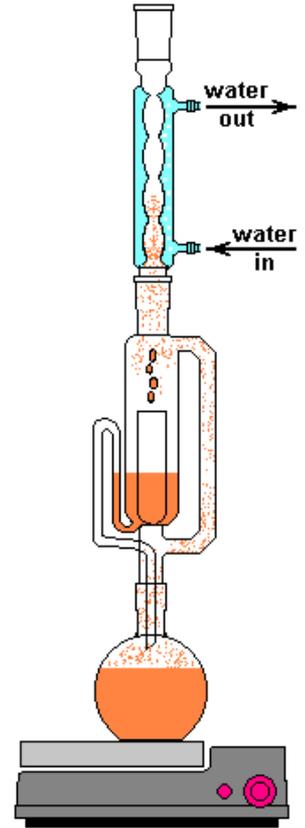
¿En qué parte?

- Compuestos minoritarios de la madera que pueden extraerse con solventes.

¿Cuáles solventes?



La definición engloba compuestos muy diferentes entre sí, con funciones distintas y en partes diferentes del árbol



¿Cuánto?

Depende de la especie de madera o de la materia prima en cuestión

Origen



La madera de especies de origen tropical tiene mayor contenido de extractivos

Y no solo madera!

¿Cuánto?



Table 1. Composition of Switchgrass As Determined by the Analysis of Native, Ethanol-Extracted, and Water-Extracted Preparations^{a,b} (Results Expressed As a Percentage of the Native, Oven-Dried Feedstock)

component	native substrate	ethanol-extracted	water-extracted
total glycans	56.85 ^b (0.51)	54.49 ^a (0.36)	54.44 ^a (0.44)
glucan	31.30 ^b	29.88 ^a	29.50 ^a
xylan	20.56 ^b	19.88 ^a	21.58 ^c
galactan	1.86 ^b	1.38 ^a	1.63 ^{a,b}
arabinan	3.13 ^b	3.35 ^b	1.73 ^a
mannan	bdl ^c	bdl	bdl
Klason lignin	21.37 ^c (0.26)	17.85 ^b (0.28)	16.87 ^a (0.04)
acid soluble lignin	3.37 ^c (0.10)	2.39 ^b (0.03)	1.83 ^a (0.07)
ash	7.10(0.11)	5.72(0.13)	2.85(0.1)
protein	3.90(0.20)	3.69(0.30)	2.83(0.08)
uronic acids	1.92(0.22)	1.46(0.11)	1.50(0.03)
acetyl groups	1.87(0.03)	1.76(0.06)	1.80(0.05)
extractives	na ^d	9.74(0.05)	16.42(0.23)
total:	96.38	97.10	98.54

^a Values in parentheses are standard error of the means. ^b Mean values with different superscript letters were significantly different from one another ($P < 0.05$). ^c bdl = below detection limit. ^d na = not applicable.

Table 2. Composition of Fescue As Determined by the Analysis of Native, Ethanol-Extracted, and Water-Extracted Preparations^{a,b} (Results Expressed As a Percentage of the Native, Oven-Dried Feedstock)

component	native substrate	ethanol-extracted	water-extracted
total glycans	60.57 ^a (1.03)	53.27 ^b (0.93)	50.16 ^b (0.98)
glucan	35.84 ^a	31.33 ^b	28.40 ^b
xylan	20.41 ^a	19.21 ^a	19.27 ^a
galactan	0.96 ^a	1.41 ^a	0.00 ^a
arabinan	2.61 ^a	1.32 ^a	2.14 ^a
mannan	0.75 ^a	bdl ^c	0.35 ^a
Klason lignin	18.18 ^a (0.16)	15.54 ^b (0.57)	15.38 ^b (0.18)
acid soluble lignin	2.86 ^a (0.05)	1.97 ^b (0.03)	1.43 ^c (0.08)
ash	6.67(0.06)	4.66(0.30)	1.14(0.16)
protein	6.75(0.03)	5.42(0.12)	3.50(0.04)
uronic acids	2.87(0.34)	2.06(0.13)	1.62(0.00)
acetyl groups	1.40(0.06)	1.59(0.21)	1.30(0.01)
extractives	na ^d	16.12(0.42)	25.40(1.10)
total:	99.30	100.63	99.93

^a Values in parentheses are standard error of the means. ^b Mean values with different superscript letters were significantly different from one another ($P < 0.05$). ^c bdl = below detection limit. ^d na = not applicable.

Table 3. Composition of Corn Stover As Determined by the Analysis of Native, Ethanol-Extracted, and Water-Extracted Preparations^{a,b} (Results Expressed As a Percentage of the Native, Oven-Dried Feedstock)

component	native substrate	ethanol-extracted	water-extracted
total glycans	58.99 ^a (0.16)	58.18 ^{a,b} (0.46)	52.83 ^b (0.23)
glucan	35.25 ^a	34.27 ^{a,b}	31.79 ^b
xylan	19.71 ^a	19.78 ^a	17.52 ^a
galactan	1.36 ^a	1.32 ^a	0.98 ^a
arabinan	2.67 ^a	2.81 ^a	2.54 ^a
mannan	bdl ^c	bdl	bdl
Klason lignin	18.60 ^a (0.22)	16.56 ^b (0.09)	15.67 ^b (0.31)
acid soluble lignin	2.49 ^a (0.10)	1.71 ^b (0.14)	1.18 ^b (0.01)
ash	10.58(0.26)	9.23(1.00)	5.38(0.29)
protein	4.19(0.19)	4.48(0.32)	2.81(0.15)
uronic acids	1.97(0.25)	2.09(0.01)	1.62(0.11)
acetyl groups	1.47(0.04)	0.25(0.01)	0.62(0.11)
extractives	na ^d	4.88(0.04)	17.18(0.16)
total:	98.29	97.38	97.29

^a Values in parentheses are standard error of the means. ^b Mean values with different superscript letters were significantly different from one another ($P < 0.05$). ^c bdl = below detection limit. ^d na = not applicable.

Khamphet Thammasouk, Djuhartini Tandjo, and Michael H. Penner, **Influence of Extractives on the Analysis of Herbaceous Biomass**, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **1997** 45 (2), 437-443
1.DOI: 10.1021/jf960401r

¿Cuánto?

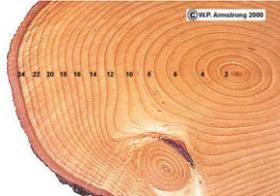
Depende de la especie de madera o de la materia prima en cuestión

Origen



La madera de especies de origen tropical tiene mayor contenido de extractivos

Edad



Los extractivos se van formando a medida que el árbol madura

Posición dentro del árbol



Algunas partes tienen contenidos marginales y en otras pueden llegar al 40%

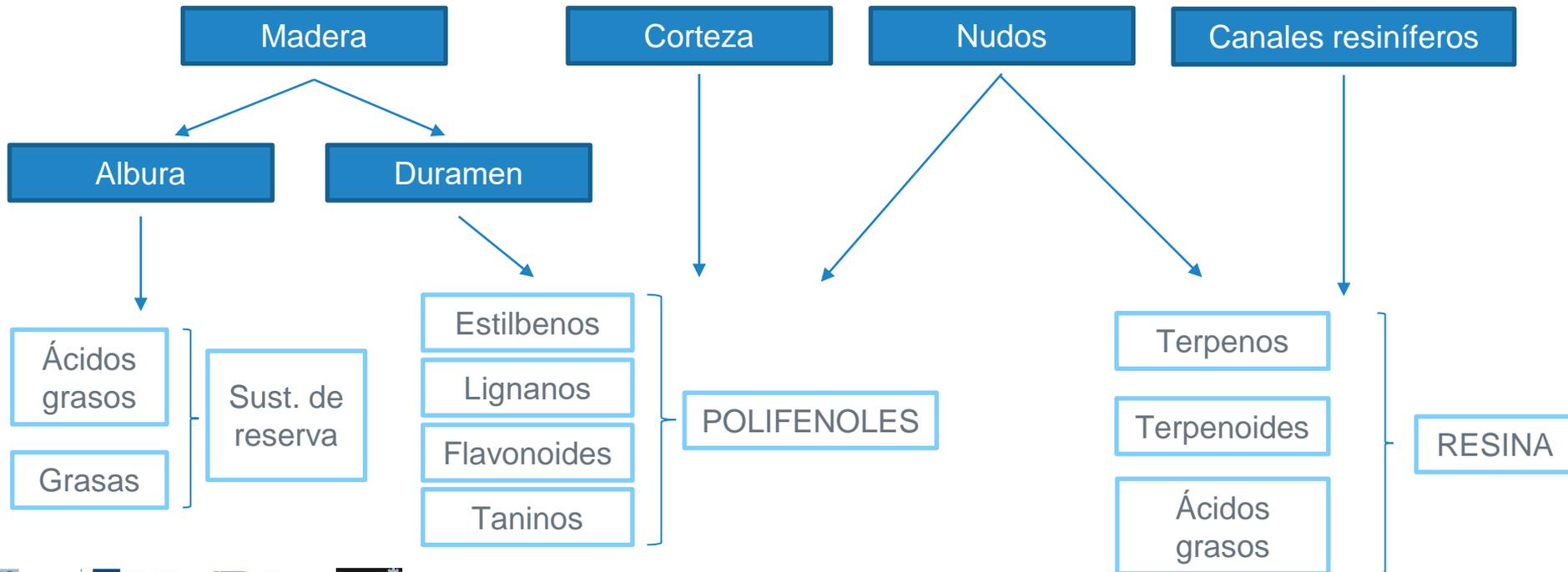
Tiempo de almacenamiento



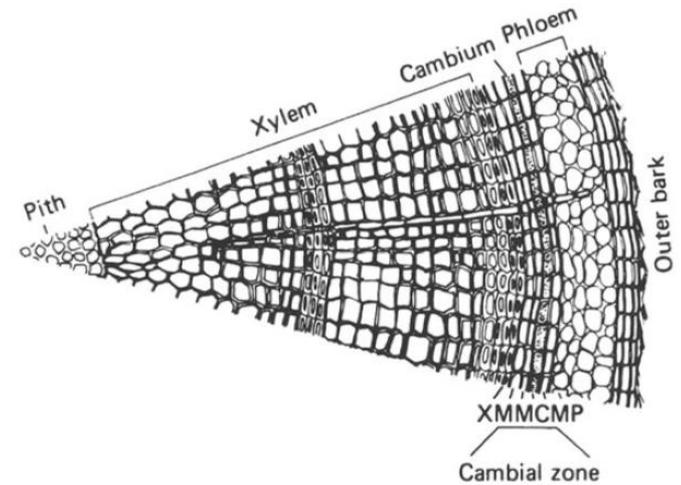
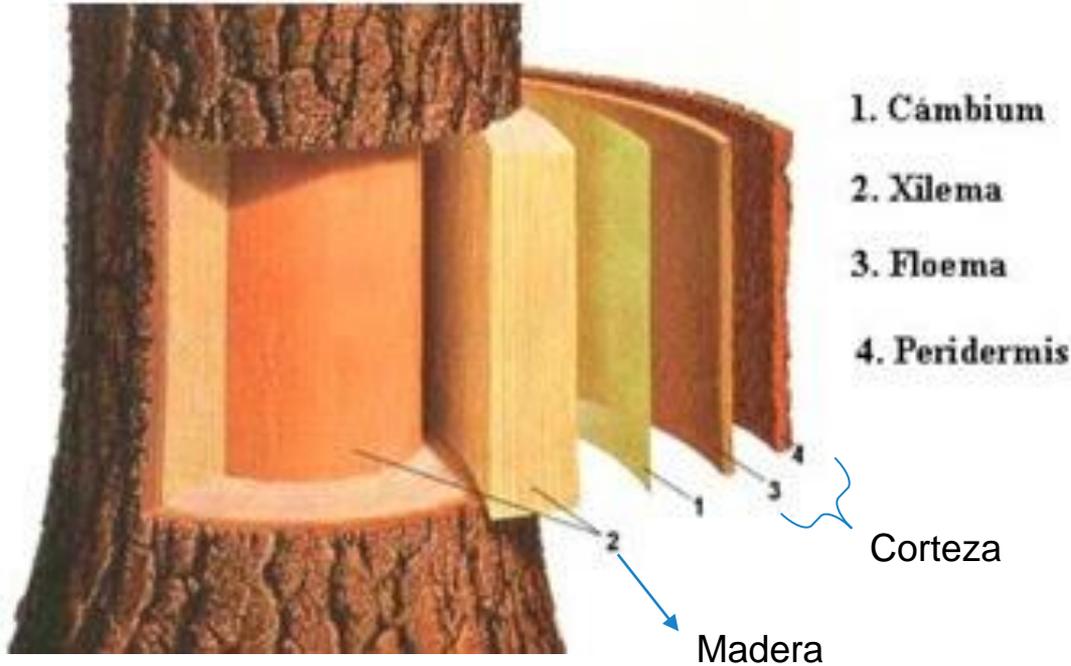
Algunos extractivos no son estables y se descomponen o se volatilizan

¿En qué parte?

- La localización de los extractivos está directamente relacionada con la función que cumplen
- Su variabilidad entre diferentes especies puede ser muy grande en cantidad y naturaleza

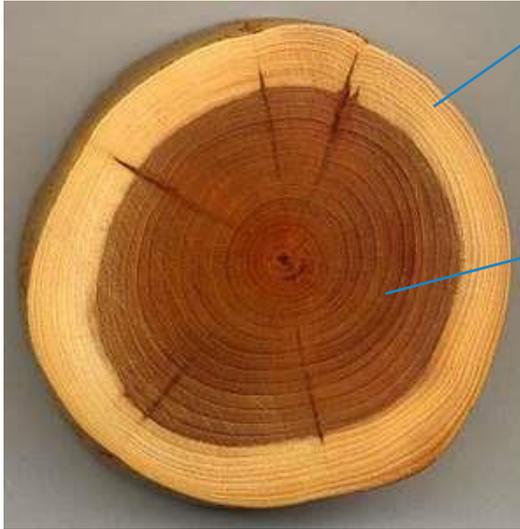


Anatomía del árbol



El cambium es el único tejido vivo con actividad celular que genera xilema (madera) hacia el interior y floema (corteza) hacia el exterior.

Albura y duramen



Albura (Sapwood)

- Conducción de agua y nutrientes (sap)
- Almacenamiento de grasas y sustancias de reserva
- Formación del duramen

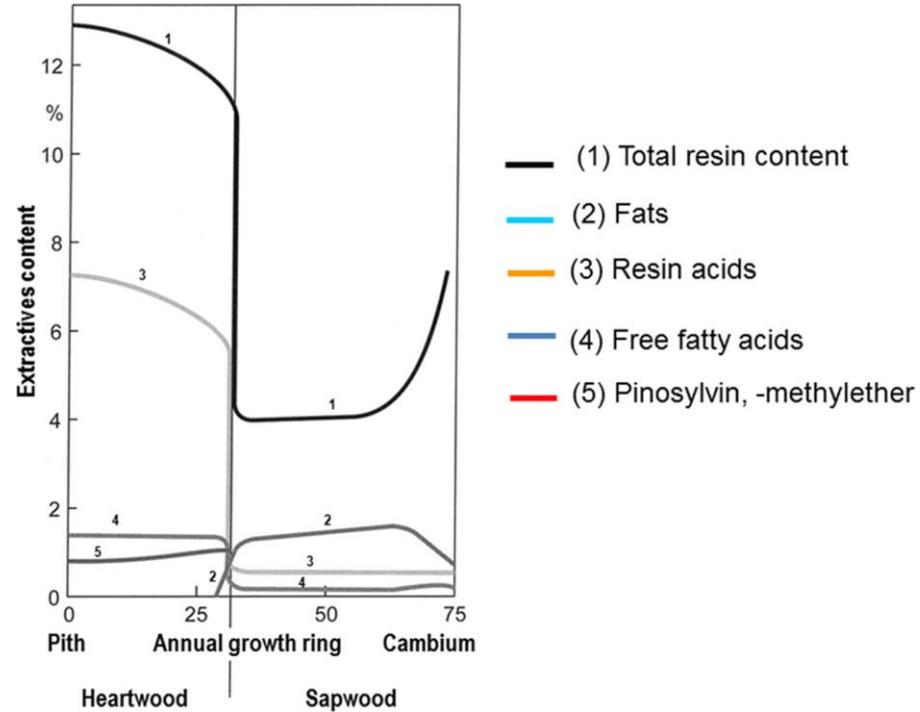
Duramen (Heartwood)

Formado a través de un proceso de duraminización: Azúcares, almidón y compuestos secundarios se transforman en compuestos fenólicos y otros extractivos, cambiando el color y la apariencia.



Se confiere mayor durabilidad (extractivos antifúngicos y antibacterianos).

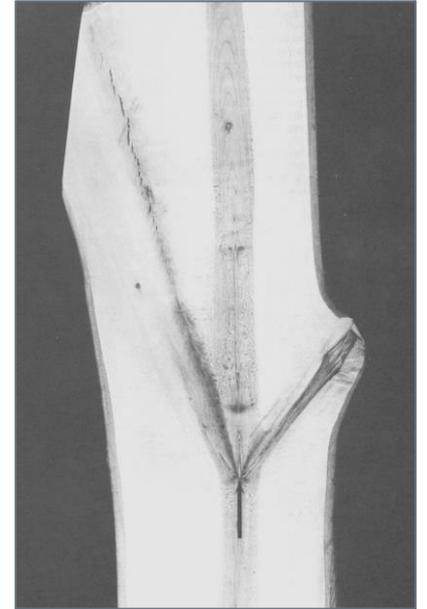
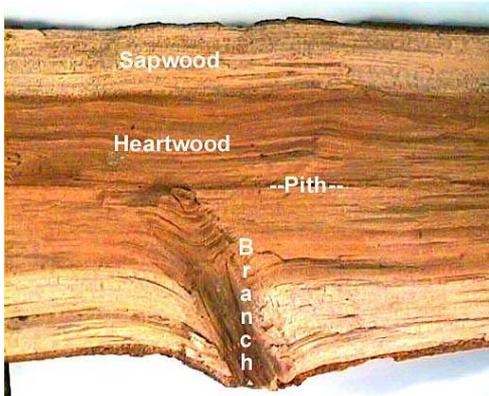
Albura y duramen



Roffael E (2016) Significance of wood extractives for wood bonding. *Appl Microbiol Biotechnol* 100:1589–1596.

Nudos

Son las bases de las ramas que quedaron absorbidas por el tronco.



Resina en nudos

Tejido (<i>Pinus sylvestris</i>)	% de ácido resínicos (base seca)
Albura (sapwood)	0,1-0,9%
Duramen (heartwood)	0,2-4,4%
Nudos	20-30%

Fuente: Nisula, 2018 y Willför et al. 2003



¿Cuáles solventes?

Solvente	<i>Pinus sylvestris</i>		<i>Quercus robur</i>		Extractivos
	Albura	Duramen	Albura	Duramen	
Éter de petróleo	2,20	8,60	0,15	0,15	Ácidos grasos libres, diterpenos, grasas, ceras y triglicéridos
Éter	0,06	0,80	0,35	0,15	Ácidos grasos libres, ácidos resínicos, compuestos fenólicos
Acetona/Agua (9/1)	0,30	0,70	5,80	3,60	Carbohidratos, compuestos fenólicos, taninos hidrolizables
Etanol/Agua (8/2)	0,40	0,40	1,80	0,90	Taninos hidrolizables
Agua	-	-	0,65	0,40	Hemicelulosas solubles

¿Cuáles solventes?

Minoritario?

Species	Location	Method	Time	Solvent	Yield	Reference
<i>Acacia confusa</i> Merr.	Heartwood	Soak	21 D	70% acetone	9.2%	Chang [114]
				Toluene/ethanol (2/1, v/v)	2.6%	
<i>Cunninghamia lanceolata</i> (Lamb.) Hook.	Bark	Soak	2 H	1% NaOH	21.26%	Peng [52]
		Soxhlet	7 H	Water 95% ethanol	2.46% 5.04%	
<i>Burkea africana</i>	Heartwood	Soxhlet	16 H	Diethyl ether	3.1%	Neya [38]
				Acetone	14.8%	
				Toluene/ethanol (2/1, v/v)	18.1%	
<i>Pterocarpus santalinus</i>	Bark	Soxhlet	-	Methanol	1.05%	Kumar [60]
				Acetone	2.59%	
				Methanol/water (70:30)	2.85%	
				Methanol/acetone/water (40:40:20)	4.39%	
<i>Neobalanocarpus heimii</i> P.S. Ashton	Bark	Soxhlet	5 H	Toluene/industrial methylated spirit (2:1)	23.50%	Kadir [77]
	Heartwood				9.16%	
<i>Prunus africana</i> (Hook.f.) Kalkman	Heartwood	Soxhlet	15 H	Hexane	0.3%	Mburu [115]
				Dichloromethane	1.1%	
				Toluene/ethanol (2:1 v/v)	4.4%	
				Acetone	3.4%	
<i>Palaquium gutta</i> (Hook.f.)/ <i>Pometia pinnata</i> J.R. Forster & J.G. Forster	Heartwood	Soxhlet	6 H	Petroleum ether	6.15% (P,g)	Kadir [116]
				Absolute ethanol	5.55% (P,p)	
				Absolute ethanol	8.87% (P,g)	
				Absolute ethanol	6.39% (P,p)	
				Absolute methanol	9.12% (P,g)	
Absolute methanol	7.44% (P,p)					

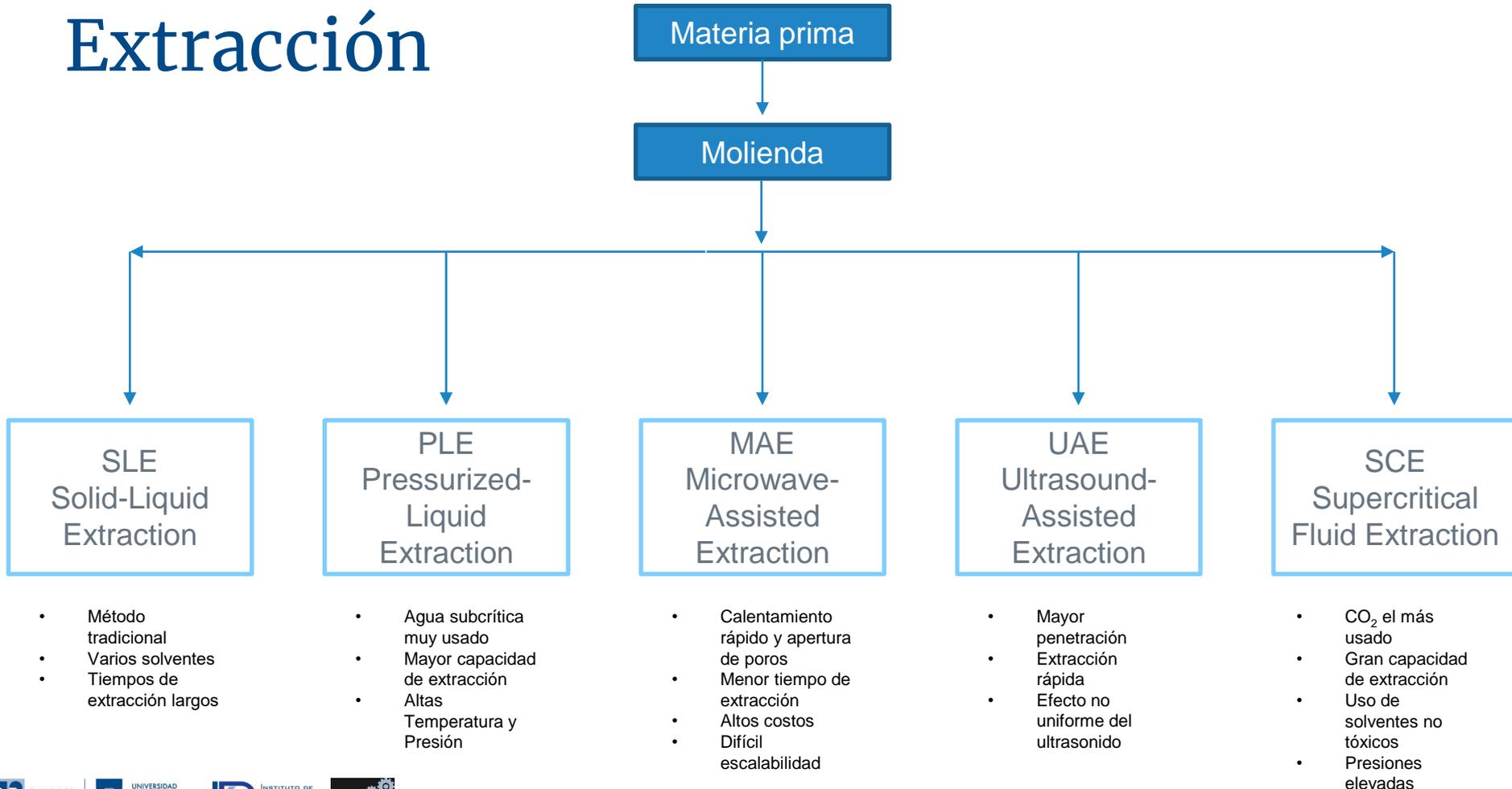
Gao C, Cui X, Matsumura J (2024) Multidimensional Exploration of Wood Extractives: A Review of Compositional Analysis, Decay Resistance, Light Stability, and Staining Applications. *Forests* 15

¿Cuáles solventes?

Muchas opciones!

Species	Location	Method	Time	Solvent	Yield	Reference
<i>Cinnamomum</i> sp. <i>Canarium littorale</i> Blume <i>Eugenia griffithii</i> Duthie <i>Scorodocarpus borneensis</i> (Baill.)	Heartwood	Orbital shaker	8 H	Absolute methanol	10.9% 2.83% 5.57% 2.98%	Kadir [27]
<i>Cupressus sempervirens</i> L./ <i>Cupressus arizonica</i> Greene	Xylem Bark	Soxhlet	-	Ethanol-toluene	6.74% (C.s) 10.44% (C.a) 14.09% (C.s) 27.59% (C.a)	Terzopoulou [80]
<i>Picea abies</i> L.	Needles Branches Bark	Supercritical CO ₂	-	CO ₂	3.3% 2.4% 5.3%	Bukhanko [118]
<i>Juniperus virginiana</i> L./ <i>Juniperus occidentalis</i> Hook./ <i>Juniperus ashei</i> J. Buchholz	Heartwood	ASE	-	Hexane Methanol Ethanol	4.78% (J.v) 4.26% (J.o) 6.60% (J.a) 9.56% (J.v) 7.32% (J.o) 11.27% (J.a) 7.94% (J.v) 6.24% (J.o) 10.34% (J.a)	Tumen [119]
<i>Castanea sativa</i> Mill	Xylem	ASE Soxhlet Autoclave	- 7 H 20 M	Ethanol/water (70:30, v/v) Ethanol/toluene (1:2, v/v) H ₂ O	12.5% 7.4% 4.2%	D'Auria [120]
<i>Pterocarpus angolensis</i> / <i>Pterocarpus macarocarpus</i> Kurz/ <i>Pterocarpus soyauxii</i>	Heartwood	Hot reflux	8 H	Water 70% ethanol	10.06% (P.a) 14.31% (P.m) 7.44% (P.s) 20.15% (P.a) 28.39% (P.m) 28.59% (P.s)	Cai [121]

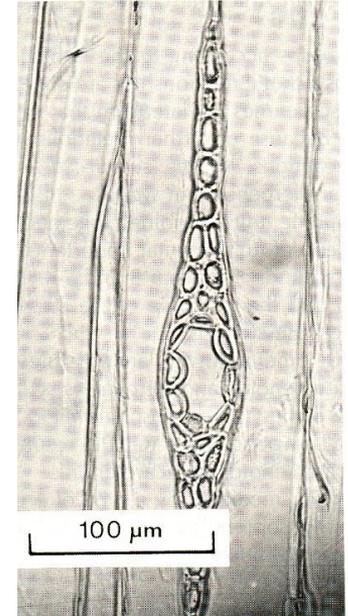
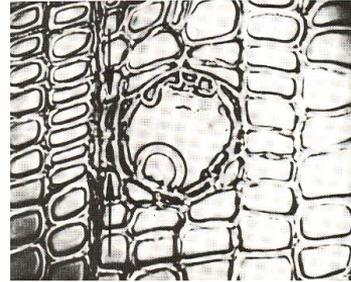
Extracción



CLASIFICACIÓN DE EXTRACTIVOS

Terpenos y terpenoides

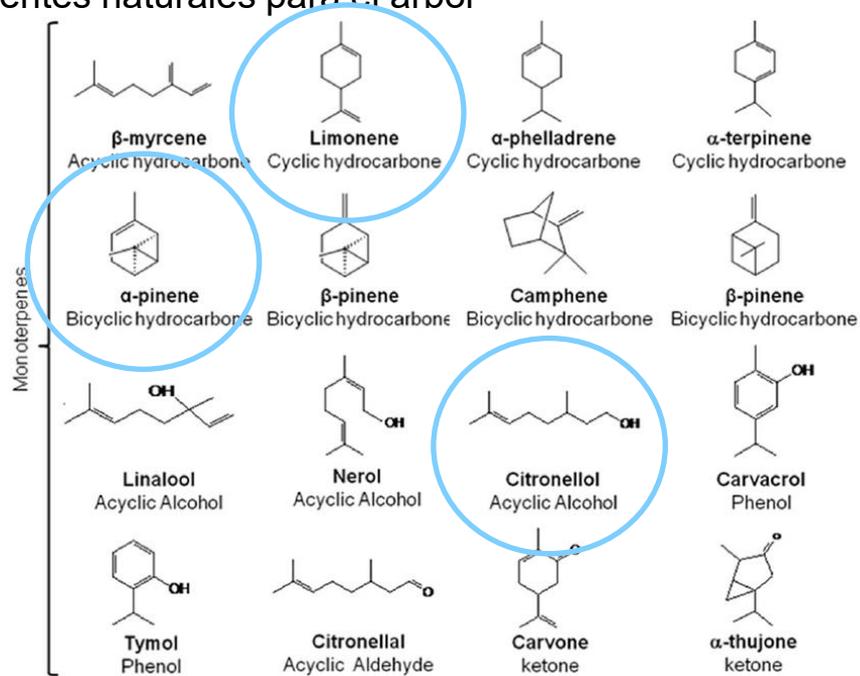
- Los canales resiníferos se rodean de una capa de células epiteliales donde se sintetiza la resina
- Los canales resiníferos se encuentran en la mayoría de las coníferas (como el pino).
- Si el árbol es dañado, la resina se exuda a través de las aberturas creadas
 - Las células epiteliales absorben agua y se expanden
→ la resina es forzada a salir por la presión ejercida por la células
- La resina contiene hidrocarburos insaturados
 - Polimerización por la luz y el aire (la resina se solidifica)



(Sjöström, E., Wood chemistry - Fundamentals and Applications. 2nd edition. Academic press, 1993.)

Terpenos y terpenoides

- Los terpenos son muy volátiles y son responsables de muchos aromas conocidos
- Actúan como solventes naturales para el árbol

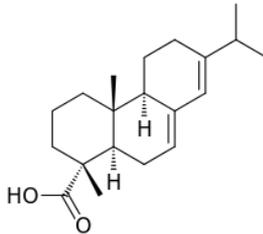


Terpenos y terpenoides

- Los terpenos reaccionan para dar compuestos oxigenados conocidos como terpenoides
- Se han identificado más de 7500 estructuras (Sjöström, 1993)
- Comparten algunas propiedades: incoloros o claros, insolubles en agua
- Los más importantes son los ácidos resínicos
- La resina es una solución de ácidos resínicos (esencialmente abiético) disueltos en monoterpenos.



Se extraen con compuestos no polares (hexano, tolueno, benceno)



Ácidos grasos y grasas

- Se componen básicamente por ácidos grasos y triglicéridos
- Los triglicéridos funcionan como sustancias de reserva energética
- Los ácidos grasos libres sirven como precursores para la formación de otros extractivos

TRIGLICÉRIDOS

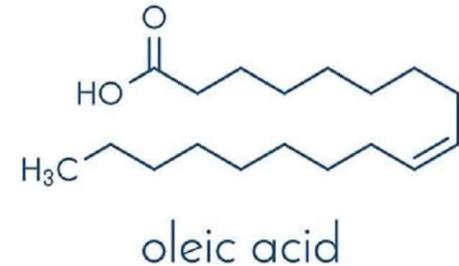


ALBURA

ÁCIDOS GRASOS
LIBRES



DURAMEN



Polifenoles

- Son los más abundantes dentro de los extractivos
- NO todos son taninos
- Abundantes en el duramen

1. Estilbenos

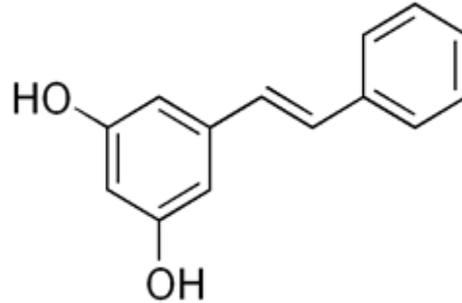
2. Lignanos

3. Flavonoides

4. Taninos

Estilbenos

- Tienen polaridad híbrida
- El más común en madera de pino es la Pinosilvina



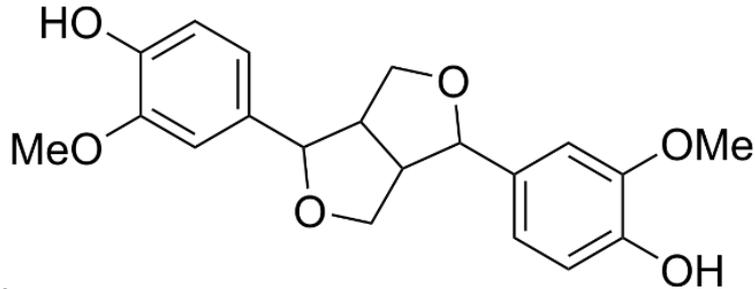
Presentes en el duramen y en los nudos en coníferas

Funciones principales:

- Antioxidantes (radical scavengers): protección contra hongos y bacterias
- Forman enlaces con la lignina (nudos)
- Protección de lignina (se oxidan por UV)

Lignan

- Altamente polares
- El más común en madera de pino es el Pinoresinol



Funciones principales:

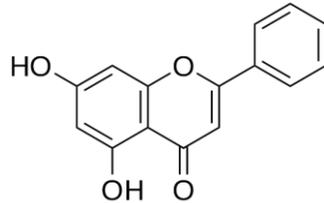
- Precursores de lignina
- Antioxidantes
- Antimicrobianos



Presentes en los nudos y en la corteza de coníferas

Flavonoides

- Polares
- Otorgan color a la madera



Crisina

Funciones principales:

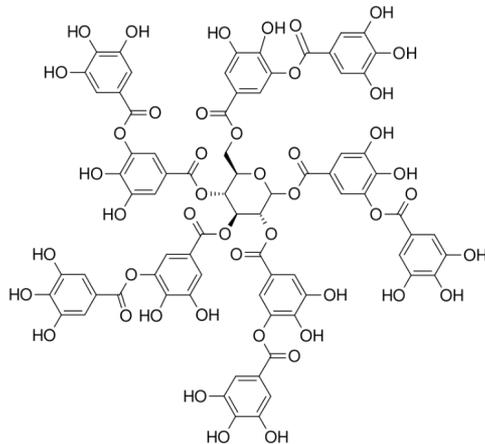
- Antioxidantes principales en maderas de frondosas
- Defensa biológica



Prácticamente solo presente en madera de frondosas

Taninos

- Polares
- Se generan mediante la condensación de flavonoides



Ácido
Tánico



Funciones principales:

- Quelación de metales como defensa biológica.



Presente en madera de frondosas y en corteza de coníferas

Desafíos y oportunidades para la valorización de extractivos

Desafíos

Muchas variedades y tipos de extractivos diferentes

Mucha variabilidad dependiendo de la materia prima

Costos elevados de extracción y purificación

Dificultad para la escalabilidad del proceso

Estabilidad de los productos

Regulación y mercado

Oportunidades

Utilización de residuos con alto contenido de extractivos

Variedad de aplicaciones posibles

Algunos productos son de alto valor (antioxidantes, cosméticos, nutricionales)

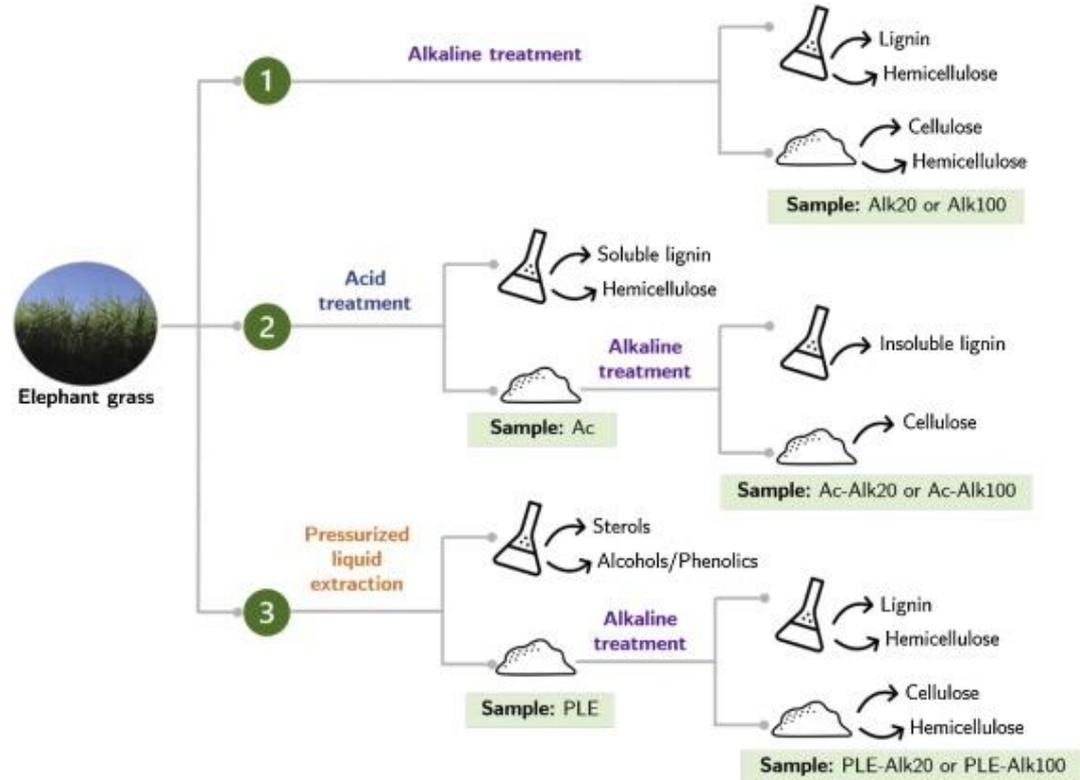
Variedad de procesos de extracción

Fácil integración en la biorrefinería ya que no compete con procesos posteriores



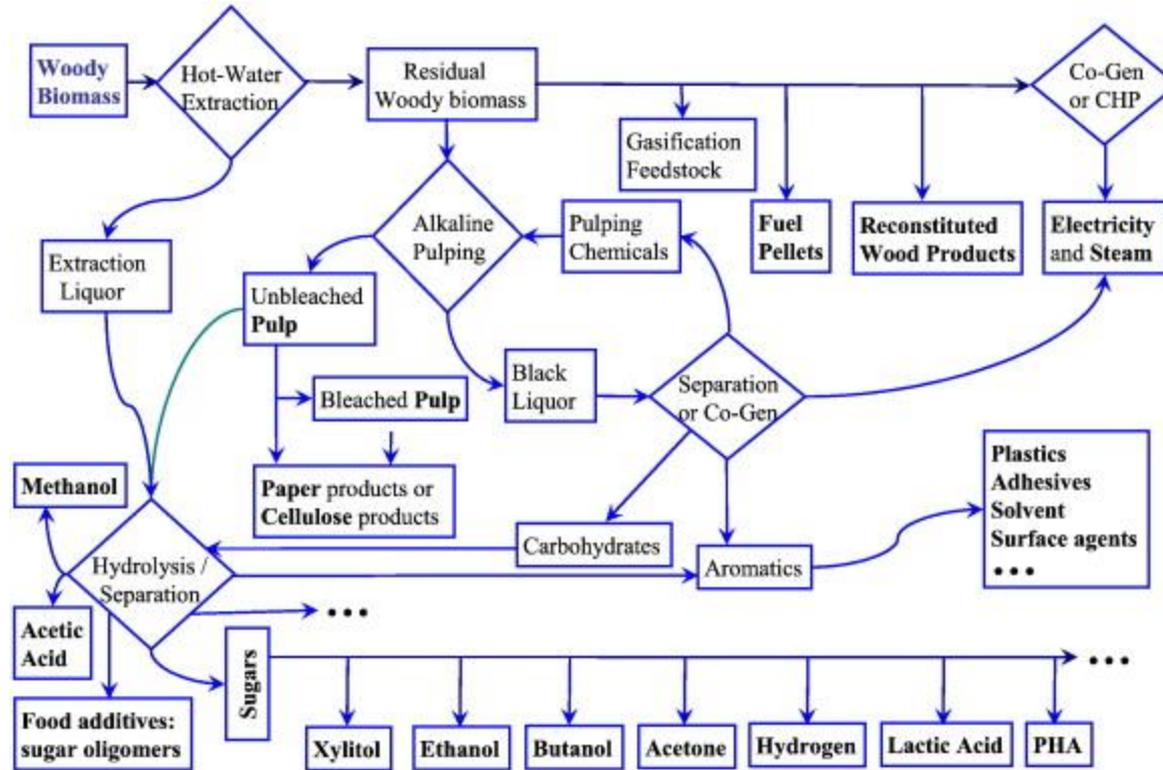
VALORIZACIÓN DE EXTRACTIVOS

Integración a la Biorrefinería



Eupídio Scopel, Camila A. Rezende, Biorefinery on-demand: Modulating pretreatments to recover lignin, hemicellulose, and extractives as co-products during ethanol production, *Industrial Crops and Products*, Volume 163, 2021, 113336.

Integración a la Biorrefinería



Shijie Liu, Houfang Lu, Ruofei Hu, Alan Shupe, Lu Lin, Bin Liang, A sustainable woody biomass biorefinery, *Biotechnology Advances*, Volume 30, Issue 4, 2012, Pages 785-810.

Integración a la Biorrefinería

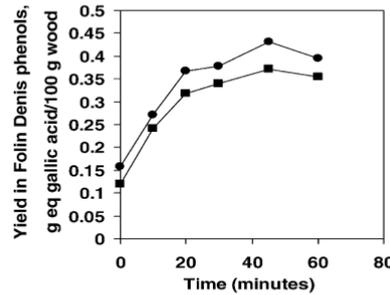
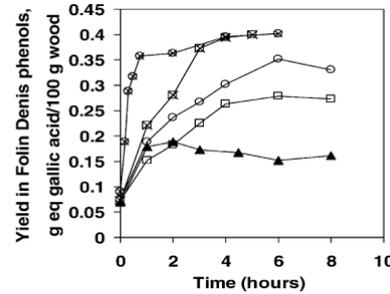
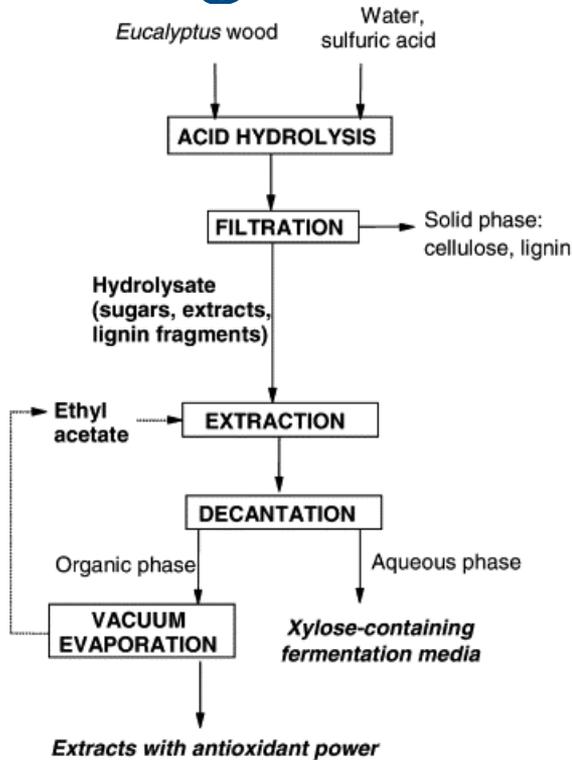


Fig. 3. Time course of the yield of Folin-Denis phenols (expressed as gallic acid equivalent) for acid hydrolysis of *Eucalyptus globulus* wood at 100 °C—5% sulfuric acid (○), 100 °C—2.5% sulfuric acid (□), 115 °C—5% sulfuric acid (⊗), 115 °C—2.5% sulfuric acid (⊠), 130 °C—5% sulfuric acid (●), 130 °C—2.5% sulfuric acid (■) and 130 °C without externally added acid (▲).

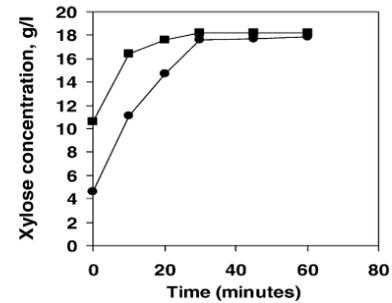
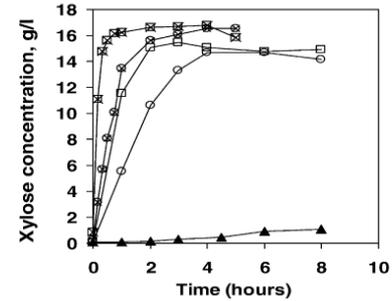
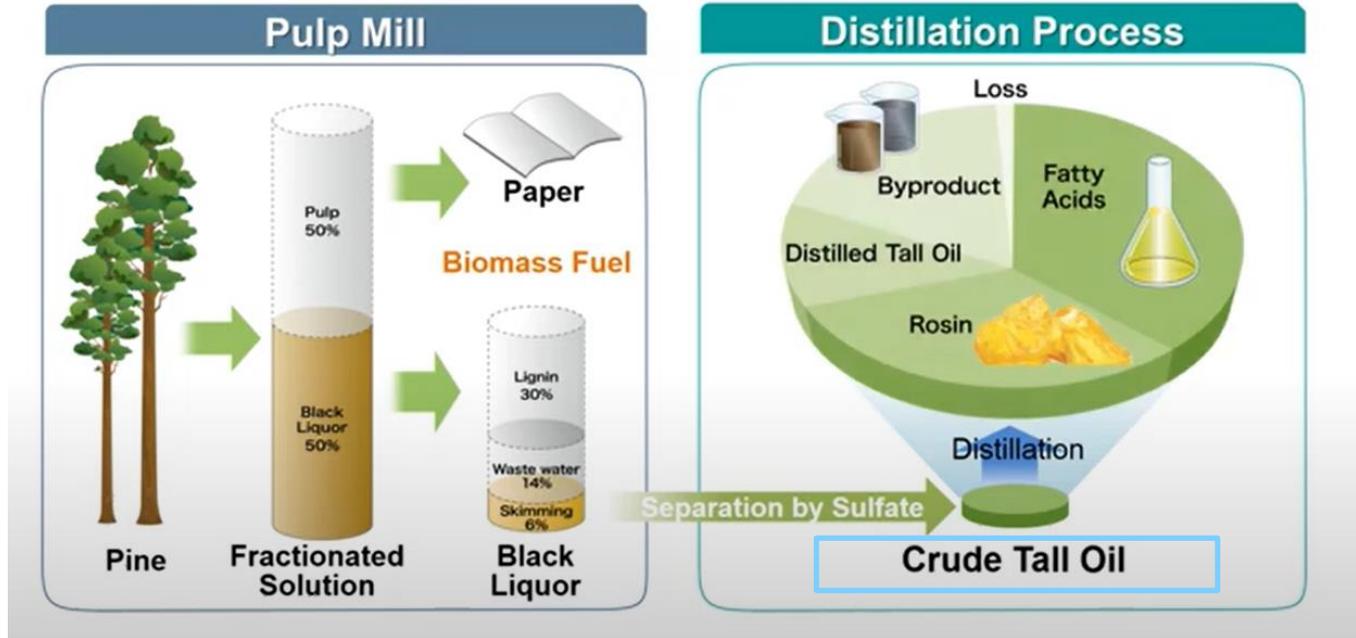


Fig. 6. Time course of xylose concentration in treatments at 100 °C—5% sulfuric acid (○), 100 °C—2.5% sulfuric acid (□), 115 °C—5% sulfuric acid (⊗), 115 °C—2.5% sulfuric acid (⊠), 130 °C—5% sulfuric acid (●), 130 °C—2.5% sulfuric acid (■) and 130 °C without externally added acid (▲).

J. González, J.M. Cruz, H. Domínguez, J.C. Parajó, Production of antioxidants from *Eucalyptus globulus* wood by solvent extraction of hemicellulose hydrolysates, *Food Chemistry*, Volume 84, Issue 2 2004, Pages 243-251

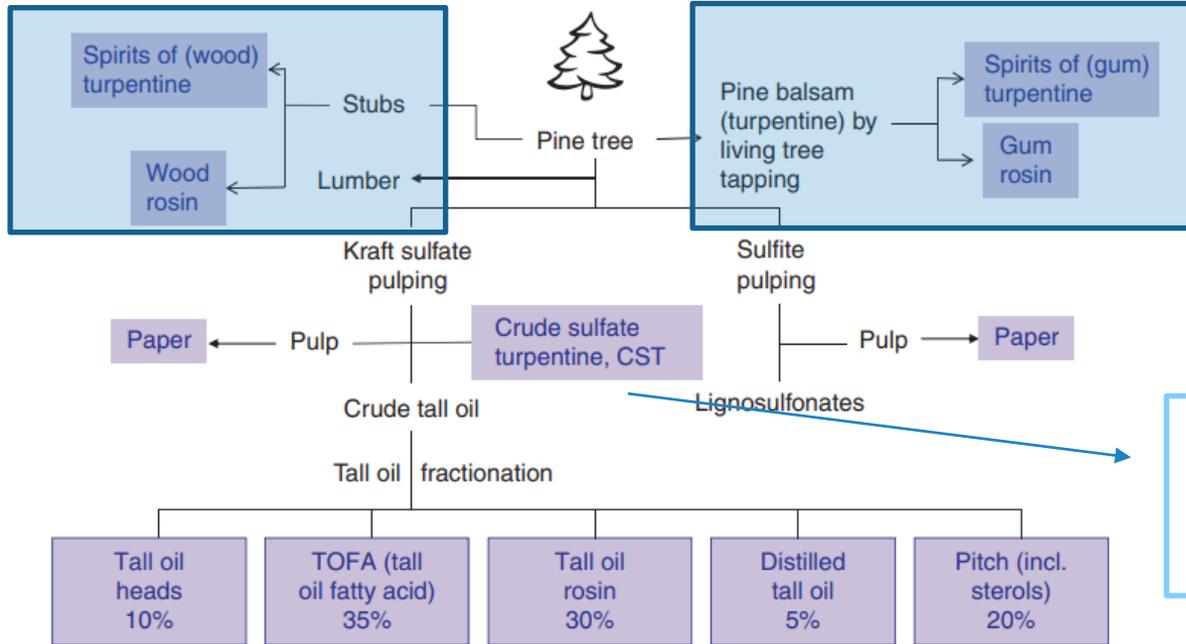
VALORIZACIÓN DE RESINA

Valorización de Fracción lipídica (resina)



Valorización de Resina

A partir de los restos del aserrado



Obtenida del procesamiento de resina

Fracción más liviana (terpenos)

Figure 7 The tall oil value chain (There are many old expressions which were defined in the early days of pulping. After tapping, volatiles were distilled off and recovered, called 'spirits of turpentine', followed by alkali extraction, i.e., saponification of rosin yielding a water-soluble rosin soap. The remaining water-insoluble oil was called 'pine oil').

Abraham, Cargill; R Höfer. Lipid-Based Polymer Building Blocks and Polymers. 2012

Turpentina (CST)

- Se separa del digestor Kraft como una mezcla de vapores de turpentina y agua
- La turpentina se separa del agua por diferencia de densidad

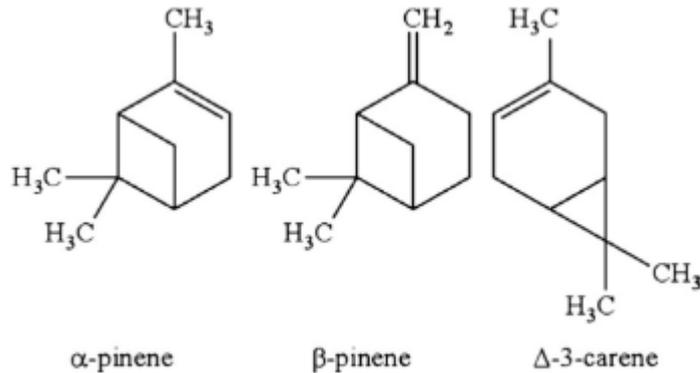


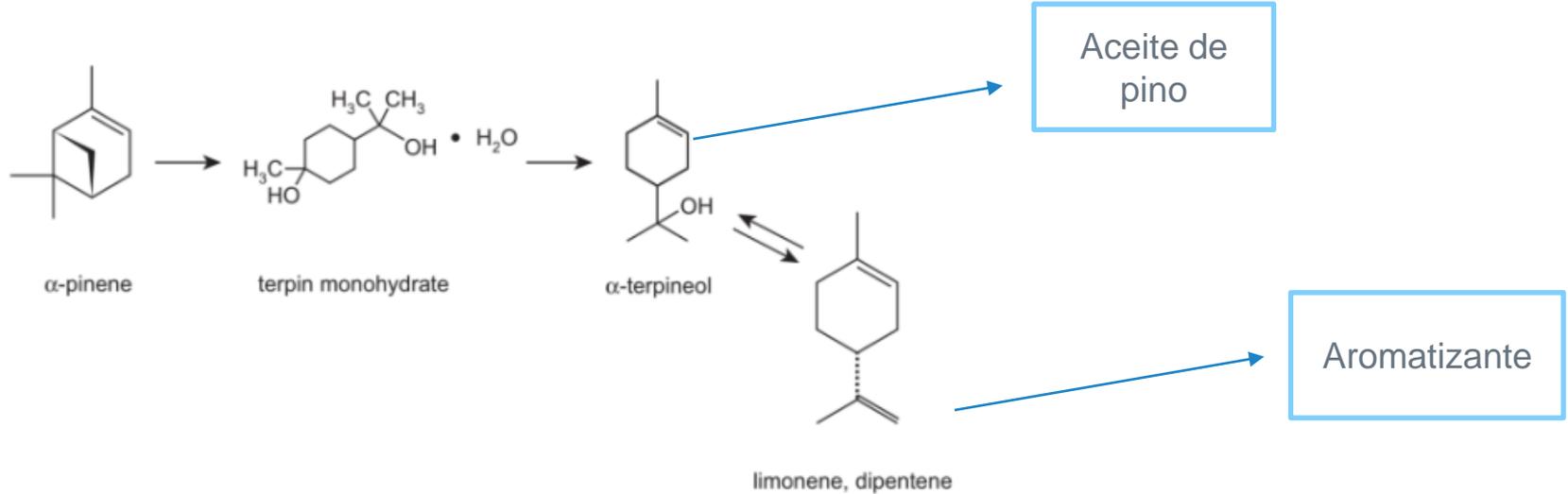
Figure 3B.4 The major ingredients of turpentine.



- Usado como solvente orgánico

Turpentina (CST)

- Se puede transformar en otros productos



Turpentina (CST)

- El β -Pino se utiliza como precursor de aromatizantes

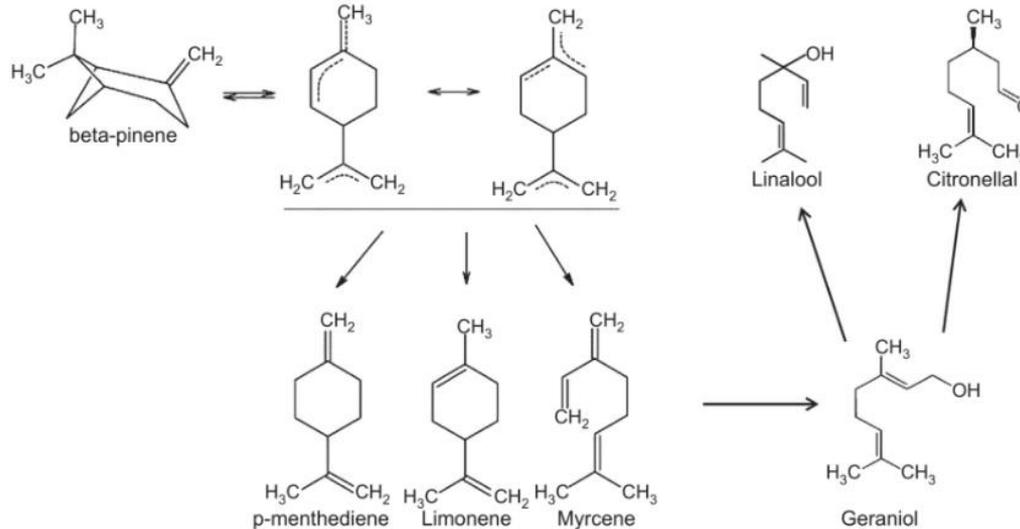


Figure 3B.6 Flavor and fragrance chemicals from β -pinene.

Aromatizantes
y aceites
esenciales

Turpentina

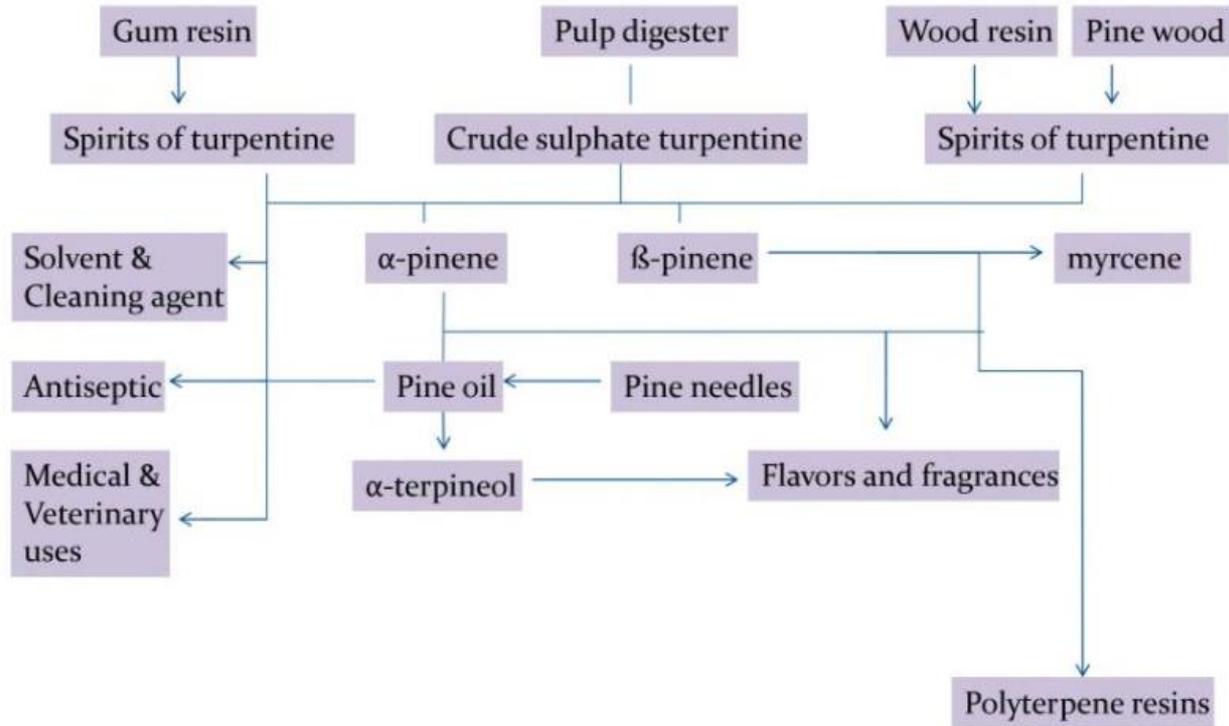


Figure 3B.8 The turpentine value chain.

Valorización de Resina

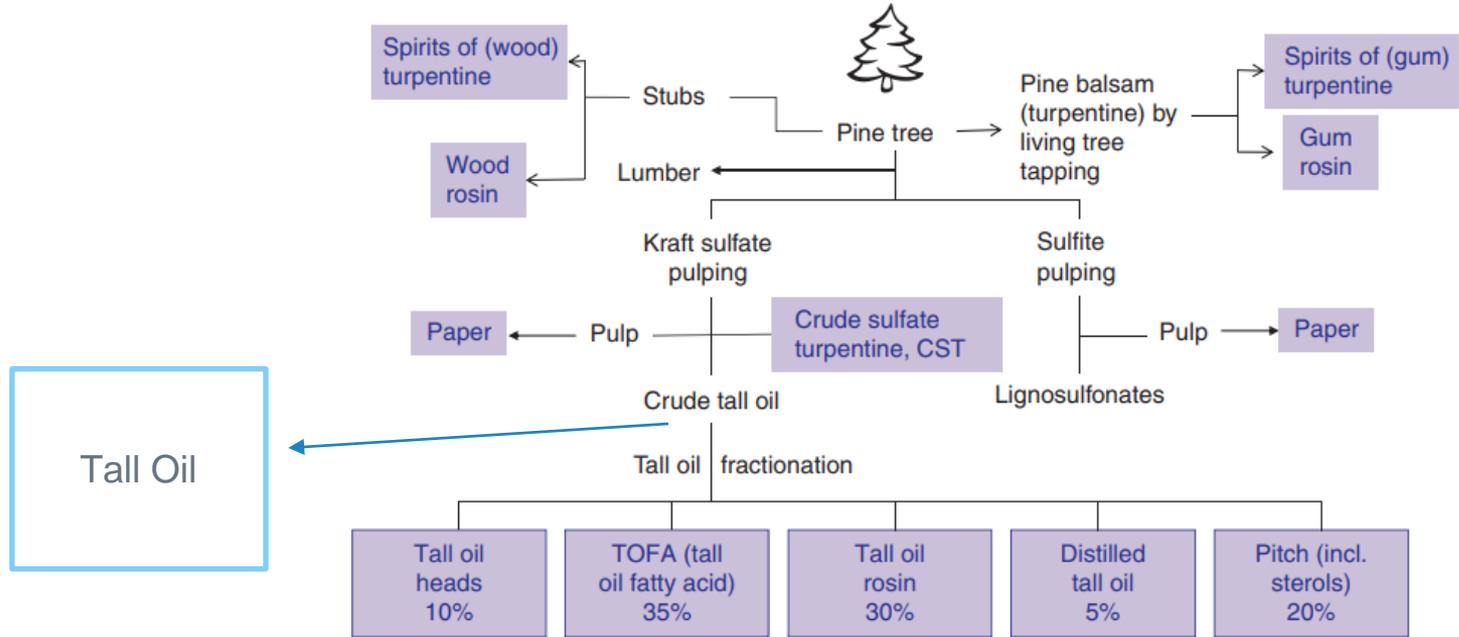
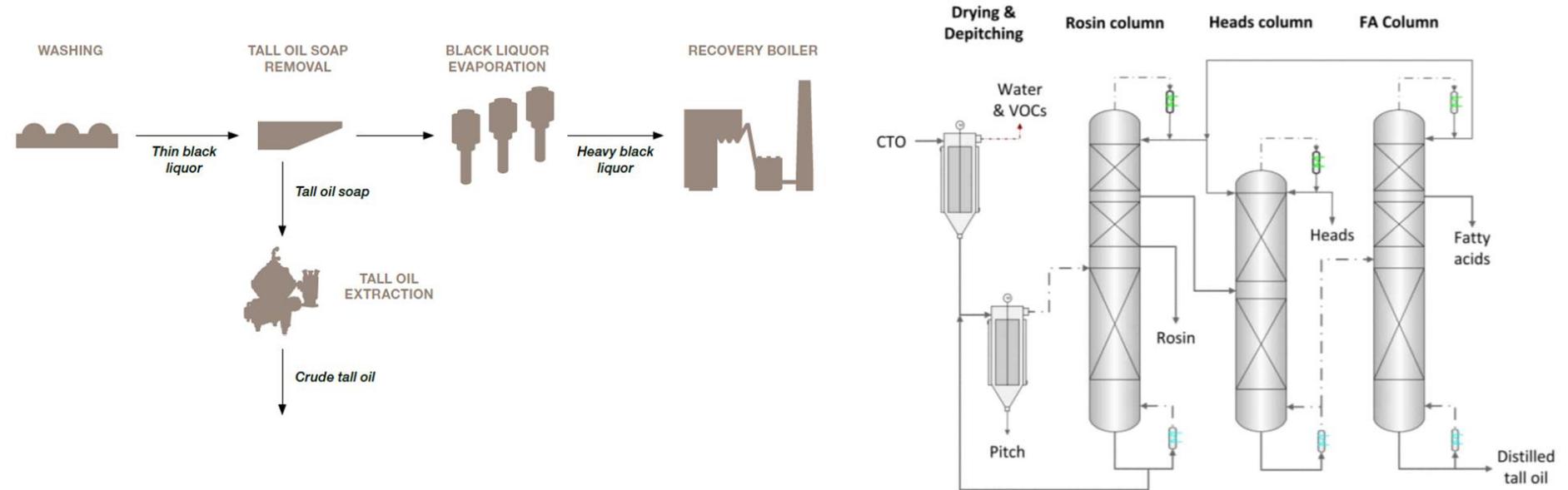


Figure 7 The tall oil value chain (There are many old expressions which were defined in the early days of pulping. After tapping, volatiles were distilled off and recovered, called 'spirits of turpentine', followed by alkali extraction, i.e., saponification of rosin yielding a water-soluble rosin soap. The remaining water-insoluble oil was called 'pine oil').

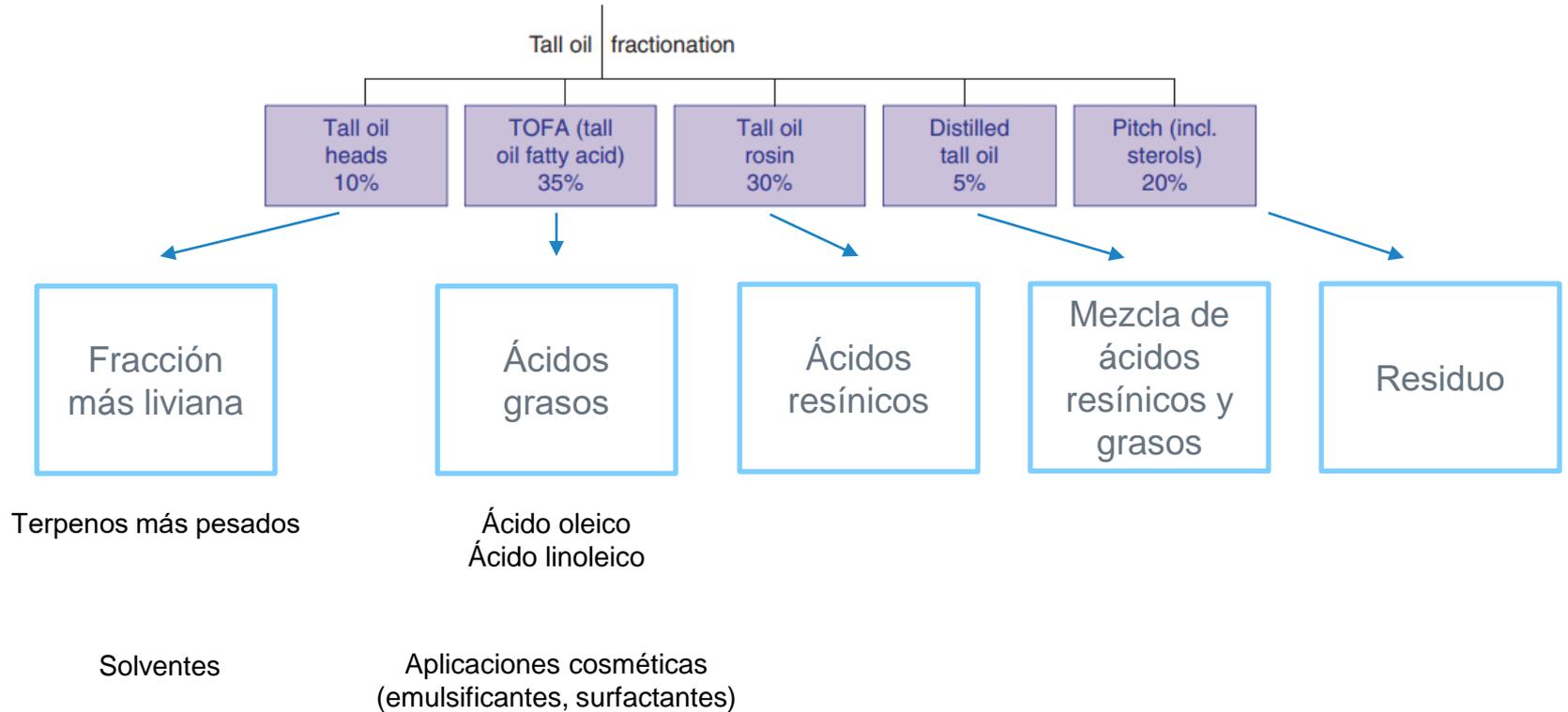
Abraham, Cargill; R Höfer. Lipid-Based Polymer Building Blocks and Polymers. 2012

Tall Oil

- Durante el pulpeo, los ácidos grasos y resínicos de la resina se saponifican transformándose en sales de sodio por lo que se separan del licor y pueden retirarse
- Su fraccionamiento permite separar los componentes para su valorización

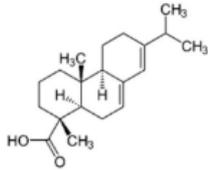


Tall Oil

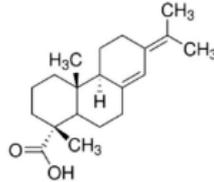


Colofonia (Rosin)

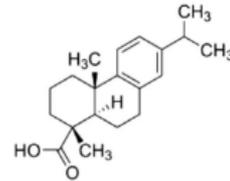
- Agrupa los componentes que forman la resina propiamente dicha
- Tienen la capacidad de formar el polímero que sella las heridas
- Se utiliza en la producción de adhesivos, sellantes, bases de gomas de mascar, resinas de impresión, gomas



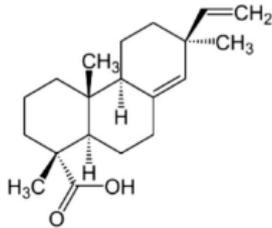
Abietic Acid



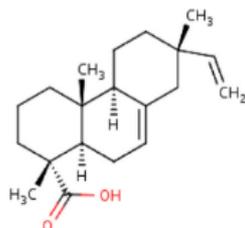
Neoabietic Acid



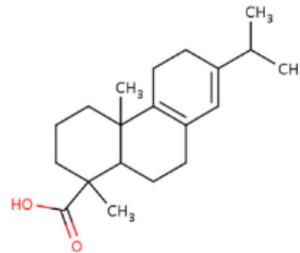
Dehydroabietic Acid



Pimaric Acid



Isopimaric Acid



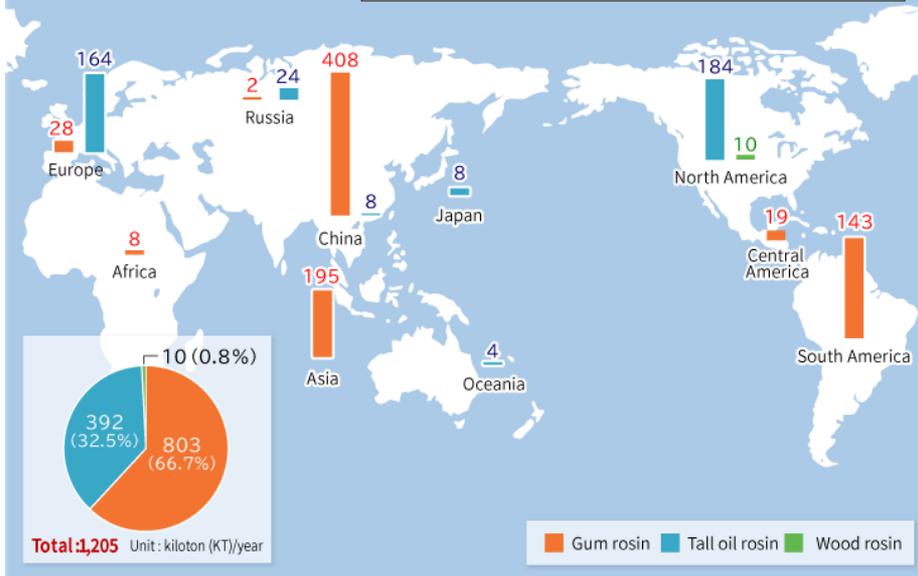
Palustric Acid

Figure 3B.21 Major resin acids in tall oil rosin.

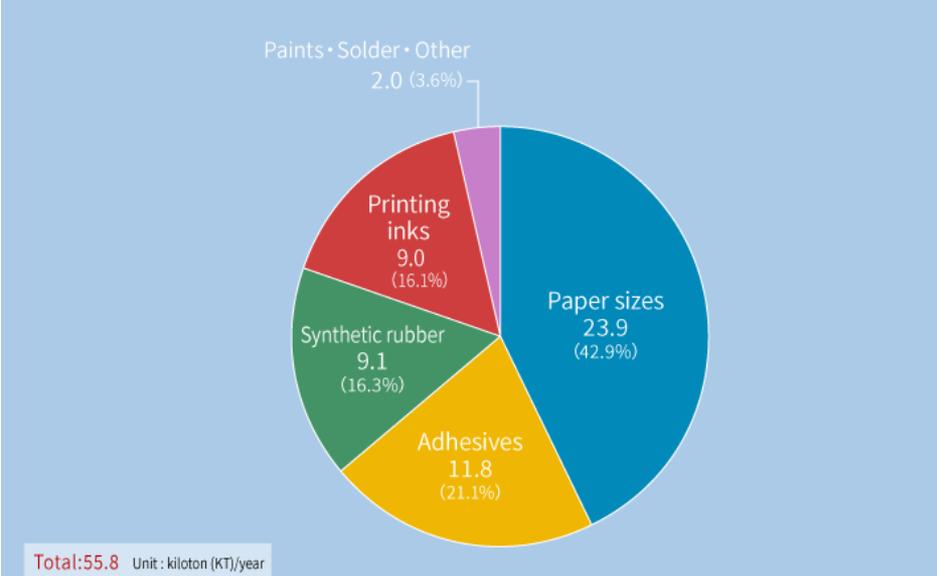
Acid	Gum	Wood	Tall oil
Abietic	20	50	35
Neoabietic	16	5	5
Dehydroabietic	7	10	30
Palustric	30	10	10
Pimaric	5	5	5
Isopimaric	22	20	15

Producción de Colofonia (Rosin)

Rosin Production Volume [Worldwide] (2023)



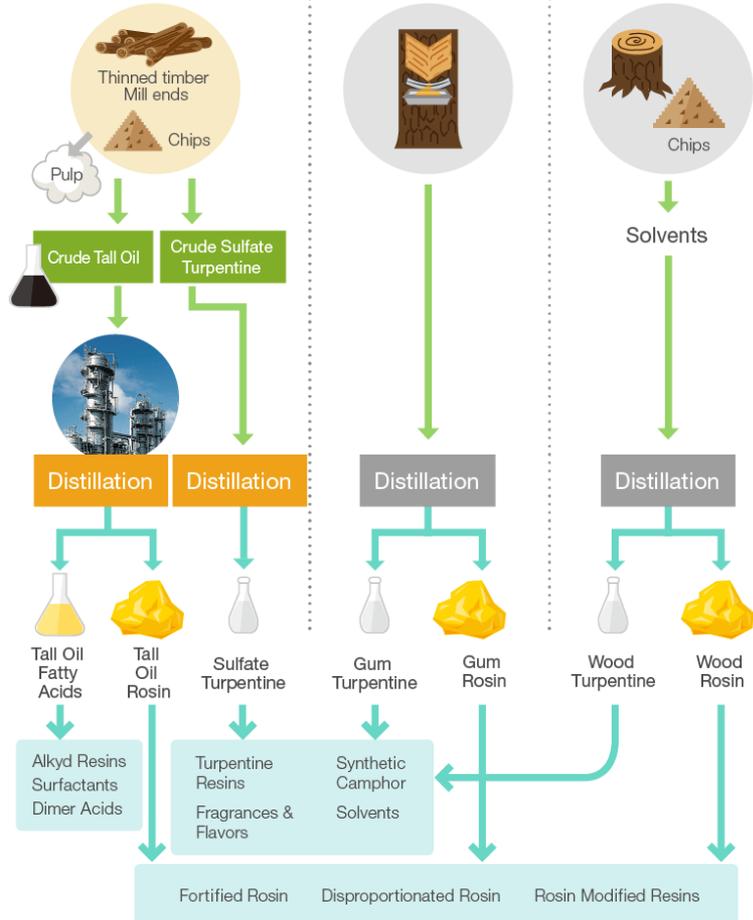
Rosin Consumption by Main Applications [Japan] (2023)



Tall Oil Rosin

Gum Rosin

Wood Rosin



Applications of Rosin Products



■ Publications
[Printing Ink Resins]



■ Tires
[Synthetic Rubber Emulsifiers]



■ Automobiles
[Solder Materials]



■ Cosmetics (lipsticks)
[Rosin Derivatives]



■ Construction Materials
[Paint Resins]



■ Pavement
[Paving and Road Marking Paints]



■ Home Appliances
[Solder Materials]



■ Rosin Bags
[Rosin Powder]



■ Adhesives
[Tackifiers]



■ Paper
[Sizing Agents/
Paper Strengthening Agents]



■ Stomach Medicine
[Rosin Derivatives]



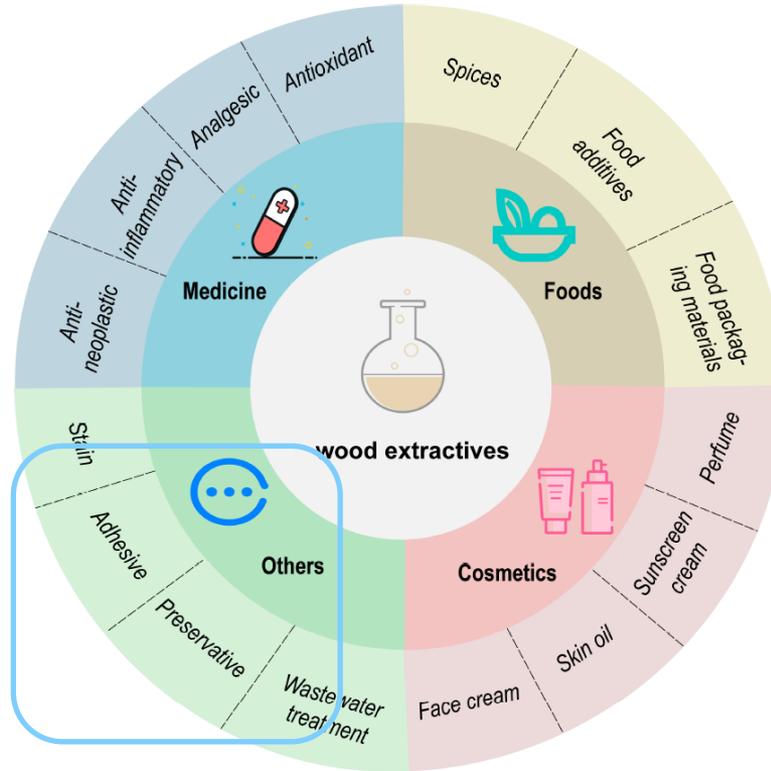
■ Detergents
[Surfactants]

<https://www.harima.co.jp/en/kakogawa-virtualtour/video/>



VALORIZACIÓN DE POLIFENOLES

Valorización de polifenoles

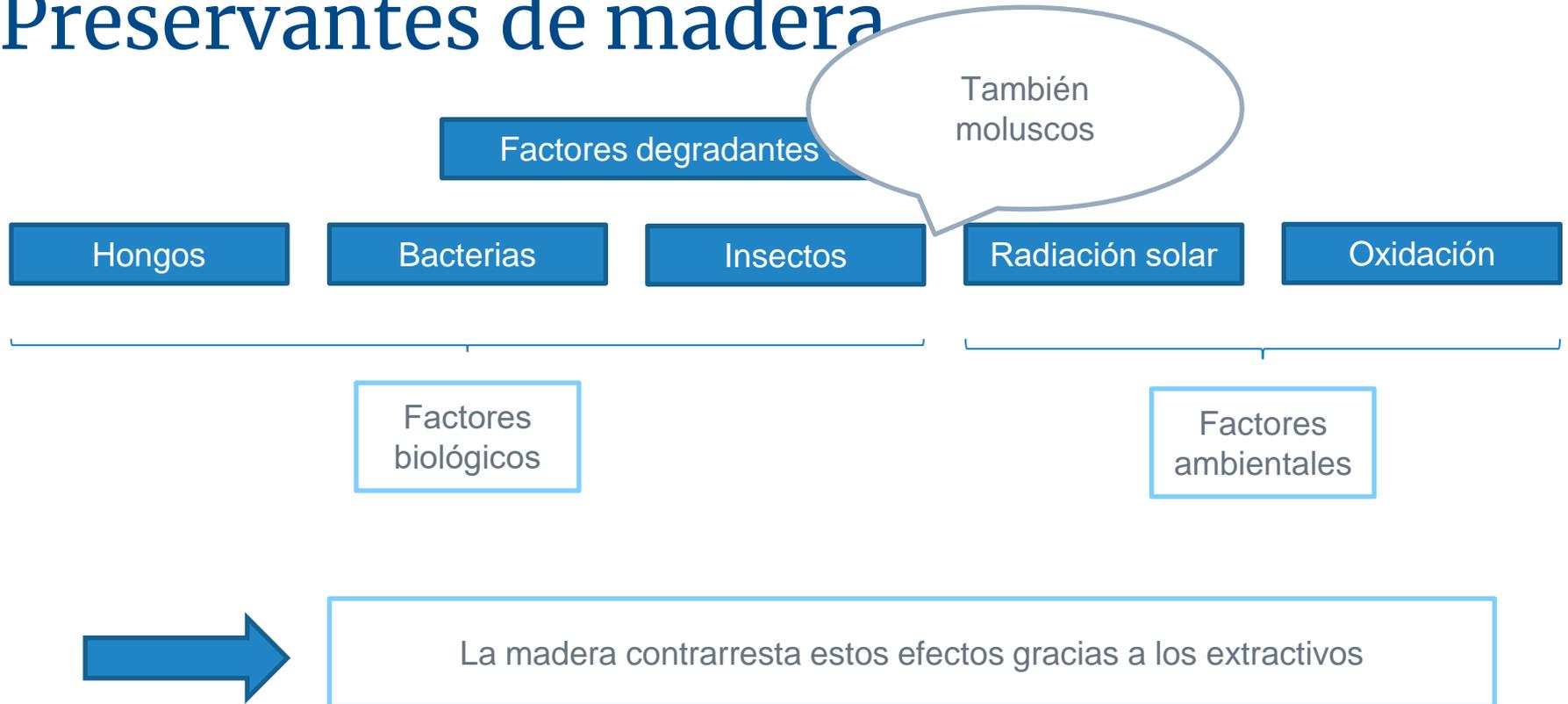


Gao C, Cui X, Matsumura J (2024) Multidimensional Exploration of Wood Extractives: A Review of Compositional Analysis, Decay Resistance, Light Stability, and Staining Applications. *Forests* 15



PRESERVANTES DE MADERA

Preservantes de madera



Preservantes de madera

Hongos degradantes de la madera

Pudrición marrón

Atacan la celulosa y las hemicelulosas, sin producir severos cambios en la lignina.



Pudrición blanca

Atacan severamente a la lignina y degradan la celulosa y hemicelulosas



Pudrición blanda

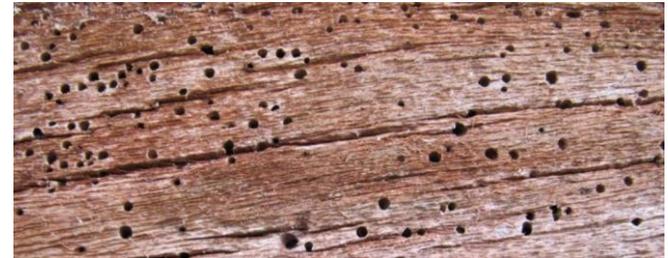
Atacan más lentamente los componentes estructurales



Insectos degradantes de la madera

Termitas

Se alimentan de la celulosa a través de microorganismos en su aparato digestivo



Preservantes de madera



Species	Solvent	Fungi or Termites	Mass Loss (Unextracted)	Mass Loss (Extracted)	Reference
<i>Prunus africana</i>	Dichloromethane, Acetone, Toluene/ethanol (2:1 v/v), Water	<i>Macrotermes natalensis</i>	0.3%	23.6%	Mburu [115]
				13.6%	
				10.3%	
				22.2%	
<i>Burkea africana</i>	Toluene/ethanol, Mixture (2/1, v/v), Diethylether Acetone	<i>Coriolus versicolor</i>	2.5%	1.2%	Neya [38]
				2.2%	
				2.9%	
<i>Thuja plicata</i> <i>Chamaecyparis nootkatensis</i>	Hexane(1. step), Methanol(2. step)	<i>Coptotermes formosanus</i> , <i>Postia placenta</i>	4.1% (C.f) 1.5% (P.p) 1.4% (C.f) 0% (P.p)	20.6% (C.f) 35.4% (P.p) 6.4% (C.f) 29.0% (P.p)	Taylor [181]

Gao C, Cui X, Matsumura J (2024) Multidimensional Exploration of Wood Extractives: A Review of Compositional Analysis, Decay Resistance, Light Stability, and Staining Applications. *Forests* 15

Preservantes de madera



	Resultado respecto a sólido original (%)
% Extraído en la extracción con etanol	28,14 ± 1,68
% Extraído en la extracción con agua	1,79 ± 0,08
% Extraído en la extracción con acetona	0,77 ± 0,52
% Extractivos totales	30,70 ± 1,23

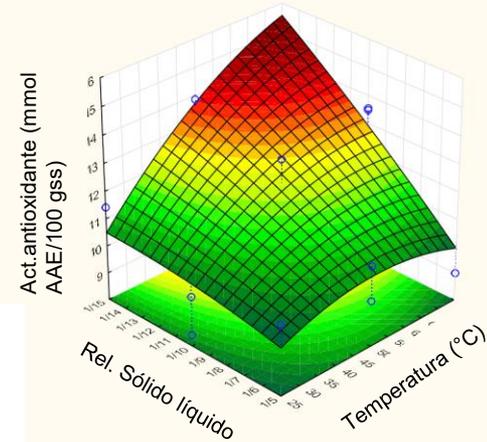
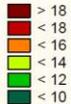
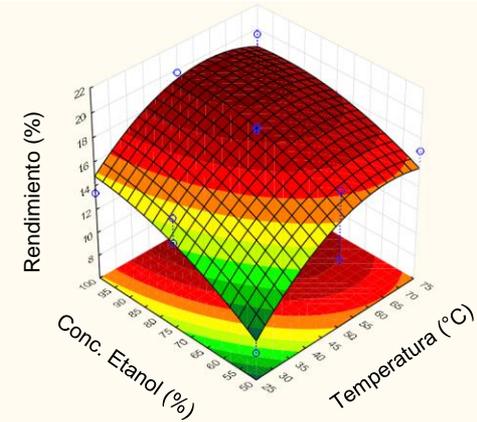
Exp	Temperatura (° C)	Concentración de Etanol (% m/m)	Relación sólido/líquido (% m/m)
1	25	50	1/10
2	25	75	1/5
3	25	75	1/15
4	25	100	1/10
5	50	50	1/5
6	50	50	1/15
7	50	100	1/5
8	50	100	1/15
9	75	50	1/10
10	75	75	1/5
11	75	75	1/15
12	75	100	1/10
13	50	75	1/10

Obtención de extractos naturales a partir de nudos de pino y evaluación de propiedades antifúngicas con potencial uso como preservantes de madera. Proyecto Iniciación CSIC 2021-2023

Preservantes de madera



Extracto	Propiedad maximizada	Temperatura (°C)	Relación sólido/líquido	Conc. Etanol (%)
N1	Rendimiento y fenoles totales	50	1/15	96
N2	Capacidad antioxidante	75	1/15	75



Obtención de extractos naturales a partir de nudos de pino y evaluación de propiedades antifúngicas con potencial uso como preservantes de madera. Proyecto Iniciación CSIC 2021-2023

Preservantes de madera

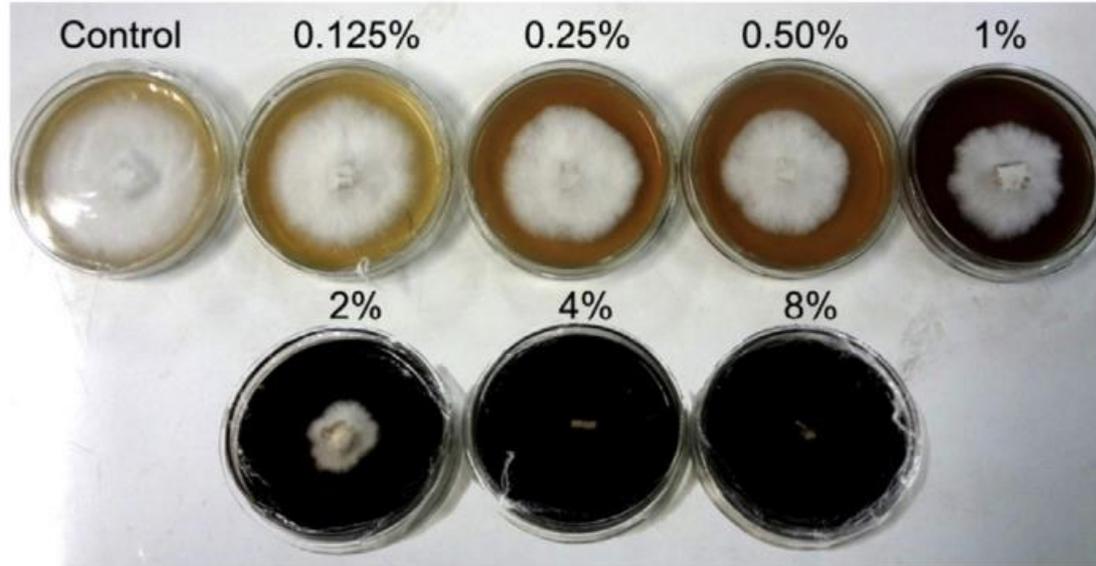


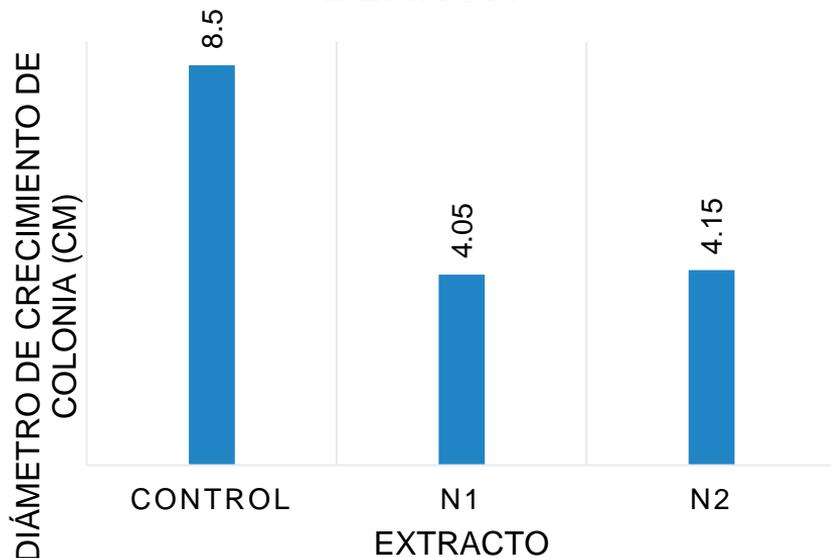
Fig. 1. Petri dishes inoculated with the *Postia placenta* fungus for each concentration of hot water extractive solution.

Victor Fassina Brocco, Juarez Benigno Paes, Lais Gonçalves da Costa, Sérgio Brazolin, Marina Donária Chaves Arantes, Potential of teak heartwood extracts as a natural wood preservative, *Journal of Cleaner Production*, Volume 142, Part 4, 2017, Pages 2093-2099.

Preservantes de madera

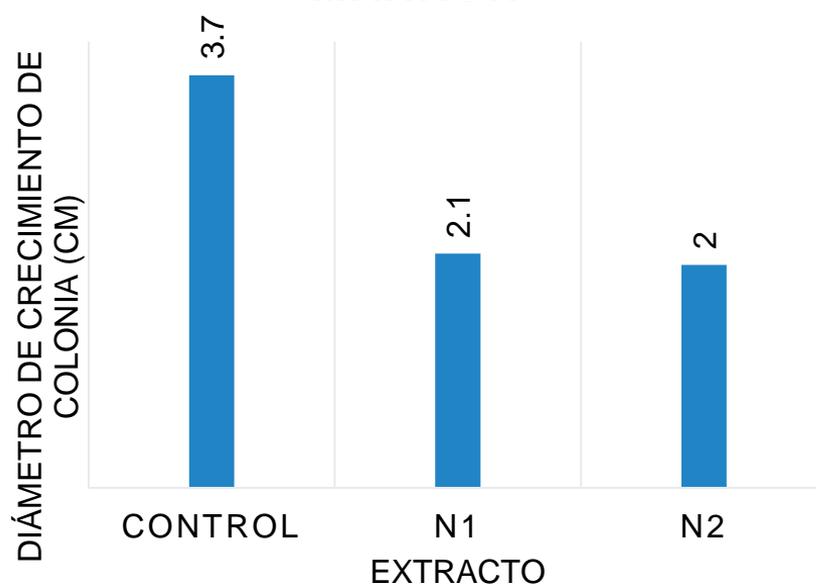
Trametes versicolor

HONGO DE PUDRICIÓN BLANCA



Gloephyllum trabeum

HONGO DE PUDRICIÓN MARRÓN



Obtención de extractos naturales a partir de nudos de pino y evaluación de propiedades antifúngicas con potencial uso como preservantes de madera. Proyecto Iniciación CSIC 2021-2023

Preservantes de madera

Impregnación de maderas no durables

Ensayos de pérdida de masa en probetas

Ensayos de campo

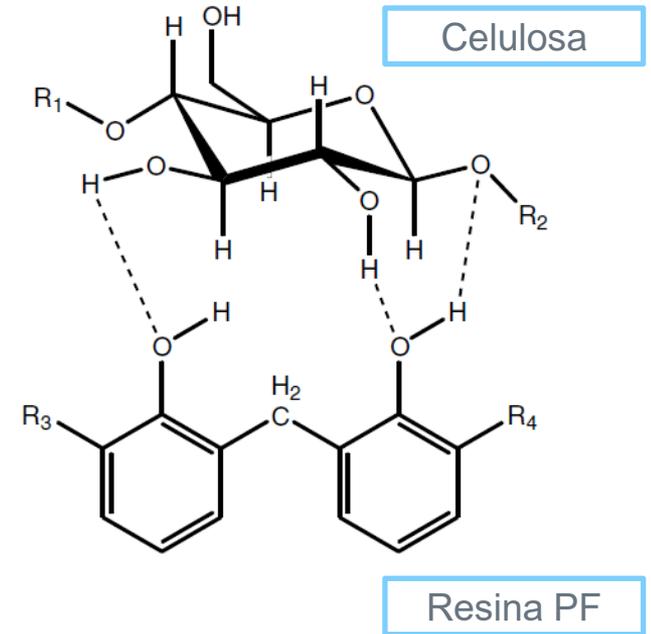
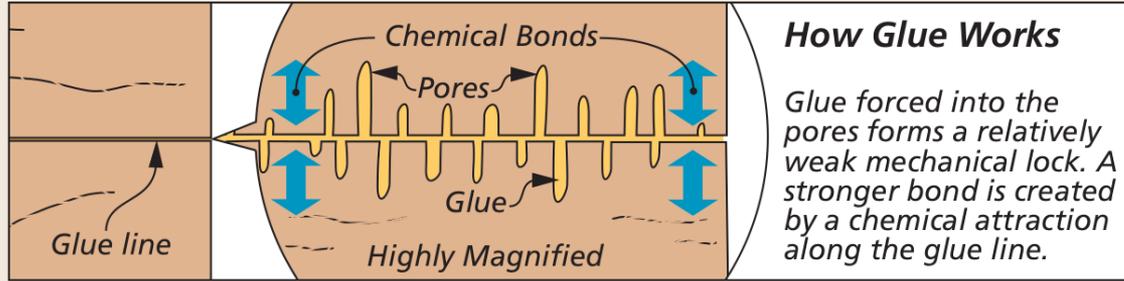
Factores ambientales

Insectos y bacterias



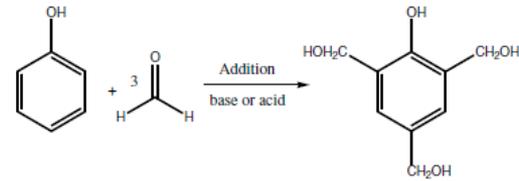
ADHESIVOS DE MADERA

Adhesivos de madera

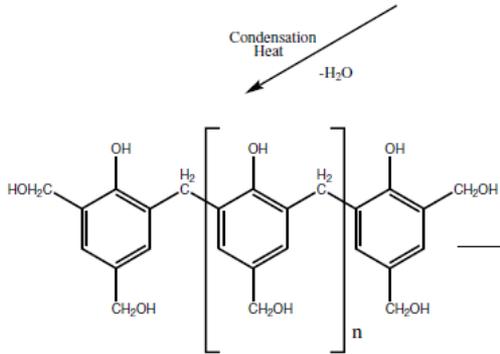


Adhesivos de madera

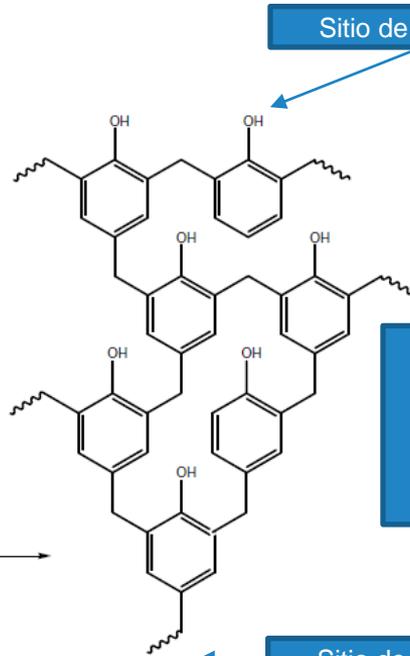
- La resina PF es uno de los adhesivos más utilizados en productos de ingeniería de madera



Phenol Formaldehyde Adduct



Phenol Formaldehyde Oligomer

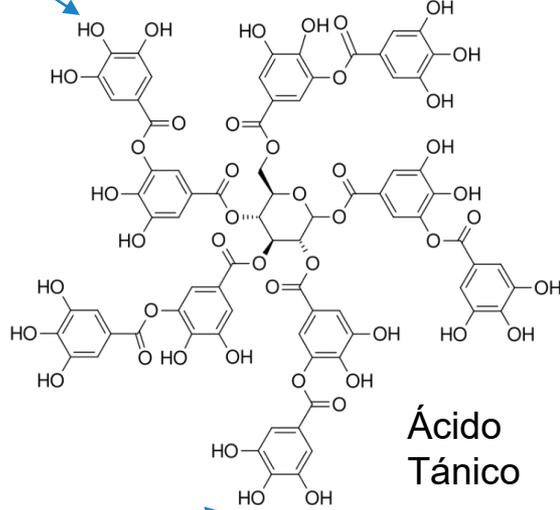


Sitio de unión a la celulosa

Crosslinking interno que mantiene unida las piezas

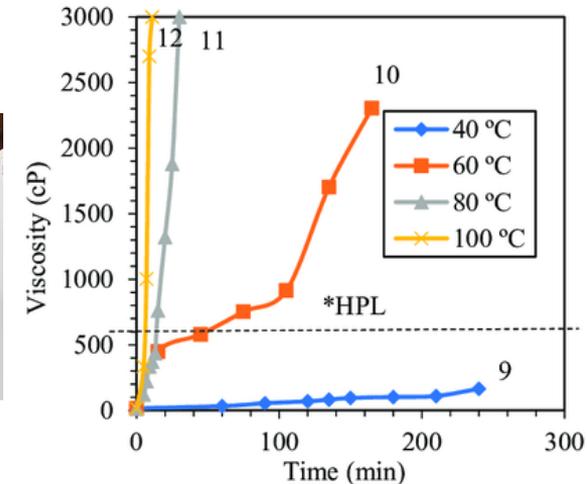
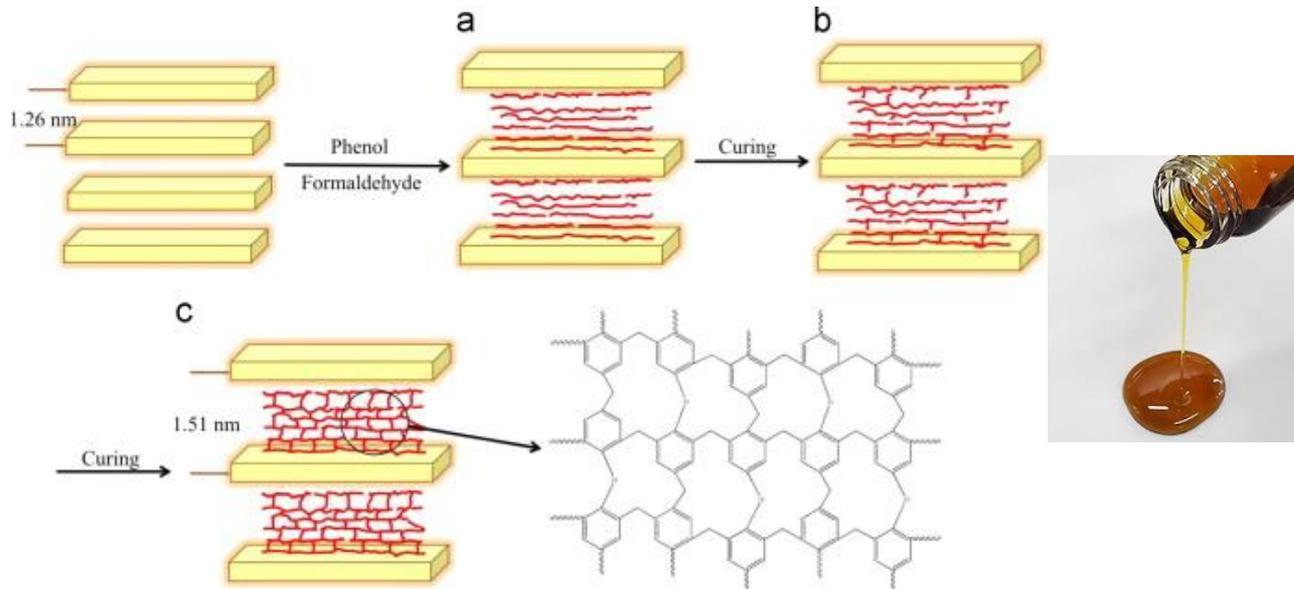
Sitio de unión a la celulosa

Sustituir el fenol de origen fósil

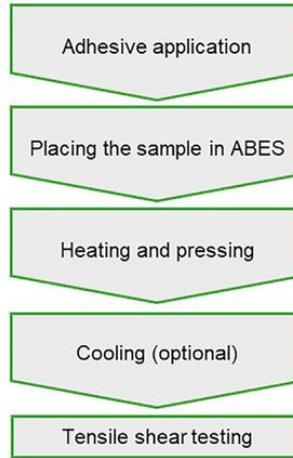
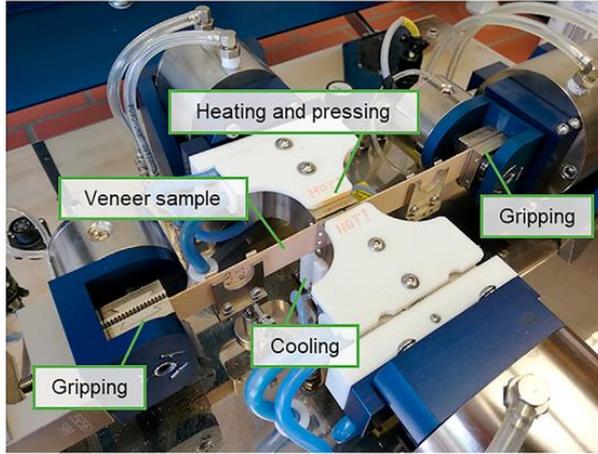
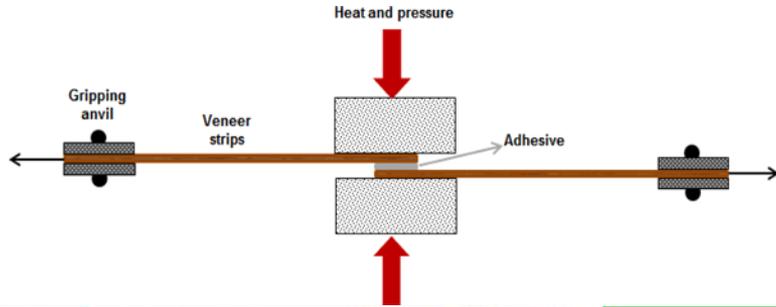


Adhesivos de madera

- Idealmente, la resina no cura mucho antes de la aplicación, para que las reacciones se den junto al sustrato (aumento de la viscosidad)



Adhesivos de madera – Evaluación

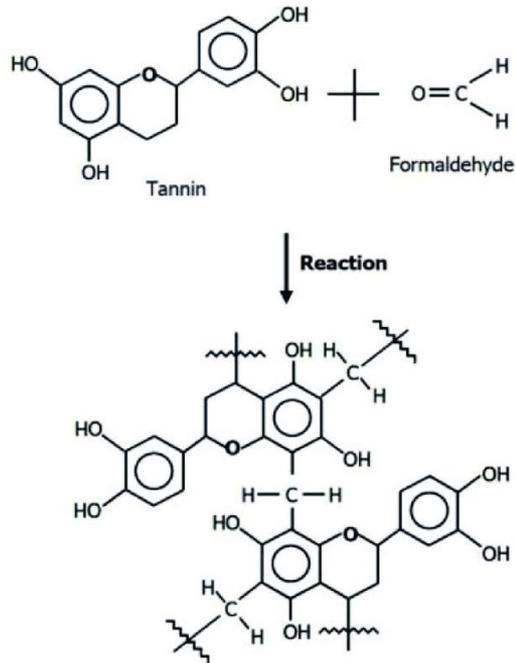


Automated Bonding Evaluation System (ABES)



Adhesivos de madera - Taninos

- Dependiendo de los polifenoles que tengamos, la resina puede estar muy “curada” previamente (menos sitios activos)



Limitaciones y desafíos

Alta viscosidad

Menor capacidad de adhesión

Baja “pot life”

Menor resistencia al agua

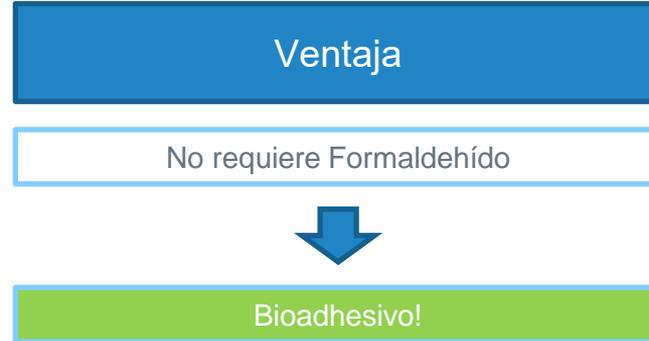
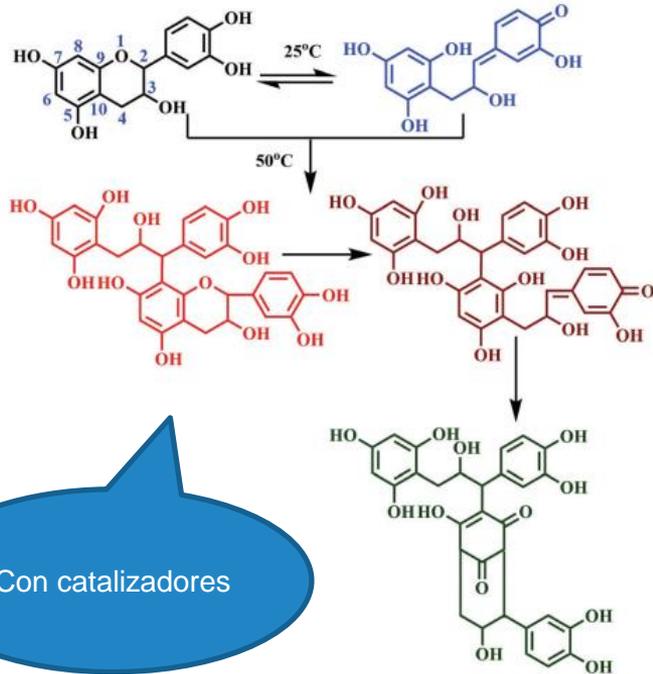
Aun económicamente no competitivo

Table 2 Applications of tannin-based adhesives for consolidation of various wood products with significant outcomes

No.	Resin + hardener	Application	Outcomes	Ref.
1	<i>Wattle tannin</i> + HCHO (modified by different bridging agent)	Exterior plywood	A marketable adhesive in South Africa (SA)	98
2	<i>Wattle tannin</i> + resorcinol-HCHO	Glulam and finger joints	A marketable adhesive in SA (South Africa)	104
3	<i>Mimosa tannin</i> + methylol-urea	Particleboard (for exterior and semi exterior application)	Inexpensive Tannin adhesives. methylol-ureas can be effectively used as hardeners.	105
4	<i>Larix tannin</i> (60%) + phenol-formaldehyde	Plywood (for general and construction application)	The obtained resin had much better properties than pure phenol-formaldehyde	106
5	<i>Quebracho tannin</i> + furfuryl alcohol	Hardboard	Results were similar to that of phenol-formaldehyde	107
6	Phenol-formaldehyde + <i>pinus oocarpa tannin</i> (10%)	Plywood	Modulus of rupture and modulus of elasticity remains constant, except for similar modulus of elasticity.	108
7	<i>Wattle tannin</i> + polyvinyl acetate (20%)	Bonding fancy veneers to plywood	The bonding strength of tannin-based adhesives is improved using 20% polyvinyl acetate	109
8	Phenol-formaldehyde (80%) + corn starch (15%) + <i>quebracho tannin</i> (5%)	Plywood (for exterior use)	Improved mechanical properties than plywood panels made out of commercial phenol-formaldehyde	110
9	Corn-starch + <i>wattle tannin</i> + formaldehyde	Plywood (for interior use)	Outstanding mechanical properties, similar to phenol-formaldehyde	111
10	Phenol-formaldehyde + <i>Eucalyptus tannin</i> (10–15%)	Cellulose fibre composite sheets	Improved mechanical properties against the panel using pure phenol-formaldehyde.	112
11	<i>Mimosa tannin</i> (50%) + lignin (50%)	Particleboard (for interior use)	Exterior grade panels can be made out of tannin alone.	113
12	<i>Grape tannin</i> (60%) + lignin (40%)	Particleboard (for interior use)	Tannin molecules, responsible for a higher density, crosslinking, and increased strength	114
13	<i>Mimosa tannin</i> /formaldehyde (60%) + lignin (40%)	Particleboard	Meet all the requirements for internal bonding specified by European standards.	115
14	<i>Pine tannin</i>	Particleboard and medium density fibreboard	It has the potential to become an industrial adhesive.	95
15	Furfuryl alcohol (54%) + <i>Quebracho tannin</i> (45%) + <i>para</i> -toluene sulfonic acid (0.9%)	Composite with vegetal fibers reinforcement	Outstanding mechanical properties and fast curing	116
16	Melamine-formaldehyde/phenol-formaldehyde + tannin (20%)	Plywood	The reaction between Tannin and formaldehyde leads to cross-linking of the adhesive system and resulted in the reinforced melamine-formaldehyde and Phenol-formaldehyde	117
17	<i>Mimosa/Pine tannin</i> – Furfuryl Alcohol (50%)	Particleboard	Capable of meeting European standards at pH = 10	118
18	<i>Pine tannin</i> + Phenol-Formaldehyde /urea formaldehyde/polymeric isocyanate	Interior and exterior plywood	Adding 20 to 35% of synthetic adhesive encouraged tannin adhesive.	94
19	<i>Lignin polyol-tannin</i> + polyethylenimine (PEI)	plywood	PEI brings greater tensile strength, heat and moisture-resistance	119
20	<i>Tannin</i> + PVA + boric acid	Hardwood and softwood	Free hydroxyl groups of PVA and tannin serve as cross-linking sites that enhance thermal, mechanical, and performance properties. An improved hydrophobicity was noticed.	120

Adhesivos de madera - Taninos

- Investigaciones recientes muestran la potencialidad de los taninos para la autocondensación sin agente curante



Davood Efhamisizi, Marie-France Thevenon, Yahya Hamzeh, Ali-Naghi Karimi, Antonio Pizzi, and Kambiz Pourtahmasi
ACS Sustainable Chemistry & Engineering 2016 4 (5), 2734-2740
DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b00230

Figure 6. Amount of the wood failure in some of the shear strength samples at 45% T+P+4% BA: (left) air conditioned status; (right) after 24 h immersion in water.